



**HAL**  
open science

# Evolutions des propriétés luminescentes des solutions solides à base de tungstates et de molybdates

Abdelali Hallaoui

► **To cite this version:**

Abdelali Hallaoui. Evolutions des propriétés luminescentes des solutions solides à base de tungstates et de molybdates. Chimie analytique. Université de Toulon; Université Ibn Zohr (Agadir, Maroc). Faculté des sciences, 2016. Français. NNT : 2016TOUL0022 . tel-04721606

**HAL Id: tel-04721606**

**<https://theses.hal.science/tel-04721606v1>**

Submitted on 4 Oct 2024

**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.

**CENTRE DES ÉTUDES DOCTORALES IBN ZOHR**  
**Formation doctorale : Chimie fondamentale et appliquée**  
**ÉCOLE DOCTORALE 548 - MER ET SCIENCES**

## THÈSE

Présentée pour obtenir le grade de

### DOCTEUR

de l'Université Ibn Zohr  
et  
de l'Université de Toulon

Spécialité : Sciences des matériaux

Présentée par : **Abdelali HALLAOUI**

# Évolution des propriétés luminescentes des solutions solides à base de tungstates et de molybdates

Soutenue le 1<sup>er</sup> Octobre 2016

**Thèse dirigée par :**

<b>Jean-Raymond GAVARRI</b>	Professeur, Université de Toulon (France)
<b>Abdeljalil BENLHACHEMI</b>	Professeur, Université Ibn Zohr, Agadir (Maroc)
<b>Lahcen BAZZI</b>	Professeur, Université Ibn Zohr, Agadir (Maroc)
<b>Madjid ARAB</b>	Maître de conférences – HDR, Université de Toulon (France)

**Rapporteurs :**

<b>Rachel DESFEUX</b>	Professeur, Université d'Artois, Lille (France).
<b>Ismael SAADOUNE</b>	Professeur, Université Cadi Ayyad, Marrakech, Maroc.
<b>Ahmed IHLAL</b>	Professeur, Université Ibn Zohr, Agadir (Maroc)

**Examineur :**

<b>Mustapha AZIZAN</b>	Professeur, Université Cadi Ayyad, Marrakech, Maroc.
------------------------	--

*A mes chers parents, à mes sœurs et frères,  
A mon cher oncle Saïd,  
A la mémoire de mon grand-père et mon oncle Mohamed,  
A mes maîtres...*

## Remerciements

**Thèse :** Travail au nom d'une personne mais travail d'une équipe et plus encore.

Cette thèse a été préparée dans le cadre d'une cotutelle internationale associant l'Université de Toulon et l'Université Ibn Zohr d'Agadir. Les travaux ont été effectués au sein de l'Institut Matériaux et Microélectronique de Provence (IM2NP, UMR CNRS 7334) de l'Université de Toulon Var (UTLN), et du Laboratoire Matériaux et Environnement (LME) de l'Université Ibn Zohr d'Agadir (UIZ).

Je tiens à remercier très sincèrement mes deux directeurs de thèse, Abdeljalil BENLHACHEMI, et Jean-Raymond GAVARRI (parti trop tôt (pour moi) à la retraite), qui m'ont guidé tout au long du chemin. Abdeljalil, tu as été mon père spirituel, et s'il est vrai que je te trouve les défauts inverses des défauts que tu me trouves, tu es un homme de grande qualité, intègre et généreux. Jean-Raymond, Je te serais reconnaissant pour la grande passion de recherche que tu m'as communiqué. Par la suite, ton attention et tes conseils m'ont toujours été précieux, ton flegme et tes encouragements m'ont permis de relativiser dans des moments de doute. Vous m'avez tous les deux beaucoup appris scientifiquement et humainement, et je suis heureux et fier d'avoir passé ces années avec vous.

Je remercie également M. Lahcen BAZZI, professeur à l'UIZ, et M. Madjid ARAB, Maître de Conférences- HDR à l'UTLN, pour m'avoir assisté et co-encadré 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 M. Rachel DESFEUX, Professeur à l'Université d'Artois (Lille), M. Ismael SAADOUNE, Professeur à l'Université Cadi Ayyad (Marrakech) et Monsieur Ahmed Ihlal, Professeur à l'Université Ibn Zohr (Agadir), d'avoir accepté la lourde tâche d'être rapporteurs de ce travail.

Mes remerciements les plus sincères vont à M. Mustapha AZIZAN, professeur à l'université Cadi Ayyad de Marrakech, d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

Mes remerciements s'adressent aussi à M<sup>me</sup> Christine LEROUX, responsable de l'équipe «  $\mu$ -capteurs » - laboratoire IM2NP site de Toulon, qui m'a bien accueilli dans son laboratoire.

Certains résultats de ce travail n'auraient pas pu être obtenus sans la contribution de M<sup>me</sup> Sylvie VILLAIN, Professeur HDR de l'Université de Toulon, équipe «  $\mu$ -Capteurs » de l'IM2NP, M. Jean-Christophe Valmalette Professeur de l'Université de Toulon, équipe « Nanostructuration » de l'IM2NP, et M. Loïc PATOUT, Ingénieur de recherche à l'Université

Aix-Marseille équipe «Microscopie et transport électroniques dans les nanostructures» de l'IM2NP. J'ai apprécié leur grande compétence scientifique. J'ai eu grand plaisir à travailler avec eux. Je les remercie très chaleureusement pour leur aide, leur disponibilité et leur extrême gentillesse.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à M. Frédéric GUINETON, Maître de Conférences à l'UTLN et à M. Bahcine BAKIZ, professeur assistant à l'UIZ, de m'avoir aidé à surmonter les difficultés et les moments de doute inhérents à cette aventure. 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.

Je garderai un excellent souvenir de mes séjours Toulonnais tant sur le plan professionnel que personnel (certaines sorties et certains repas resteront assez mémorables !).

Un grand merci à la famille PATOUT (Marie, Loïc) et la famille LAOUINI (Sonia et Chaouki) et la famille BAIZ (Mohamed et Siham), de m'avoir invité chez eux dans plusieurs reprises pendant mon séjour à Toulon.

Un merci particulier à Sonia ABIDI, Laetitia DONATO, Latifa HAQ et Claude FAVOTTO, vous étiez vraiment gentils avec moi, vous m'avez beaucoup aidé à surmonter mes difficultés administratives avec célérité efficacité et vous avez rendu mon travail plus aisé.

Un grand merci à mon cher ami M. Aziz TAOUFYQ, professeur assistant à l'UIZ, pour ces conseils son soutien pendant toute ma thèse. Je n'oublierai jamais les bons moments que nous avons passés ensemble à Toulon.

Je remercie Marie Angèle FREMY, Virginie CHEVALIER, Véronique MADIGOU, Jean MUSSO, Mustapha HILALI, Mohamed EZAHRI ainsi que tous les membres du laboratoire IM2NP, et LME, pour leur amitié et leur soutien aussi moral que scientifique.

Je remercie également M. Christian MARTINO, technicien du laboratoire IM2NP de l'Université de Toulon, pour son apport expérimental et son aide amicale durant mes trois années de thèse.

Je tiens à associer à ces remerciements toutes les personnes administratives des deux établissements qui ont participé d'une manière directe ou indirecte à ce travail, en particulier M<sup>me</sup> Mina Idrissi Hassani, Directrice de centre des études doctorales Ibn Zohr et M. Yves BLACHE, Directeur de l'école doctorale 548, Mer et Sciences de l'UTLN.

Que serait la vie de labo sans les collègues ! Un grand merci à tous les doctorants et ex-doctorants et stagiaires des deux universités (UTLN et UIZ) qui ont fait régner une ambiance chaleureuse et dynamique pendant les années passés parmi eux, en particulier, Sonia ABIDI, Valérie MAUROY, Indira ARITANA FERNANDES, Meryem EL HAJJI, Nadine DIRANY, DE MEDEIROS Luciana LOPES LUCINA, Maissa CHAGMANI, Khadija ELMOUDEN, Aicha BAZZI, Sana ELKACEMI, Hanane AMOKRANE, Andrea GALIANO MARTIN, Aziz TAOUFYQ, Hamza DADOUNE, Nabil AMIRACH, Lahoucine ATOURKI, Abdellah ELORF, Mohamed LOUTOU, Ayoub NOUHI, Alexandre SANGAR, André LOPES-MORIYAMA et Rafael DAMASCENA, Aziz JMIAI, Rachid OUKHRIB, Mohamed LAABD, Brahim EL IBRAHIMI, M. M. RGUITI, Ali BADOUH, Hicham ZAZOU, Rachid EL HAOUTI, Nouredine ELMESSOUDI, Mahmoud ELOUARDI, Abdelhadi EL JAOUHARI, Ahmed CHENAH.

Pendant ma thèse, il n'y a pas que de la recherche. Un merci particulier à M. Ihya AIT ICHOU, le doyen de la faculté des sciences d'Agadir, Messieurs les vices doyen de la faculté des sciences d'Agadir : Mostapha BANOUNI, El hassane BOUDYACH, El Mostapha SKOURI, Ahmed BELMOUDEN, Mohamed AOUTEM, Hassan OUHANI et tout le corps administratif de la faculté des sciences d'Agadir de m'avoir formé au niveau administratif et surtout pour la confiance qu'ils m'ont accordé durant toutes ces années. C'est grâce à vous que j'ai pu avancer plusieurs taches dans ma vie.

Et parce que les amis sont les anges qui nous soulèvent quand nos ailes n'arrivent plus à se rappeler comment voler. Je leurs adresse un message particulier. Mes chers, j'ai bien senti votre soutien, votre aide, votre compréhension, ainsi que votre patience et encouragements durant ces trois ans. Merci d'être toujours à mes côtés. Cette thèse est aussi un peu la vôtre et je vous la dédie. Je vous remercie tous et toutes en particulier Abir CHAHOURI, Bouchra ERRAJI, Habiba DERKAOUI, Asma AMJLEF, Hanane OUCHEN, Nassima IGUID, Soumaya JAMIL, Latifa AZOUR, Hakima ELTIK, Hala ACHAHBAR, Ikrame MIGUIL, Oumaima DIFRI, Asma BAMHIL, Amine AZHARI, Mohamed BOUTKIDA, Ismail ABLAD, Yassine ASSIYAKH, Lahoucine HAMDI, Badr TAGMA, Brahim AACHARI, Ahmed DAHOUZ, ...

Je remercie enfin toute ma famille, sans qui rien de cela n'aurait été possible.

# Table des matières

<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE .....</b>	<b>4</b>
<b>CHAPITRE I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE .....</b>	<b>9</b>
<b>I.1. Les tungstates et molybdates AXO<sub>4</sub> .....</b>	<b>10</b>
I.1.1. Définition des tungstates et molybdates de type AXO <sub>4</sub> .....	10
I.1.2. Tungstates et Molybdates de type Scheelite AXO <sub>4</sub> .....	10
<b>I.2. Tungstate de strontium et de plomb .....</b>	<b>13</b>
I.2.1. Tungstate de strontium.....	13
<b>I.3. Molybdate de strontium et de plomb .....</b>	<b>18</b>
I.3.1. Molybdate de strontium .....	18
I.3.2. Molybdate de plomb .....	21
<b>I.4. La luminescence .....</b>	<b>24</b>
I.4.1. Définition .....	24
I.4.2. La photoluminescence .....	25
I.4.3. Luminescence des tungstates et molybdates de type Scheelite AXO <sub>4</sub> .....	26
<b>I.5. Méthodes d'élaboration.....</b>	<b>28</b>
I.5.1. Synthèse par voie hydrothermale.....	29
I.5.2. Procédé Sol-gel .....	29
I.5.3. Synthèse par coprécipitation .....	29
I.5.4. Méthode par réaction solide-solide.....	30
<b>I.6. Applications.....</b>	<b>30</b>
<b>I.7. Conclusion de l'état d'art.....</b>	<b>31</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>31</b>
<b>CHAPITRE II : TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION.....</b>	<b>39</b>
<b>II.1. Diffraction des rayons X.....</b>	<b>40</b>
II.1.1. Identification de phases cristallines .....	40
II.1.2. Affinement structural et méthode de Rietveld.....	42
<b>II.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....</b>	<b>45</b>
<b>II.3. Diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) .....</b>	<b>46</b>
<b>II.4. Microscopie électronique en transmission (MET) .....</b>	<b>48</b>
II.4.1. Mode imagerie classique .....	49
II.4.2. Mode de diffraction électronique en mode aire sélectionnée .....	49

II.4.3. Mode imagerie à haute résolution .....	50
II.4.4. Outils techniques et appareillage .....	51
<b>II.5. Spectroscopie d'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) .....</b>	<b>51</b>
II.5.1. Principe de l'IRTF .....	51
II.5.2. Appareillage.....	52
<b>II.6. Spectroscopie RAMAN .....</b>	<b>52</b>
<b>II.7. Spectroscopie d'impédances électrique .....</b>	<b>54</b>
II.7.1. Généralités .....	54
II.7.2. Dispositif et conditions expérimentales.....	58
<b>CHAPITRE III : ÉTUDE DU SYSTÈME <math>Sr_{1-x}Pb_xWO_4</math> : ÉLABORATION ET</b>	
<b>CARACTÉRISATION .....</b>	<b>62</b>
<b>III.1. Elaboration des échantillons de la solution solide <math>Sr_{1-x}Pb_xWO_4</math> .....</b>	<b>63</b>
<b>III.2. Caractérisations .....</b>	<b>64</b>
III.2.1. Diffraction des rayons X et affinement par la méthode Rietveld.....	64
III.2.2. Spectroscopie RAMAN.....	71
III.2.3. Spectroscopie d'infrarouge à transformée de Fourier .....	78
III.2.4. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	79
III.2.5. Diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) .....	81
III.2.6. Étude de $Sr_{0,5}Pb_{0,5}WO_4$ par microscopie électronique en transmission (MET) ...	85
<b>III.3. Conclusion du chapitre .....</b>	<b>93</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>93</b>
<b>CHAPITRE IV : ÉTUDE DU SYSTÈME <math>Sr_{1-x}Pb_xMoO_4</math> : ÉLABORATION ET</b>	
<b>CARACTÉRISATION .....</b>	<b>96</b>
<b>IV.1. Élaboration des échantillons de la série <math>Sr_{1-x}Pb_xMoO_4</math> .....</b>	<b>97</b>
<b>IV.2. Caractérisations des échantillons élaborés .....</b>	<b>98</b>
IV.2.1. Diffraction des rayons X (DRX) et affinement des structures.....	98
IV.2.2. Spectroscopie Raman .....	105
IV.2.3. Microscopie électronique à balayage .....	111
IV.2.4. Diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD).....	114
IV.2.5. Étude de $Sr_{0,5}Pb_{0,5}MoO_4$ par microscopie électronique en transmission (MET) .....	115
<b>IV.3. Conclusion du chapitre.....</b>	<b>120</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>120</b>
<b>CHAPITRE V : LUMINESCENCE DES SOLUTION SOLIDES <math>Sr_{(1-x)}Pb_xWO_4</math> et</b>	
<b><math>Sr_{(1-x)}Pb_xMoO_4</math> .....</b>	<b>122</b>



<b>V.1. Étude des propriétés de luminescence sous excitation par les rayons X</b> .....	<b>123</b>
V.1.1. Dispositif expérimental .....	123
V.1.2. Les tungstates substitués au plomb $Sr_{(1-x)}Pb_xWO_4$ .....	125
V.1.3. Les molybdates substitués au plomb $Sr_{(1-x)}Pb_xMoO_4$ .....	132
<b>V.2. Étude des propriétés de luminescence sous excitation UV</b> .....	<b>140</b>
V.2.1. Dispositif expérimental .....	140
V.2.1. Photoluminescence des tungstates $Sr_{(1-x)}Pb_xWO_4$ sous excitation UV .....	140
V.2.1. Photoluminescence des molybdates $Sr_{(1-x)}Pb_xMoO_4$ sous excitation UV .....	146
<b>V.3. Comparaison et discussion des résultats des tungstates et molybdates</b> .....	<b>151</b>
<b>V.4. Conclusion du chapitre</b> .....	<b>156</b>
<b>Références bibliographiques</b> .....	<b>157</b>
<b>CHAPITRE VI : ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES DES SYSTÈMES</b> <b><math>Sr_{1-x}Pb_xWO_4</math> et <math>Sr_{1-x}Pb_xMoO_4</math></b> .....	<b>160</b>
<b>VI.1. Etude des propriétés électriques du système <math>Sr_{(1-x)}Pb_xWO_4</math></b> .....	<b>161</b>
VI.1.1. Allure des diagrammes de Nyquist en fonction de x et de la température.....	161
VI.1.2. Circuits électriques équivalents .....	162
VI.1.3. Évolution de la conductivité .....	170
<b>VI.2. Etude des propriétés électriques du système <math>Sr_{(1-x)}Pb_xMoO_4</math></b> .....	<b>175</b>
VI.2.1. Allure des diagrammes de Nyquist en fonction de x et de la température.....	175
VI.2.2. Circuits électriques équivalents .....	177
VI.2.3. Évolution de la conductivité .....	184
<b>VI.3. Conclusion du chapitre</b> .....	<b>188</b>
<b>Références bibliographiques</b> .....	<b>189</b>
<b>CONCLUSION GÉNÉRALE</b> .....	<b>191</b>
<b>ANNEXE : LISTE DES TRAVAUX SCIENTIFIQUES</b> .....	<b>195</b>
<b>RÉSUMÉ ET ABSTRACT</b> .....	<b>198</b>

# **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

**Protection environnementale.** Dans le cadre général de recherches dans le domaine de la protection contre les rayonnements, pour les économies d'énergie et pour la dépollution des eaux usées, de multiples travaux se sont développés depuis des années autour de nouveaux matériaux photoluminescents, photoélectriques ou photocatalytiques. Pour nos laboratoires, l'objectif appliqué à atteindre vise à mettre en œuvre de nouveaux matériaux sensibles aux excitations photoniques, avec deux applications possibles : des matériaux photoluminescents-scintillateurs pour détection de rayonnements, des particules photocatalytiques sous irradiation UV, susceptibles de dégrader des molécules polluantes en milieu liquide. Mais le développement de nouvelles technologies pour la détection ou pour la dépollution est aussi conditionné par la nécessité d'abaisser les coûts de fabrication, de miniaturiser les dispositifs et donc de maîtriser les propriétés des matériaux ou nanomatériaux, intégrés au sein de ces dispositifs.

**Photoluminescence.** De manière générale, les études de matériaux photoluminescents ont porté sur des systèmes dopés utilisant les caractéristiques électroniques de dopants permettant de créer des émissions spécifiques. Peu d'études portent sur des matériaux mixtes, substitués. Nos études actuelles portent sur des systèmes substitués ou « solutions solides » de type  $A_{1-x}B_xXO_4$ , synthétisés à partir de composés connus dont la photoluminescence est intrinsèque, fortement liée aux oxyanions  $XO_4^{2-}$ , à propriétés évolutives en fonction de la composition  $x$ . Un aspect majeur réside dans l'étude des corrélations entre composition chimique, croissance cristalline et propriétés optiques, notamment photoluminescentes.

**Solutions solides.** Dans le présent travail, nous portons toute notre attention sur le rôle de la substitution chimique dans les propriétés électriques et optiques de deux systèmes de tungstates  $Sr_{1-x}Pb_xWO_4$  et de molybdates  $Sr_{1-x}Pb_xMoO_4$ , avec une composition  $x$  en plomb variant de 0 à 1. Les phases limites  $SrWO_4 / PbWO_4$  et  $SrMoO_4 / PbMoO_4$  sont déjà bien connues dans la littérature pour leurs propriétés photoluminescentes intrinsèques mais conditionnées par leurs défauts. Nos études visent notamment à analyser les émissions photoluminescentes sous diverses excitations photoniques, soit sous rayonnement UV monochromatique, soit sous rayonnement X polychromatique, sachant que la mise en œuvre de capteurs de rayonnement doit pouvoir intéresser des rayonnements de basse et/ou haute énergie.

À ce jour, il faut noter que les origines des émissions sous irradiation UV sont soit mal connues, soit largement débattues et controversées : si les transferts de charge au sein des

oxyanions  $XO_4^{2-}$  ( $X=W, Mo$ ) sont admis pour être à l'origine des émissions observées, l'observation de divers types de profils d'émission n'est pas totalement expliquée à ce jour. Dans le cas des excitations X, les études sont encore rares et d'interprétations incertaines.

**Tungstates et molybdates.** Il faut par ailleurs remarquer que les tungstates  $AWO_4$  et les molybdates  $AMoO_4$  photoluminescents offrent un potentiel d'applications dans de nombreux autres domaines, tels que les micro-ondes, les fibres optiques, les capteurs d'humidité, la catalyse, etc. Leurs principaux avantages résident dans leur haute stabilité chimique, leurs coefficients d'absorption des rayons X, leurs rendements lumineux élevés, et leur faible rémanence de la luminescence. Les cristaux des tungstates ou molybdates peuvent être divisés en deux groupes principaux : les structures de type « Scheelite » ( $CaWO_4$ ,  $CaMoO_4$ ,  $BaWO_4$ ,  $BaMoO_4$ ,  $SrWO_4$ ,  $SrMoO_4$ ,  $PbWO_4$  et  $PbMoO_4$  etc..) et les structures de type « Wolframite » ( $MgWO_4$ ,  $MgMoO_4$ ,  $ZnWO_4$ ,  $ZnMoO_4$ ,  $CdWO_4$  et  $CdMoO_4$  etc..).

Ce mémoire se décompose en six chapitres.

**Chapitre I.** Dans le premier chapitre, nous précisons le contexte de cette étude, en évoquant tout d'abord quelques généralités concernant les tungstates et molybdates, en rappelant quelques propriétés structurales, physiques, chimiques et luminescentes des tungstates et molybdates de strontium et de plomb. Ce chapitre évoquera également quelques généralités sur la luminescence ainsi que les diverses techniques utilisées pour élaborer ces matériaux.

**Chapitre II.** Les diverses techniques expérimentales qui ont permis de caractériser les matériaux élaborés seront ensuite présentées dans le chapitre II.

**Chapitres III et IV.** Les chapitres III et IV regroupent les résultats des caractérisations structurales, microstructurales et vibrationnelles des deux solutions solides  $Sr_{(1-x)}Pb_xWO_4$  et  $Sr_{(1-x)}Pb_xMoO_4$  avec  $0 \leq x \leq 1$ .

**Chapitre V.** Le chapitre V présente les propriétés luminescentes des deux séries, sous excitation par rayonnement X polychromatique et par rayonnement UV monochromatique. Une étude comparée y est proposée.

**Chapitre VI.** Le chapitre VI est consacré à l'étude des propriétés électriques évolutives de ces deux séries et essaie de corrélérer les résultats à la présence de défauts.

Dans la **conclusion générale** sont résumés les résultats relatifs aux propriétés des deux solutions solides ainsi que les observations liées au rôle de la substitution dans le phénomène de luminescence.





## **CHAPITRE I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

**Dans ce chapitre nous présentons une étude bibliographique sur les matériaux de type tungstates et molybdates, et spécifiquement les tungstates et molybdates de strontium et de plomb. Nous rappelons également quelques notions fondamentales sur la luminescence. Les différentes techniques d'élaboration de ces matériaux sont également décrites dans ce chapitre.**

## I.1. Les tungstates et molybdates AXO<sub>4</sub>

### I.1.1. Définition des tungstates et molybdates de type AXO<sub>4</sub>

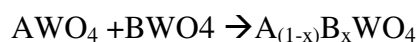
Les tungstates et molybdates métalliques de formule générale AXO<sub>4</sub>, sont des oxydes constitués de cations bivalents A<sup>2+</sup> et d'oxyanions WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (ou MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) ou WO<sub>6</sub><sup>6-</sup> (ou MoO<sub>6</sub><sup>6-</sup>) constituant ainsi des groupements structuraux [AO<sub>8</sub>-XO<sub>4</sub>] ou [AO<sub>6</sub>-XO<sub>6</sub>] (X= W ou Mo). Ils sont classés en deux principales classes structurales selon la nature des cations bivalents M<sup>2+</sup> : une structure quadratique connue sous le nom de « scheelite » dans le cas où l'élément métallique a un grand rayon ionique (Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba, Pb<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>...) [1,2], et une structure monoclinique de type « wolframite » dans le cas où le cation A<sup>2+</sup> a un petit rayon ionique (Cd<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>...) [3,4].

### I.1.2. Tungstates et Molybdates de type Scheelite AXO<sub>4</sub>

#### I.1.2.1. Structure

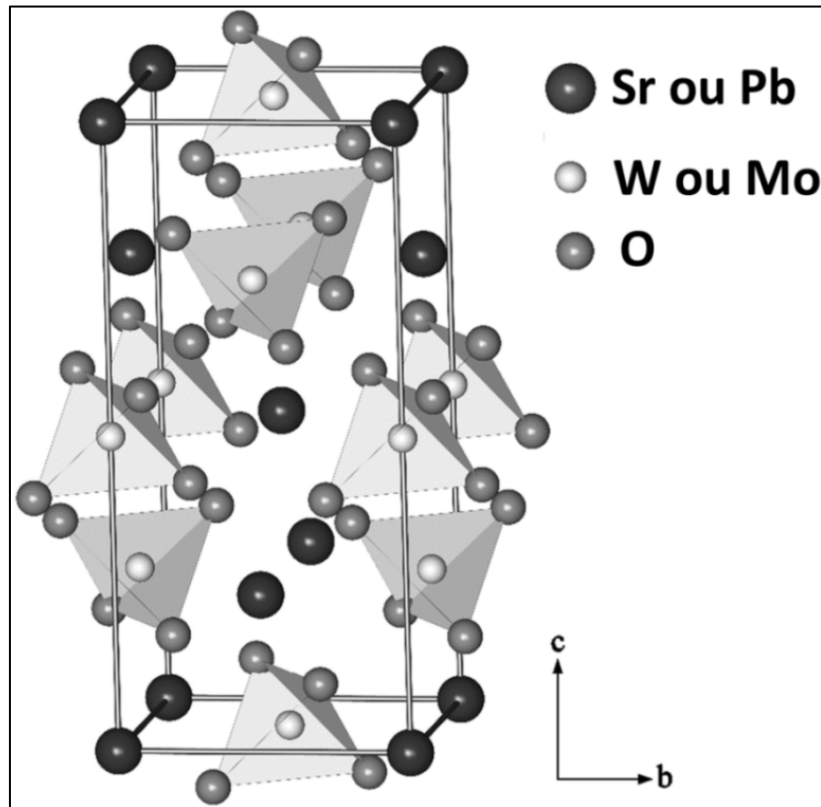
Les tungstates et molybdates cristallisant selon des structures de type scheelite sont caractérisés par des mailles quadratiques et un groupe d'espace I4<sub>1</sub>/a. La maille élémentaire d'un composé de structure scheelite est présentée sur la **Figure 1.1**. Les ions Mo<sup>6+</sup> et W<sup>6+</sup> sont environnés de 4 atomes d'oxygène ; les groupes tétraédriques WO<sub>4</sub> ou MoO<sub>4</sub> étant isolés les uns des autres et reliés par les cations divalents. Ces derniers, quant à eux, présentent une coordination de 8 ; les premiers voisins "oxygènes" forment ainsi un cube distordu avec deux distances A–O distinctes (symétrie ponctuelle S<sub>4</sub>).

Un cation bivalent A peut-être substitué par un autre cation bivalent B selon les réactions suivantes :



Plusieurs solutions solides des tungstates ou molybdates ont été déjà étudiées parmi lesquelles on peut citer : Ca<sub>(1-x)</sub>Cd<sub>(x)</sub>WO<sub>4</sub> [5], Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>WO<sub>4</sub>[6], Sr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>WO<sub>4</sub> [7], Zn<sub>x</sub>Mg<sub>1-x</sub>WO<sub>4</sub> [8], Zn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>WO<sub>4</sub> [9], Ni<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>WO<sub>4</sub> [10], Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MoO<sub>4</sub> [11].





**Figure I.1** : Structure quadratique des scheelites  $AXO_4$  ; A = Sr ou Pb ; X = W ou Mo [12]

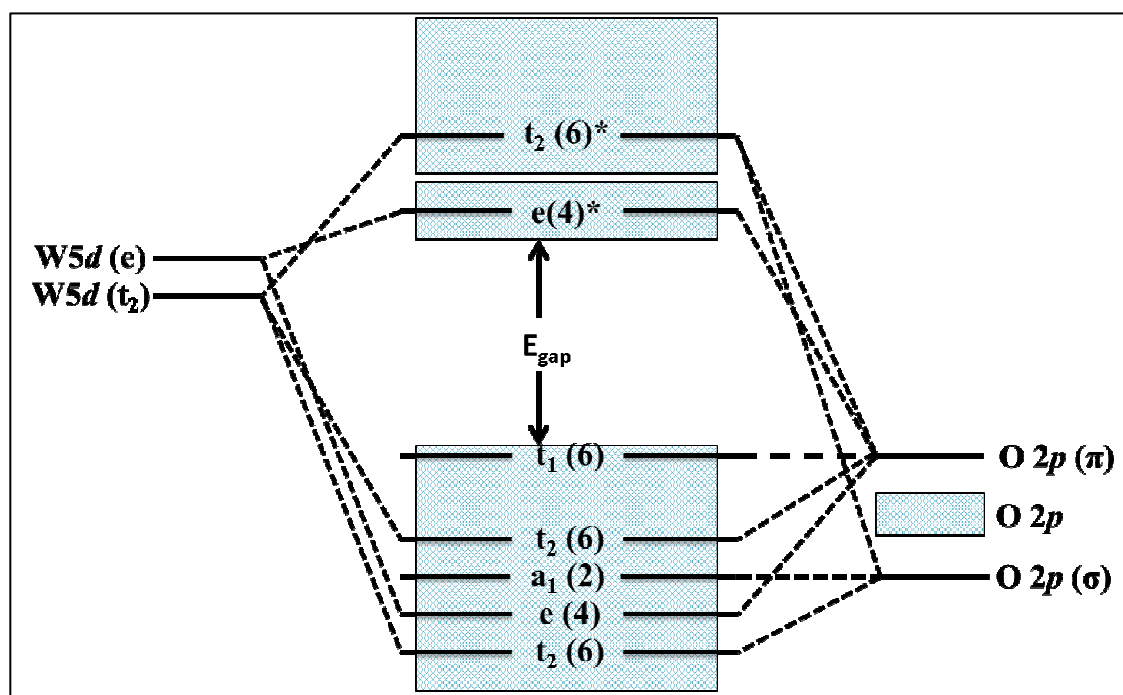
### I.1.2.2. Diagramme d'énergie

Les tungstates et molybdates sont des matériaux semi-conducteurs. Ce type de matériau se caractérise par une structure de bande particulière :

- la bande de valence (BV) correspond à la bande d'énergie la plus élevée entièrement remplie d'électrons et correspondant aux orbitales liantes ;
- la bande de conduction (BC) définie comme étant le premier niveau énergétique au-dessus de la bande de valence où sont excités les électrons ;
- Une bande interdite (gap) pour laquelle la largeur  $E_g$  représente l'énergie qu'il faut fournir à un électron pour qu'il transite de la bande de valence à la bande de conduction.

Pour les matériaux de type scheelite, la structure de bande au voisinage de la bande interdite est principalement associée aux groupes  $WO_4$  ou  $MoO_4$  qui présentent une configuration approximativement tétraédrique. La **Figure I.2** représente le diagramme des orbitales moléculaires et des bandes de valence et de conduction pour ce type de matériaux. Le tracé de ce diagramme est effectué en se fondant sur les études de *Ballhausen* et sur l'analyse des résultats de la structure électronique de  $PbWO_4$  dans ce cas [13]. Les ions  $W^{6+}$

forment des orbitales hybrides avec les ions  $O^{2-}$  proches voisins séparant ainsi les orbitales  $O2p$  en deux orbitales  $\sigma$  et  $\pi$ . Ces états forment alors les combinaisons linéaires appropriées pour la symétrie tétraédrique du site  $WO_4$ , afin de constituer la principale contribution aux bandes de valence. Les états  $5d$  des ions  $W^{6+}$  s'hybrident ainsi avec les états  $O2p$  et le champ cristallin tétraédrique sépare les orbitales  $5d$  en états "e" (doublets) qui occupent le bas de la bande de conduction et les états "t<sub>2</sub>" (triplets) qui occupent la partie supérieure de la bande de conduction. Cette structure de base est observée pour plusieurs structures de type scheelite ( $SrWO_4$ ,  $CaWO_4$ ,  $SrMoO_4$  etc.).



**Figure I.2 :** Schéma des orbitales moléculaires des interactions W-O des bandes de valence et de conduction des tungstates de type scheelite [13].

En outre, dans le cas de  $PbWO_4$  et  $PbMoO_4$  (**figure I.3**), la bande de valence est également fortement influencée par les états  $Pb6s$  qui s'hybrident avec les états  $2p$  de l'oxygène. L'état hybride " $Pb6s-O2p\sigma$ " forme un état de liaison en dessous du bas de la bande de valence, tandis que l'état hybride antilient " $Pb6s-O2p\sigma^*$ " contribue à la densité des états au-dessus de la bande de valence de  $PbWO_4$ .

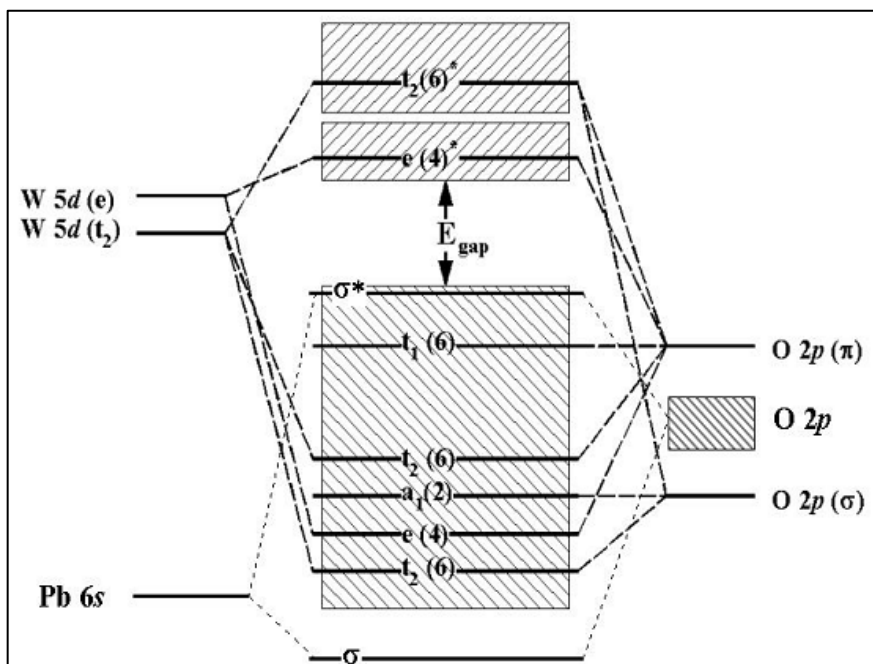


Figure I.3 : Schéma des orbitales moléculaires des interactions W-O et Pb-O des bandes de valence et de conduction de  $\text{PbWO}_4$  [14].

## I.2. Tungstate de strontium et de plomb

### I.2.1. Tungstate de strontium

#### I.2.1.1. Propriétés structurales

Comme indiqué précédemment  $\text{SrWO}_4$  possède une structure de type quadratique scheelite. Les données cristallographiques de la structure du tungstate de strontium sont présentées dans le **tableau I.3**.

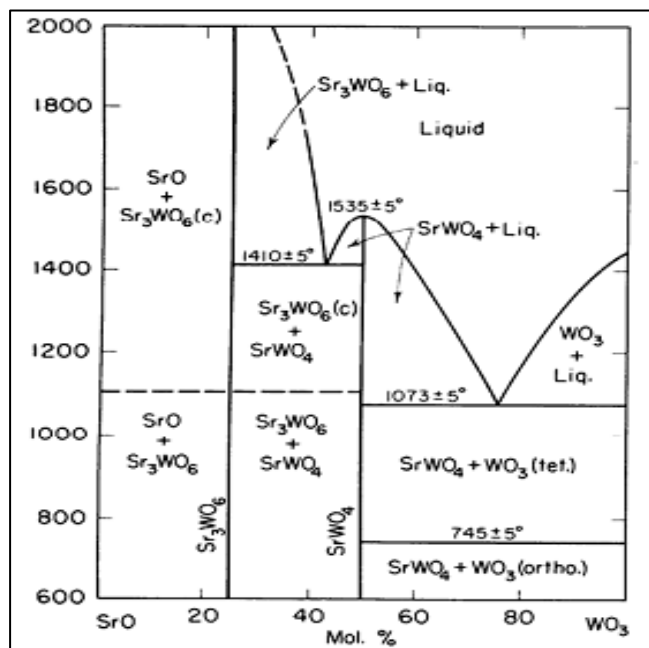
**Tableau I.3** : Données cristallographiques et coordonnées atomiques du composé  $\text{SrWO}_4$  avec une structure scheelite [15]

$\text{SrWO}_4$	Système cristallin		Quadratique
	Groupe d'espace		$I4_1/a$
	Nombre de motif par maille		4
	Paramètres de maille (Å)		$a = b = 5,4226$ ; $c = 11,9214$
	Atome	Positions de Wyckoff	
	Sr (x ; y ; z)	4b	(0 ; 0,25 ; 0,625)
	W (x ; y ; z)	4a	(0 ; 0,25 ; 0,125)
	O (x ; y ; z)	16f	(0,2745 ; 0,0984 ; 0,0484)

### I.2.1.2. Propriétés physico-chimiques

#### a. Diagramme de phase

La **Figure I.4** représente le diagramme de phase binaire du système SrO-WO<sub>3</sub> [16]. Le diagramme montre que SrWO<sub>4</sub> est stable jusqu'à une température de 1535° ± 5 °C, avec fusion congruente.



**Figure I.4** : Diagramme de phase SrO-WO<sub>3</sub> [16]

#### b. Propriétés physico-chimiques

Le tungstate de strontium SrWO<sub>4</sub>, présente des propriétés très intéressantes, il possède une conductivité thermique moyenne de l'ordre de 3 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> et des coefficients d'expansion thermique moyennement élevés par rapport aux autres tungstates de type scheelite [17]. Les cristaux de SrWO<sub>4</sub> présentent également une haute efficacité photocatalytique pour la dégradation de la Rhodamine 6G ainsi que pour la Rhodamine B sous irradiation UV [15].

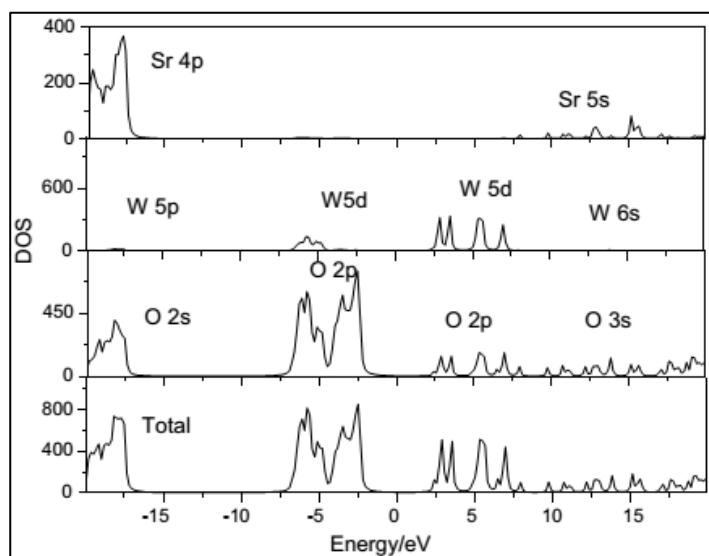
Le **tableau 1.4** présente quelques propriétés physiques des tungstates de strontium.

**Tableau I.4 :** Quelques propriétés physiques du SrWO<sub>4</sub>.

Propriété	Valeur
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	335,46
Température de fusion (T <sub>f</sub> °C)	1540 [16]
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	6,439 [18]
Energie de gap (eV)	4,51 [19]
ΔH <sub>f</sub> ( Kcal/mol)	-393 [20]
Dureté (Mohs)	4 [20]
Indice de réfraction	1,88 – 1,93 [18]
Conductivité thermique à 25 °C (W.K <sup>-1</sup> .m <sup>-1</sup> )	3 [20]

### I.2.1.3. Structure électronique

Selon les résultats de *Song et al.* [21], l'analyse de la structure de bandes à proximité de la bande interdite montre que le maximum de la bande de valence est principalement attribué aux états O 2p accompagnés de certains états W 5d, tandis que la partie inférieure de la bande de conduction est principalement composée des états W 5d accompagnés de certains états O 2p. Cependant, les états Sr 5s sont répartis principalement dans la bande de conduction et pas du tout dans la bande de valence. Ce qui montre que les liaisons Sr-O sont plutôt ioniques, et que les liaisons W-O sont essentiellement covalentes. On remarque sur la **Figure I.5** que la partie supérieure de la bande de valence est située aux environs de -2,10 eV et la partie inférieure de la bande de conduction est située aux environs de 2,41 eV et l'énergie de gap est d'environ 4,51 eV [22].

**Figure I.5 :** Densité d'état totale et partielle de SrWO<sub>4</sub> [21].

## I.2.2. Tungstate de plomb

### I.2.2.1. Propriétés structurales

Le tungstate  $\text{PbWO}_4$  (Stolzite) possède également une structure de type scheelite. Les informations cristallographiques de la structure scheelite de  $\text{PbWO}_4$  sont présentées dans le **tableau I.5**.

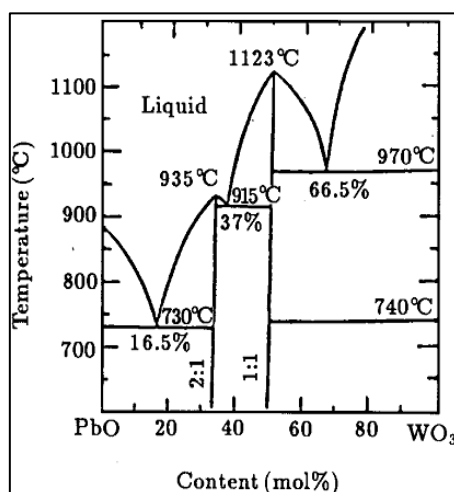
**Tableau I.5** : Informations cristallographiques et coordonnées atomiques du composé  $\text{PbWO}_4$  avec une structure Stolzite [23].

$\text{PbWO}_4$	Système cristallin		Quadratique
	Groupe d'espace		$I4_1/a$
	Nombre de motif par maille		4
	Paramètres de maille (Å)		$a = b = 5,4637$ ; $c = 12,0654$
	Atome	Sites	
	Pb (x ; y ; z)	4b	(0 ; 0,25 ; 0,625)
	W (x ; y ; z)	4a	(0 ; 0,25 ; 0,125)
	O (x ; y ; z)	16f	(0,2586 ; 0,1057 ; 0,0425)

### I.2.2.2. Propriétés physico-chimiques

#### a. Diagramme de phase

Le diagramme de phase du système  $\text{PbO-WO}_3$  est présenté dans la **Figure I.6** [24]. A partir de ce diagramme nous constatons que le composé  $\text{PbWO}_4$  est stable jusqu'à une température de  $1123^\circ \pm 5^\circ \text{C}$ , c'est un composé défini, à fusion congruente.



**Figure I.6** : Diagramme de phase  $\text{PbO-WO}_3$  [24]

## b. Propriétés physico-chimiques de PbWO<sub>4</sub>

Le tungstate PbWO<sub>4</sub>Stolzite est un oxyde de grande importance en raison de sa haute densité (8,28 g / cm<sup>3</sup>), de sa haute résistance aux rayonnements de hautes énergies (X, gamma).Il présente d'intéressantes propriétés de luminescence et de diffusion Raman stimulée [25, 26]. Le **tableau I.6** rapporte quelques propriétés physiques du tungstate de plomb.

**Tableau I.6** : Quelques propriétés physiques de PbWO<sub>4</sub>

Propriété	Valeur
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	455,04
Température de fusion (T <sub>f</sub> °C)	1123[24]
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	8,28[25, 26]
Dureté (Mohs)	4-5 [27]
Energie de gap (eV)	4,57 [28]
Indice de réfraction	~ 2,15 [29]
Conductivité thermique (W. m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	2,40[30]

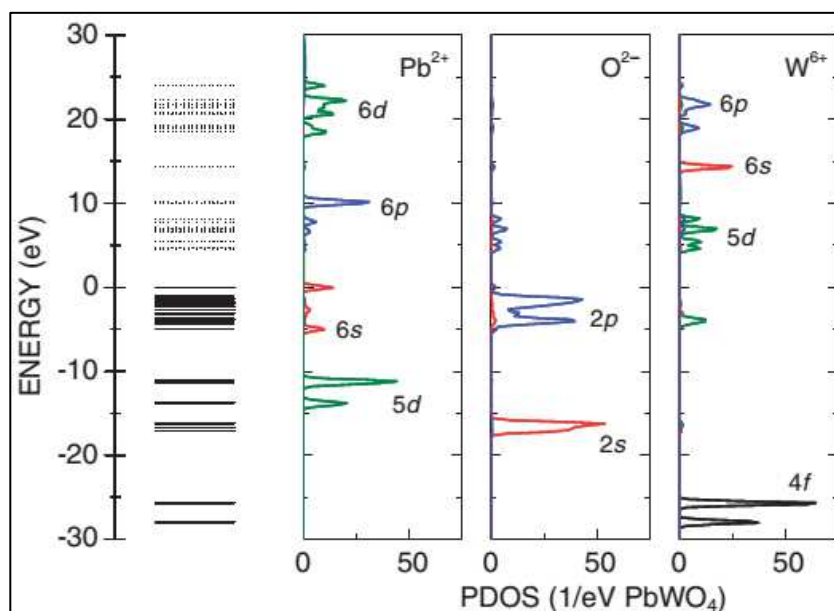
### I.2.2.3. Structure électronique

La structure électronique de PbWO<sub>4</sub> a été calculée en faisant appel à diverses approches ab-initio dont le procédé DV-X $\alpha$  par (*Itoh et al.*[28])et la méthode des "ondes planes augmentées linéarisées" LAPW(*Zhang et al.* [31] et *Abraham et al.* [32]).

La **FigureI.7**, montre les structures électroniques globales de PbWO<sub>4</sub> calculées par *Itoh et al.*. La grande partie de la bande de valence est construite à partir de l'état O2p, avec quelques contributions des états Pb6s et W5d. La liaison O2p -W5d, fortement hybridée, apparaît dans la partie inférieure de la bande de valence. La partie inférieure de la bande de conduction est dominé par l'étatW5d hybridé avec les états Pb6p et O2p. La bande de conduction de PbWO<sub>4</sub> a des états supplémentaires principalement issus du caractère Pb6p aux environs de 5-6 eV au-dessus du fond de la bande.

Une différence notable existe entre les résultats de *Itoh et al.* et ceux de *Zhang et al.*, dans le degré de la contribution de l'état Pb6s dans la bande de valence. Selon *Itoh et al.* , les résultats sur la **Figure I.7** indiquent que l'état Pb6s contribue considérablement à la partie supérieure de la bande de valence en formant l'état anti-liant Pb6s-O2p. Le calcul selon la

méthode LAPW suggère toutefois qu'une telle contribution est petite. Ces calculs prévoient qu'une forte population électronique relative à l'état Pb6s serait concentrée à environ 1eV au-dessous de la partie inférieure de la bande de valence, contrairement aux calculs issus de la méthode DV-X $\alpha$  qui suggèreraient l'existence d'une faible population électronique liés à l'état Pb6s dans la zone inférieure de la bande de valence, formant ainsi un état de liaison avec l'état de O2p. Cela revient à dire que la contribution de l'état Pb6s dans les parties supérieures et inférieures de la bande de valence serait inversée selon la prise en compte des modèles DV-X $\alpha$  ou LAPW. D'un point de vue théorique, cette inversion est une sorte de compromis ; l'augmentation d'une partie conduit à la diminution de l'autre partie. A partir de la **Figure I.7**, on obtient l'énergie de gap ou de la bande interdite  $E_g = 4,57$  eV pour PbWO $_4$ .



**Figure I.7** : Diagrammes des niveaux d'énergie et courbes de densité partielle d'états de PbWO $_4$  calculé par la méthode DV-X $\alpha$ . L'énergie zéro est prise au sommet des niveaux occupés [28].

### I.3. Molybdate de strontium et de plomb

#### I.3.1. Molybdate de strontium

##### I.3.1.1. Propriétés structurales

Le molybdate de strontium SrMoO $_4$  cristallise dans une structure de type scheelite. Les données cristallographiques de la structure scheelite de SrMoO $_4$  sont présentées sur le **tableau I.7**.



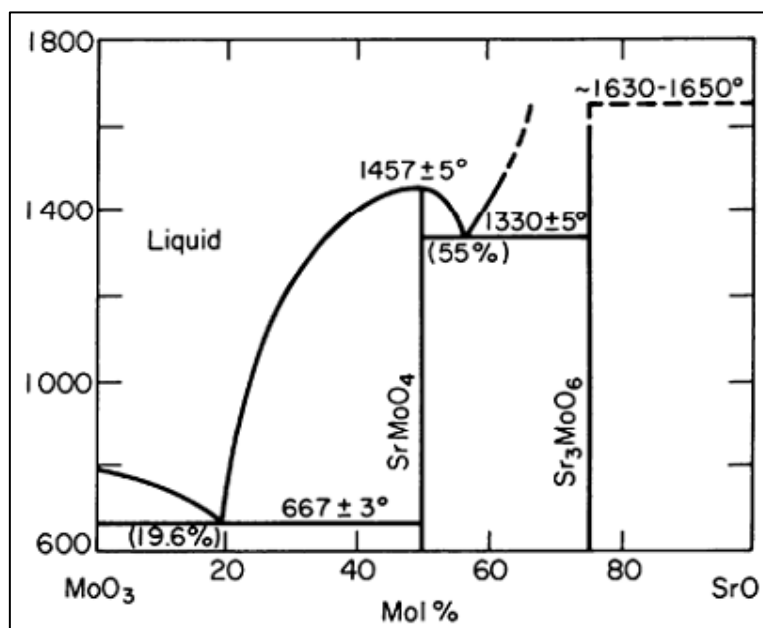
**Tableau I.7** : Informations cristallographiques et coordonnées atomiques du composé SrMoO<sub>4</sub> avec une structure scheelite [33]

SrMoO <sub>4</sub>	Système cristallin		Quadratique
	Groupe d'espace		I4 <sub>1</sub> /a
	Nombre de motif par maille		4
	Paramètres de maille (Å)		a= b= 5,4026 ; c= 12,0411
	Atome	Sites	
	Sr (x ; y ; z)	4b	(0 ; 0,25 ; 0,625)
	Mo (x ; y ; z)	4a	(0 ; 0,25 ; 0,125)
	O (x ; y ; z)	16f	(0,2318 ; 0,11359 ; 0,0463)

### I.3.1.2. Propriétés physico-chimiques

#### a. Diagramme de phase

A partir du diagramme de phase binaire représenté dans la **Figure I.8**, on remarque que SrMoO<sub>4</sub> est un composé défini, avec une fusion congruente, ce composé est stable jusqu'à une température de  $1457 \pm 5$  °C [34].

**Figure I.8** : Diagramme de phase SrO-MoO<sub>3</sub> [34]

#### b. Propriétés physico-chimiques

Le molybdate de strontium est également connu par des propriétés physico-chimiques intéressantes, bien qu'il soit très peu étudié. Sa solubilité dans l'eau à 25 °C est faible. Elle

varie entre  $0,12$  et  $0,87 \text{ mol.m}^{-3}$ . Ce molybdate est très peu réactif du fait de sa grande stabilité de son réseau cristallin : il s'avère peu thermolysable [35].

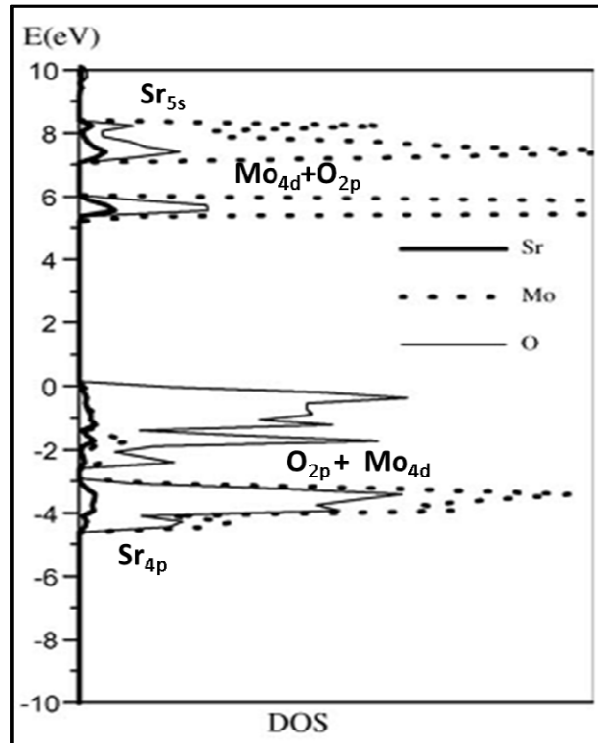
La bonne stabilité des molybdates de strontium du point de vue chimique et thermique, leurs qualités mécaniques et optiques sous forme de monocristaux, en font une matrice de choix pour les lasers. Cette utilisation est cependant limitée par la forte bande d'absorption située dans la région  $3000\text{-}4000 \text{ nm}$ . Il peut aussi servir de pigment blanc pour des revêtements anticorrosion. Le **tableau I.8** rassemble quelques propriétés physiques du molybdate de strontium.

**Tableau I.8** : Quelques propriétés physiques de  $\text{SrMoO}_4$

Propriétés	Valeur
Masse molaire	247,56
Température de fusion ( $T_f$ °C)	$1457 \pm 5$ °C [34]
Densité ( $\text{g/cm}^3$ )	4,683 [36]
Module d'Young (GPa)	220 [37]
Energie de gap (eV)	3,98 [34]
Indice de réfraction	1,91 [38]

### I.3.1.3. Structure électronique

Des calculs de structure électronique (**Figure I.9**) mettant en jeu la méthode des ondes planes augmentées linéarisées LAPW ont été réalisés par *Bi et al.*, indiquent que la bande de conduction de  $\text{SrMoO}_4$  serait dominée par les états  $\text{Mo}4d$ , avec quelques contributions des orbitales des atomes Sr et O. Cependant, il est intéressant de noter que les composantes de la partie supérieure de la bande de valence de  $\text{SrMoO}_4$  diffèrent de celles de  $\text{PbMoO}_4$ . Pour  $\text{SrMoO}_4$ , comme beaucoup d'oxydes métalliques, le sommet de la bande de valence dériverait principalement des états  $\text{O}2p$  [39].



**Figure I.9** : Densité atomique partielle des états de SrMoO<sub>4</sub>. Le maximum de la bande de valence est pris comme zéro de l'énergie [39].

### I.3.2. Molybdate de plomb

#### I.3.2.1. Propriétés structurales

Le molybdate de plomb (appelé Wulfénite) cristallise également dans une structure de type scheelite. Le **tableau I.9** rassemble quelques données cristallographiques de la structure de PbMoO<sub>4</sub>.

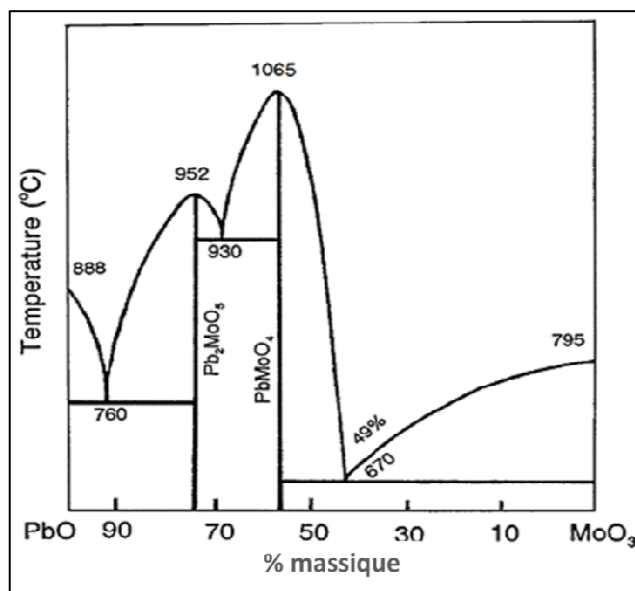
**Tableau I.9** : Données cristallographiques et coordonnées atomiques du composé PbMoO<sub>4</sub> avec une structure de type Scheelite[40].

PbMoO <sub>4</sub>	Système cristallin		Quadratique
	Groupe d'espace		I4 <sub>1</sub> /a
	Nombre de motif par maille		4
	Paramètres de maille (Å)		a= b= 5,4230 ; c= 12,1030
	Atome	Sites	
	Pb (x ; y ; z)	4b	(0 ; 0,25 ; 0,625)
	Mo (x ; y ; z)	4a	(0 ; 0,25 ; 0,125)
	O (x ; y ; z)	16f	(0,1713 ; 0,1210 ; 0,0458)

### I.3.2.2. Propriétés physico-chimiques

#### a. Diagramme de phase

L'étude du diagramme de phase binaire du système PbO-MoO<sub>3</sub> (**Figure I.10**), montre que PbMoO<sub>4</sub> est un composé défini, stable jusqu'à 1065°C [41], avec fusion congruente.



**Figure I.10** : Diagramme de phase PbO-MoO<sub>3</sub> [41]

#### b. Propriétés physicochimiques

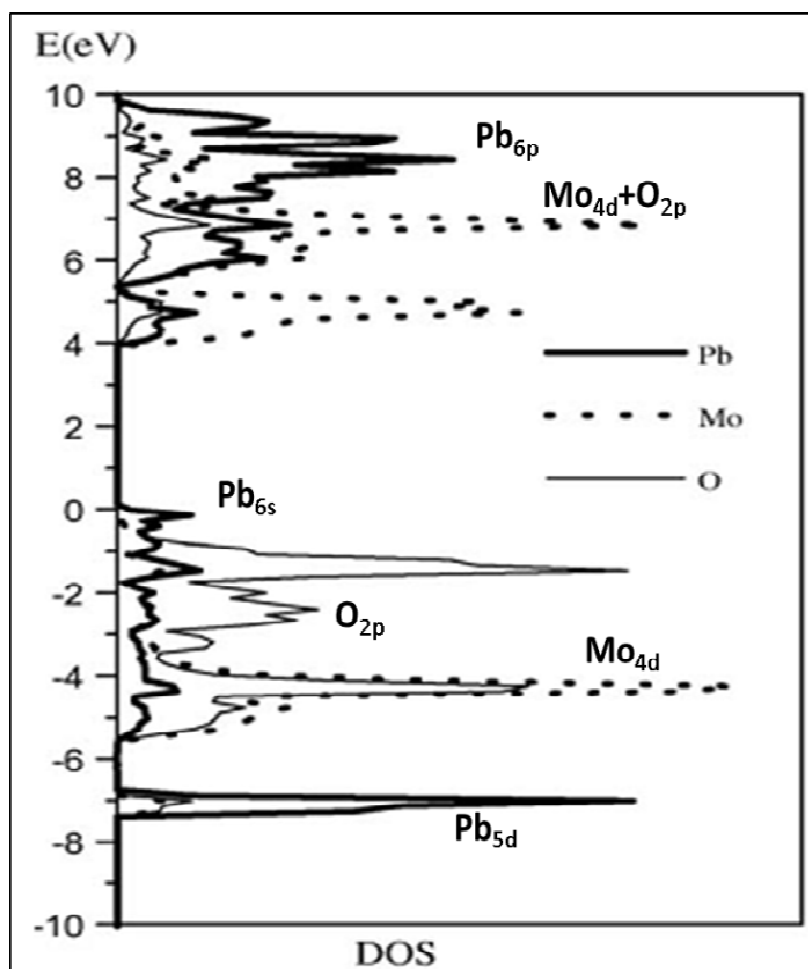
Le molybdate de plomb est connu pour ses propriétés physiques et chimiques importantes, telles que les propriétés optiques, acoustiques et photocatalytiques [42, 43, 44]. Le **tableau I.10** rassemble quelques propriétés physiques du molybdate de plomb.

**Tableau I.10** : Quelques propriétés physiques de PbMoO<sub>4</sub>

Propriété	Valeur
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	367,16
Indice de réfraction	2,3499 [45]
Température de fusion (T <sub>f</sub> °C)	1065 [41]
Energie de gap (eV)	3,3 [45]
Densité (g.cm <sup>-3</sup> )	6,95 [46]
Dureté (Mohs)	3 [46]

### I.3.2.3. Structure électronique

Selon *Y. Shimodaira et al.* et *J. Bi et al.*, les calculs de bande effectués pour  $\text{PbMoO}_4$  indiquent que la bande de valence et la bande de conduction correspondent respectivement aux orbitales  $\text{O}_{2p}$  et  $\text{Mo}_{4d}$ . Cependant, la partie supérieure de la bande de valence est composée non seulement des orbitales  $\text{O}_{2p}$  mais aussi d'une contribution des orbitales  $\text{Pb}_{6s}$ , contrairement à  $\text{SrMoO}_4$  (**Figure I.9** et **Figure I.11**). Ces orbitales  $\text{Pb}_{6s}$  contribuent alors à accroître la population électronique de la bande de valence, ce qui a pour conséquence de diminuer le gap  $E_g$  de  $\text{PbMoO}_4$  par rapport à celui de  $\text{SrMoO}_4$  [47, 39]. Dans ces calculs, une contribution des orbitales  $\text{Pb}_{6p}$  a également été obtenue vers le haut de la bande de conduction. Ces orbitales chevauchent la région où il y a une faible contribution des orbitales des groupes  $\text{MoO}_4$ , ce qui élargit la bande de conduction de  $\text{PbMoO}_4$  par rapport à celle de  $\text{SrMoO}_4$ .



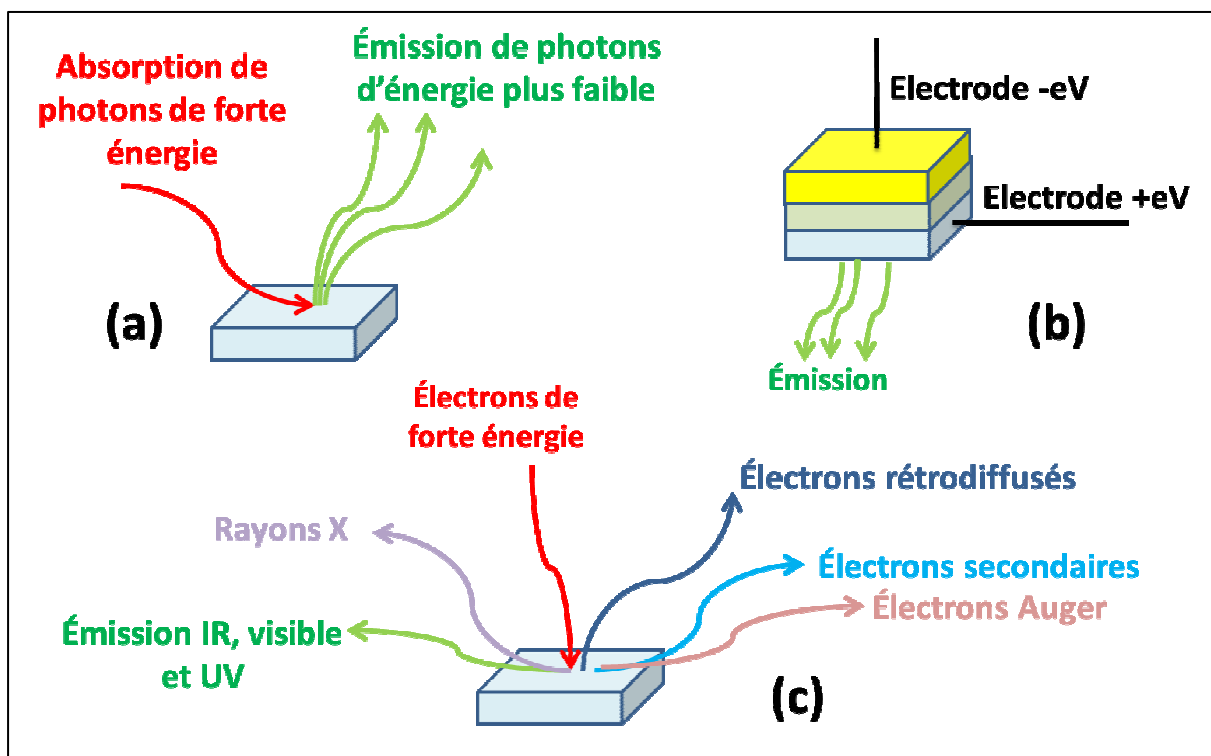
**Figure I.11** : Densité atomique partielle des états de  $\text{PbMoO}_4$ . Le maximum de la bande de valence est pris comme zéro de l'énergie [39].

## I.4. La luminescence

### I.4.1. Définition

La luminescence est une émission de lumière par un processus qui résulte du retour à l'équilibre d'un matériau préalablement excité. L'excitation génère des électrons dans la bande de conduction (BC) qui se combinent pour donner naissance à des photons (recombinaison radiative). Selon le type de l'excitation, on distingue plusieurs types de luminescence (**Figure I.12**) :

- La photoluminescence résultant d'une excitation lumineuse ;
- L'électroluminescence résultant d'une recombinaison de paires électrons trous sous l'effet d'un courant électrique ;
- La cathodoluminescence résultant du bombardement par un faisceau d'électrons ;
- La chimiluminescence résultant d'une réaction chimique assistée par une irradiation UV ;
- La triboluminescence résultant d'une excitation mécanique (frottement, écrasement).



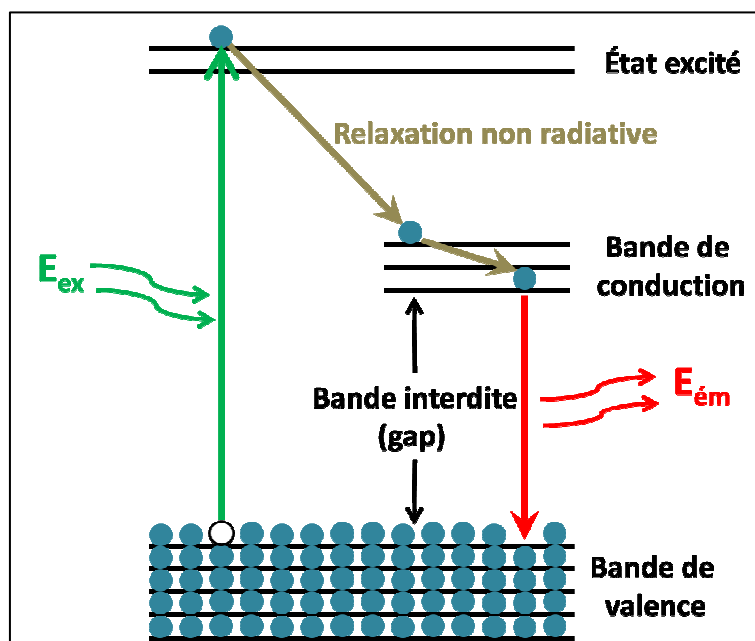
**Figure I.12** : Illustrations schématiques de la : (a) photoluminescence ; (b) électroluminescence ; et (c) cathodoluminescence [48].

## I.4.2. La photoluminescence

Un matériau est dit photoluminescent lorsqu'il est susceptible d'émettre des photons après avoir été excité par des photons incidents suffisamment énergétiques émis par une source extérieure.

### I.4.2.1. Principe de la photoluminescence

Dans le cas de processus à un photon, les photons réémis, après l'excitation d'un matériau photoluminescent, ont une énergie plus faible que celle des photons incidents. En pratique, l'intensité émise par les solides est souvent très faible. Il est donc nécessaire d'utiliser une source d'excitation suffisamment énergétique et un système de détection performant. L'observation de la recombinaison radiative des paires électrons-trous (**Figure I.13**) dans les semi-conducteurs nécessite d'abord l'absorption d'un photon d'énergie  $h\nu$  supérieure à la largeur de la bande interdite  $E_g$ . Cette absorption de photon fait transiter un électron de la bande de valence vers la bande de conduction avec création d'un trou dans la bande de valence. Les porteurs de charge perdent une partie de leur énergie (représentant approximativement l'excès de  $h\nu$  par rapport à  $E_g$ ) par thermalisation (création de phonons) qui ramène l'électron vers le bas de la bande de conduction et le trou vers le haut de la bande de valence. Ce processus de thermalisation est quasi instantané ( $10^{-13}$  seconde) [49] et est donc beaucoup plus rapide que les processus de recombinaison.



**Figure I.13** : Mécanisme d'excitation et de désexcitation entre des niveaux ou des bandes d'énergie.

La recombinaison de la paire électron-trou peut alors suivre deux voies différentes : radiative ou non radiative. Cette dernière est induite par la présence de défauts de toute nature qui piègent l'un des porteurs. Certains défauts, par contre, peuvent jouer le rôle de centres de recombinaison radiative [50].

### I.4.3. Luminescence des tungstates et molybdates de type Scheelite $AXO_4$

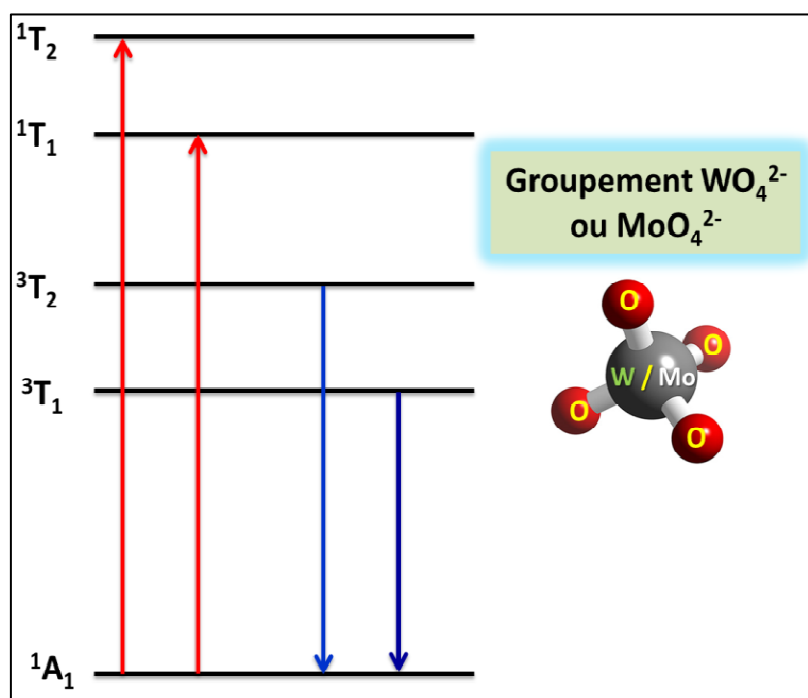
La luminescence des tungstates ou molybdates de structure scheelite est attribuée essentiellement au transfert de charge entre les orbitales  $d$  du tungstène ou molybdène et les orbitales  $2p$  de l'oxygène (transition  $W5d \Rightarrow O2p$ ). Les spectres de luminescence sont également influencés par les défauts structuraux et impuretés qui peuvent donner lieu à d'autres composantes supplémentaires.

#### I.4.3.1. Transfert de charge

Dans le cas de transfert de charge, la transition optique a lieu entre les différents types d'orbitales ou entre les états électroniques des différents ions. Une telle excitation modifie très fortement la distribution de charges sur le centre optique, et par conséquent la liaison chimique varie considérablement. Dans ce cas, on s'attend à des spectres d'émission très larges.

Dans le cadre de l'approximation moléculaire orbitale [51-53] les complexes anioniques  $WO_4^{2-}$  ont l'orbitale moléculaire  $t_1$  la plus haute occupée, constituée par les orbitales  $2p(\pi)$  de l'oxygène (**Figure I.2**). La partie inférieure ( $2e$ ) de la bande de conduction est composée principalement des orbitales vacantes  $5d$  des ions  $W^{6+}$ . Ces deux orbitales forment la bande interdite. Puisque le champ cristallin des complexes  $WO_4^{2-}$  a une symétrie ponctuelle  $T_d$ , la configuration finale des termes d'énergie est la suivante :  $^3T_1$ ,  $^3T_2$  et  $^1T_1$ ,  $^1T_2$  avec l'état fondamental  $^1A_1$  (**Figure I.14**).





**Figure I.14 :** Diagramme des niveaux d'énergie pour les processus de luminescence dans le complexe de  $[\text{WO}_4]^{2-}$  ou  $[\text{MoO}_4]^{2-}$  : structure Scheelite.

#### I.4.3.2. Défauts cristallins et impuretés

La luminescence des cristaux peut être également attribuée à des anomalies telles que la présence d'atomes étrangers ou de défauts dans la structure cristalline qui peuvent être des atomes interstitiels, des lacunes, des dislocations ou encore des molécules adsorbées à la surface qui agiront de la même façon qu'un défaut de surface. Ces défauts vont considérablement influencer les propriétés électroniques du matériau. Il en résulte l'apparition de nouveaux niveaux d'énergie dans la bande interdite, à partir desquels on peut assister à une désexcitation avec émission de lumière. Dans le cas des tungstates et molybdates plusieurs études ont mis en évidence l'apport des défauts liés à des distorsions de Jahn-Teller des groupements  $\text{WO}_4^{2-}$  ainsi que les défauts cationiques et anioniques sur les propriétés luminescentes de ces matériaux [54-58].

#### I.4.3.3. Luminescence des tungstates et molybdates de type Scheelite $\text{AXO}_4$

Certains tungstates et molybdates de type scheelite, sont connus comme matériaux luminescents. En général, les spectres de luminescence de ces matériaux peuvent être décomposés en trois bandes bleue, verte, et rouge-orange d'intensité plus faible avec des énergies respectives de l'ordre de 3,0 à 2,8, de 2,7 à 2,4 et de 2,3 à 2,0 eV [59-63]. Une quatrième bande peut apparaître dans le domaine bleu-violet dû à l'effet Jahn-Teller. Les

caractéristiques de ces émissions (énergies et intensités) sont généralement dépendantes de plusieurs facteurs : les conditions de croissance cristalline, la qualité de surface, et le dopage etc... [64-67].

Dans le cas des matériaux  $\text{SrWO}_4$ ,  $\text{PbWO}_4$ ,  $\text{SrMoO}_4$  et  $\text{PbMoO}_4$ , les propriétés luminescentes ont été largement étudiées.

La luminescence du tungstate de strontium et/ou de plomb a attiré de nombreuses attentions pendant les dernières décennies [68-77]. Il est généralement admis que les spectres d'émission bleue de  $\text{SrWO}_4$  et  $\text{PbWO}_4$  sont associés au transfert de charge au sein du groupe  $\text{WO}_4^{2-}$  [78], tandis que l'émission verte serait attribuée aux défauts anioniques et cationiques présents dans les sites interstitiels [79, 29, 80].

Comme pour la famille des tungstates, les propriétés luminescentes des molybdates de strontium et/ou de plomb ont été également déjà étudiées. L'émission dans le bleu est attribuée au transfert de charge au sein des oxy-anions  $\text{MoO}_4^{2-}$ , tandis que les autres émissions ont été liées à la contribution de différents types de défauts. Selon *Sczancoski et al.*, les distorsions aléatoires dans les groupements  $[\text{MoO}_4]$  et  $[\text{PbO}_8]$  sont en mesure de provoquer une redistribution des niveaux d'énergie au sein de la bande interdite, et ce comportement peut jouer un rôle important dans le processus d'émission bleue dans les microcristaux  $\text{PbMoO}_4$  [35, 81, 82].

Malgré toutes ces études, le processus d'émission des tungstates et molybdates n'est pas encore complètement maîtrisé. Par conséquent, plusieurs hypothèses ont été rapportées dans la littérature pour expliquer l'origine de cette propriété physique qui est sensiblement liée à plusieurs facteurs.

## **I.5. Méthodes d'élaboration**

Plusieurs méthodes sont proposées dans la littérature pour synthétiser des matériaux à base de tungstate ou molybdate  $\text{AWO}_4/\text{AMoO}_4$ .

La préparation de ces matériaux peut avoir lieu par réaction en l'état solide ou liquide. Dans cette partie nous présentons les différentes techniques permettant l'élaboration des tungstates ou molybdates de plomb et de strontium.

### **I.5.1. Synthèse par voie hydrothermale**

La synthèse hydrothermale est caractérisée par un traitement thermique sous pression dans un autoclave contenant une solution aqueuse. Typiquement, la réaction se produit vers 160 °C et la pression à l'intérieur de l'autoclave peut atteindre 15 MPa. La synthèse hydrothermale de poudres de céramiques possède deux avantages principaux : l'élimination ou la minimisation de toute étape à haute température et l'utilisation de matières premières relativement peu coûteuses et l'obtention de morphologies intéressantes. Ce procédé est particulièrement approprié pour préparer les poudres des tungstates et molybdates.

Les auteurs [83-87, 81] ont préparé  $SrXO_4$ , et  $PbXO_4$  ( $X= W$  ou  $Mo$ ) à partir du tungstate ou molybdate de sodium dihydraté  $Na_2XO_4 \cdot 2H_2O$  ( $X= W$  ou  $Mo$ ) et de nitrates ou chlorure de strontium et de plomb  $A(NO_3)_2$  ;  $A(Cl)_2$  ( $A : Pb$  ou  $Sr$ ) en présence de surfactants.

### **I.5.2. Procédé Sol-gel**

Le procédé Sol-Gel consiste à élaborer un solide en passant d'une solution appelée « Sol » à un état condensé « Gel ». L'état « Sol » est défini comme étant une dispersion d'espèces dans un solvant. Le chauffage (à de faibles températures) de ce « Sol » donne naissance au « Gel ». Ce gel est ensuite séché, puis calciné à des températures relativement basses pour obtenir l'oxyde désiré. Le procédé sol-gel développé pour la fabrication des matériaux est en deux étapes : la première étant une étape d'hydrolyse des réactifs, la seconde passant par la condensation (polymérisation) des produits hydrolysés, et aboutissant à la gélification du système.

Les précurseurs utilisés pour la préparation des tungstates ou molybdates sont en général sensibles à l'humidité comme : l'alcoxyde de tungstène, le tungstate de sodium (qui peut introduire du sodium comme impureté dans le « Sol »), les chlorures  $WCl_6$ ,  $WCl_4$  (plus stable et moins coûteux). Les tungstates ou molybdates  $AXO_4$  ( $A = Sr, Pb$  ;  $X = W$  ou  $Mo$ ) ont été obtenus par ce procédé à partir du tungstate ou molybdate de sodium hydraté  $Na_2XO_4 \cdot 2H_2O$  et de nitrates métalliques hydratés  $A(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ , mis en solution aqueuse [88-90].

### **I.5.3. Synthèse par coprécipitation**

Ce procédé de coprécipitation est la technique "voie liquide" la plus ancienne utilisée pour la préparation d'oxydes mixtes [91]. Cette méthode consiste à préparer une solution liquide homogène des différentes espèces et à provoquer leur précipitation par effets d'ions communs. Le précipité est séparé de la phase aqueuse par filtration, séché puis traité

thermiquement. Les précurseurs peuvent être sous forme de sels (Nitrates, Chlorures...etc). Le contrôle du pH est parfois obligatoire. L'étape de recuit peut se faire à des températures relativement basses, ce qui est un réel avantage par rapport à la réaction solide-solide. Elle permet généralement l'élaboration des matériaux purs désirés.

Les phases pures de  $\text{SrWO}_4$ ,  $\text{SrMoO}_4$ ,  $\text{PbWO}_4$  et  $\text{PbMoO}_4$  ont été préparées par cette méthode par plusieurs auteurs en utilisant du tungstate de sodium dihydraté  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et des nitrates métalliques hydratés  $\text{M}(\text{NO}_3)_2$ , mis en solution aqueuse [92-97].

#### **I.5.4. Méthode par réaction solide-solide**

L'élaboration par voie solide est un procédé facile à mettre en œuvre et peu coûteux. Cette méthode consiste à faire réagir à haute température un mélange pulvérulent d'oxydes et ou de carbonates ou nitrates des espèces à introduire.

Les produits de départ sont généralement des oxydes ou carbonates. Le broyage intense de ces précurseurs de départ s'effectue généralement dans un mortier d'agate. Le traitement thermique est réalisé à haute température pendant plusieurs heures. Les grains formés à haute température se présentent sous forme d'agrégats qui devront être broyés pour avoir une poudre fine.

Les tungstates ou molybdate de strontium et de plomb ont été déjà préparé en utilisant ce procédé d'élaboration. [98-100].

L'inconvénient majeur de cette méthode est l'hétérogénéité du mélange de réactifs, qui impose notamment des cycles de broyage et de traitements thermiques à haute température, ainsi que des broyages, induisant inéluctablement des croissances cristallines non désirées sans toutefois éviter totalement la présence de divers résidus de synthèse. Cependant, cette méthode reste la plus facile à mettre en œuvre car elle nécessite peu de matériel.

### **I.6. Applications**

Au cours des dernières années, les tungstates et molybdates de type scheelite ont attiré beaucoup d'intérêt en raison de leur large potentiel d'application industrielle, en particulier dans les domaines des fibres optiques, des capteurs d'humidité, des catalyseurs, des détecteurs de rayonnement, des lasers à base de semi-conducteurs, des dispositifs photoluminescents et de diverses applications micro-ondes [101-123].

## I.7. Conclusion de l'état d'art

Depuis longtemps, les tungstates et molybdates de type scheelite ont été l'objet de plusieurs recherches. Cet intérêt particulier a une raison du fait que ces matériaux présentent des propriétés très intéressantes grâce à leurs structures cristallographiques et électroniques. Dans ce chapitre, nous avons présenté un aperçu sur les propriétés de quatre de ce type des matériaux :  $\text{SrWO}_4$ ,  $\text{PbWO}_4$ ,  $\text{SrMoO}_4$  et  $\text{PbMoO}_4$ .

Les propriétés les plus étudiés dans ces matériaux sont les propriétés photoluminescentes du fait que ces matériaux présentent une luminescence intrinsèque due au transfert de charge au sein des tétraèdres  $\text{WO}_4^{2-}$ . Les caractéristiques de l'émission (intensité et énergie) de ces matériaux change d'un matériau à l'autre même s'ils possèdent une même structure. Le désordre structural au sein du matériau et plus précisément au sein des oxy-anions  $\text{WO}_4^{2-}$  peut jouer un rôle primordial dans ce changement. Plusieurs études ont été effectuées pour mieux comprendre le phénomène de la luminescence et les différents facteurs influençant ces caractéristiques. De notre part cette problématique nous amène à étudier le rôle de la substitution sur les propriétés luminescentes des matériaux à base de tungstates ou molybdates de type scheelite.

## Références bibliographiques

- [1] V. N.Kolobanov, I.A. Kamenskikh, V.V.Mikhailina, I.N. Shpinkov, D.A. Spassky, B.I. Zadneprovsky, L.I.Potkin, G. Zimmerer, J. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A **486** (2002) 496-503.
- [2] L. Y. Luke Chang, G. Margaret Scroger, P. Bert, J. Am. Ceram. Soc., **49** (1966) 385–390.
- [3] R.O. Keeling, J. ActaCrystallogr. A, **3** (1957) 209-213.
- [4] A. W. Sleight, J. Actacrystallogra. B, **28** (1972) 2899- 2902.
- [5] A.Taoufyq, V. Mauroy, F. Guinneton, B. Bakiz, S. Villain, A. Hallaoui, A. Benlhachemi, G. Nolibé, A. Lyoussi, J-R. Gavarri, Mater. Res. Bull., **70** (2015) 40-46.
- [6] A. Priya, E. Sinha, S.K. Rout, Solid State Sc., **20** (2013) 40-45.
- [7] N. Khobragade, E. Sinha, S.K. Rout, M. Kar, Ceram. Int., **39** (2013) 9627– 9635
- [8] D. Spassky, S. Omelkov, H. Mägi, V. Mikhailin, A. Vasil'ev, N. Krutyak, I. Tupitsyna, A. Dubovik, A. Yakubovskaya, A. Belsky, Opt. Mat., **10** (2014) 1660-1664.
- [9] H. Huang, L. Liu, Na Tian, Y. Zhang, J. Alloy. Comp., **637** (2015) 471-475.
- [10] T. Siritanon, A. Jiamprasertboon, N. Yong, Mat. Lett., **145** (2015) 316-320.

- [11] M. Sahu, K. Krishnan, B.K. Nagar, D. Jain, M.K. Saxena, C.G.S. Pillai, S. Dash, *J. Nucl. Mater.*, **427** (2012) 323-332.
- [12] G. S. Shakurov, E. P. Chukalina, M. N. Popova, B. Z. Malkin, A. M. Tkachuk, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16** (2014) 24727-24738.
- [13] C. J. Ballhausen and A. D. Liehr, *J. Mol. Spectrosc.*, **2** (1958) 342.
- [14] Y. C. Zhang, Yonas Abraham, N. A. W. Holzwarth, and R. T. Williams. "Electronic Structure of Pure and Defective PbWO<sub>4</sub>, CaWO<sub>4</sub>, and CdWO<sub>4</sub>", 09/01/1999-08/01/2000, , V. V. Mikhailin and A. N. Vasil'ev 2000, "Proceedings of the 5th International Conference on Inorganic Scintillators and their Applications (Moscow, August 1999)".
- [15] L.S. Cavalcante, J.C. Sczancoski, N.C. Batista, E. Longo, J.A. Varela, M.O. Orlandi, *Adv. Powder Technol.*, **24** (2013) 344–353.
- [16] L. L. Y. Chang, M. G. Scroger, B. Phillips, "Alkaline-earth tungstates : equilibrium and stability in the M-W-O systems", *J. Am. Ceram. Soc.*, **49** (1996) 385-390.
- [17] M. Sidibe, "Recherche, croissance cristalline et caractérisation de nouveaux matériaux pour micro lasers bleu et infrarouge", thèse de l'université de Paris VI (2016).
- [18] F. Jiandong, Z. Huaijin, W. Zhengping, G. Wenwei, W. Jiyang, *Front. Chem. China*, **3** (2006) 264–267.
- [19] S.K. Arora, B. Chudasama, *Cryst. Res. Technol.*, **41** (2006) 1089–1095.
- [20] T. T. Basiev, *Phys. Solid State+*, **47** (2005) 1400–1405.
- [21] M. Song, Q. Zhang, T. Liu, J. Yin, X. Guo, H. Zhang, X. Wang, *Curr. Appl. Phys.*, **9** (2009) 812–815.
- [22] S.K. Arora, B. Chudasama, *Cryst. Res. Technol.*, **41** (2006) 1089–1095.
- [23] L.S. Cavalcante, J.C. Sczancoski, V.C. Albarici, J.M.E. Matos, J.A. Varela, E. Longo, *J. Alloy. Compd.*, **526** (2012) 11–21
- [24] F-Z. Liu, J-r. Han, C-f. Man, H-c. Chen, M. HE, *Chin.Phys. Lett.*, **15** (1998) 46.
- [25] M. Kobayashi, M. Ishii, Y. Usuki, *Nucl. Instrum.Meth. A*, **406** (1998) 442–450.
- [26] K. Hara, M. Ishii, M. Kobayashi, M. Nikl, H. Takano, M. Tanaka, K. Tanji, Y. Usuki, *Nucl. Instrum. Meth. A*, **414** (1998) 325–331.
- [27] A.A. Kaminskii ,C.L. McCray, H.R. Lee, S.W. Lee, D.A. Temple, T.H. Chyba, W.D. Marsh, J.C. Barnes, A.N. Annanenkov, V.D. Legun, H.J. Eichler, G.M.A. Gad, K. Ueda, *Optics Communications*, **183** (2000) 277–287.
- [28] M. Itoh, N. Fujita, Y. Inabe, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **75** (2006) 84705.
- [29] Y. Fang, Y. Xiong, Y. Zhou, J. Chen, K. Song, Y. Fang, X. Zhen, *Solid State Sci.*, **11** (2009) 1131–1136.

- [30] A. Cai, L. Yang, G. Ren, J. Chen, T. Xi, Z. Xu, *J. Chem. Eng. Data*, **56** (2011) 2202–2204.
- [31] Y. Zhang, N. A. W. Holzwarth, R. T. Williams, *Phys. Rev. B*, **57** (1998) 12738.
- [32] Y. Abraham, N. A. W. Holzwarth, R. T. Williams, *Phys. Rev. B*, **62** (2000) 1733.
- [33] I. C. Nogueira, L. S. Cavalcante, P. F. S. Pereira, M. M. de Jesus, J. M. Rivas Mercury, N. C. Batista, M. Siu Li, E. Longo, *J. Appl. Crystallogr.*, **46** (2013) 1434–1446.
- [34] V. M. Zhukovitskii, T. M. Yanushkevich, T. F. Tel'nykh, *Zh. Neorg. Khim.*, **17** (1972) 1481–1483.
- [35] Pascal P., *Nouveau traité de chimie minérale, Tome XIV*, Masson, Paris, (1959) 553.
- [36] Z. Li, J. Wang, H. Zhang, H. Yu, Z. Pan, *J. Cryst. Growth*, **318** (2011) 679–682.
- [37] S. Yamanaka, K. Kurosaki, T. Maekawa, T. Matsuda, S. Kobayashi, M. Uno, *J. Nucl. Mater.*, **344** (2005) 61–66
- [38] W. L. Bond, *J. Appl. Phys.*, **36** (1965) 1674–1677.
- [39] J. Bi, L. Wu, Y. Zhang, Z. Li, J. Li, X. Fu, *Appl. Catal., B.*, **91** (2009) 135–143
- [40] M.R.D. Bomio, L.S. Cavalcante, M.A.P. Almeida, R.L. Tranquilin, N.C. Batista, P.S. Pizani, M. Siu Li, J. Andres, E. Longo, *Polyhedron*, **50** (2013) 532–545.
- [41] Bukhalova, G.A., Manakov, V.M., and Mal'tsev, V.T., *Phase Diagram of the PbO–MoO<sub>3</sub> System*, *Zh. Neorg. Khim.*, **16** (1971) 530–531.
- [42] D. A. Pinnow, L. G. Van Uitert, A. W. Warner, and W. A. Bonner, *Appl. Phys. Lett.*, **15** (1969) 83–86.
- [43] G. A. Coquin, D. A. Pinnow, and A. W. Warner, *J. Appl. Phys.*, **42** (1971) 2162–2168.
- [44] G. Xing, R. Liu, C. Zhao, Y. Li, Y. Wang, G. Wua, *Ceram. Int.*, **37** (2011) 2951–2956.
- [45] D. Christofilos, G.A. Kourouklis, S. Ves, *J. Phys. Chem. Solids*, **56** (1995) 1122.
- [46] D. A. Pinnow, L. G. Van Uitert, A. W. Warner, W. A. Bonner, *Appl. Phys. Letters*, **15** (1969) 83.
- [47] Y. Shimodaira, H. Kato, H. Kobayashi, A. Kudo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **80** (2007) 885.
- [48] A. Kita, *Luminescent Materials and Applications*, John Wiley & Sons, **21** (2008).
- [49] R. L. Taylor, R. N. Donadio, *Laser Focus*, (1981) 41–43.
- [50] P. Miles, *Opt. Eng.*, **15** (1976) 451–459.
- [51] M. Böhm, A. E. Borisevich, G. Yu. Drobychev, A. Hofstatter, O.V. Kondratiev, M. V. Korzhik, M. Luh, B. K. Meyer, J-P. Peigneux, A. Scharmann, *Phys. Stat. Sol. A.*, **167** (1998) 243–252.
- [52] D. E. Onopko, S. A. Titov, *Opt. Spektrosk.*, **50** (1980)

- [53] R. Kebacioglu, A. Müller, *Chemi. Phys. Lett.*, **8** (1970) 59.
- [54] M. Itoh, T. Sakurai, *Phys. Rev. B.*, **73** (2006) 235106.
- [55] M. Fujita, M. Itoh, M. Horimoto, H. Yokota, *Phys. Rev. B*, **65** (2002) 195105.
- [56] P. Lecoq, I. Dafinei, E. Auffray, *Nucl. Instrum. Methods* **365** (1995) 291–298.
- [57] M. Nikl, P. Bohacek, E. Mihokove, M. Kobayashi, M. Ishii, Y. Usuki, V. Babin, A. Stolovich, S. Zazubovich, M. Bacci, *J. Lumin.*, **87-89** (2000) 1136.
- [58] P. Bohacek, N. Senguttuvan, V. Kiisk, A. Krasnikov, M. Nikl, I. Sildos, Y. Usuki and S. Zazubovich, *Rad. Meas.*, **38** (2004) 623.
- [59] S. Burachas, S. Beloglovsky, I. Makov, Yu. Saveliev, N. Vassilieva, M. Ippolitov, V. Manko, S. Nikulin, A. Vassiliev, A. Apanasenko, G. Tamulaitis, *Funct. Mater.*, **9** (2002) 297–302.
- [60] T. Kim, D.E. Hole, P.D. Townsend, J. Woo, C. Whang, *Phys. Stat. Sol. (c)*, **2** (2005) 564–567.
- [61] V.V. Laguta, M. Nikl, S. Zazubovich, *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **55** (2008) 1275–1282.
- [62] Burachas, A. Apanasenko, B. Grinyov, V. Ryzhikov, K. Katrunov, M. Starzhinskiy, M. Ippolitov, V. Manko, G. Tamulaitis, *Int. J. Inorg. Mater.* **3** (2001) 1101–1103.
- [63] S.S. Novosad, L.V. Kostyk, S.I. Novosad, *J. Appl. Spectrosc.*, **78** (2011) 557–562.
- [64] S.G. Nedilko, A.S. Voloshinovskii, M.O. Krisjuk, Z.T. Moroz, M.V. Pashkovskiy, in : P. Dorenbos, C.W.E. van Eijk (Eds.), *Proceedings of SCINT'95 Conference*, Delft University Press (1996) 263–267.
- [65] S. Z. Shmurak, N.V. Klassen, A.F. Gurov, et al., in : P. Dorenbos, C.W.E. van Eijk (Eds.), *Proceedings of SCINT'95 Conference*, Delft University Press (1996) 253-256.
- [66] [36] N.V. Klassen, S.Z. Shmurak, B.S. Redkin, S.I. Rybchenko, V.V. Sinitzin, *Tungstate Cryst. Proceedings of international Workshop on tungstate Crystals*, Rome (1998) 35–47.
- [67] S. Zazubovich, M. Nikl, *Phys. State Solid (b)*, **247** (2010) 385–392
- [68] Dong, F. Q., Wu, Q. S., Sun, D. M., Ding, Y. P., *J. Mater. Sci.*, **43** (2008) 641–644.
- [69] Joseph, S., George, T., George, K. C., Sunny, A. T., Mathew, S., *Nanotechnology and Its Applications*, First Sharjah International Conference, (2007) 95–99.
- [70] Chen, Y., Wu, Q. S., Ding, Y. P., *NANO : Brief Rep. Rev.*, **2** (2007) 195–199.
- [71] Cui, C. H., Bi, J., Gao, D. J. J., *Crystal Growth*, **310** (2008) 4385–4389.
- [72] Orhan, E., Anicete-Santos, M., Maurera, M. A. M. A., Pontes, F. M., Paiva-Santos, C. O., Souza, A. G., Varela, J. A., Pizani, P. S., et al., *Chem. Phys.*, **312** (2005) 1–9.
- [73] Treadaway, M. J., Powell, R. C., *J. Chem. Phys.*, **61** (1974) 4003–4011.
- [74] Blasse, G., Schipper, W., *J. Phys. Stat. Sol. A*, **25** (1974) K163–168.



- [75] Groenink, J. A., Blasse, G. J., *Solid State Chem.*, **32** (1980) 9–20.
- [76] Canham, L. T., *Appl. Phys. Lett.*, **57** (1990) 1046–1048.
- [77] Lecoq, P., Dafinei, I., Auffray, E., Schneegans, M., Korzhik, M. V., Missevitch, O. V., Pavlenko, V. B., Fedorov, A. A., et al., *Nucl. Instrum. Meth. A*, **365** (1995) 291–298.
- [78] Blasse, G., *Structure Bonding*, **42** (1980) 1–41.
- [79] A. Wang, C. Wang, G. Jia, *Front. Chem. China*, **5** (2010) 61–70.
- [80] H. Fu, J. Lin, L. Zhang, Y. Zhu, *Appl. Catal. A : Gen.*, **306** (2006) 58–67.
- [81] J. C. Sczancoski, L.S. Cavalcante, M.R. Joya, J.A. Varela, P.S. Pizani, E. Longo, *Chem. Eng. J.*, **140** (2008) 632-637.
- [82] J. C. Sczancoski, M. D. R. Bomio, L. S. Cavalcante, M. R. Joya, P. S. Pizani, J. A. Varela, E. Longo, M. Siu Li, J. A. Andrés, *J. Phys. Chem. C*, **113** (2009) 5812–5822.
- [83] G. Tian, N. Sheng, X. Qiu, *Cryst. Res. Technol.*, **49** (2014) 360–365.
- [84] J. Liao, B. Qiu, H. Wen, J. Chen, W. You, *Mater. Res. Bull.*, **44** (2009) 1863–1866.
- [85] C. Yu, F. Cao, X. Li, G. Li, Y. Xie, J. C. Yu, Q. Shu, Q. Fan, J. Chen, *Chem. Eng. J.*, (2013) 86–95
- [86] C. An, K. Tang\*, G. Shen, Ch. Wang, Y. Qian, *Mat.Lett.*, **57** (2002) 565–568.
- [87] A. Martinez-de la Cruz, D. B. Hernandez-Uresti, L. M. Torres-Martínez, S. W. Lee, *Reac. Kinet. Mech. Cat.*, **107** (2012) 467–475.
- [88] L. Nadaraia, N. Jalabadze, R. Chedia, M. Antadze, and L. Khundadze, *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **57** (2009) 1370 – 1376.
- [89] P.F.S. Pereira, I.C. Nogueira, E. Longo, E.J. Nassar, I.L.V. Rosa, L.S. Cavalcante, *J. Rare Earth.*, **33** (2015) 113-128.
- [90] Q. Wei, D.Chen, *Cent. Eur. J. Phys.*, **8** (2010) 766-770.
- [91] A. Rousset, *Actualité chimique*, **4** (2000) 27-34.
- [92] H. Farsi, Z. Barzgari, *Int. J. Nanosci.*, **13** (2014) 1450013 (9 pages).
- [93] J. C. Sczancoski, L. S. Cavalcante, M. R. Joya, J.W.M. Espinosa, P.S. Pizani, J. A. Varela, E. Longo, *J. Colloid Interface Sci.*, **330** (2009) 227-236.
- [94] P. Hua-Feng, L. Zhi-Jie, X. Xia, Z. Chun-Lai, F. Yong-Qing, Z. Xiao-Tao, *Chin. Phys. B* **20** (2011) 116104.
- [95] D. Chen, K. Tang, F. Li, H. Zheng, *Cryst. Growth Des.*, **6** (2006) 247.
- [96] T. Thongtem, S. Kungwankunakorn, B. Kuntalue, A. Phuruangrat, S. Thongtem, *J. Alloys Compd.*, **506** (2010) 475–481.
- [97] G. Kianpour, M. Salavati-Niasari, H. Emadi, *Superlattices Microstruct.*, **58** (2013), pp. 120–129.

- [98] H.C. Zeng, J. Mater. Res., **11** (1996) 703–715
- [99] F. Jiandong, Z. Huaijin, W. Zhengping, G. Wenwei, W. Jiyang, Front. Chem. China, **3** (2006) 264–267.
- [100] Z. Qi, C. Shi, D. Zhou, H. Tang, T. Liu, T. Hu, Physica B, **307** (2001) 45–50.
- [101] Y. Zhang, F. Yang, J. Yang, Y. Tang, P. Yuan. Solid State Commun., **133** (2005) 759-763.
- [102] P. Jena, S. K. Gupta, V. Natarajan, O. Padmaraj, N. Satyanarayana, M. Venkateswarlu, Mater. Res. Bull., **64** (2015) 223-232.
- [103] M. Anicete-Santos, E. Orhan, M.A.M.A. de Maurera, L. G. P. Simões, A. G. Souza, P. S. Pizani, E. R. Leite, J. A. Varela, J. Andrés, A. Beltrán, E. Longo, Phys. Rev. B : Condens. Matter, **75** (2007) 165105-1 -165105-11.
- [104] J. H. Ryu, J.-W. Yoon, K.B. Shim, Solid State Commun., **133** (2005) 657-661.
- [105] A. Kaddouri, E. Tempesti, C. Mazzocchia, Mater. Res. Bull., **39** (2004) 695–706.
- [106] J. H. Ryu, J.-W. Yoon, C.S. Lim, W.-C. Oh, K.B. Shim, J. Alloys Compd., **390** (2005) 245–249.
- [107] A. P. A. Marques, D. M. A. de Melo, C.A. Paskocimas, P.S. Pizani, M.R. Joya, E.R. Leite, E. Longo, J. Solid State Chem., **179** (2006) 671-678.
- [108] J. Kubo, W. Ueda, Mater. Res. Bull., **44** (2009) 906-912.
- [109] H. Fu, J. Lin, L. Zhang, Y. Zhu, Appl. Catal., A : Gen., **306** (2006) 58-67.
- [110] A. M. E. S. Raj, C. Mallika, O. M. Sreedharan, K.S. Nagaraja, Mater. Lett., **53** (2002) 316-320.
- [111] R. Sundaram, K.S. Nagaraja, Mater. Res. Bull., **39** (2004) 581-590.
- [112] R. C. Pullar, S. Farrah, N.M. Alford, J. Eur. Ceram. Soc., **27** (2007) 1059-1063.
- [113] G. Zhang, R. Jia, Q. Wu, Mater. Sci. Eng., B, **128** (2006) 254-259.
- [114] T. Thongtem, S. Kungwankunakorn, B. Kuntalue, A. Phuruangrat, S. Thongtem, J. Alloys Compd., **506** (2010) 475-481.
- [115] Z. Shahri, M. Bazarganipour, M. Salavati-Niasari, Superlattices Microstruct., **63** (2013) 258-266.
- [116] S. W. Park, B. K. Moon, J. H. Jeong, J. S. Bae, J. H. Kim, Mater. Res. Bull., **70** (2015) 403-411.
- [117] T. Gholami, M. Salavati-Niasari, M. Bazarganipour, E. Noori, Superlattices Microstruct., **61** (2013) 33-41.
- [118] P. Du, J. S. Yu, Mater. Res. Bull., **70** (2015) 553-558.

- [119] M. Salavati-Niasari, B. Shoshtari-Yeganeh, M. Bazarganipour, Superlattices Microstruct., **58** (2013) 20-30.
- [120] E. Noori, M. Salavati-Niasari, M. Bazarganipour, T. Gholami, J. Cluster Sci., **24** (2013) 1171-1180.
- [121] J. Bi, C.-H. Cui, X. Lai, F. Shi, D.-J. Gao, Mater. Res. Bull., **43** (2008) 743–747.
- [122] M. Sletnes, J. C. Valmalette, T. Grande, M-A. Einarsrud, J. Solid State Chem., **233** (2016) 30-36.
- [123] M. Sletnes, M. Lindgren, J. C. Valmalette, N. P. Wagner, T. Grande, M-A.Einarsrud, J. Solid State Chem., **237** (2016) 72-80.





## **CHAPITRE II : TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION**

**Ce chapitre rassemble les techniques de caractérisation structurales, microstructurales, spectroscopiques utilisées dans cette étude : diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB), diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD), microscopie électronique en transmission (MET), spectroscopies Raman et Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).**

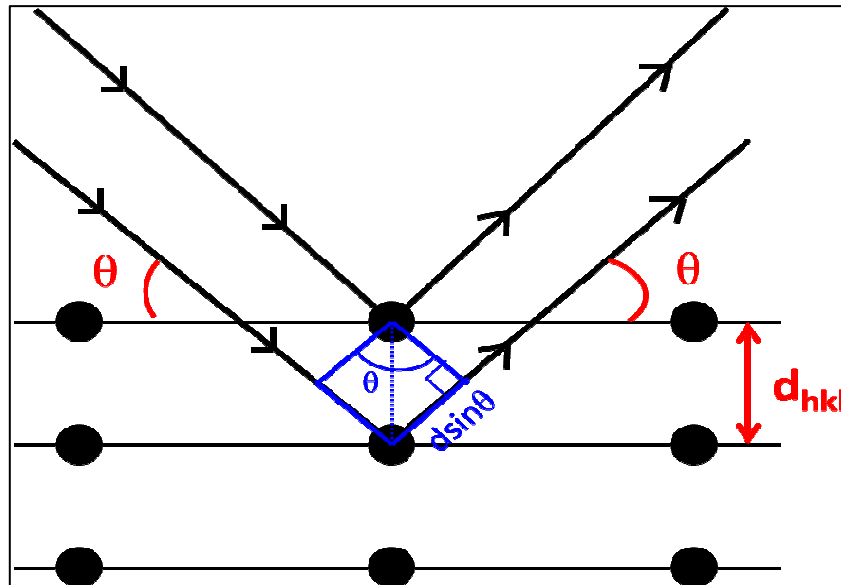
## II.1. Diffraction des rayons X

### II.1.1. Identification de phases cristallines

La diffraction des rayons X est la méthode la plus couramment utilisée pour identifier un composé cristallisé. Le réseau du cristal est un arrangement régulier en trois dimensions des atomes dans l'espace. Cet arrangement implique l'existence de plans réticulaires, séparés par des distances  $d$  caractéristiques du matériau. Lorsqu'un matériau polycristallin est soumis à un rayonnement monochromatique X (**figure II.1**), ce rayonnement est diffracté par les plans réticulaires du matériau. La loi de Bragg permet de relier l'angle  $2\theta$  d'un pic de diffraction, à la distance  $d_{hkl}$  correspondant à des indices de Miller  $(h,k,l)$ , pour une longueur d'onde  $\lambda$  du rayonnement incident (**Eq. II.1**) :

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (\text{II.1})$$

Dans cette expression classique,  $2\theta$  désigne l'angle entre rayonnement incident et rayonnement diffracté,  $n$  est l'ordre de diffraction.

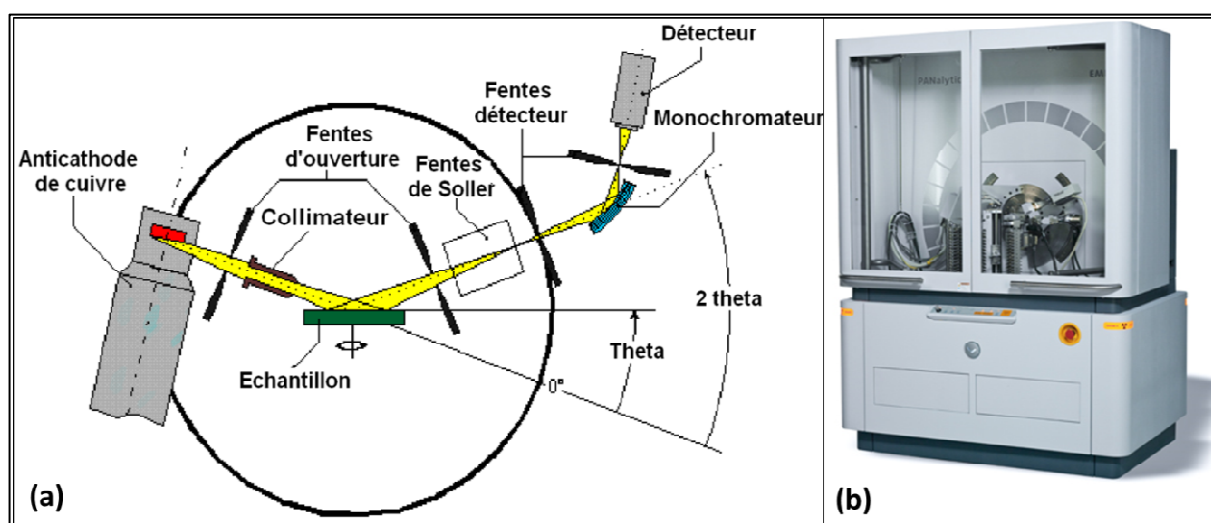


**Figure II.1** : Schéma représentant la différence de chemin optique parcouru par deux ondes de même longueur d'onde,  $\lambda$ . La loi de Bragg indique la relation nécessaire entre la distance interréticulaire  $d$ , l'angle entre le faisceau incident et le plan atomique diffuseur  $\theta$  et la longueur d'onde afin d'avoir des interférences constructives.

Dans le cas de diagrammes de diffraction sur poudres, l'échantillon est placé aplanié ou compactée dans une cavité d'un porte échantillon spécifique. La configuration traditionnelle  $\theta$ - $2\theta$  consiste à disposer la face plane à irradier avec un angle  $\theta$  par rapport au faisceau incident et à placer le détecteur de telle sorte que le rayonnement diffracté, émis de

l'échantillon, fasse un angle  $2\theta$  avec le faisceau incident (**Figure II.2.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. Les rayonnements diffractés donnent un diffractogramme qui constitue une empreinte caractéristique de la structure des substances cristallines analysées.

Le dispositif que nous avons utilisé pour caractériser nos échantillons est un diffractomètre EMPYREAN de la Société PANALYTICAL (**Figure II.2.b**), équipé d'une anticathode de cuivre bombardée par des électrons accélérés sous une tension nominale de 45 kV, le courant nominal étant de 35 mA. Ce faisceau électronique interagissant avec la matière génère des radiations caractéristiques du cuivre, 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, ainsi qu'un rayonnement continu dit de freinage. Le diffractomètre est équipé d'un détecteur Pixcel-1D. Ce dernier est muni d'un filtre de Nickel permettant d'éliminer les radiations  $K\beta$  du cuivre. Des fentes de Soller d'anti-diffusion permettent d'éliminer les rayonnements parasites issus de la source et de l'échantillon.



**Fig.II.2 :** (a) Schéma d'un diffractomètre de rayons X [2] ;  
 (b) Diffractomètre EMPYREAN (IM2NP, Université de Toulon)

Les diagrammes de diffraction sont enregistrés en mode continu dans un domaine angulaire en  $2\theta$  variant de  $5^\circ$  à  $120^\circ$  avec un pas de  $0,00164^\circ$  et une vitesse angulaire de  $0,002^\circ \cdot s^{-1}$ .

### II.1.2. Affinement structural et méthode de Rietveld

La diffraction de rayons X permet de déterminer les positions atomiques au travers de l'exploitation des intensités diffractées. Cette exploitation passe par la connaissance préalable des symétries, des facteurs de structure  $F_{hkl}$  et de divers paramètres jouant un rôle dans les profils de diffraction. Rappelons à ce stade que l'intensité diffractée dans le cas de diffraction sur poudre correspond à l'expression générale :

$$I_{hkl} = A(\theta) \cdot m_{hkl} \cdot (F_{hkl})^2 \cdot DW \quad \text{(II.2)}$$

où  $A(\theta)$  est un terme dépendant de la technique utilisée,  $m_{hkl}$  est le facteur de multiplicité pour la diffraction sur poudre et  $F_{hkl}$  facteur de structure dépendant des symétries cristallines et des positions des atomes au sein de la maille. Il faut aussi prendre en compte un terme dépendant des vibrations thermiques ou des distorsions statiques moyennes  $DW$  variant avec l'angle  $\theta$ .

La "méthode Rietveld" d'affinement de structures cristallographiques a été développée par *Rietveld* [3-4] afin d'extraire le maximum d'informations structurales à partir d'un profil de diffraction. Cette méthode consiste à simuler un diffractogramme théorique à partir d'un modèle structural permettant de se rapprocher au mieux du diffractogramme expérimental [5-6].

Le logiciel utilisé pour la simulation dans notre étude est le programme Fullprof [7]. Cette simulation repose sur la minimisation par la méthode des moindres carrés, de la fonction suivante :

$$M = \sum w_i (y_{obs} - y_{cal})^2 \quad \text{(II.3)}$$

où :

- $w_i$  : poids assignés à l'intensité de chaque point de mesure avec  $w_i = 1/\sigma_i^2$  ( $\sigma_i$  étant la variance assignée à l'observation  $y_{obs}$ )
- $y_{obs}$  : intensité observée pour l'angle  $2\theta_i$
- $y_{cal}$  : intensité calculée pour l'angle  $2\theta_i$

Le calcul de l'intensité en chaque point  $i$  de position  $2\theta$  sur le diffractogramme fait intervenir le fond continu ainsi que la somme des contributions des réflexions de Bragg pour toutes les phases présentes. Dans le cas d'une phase unique :

$$y_{ical}(2\theta) = y_{bi}(2\theta) + s \sum_k L_k F_k^2 \Omega_{ik}(2\theta_i - 2\theta_k) A_k P_k \quad \text{(II.4)}$$

- $y_{bi}$  : intensité du fond continu



- S : facteur d'échelle
- $L_K$  : facteur de Lorentz-polarisation
- $F_K$  : facteur de structure
- $\Omega_{iK}$  : fonction de profil
- $A_K$  : fonction d'asymétrie
- $P_K$  : fonction traduisant l'effet d'orientation préférentielle.

L'intensité du fond continu ( $y_{bi}$ ) est estimée par interpolation entre les points sélectionnés.

La fonction de forme normalisée  $\Omega_{iK}$  modélise la répartition de l'intensité autour du pic « K » à la position  $\theta_K$ . La fonction de profil la plus utilisée à ce jour dans le cas de diffraction des rayons X sur poudre est la fonction Pseudo-Voigt, combinaison linéaire d'une Gaussienne et d'une Lorentzienne :

$$\theta_{iK}(2\theta) = \eta L(2\theta, H) + (1 - \eta) G(2\theta, H) \quad (\text{II.5}) \quad \text{Où :}$$

$$L(2\theta, H) = \frac{2}{\pi H_K} \left[ 1 + 4 \left( \frac{2\theta - 2\theta_K}{H_K} \right)^2 \right]^{-1} \quad (\text{II.6})$$

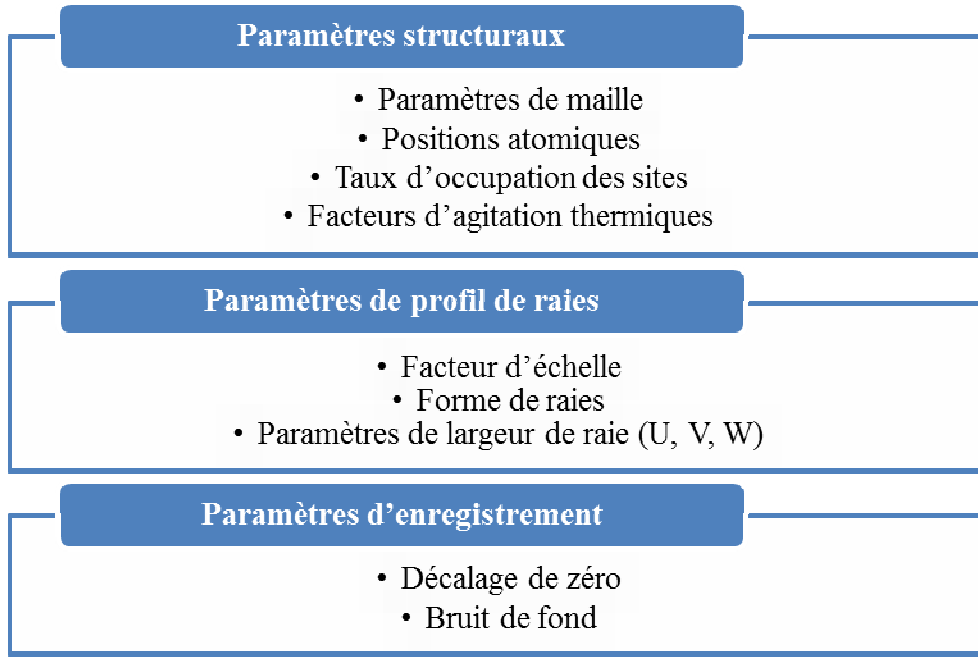
$$G(2\theta, H) = \frac{2}{H_K} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp \left[ -4 \ln 2 \left( \frac{2\theta - 2\theta_K}{H_K} \right)^2 \right] \quad (\text{II.7})$$

Cette fonction simule la fonction Voigt normalisée, qui résulte du produit de convolution d'une Lorentzienne et d'une Gaussienne et dont le traitement algorithmique est trop complexe.

La largeur à mi-hauteur  $H_K$  (**F.W.H.M**) dépend de l'angle de diffraction  $2\theta$  et également, de la forme ou la taille des cristallites. Une expression analytique empirique couramment utilisée est fournie par la loi de Cagliotti, Paleotti et Ricci [8], elle conduit à l'affinement de trois paramètres U, V et W :

$$H_K^2 = U \tan^2 2\theta + V \tan 2\theta + W \quad (\text{II.8})$$

La minimisation de la fonction conduit ainsi à l'affinement des paramètres regroupés dans la Figure II.3.



**Figure II.3.** Paramètres ajustés au cours d'un affinement par la méthode de Rietveld.

- **Les facteurs d'accord**

Après chaque cycle d'affinement, plusieurs facteurs sont calculés afin d'estimer l'accord entre les points expérimentaux et les points calculés à partir du modèle théorique. Les facteurs les plus utilisés sont :

- Le résidu de profil 
$$R_p = 100 \times \frac{\sum_i |y_{iobs} - y_{ical}|}{\sum_i y_{iobs}} \quad (\text{II.9})$$

- Le résidu pondéré du profil 
$$R_{wp} = 100 \times \sqrt{\frac{M}{\sum_i y_{iobs}^2}} = 100 \times \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{iobs} - y_{ical})^2}{\sum_i w_i y_{iobs}^2}} \quad (\text{II.10})$$

- Le résidu de Bragg 
$$R_{Bragg} = 100 \times \frac{\sum_i |I_{iobs} - I_{ical}|}{\sum_i I_{iobs}} \quad (\text{II.11})$$

$I_{iobs}$  est l'intensité intégrée observée pour chaque réflexion  $i$ .

Ce résidu permet de comparer les résultats obtenus à ceux issus de la méthode traditionnelle d'intensité intégrée. Ce facteur est probablement le meilleur critère pour juger la qualité de l'affinement.

- Le résidu attendu 
$$R_{exp} = 100 \times \sqrt{\frac{N+P+C}{\sum_i w_i y_{iobs}^2}} \quad (\text{II.12})$$

$N$  est le nombre de points expérimentaux,  $P$  le nombre de paramètres affinés et  $C$  le nombre de contraintes. La valeur  $N+P+C$  représente ainsi le nombre de degrés de liberté et ce résidu dépend donc essentiellement de la statistique de comptage.

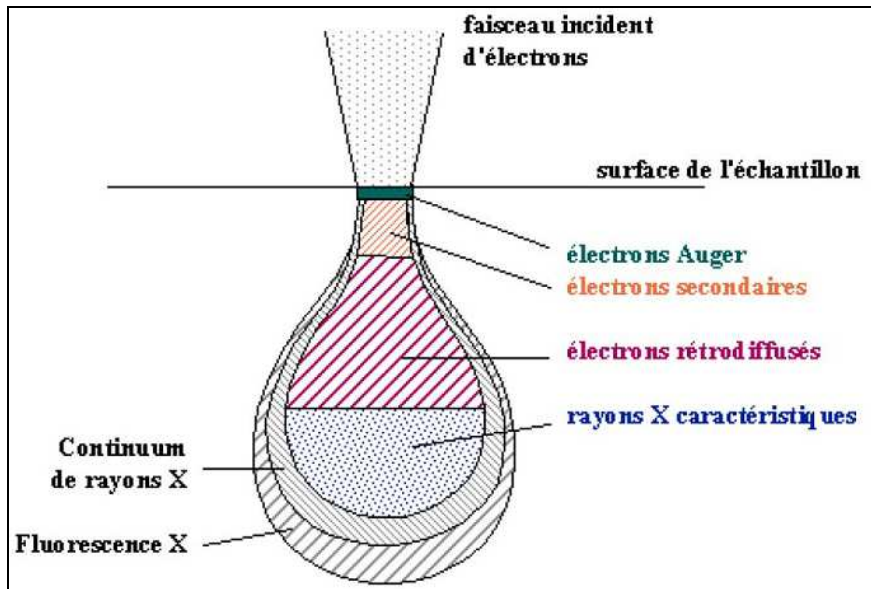
On utilise également le facteur de structure  $R_F$  :

$$R_F = \frac{\sum_N |I_{iobs}^{1/2} - I_{ical}^{1/2}|}{\sum_N I_{iobs}^{1/2}} \quad (\text{II.13})$$

## II.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) (scanning electron microscopy - SEM) est une technique d'observation de la matière utilisant un faisceau d'électrons après avoir mis l'échantillon sous vide.

Le principe de cette technique est basé sur l'interaction d'un faisceau d'électrons avec la surface de l'échantillon à analyser. Les électrons sont produits à l'aide d'un filament de tungstène, puis focalisée sur l'échantillon par des bobines magnétiques. Lorsque le faisceau pénètre dans l'échantillon, il diffuse plus ou moins profondément selon la nature des éléments (numéro atomique) qui le composent, et la tension d'accélération du faisceau (énergie du faisceau). Ces interactions entre les électrons primaires et la matière vont donner lieu à l'émission d'électrons d'énergie variable ou à l'émission de rayonnement électromagnétique. Comme ces interactions se produisent à des profondeurs distinctes dans la poire de diffusion (**Figure II.4**), les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour effectuer des analyses physico-chimiques ou pour former des images.



**Figure II.4** : Interaction entre un faisceau d'électrons et la matière [9]

Les images sont obtenues par la collecte des électrons secondaires par un détecteur composé d'un scintillateur couplé à un photomultiplicateur (**Figure II.5**). Les autres

interactions sont également exploitables pour extraire d'autres caractéristiques du matériau telles que : la topographie et /ou la composition chimique de la surface.

Dans ce travail, nous avons utilisé l'appareil SUPRA 40 VP COLONNE GEMINI ZEISS, couplé à un analyseur de type (Oxford instruments X-Max 20 mm<sup>2</sup>) de type EDXS (Energy Dispersive X-Rays Spectroscopy) qui permet de déterminer la composition élémentaire quantitative locale d'un échantillon. Les observations sont réalisées sous des tensions allant de 10 à 25 kV, selon le type d'observation et la nature de l'échantillon. Généralement l'interaction électron-matière conduit à des effets d'accumulation de charges à la surface ; ces charges sont évacuées vers la masse dans le cas d'un échantillon conducteur ; par contre dans le cas d'un isolant leur accumulation déforme le faisceau d'électrons et modifie son énergie effective, c'est pour cela qu'il faut donc déposer une couche-mince de métallisation à la surface de l'échantillon (or, or-palladium, carbone).

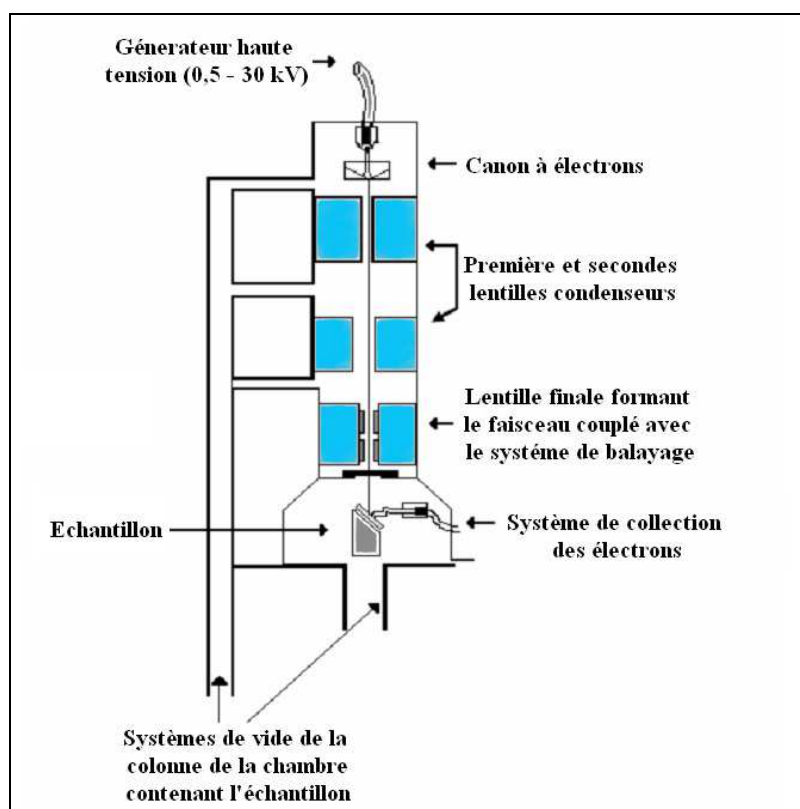


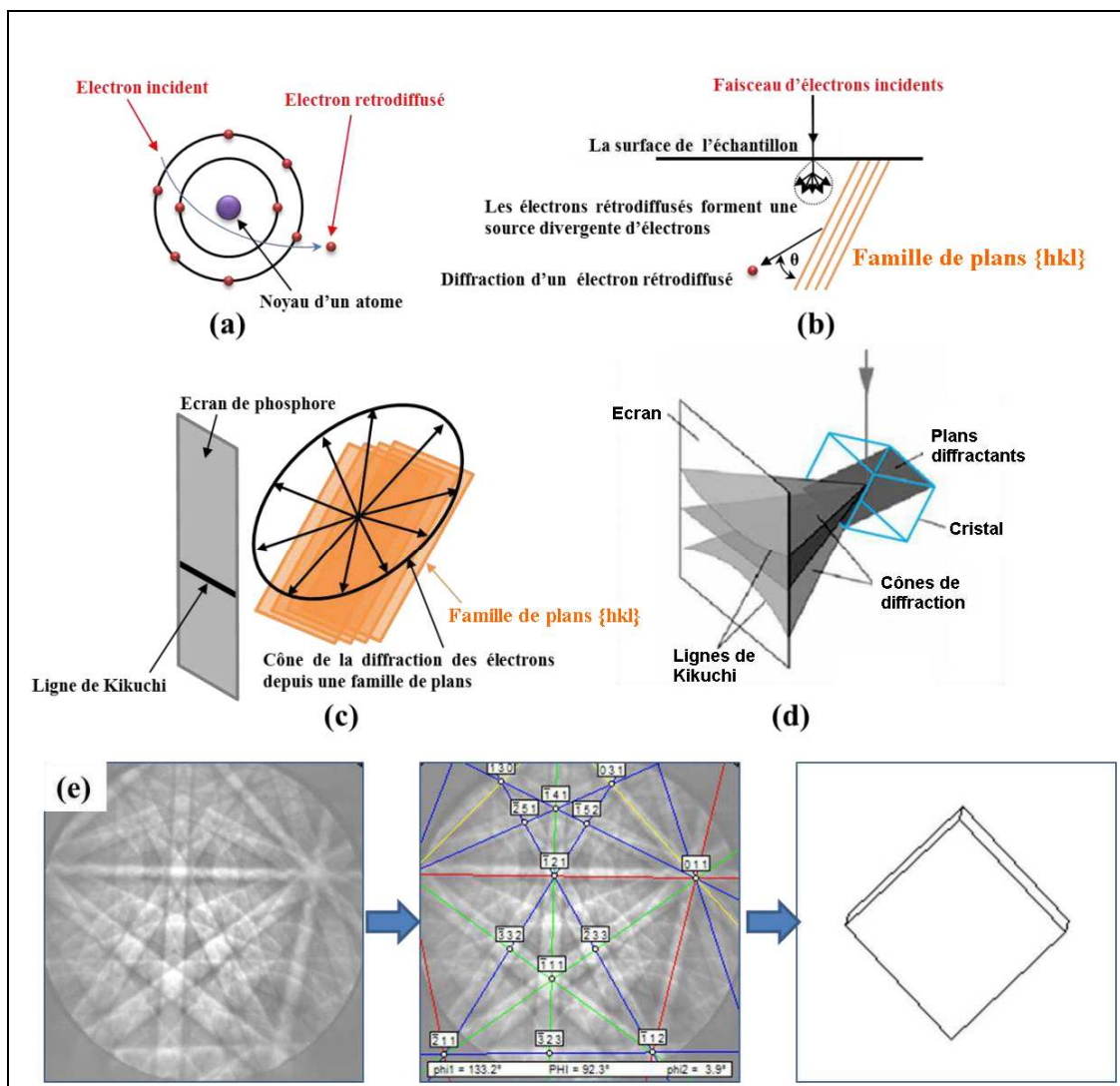
Figure II.5 : Schéma simplifié du dispositif de MEB.

### II.3. Diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD)

L'EBSD (Electron Back Scattering Diffraction ou diffraction des électrons Rétrodiffusés) est une technique d'analyse mise en œuvre au sein d'un microscope

électronique à balayage (MEB). Elle permet de déterminer l'orientation cristallographique de la matière en surface (profondeur d'interaction de 20 à 30 nm) sur des échantillons massifs [10, 11].

Lors d'une mesure par EBSD, le faisceau d'électrons est focalisé sur une zone de l'échantillon, les électrons incidents sont ainsi diffusés et ralentis au sein du matériau. Une fraction de ces électrons est rétrodiffusée et diffracte selon la loi de Bragg sur des familles de plans cristallins  $\{hkl\}$  (**figure II. 6a-b**).



**Figure II.6 :** Principe de l'EBSD : (a) production des électrons rétrodiffusés, (b) formation de la source ponctuelle divergente d'électrons, (c) formation de la ligne de Kikuchi, (d) formation de la bande de Kikuchi et (e) Détermination de l'orientation d'un cristal à partir du digramme de Kikuchi [12].

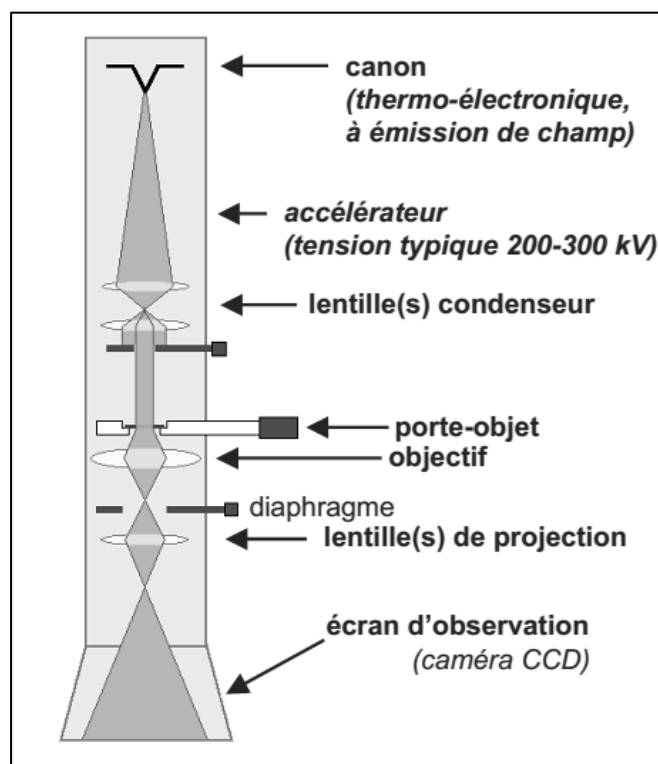
Les électrons diffractés forment des cônes de diffraction (**figure II.6c**) ; chaque famille de plans forment deux cônes de diffraction symétriques séparés d'un angle  $2\theta$ .

L'intersection de ces lignes avec un écran plan donne des hyperboles. En pratique et en raison de la taille de l'écran et des cônes de diffraction, on observe des lignes parallèles, appelées lignes de Kikuchi (**figure II.6d**). Les angles entre ces lignes ainsi que leurs largeurs sont caractéristiques d'une structure cristalline donnée. En connaissant la structure cristalline du matériau étudié, la mesure des angles entre les bandes permet de remonter à l'orientation de la zone cristallographique analysée. Les systèmes d'indexation automatique des figures de diffraction permettent d'obtenir des cartographies décrivant les orientations cristallographiques sur de larges zones (**figure II.6e**).

Le microscope électronique à balayage utilisé pour réaliser ces manipulations est un ZEISS Gemini 500 équipé d'un système d'analyse EBSD.

#### II.4. Microscopie électronique en transmission (MET)

Le mode de fonctionnement de la microscopie électronique en transmission est le même que celui de la microscopie électronique à balayage. Dans le cas d'un microscope à balayage (MEB), l'image de la surface du matériau est obtenue par la collecte d'électrons secondaires ou rétrodiffusés. Le microscope en transmission (MET) exige des échantillons suffisamment minces pour être transparents aux électrons.

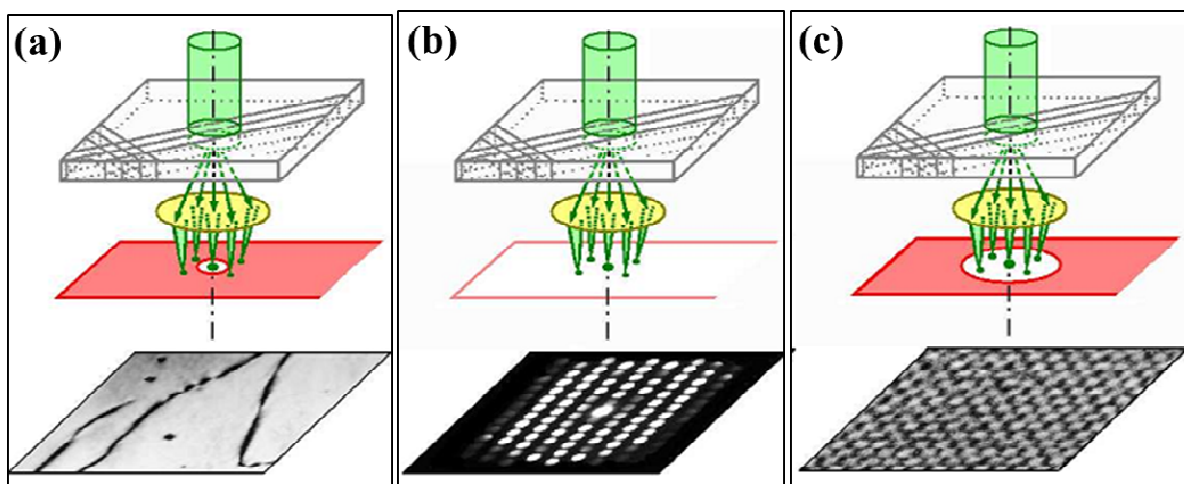


**Figure II.7** : Schéma simplifié du microscope électronique à transmission [13]

Dans ce travail, nous avons fait appel à plusieurs techniques basées sur la microscopie électronique en transmission (MET), telles que l'imagerie classique, la diffraction électronique en mode aire sélectionnée (Selected Area Electron Diffraction, SAED) et l'imagerie à haute résolution. Ces techniques ont permis d'effectuer des analyses cristallographiques et chimiques des échantillons.

#### II.4.1. Mode imagerie classique

Un diaphragme objectif est placé dans le plan focal image de manière à sélectionner uniquement le faisceau transmis et à arrêter les faisceaux diffractés. Ce sont donc uniquement les électrons non-diffractés qui forment l'image sur l'écran **Figure II.8a**. Les zones de l'échantillon qui diffractent fortement le faisceau incident, apparaissent plus sombres. En l'absence d'échantillon, 100 % du faisceau incident est transmis et l'image apparaît claire, d'où le nom champ clair (Bright Field ou BF).



**Figure II.8** : Différents modes du MET : (a) Imagerie classique, (b) Diffraction et (c) Haute résolution (HR-MET) [13].

#### II.4.2. Mode de diffraction électronique en mode aire sélectionnée

La SAED est basée sur la diffraction électronique en faisceau parallèle. Cette technique permet de sélectionner une zone de l'échantillon à l'aide d'un diaphragme de sélection d'aire. Il est donc possible d'effectuer des diffractions dans différentes zones de l'échantillon. Les faisceaux diffractés observés ne proviennent plus que de la zone sélectionnée et apparaissent sur le cliché de diffraction sous forme de réflexions ponctuelles **Figure II.8b**.

Le diagramme de diffraction, aussi appelé cliché de diffraction, est l'intersection de la sphère d'Ewald et des points formés par les interférences constructives (donc par les plans en position de Bragg). La sphère d'Ewald est centrée sur le point d'incidence du faisceau sur le cristal et son rayon est  $1/\lambda$ .

Le cliché de diffraction est donc dépendant de la structure cristalline et des distances inter-réticulaires des plans du cristal. Il est donc possible d'identifier les structures présentes par comparaison entre le cliché obtenu et la simulation de clichés de diffraction d'un matériau. Cela nécessite bien entendu de connaître les différents éléments présents dans l'échantillon analysé. Les clichés simulés sont obtenus à l'aide du logiciel JEMS (Java Electron Microscopy Software) développé par Pierre Stadelman [14]. Les clichés expérimentaux ont aussi été comparés à des clichés théoriques simulés à l'aide du logiciel JEMS .

Dans le cas particulier de la SAED, un diaphragme situé dans le plan image de la lentille objectif permet de sélectionner la zone de l'échantillon qui diffracte.

#### **II.4.3. Mode imagerie à haute résolution**

La technique de diffraction électronique permet d'analyser les périodicités présentes sur l'ensemble de l'aire sélectionnée sur l'échantillon. Si on place un diaphragme (diaphragme de contraste) suffisamment large pour laisser passer la tache centrale ainsi que les réflexions diffractées les plus proches (bright field), on recueille sur l'écran d'observation une image obtenue par interférences entre tous ces faisceaux. L'image lorsqu'elle est suffisamment agrandie présente toutes les propriétés de périodicité et de symétrie cristallines correspondant au cliché de diffraction sélectionné **Figure II.8c**. Elle est constituée d'alignement de points noirs et blancs qui représentent la projection de la densité de potentiel des atomes de la structure. En faisant varier la focalisation de la lentille objective, on fait varier le contraste de l'image de façon à obtenir une série d'images d'un même plan avec différents contrastes. Il existe une valeur pour laquelle les conditions de défocalisation sont optimales : la valeur de Scherzer. Cette valeur correspond à un contraste tel que les contrastes noirs et blancs correspondent respectivement à des atomes de forte et faible densité. Mais pour une interprétation plus quantitative, il est nécessaire d'effectuer des simulations tenant compte de tous les paramètres correspondant à l'épaisseur et l'orientation de l'échantillon, l'alignement, la focalisation et l'aberration des lentilles (Cs). Les images sont obtenues à



partir d'un modèle structural à l'aide du logiciel JEMS et comparées aux images expérimentales.

#### **II.4.4. Outils techniques et appareillage**

Les études de la diffraction électronique et les images à haute résolutions ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique en transmission CM20/ST de type FEI-Tecnai opérant sous 200 kV avec un pouvoir de résolution de 0,25 nm, et muni d'un canon à électrons à pointe de LaB<sub>6</sub> (hexaborure de lanthane), et un autre microscope de type FEG Titan 80-300 opérant sous 200 kV avec correction de l'aberration de sphéricité avec un pouvoir de résolution de 0,1 nm. Ce microscope est également muni d'un canon à électrons à pointe de LaB<sub>6</sub>.

L'enregistrement et le traitement des données (clichés de diffraction et images), issues des analyses de microscopie électronique en transmission, ont été réalisés avec le logiciel Digital Micrograph de la société GATAN version 3.6.5. Les résultats expérimentaux sont aussi comparés à des simulations réalisées à l'aide du logiciel JEMS. Un traitement des images de haute résolution est fait par le logiciel CRISP développé par Hovmöller [15].

### **II.5. Spectroscopie d'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)**

La spectroscopie IRTF est une technique d'analyse par absorption de rayonnements, permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans un échantillon et d'en caractériser les groupements moléculaires afin d'obtenir de nombreuses informations sur la conformation et les éventuelles interactions.

#### **II.5.1. Principe de l'IRTF**

Le principe de la spectroscopie infrarouge repose sur l'interaction entre des ondes lumineuses et les vibrations des atomes des molécules. Lorsqu'un spectre polychromatique interagit avec un solide ou avec des molécules, on observe une absorption à certaines fréquences propres au solide ou à la molécule. Cette absorption traduite sous forme des bandes, correspond à des fréquences de vibrations (ou « mode de vibration »). Chaque mode de vibration est caractérisé par une énergie particulière.

Les spectres vibrationnels proviennent de l'absorption de radiations électromagnétiques par les liaisons moléculaires. L'intensité de l'absorption, A, ou absorbance, dépend de l'interaction entre le vecteur électrique de la lumière incidente et le

moment dipolaire de la liaison chimique impliquée et est reliée au coefficient d'absorptivité molaire par la loi de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon d l \quad (\text{II.14})$$

Où  $l$  est la longueur de la cellule,  $\epsilon$  est le coefficient d'absorptivité molaire (ou coefficient d'extinction) et  $d$  est la densité du solide. Plusieurs facteurs, compris dans ce coefficient font varier cette interaction. Les plus importants sont la polarité de la liaison, l'indice de réfraction du milieu, le nombre de molécules rencontrées par le rayonnement incident ainsi que l'angle entre le vecteur électrique et le moment dipolaire.

### **II.5.2. Appareillage**

Les pastilles à analyser sont préparées en mélangeant et broyant 0,5 à 2 mg de notre échantillon avec 100 mg de KBr dans un mortier en Agathe. A partir de ces poudres, on prépare des pastilles de diamètre  $12,3 \pm 0,1$  mm.

Le dispositif utilisé pour analyser ces pastilles est un spectromètre à transformée de Fourier IRTF de type Bruker-Tensor 27. Les spectres IR peuvent être enregistrés soit en transmittance ( $Tr$ ) soit en absorbance ( $Ab$ ) avec une résolution de  $8 \text{ cm}^{-1}$  dans un domaine de nombre d'onde de  $4000 \text{ cm}^{-1}$  à  $400 \text{ cm}^{-1}$ .

## **II.6. Spectroscopie RAMAN**

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse non destructive qui peut fournir des informations de natures différentes. Elle permet d'observer des modes vibrationnels caractéristiques des structures moléculaires, et donc d'identifier des phases ou des composés chimiques.

Il s'agit d'une spectroscopie donnant accès, comme la spectroscopie IR, à l'énergie des transitions entre les niveaux vibrationnels de la molécule.

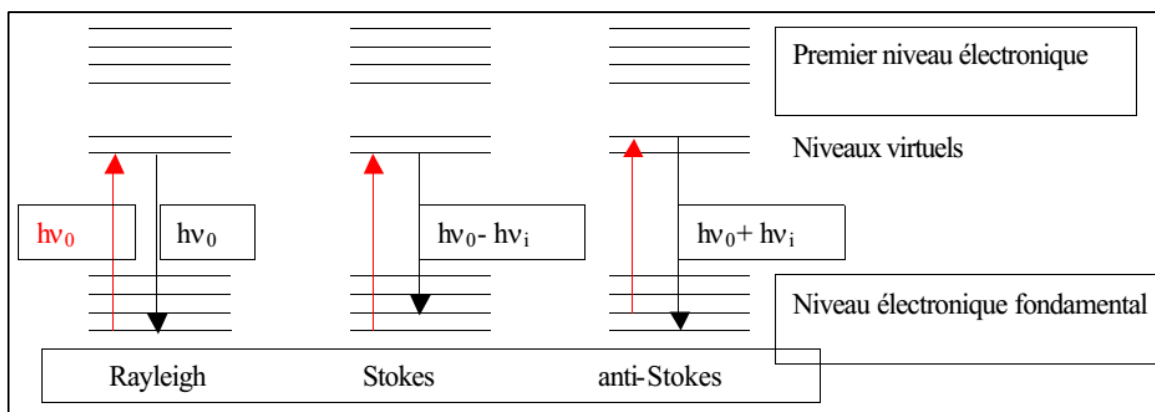
Le phénomène qui entre en jeu dans le cas de la spectrométrie Raman est un phénomène de diffusion lié à la variation de la polarisabilité de la molécule au cours de la transition vibrationnelle.

L'échantillon est soumis à une irradiation monochromatique de forte énergie (produite par un laser)  $h\nu_0$  qui entraîne le passage du système à un niveau de plus grande énergie. Le retour au niveau électronique fondamental s'effectue ensuite soit sur le niveau vibrationnel initial (la raie correspondante est la raie de diffusion élastique Rayleigh  $\nu_0$ ), soit sur un autre niveau vibrationnel, d'énergie différente (les raies correspondantes sont respectivement les

raies de diffusion inélastiques Stokes ( $\nu_0-\nu_i$ ) et anti-Stokes ( $\nu_0+\nu_i$ ) ;  $\nu_i$  correspond aux fréquences des transitions vibrationnelles de la molécule et constitue l'effet Raman) [16, 17].

Dans une approche classique, ce phénomène de diffusion inélastique (diffusion Raman) s'explique par la création d'un dipôle induit qui oscille à une fréquence différente de celle de la lumière incidente.

La **Figure II.9** ci-dessous illustre les deux mécanismes de diffusion Raman pour deux niveaux d'énergie séparés par une énergie  $h\nu$ .



**Figure II.9** : Diagramme de relaxation de l'énergie photonique : diffusion Rayleigh et Raman.

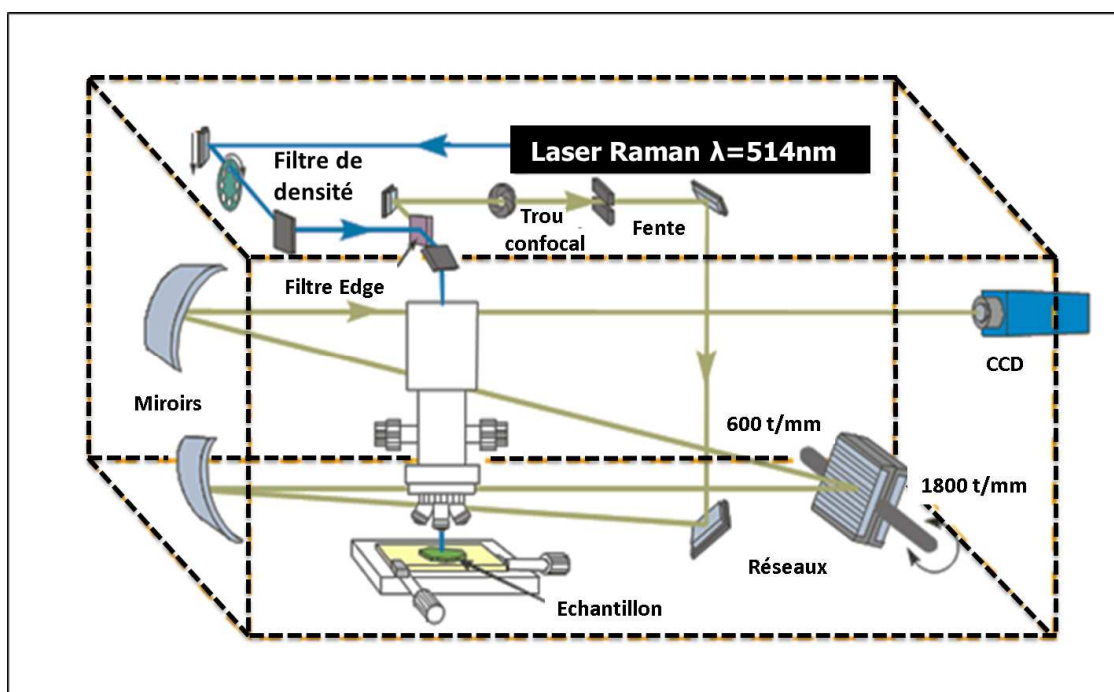
Si la fréquence  $\nu_0-\nu_i$  du photon diffusé est inférieure à celle du photon incident ( $\nu_0$ ), il y a gain d'énergie vibrationnelle pour la molécule (et perte d'énergie pour le photon) : on parle de raie Stokes. Dans le cas contraire si le photon incident est diffusé à une fréquence  $\nu_0+\nu_i$ , il y a perte d'énergie vibrationnelle pour la molécule (et gain d'énergie pour le photon) : on parle de raie anti-Stokes [18].

L'intensité de la diffusion anti-Stokes décroît rapidement lorsque  $\nu$  augmente car la population du niveau excité diminue conformément à la loi de Boltzmann. C'est pourquoi en diffusion Raman on ne considérera que les raies Stokes, plus intenses.

Les spectres Raman présentent l'intensité Raman diffusée en fonction de la différence de fréquence entre photon incident et photon diffusé. Cette différence est nulle dans le cas de la diffusion de Rayleigh et positive si on considère les raies Stokes. Généralement cette différence de fréquence entre photon incident et photon diffusé est convertie en nombre d'onde.

Dans ce travail, l'enregistrement des spectres Raman est obtenu à l'aide d'un spectromètre Horiba JobinYvon modèle LabRam HR800 (**Figure II.10**). Sa résolution spatiale est de quelques microns grâce à un microscope possédant une grande focale

optique 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  $\mu\text{m}$ . 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. Cet appareil est équipé également de plusieurs types de laser émettant des raies à différentes longueurs d'onde. Un filtrage soigné grâce à un filtre interférentiel adapté à chaque longueur d'onde débarrasse ce faisceau des raies du plasma ou autres raies parasites. Dans ce travail, la longueur d'onde choisie, pour l'acquisition des spectres Raman, est de 514 nm.



**Figure II.10** : Dispositif expérimental d'acquisition des spectres de luminescence sous excitation UV (Équipement Micro-Raman IM2NP-Université de Toulon)

Dans le cas de notre étude, la spectroscopie Raman nous permettra de suivre l'évolution des intensités et positions des modes de vibrations Raman en fonction de la substitution chimique dans les solutions solides  $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{WO}_4$  et  $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{MoO}_4$ .

## II.7. Spectroscopie d'impédances électrique

### II.7.1. Généralités

La spectroscopie d'impédance électrique (SIE) est une méthode permettant d'étudier les phénomènes de transport de charges électriques susceptibles d'apparaître dans les matériaux soumis à un champ électrique.

Cette technique consiste à mesurer l'impédance électrique  $Z$  en fonction de la fréquence du signal d'entrée pour un grand choix de fréquence. Les données rassemblées peuvent être visualisées comme diagramme de Nyquist, représenté par la composante imaginaire de l'impédance  $Z''$  en fonction de la composante réelle  $Z'$ .

Soit  $U$  la tension excitatrice d'expression :

$$U(t) = U_m \exp(j\omega t) \quad \text{(II.15)}$$

La réponse à cette excitation est un courant électrique  $I(t)$  qui circule dans l'échantillon avec un certain retard de phase  $\delta$  par rapport à  $U$ . Ce courant peut être exprimé par :

$$I(t) = I_m \exp j(\omega t + \delta) \quad \text{(II.16)}$$

Où  $\delta$  est le déphasage courant/tension.

A l'échelle macroscopique, l'impédance  $Z$  traduit la relation qui existe entre la tension aux bornes d'un circuit et le courant le traversant suivant la relation de la loi d'Ohm (loi d'Ohm intégrale) :

$$U = Z \times I \quad \text{(II.17)}$$

On peut alors déterminer l'impédance complexe du système électrochimique étudié  $Z$  :

$$Z = \frac{U}{I} = \frac{U_m e^{j\omega t}}{I_m e^{j(\omega t + \delta)}} = Z'(\omega) - jZ''(\omega) \quad \text{(II.18)}$$

La partie réelle  $|Z'| = |Z|\cos(\delta)$  représente la résistance du matériau et la partie imaginaire  $|Z''| = |Z|\sin(\delta)$  représente la réactance du dipôle. La SIE permet de tracer dans le plan complexe d'Argand, les variations de  $-Z''(\omega)$  en fonction de  $Z'(\omega)$  pour différentes valeurs de la pulsation  $\omega$ . Cette représentation dans le plan complexe est appelée diagramme de Nyquist.

L'interprétation des courbes SIE se fait par modélisation de la réponse du matériau à l'aide d'un circuit équivalent. Puis, dans une deuxième étape, il s'agit d'attribuer à chaque élément de ce circuit un phénomène physique lié au matériau. L'impédance  $Z$  d'un solide homogène et isotrope se réduit à une résistance ohmique pure dans le cas d'un conducteur parfait, à une capacité pure pour un isolant parfait, et à un circuit RC en parallèle pour un composant mixte (semi-conducteur).

- Dans le cas d'un isolant parfait, l'impédance a pour expression :

$$Z = \frac{1}{jC\omega}, Z' = 0 \text{ et } Z'' = \frac{-1}{C\omega} \quad \text{(II.19)}$$

- Dans le cas d'un matériau inductif (en général fortement conducteur) la représentation met en jeu une inductance  $L$  :

$$Z = R + jL\omega \text{ avec } Z' = R \text{ et } Z'' = L\omega \quad (\text{II.20})$$

- Dans le cas d'un matériau conducteur parfait, l'impédance se réduit à sa partie réelle :  $Z = R$  avec  $Z' = R$  et  $Z'' = 0$ . La représentation de Nyquist est alors, dans le cas idéal, une succession de points confondus sur l'axe des réels, à la valeur  $R$ .

- Dans le cas d'un matériau semi-conducteur, le schéma équivalent peut être représenté par un circuit RC en parallèle.

Avec :

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R} + jC\omega \quad (\text{II.21})$$

$$Z = \frac{R}{1 + jRC\omega}; \quad Z' = \frac{R}{1 + R^2 C^2 \omega^2}; \quad Z'' = \frac{RC\omega}{1 + R^2 C^2 \omega^2} \quad (\text{II.22})$$

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

$$(Z' - \frac{R}{2})^2 + Z''^2 = \frac{R^2}{4} \quad (\text{II.23})$$

Ceci est l'équation cartésienne d'un demi-cercle de rayon  $R/2$  et de centre  $(R/2, 0)$ .

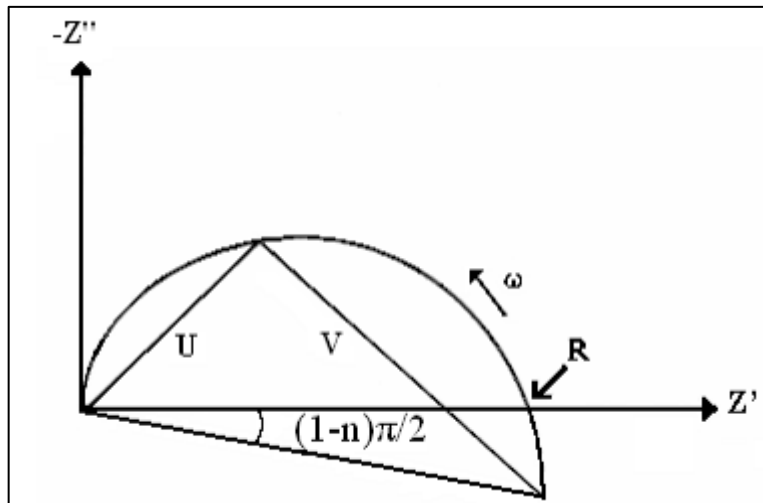


Figure II.11 : Représentation de Nyquist d'un solide réel.

Expérimentalement, dans le cas des matériaux réels, le cercle n'est pas toujours centré sur l'axe des réels, mais peut être décalé d'un angle, dit angle de dépression (**Figure II.11**) et noté  $\beta$ .

Plusieurs modèles ont été proposés pour interpréter cette rotation dans le plan complexe. De multiples approches théoriques ont ensuite été proposées afin de donner un sens aux divers modèles mathématiques utilisés pour décrire ces observations [19].

Le modèle le plus fréquemment utilisé est le modèle dit CPE ou « constant phase element » (« élément à angle de phase constant ») qui correspond à remplacer la capacité idéale (dont l'impédance est un imaginaire pur) par un terme de type :

$$Z(\text{CPE}) = (1/jC_{\text{cpe}}\omega)^n \quad (\text{II.24})$$

où n désigne un exposant lié à l'angle de rotation (ou angle de dépression) :

$$\beta = (1 - n)\pi/2 \quad (\text{II.25})$$

L'angle  $(1 - n) \cdot \pi/2$  est généralement lié au caractère hétérogène des matériaux.

Dans ce modèle la constante  $C_{\text{cpe}}$ , qui remplace la capacité du circuit classique, n'a la dimension d'une capacité (Farad) que pour  $n=1$ . L'unité de la constante  $C_{\text{CPE}}$  notée  $[C_{\text{CPE}}]$  du terme CPE est une fonction de l'exposant n :  $[C_{\text{CPE}}] = (\text{Hz})^{-1} \cdot (\Omega)^{-1/n}$ .

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

$$1/Z = 1/R + (jC_{\text{cpe}}\omega)^n \quad \text{d'où} \quad Z = R / (1 + R(jC_{\text{cpe}}\omega)^n) \quad (\text{II.26})$$

Un autre modèle a été utilisé par Jonsher [20, 21] pour calculer les valeurs de R et C dans lesquelles l'impédance dépend de l'angle de dépression suivant :

$$Z = \frac{R}{1 + (jRC\omega)^n} \quad (\text{II.27})$$

Dans ce dernier modèle la capacité C et la résistance R sont directement corrélées.

Citons enfin l'approche de Warburg qui associe à un coefficient  $n=1/2$  des phénomènes de diffusion aux électrodes [22].

La modélisation des diagrammes de Nyquist permet de déterminer les composants du circuit électrique équivalent correspondant, et ainsi de calculer la valeur de la conductivité  $\sigma$  du matériau à l'aide de l'expression :

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{e}{S} \quad (\text{II.28})$$

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 Arrhénius [23, 24] :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{II.29})$$

Avec R la constante de Boltzman ( $1,38 \cdot 10^{23} \text{ J.K}^{-1}$ ), et  $E_a$  l'énergie d'activation.

Dans le cas de la conduction ionique, la conductivité suit généralement une loi du type :

$$\sigma \cdot T = A_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{II.30})$$

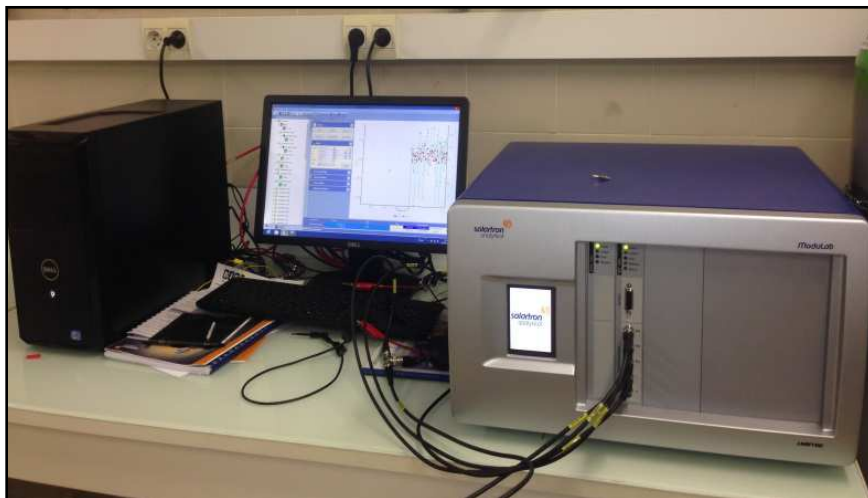
$A_0$  étant aussi un facteur pré-exponentiel.

En se basant sur la représentation d'Arrhénius obtenue par le traçage de la courbe présentant  $\ln(\sigma)$  ou  $\ln(\sigma.T)$  en fonction de  $1/T$ , nous pouvons déterminer les valeurs des énergies d'activation de la conductivité.

### **II.7.2. Dispositif et conditions expérimentales**

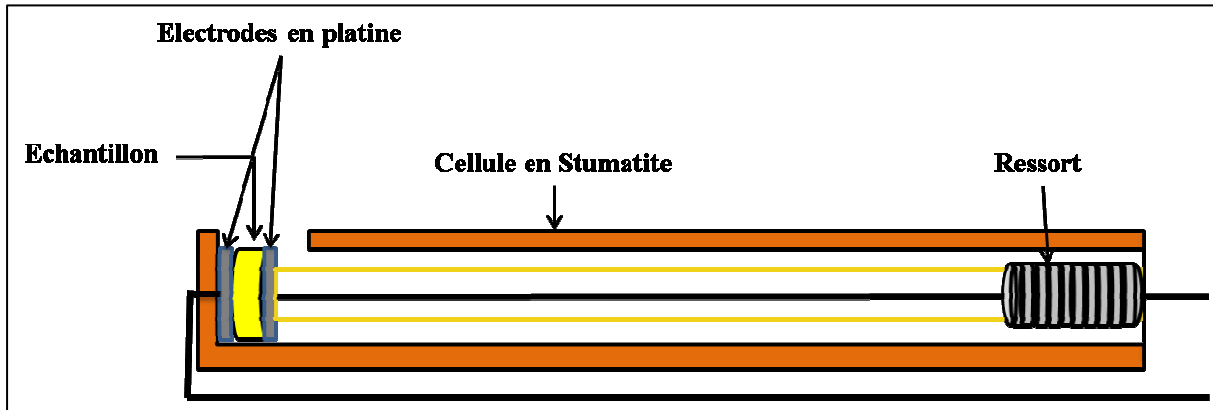
Toutes les mesures ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre SOLARTRON ANALYTICAL Modulab MTS (Materials Test System) (**figure II.12**) piloté par un ordinateur muni du logiciel Modulab MTS permettant de lancer l'acquisition de données, de visualiser et de tracer le diagramme de Nyquist. La cellule de mesure est placée dans un tube en quartz, qui est lui-même introduit dans un four cylindrique, CARBOLITE CTF 12/65/ interfacé avec le spectromètre d'impédance électrique.

La cellule de mesure est représentée sur la **figure II.13** : le corps de la cellule est en stumatite, les électrodes et fils de mesures en platine. Les échantillons préalablement compactés sous une pression de 5,6 kbar sous forme de pastilles cylindriques (diamètre  $12,3 \pm 0,1$  mm) sont placés directement entre deux électrodes en platine. Un ressort assure une pression constante entre les électrodes et l'échantillon, afin d'avoir un contact stable et reproductible. Les mesures sont réalisées dans un domaine de fréquence allant de 50 Hz à 1 MHz et une tension fixe de 1 V.



**Figure II.12** : Spectromètre d'impédance électrique « Solartron analytical »





**Figure II.13** : Schéma représentatif de la cellule de mesure utilisée pour la SIE

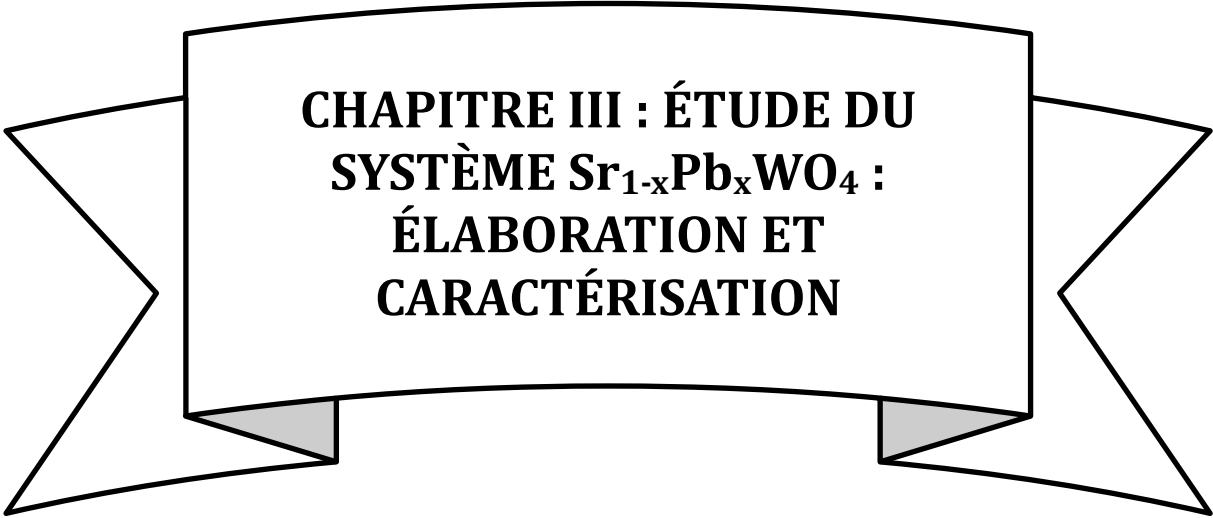
Les mesures ont été réalisées sous air. Deux cycles de mesures sont nécessaires pour vérifier la reproductibilité des résultats de 350°C à 950°C. Pour chaque cycle, les mesures ont été effectuées à la montée et à la descente avec un pas de 50°C. Les résultats retenus sont ceux du deuxième cycle effectué en montée en température. Les diagrammes de Nyquist expérimentaux ( $X = Z'$ ,  $Y = -Z''$ ) ont été modélisés à l'aide du logiciel Z-view [25], ce qui nous a permis de proposer des circuits électriques équivalents pour chaque échantillon et de calculer les valeurs des différents paramètres électriques de ces circuits électriques équivalents (Résistance, Capacité,...).

## Références bibliographiques

- [1] Eberhart J.P., Analyse Structurale et Chimique des Matériaux, Ed Dunod (1989).
- [2] A. Chaïb, Thèse de l'université De l'université d'Angers, (2009).
- [3] H. M. Rietveld, Acta. Cryst, **6** (1967) 266.
- [4] H. M. Rietveld, J. Appl. Cryst, **2** (1969) 65.
- [5] J. Jacques Rousseau, Cristallographie Géométrique et Radiocristallographie, Paris,(2000).
- [6] F. Z. Sriti, Thèse de Doctorat, Université de CAEN, (2002).
- [7] J. Rodriguez-Carvajal, Abstracts of the satellite Meeting on powder diffraction of the XV congress of the IUCr, Toulouse, (France), (1990) 127.
- [8] G. Cagliotti, A. Paoletti, F. P. Ricci, Nucl. Instrum., **3** (1958) 223-228.
- [9] J. Rimetz-Planchon, thèse, Université des Sciences et Technologies de Lille (2007).
- [10] Schwarzer R.A., Texture and microstructure, **20** (1993) 7.
- [11] Schwartz A.J., Kumar M., Adams B.L., Field D.P., Electron Backscatter Diffraction in Materials Science, 2<sup>nd</sup> ed., Springer, New York (2009).
- [12] W. Wang, thèse de l'université Paris Sud (2014).

- [13] A. Taoufyq, thèse de l'université de Toulon, (2015).
- [14] P. Stadelmann, "JEMS - a software package for electron diffraction analysis and HREM simulation in materials science", J. Ultramicroscopy, **21** (1987) 131-146.
- [15] S. Hovmöller, "CRISP : crystallographic image processing on a personal computer", J. Ultramicroscopy, **41** (1992) 121-135.
- [16] J. Barbillat, D. Bougeard, G. Buntinx, M. Delhaye, P. Dhamelincourt, F. Fillaux, Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation, (1999).
- [17] B. Gilbert, Notes de cours, Université de Liège, (2005).
- [18] D.A. Long, Eds., McGraw-Hill International Book Company, New York, (1977) 276.
- [19] J. F. Gouyet, MASSON, Paris Milan Barcelone Bonn, (1992).
- [20] A. K. Jonscher, Chelsea Dielectric Press, London, (1983).
- [21] A. K. Jonscher, J. Phys. Stat. Solidi. A, **32** (1975) 665.
- [22] E. Warburg, Ann. Phys. Chem, **67**(1899) 493-499.
- [23] M. Mogensen, N. M. Sammes, G. A. Tompsett, J. Solid State Ionics, **129** (2000) 63.
- [24] T. Suzuki, I. Kosacki, H. U. Anderson, J. Solid State Ionics, **151** (2002) 111.
- [25] D. Johnson, *Zview, Impedance software, Version 2.1a*, Scribner Associates Inc, (1990-1998).





## **CHAPITRE III : ÉTUDE DU SYSTÈME $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{WO}_4$ : ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION**

Dans ce chapitre nous abordons le mode opératoire utilisé pour élaborer les phases polycristallines correspondant à la solution solide  $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{WO}_4$  avec  $0 \leq x \leq 1$ . Chaque phase est caractérisée par diffraction de rayons X, microscopie électronique à balayage, spectroscopies infrarouge et RAMAN. L'objectif est de définir les évolutions en fonction de la composition  $x$  des divers paramètres structuraux, en les corrélant aux propriétés, et d'évaluer le niveau d'ordre ou de désordre dans cette série. Une étude approfondie, par microscopie électronique en transmission et par la technique des électrons rétrodiffusés, a permis de caractériser la structure locale du composé  $\text{Sr}_{1/2}\text{Pb}_{1/2}\text{WO}_4$  et d'analyser diverses orientations cristallines de cette phase.

### III.1. Elaboration des échantillons de la solution solide $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{WO}_4$

Nous avons synthétisé les diverses phases polycristallines constituant la série  $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{WO}_4$  en faisant varier la composition  $x$  de  $x=0$  à  $x=1$  avec un incrément  $\Delta x = 0,1$ . La synthèse a été obtenue par la méthode classique de la réaction à l'état solide à partir des produits  $\text{WO}_3$  [Alfa Aesar N° 11828, >99,8%],  $\text{SrCO}_3$  [Sigma-Aldrich N° 1633-05-2, >99,0%] et  $\text{PbO}$  [Sigma-Aldrich N° 1317-36-8, >99,0%]. Afin de transformer les carbonates en oxydes, le mélange a subi un broyage primaire suivi d'un traitement thermique à  $600^\circ\text{C}$  pendant 3 heures. Cette étape évite la fusion des constituants nominaux et amorce la formation de la phase finale. Les précurseurs ainsi obtenus subissent un deuxième broyage intense suivi d'un traitement thermique à  $1100^\circ\text{C}$  pendant quatre heures. Les agrégats obtenus après le deuxième traitement thermique sont ensuite broyés une dernière fois jusqu'à l'obtention d'une poudre fine.

La perte de masse provoquée par la volatilité de  $\text{PbO}$  et  $\text{WO}_3$  est récompensée en ajoutant des compléments de ces matériaux (respectivement 1,5% et 2% en poids) lors de la synthèse.

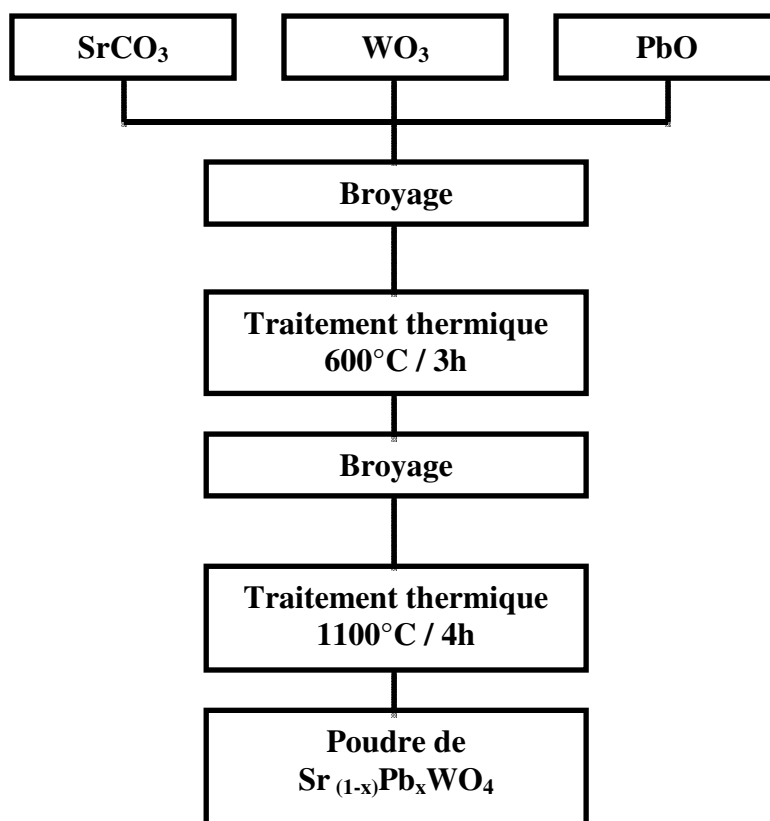


Figure III.1 : Organigramme de synthèse des poudres de la solution solide  $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{WO}_4$ .

## III.2. Caractérisations

Plusieurs techniques de caractérisation sont utilisées pour identifier les phases cristallines présentes et évaluer leur état de cristallisation. La diffraction des rayons X (DRX) a pour objectif l'identification des phases et la détermination de leur niveau de cristallisation. Les études par spectroscopie Raman et Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) permettront de compléter l'identification à l'échelle des vibrations locales. Les microscopies électroniques à balayage (MEB) et en transmission (MET) et l'analyse des images par électrons diffusés (EBSD) permettent de définir les morphologies, les compositions chimiques locales et de confirmer les structures cristallines locales.

### III.2.1. Diffraction des rayons X et affinement par la méthode Rietveld

Les différents diagrammes de diffraction de rayons X obtenus sont enregistrés à température ambiante ( $T = 25^\circ\text{C}$ ), dans un large domaine angulaire ( $10^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$ ), avec un pas de  $0,00164^\circ$  et une vitesse angulaire de  $0,002^\circ$ .

La **Figure III. 2a** présente les diffractogrammes X associés à chaque composition  $x$  de la solution solide  $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{WO}_4$ . L'indexation des pics de diffraction montre que chaque structure est de type scheelite (quadratique). L'analyse des profils de diffraction montre une bonne cristallisation des matériaux synthétisés et l'absence d'effet de taille et de phases résiduelles. Nous observons cependant une petite distorsion du réseau pour les échantillons situés dans le domaine des compositions  $x = 0,4$  jusqu'à  $x = 0,6$ .

La **Figure III. 2b** illustre le décalage continu des pics de diffraction vers les faibles angles  $2\theta$  lorsque  $x$  augmente, montrant ainsi qu'il s'agit bien d'une solution solide avec un volume de maille croissant avec la composition  $x$ .

La **Figure III. 3** rassemble les profils observés et calculés obtenus, respectivement, pour les phases  $\text{SrWO}_4$ ,  $\text{Sr}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{WO}_4$  et  $\text{PbWO}_4$ . Les courbes différences (observée/calculée), de toutes les fractions de la solution solide  $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{MoO}_4$  indiquent une bonne concordance entre les diagrammes observés et calculés.

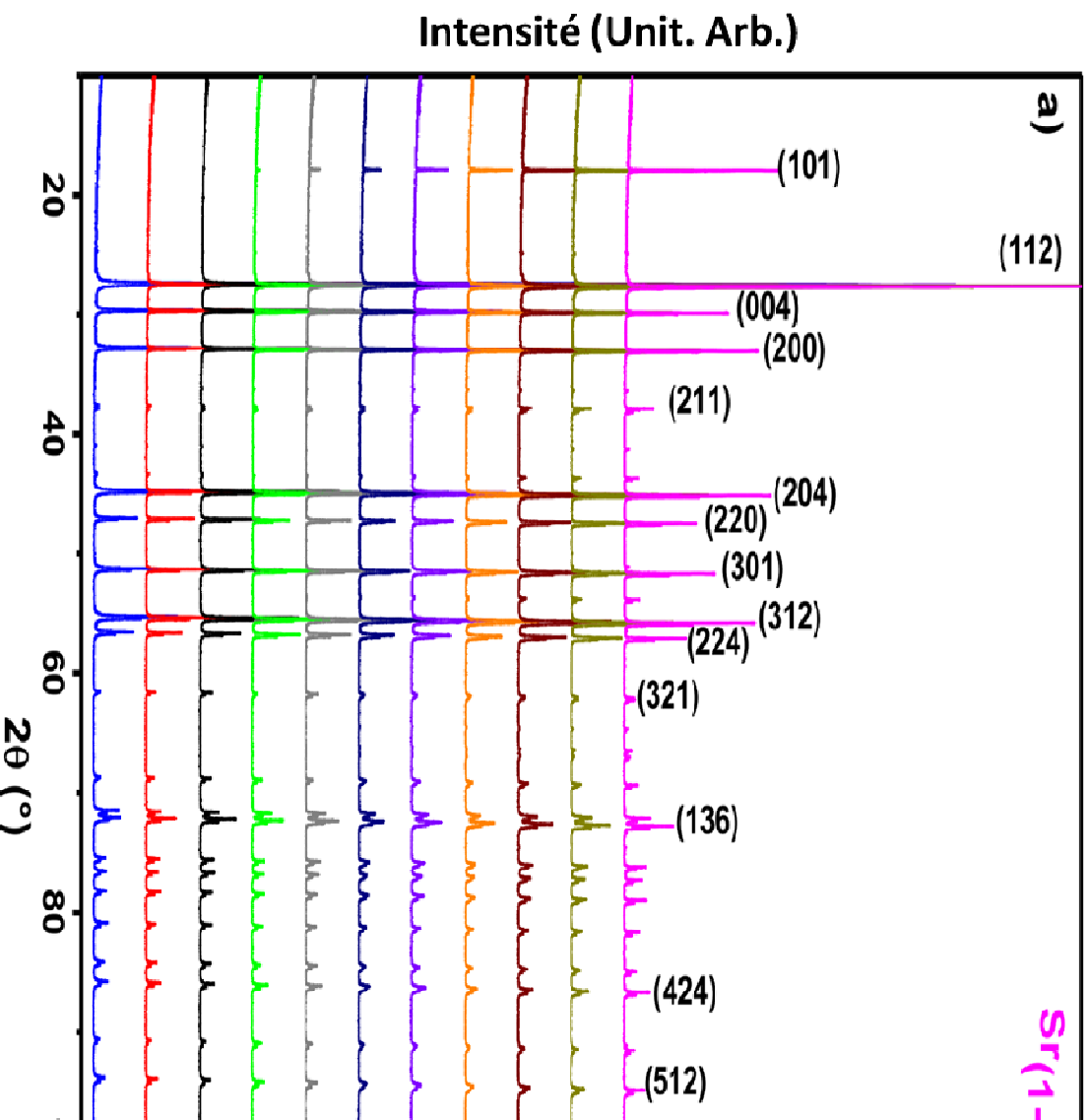


Figure III. 2 : (a) Diagrammes de diffraction des rayons X du système  $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{WO}_4$   $0 \leq x \leq 1$

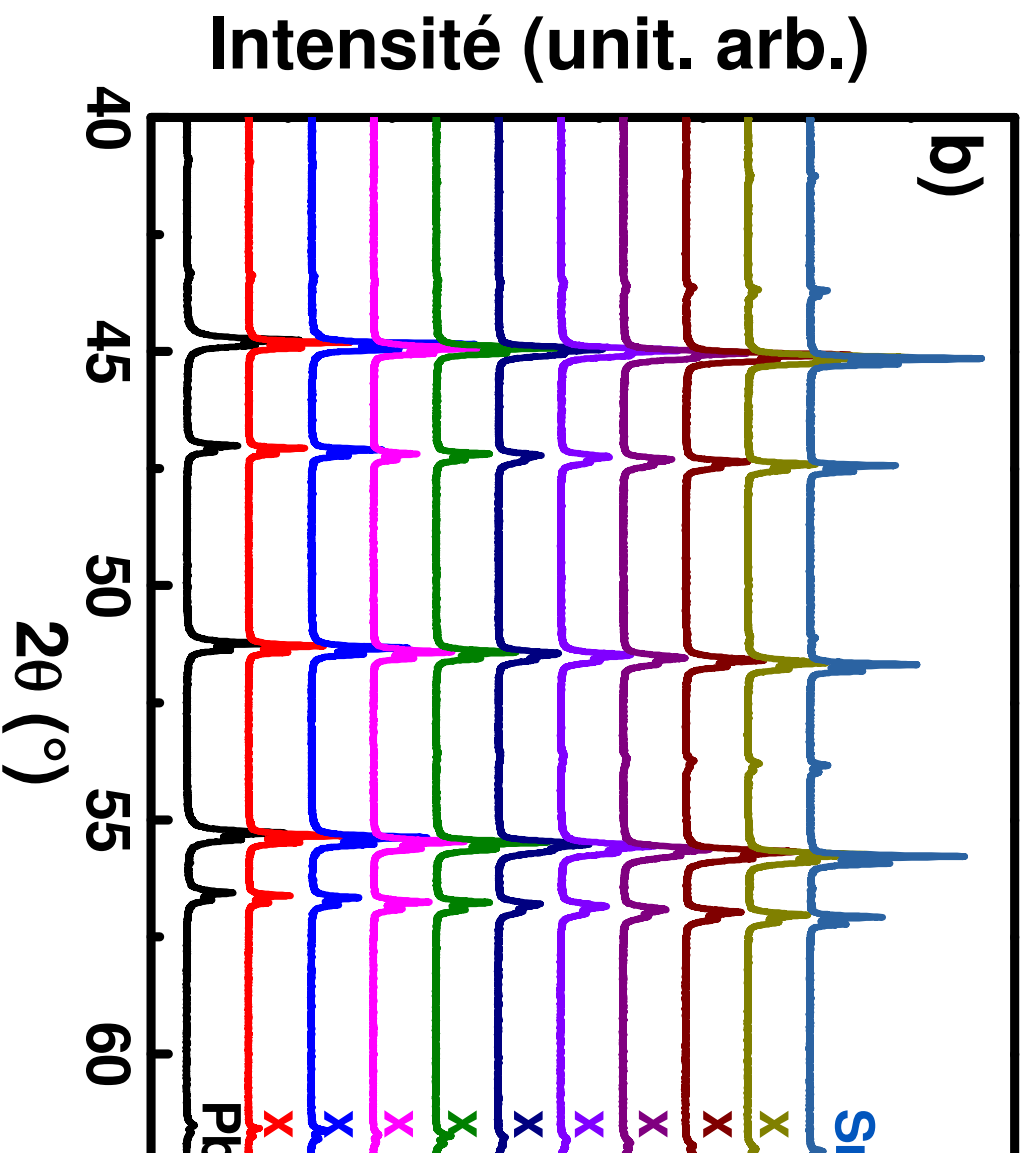
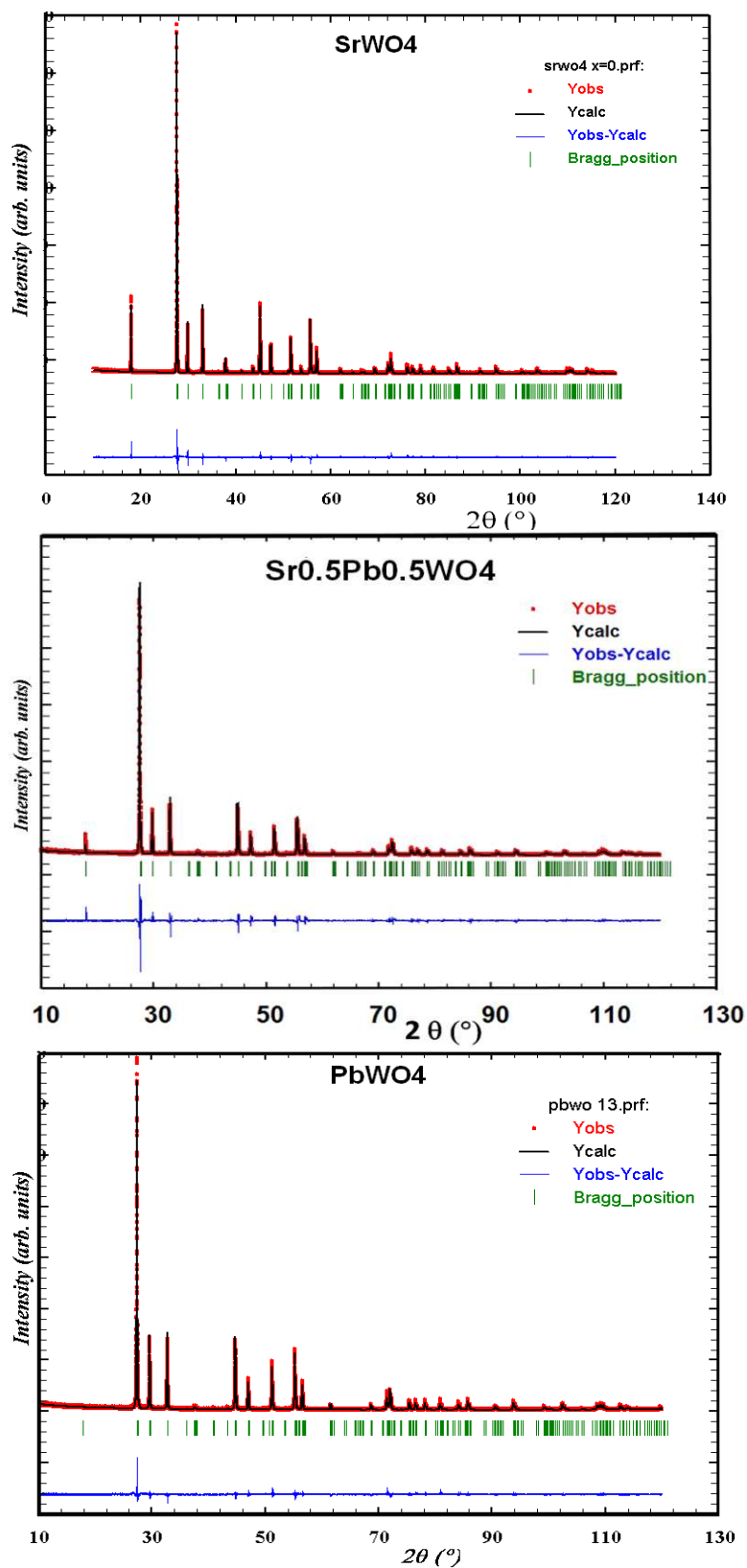


Figure III. 2 : (b) Zoom du domaine angulaire entre 40 et 65 ° (2θ)





**Figure III.3** : Résultats d'affinement Rietveld : profils de diffraction calculés et observés pour les phases  $\text{SrWO}_4$  ;  $\text{Sr}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{WO}_4$  et  $\text{PbWO}_4$  ;  $Y_{\text{calc}}$  : profil calculé et  $Y_{\text{obs}}$  : profil observé.

Les positions des atomes d'oxygène ont été calculées en fonction de la composition  $x$ , par interpolation des coordonnées issues des calculs des auteurs *Pecharsky et al.* et *Cavalcante et al.*. Ces coordonnées ont été calculées pour chaque valeur de  $x$  suivant l'équation suivante :

$$\mathbf{O}(x) = (1-x) \cdot \mathbf{O}_{\text{SrWO}_4} + x \cdot \mathbf{O}_{\text{PbWO}_4} \quad (\text{III. 1})$$

Les notations  $\mathbf{O}_{\text{SrWO}_4}$  et  $\mathbf{O}_{\text{PbWO}_4}$  représentent les positions de l'oxygène ( $x\text{O}_x$ ,  $y\text{O}_x$ ,  $z\text{O}_x$ ) pour chaque structure limite de  $\text{PbWO}_4$  [1] et  $\text{SrWO}_4$  [2]. Une telle approximation est justifiée par les variations linéaires des paramètres de maille, suggérant la nature idéale de la solution solide. Le **tableau III. 1** présente les paramètres structuraux affinés.

Les **figures III. 4** et **III. 5** présentent successivement, les paramètres de mailles et les volumes associés en fonction de la composition  $x$ . Nous remarquons que les valeurs de ces paramètres augmentent linéairement avec  $x$  selon les équations (loi de Vegard) :

$$a (\text{Å}) = b (\text{Å}) = 5,417 + 0,046 \cdot x \quad (\mathbf{R}^2 = 0,992) \quad (\text{III. 2})$$

$$c (\text{Å}) = 11,957 + 0,091 \cdot x \quad (\mathbf{R}^2 = 0,993) \quad (\text{III. 3})$$

$$V(\text{Å}^3) = 350,92 + 8,58 \cdot x \quad (\mathbf{R}^2 = 0,998) \quad (\text{III. 4})$$

Les principaux résultats d'affinements résident dans l'augmentation quasi-linéaire en fonction de  $x$  des paramètres et du volume de maille, ce qui confirme le caractère quasi idéal de la solution solide ainsi obtenue. L'absence de surstructure confirme le caractère désordonné de la distribution des cations  $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$  dans le réseau cristallisé.

**Tableau III. 1** : Les paramètres structuraux de la solution solide  $Sr_{1-x}Pb_xWO_4$

x	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
a ( $10^{-10}$ m)	5,41734 (2)	5,42177 (3)	5,42662 (3)	5,43141(2)	5,43576 (4)	5,43919 (3)
b ( $10^{-10}$ m)	5,41734 (2)	5,42177 (3)	5,42662 (3)	5,43141(2)	5,43576 (4)	5,43919 (3)
c ( $10^{-10}$ m)	11,95599(5)	11,96654(7)	11,97578(7)	11,98668(8)	11,99277(9)	11,99990(9)
Volume de la maille ( $10^{-30}$ m <sup>3</sup> ) : V	350,880 (2)	351,772 (5)	352,665(2)	353,610 (3)	354,355 (4)	355,014 (5)
B (M) = $(8\pi^2/3) \cdot \langle \Delta r^2 \rangle$ ( $\text{Å}^2$ )	0,17 (2)	0,25 (4)	0,42 (6)	0,46 (7)	0,51 (8)	0,59 (9)
B (W) ( $\text{Å}^2$ )	0,21 (3)	0,29 (3)	0,22 (3)	0,24 (3)	0,18 (2)	0,17 (2)
O (x,y,z)	x : 0,27454 y : 0,09845 z : 0,04842	x : 0,27097 y : 0,10001 z : 0,04787	x : 0,26739 y : 0,10158 z : 0,04732	x : 0,26382 y : 0,10314 z : 0,04676	x : 0,26024 y : 0,10471 z : 0,04621	x : 0,25667 y : 0,10627 z : 0,04566
Facteurs de reliabilité (*)						
R <sub>B</sub> %	5,78	5,14	5,18	5,79	4,96	7,66
R <sub>F</sub> (%)	5,94	4,61	5,09	5,61	5,28	7,31
R <sub>exp</sub> (%)	7,38	7,75	7,86	7,93	7,37	8,58
x	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	
a ( $10^{-10}$ m)	5,44471 (2)	5,45314 (4)	5,45345 (1)	5,45841(4)	5,46220 (3)	
b=a ( $10^{-10}$ m)	5,44471 (2)	5,45314 (4)	5,45345 (1)	5,45841(4)	5,46220 (3)	
c ( $10^{-10}$ m)	12,01001 (7)	12,02692 (9)	12,02766 (5)	12,03886 (9)	12,04766 (8)	
Volume de la maille ( $10^{-30}$ m <sup>3</sup> ) : V	356,035 (3)	357,166 (5)	357,704 (4)	358,689 (5)	359,450 (4)	
B (M) = $(8\pi^2/3) \cdot \langle \Delta r^2 \rangle$ ( $\text{Å}^2$ )	0,61 (9)	0,58 (9)	0,46 (7)	0,43 (7)	0,38 (6)	
B (W) ( $\text{Å}^2$ )	0,22 (3)	0,18 (2)	0,21 (3)	0,20 (2)	0,22 (3)	
W (x,y,z)	Valeurs fixes : x = 0,00000 ; y = 0,25000 ; z = 0,12500 (**)					
M (x,y,z)	Valeurs fixes : x = 0,00000 ; y = 0,25000 ; z = 0,62500 (**)					
O (x,y,z)	x : 0,25310 y : 0,10784 z : 0,04511	x : 0,24952 y : 0,10940 z : 0,04456	x : 0,24595 y : 0,11097 z : 0,04400	x : 0,24237 y : 0,11253 z : 0,04345	x : 0,23880 y : 0,11410 z : 0,04290	
Facteurs de reliabilité (*)						
R <sub>B</sub> %	6,72	6,17	6,92	8,25	7,81	
R <sub>F</sub> (%)	7,61	6,85	8,52	8,67	8,06	
R <sub>exp</sub> (%)	8,08	8,03	8,48	8,81	8,11	
Notes :						
(*)R <sub>B</sub> = 100. { $\sum  I_k^{obs} - I_k^{calc}  / \sum  I_k^{obs} $ } ; R <sub>F</sub> = 100. { $\sum w_i  (I_{iobs})^{1/2} - (I_{ical})^{1/2}  / \sum (I_{iobs})^{1/2}$ } ; R <sub>exp</sub> = 100. { $[(N-P) / \sum w_i  y_i^{obs} ^2]^{1/2}$ } tel que N et P sont respectivement le nombre d'observations et le nombre des paramètres.						

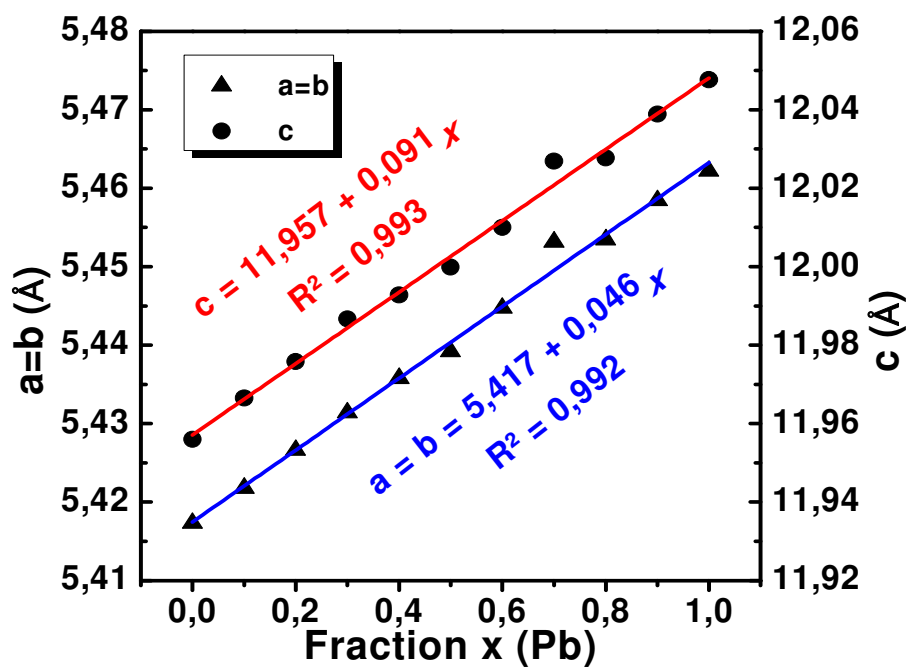


Figure III. 4 : Variations des paramètres de maille  $a$  et  $c$  en (Å).

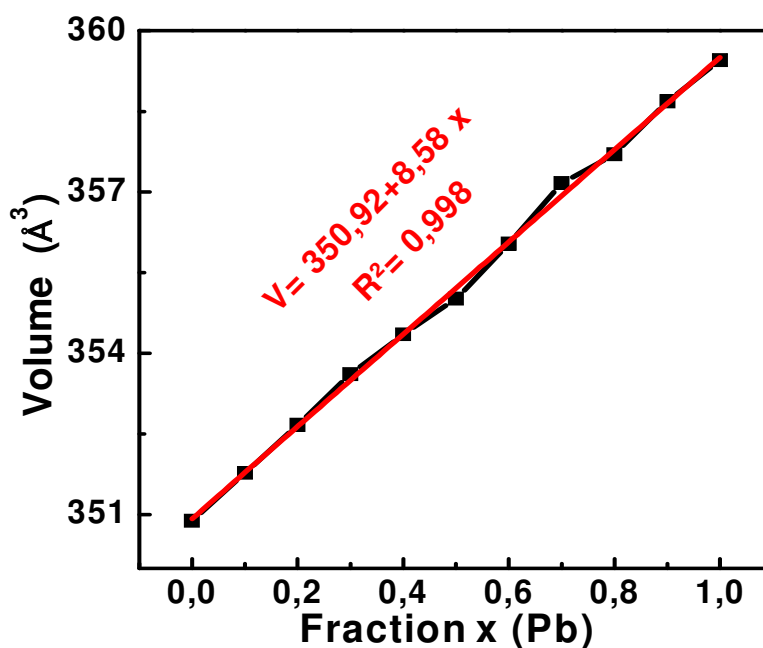
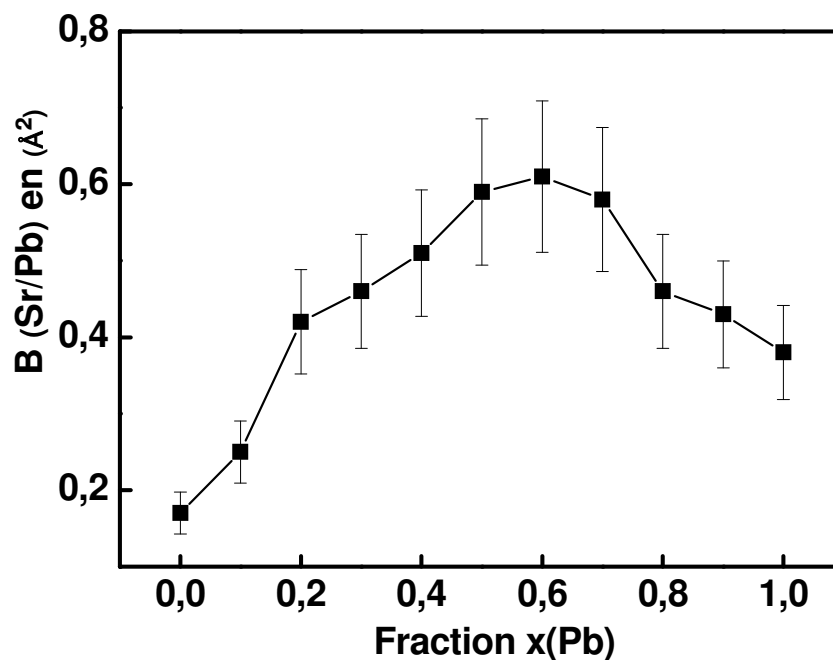


Figure III. 5 : Variation du volume de la maille (Å<sup>3</sup>) en fonction de  $x$ .

Sur la **Figure III. 6**, nous observons que les facteurs de Debye-Waller, des atomes Sr et Pb, présentent des valeurs maximales aux alentours de la composition  $x = 0,6$  qui seraient probablement reliées au maximum de désordre de la solution solide dû aux distorsions locales. Ceci semble être conforté par l'existence de faibles élargissements des pics de diffraction ainsi que nous l'avions noté précédemment.



**Figure III. 6** : Variation du facteur de Debye–Waller B de Sr/Pb en fonction de la composition x dans  $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{WO}_4$

### III.2.2. Spectroscopie RAMAN

Les spectres Raman des tungstates de strontium et de plomb purs ont été largement étudiés et répertoriés dans la littérature [3-5]. Toutefois l'étude de l'évolution des spectres Raman de la solution solide n'a jamais été proposée. L'intérêt de cette étude réside dans la corrélation qui existe entre l'évolution structurale précédemment décrite et l'évolution des modes de vibration sensibles aux interactions M-O-W.

La structure scheelite de  $\text{SrWO}_4$  et  $\text{PbWO}_4$  est centrosymétrique (à température ambiante), de groupe spatial  $I4_1/a$  ( $C_{4h}^6$  en notation Schoenflies) avec quatre unités formulaires par maille. Les atomes de Sr / Pb et W occupent des sites  $S_4$  et les seize atomes d'oxygène occupent des sites  $C_1$  [6, 7]. Les calculs par la théorie des groupes d'un matériau de type scheelite, comme  $\text{SrWO}_4$ , conduisent à la représentation vibrationnelle suivante  $\Gamma$  :

$$\Gamma = (3A_g + 3B_u) + (5B_g + 5A_u) + (5E_g + 5E_u) \quad (\text{III. 5})$$

Nous rappelons que les modes A et B sont des modes non-dégénérés, alors que les modes E sont doublement dégénérés. Les sous-indices g et u signifient, respectivement, pair et impair et indiquent la parité sous inversion des cristaux centrosymétriques. Un mode  $A_u$  et un autre  $E_u$  correspondent aux modes acoustiques de fréquence zéro, le reste sont des modes optiques. Les paires de modes entre parenthèses proviennent du même mouvement de la

molécule  $\text{SrWO}_4$  ou  $\text{PbWO}_4$ . Dans les structures de type scheelite, le premier élément de la paire (g) est actif en Raman et le second élément (u) est actif en infrarouge (IR), sauf pour les modes silencieux  $B_u$  qui sont inactifs en Infrarouge. Par conséquent, nous nous attendons à 13 modes actifs en Raman dans la structure  $\text{SrWO}_4$  scheelite (III. 6) [6, 7] :

$$\Gamma = 3A_g + 5B_g + 5E_g \quad (\text{III. 6})$$

Les spectres de vibration des structures de type scheelite  $\text{AXO}_4$  ont été interprétés en termes de modes des tétraèdres  $\text{XO}_4$  [8] dans la mesure où ces unités tétraédriques restent relativement non perturbées et isolées dans la phase scheelite. Ainsi, ces modes ont été classés en deux types : internes, lorsque le centre de masse de  $\text{XO}_4$  est immobile, ou externes, quand ils impliquent le mouvement des tétraèdres  $\text{XO}_4$  comme des unités rigides. Le cadre de cette description peut être facilement établi comme suit : La molécule de  $\text{XO}_4$  a cinq atomes et possède donc 15 modes de mouvement, y compris trois rotations pures et trois translations pures. La symétrie  $T_d$  de la molécule de  $\text{XO}_4$  conduit à 6 modes de vibration selon la décomposition suivante (III. 7) :

$$\Gamma_{15} = A_1 + E + F_1 + 3F_2 \quad (\text{III. 7})$$

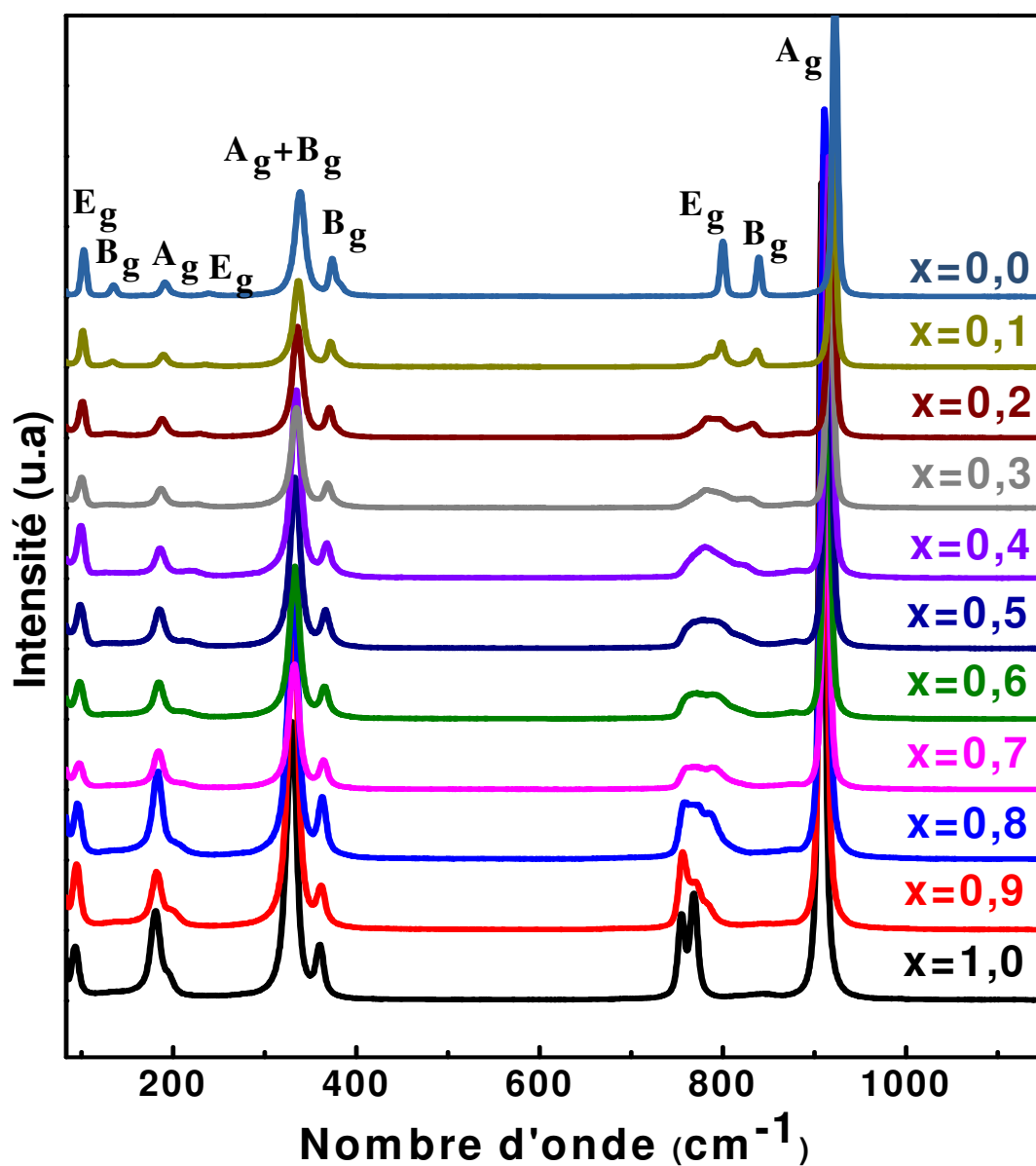
Où  $F_1$  correspond à une rotation pure (noté R dans la littérature), et l'un des  $F_2$  est une translation pure (noté T). Les modes de R et T sont liés aux modes externes observés dans les structures scheelites de type  $\text{AXO}_4$ . Les modes scheelite provenant des tétraèdres  $A_1$ , E, et  $2F_2$  sont généralement désignés respectivement comme  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  et  $\nu_4$  [9] et sont considérés comme des modes internes des tétraèdres  $\text{XO}_4$ .

Dans une telle structure (exemple  $\text{SrWO}_4$ ), le site de W a une symétrie  $S_4$  au lieu de la symétrie complète  $T_d$  du tétraèdre  $\text{WO}_4$ . La réduction de la représentation de  $T_d$  conformément à la symétrie  $S_4$  du groupement  $\text{WO}_4$  dans la maille de  $\text{SrWO}_4$ , et la corrélation entre la symétrie  $S_4$  et le groupe ponctuel de symétrie  $C_{4h}$  correspondant à  $\Gamma$ , conduit aux 13 modes actifs en Raman suivants (III.8) :

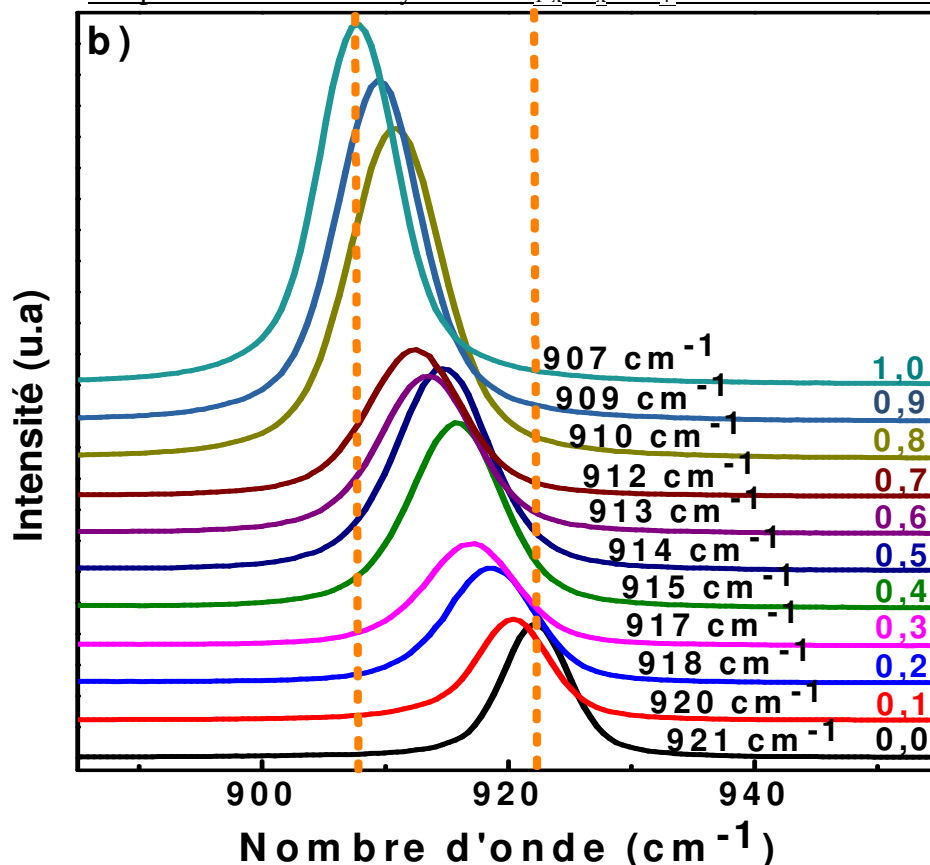
$$\Gamma = \nu_1 (A_g) + \nu_2 (A_g) + \nu_2 (B_g) + \nu_3 (B_g) + \nu_3 (E_g) + \nu_4 (B_g) + \nu_4 (E_g) + R (A_g) + R (E_g) + 2T (B_g) + 2T (E_g) \quad (\text{III. 8})$$

Nous rappelons que les modes de translation sont les plus bas en fréquence tandis que les modes internes correspondent aux fréquences les plus élevées ; les fréquences des modes de rotation sont situées entre celles liées aux translations et celles des modes internes.

La **Figure III. 7** présente les spectres Raman de la solution solide de type scheelite à température ambiante.

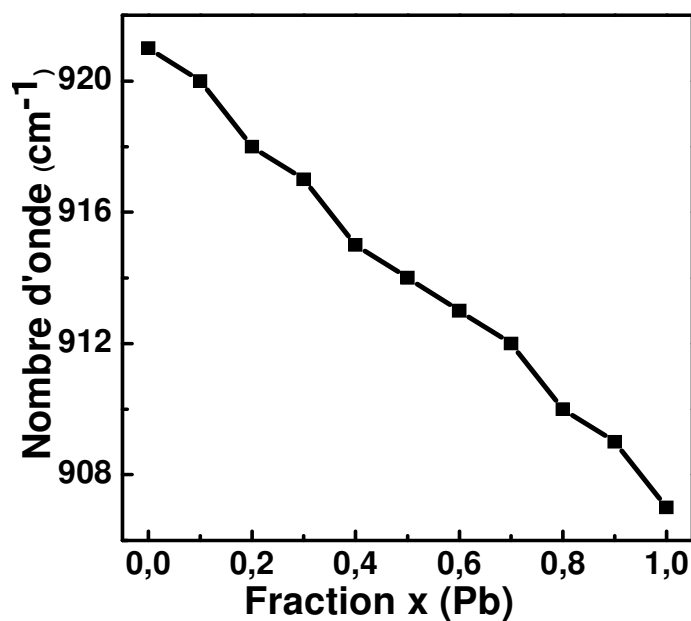


**Figure III. 7 :** (a) Spectre Raman de  $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{WO}_4$ , for  $0 \leq x \leq 1$ , à température ambiante  
 $\lambda_{\text{excit}} = 514,5 \text{ nm}$



**Figure III. 7 :** (a) Spectre Raman de  $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{WO}_4$ , pour  $0 \leq x \leq 1$ , à température ambiante  $\lambda_{\text{excit}} = 514,5 \text{ nm}$  (b) évolution du nombre d'onde du mode  $A_g$  (mode associé au stretching symétrique des groupes  $\text{WO}_4$  en fonction de  $x$ ).

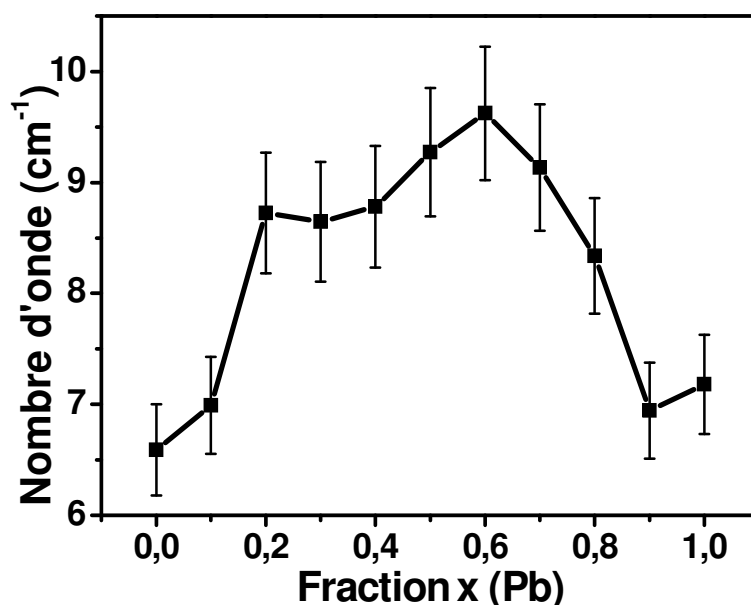
La **figure III. 8**, présente la variation de fréquence du mode  $A_g$  en fonction de  $x$ .



**Figure III. 8 :** Variation du nombre d'onde du mode  $A_g$  en fonction de  $x$  (stretching symétrique W-O).



La **figure III. 9** présente la variation de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du mode  $A_g$  en fonction de la composition  $x$ . Nous observons que dans le domaine de composition  $0,4 \leq x \leq 0,7$ , on observe clairement un maximum de cette FWHM. Cette évolution peut être liée au désordre structural précédemment suggéré par la variation du facteur de Debye-Waller des atomes de strontium et de plomb.



**Figure III. 9a** : Variation de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du mode  $A_g$  ( $921\text{cm}^{-1}$ ) en fonction de la composition  $x$ .

Dans les **tableaux III. 2a et 2b**, nous avons rassemblé les divers modes de vibration observés en fonction de  $x$ . Les nombres d'ondes  $\nu$  des modes actifs en Raman diminuent avec la composition en plomb «  $x$  ». Ceci est tout à fait en accord avec la substitution de Sr par des cations de Pb, et confirme les résultats observés dans les expériences de diffraction des rayons X. En d'autres termes les vibrations des groupes  $\text{WO}_4$  sont modifiées par les liaisons chimiques désordonnées Pb-O dans les interactions Pb-O-W.

Une analyse détaillée du groupe  $E_g / B_g$  montre un effet important de la composition sur les valeurs des nombre d'onde (**Figure III.7.a**) : en dehors des phases pures ( $x=0$  et  $x=1$ ) les bandes sont élargies et leurs intensités évoluent. Le mode  $E_g$  apparaît plus complexe avec un probable dédoublement. Cet effet peut être directement relié au désordre structural induit par un désordre lié à la distribution désordonnée de liaisons Pb-O dans les cristaux. Cet effet induirait, notamment, une perturbation des modes  $E_g$ , qui étaient doublement dégénérés.

La **Figure III.9b** illustre les variations complexes des bandes ( $E_g / B_g$ ).

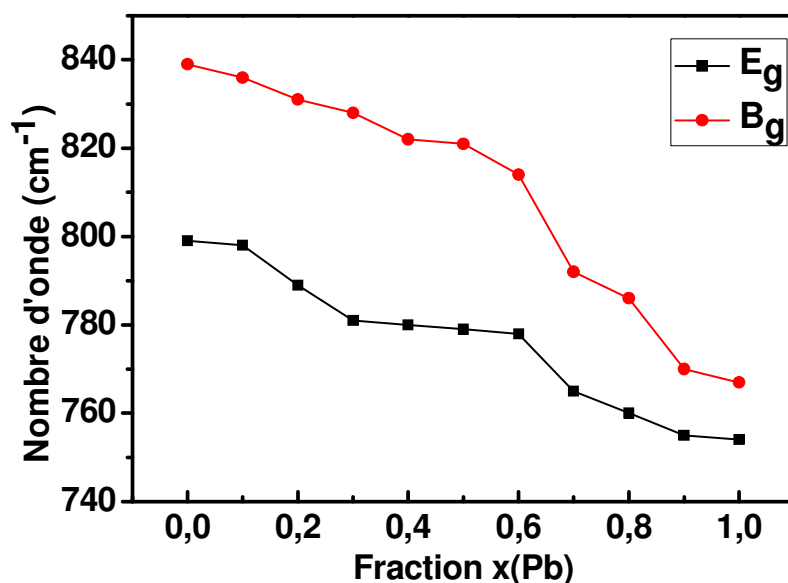


Figure III.9b : Variation des nombres d'onde des modes  $E_g$  et  $B_g$  en fonction de la composition  $x$ .

Tableau III. 2a : Nombres d'ondes des modes de vibration internes de la spectroscopie Raman pour la solution solide  $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{WO}_4$  avec  $0 \leq x \leq 1$ .

	$A_g+B_g$ (338) $\text{WO}_4$ bending	$B_g$ (373) $\text{WO}_4$ as- bending	$E_g$ (799) $\text{WO}_4$ as- stretching	$B_g$ (839) $\text{WO}_4$ as- stretching	$A_g$ (921) $\text{WO}_4$ stretching
$x=0$	338,0	373	799	839	921
$x=0,1$	336,0	371	798	836	920
$x=0,2$	335,0	370	789	831	918
$x=0,3$	334,5	368	781	828	917
$x=0,4$	334,0	367	780	822	915
$x=0,5$	333,0	366	779	821	914
$x=0,6$	332,0	365	778	814	913
$x=0,7$	331,9	363	765	792	912
$x=0,8$	331,0	362	760	786	910
$x=0,9$	330,8	361	755	770	909
$x=1$	329,0	359	754	767	907
$\Delta\nu/\nu$	0,027	0,037	0,056	0,086	0,015

**Tableau III. 2b** : Nombres d'ondes des modes de vibration externes de la spectroscopie Raman pour la solution solide  $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{WO}_4$  avec  $0 \leq x \leq 1$ .

	<b>Eg (101) mode translationnel</b>	<b>Bg (134) (*) mode translationnel</b>	<b>Ag (190) mode rotationnel</b>	<b>Eg (237) mode rotationnel</b>
<b>x= 0</b>	101,8	134,3	190,9	237
<b>x=0,1</b>	101,3	133,8	188,3	234
<b>x=0,2</b>	100,3	132,2	187,3	230
<b>x=0,3</b>	99,8	(*)	186,2	226
<b>x=0,4</b>	98,7	(*)	185,2	219
<b>x=0,5</b>	98,2	(*)	184,7	216
<b>x=0,6</b>	97,1	(*)	184,1	210
<b>x=0,7</b>	97,1	(*)	183,6	209
<b>x=0,8</b>	95,0	(*)	183,1	200
<b>x=0,9</b>	94,5	(*)	181,5	197
<b>x=1</b>	92,9	(*)	180,5	194
<b><math>\Delta\nu/\nu</math></b>	0,087	(*)	0,054	0,181

N.B :  $\nu$  = déplacement Raman en  $\text{cm}^{-1}$  ;  $\Delta\nu/\nu = [\nu(x=0) - \nu(x=1,0)] / \nu(x=0)$  ; (\*) ce mode n'est pas observé pour cette composition.

A partir de ces tableaux, il est possible d'évaluer la diminution des nombres d'onde des différents modes Raman en fonction de la composition  $x$ , ce qui montre clairement l'existence d'une modification continue des liaisons chimiques W-O à cause des interactions W-O-Pb. Nous pouvons expliquer ce changement par le fait que les liaisons Pb-O présentent un caractère covalent plus grand par rapport aux liaisons Sr-O, ce qui induit un affaiblissement des liaisons W-O résultant directement d'une diminution de densité électronique en faveur des liaisons Pb-O. Les calculs de distances interatomiques W-O issus des affinements Rietveld confirment cette hypothèse. La différence de covalence entre les liaisons Sr-O et Pb-O avait déjà été suggérée par les études antérieures de structures électroniques décrites dans la partie I.2 du chapitre I.

En outre, l'effet de masse lié au remplacement des atomes de Sr par Pb joue un rôle dans le déplacement des nombres d'ondes vers les basses valeurs en fonction de x.

### III.2.3. Spectroscopie d'infrarouge à transformée de Fourier

D'après des études antérieures des tungstates de type scheelite, 13 modes de vibration infrarouge peuvent être définis [10-12] (III. 9) :

$$\Gamma_{(\text{infrarouge})} = 5A_u + 3B_u + 5E_u \quad (\text{III. 9})$$

Seuls 4 modes  $A_u$  et  $4E_u$  peuvent être enregistrés dans les spectres IRTF [13]. Les trois modes  $B_u$  sont silencieux alors qu'un mode  $A_u$  et  $1E_u$  correspondent à la fréquence zéro des modes acoustiques.

$$\Gamma_{(\text{infrarouge})} = 4A_u + 4E_u \quad (\text{III. 10})$$

Pour la symétrie  $T_d$ , les modes  $A_u$  et  $E_u$  sont actifs en IR et correspondent respectivement aux modes de stretching et de bending dans le groupement  $[WO_4]$ .

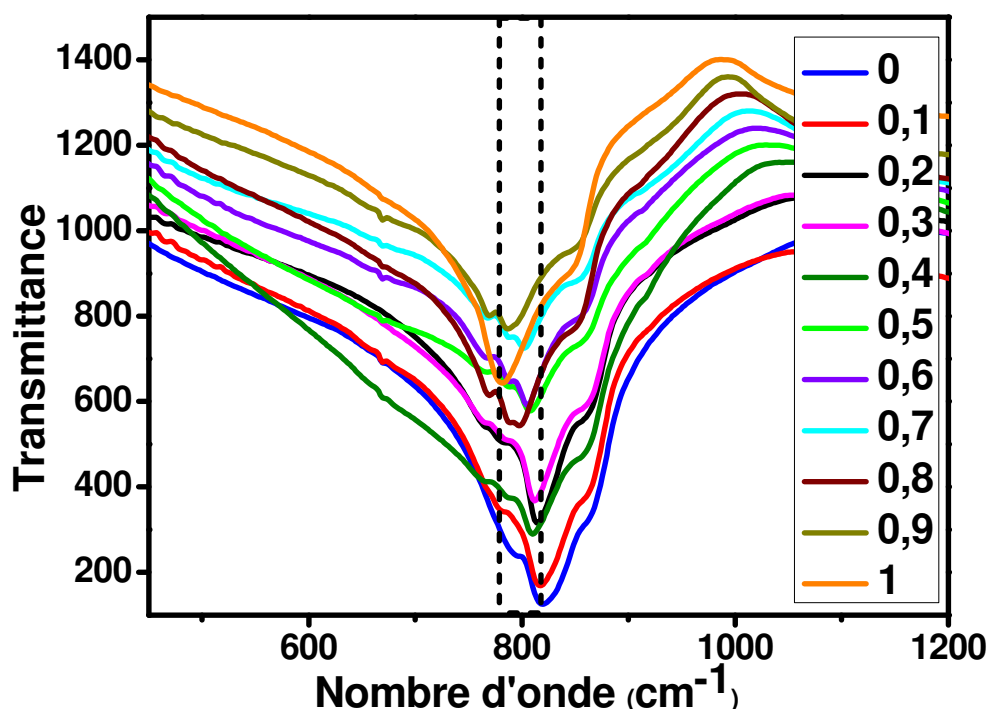
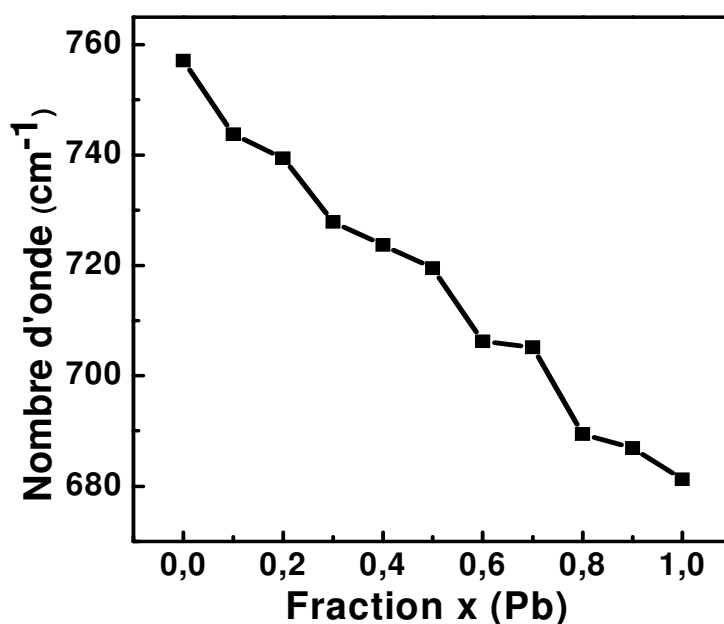


Figure III. 10 : Spectres IRTF de  $Sr_{1-x}Pb_xWO_4$  à température ambiante.

La Figure III.10 montre les spectres d'absorption infrarouge dans la région de 450-1200  $cm^{-1}$  pour la solution solide  $Sr_{1-x}Pb_xWO_4$ . Dans notre cas, il n'est possible d'identifier qu'un seul mode  $1E_u$ , qui se présente sous forme d'une forte bande d'absorption située à 757

$\text{cm}^{-1}$  (pour  $\text{SrWO}_4$ ), qui provient des vibrations liées au stretching antisymétrique dans les groupements  $[\text{MoO}_4]$ .

La variation de ces fréquences de vibration en fonction de la teneur en Pb est représentée dans la **Figure III. 11**. Des caractéristiques similaires des bandes d'absorption de différents tungstates de type scheelite  $\text{MWO}_4$  ( $\text{M} = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}$ ) ayant une symétrie  $S_4$  dans cette région ont été déjà rapportées dans la littérature [10,11]. Comme pour les modes Raman, les modes actifs en Infrarouge varient linéairement en fréquence en fonction de la composition en plomb dans la solution solide  $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{WO}_4$ .



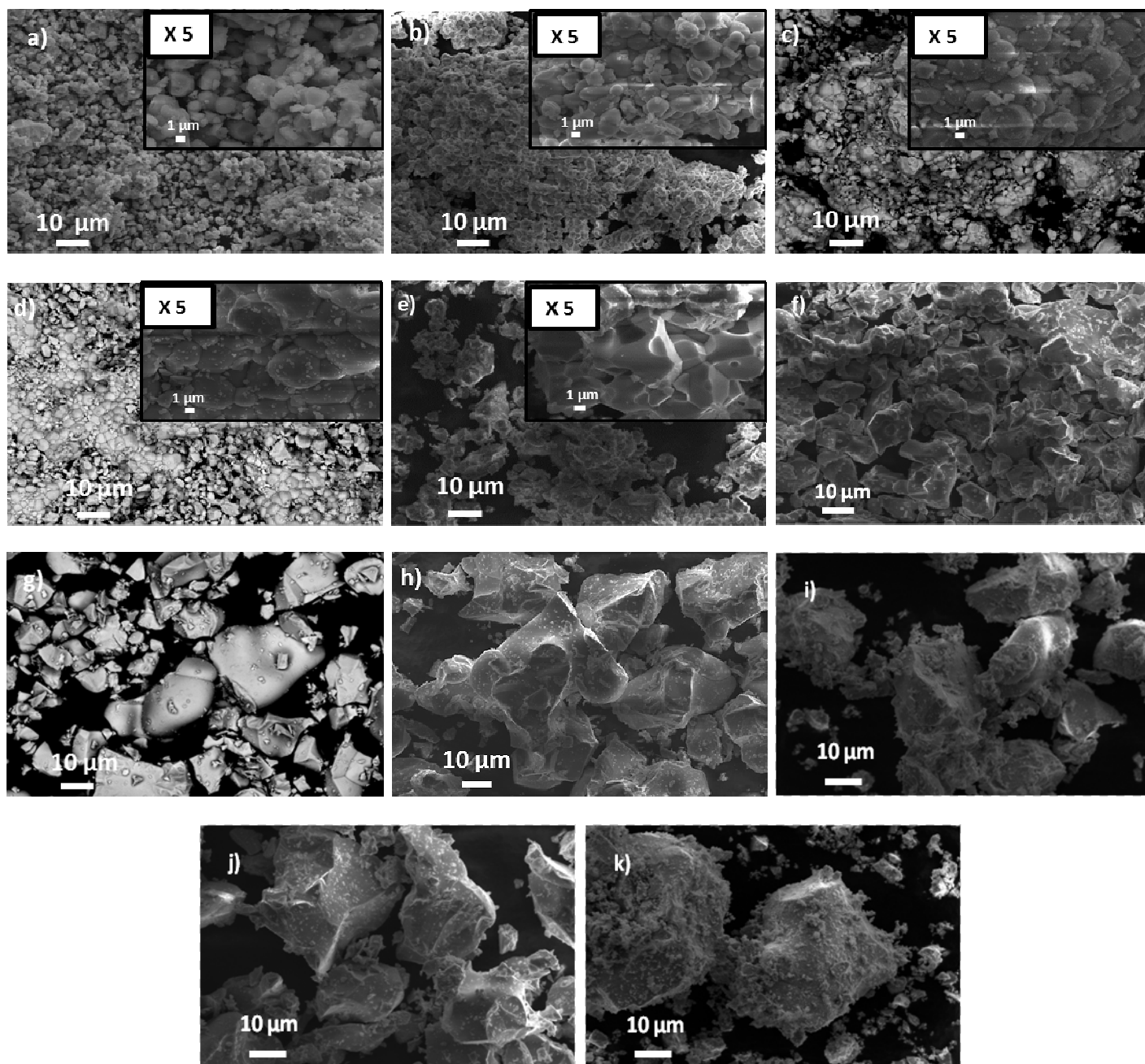
**Figure III. 11** : Évolution du nombre d'onde du mode  $E_u$  calculé à partir du centroïde des bandes d'absorption IRTF ( $781\text{-}819 \text{ cm}^{-1}$ )

Comme dans le cas des modes Raman, la même conclusion peut être tirée de cette variation quasi-linéaire des modes IR, une telle évolution est essentiellement dû à une modification continue des liaisons chimiques W-O à cause des interactions W-O-Pb.

#### III.2.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les analyses par microscopie électronique à balayage (MEB) (**Figure III. 12a-k**) montrent une augmentation progressive de la taille des cristallites avec l'augmentation du taux de plomb dans la structure de  $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{WO}_4$ . Dans les **figures III. 12a-e**, nous avons inséré des images agrandies afin de mieux illustrer les morphologies et les tailles des grains. Dans le domaine de composition  $0,1 \leq x \leq 0,5$ , une majorité de cristallites de formes arrondies et régulières est observée. Dans le domaine de compositions  $x \geq 0,6$ , on observe un mélange de

petits et gros grains, de formes irrégulières et arrondies. Certains gros cristallites sont recouverts de très petits grains pour les compositions  $x=0,7$  à 1.



**Figure III. 12 a-k** : Images MEB de  $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{WO}_4$  (a)  $x=0$  ; (b)  $x=0,1$  ; (c)  $x=0,2$  ; (d)  $x=0,3$  ; (e)  $x=0,4$  ; (f)  $x=0,5$  ; (g)  $x=0,6$  ; (h)  $x=0,7$  ; (i)  $x=0,8$  ; (j)  $x=0,9$  et (k)  $x=1$ .

Le **tableau III. 3** présente l'analyse chimique des grains et les valeurs des tailles de grains en fonction de la composition  $x$ . On observe une augmentation régulière de la taille des grains en fonction du taux de plomb dans la solution solide. Cependant, à partir de la composition  $x=0,6$ , nous observons une double distribution des tailles, avec présence de gros

cristallites, recouverts par des grains de tailles plus petites. Les pourcentages atomiques calculés à partir de l'analyse EDX, confirme l'homogénéité de la composition des grains.

**Tableau III. 3** : Analyse statistique des images MEB : Évolution de la taille des grains et l'analyse EDX pour les atomes Sr, Pb et W.

x	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
<b>Taille moyenne</b>	( 3 ± 0,5 )µm	( 3 ± 0,5 )µm	( 4 ± 0,6 )µm	( 5 ± 0,7 )µm	( 6 ± 0,8 )µm	( 6 ± 2 )µm
<b>Sr (% at)</b>	49,8	45,0	41,1	33,4	32,6	28,9
<b>Pb (% at)</b>	0,0	5,5	10,0	14,6	20,9	26,1
<b>x<sub>exp</sub></b>	0,00	0,11	0,20	0,29	0,41	0,52
<b>W (% at)</b>	50,2	49,5	48,9	52,0	46,5	45,0

x	0,6	0,7	0,8	0,9	1
<b>Taille moyenne</b>	( 9 ± 1 )µm	( 13 ± 1,3 )µm	( 16 ± 1,5 )µm	( 21 ± 2 )µm	( 39 ± 3,5 )µm
<b>Taille moyenne secondaire pour les petits grains &lt; 5 µm</b>	( 3 ± 0,5 )µm	( 3 ± 0,5 )µm	( 2 ± 0,4 )µm	( 1 ± 0,4 )µm	( 1 ± 0,4 )µm
<b>Sr (% at)</b>	28,3	22,5	17,0	4,6	0,0
<b>Pb (% at)</b>	30,2	34,8	39,8	44,6	50,4
<b>x<sub>exp</sub></b>	0,60	0,69	0,79	0,89	1,00
<b>W (% at)</b>	41,5	42,7	43,2	50,8	49,6

### III.2.5. Diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD)

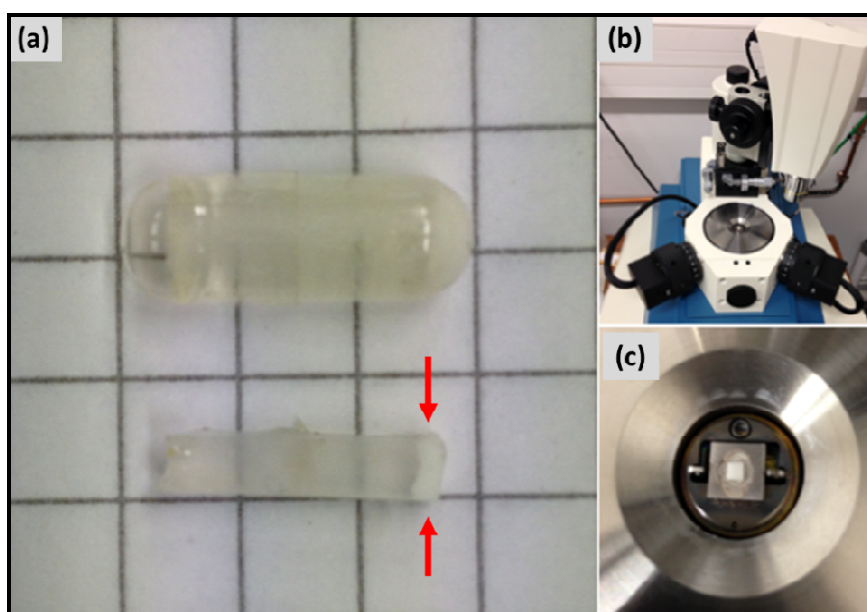
L'EBSD permet l'analyse de la microstructure des échantillons au sein d'un microscope électronique. Elle met en évidence les différences d'orientations cristallographiques des grains dans un échantillon polycristallin et permet également de différencier et d'identifier les phases présentes.

Des cartographies d'orientation cristalline des grains ont été réalisées par diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD : Electron Back-Scattered Diffraction). Cette technique est

implantée au sein du microscope électronique à balayage ZEISS Gemini 500 équipé d'un détecteur des électrons rétrodiffusés (de l'Université d'Aix Marseille).

Nous rappelons que cette technique nécessite une préparation spécifique des échantillons qui doivent présenter des grains plans perpendiculaires au détecteur.

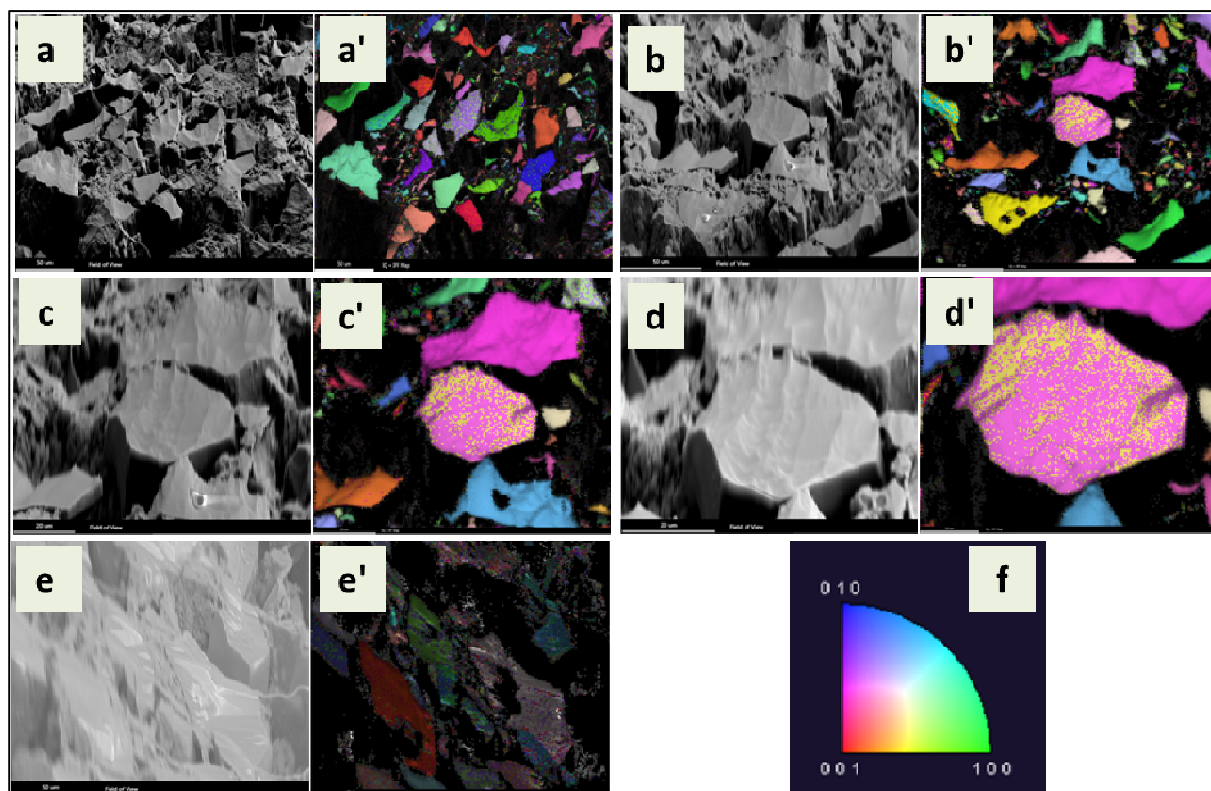
Pour cela, les poudres de composition  $x = 0,5$  ont été déposées dans des capsules cylindriques de gélatine, d'un diamètre de 5-mm et de volume égal à 0,2 mL. Les capsules ont été ensuite remplies avec un mélange de résine et de durcisseur (**Figure III. 13**). Au bout de 12 heures, les produits solidifiés ont été polis mécaniquement à l'aide de papiers revêtus de carbure de silicium avec différentes normes pour les tailles de grains allant de 75 à 2,5 microns. Nous avons procédé également à une finition du polissage en utilisant un faisceau d'ions argon (Ar) avec un angle d'incidence de  $1^\circ$  par rapport à la surface de l'échantillon pendant 5 heures avec un potentiel de 5 kV.



**Figure III.13** : Préparation des échantillons de l'EBS. La poudre est dans un cylindre avec de la résine durcissant, ensuite découpé en parallélépipède avec scie à fil (poudre blanche à l'extrémité droite du parallélépipède « entre les flèches rouges »). Cette extrémité contenant la poudre est d'abord polie mécaniquement puis avec une polisseuse ionique à double faisceau ((b) et (c)).

La **Figure III.14** montre cinq exemples de cartographies EBS réalisées sur l'échantillon  $\text{Sr}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{WO}_4$  ainsi que leurs images MEB respectives acquises à l'aide du détecteur d'électrons secondaires.

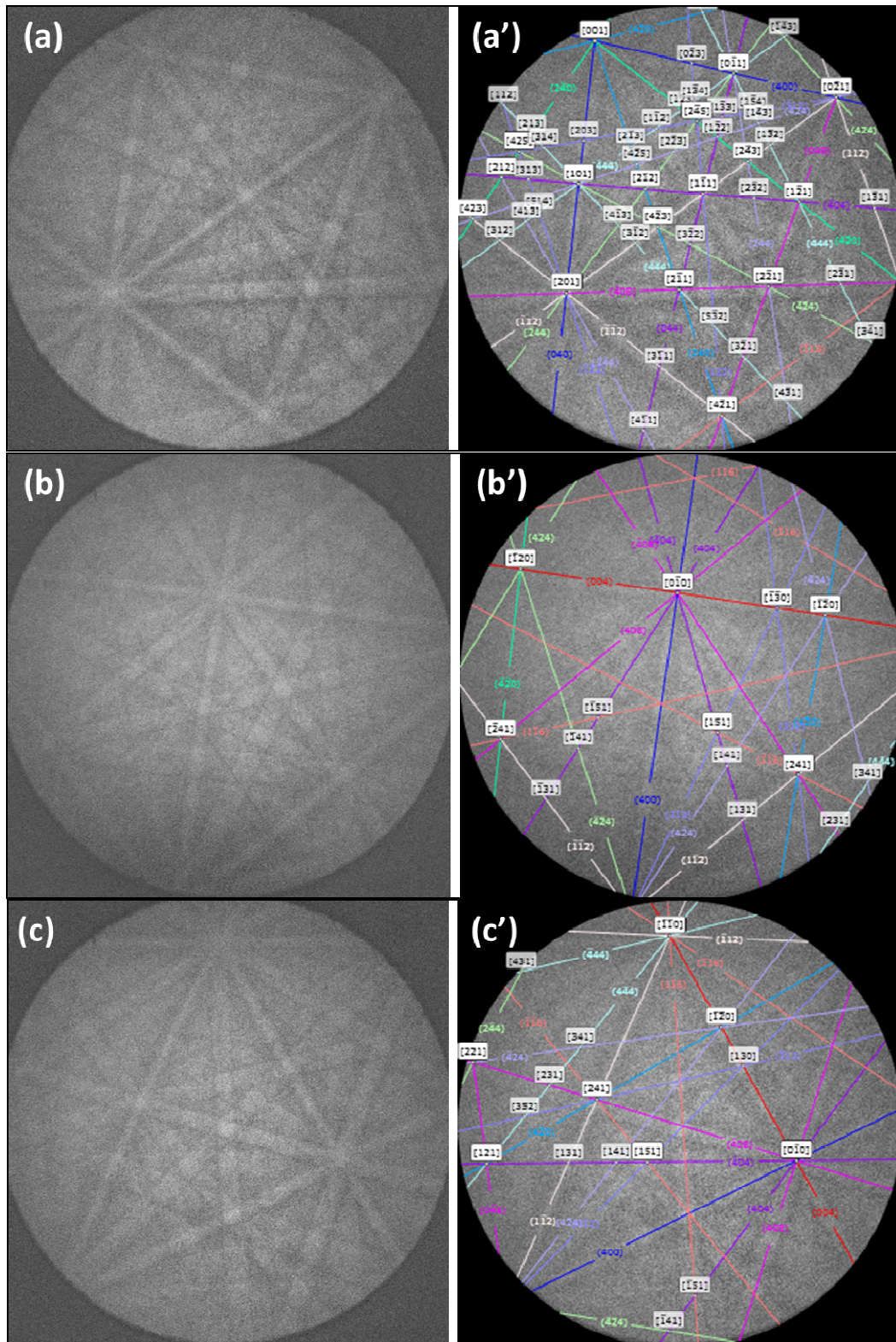




**Figure III. 14 :** Images MEB d'électrons secondaires (a, b, c et d) et cartes d'orientation (a', b', c' et d') réalisées sur l'échantillon  $\text{Sr}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{WO}_4$ . L'orientation des grains est identifiée grâce au code couleur représenté sur le diagramme de stéréoprojection (f) délimité avec les axes [010], [001] et [100]. Ces cartographies d'orientation confirment l'indexation proposée initialement, et sont en conformité avec le groupe spatial  $I4_1/a$ .

Les clichés de diffraction enregistrés en chaque point (**Figure III.15**) ont tous été indexés et identifiés par le logiciel de reconstruction de cartographie d'orientation dans la structure scheelite de groupe d'espace  $I4_1/a$ .

Des artefacts de pseudo-symétrie, qui se traduisent par la présence de deux couleurs différentes sur un même grain, peuvent être constatés. Par exemple, les points jaunes et roses présents sur un même grain correspondent à deux orientations sur le diagramme de stéréoprojection, pour lesquelles les mêmes symétries existent dans la projection de la maille. Elles peuvent donc être considérées comme une même orientation. Nous rappelons que l'absence de couleur correspond à des faces de grains trop inclinées par rapport au détecteur.

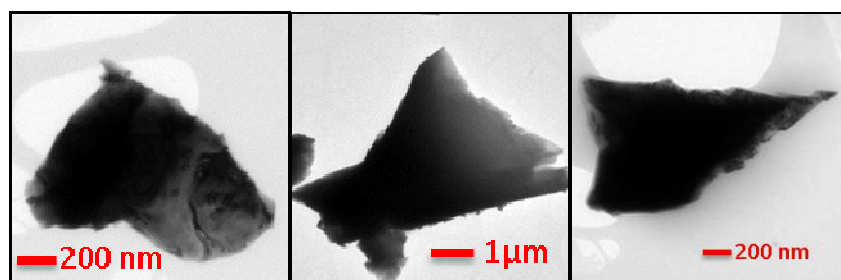


**Figure III.15 :** Les clichés de diffraction enregistrés en chaque point avec et sans indexation selon les axes (a, a')  $[001]$  ; (b, b')  $[100]$  et (c, c')  $[110]$ .

### III.2.6. Étude de $\text{Sr}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{WO}_4$ par microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission est une technique essentielle pour l'analyse microstructurale des matériaux. La spectroscopie en énergie dispersive (EDS), la diffraction électronique en sélection d'aire (SAED), la microdiffraction, et la haute résolution (HREM) associées à des simulations numériques et affinements Rietveld [14-16] ont permis de caractériser la phase  $\text{Sr}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{WO}_4$  à l'échelle atomique.

Nous avons effectué les analyses MET sur plusieurs grains, représentés sur les images de la **Figure III. 16**.



**Figure III. 16** : Images MET obtenues sur les grains analysés d'un échantillon de  $\text{Sr}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{WO}_4$  à 25 °C.

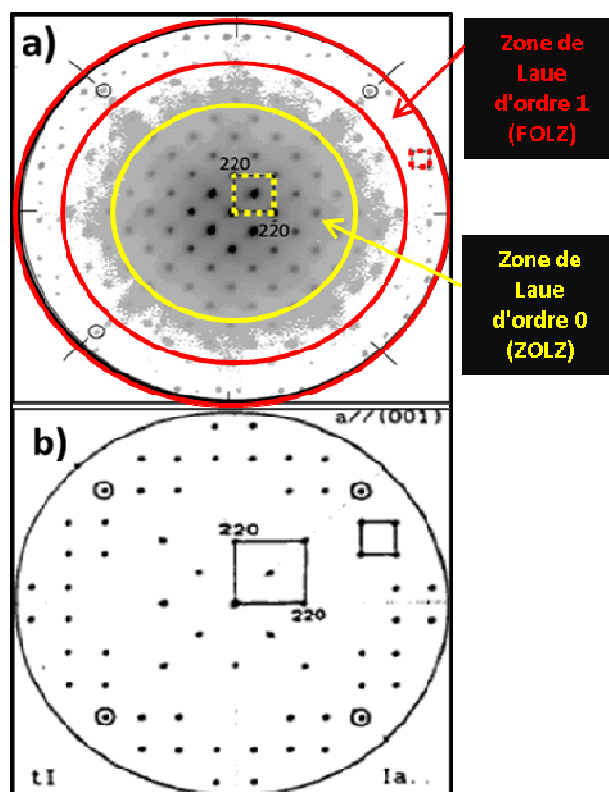
Le mode diffraction et l'analyse du réseau réciproque permettent d'accéder à la mesure des paramètres de maille mais aussi à l'identification des symétries axiales, des conditions de réflexion et par conséquent au groupe d'espace.

En pratique, on positionne un diaphragme de sélection d'aire dans le plan image de la lentille objectif afin de sectionner la partie du cristal que l'on veut analyser. Puis on oriente le cristal sur des axes de zone en orientation de Bragg par rapport au faisceau d'électrons. Des clichés de diffraction peuvent alors être enregistrés selon plusieurs directions cristallines présentant des symétries axiales plus ou moins élevées. Les clichés de plus haute symétrie permettent d'identifier le système cristallin, le mode de Bravais et les paramètres réticulaires. Ils présentent cependant l'inconvénient majeur des conditions dynamiques qui peuvent faire apparaître les réflexions interdites par interaction des réflexions permises. Ce phénomène appelé double diffraction, rend difficile l'identification des translations de symétrie microscopiques présentes dans la maille cristalline et donc l'identification du groupe d'espace. Par ailleurs, le phénomène augmente avec l'épaisseur de l'échantillon. Une alternative consiste à enregistrer des clichés pour des axes de zone intermédiaires qui présentent des conditions plus cinématiques.

Mornioli et Steeds [17], ont montré les caractéristiques d'un cliché de microdiffraction en axe de zone [001] correspondant à une structure quadratique centrée I comprenant un miroir à glissement de type a // [001]. Dans la **figure III. 17** nous comparons ce résultat (a) au cliché de diffraction expérimental que nous avons obtenu (b).

Les deux clichés montrent des caractéristiques identiques :

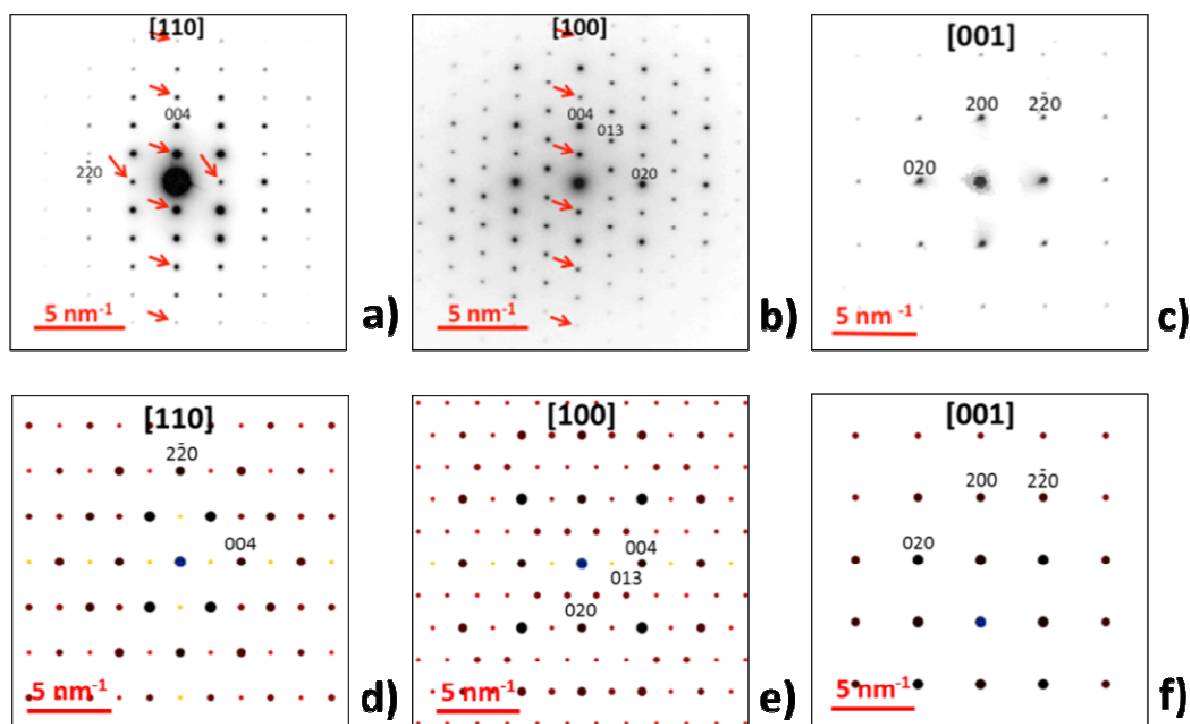
- Un axe 4 en accord avec la plus haute symétrie d'un système quadratique orienté selon la direction [001]
- Dans chaque zone de Lauë, les plus petits motifs carrés dont les sommets correspondent à des positions de réflexion sont dessinés avec la même orientation. La différence de dimensions observée entre les motifs de la zone de Lauë d'ordre zéro (ZOLZ) et la zone de Lauë d'ordre un (FOLZ) indique une différence de périodicité le long des directions réciproques  $(220)$  et  $(2\bar{2}0)$  ce qui affirme la présence d'un miroir de glissement type a // [001].
- Le décalage entre les réflexions de la ZOLZ et la FOLZ le long des directions réciproques  $(220)$  et  $(2\bar{2}0)$ , est en accord avec un réseau de Bravais centré (I).



**Figure III. 17** : Cliché de microdiffraction axe de zone [001] pour un système quadratique centré I comprenant un miroir de glissement a // axe c. (a) Cliché expérimental, (b) Modèle proposé par Mornioli et Steeds [17].

Nous avons ensuite procédé à l'étude du réseau réciproque par diffraction électronique en aire sélectionnée (SAED). L'identification et l'indexation des axes de zone de plus haute symétrie [001], [100] et [110] relatifs à la structure quadratique, puis la mesure des distances réciproques des vecteurs d'onde diffractée  $q_{200}$ ,  $q_{020}$  et  $q_{004}$ , ont permis de calculer les paramètres réticulaires :  $a = b = 5,47 \pm 0,2 \text{ \AA}$  et  $c = 12,15 \pm 0,2 \text{ \AA}$ .

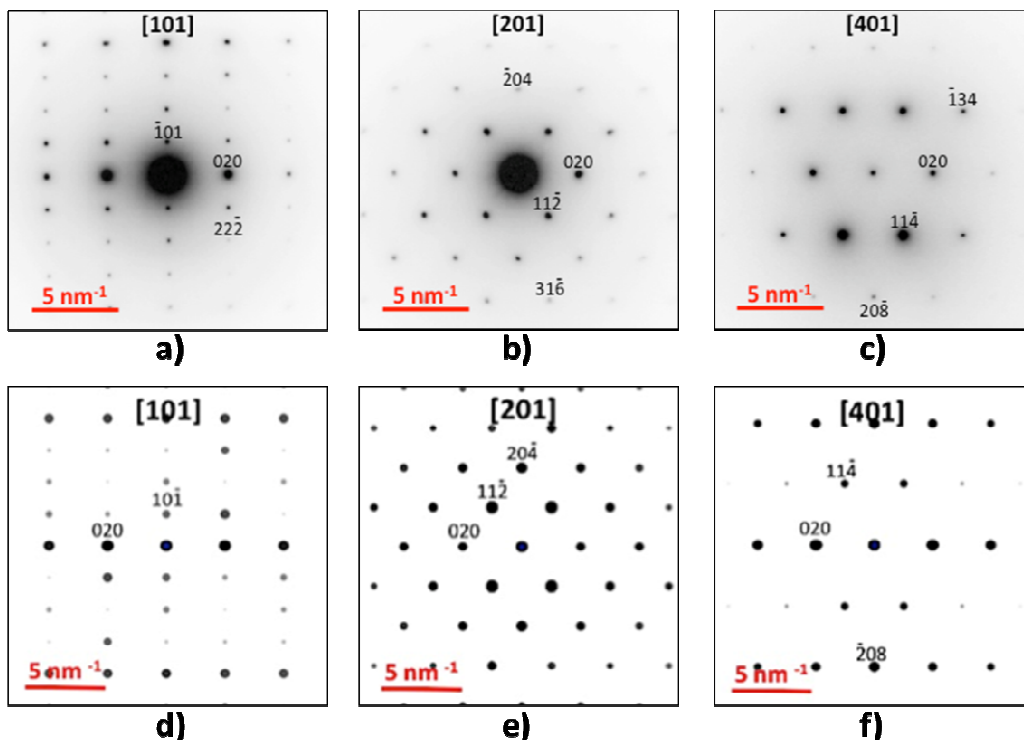
Les clichés expérimentaux sont comparés à des clichés théoriques (**figure III. 18 d, e et f**) simulés à l'aide du logiciel JEMS dans lequel nous avons introduit les données cristallographiques obtenues à partir des résultats de diffraction des rayons X. L'indexation des clichés de diffraction des axes de zone de plus haute symétrie, avec les conditions de réflexion du groupe d'espace  $I4_1/a$ ,  $((h00) : h=2n ; (\overline{h}\overline{k}0) : h=2n ; (00l) : l=4n ; (hk0) : h,k=2n)$ . Ces réflexions interdites, dû aux symétries de translation dans la maille cristalline (axe hélicoïdal  $4_1$  et miroir à glissement  $a$ ), sont indiquées par des flèches rouges. Le phénomène de double diffraction peut être corrigé par la méthode dite de "précession". Elle permet d'intégrer les intensités des ondes diffractées sur l'angle de précession et donc de diminuer les interactions et obtenir des clichés plus cinématiques. Les intensités des réflexions interdites qui apparaissent sans précession sont alors fortement réduite voir nulles.



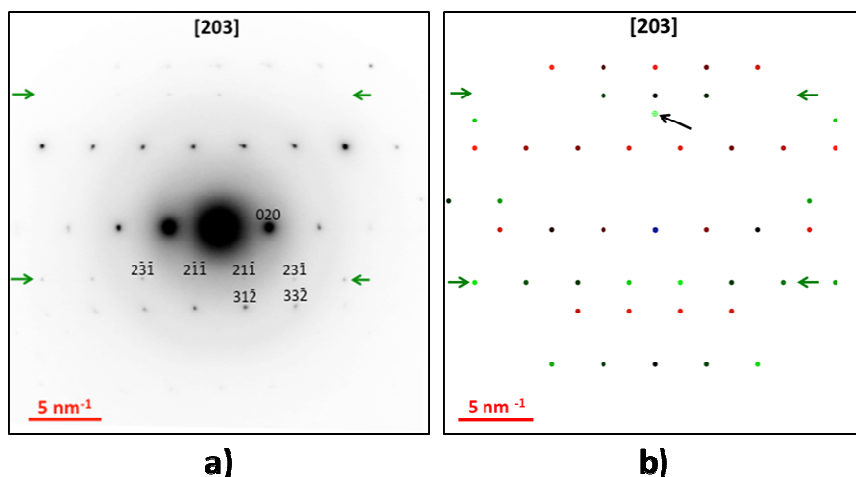
**Figure III. 18 :** Clichés de diffraction des axes de zone [110], [100] et [001] de la structure quadratique : (a, b, c) clichés expérimentaux et (d, e, f) clichés simulés par JEMS, avec des réflexions interdites indiquées par des flèches rouges ou points jaunes sur les clichés simulés.

Les **figures III. 19, III. 20, III. 21 et III. 22**, présentent des clichés expérimentaux obtenus pour des axes de zones  $[\text{u}0\text{w}]$ ,  $[\text{uv}0]$  et  $[\text{uvw}]$ . Ces clichés sont plus cinématiques que ceux obtenus selon les 3 axes de zone de plus haute symétrie  $[001]$ ,  $[100]$  et  $[110]$ . Ils permettent d'identifier plus facilement les réflexions interdites. Cela n'empêche pas l'apparition des réflexions interdites par double diffraction, mais leurs intensités sont plus faibles que celle des axes de zone principaux, les conditions de réflexion permises de chaque série tiltée sont indiquées dans le titre de chaque figure. Nous rappelons les conditions de réflexion en accord avec le groupe d'espace  $I4_1/a$  :

- Pour les axes de zone de types  $[\text{uv}0]$  :  
 $(\text{hkl}) : \text{h} + \text{k} + \text{l} = 2\text{n}$  ;  $(\text{hk}0) : \text{h}, \text{k} = 2\text{n}$  et  $(00\text{l}) : \text{l} = 4\text{n}$ ,
- Pour les axes de zone de type  $[\text{u}0\text{w}]$  :  
 $(0\text{k}0) : \text{k} = 2\text{n}$  ;  $(\text{h}0\text{l}) : \text{h} + \text{l} = 2\text{n}$  et  $(\text{hhl}) : \text{l} = 2\text{n}$
- Pour les axes de type  $[\text{uvw}]$  :  
 $(\text{hkl}) : \text{h} + \text{k} + \text{l} = 2\text{n}$  ;  $(\text{h}\bar{\text{h}}0) : \text{h} = 2\text{n}$  ;  $(0\text{kl}) : \text{k} + \text{l} = 2\text{n}$  et  $\text{hhl} : \text{l} = 2\text{n}$ .

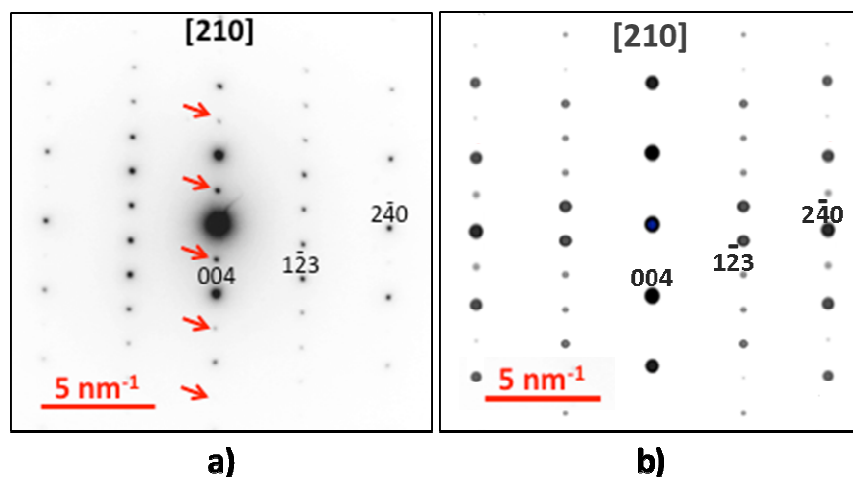


**Figure III. 19** : Clichés expérimentaux de diffractions des axes de zone  $[\text{u}0\text{w}]$ , (a, b, c) clichés expérimentaux et (d, e, f) clichés simulés par JEMS, montrant les conditions de réflexion :  $(0\text{k}0) : \text{k} = 2\text{n}$  ;  $(\text{hhl}) : \text{l} = 2\text{n}$  et  $(\text{h}0\text{l}) : \text{h} + \text{l} = 2\text{n}$ .

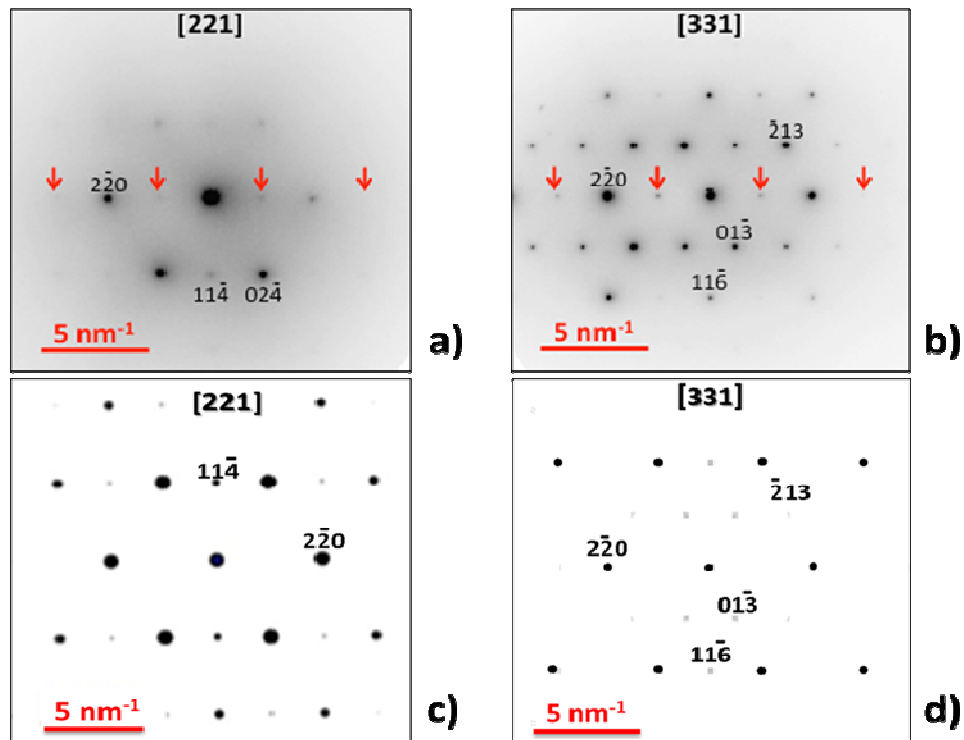


**Figure III. 20** : Cliché expérimental de diffraction de l'axe de zone [203], (a) cliché expérimental et (b) cliché simulé par JEMS, montrant les conditions de réflexion :  $(0k0) : k = 2n$  ;  $(hhl)$  et  $l = 2n$ .

La **Figure III. 20** présente le cliché expérimental et simulé de l'axe de zone [203]. Les réflexions de couleur verte sur la **Figure III. 20 (b)** appartiennent à la zone de Laue d'ordre 1. La position de ces réflexions par rapport à celles contenues dans l'ordre 0 (rouges) permet de confirmer le groupe d'espace  $I4_1/a$  et les paramètres réticulaires. Le point vert indiqué par une flèche noire indique l'angle de déviation  $1,25^\circ$  par rapport à l'axe de zone parfait. Cette valeur a permis d'obtenir une bonne corrélation entre le cliché simulé et le cliché expérimental.



**Figure III. 21** : Clichés de diffraction des axes de l'axe de zone [210], a) cliché expérimental et b) cliché simulé par JEMS, montrant les conditions de réflexion  $(hkl) : h + k + l = 2n$  ;  $(hk0) : h, k = 2n$  et  $(00l) : l = 4n$ , avec des réflexions interdites indiquées par des flèches rouges.



**Figure III. 22 :** Clichés de diffractions des axes de zone  $[uvw]$ , (a, b) clichés expérimentaux et (c, d) clichés simulés par JEMS, montrant les conditions de réflexion :  $(hkl) : h + k + l = 2n$  ;  $(h\bar{h}0) : h = 2n$  et  $(0kl) : k + l = 2n$  avec de faibles réflexions interdites indiquées par des flèches rouges.

Pour essayer de comprendre la distribution exacte des atomes de strontium et de plomb dans la maille de  $\text{Sr}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{WO}_4$ , et pour avoir une idée sur le degré d'ordre ou désordre dans la structure de cet échantillon, nous avons procédé, dans un premier temps, à une étude par microscopie électronique en transmission à haute résolution, en utilisant un microscope électronique CM20/ST de type FEI Tecnai avec un pouvoir de résolution de 0,25 nm. Ensuite nous avons procédé à une autre étude en utilisant un microscope électronique de type FEI Titan 80-300, avec correction de l'aberration de sphéricité et un pouvoir de résolution de 0,1 nm. Grâce à cette technique on obtient des images à haute résolution dont on effectue ensuite la transformée de Fourier symétrisée.

Le principe de cette technique se base sur la comparaison entre ces images et celles simulées par JEMS en utilisant les données cristallographiques que nous avons déjà trouvé par la diffraction des rayons X, sachant que, lorsque le groupe d'espace d'un cristal est identifié, il est possible d'imposer la symétrie de projection correspondant au groupe planaire à une image expérimentale haute résolution. Les relations de phase et d'amplitude obéissent à des règles qui diffèrent selon le groupe planaire. Lorsque les amplitudes et les phases sont modifiées conformément à la symétrie, une image de potentiel projeté est calculée par

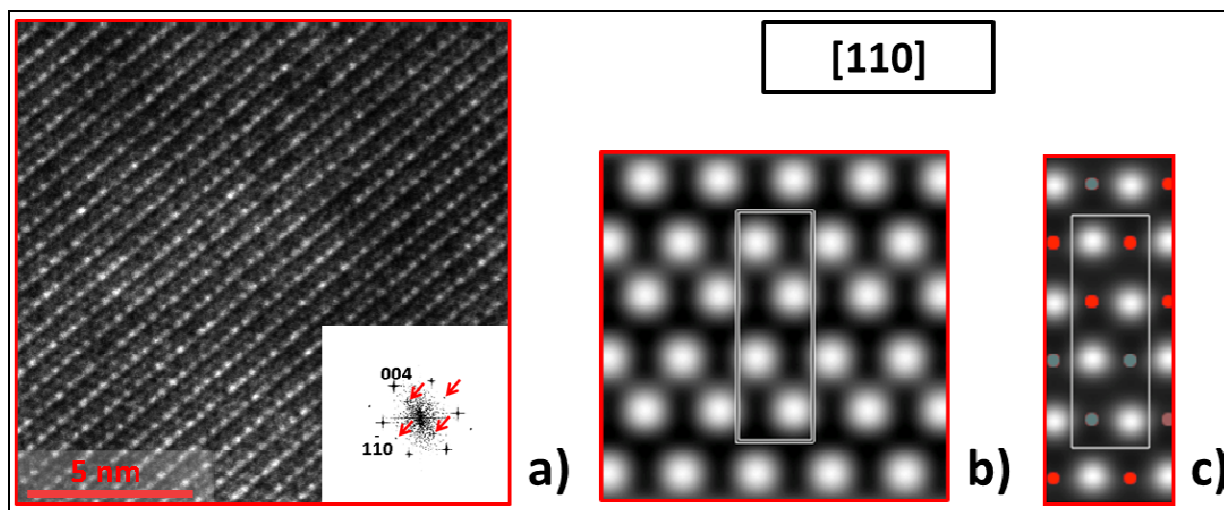


l'inverse de la transformée de Fourier des données. L'image finale est éliminée ou au moins atténuée avec des distorsions, comme l'astigmatisme et l'inclinaison du cristal, de l'image HREM originale. L'image symétrisée résultante est beaucoup plus propre et adaptée pour la détermination des positions atomiques.

Pour effectuer les simulations des images de la HREM par le logiciel JEMS, plusieurs paramètres ont été modifiés pour valider un modèle structural de notre échantillon. Parmi ces paramètres figurent ceux de défocalisation  $d_f(110) = -65 \text{ nm}$  et d'épaisseur  $t(110) = 7,4 \text{ nm}$ .

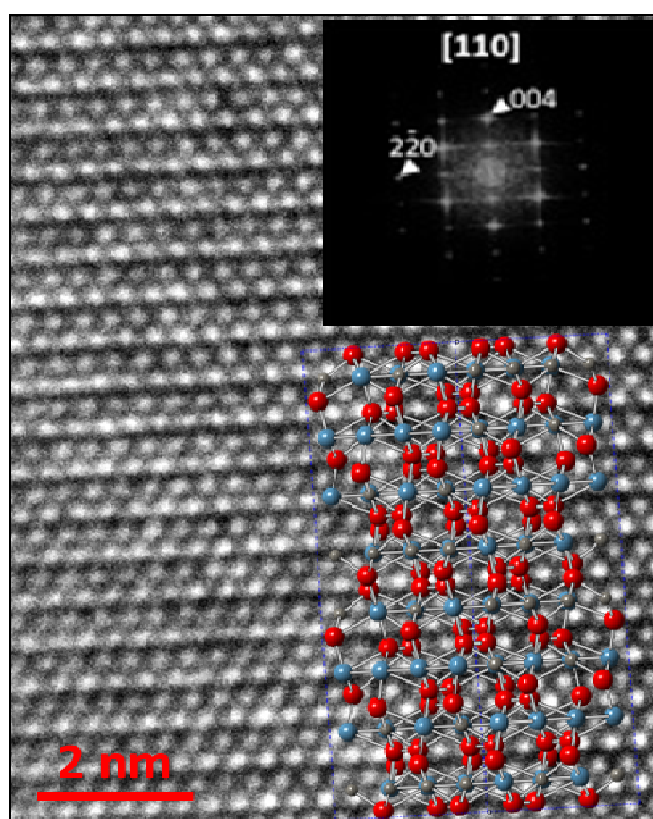
L'image HREM expérimentale correspondant à l'axe de zone de plus haute symétrie [110] est enregistrée et traitée avec le logiciel CRISP. Les **Figures III. 23a, b et c** représentent respectivement l'image HREM expérimentale, traitée par CRISP et simulée par JEMS de l'axe de zone [110]. La symétrie de projection  $P2mg$  correspondante à l'axe de zone [110] du groupe d'espace  $I4_1/a$  est imposée aux amplitudes et aux phases de la transformée de Fourier (FFT).

Les images HREM simulées en utilisant les positions atomiques issues de l'affinement Rietveld sont en bon accord avec les images traitées pour l'axe de zone [110]. Les atomes lourds (Sr (vert), Pb (rouge) et W (marron)) sont superposés sur les images simulées.



**Figure III. 23 :** a) Images HREM expérimentale par le microscope Tecnai, Insert : transformée de Fourier d'une zone de a) ; b) image traitées par CRISP, après l'imposition de symétrie de projection  $p2mg$  au transformée de Fourier indexée, de l'axe de zone [110]. (c) image HREM simulées par JEMS (LaB6 ; 200 kV ;  $C_c = 2 \text{ mm}$  ;  $C_s = 1,2 \text{ mm}$  ;  $\Delta f$  (focus spread) = 12,5 nm ;  $\Theta_c$  (1/2 angle de CV)  $\approx 0,8 \text{ mRad}$  ;  $d_f = -67,2 \text{ nm}$  ;  $t = 22,8 \text{ nm}$ ). Les atomes lourds (Sr (vert), Pb (rouge) et W (brun)) sont superposés sur les images simulées.

Nous avons également interprété les images issues de la microscopie à haute résolution (en utilisant un autre microscope plus performant de type FEI Titan 80-300, avec un pouvoir de résolution de de 0,1 nm). Nous avons confirmé les résultats obtenus précédemment par HREM. La **figure III. 24** présente l'image HREM de  $\text{Sr}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{WO}_4$ , avec en insert la transformée de Fourier et le model structural proposé pour cette direction. Avec cette technique on peut descendre jusqu'à l'échelle atomique (de l'ordre de l'Angstrom), et on a pu voir, à travers l'image HREM de la **figure III. 24**, le réseau cristallin avec l'arrangement atomique dans le réseau.



**Figure III. 24** : Image HREM de  $\text{Sr}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{WO}_4$ , Insert en haut : transformée de Fourier correspondante à l'image HREM, en bas modèle de structure cristallin de la phase scheelite.

Pour conclure, la microdiffraction nous permet de confirmer le système cristallin quadratique, avec un réseau de Bravais centré (I) et un plan de glissement type a. La diffraction électronique en aire sélectionnée (SAED) des axes de zone de plus haute symétrie [001] ; [110] et [100], a permis de confirmer les paramètres de maille ainsi que quelques conditions de réflexion. Les séries tiltées : [u0w], [uv0] et [uvw] ont permis de confirmer toutes les conditions de réflexion dans le cas d'un groupe d'espace  $I4_1/a$ .

### III.3. Conclusion du chapitre

La série de phases substituées  $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{WO}_4$  avec  $0 \leq x \leq 1$ , a été synthétisée par réaction à l'état solide à partir des oxydes ou carbonates de base. La diffraction des rayons X montre le caractère quasi idéal de la solution solide de type scheelite sur tout le domaine de composition  $x$ . En utilisant la méthode de Rietveld, les données de structure de tous les échantillons polycristallins ont été affinées, et les paramètres de maille cristalline présentent un comportement linéaire en fonction de  $x$ . L'absence de pics de surstructure et les valeurs des facteurs Debye-Waller arguent en faveur d'un désordre total des atomes Sr et Pb avec un maximum de désordre pour  $x$  voisin de  $1/2$ .

La microscopie électronique à balayage a montré que les échantillons sont caractérisés par un degré élevé de cristallisation, avec des changements de taille et de formes en fonction de la composition  $x$ . Les phases riches en plomb sont caractérisées par des tailles plus grandes mais avec présence de grains de petites tailles.

Les spectroscopies IR et Raman confirment le caractère idéal de la solution solide. Les largeurs à mi-hauteur des bandes Raman indiquent l'existence d'un désordre structural. En outre, certains modes vibratoires ( $E_g$ ,  $B_g$ ) sont fortement perturbés par la substitution, ce qui confirme le caractère désordonné des phases obtenues avec  $0 < x < 1$ .

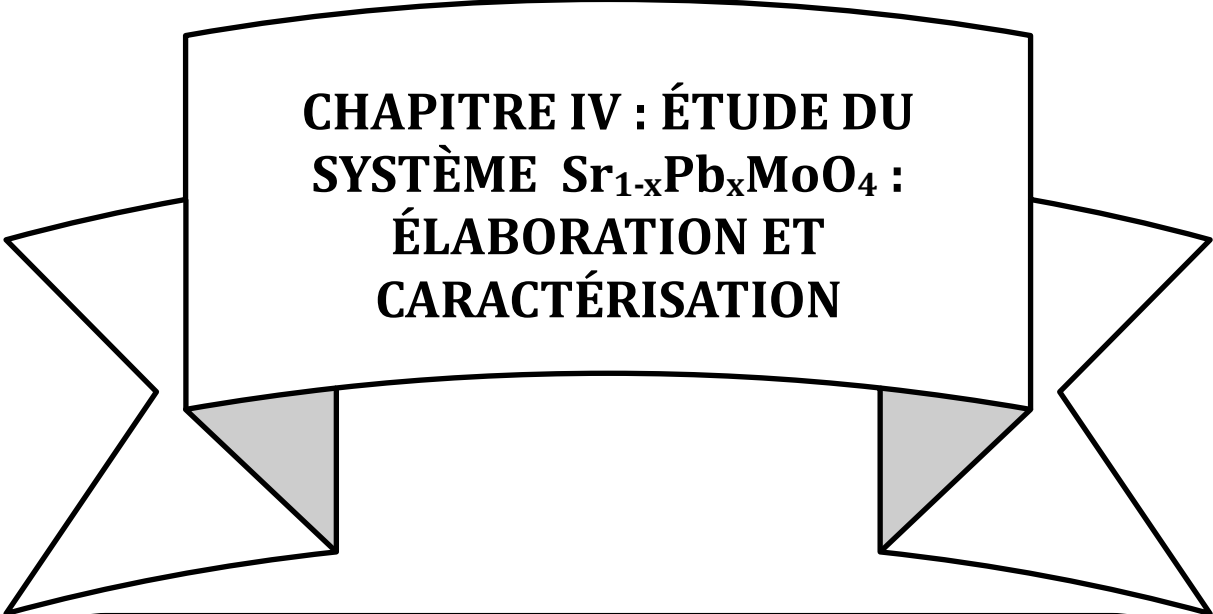
La diffraction électronique et la microscopie électronique en transmission à haute résolution confirment à l'échelle locale la structure du composé  $\text{Sr}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{WO}_4$ . Le modèle atomique résultant de l'analyse DRX initiale (affinements Rietveld) est validé. Le haut degré de cristallisation observé dans les analyses SEM et DRX est donc aussi confirmé à l'échelle locale. Aucune superstructure n'a été observée. Les images HREM expérimentales et les images simulées obtenues pour ce composé ont montré que la distribution des atomes Sr et Pb sur leurs sites cristallographiques était complètement désordonnée, alors que le réseau cristallin est bien ordonné. Le composé  $\text{Sr}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{WO}_4$  peut donc être considéré comme une solution solide désordonnée cristallisée.

### Références bibliographiques

- [1] V. K. Pecharsky, P. Y. Zavalij, Springer Science & Business Media, (2005) 512-513.
- [2] L.S. Cavalcante, J.C. Sczancoski, N.C. Batista, E. Longo, J.A. Varela, M.O. Orlandi, Ad. Powder Technol., **24** (2013) 344–353.
- [3] A. Priya, E. Sinha, S.K. Rout, Solid State Sc., **20** (2013) 40-45.

- [4] Z. C. Ling, H. R. Xia, D. G. Ran, F. Q. Liu, S.Q. Sun, J. D. Fan, H. J. Zhang, J. Y. Wang, L. L. Yu, Chem. Phys. Lett., **426** (2006) 85.
- [5] M. Crane, R. L. Frost, P. A. Williams, J. T. Kloprogge, J. Raman Spectrosc., **33** (2002) 62.
- [6] A. Priya, E. Sinha, S.K. Rout, Solid State Sc., **20** (2013) 40-45.
- [7] Z.C. Ling, H.R. Xia, D.G. Ran, F.Q. Liu, S.Q. Sun, J.D. Fan, H.J. Zhang, J.Y. Wang, L.L.Yu, Chem. Phys. Lett., **426** (2006) 85.
- [8] S. P. S. Porto, J. F. Scott, Phys. Rev., **157** (1967) 716.
- [9] G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure II : Infra-Red and Raman Spectra, D. Van Nostrand Co. Inc., New York, (1945).
- [10] G. Zhang, R. Jia, Q. Wu, Mater. Sci. Eng. B, **128** (2006) 254-259.
- [11] J.A. Gadsden, Infrared Spectra of Minerals and Related Inorganic Compounds, Butterworth, London, (1975) 153.
- [12] M. Ligeois-Duckaerts, P. Tarte, Spectrochim. Acta A, **28** (1972) 2037.
- [13] A. Jayaraman, B. Batlogg, L. G. VanUitert, Phys. Rev. B, **28** (1983) 4774-4777.
- [14] S. Hovmöller, J. Ultramicroscopy., **41** (1992) 121-135.
- [15] H. M. Rietveld, J. Appl. Cryst., **2** (1969) 65-71.
- [16] H. M. Rietveld, J. Acta. Cryst., **22** (1967) 151 .
- [17] J. P. Morniroli, J. W. Steeds, J. Ultramicroscopy., **45** (1992) 219-239.





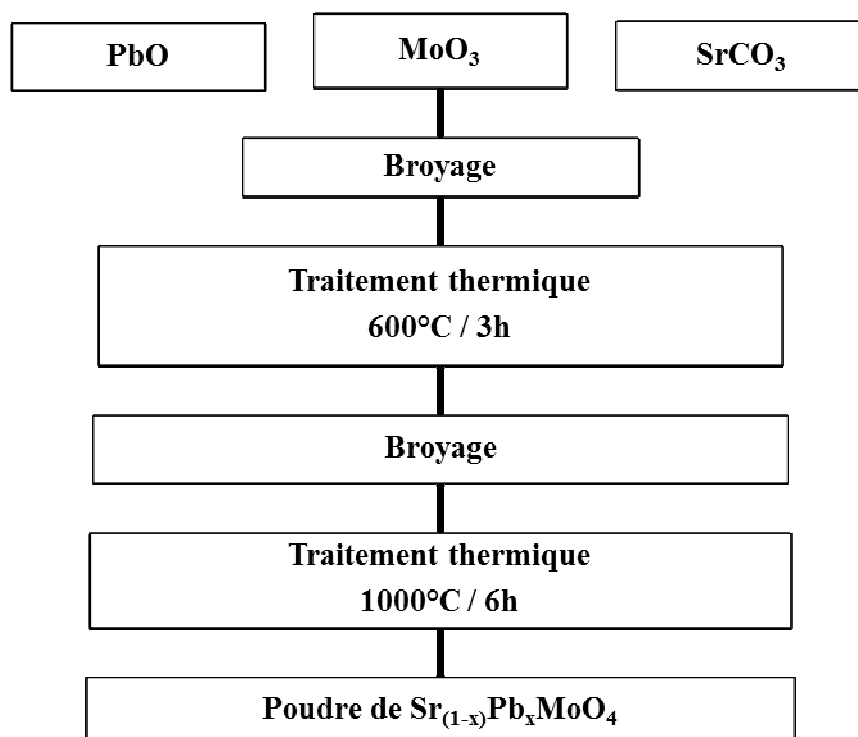
**CHAPITRE IV : ÉTUDE DU  
SYSTÈME  $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MoO}_4$  :  
ÉLABORATION ET  
CARACTÉRISATION**

Dans ce chapitre nous abordons l'étude détaillée de molybdates de strontium et de plomb  $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{MoO}_4$  avec  $0 \leq x \leq 1$ . Chaque phase est caractérisée par diffraction de rayons X, microscopie électronique à balayage et spectroscopie RAMAN. L'objectif est de définir les variations en fonction de la composition  $x$  des divers paramètres structuraux, en les corrélant aux propriétés, et d'évaluer le niveau d'ordre ou de désordre dans cette série. L'étude approfondie par microscopie électronique en transmission et par technique utilisant les électrons rétrodiffusés a permis de caractériser la structure locale du composé  $\text{Sr}_{1/2}\text{Pb}_{1/2}\text{MoO}_4$  et d'analyser diverses orientations cristallines pour cette phase.

### IV.1. Élaboration des échantillons de la série $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MoO}_4$

Nous avons préparé onze échantillons de la série  $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{MoO}_4$  avec  $0 \leq x \leq 1$ , par la méthode classique de la réaction solide-solide en utilisant des précurseurs polycristallins de  $\text{MoO}_3$  [Sigma-Aldrich N ° 1313-27-5, > 99,5%],  $\text{SrCO}_3$  [Sigma-Aldrich N ° 1633-05-2, > 99,0%] et  $\text{PbO}$  [Sigma-Aldrich N ° 1317-36-8, > 99,0%]. Les conditions d'élaboration (le processus du broyage, la température et le temps de traitement thermique) ont été optimisées pour atteindre un niveau de cristallisation élevé. L'étape finale est la suivante (**Figure IV. 1**) : les réactifs sont intimement mélangés et broyés dans un mortier en agate pendant 15 minutes, puis traités thermiquement à 600 °C pendant 3 h, dans des creuset d'alumine pure dans l'air. Les échantillons ont été broyés à nouveau, à fond pendant 2 h, puis recuits à 1000 °C pendant 6 h, sous air.

La principale difficulté dans cette synthèse est la forte volatilité des  $\text{PbO}$  et  $\text{MoO}_3$ . Lors de la synthèse, des compléments de  $\text{MoO}_3$  et  $\text{PbO}$  (respectivement 1,5% et 2% en poids) ont été ajoutés, après optimisation, au mélange, pour compenser les pertes en produits de base.

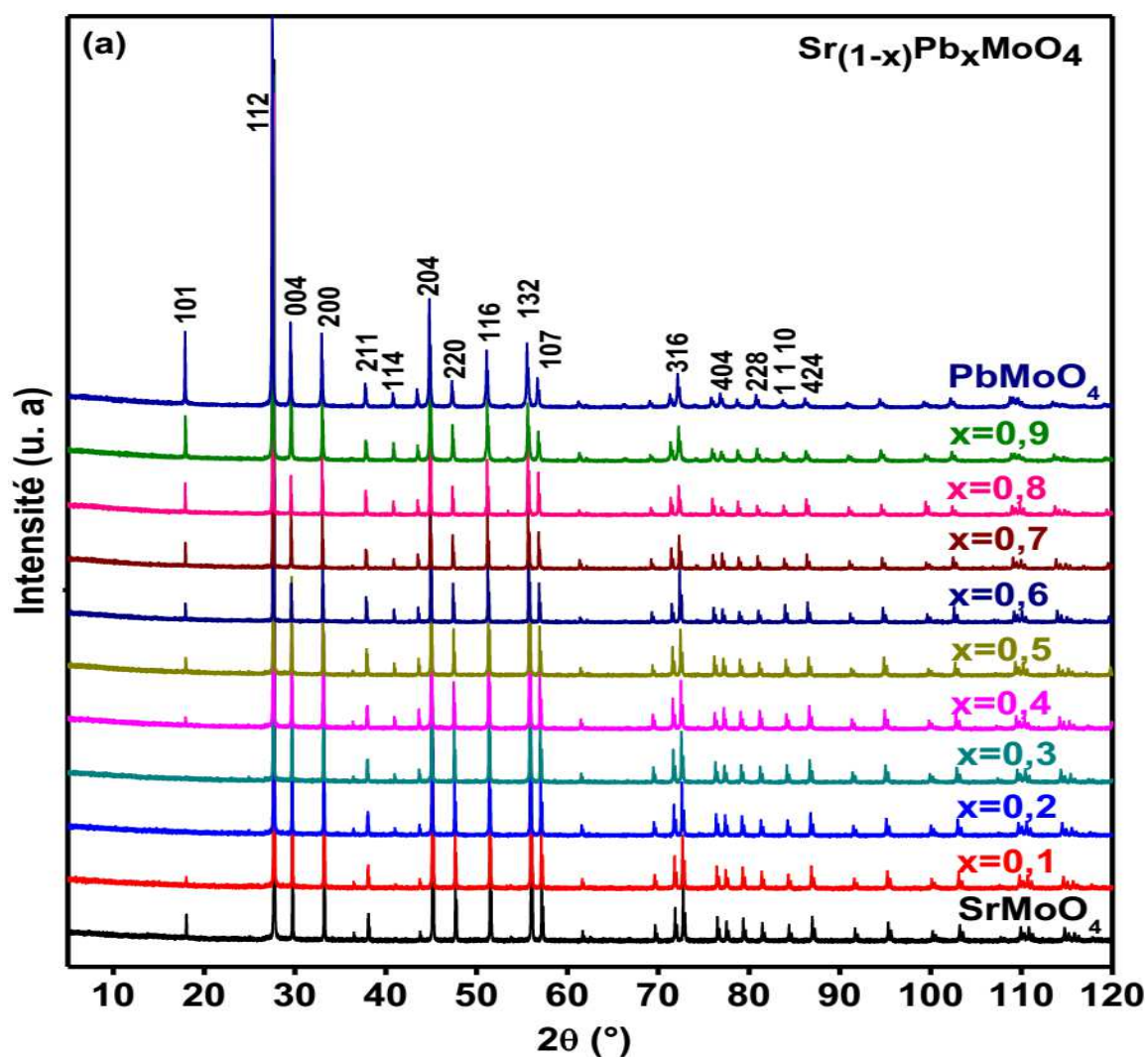


**Figure IV. 1** : Organigramme de synthèse des poudres de la solution solide  $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{MoO}_4$ .

## IV.2. Caractérisations des échantillons élaborés

### IV.2.1. Diffraction des rayons X (DRX) et affinement des structures

La **Figure IV. 2** présente les diagrammes de diffraction des différentes phases polycristallines  $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MoO}_4$  avec  $x$  variant de 0 à 1 (échantillons recuits à  $1000^\circ\text{C}$ ). Tous les pics ont été indexés dans la structure scheelite quadratique de groupe d'espace  $I4_1/a$ . Après l'analyse du bruit de fond des différents diagrammes de diffraction, nous n'avons détecté aucune phase résiduelle, et tous les pics détectés correspondent à la phase scheelite.



**Figure IV. 2 :** (a) Diagramme de diffraction des rayons x du système  $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MoO}_4$  traité à  $1000^\circ\text{C}$  pour  $0 \leq x \leq 1$ .



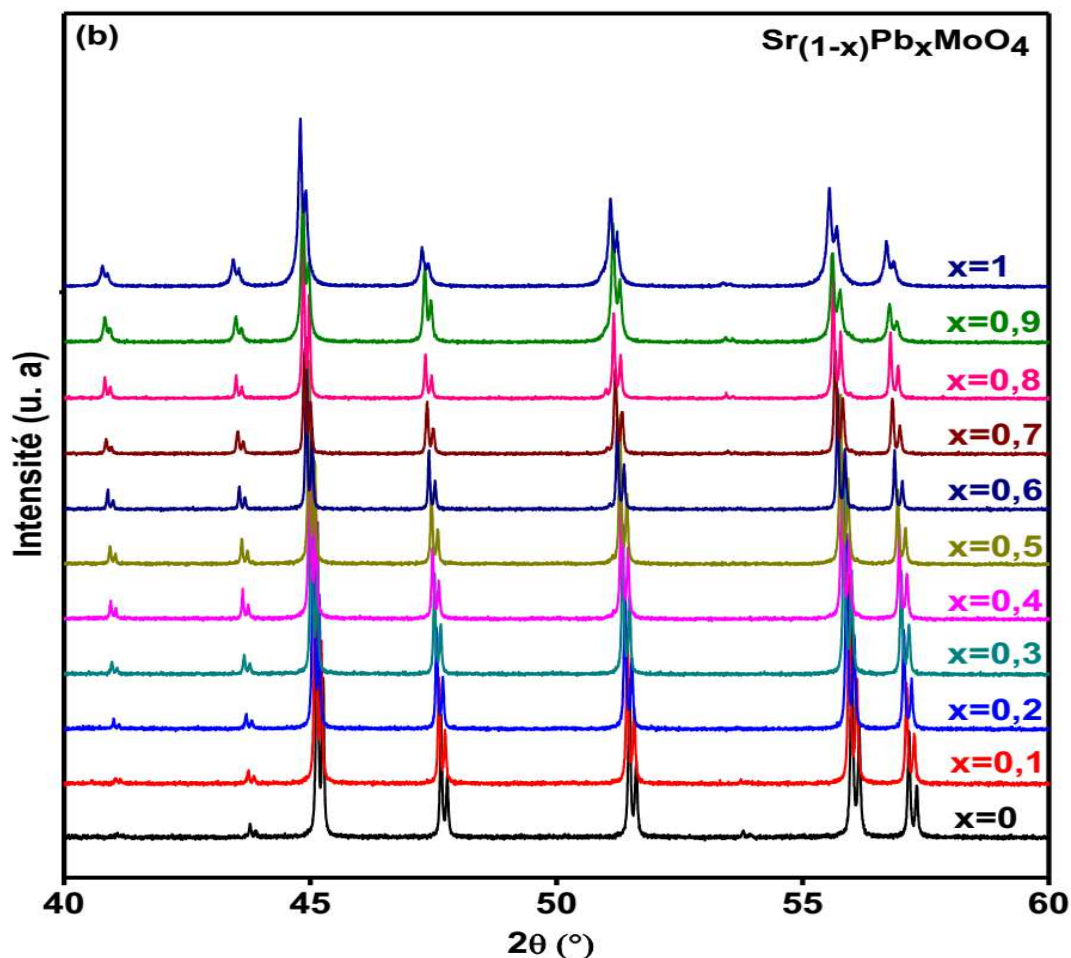


Figure IV. 2 : (b) Agrandissement du domaine angulaire entre 40 et 60 ° ( $2\theta$ )

Nous avons procédé par la suite à l'affinement des structures obtenues par la diffraction des rayons X par la méthode Rietveld. Nous avons suivi la procédure suivante pour affiner les différents paramètres :

- Les positions de M (Sr, Pb) et Mo sont nécessairement fixées car elles correspondent à des positions particulières de Wyckoff dans le cas de ce groupe d'espace ;
- Les facteurs de Debye Waller (DW) des atomes lourds ont été affinés ;
- Les facteurs DW des atomes d'oxygène ont été fixés à partir de valeurs de la littérature pour les phases pures ;
- Les positions d'oxygène ont été calculées en fonction de la composition  $x$ , par interpolation des coordonnées issues des calculs des auteurs *Gurmen et al.* et *Nogueira et al.*. Ces coordonnées ont été calculées pour chaque valeur de  $x$  suivant l'équation suivante :

$$\mathbf{O}(x) = (1-x) \cdot \mathbf{O}_{\text{SrMoO}_4} + x \cdot \mathbf{O}_{\text{PbMoO}_4} \quad (\text{IV.1})$$

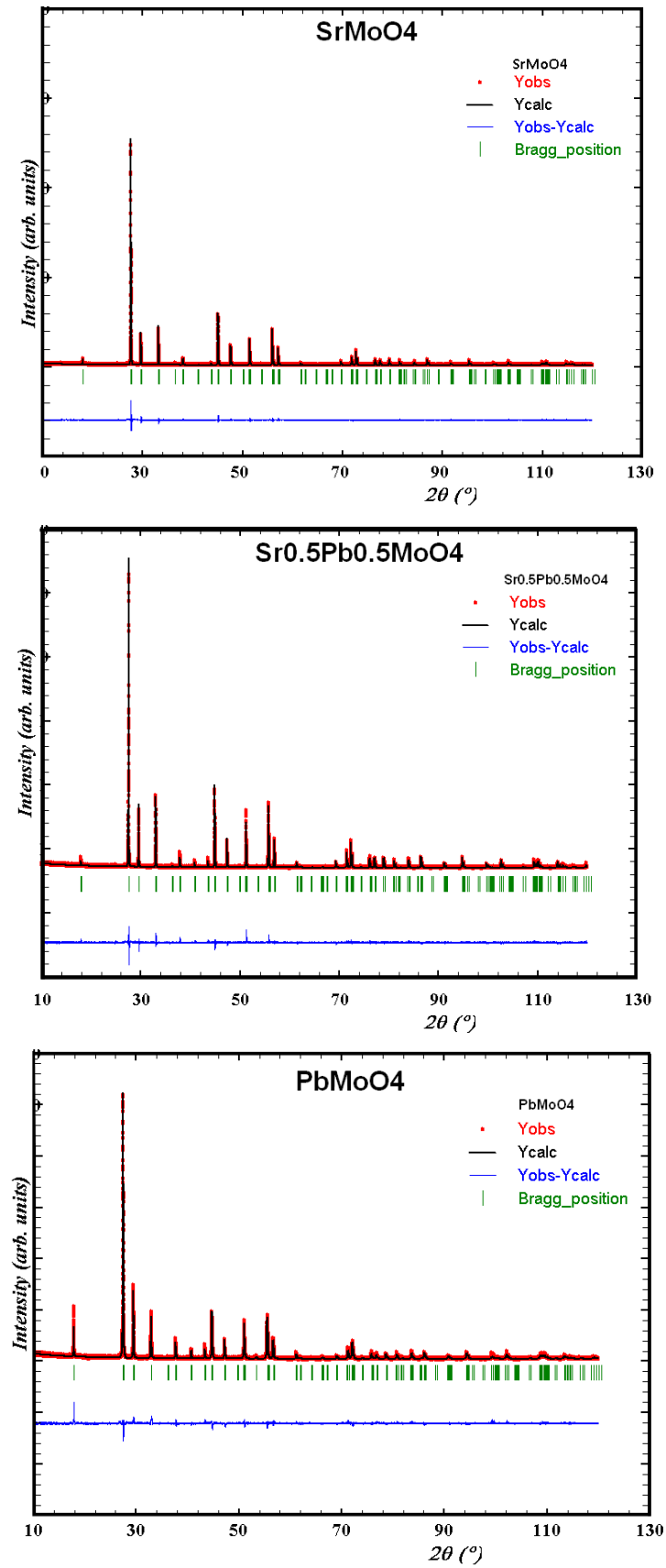
Les notations  $O_{\text{SrMoO}_4}$  et  $O_{\text{PbMoO}_4}$  représentent les positions de l'oxygène ( $x_{\text{Ox}}$ ,  $y_{\text{Ox}}$ ,  $z_{\text{Ox}}$ ) pour chaque structure limite de  $\text{SrMoO}_4$  [1] et  $\text{PbMoO}_4$  [2]. Une telle approximation est justifiée par les variations linéaires des paramètres de maille, suggérant la nature idéale de la solution solide. Le **tableau IV. 1** présente les paramètres structuraux affinés.

La **Figure IV. 3** rassemble les profils observés et calculés obtenus, respectivement, pour les phases  $\text{SrMoO}_4$ ,  $\text{Sr}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{MoO}_4$  et  $\text{PbMoO}_4$ . Les courbes de différences (observée/calculée) indiquent une bonne concordance entre les diagrammes observés et calculés pour toutes les solutions solides  $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{MoO}_4$ .

Les principaux résultats de ces affinements résident dans l'augmentation quasi-linéaire des paramètres et du volume de maille en fonction de la composition en plomb : le matériau se comporte ainsi comme une solution solide idéale. Le niveau élevé de cristallisation est validé par la détermination de la largeur à mi-hauteur (FWHM) de tous les pics de Bragg en fonction de la composition  $x$  en plomb.

**Tableau IV. 1 :** Les paramètres structuraux de la solution solide  $Sr_{1-x}Pb_xMoO_4$   $0 \leq x \leq 1$

x	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
a ( $10^{-10}$ m)	5,39685(2)	5,40064 (2)	5,40465 (1)	5,40889 (2)	5,41285 (2)	5,41776 (2)
b ( $10^{-10}$ m)	5,39685(2)	5,40064 (2)	5,40465 (1)	5,40889 (2)	5,41285 (2)	5,41776 (2)
c ( $10^{-10}$ m)	12,02906(7)	12,03645 (5)	12,04424 (5)	12,05297 (5)	12,05967 (5)	12,06961 (5)
<b>Volume de la maille</b> ( $10^{-30}$ m <sup>3</sup> ) : V	350,359 (3)	351,066 (2)	351,815 (2)	352,622 ( 2)	353,336 (2)	354,268 (2)
<b>B (M) =</b> ( $8\pi^2/3$ ). $\langle\Delta r^2\rangle$ ( $\text{Å}^2$ )	0,26 (6)	0,10 (5)	0,19 (4)	0,18 (5)	0,17 (6)	0,20 (6)
<b>B (W) (<math>\text{Å}^2</math>)</b>	0,44 (5)	0,47 (6)	0,54 (5)	0,51 (5)	0,57 (6)	0,54 (3)
<b>O (x,y,z)</b>	x : 0,23180 y : 0,11359 z : 0,04630	x : 0,23214 y : 0,11357 z : 0,04607	x : 0,23248 y : 0,11355 z : 0,04584	x : 0,23282 y : 0,11353 z : 0,04561	x : 0,23316 y : 0,11351 z : 0,04538	x : 0,23350 y : 0,11349 z : 0,04515
<b>W (x,y,z)</b>	Fixed values : x = 0,00000 ; y = 0,25000 ; z = 0,12500 (**)					
<b>M (x,y,z)</b>	Fixed values : x = 0,00000 ; y = 0,25000 ; z = 0,62500 (**)					
<b>Facteurs de</b> <b>reliabilité</b>						
R <sub>B</sub> %	3,88	4,23	5,56	4,50	8,20	8,72
R <sub>F</sub> (%)	6,12	5,86	6,00	5,43	7,21	8,44
R <sub>exp</sub> (%)	4,89	6,04	6,35	6,58	6,79	7,16
x	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	
a ( $10^{-10}$ m)	5,42119 (2)	5,42515 (2)	5,42903 (2)	5,43288 (3)	5,43664 (3)	
b ( $10^{-10}$ m)	5,42119 (2)	5,42515 (2)	5,42903 (2)	5,43288 (3)	5,43664 (3)	
c ( $10^{-10}$ m)	12,07675 (5)	12,08454 (5)	12,09248 (5)	12,09919 (7)	12,10911 (10)	
<b>Volume de la maille</b> ( $10^{-30}$ m <sup>3</sup> ) : V	354,928 (2)	355,676 (2)	356,418 (2)	357,122 (4)	357,909 (4)	
<b>B (M) =</b> ( $8\pi^2/3$ ). $\langle\Delta r^2\rangle$ ( $\text{Å}^2$ )	0,19 (6)	0,21 (7)	0,36 (5)	0,32 (6)	0,44 (6)	
<b>B (W) (<math>\text{Å}^2</math>)</b>	0,49 (7)	0,43 (6)	0,46 (6)	0,53 (7)	0,51 (4)	
<b>O (x,y,z)</b>	x : 0,23384 y : 0,11348 z : 0,04492	x : 0,23418 y : 0,11346 z : 0,04469	x : 0,23452 y : 0,11344 z : 0,04446	x : 0,23486 y : 0,11342 z : 0,04423	x : 0,23520 y : 0,11340 z : 0,04400	
<b>W (x,y,z)</b>	Fixed values : x = 0,00000 ; y = 0,25000 ; z = 0,12500 (**)					
<b>M (x,y,z)</b>	Fixed values : x = 0,00000 ; y = 0,25000 ; z = 0,62500 (**)					
<b>Facteurs de</b> <b>reliabilité</b>						
R <sub>B</sub> %	6,85	8,26	9,43	8,10	9,12	
R <sub>F</sub> (%)	7,43	7,80	6,89	6,47	6,87	
R <sub>exp</sub> (%)	7,38	7,58	7,23	7,49	7,74	
Note :						
(*)R <sub>B</sub> = 100. { $\sum  I_k^{obs} - I_k^{calc}  / \sum  I_k^{obs} $ } ; R <sub>F</sub> = 100. { $\sum w_i  (I_{iobs})^{1/2} - (I_{ical})^{1/2}  / \sum (I_{iobs})^{1/2}$ } ; R <sub>exp</sub> = 100. { $[(N-P) / \sum w_i  y_i^{obs} ^2]^{1/2}$ } tel que N et P sont respectivement le nombre d'observations et le nombre des paramètres.						
(**)Les coordonnées de Sr, W et O sont fixées selon les auteurs [1, 2].						



**Figure IV. 3 :** Les profils de diffraction calculés et observés à partir de l'analyse de Rietveld des composés  $\text{SrMoO}_4$  ;  $\text{Sr}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{MoO}_4$  et  $\text{PbMoO}_4$ .  
 $Y_{\text{calc}}$  : le profil calculé et  $Y_{\text{obs}}$  : le profil observé.

Les paramètres  $a = b$ ,  $c$ , et le volume  $V$  de la maille, varient linéairement en fonction de  $x$ , en accord avec la loi de Vegard (figures IV. 4a et 4b) :

$$a(x) = b(x) = 5,397 + 0,040 \cdot x \text{ en } \text{Å} \quad (R^2 = 0,999) \quad (\text{IV.2a})$$

$$c(x) = 12,029 + 0,080 \cdot x \text{ en } \text{Å} \quad (R^2 = 0,999) \quad (\text{IV.2b})$$

$$V(x) = 350,34 + 7,60 \cdot x \text{ en } (\text{Å})^3 \quad (R^2 = 0,999) \quad (\text{IV.2c})$$

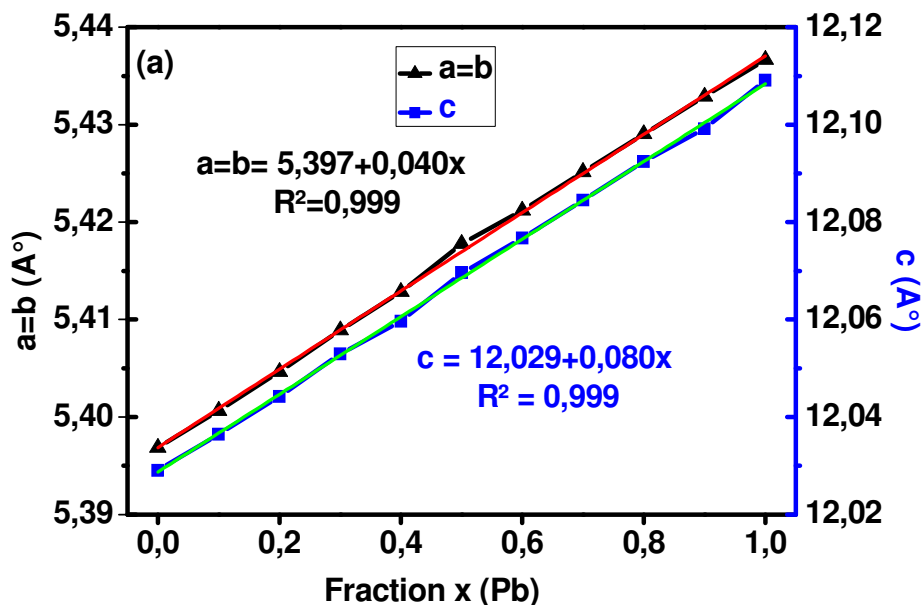


Figure IV. 4a : Variations des paramètres de maille  $a$  et  $c$  en (Å).

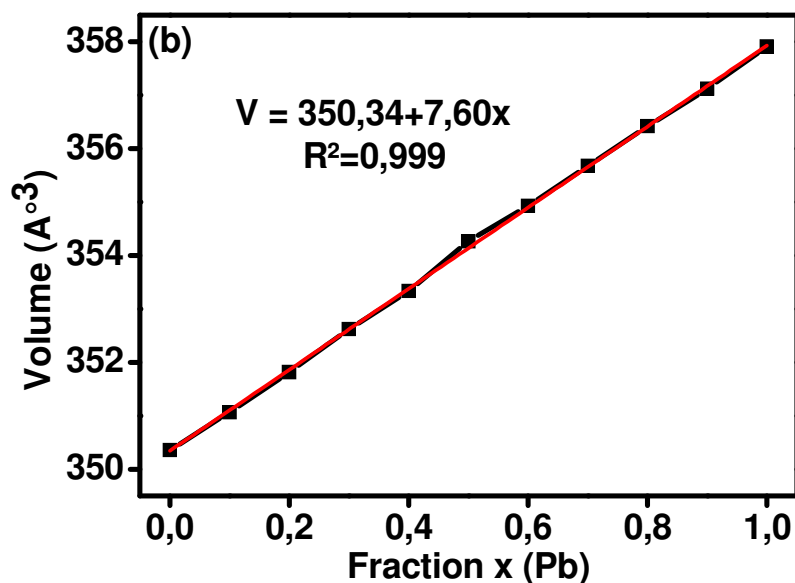
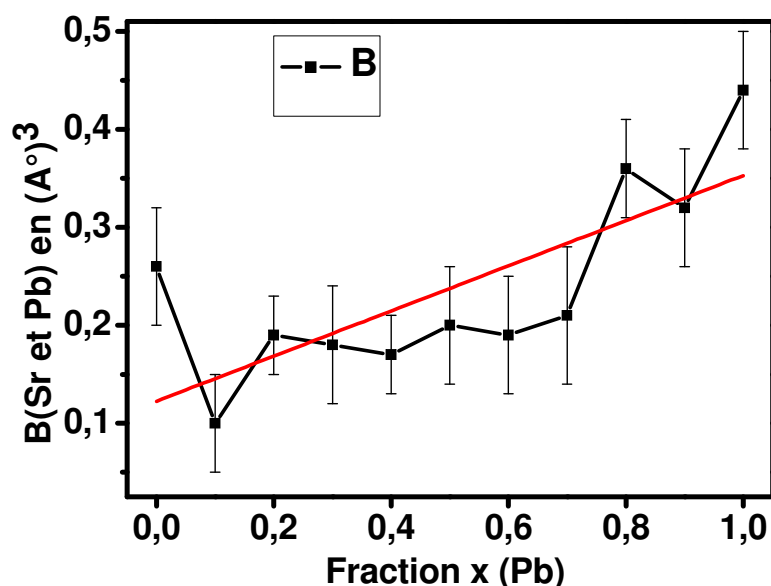


Figure IV. 4b : Variation du volume de la maille ( $\text{Å}^3$ ) en fonction de  $x$ .

Vu les grandes déviations standards (en raison de la procédure expérimentale et ou de la procédure de l'affinement de Rietveld), le facteur de Debye Waller (DW)  $B(x)$  associé au site moyenne M (Sr, Pb) suit une évolution quasi-linéaire en fonction de la composition en plomb. Rappelons que ce terme  $B(x)$  représente les déplacements atomiques locaux dus à

l'agitation thermique, auxquels se superposent des déplacements statiques dus aux défauts ponctuels et aux modifications de rayons ioniques associées à la substitution chimique (Sr par Pb).

Les variations de valeurs  $B(x)$  représentent dans notre cas les déplacements statiques des positions des atomes M (Sr, Pb) en fonction du taux de la substitution du Pb par Sr. Ces déplacements statiques peuvent aussi jouer le rôle d'un facteur de correction et de compensation de positions incorrectes d'oxygène. L'invariance du facteur de DW des atomes Mo ( $B = 0,5$  voir **Figure IV. 5**) plaide en faveur de la position fixe de ces atomes par rapport au réseau considéré. Enfin, le désordre peut être décrit en termes de rotations de tétraèdres  $\text{MoO}_4$  (les positions Mo étant fixées) et de déplacements désordonnés des atomes M = (Sr,Pb) en raison des systèmes de liaisons juxtaposées Sr-O-Mo et Pb-O-Mo.



**Figure IV. 5** : Variation du facteur de Debye-Waller B de M = Sr/Pb en fonction de la composition en plomb x.

A partir de ces affinements Rietveld, il a été possible d'extraire les longueurs des liaisons et les angles entre liaisons principales. Nous en donnons quelques valeurs significatives dans le **tableau IV. 2** (limité à  $x = 0 ; 0,5$  et 1).

Il convient de noter que les distances Mo-O dans les tétraèdres  $\text{MoO}_4$  varient lentement de 1,73 Å pour  $\text{SrMoO}_4$  jusqu'à 1,77 Å pour  $\text{PbMoO}_4$ , tandis que les distances M-O dans les groupes  $\text{MO}_8$  sont quasi constantes en fonction de x. Nous observons également de petites variations des angles. Dans les tétraèdres  $\text{MoO}_4$  et les groupements  $\text{MO}_8$ , plusieurs angles varient lentement en fonction de x. Les angles M-O-Mo caractérisent les liens entre les cations M et les centres des tétraèdres.

**Tableau IV. 2.** Angles entre les liaisons et longueurs des liaisons extraites de l'analyse Rietveld des phases  $\text{SrMoO}_4$ ,  $\text{PbMoO}_4$  et  $\text{Sr}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{MoO}_4$

	$\text{SrMoO}_4$	$\text{Sr}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{MoO}_4$	$\text{PbMoO}_4$
Distances Mo-O (Å) dans $\text{MoO}_4$	1,733	1,754	1,774
Angles dans $\text{MoO}_4$ (°)	107,4	107,6	107,8
	113,8	113,3	112,9
Distances M-O dans les groupes $\text{MO}_8$ M= Sr / Pb en (Å)	2,616	2,617	2,610
	2,624	2,625	2,634
Angles dans les groupes $\text{MO}_8$ en (°) O-M-O	67,7	67,7	67,7
	73,4	73,7	73,9
	76,5	76,6	76,7
	78,8	78,6	78,2
	79,1	79,0	79,1
	93,5	93,6	93,7
	97,5	97,7	98,0
	105,4	105,2	105,1
	111,9	111,9	111,9
	125,5	125,7	125,8
Angles M-O-Mo	128,1	128,0	127,9
	137,6	136,9	136,3
O-O	148,6	149,0	149,4
	121,36	120,75	120,13
	135,08	135,23	135,38
O-O	2,79	2,83	2,86
	3,90	3,95	3,97

#### IV.2.2. Spectroscopie Raman

Comme dans le cas de la solution solide  $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{WO}_4$ , les spectres Raman de la solution solide  $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{MoO}_4$   $0 \leq x \leq 1$ , ont été décrits en utilisant les attributions classiques des modes de vibration de la structure scheelite [3-5].

Dans cette étude, nous n'avons observé que 10 modes Raman actifs. La **Figure IV. 6** présente les différents spectres Raman présentant plusieurs modes de vibrations ( $2A_g$ ,  $5B_g$  et  $3E_g$ ). Trois autres émissions Raman ( $1A_g$ ,  $2E_g$ ) qui ne sont pas observées peuvent chevaucher d'autres bandes.

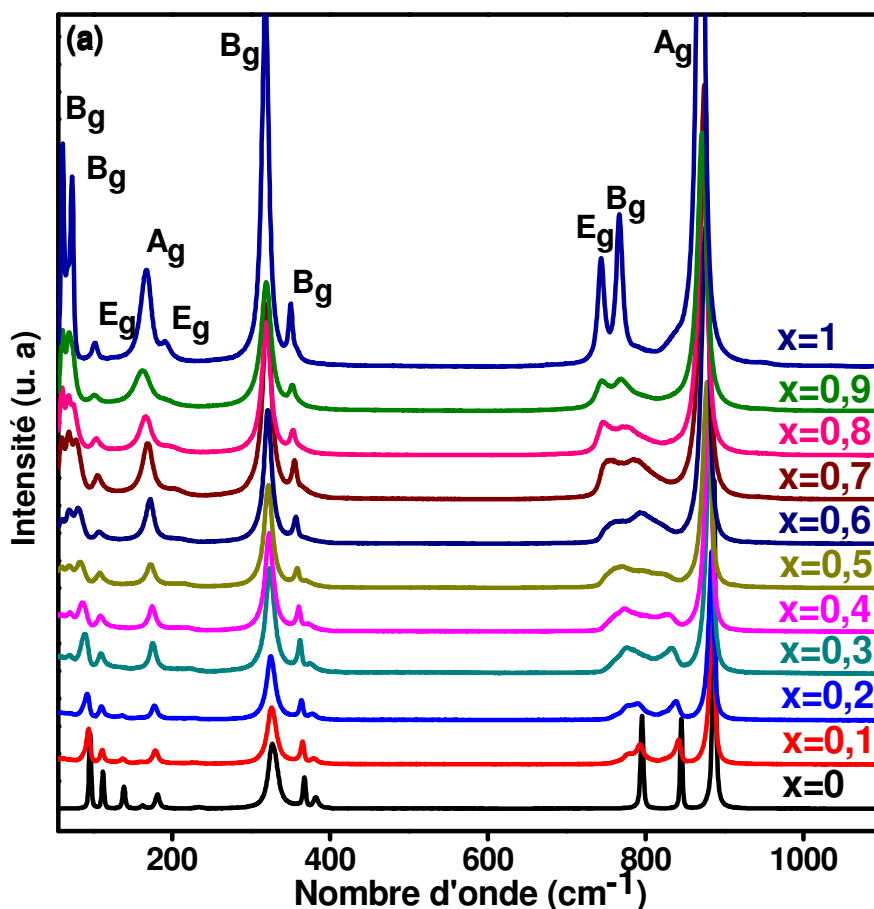
Dans le **tableau IV. 3**, nous avons indiqué les différents modes de vibration observés en fonction de la composition  $x$  en plomb.

Les nombres d'onde des bandes Raman diminuent linéairement avec la composition  $x$ . Ceci est principalement dû à un effet de masse (masse Pb > masse Sr) couplé à une diminution des constantes de force de liaisons Mo-O (en relation avec l'augmentation avec la composition  $x$  de la longueur des liaisons Mo-O) : voir le **tableau IV. 2**.

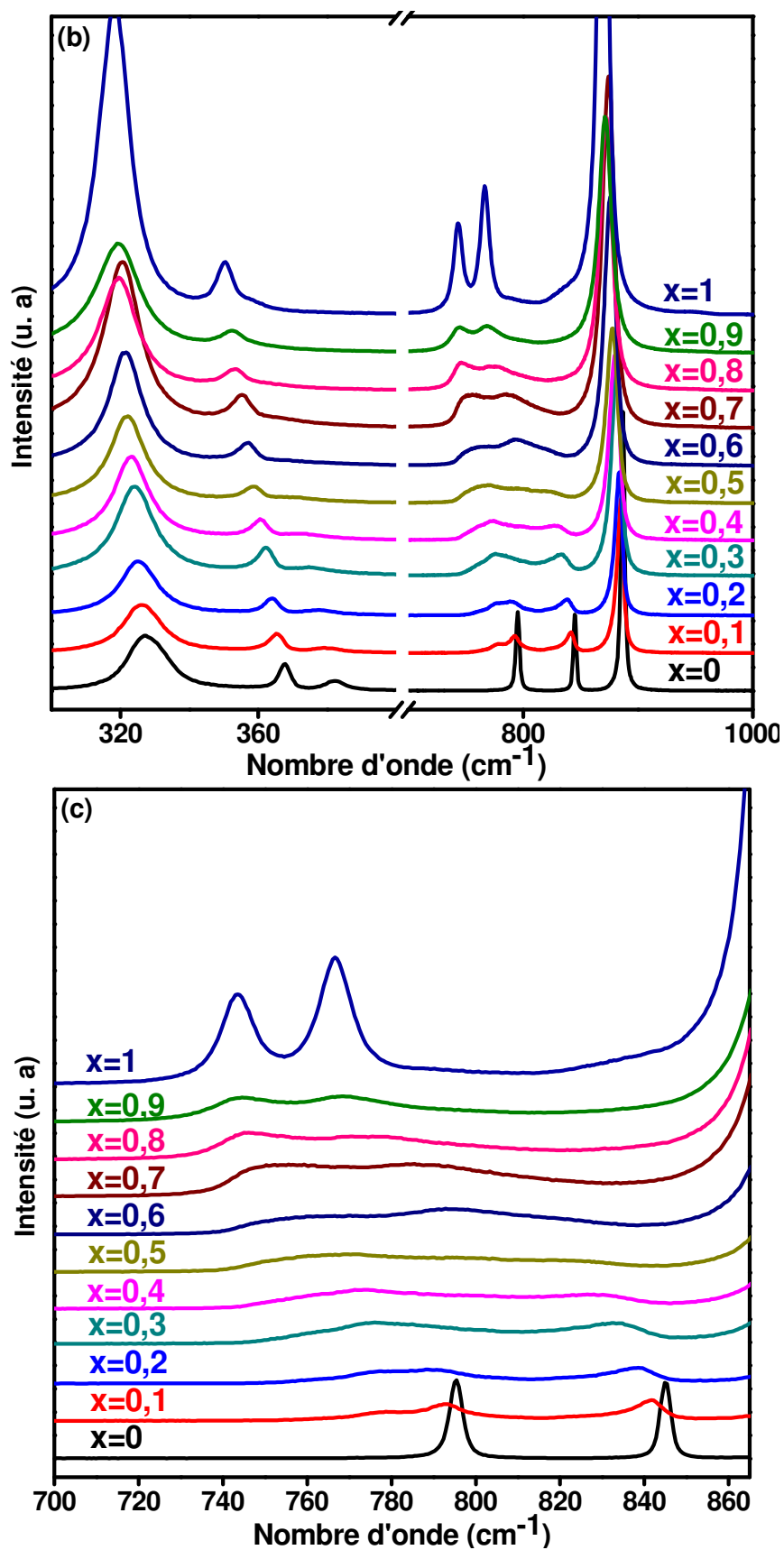
Le nombre d'onde du mode  $A_g$  liés aux vibrations symétriques du tétraèdre varie comme suit :

$$\nu(A_g) = 887 - 18.x \quad \text{en cm}^{-1} \quad (R^2 = 0,997 \quad \text{IV.3})$$

Les variations des nombres d'onde des bandes  $A_g$ ,  $E_g$  et  $B_g$  sont indiquées sur la **figure IV. 7**.





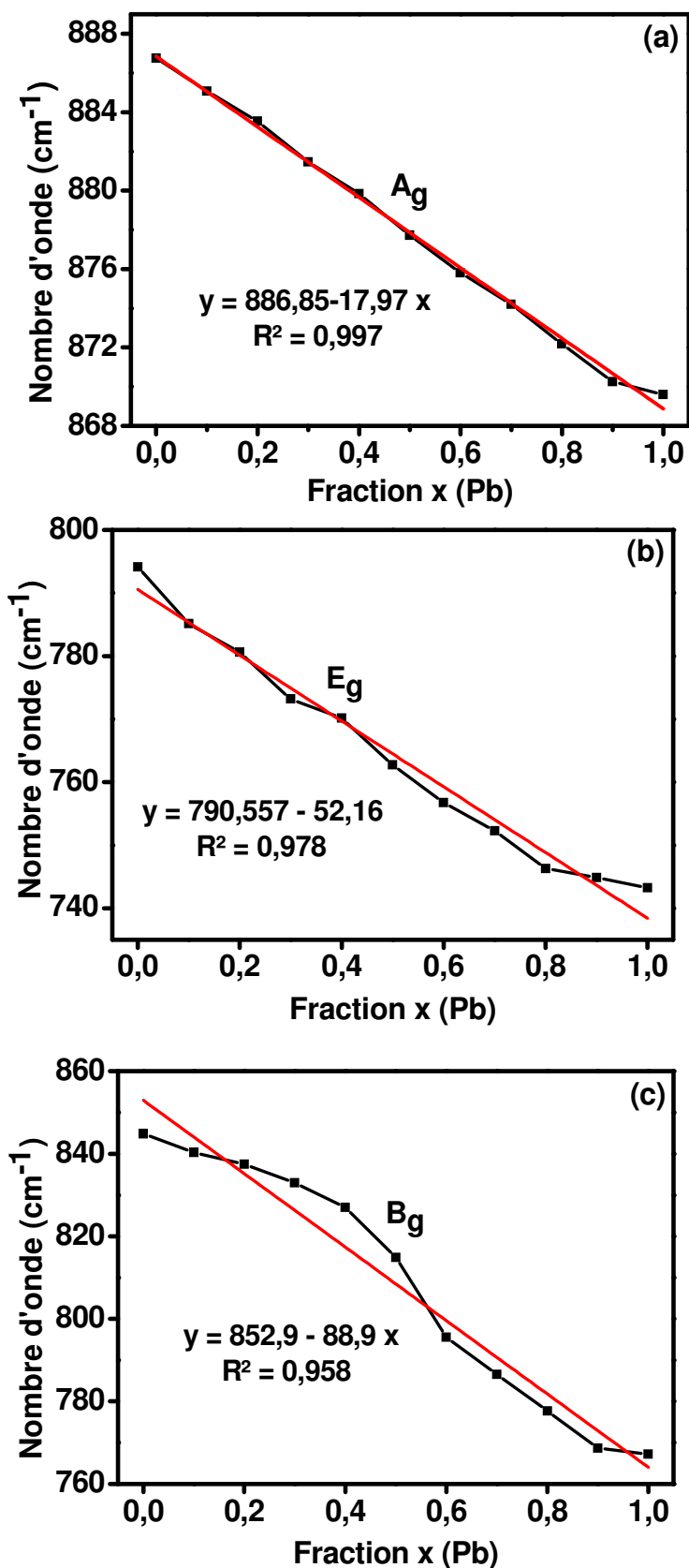


**Figure IV. 6 :** (a) Spectres Raman de la température ambiante de la  $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{MoO}_4$  pour  $0 \leq x \leq 1$  ( $\lambda_{\text{excit}} = 514,5 \text{ nm}$ ) ; (b) Agrandissement sur le domaine 325 à 1000  $\text{cm}^{-1}$  ; (c) Agrandissement des modes  $E_g$  et  $B_g$ .

**Tableau IV. 3 :** Modes de vibration Raman et nombres d'onde associés pour la solution solide  $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{F}_2$

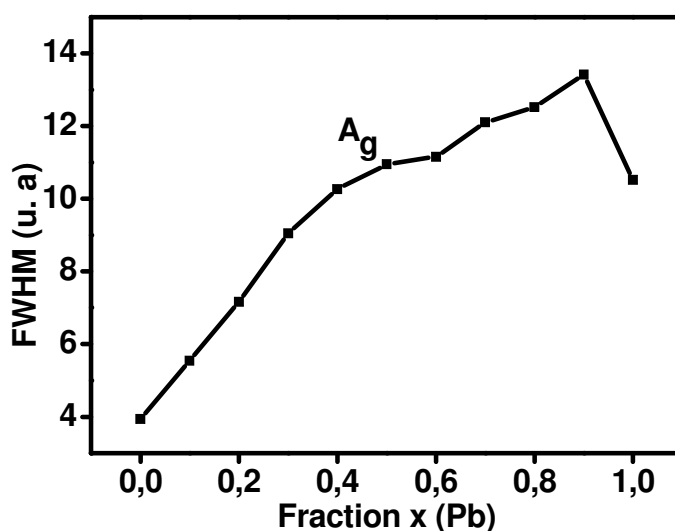
Note :  $\nu$  =déplacement Raman en  $\text{cm}^{-1}$  ;  $\Delta\nu/\nu = [\nu(x=1) - \nu(x=0)] / \nu(x=0)$

	$B_g$	$B_g$	$E_g$	$A_g$	$E_g$	$B_g$	$B_g$	$E$
$x=0$	(*)	96,18	112,49	181,43	234,06	327,60	367,66	(*)
$x=0,1$	69,53	94,22	111,45	178,83	228,49	326,24	365,26	778,03
$x=0,2$	69,59	92,17	110,53	177,68	226,47	325,23	363,78	775,00
$x=0,3$	69,79	89,13	110,10	175,69	222,64	324,07	362,03	761,77
$x=0,4$	70,28	86,66	109,50	174,75	216,80	323,19	360,58	755,87
$x=0,5$	70,43	83,76	108,59	172,64	212,75	321,90	358,14	751,41
$x=0,6$	69,99	81,22	107,73	172,08	209,84	321,33	356,74	744,08
$x=0,7$	68,87	78,61	105,92	169,08	202,75	320,47	354,97	(*)
$x=0,8$	68,17	76,36	104,23	168,30	200,31	319,38	353,11	(*)
$x=0,9$	68,08	74,10	103,94	167,43	192,91	318,25	351,41	(*)
$x=1$	67,92	73,50	102,03	166,24	191,58	317,25	350,28	(*)
$\Delta\nu/\nu$	(*)	0,02	0,28	0,09	0,07	0,19	0,03	(*)



**Figure IV. 7 :** (a) Variation de nombres d'ondes du mode  $A_g$  en fonction de la composition  $x$  ; (b) et (c) Variation des nombres d'ondes des modes asymétriques  $E_g$  et  $B_g$  en fonction de  $x$ .

Les profils des bandes Raman sont systématiquement élargis dans le cas des échantillons substitués. La **Figure IV.8** indique la variation de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des bandes  $A_g$  ( $887\text{ cm}^{-1}$ ) et illustre clairement la perturbation induite par la substitution. Ceci peut être attribué à un désordre structural résultant de la juxtaposition des liaisons Sr-O et Pb-O, et plus précisément des fortes distorsions locales provoquées par cette juxtaposition. On remarque clairement que les largeurs à mi-hauteur (FWHM) observées pour les bandes de  $\text{PbMoO}_4$  sont plus grandes que celles observées pour les bandes de  $\text{SrMoO}_4$ . Les fortes intensités, observées dans le spectre Raman pour le composé  $\text{PbMoO}_4$ , sont caractéristiques de la forte covalence des liaisons Pb-O.



**Figure IV. 8** : Variation de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du mode  $A_g$  en fonction de  $x$ .

Une analyse spécifique des deux modes  $E_g$  et  $B_g$  caractéristiques nous fournit des informations supplémentaires sur le désordre dans cette solution solide. Ces modes de vibration sont caractérisés par des nombres d'onde de  $794 (E_g)$  et  $845 (B_g) \text{ cm}^{-1}$  pour  $x = 0$ , et par des nombres d'onde de  $743 (E_g)$  et  $767 (B_g) \text{ cm}^{-1}$  pour  $x = 1$ . Pour les compositions intermédiaires, nous observons clairement un décalage des deux modes  $E_g$  et  $B_g$  vers des valeurs des nombres d'ondes les plus faibles. Ce décalage est associé à une modification des profils et des intensités de chaque bande. Dans le cas des composés substitués, la composante vibratoire  $E_g$  se décompose en un doublet, avec des intensités variables en fonction de  $x$ . Cette évolution est caractéristique d'un fort désordre dans la structure des phases substituées : ceci peut être décrit par la juxtaposition des deux types d'interactions Sr-O-Mo et Pb-O-Mo impliquant deux types d'orientations de tétraèdres  $\text{MoO}_4$  dans le réseau. Puisque la composition en plomb augmente, l'effet de masse et la différence de constantes de force sont à

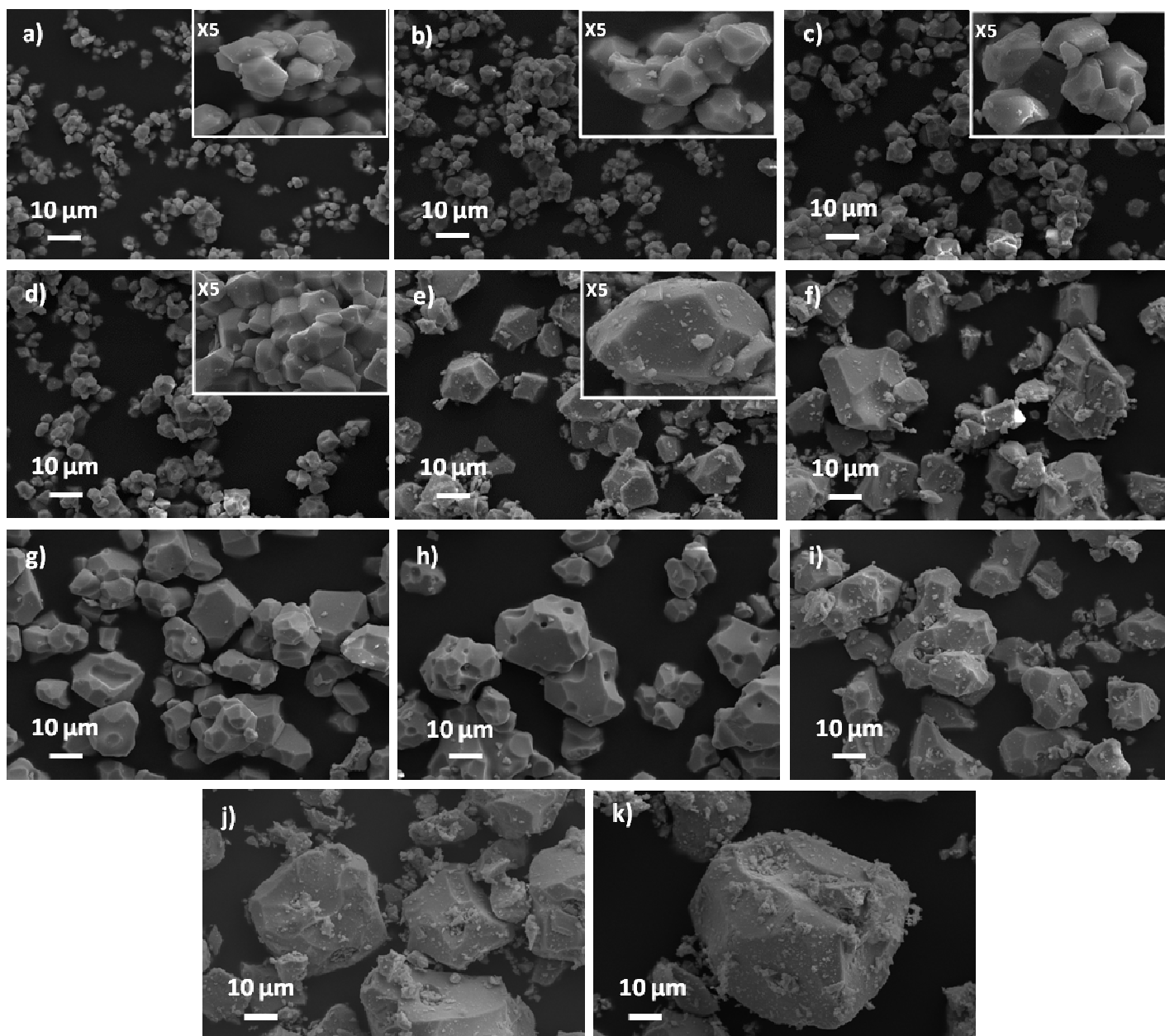
l'origine du décalage du nombre d'onde, tandis que la différence dans les angles "Sr-O-Mo" et "Pb-O-Mo" devrait être à l'origine du dédoublement apparent du mode  $E_g$ .

### **IV.2.3. Microscopie électronique à balayage**

Les images MEB représentées sur la **Figure IV. 9a-k** ont montré que les phases polycristallines sont constituées de distributions granulométriques complexes. Une évolution progressive des morphologies et des tailles de grains est observée lorsque la composition  $x$  augmente. Dans la **Figure IV. 9a-e**, nous avons inséré des images agrandies, pour mieux illustrer les morphologies. Les morphologies et tailles peuvent être décrites comme suit :

- Dans le domaine de composition  $0,1 < x < 0,4$ , nous observons une majorité de cristallites de tailles micrométriques, à facettes lisses et plus ou moins régulières, et présentant des joints de grains ;
- Pour  $x = 0,4$  et  $x = 0,5$ , les grains présentent une distribution complexe de tailles et de morphologies avec des tailles plus grandes ( $> 10 \mu\text{m}$ ) ;
- Pour les compositions  $x = 0,6$  et  $x = 0,7$ , des cristallites de grandes tailles sont observés, mais avec des facettes contenant des cavités.
- Pour les compositions  $x \geq 0,8$ , les cristallites sont de tailles variables et sont recouverts par des particules très fines.

L'analyse statistique des distributions et tailles de grains montre clairement une augmentation des tailles en fonction de  $x$ . Ceci est indiqué dans le **Tableau IV.4**.



**Figure IV. 9a-k :** Analyse par microscopie électronique balayage de la phase  $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MoO}_4$   
 (a)  $x = 0$  ; (b)  $x = 0,1$  ; (c)  $x = 0,2$  ; (d)  $x = 0,3$  ; (e)  $x = 0,4$  ; (f)  $x = 0,5$  ; (g)  $x = 0,6$  ;  
 (h)  $x = 0,7$  ; (i)  $x = 0,8$  ; (j)  $x = 0,9$  ; (k)  $x = 1$ .

Le **tableau IV. 4** présente l'analyse chimique des grains et la détermination des tailles de grains en fonction de la composition  $x$ . On observe une augmentation régulière des tailles de grains lorsque la fraction  $x$  en plomb augmente. Les pourcentages atomiques déterminés par analyse EDX montrent une grande homogénéité des grains et révèle un bon accord entre compositions, nominale et expérimentale.

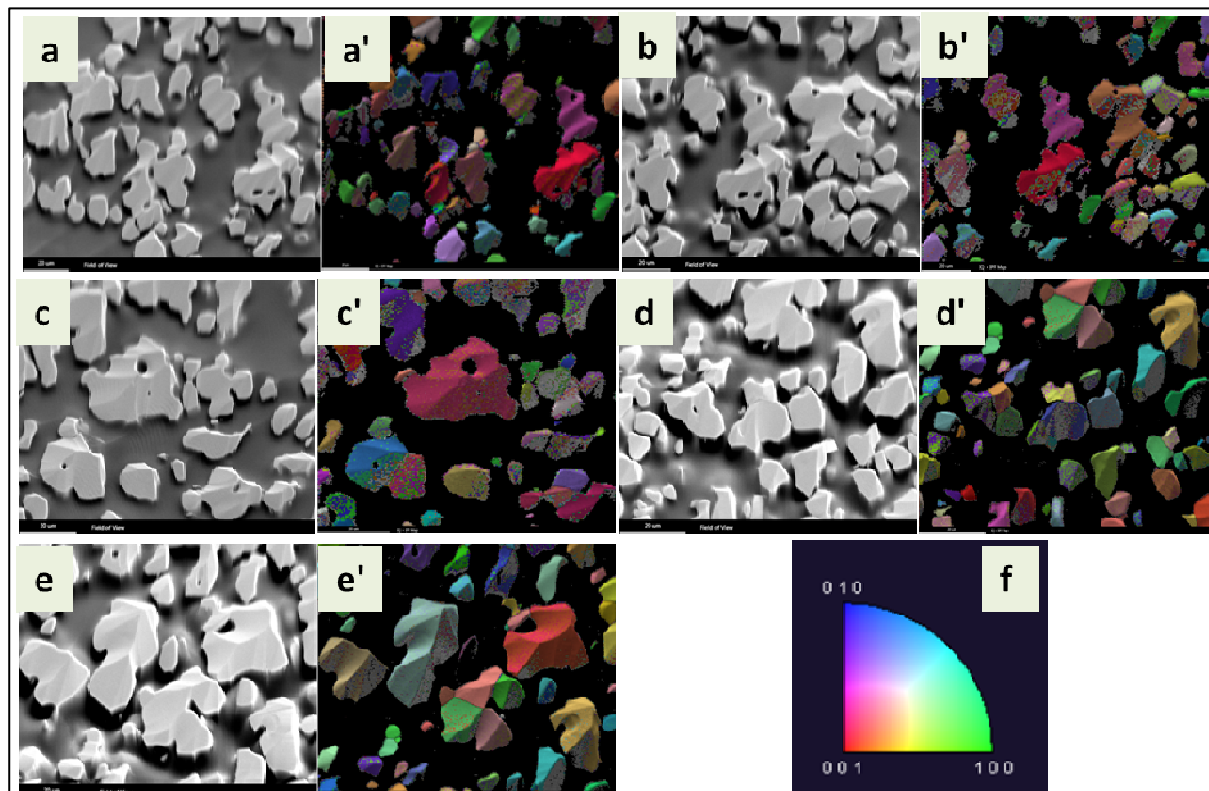
**Tableau IV. 4 :** Analyses statistiques des images MEB. Évolution des tailles. Analyse EDX (

x	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
Distribution moyenne de la taille des grains	(2 ± 0,4)µm	(3 ± 0,6)µm	(5 ± 0,9)µm	(6 ± 1)µm	(12 ± 2)µm	(15 ± 2)µm	(18 ± 3)µm	(19 ± 3)µm
Distribution secondaire de tailles (< 5 µm)					(3 ± 0,5)µm	(3 ± 0,5)µm	(5 ± 0,9)µm	(6 ± 0,9)µm
Sr (%at)	50,1	44,9	40,6	34,8	30,6	25,3	19,3	16,5
Pb (%at)	0,0	4,8	10,4	15,0	19,7	26,1	30,4	35,4
Valeur de x expérimentale	0,0	0,1	0,21	0,30	0,39	0,52	0,61	0,71
Mo (%at)	49,9	49,7	51,0	50,0	48,5	49,0	47,5	48,7

#### IV.2.4. Diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD)

La technique EBSD (Electron Backscattered Diffraction) a pour objectif d'identifier les orientations cristallines des cristallites.

La **figure IV. 10** montre les images MEB (à gauche) et les cartographies d'orientations (à droite) de l'échantillon  $\text{Sr}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{MoO}_4$ .



**Figure IV. 10 :** Images MEB d'électrons secondaires (a, b, c et d) et cartes d'orientation (a', b', c' et d') réalisées sur l'échantillon  $\text{Sr}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{MoO}_4$ . L'orientation des grains est identifiée grâce au code couleur représenté sur le diagramme de stéréoprojection (f) délimité avec les axes [010], [001] et [100]. Ces cartographies d'orientation confirment l'indexation proposée initialement, et sont en conformité avec le groupe spatial  $I4_1/a$ .

Ces cartographies d'orientation confirment l'indexation proposée initialement, et sont en conformité avec le groupe spatial  $I4_1/a$ . Les couleurs correspondent à des orientations cristallines relatives au code couleur représenté dans le diagramme de stéréoprojection.

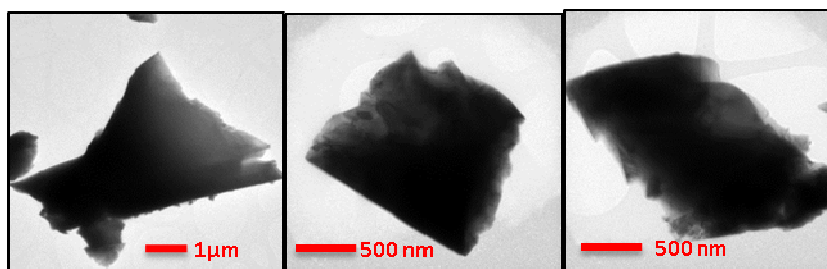
Les clichés de diffraction enregistrés en chaque point ont tous été identifiés par le logiciel de reconstruction de cartographie d'orientation dans la structure scheelite de groupe d'espace  $I4_1/a$ .

De même et comme dans le cas des tungstates nous remarquons la présence des artefacts de pseudo-symétrie, qui se traduisent par la présence de plusieurs couleurs différentes sur un même grain, peuvent être constatés.



#### IV.2.5. Étude de $\text{Sr}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{MoO}_4$ par microscopie électronique en transmission (MET)

La **Figure IV. 11** représente les images MET de quelques grains du composé  $\text{Sr}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{MoO}_4$  sélectionnés pour effectuer l'étude microstructurale.

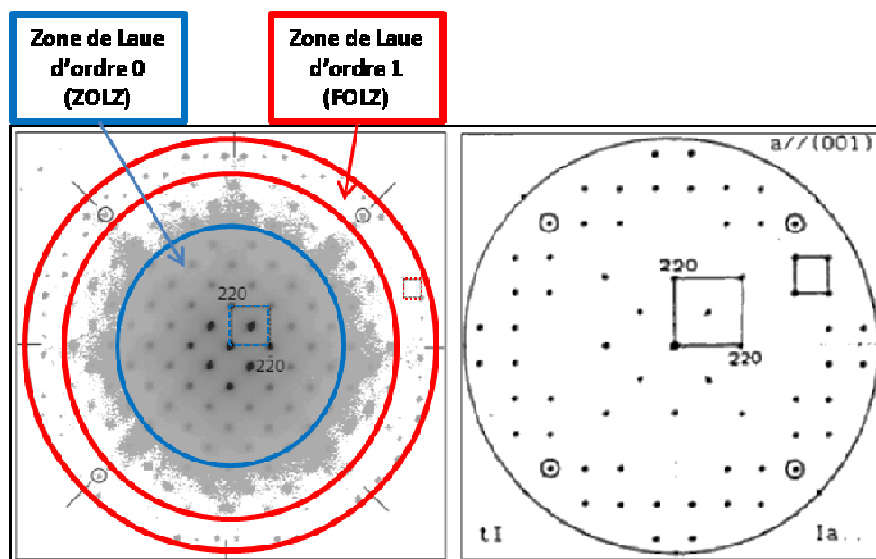


**Figure IV. 11** : Images MET obtenue sur un échantillon de  $\text{Sr}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{MoO}_4$  à 25 °C.

Comme nous l'avons déjà évoqué dans la partie **III. 2. 6. 1.**, l'objectif de cette étude est de confirmer à l'échelle locale le groupe d'espace  $I4_1/a$  et le modèle atomique désordonné de l'échantillon élaboré, utilisé précédemment dans l'affinement Rietveld pour la phase  $\text{Sr}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{MoO}_4$ .

Nous avons adopté une démarche identique à celle présentée précédemment lors de l'étude de  $\text{Sr}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{WO}_4$ . Dans un premier temps, nous avons réalisé une série d'expériences de diffraction pour mettre en évidence les différents éléments de symétrie.

La **Figure IV.12** permet de comparer le cliché théorique de Morniroli et Steeds [6] (à droite) et le cliché de diffraction obtenu pour  $\text{Sr}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{MoO}_4$  (à gauche). Il est ainsi possible d'identifier les éléments de symétrie qui caractérisent cette phase et qui permettent de confirmer le groupe d'espace  $I4_1/a$  de notre matériau.

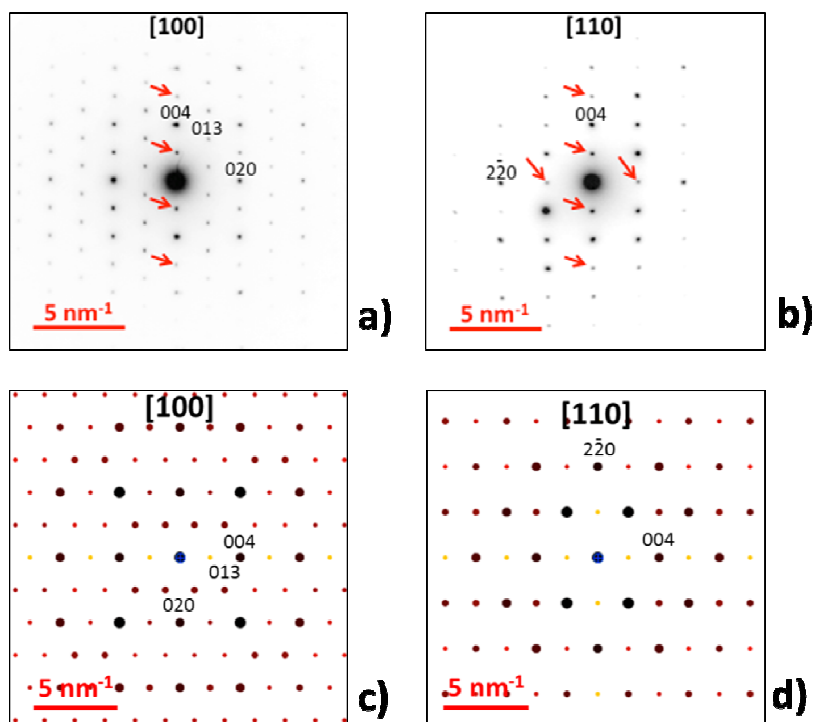


**Figure IV. 12** : Cliché de diffraction correspondant à l'axe de zone [001], (a) obtenu par la microdiffraction électronique et (b) Cliché obtenu par la microdiffraction standard du système quadratique proposé par Morniroli et Steeds [6].

La **figure IV. 13 a et b** présente les clichés de diffraction en aire sélectionnée correspondant aux axes de zone de plus haute symétrie [110] et [100] du système quadratique, comparés aux clichés simulés à l'aide du logiciel JEMS, en se référant aux données issues de la diffraction des rayons X pour ce matériau (**figure IV. 13 c et d**).

L'indexation des différents clichés de diffraction nous permet de calculer les distances réticulaires, et par la suite, les paramètres de maille :  $a = b = 5,41 \pm 0,2 \text{ \AA}$  et  $c = 12,09 \pm 0,2 \text{ \AA}$  (en bon accord avec nos résultats de DRX).

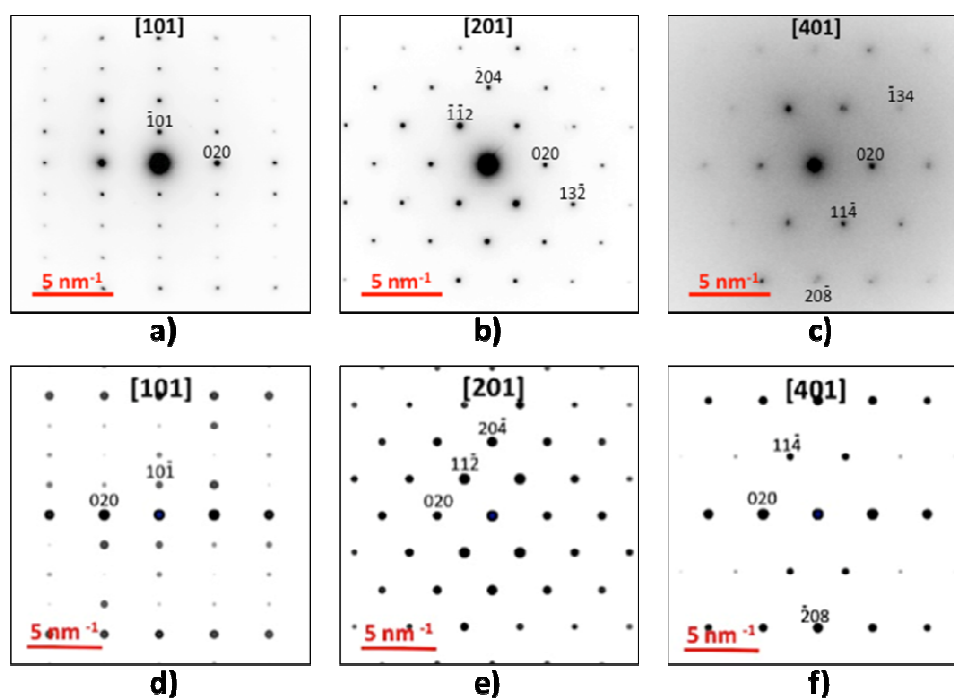
Comme dans le cas de  $\text{Sr}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{WO}_4$ , plusieurs réflexions normalement "éteintes" signalées par des flèches rouges apparaissent sur les clichés des axes de zone de haute symétrie, et sont attribuées au phénomène de double diffraction.



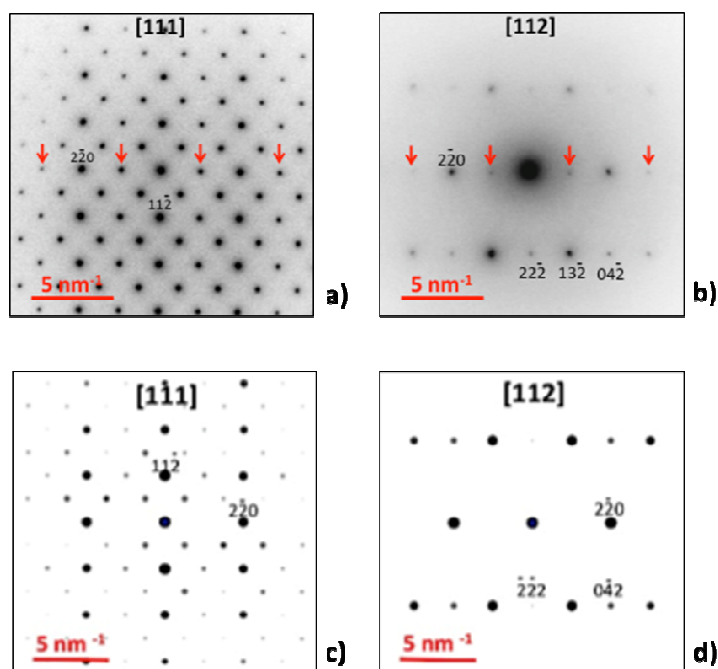
**Figure IV. 13** : Clichés de diffraction des axes de zone de plus haute symétrie [100] et [110] de la structure quadratique : (a, b) clichés expérimentaux et (c, d) clichés simulés par JEMS, les réflexions interdites sont indiquées par des flèches rouges ou points jaunes sur les clichés simulés.

D'autres clichés de diffraction des axes de zone  $[u0w]$  et  $[uvw]$  ont été enregistrés en inclinant l'échantillon afin d'obtenir des conditions de réflexions plus cinématiques et d'identifier les réflexions éteintes. En comparant ces clichés expérimentaux aux clichés simulés (**Figure IV. 14 et IV. 15**), nous observons une grande ressemblance entre les deux. Les réflexions permises sont indexées sur chaque cliché, dans certains clichés les réflexions

interdites pourraient encore apparaître par la multiple diffraction, mais cette fois-ci avec des intensités plus faibles par rapport à celle des axes de zone principaux correspondant à des conditions dynamiques.



**Figure IV. 14** : Clichés expérimentaux de diffraction des axes de zone  $[u0w]$ , (a, b, c) clichés expérimentaux et (d, e, f) clichés simulés par JEMS, montrant les conditions de réflexion :  $(0k0) : k = 2n$  ;  $(hhl) : l = 2n$  et  $(h0l) : h + l = 2n$ .



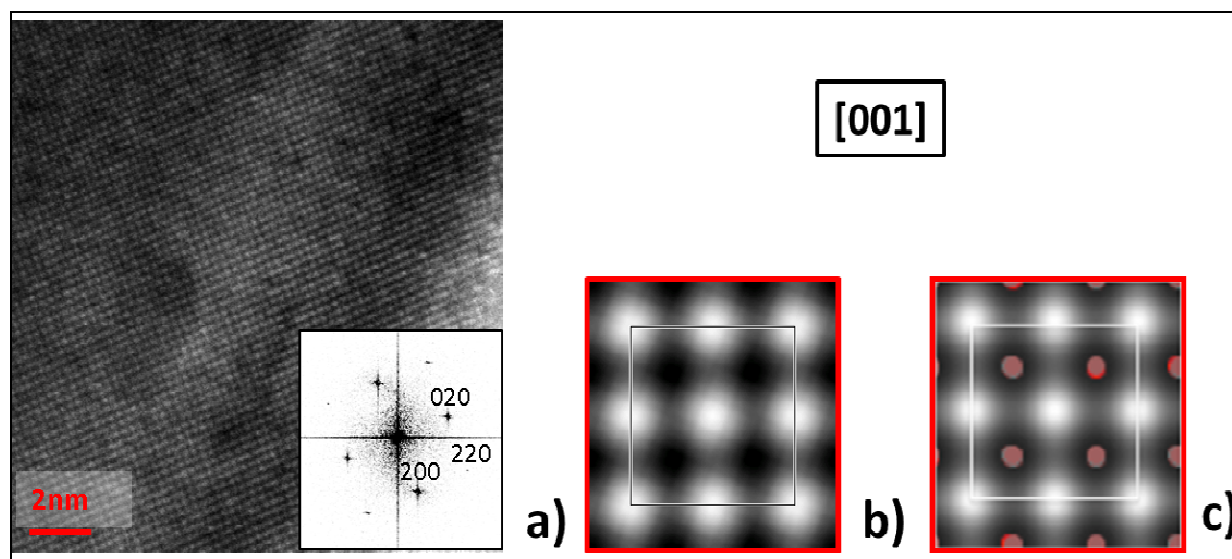
**Figure IV. 15** : Clichés de diffraction des axes de zone  $[uvw]$ , (a et b) clichés expérimentaux et (c et d) clichés simulés par JEMS, les réflexions interdites sont indiquées par des flèches rouges.

Une caractérisation de  $\text{Sr}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{MoO}_4$  par microscopie électronique en transmission à haute résolution (HREM) a été entreprise afin d'évaluer la nature du désordre dans cette phase.

Cette étude consiste à comparer les images traitées à partir de la transformée de Fourier symétrisée, à celles simulées par le logiciel JEMS en utilisant les données cristallographiques de DRX. La simulation est effectuée selon les paramètres de défocalisation et d'épaisseur suivants :  $d_f(001) = -67,2 \text{ nm}$  et  $t(001) = 2,1 \text{ nm}$ .

Les images HREM expérimentales correspondant à l'axe de zone de plus haute symétrie [001] sont enregistrées et traitées avec le logiciel CRISP. Les **Figures IV. 16a, b et c** représentent respectivement l'image HREM expérimentale, traitée et simulée par JEMS de l'axe de zone [001]. La symétrie de projection  $p4$  correspondante à l'axe de zone [001] du groupe d'espace  $I4_1/a$  est imposée aux amplitudes et aux phases de la transformée de Fourier (FFT).

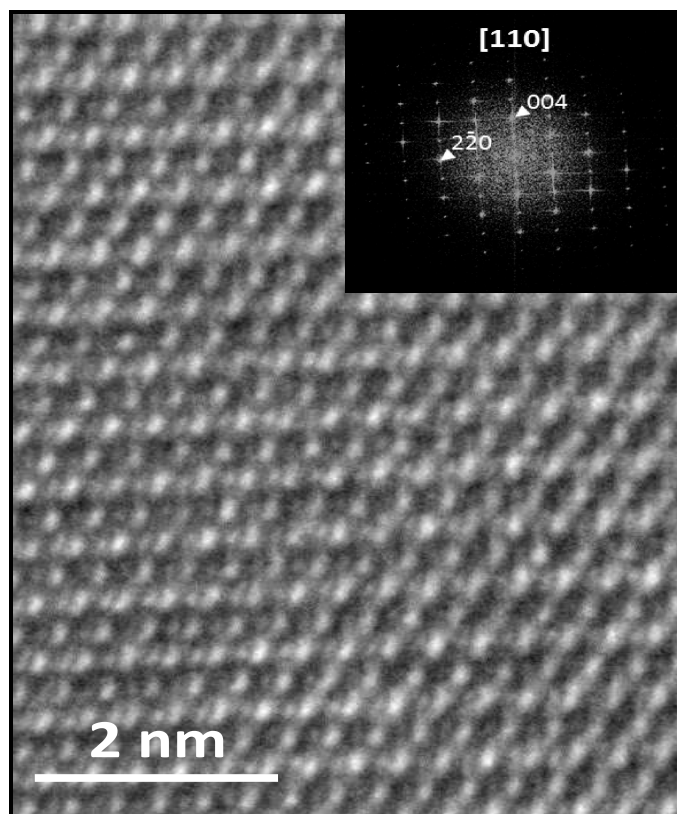
Les images HREM simulées utilisant les positions atomiques de l'affinement Reitveld sont en bon accord avec les images traitées pour l'axe de zone [001]. Les atomes lourds (Sr(vert), Pb (rouge) et Mo (marron)) sont superposés sur les images simulées.



**Figure IV. 16 :** a) Image HREM expérimentale, Insert : transformée de Fourier correspondant à l'image HREM b) image traitée par CRISP, après l'imposition de symétrie de projection  $p4$ , à la transformée de Fourier indexée, de l'axe de zone [001] c) image HREM simulées par JEMS (LaB6 ; 200 kV ;  $C_c = 2 \text{ mm}$  ;  $C_s = 1,2 \text{ mm}$  ;  $\Delta f$  (focus spread) = 12,5 nm ;  $\Theta_c$  (1/2 angle de CV.)  $\approx 0,8 \text{ mRad}$  ;  $d_f = -67,2 \text{ nm}$  ;  $t = 22,8 \text{ nm}$ ). Les atomes lourds (Sr (vert), Pb (rouge) et Mo (brun)) sont superposés sur les images simulées.

Nous avons également effectué des analyses à haute résolution en utilisant un microscope de type FEI Titan 80-300, avec un pouvoir de résolution de de 0,1 nm. Nous

avons confirmé les résultats obtenus par le Tecnai. La **Figure IV. 17** présente l'image HREM de  $\text{Sr}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{MoO}_4$ , avec, en insert, la transformée de Fourier associée, et le model structural proposé dans cette direction. Cette technique permet d'atteindre l'échelle atomique. L'image HREM de la **Figure IV. 17**, confirme l'absence de déformations induites par des contraintes et argue en faveur d'un réseau localement ordonné.



**Figure IV. 17** : Image HREM de  $\text{Sr}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{MoO}_4$ , Insert en haut : transformée de Fourier correspondante à l'image HREM ; en bas modèle de structure cristallin de la phase scheelite.

Grace à la microdiffraction électronique nous avons confirmé le groupe d'espace  $I4_1/a$  de  $\text{Sr}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{MoO}_4$ . Les paramètres de maille ont été déterminés par la diffraction électronique en aire sélectionnée (SAED). Nous avons également mis en évidence les conditions de réflexion permises selon plusieurs axes de zone. La HREM nous a permis de confirmer sa structure atomique (positions atomiques et arrangements atomiques dans la maille).

Afin de comprendre la similitude des résultats de HREM entre les deux structures et la possibilité d'avoir des résultats spécifique à chaque série substitué, nous avons calculé les intensités diffractées pour plusieurs séries afin d'évaluer une éventuelle différence.

### IV.3. Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre nous avons élaboré par voie solide la série  $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{MoO}_4$  qui se présente comme une solution solide quasi-idéale et désordonnée. Les calculs Rietveld ont ainsi confirmés la structure et de donner l'évolution des paramètres de maille en fonction de la composition  $x$ . La spectroscopie Raman a montré que l'élargissement des bandes observé, au travers de la perturbation de certains modes vibratoires  $E_g$  et  $B_g$ , est directement lié au désordre des liaisons Sr-O et Pb-O.

La microscopie électronique à balayage montre une croissance des tailles de grains régulière en fonction de la composition  $x$ .

Les caractérisations structurales à l'échelle locale, déterminées par microscopie électronique en transmission, puis à haute résolution, ont permis de confirmer dans le cas de l'échantillon  $\text{Sr}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{MoO}_4$  le groupe spatial, la structure locale et le caractère très ordonné du réseau cristallin.

### Références bibliographiques

- [1] I. C. Nogueira, L. S. Cavalcante, P. F. S. Pereira, M. M. de Jesus, J. M. Rivas Mercury, N. C. Batista, M. Siu Li, E. Longo, *J. Appl. Cryst.*, **46** (2013) 1434–1446.
- [2] M. R. D. Bomio, L.S. Cavalcante, M.A.P. Almeida, R.L. Tranquilin, N.C. Batista, P.S. Pizani, M. Siu Li, J. Andres, E. Longo, *Polyhedron*, **50** (2013) 532–545.
- [3] M. Crane, R.L. Frost, P.A. Williams, J.T. Kloprogge, *J. Raman Spectrosc.*, **33** (2002) 62.
- [4] D. Christofilos, G.A. Kourouklis, S. Ves, *J. Phys. Chem. Solids*, **56** (1995) 1122.
- [5] D.L. Rousseau, R.P. Bauman, S.P.S. Porto, *J. Raman Spectrosc.*, **10** (1981) 253.
- [6] J.P. Morniroli, J.W. Steeds, *J. Ultramicroscopy.*, **45** (1992) 219-239.



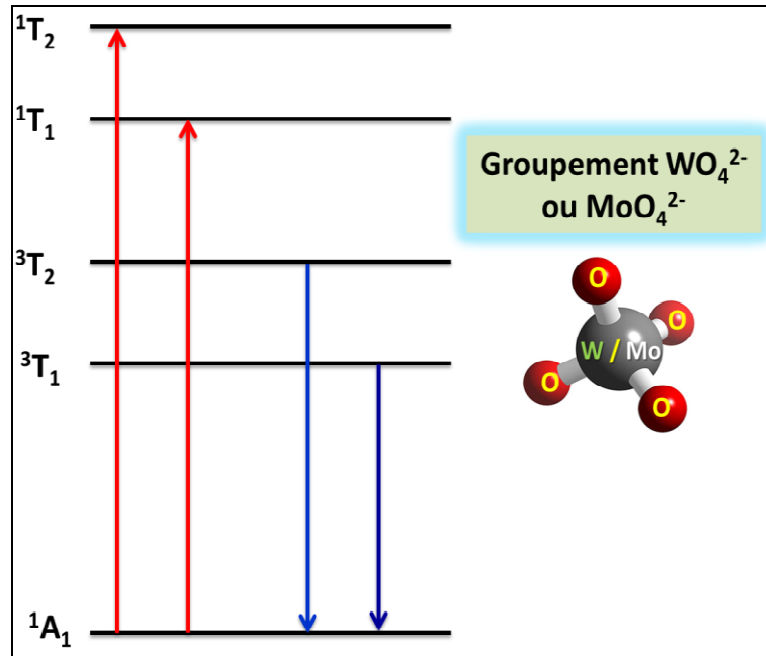
## **CHAPITRE V : LUMINESCENCE DES SOLUTION SOLIDES $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{WO}_4$ et $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{MoO}_4$**

Dans ce chapitre, nous présentons les premières études portant sur les corrélations entre substitution chimique et propriétés photoluminescentes au sein des deux séries de tungstates  $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{WO}_4$  et de molybdates  $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{MoO}_4$ , soumis à une excitation X (polychromatique) ou UV (monochromatique). Les spectres expérimentaux de luminescence sont caractérisés par des énergies décroissantes en fonction de la composition x en plomb, et des intensités variant avec cette même composition. Chaque spectre de photoluminescence est décomposé en plusieurs composantes gaussiennes, dont les intensités et les énergies dépendent de la nature des oxyanions  $\text{WO}_4^{2-}$  ou  $\text{MoO}_4^{2-}$  et de la composition x en plomb.



## V.1. Étude des propriétés de luminescence sous excitation par les rayons X

Nous rappelons que les émissions des matériaux de structure type scheelite sont généralement attribuées aux transitions  ${}^1\text{T}_{1,2} \rightarrow {}^1\text{A}_1$  dues au transfert des charges au sein des oxyanions  $\text{WO}_4^{2-}$  dans le cas des tungstates et  $\text{MoO}_4^{2-}$  pour les molybdates (**Figure V.1**).



**Figure V.1:** Diagramme des niveaux d'énergie pour les processus de luminescence dans le complexes  $[\text{WO}_4]^{2-}$  ou  $[\text{MoO}_4]^{2-}$  applicable aux structures Scheelite.

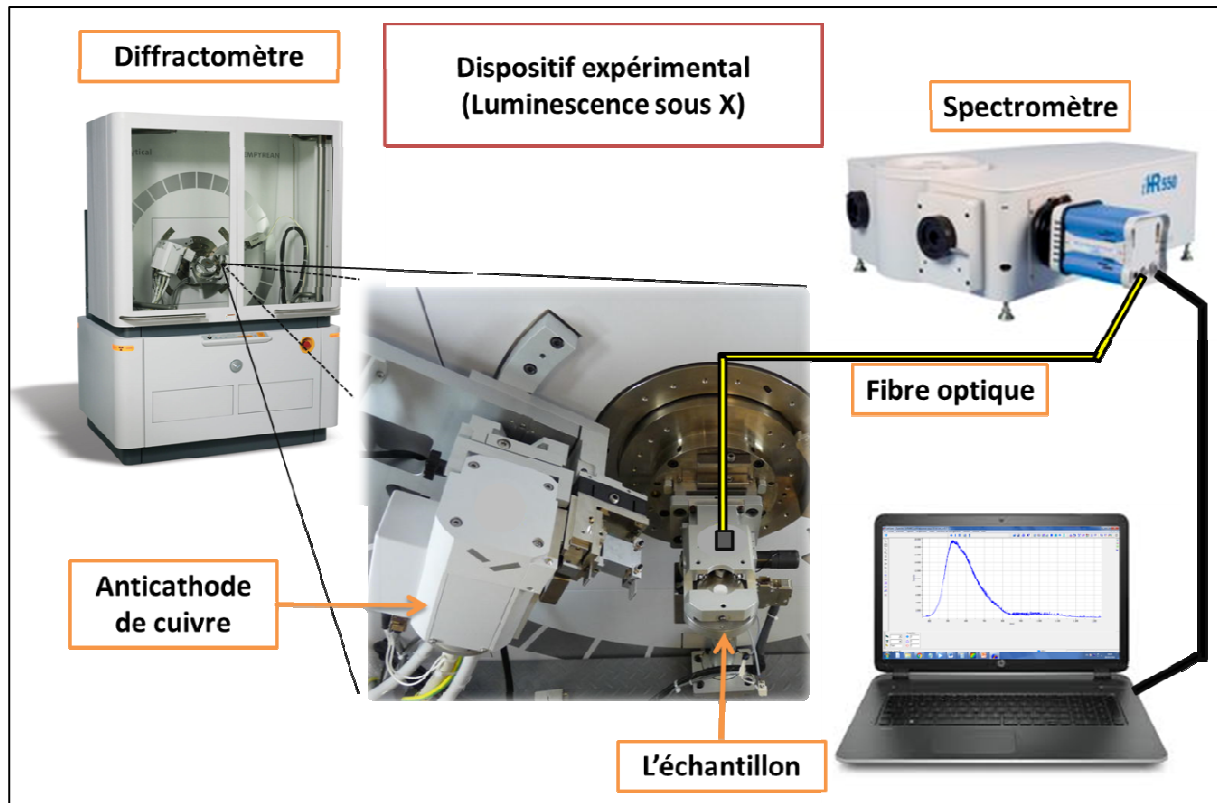
Dans le **tableau V.1**, nous rappelons les valeurs des énergies de gap des tungstates et molybdates de strontium et de plomb : les énergies de gap les plus élevées sont obtenues pour les tungstates.

**Tableau V.1 :** des énergies de gap de  $\text{SrWO}_4$ ,  $\text{PbWO}_4$ ,  $\text{SrMoO}_4$  et  $\text{PbMoO}_4$ .

	$\text{SrWO}_4$ [1]	$\text{PbWO}_4$ [2]	$\text{SrMoO}_4$ [3]	$\text{PbMoO}_4$ [4]
Énergie de gap (eV)	4,51	4,57	3,98	3,30

### V.1.1. Dispositif expérimental

Pour effectuer les mesures de luminescence sous rayonnements X, un système d'analyse *ad hoc* a été mis en place au laboratoire IM2NP, et est schématisé dans la **Figure V.2**.

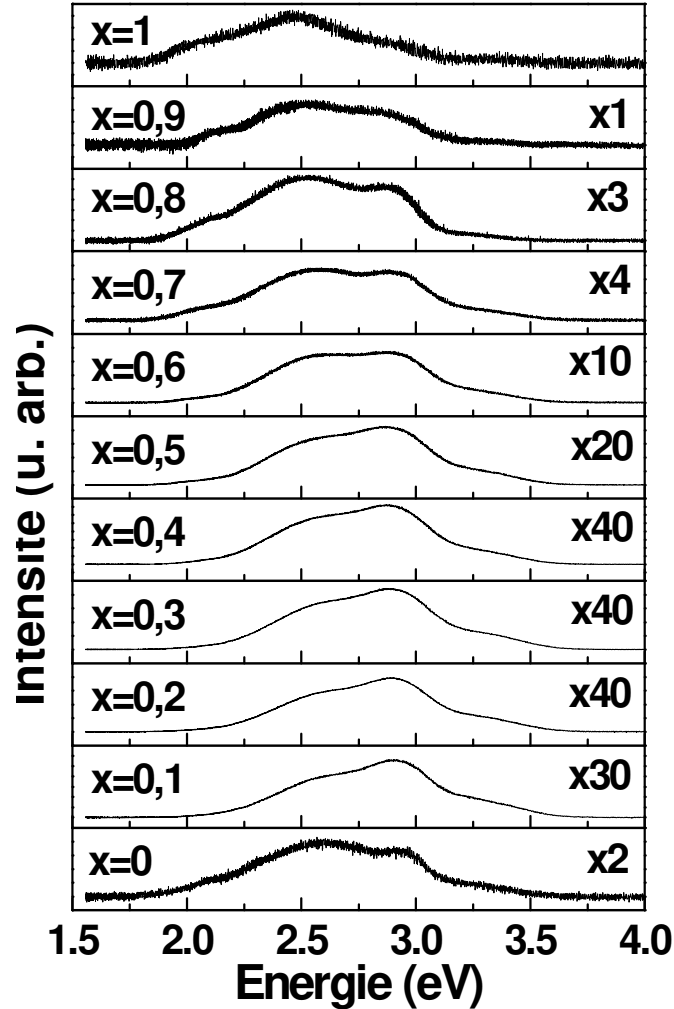


**Figure V.2 :** Schéma du système utilisé pour la mesure de luminescence sous rayonnement X.

Pour irradier nos échantillons, nous avons utilisé l'anticathode de cuivre du diffractomètre EMPYREAN (Panalytical) comme source de rayons X. Les conditions d'émission nominales (tension  $V_{RX}$  / courant  $I_{RX}$ ) sont une tension  $V_{RX} = 45$  kV et un courant  $I_{RX} = 35$  mA. Des expérimentations à des tensions et courants différents ont de même été effectuées. Toutes les expériences sont réalisées sur des pastilles compactées sous une pression de 5,6 kbar (diamètre 12,3 mm) et placées à une distance de 10 cm de la source de rayons X. Les émissions lumineuses sont enregistrées en utilisant un spectromètre UV - visible MicroHR (Jobin Yvon) équipé d'une fibre optique de 400  $\mu\text{m}$  de diamètre. La fibre optique est fixée à une distance de 1 cm de la surface de l'échantillon, avec un angle d'inclinaison fixé à  $55^\circ$  par rapport à la surface de l'échantillon. Le faisceau lumineux émis est analysé par le réseau à 600 traits par millimètre du spectromètre, couplé à une caméra CCD refroidie à  $-75^\circ\text{C}$ . Afin de pouvoir comparer les intensités émises sous irradiation X, les spectres PL ont été enregistré dans le domaine spectral allant de 300 à 800 nm, avec un temps d'acquisition identique d'une minute. D'autres durées ont été préalablement expérimentées. Le traitement et l'analyse des spectres enregistrés sont réalisés à l'aide du logiciel LabSpec.

### V.1.2. Les tungstates substitués au plomb $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{WO}_4$

Onze spectres correspondant aux échantillons de la solutions solide  $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{WO}_4$  ont été enregistrés dans les conditions cité ci-dessus. La **Figure V.3** présente les résultats obtenus.

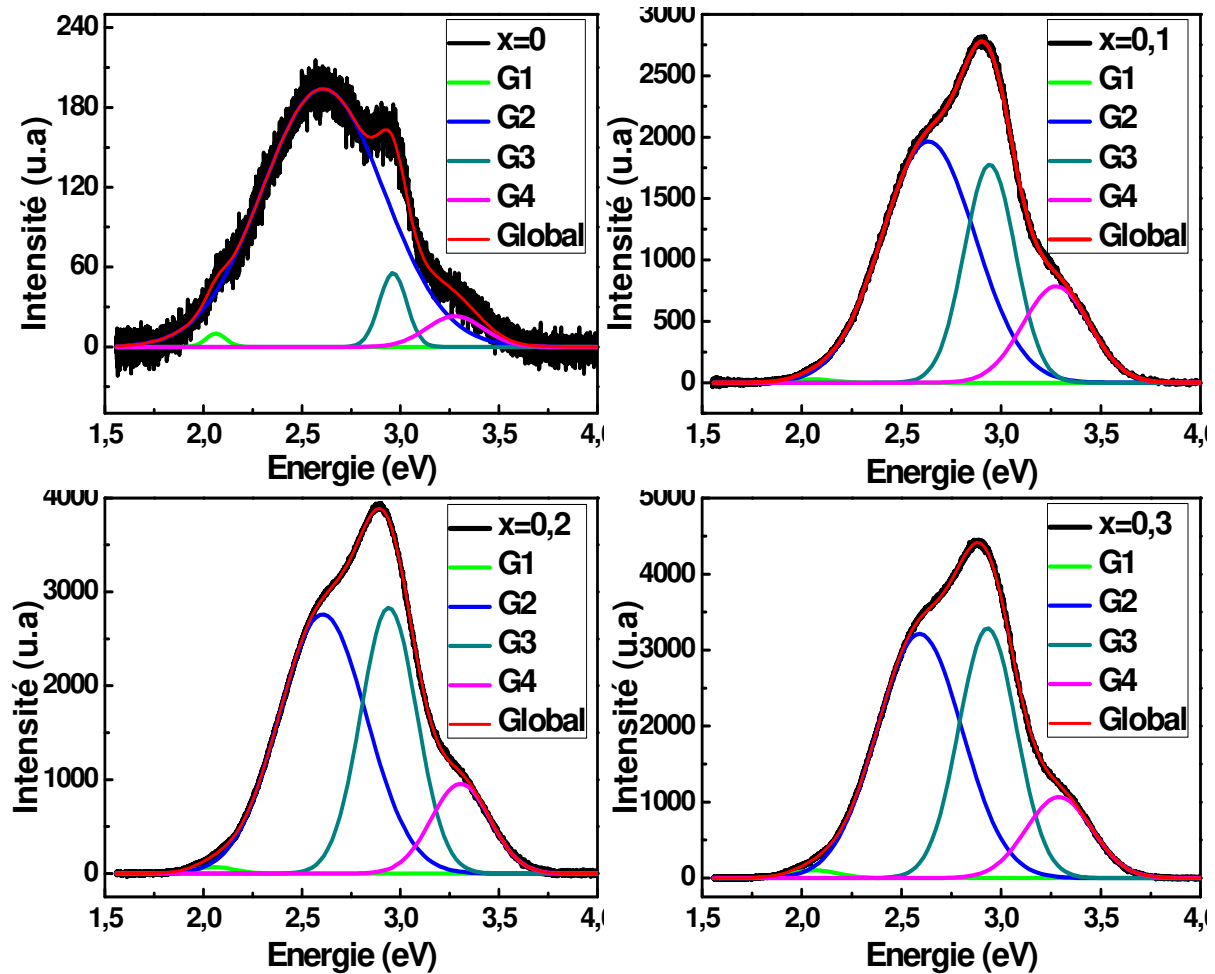


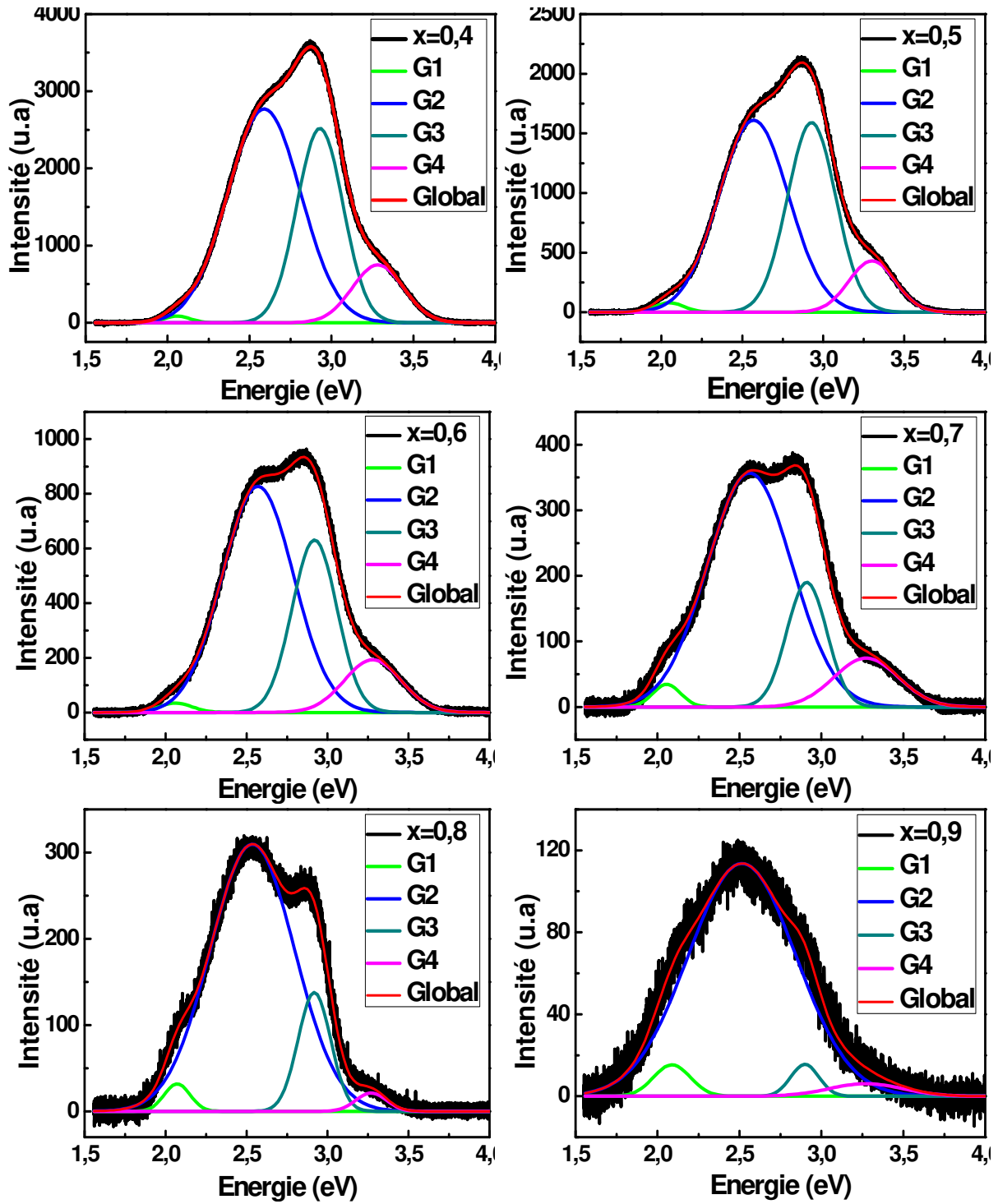
**Figure V.3 :** Spectres de photoluminescence sous excitation X du système  $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{WO}_4$ .

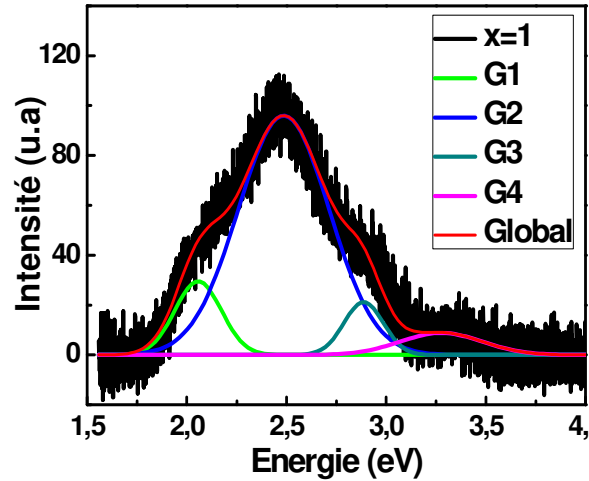
Pour obtenir un bon accord avec les données expérimentales, nos spectres de photoluminescences sous excitation X ont été décomposés en quatre composantes gaussiennes (G1, G2, G3 et G4) (**Figure V.4**). Cette décomposition prend sa justification dans les attributions antérieures de divers auteurs [5, 6] qui mettent en jeu des transitions dues aux transferts de charges ( $\text{W}5d \Rightarrow \text{O}2p$ ) au sein des tétraèdres  $\text{WO}_4$  et des transitions dues aux défauts structuraux (lacunes anioniques et/ou cationiques). Dans certains travaux antérieurs, les spectres d'émission des tungstates de type scheelite ont été décomposés en deux types de composantes d'émission, la bleue avec un pic à 420 nm (2,95 eV), attribuée à des excitons liés aux oxyanions  $\text{WO}_4^{2-}$ , et la composante verte avec un pic autour de 500 nm (2,48 eV),

attribuée aux centres de défauts  $\text{WO}_3$ . La composante bleue a été décomposée en trois sous-bandes [7-11]. *Fujita* [12] et *Itoh* [5] ont considéré que ces trois sous-bandes résultent de l'effet Jahn-Teller, dans les oxyanions tungstate.

Chaque composante a été caractérisée par son intensité (surface de la gaussienne) et son énergie correspondant au centroïde de la gaussienne. L'énergie moyenne d'émission (centre de gravité de la bande expérimentale globale) a également été utilisée pour caractériser les modifications spectrales en fonction de  $x$ . Dans ce cas, nous remarquons que cette énergie moyenne diminue de 2,65 eV pour  $\text{SrWO}_4$  à 2,49 eV pour  $\text{PbWO}_4$ .







**Figure V.4 :** Luminescence sous excitation X du système  $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{WO}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). (source de rayons X cuivre, 45 kV / 35 mA): profil d'émission expérimental, composantes gaussiennes calculées, en fonction de la composition  $x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) pour onze compositions.

Sur les **Figures V.5 (a, a', - d, d')**, sont indiquées les énergies associées aux centroïdes des spectres et les intensités de toutes les composantes G1, G2, G3 et G4 en fonction de la composition  $x$ . Nous remarquons que les deux composantes, G1 d'énergie  $E_1$  proche de 2,05 eV, et la composante G4 d'énergie  $E_4$  proche de 3,2 eV, présentent des intensités et des énergies quasi invariantes en fonction de  $x$ . Selon plusieurs auteurs, la composante G1 de basse énergie pourrait être attribuée à des centres de défauts liés aux atomes d'oxygène, tels que les défauts de Frenkel sur les surfaces des grains, ainsi que des défauts de Schottky (défauts locaux  $\text{WO}_3$ ) [13-15]. D'autres auteurs ont attribué cette émission de basse énergie aux sites vacants de l'oxygène ou de cations. Ces défauts spécifiques sont généralement attribués aux conditions d'élaboration, à la croissance cristalline et à des défauts extrinsèques, et ne dépendent pas de la substitution [16-18]. Récemment, la composante G4 la plus énergétique a été attribuée aux transitions permises  ${}^1T_{1,2} \rightarrow {}^1A_1$  des groupes tungstates tétraédriques [19, 20].

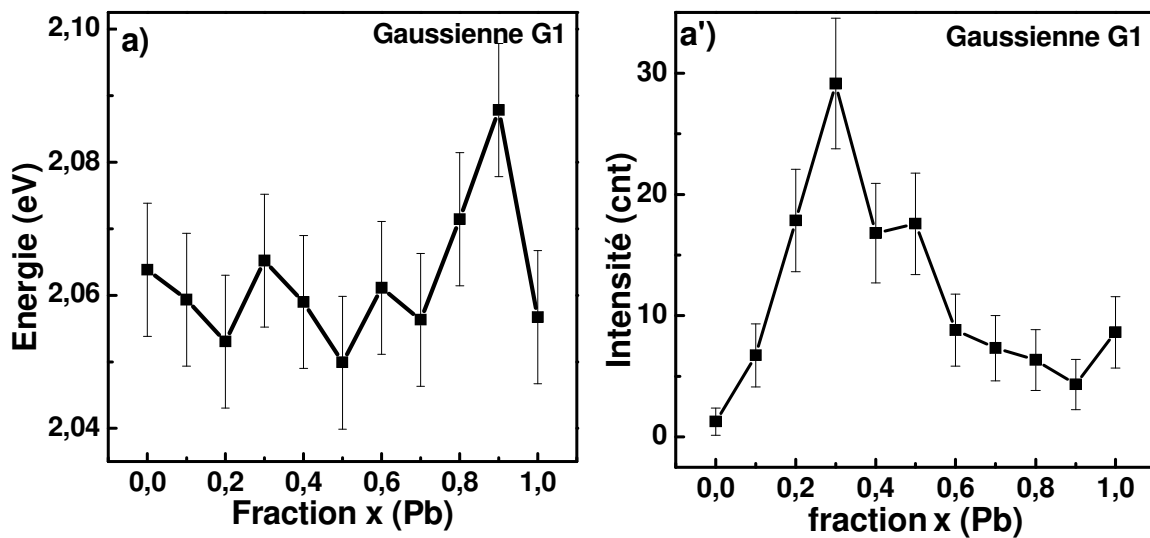
Dans le cas des deux composantes G2 et G3, leurs énergies  $E_2$  (variant entre 2,6 eV et 2,48 eV) et  $E_3$ , (variant entre 2,96 et 2,88 eV) diminuent en fonction du taux de substitution en plomb, et leurs intensités présentent un maximum dans l'intervalle de composition entre  $x = 0,2$  et  $x = 0,4$ .

Cette diminution en fonction de  $x$  peut être attribuée aux transitions de base  ${}^3T_{1,2} \rightarrow {}^1A_1$ , caractéristiques des tétraèdres  $\text{WO}_4$  des structures scheelite. Comme les groupes  $\text{WO}_4$  sont liés à des cations  $\text{Sr}^{2+}$  ou  $\text{Pb}^{2+}$  ( $M = \text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x$ ), la présence de liaisons Pb-O en

nombre croissant dans les structures induit une modification des liaisons au sein de tétraèdres, ce qui expliquerait la décroissance énergétique des composantes G2 et G3. En d'autres termes, la décroissance des nombres d'onde observée lors de l'étude par spectroscopie Raman (chapitre III) pourrait être corrélée à la diminution de l'énergie de transfert de charge dans ces groupes  $\text{WO}_4$  du fait d'un affaiblissement des constantes de force des liaisons W-O. Cette décroissance doit aussi être mise en relation avec la diminution de l'énergie de gap lorsqu'on passe de  $\text{SrWO}_4$  à  $\text{PbWO}_4$ .

Dans la gamme de compositions  $0,2 < x < 0,4$ , il y a une forte augmentation de l'intensité de la luminescence des composantes G2 et G3 avec un maximum situé aux environs de  $x = 0,3$ . Ce phénomène a été observé sur plusieurs séries d'échantillons élaborés dans les mêmes conditions. Cette amélioration de l'intensité peut résulter de plusieurs facteurs contradictoires tels que :

- la contribution croissante du plomb en émission photoluminescente sous excitation X de haute énergie (les orbitales Pb 6s sont au-dessous de la bande de valence), cette contribution étant en compétition avec l'augmentation de l'absorption des rayonnements X incidents et donc de l'atténuation des émissions photoluminescentes émergentes ;
- la qualité optique des grains et la qualité des surfaces ;
- la présence de défauts ponctuels permettant l'augmentation du nombre de centres de luminescence.



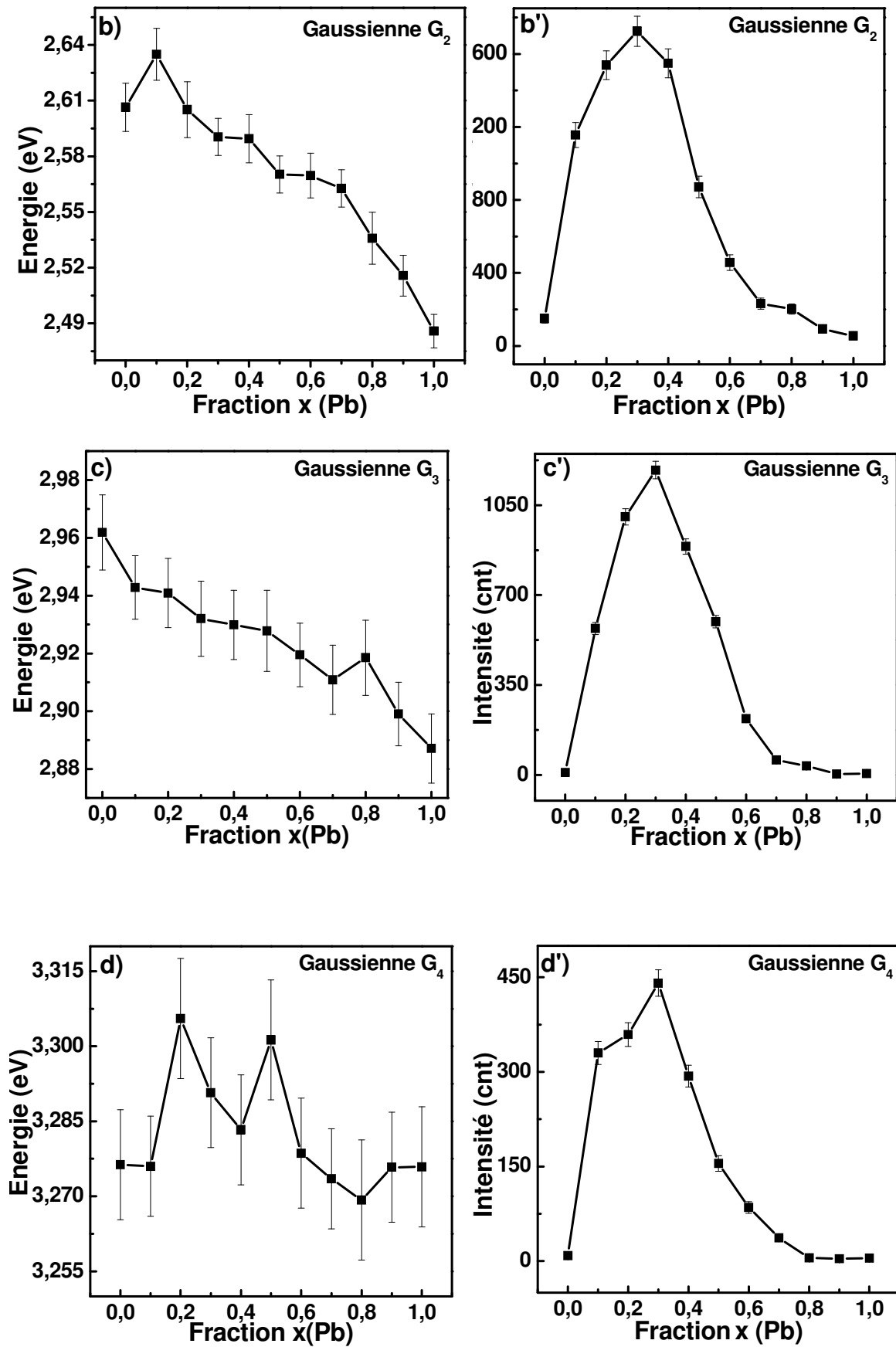


Figure V.5 : Photoluminescence de  $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{WO}_4$  sous excitation X : Énergies et intensités intégrées des composantes  $G_1$ ,  $G_2$ ,  $G_3$  et  $G_4$  en fonction de la composition  $x$ .



Dans le **tableau V.2**, sont rassemblées les intensités intégrées d'émission (somme des quatre surfaces des quatre composantes) et l'énergie correspondante du maximum d'intensité. On observe une augmentation typique de l'intensité dans la gamme de composition  $x = 0,2$  à  $0,4$  (avec un maximum pour  $x = 0,3$ ).

**Tableau V.2** : Variation de l'énergie  $E_{max}$  (du centroïde) et intensités intégrées  $I(x)$  en fonction de  $x$ .

x	x=0	x=0,1	x=0,2	x=0,3	x=0,4	x=0,5	x=0,6	x=0,7	x=0,8	x=0,9	x=1
$E_{max}(eV)$	2,65	2,82	2,80	2,79	2,77	2,76	2,74	2,68	2,60	2,53	2,49
I(counts)	169	2062	2920	3380	2748	1640	769	334	248	104	73

Il convient de noter que les pics de Bragg dans les diagrammes DRX (**figure III.2**) présentent un léger élargissement pour des compositions intermédiaires ( $x$  allant de  $0,3$  à  $0,7$ ), et que les bandes Raman présentent aussi un élargissement pour ces mêmes compositions. Ceci suggère clairement l'existence de distorsions structurales pour ces compositions, liées à des défauts, donc à de probables centres d'émission.

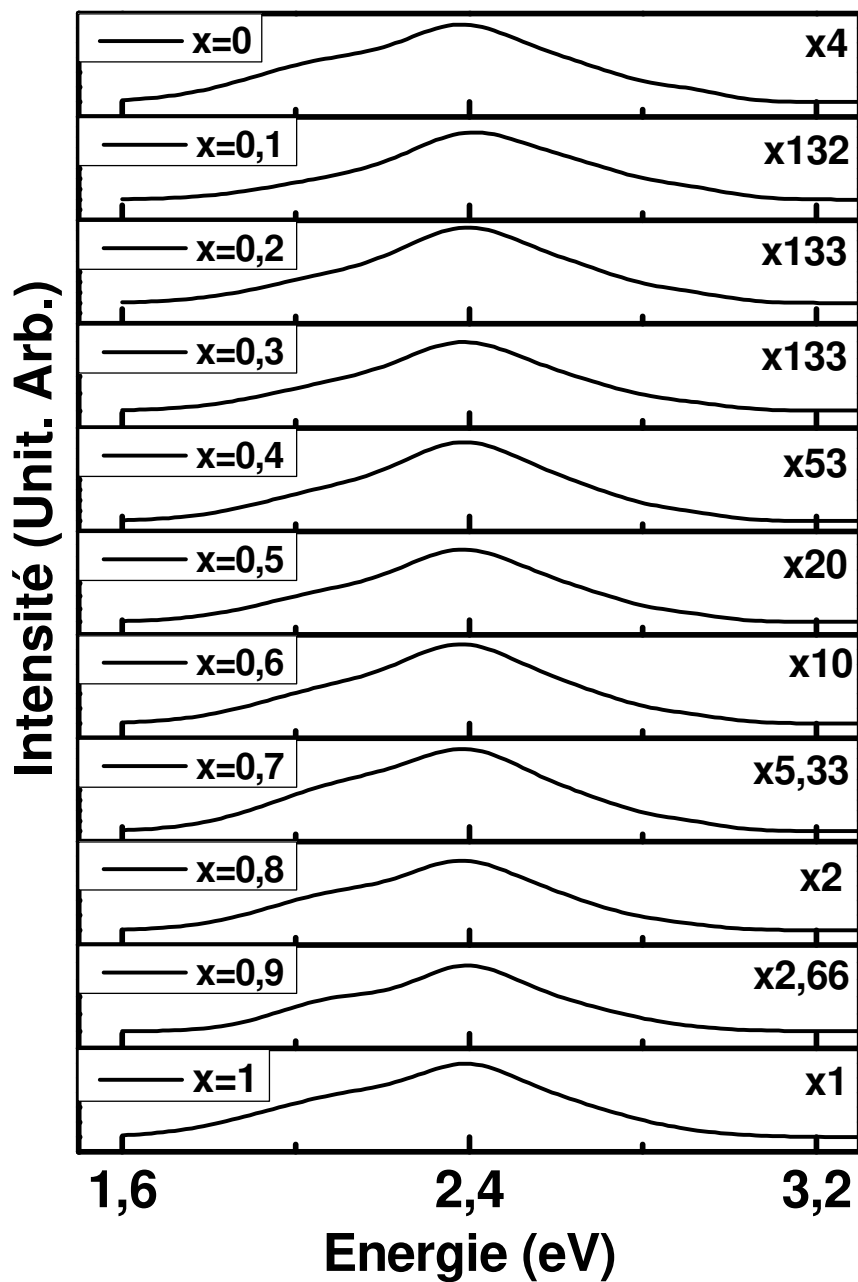
Remarquons à ce stade que l'observation de quatre composantes G1 à G4 pourrait également être interprétée en termes de séparation des niveaux  $^3T$  en trois ou quatre niveaux en raison de la distorsion Jahn-Teller des groupes  $WO_4$ . Ce que l'on observe serait alors la perturbation des niveaux par les interactions W-O-Pb.

**Conclusion partielle** : Dans cette étude de la solution solide  $Sr_{(1-x)}Pb_xWO_4$  nous avons décomposé les spectres d'émission obtenus sous excitation X polychromatique en quatre composantes gaussiennes (G1 à G4) : deux d'entre elles sont sensibles aux taux de substitution, les deux autres semblent être invariantes en énergie et caractéristiques des défauts de structure scheelite. Les modifications des groupes  $WO_4$ , résultant de l'existence d'interactions W-O-Pb ou de liaisons covalentes Pb-O, sont très probablement à l'origine des modifications d'énergies de transferts de charge dans ces groupes  $WO_4$ . Les intensités de ces bandes présentent un maximum pour des compositions proches de  $x = 0,3$  : la substitution chimique pourrait donc jouer un rôle intéressant pour maîtriser et optimiser la photoluminescence sous excitation X.

### V.1.3. Les molybdates substitués au plomb $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{MoO}_4$

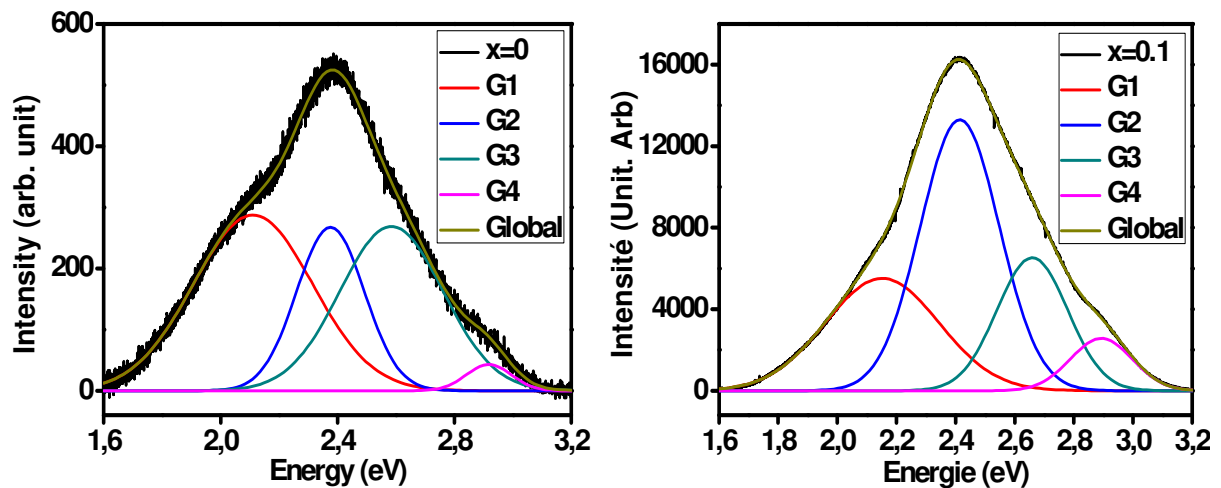
L'étude des propriétés photoluminescentes de la solution solide  $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{MoO}_4$ , avait pour objectif de mieux comprendre les relations substitution-défauts-luminescence à partir d'une série isomorphe structurellement, et de tirer profit d'une analyse comparative avec la série au tungstène  $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{WO}_4$ .

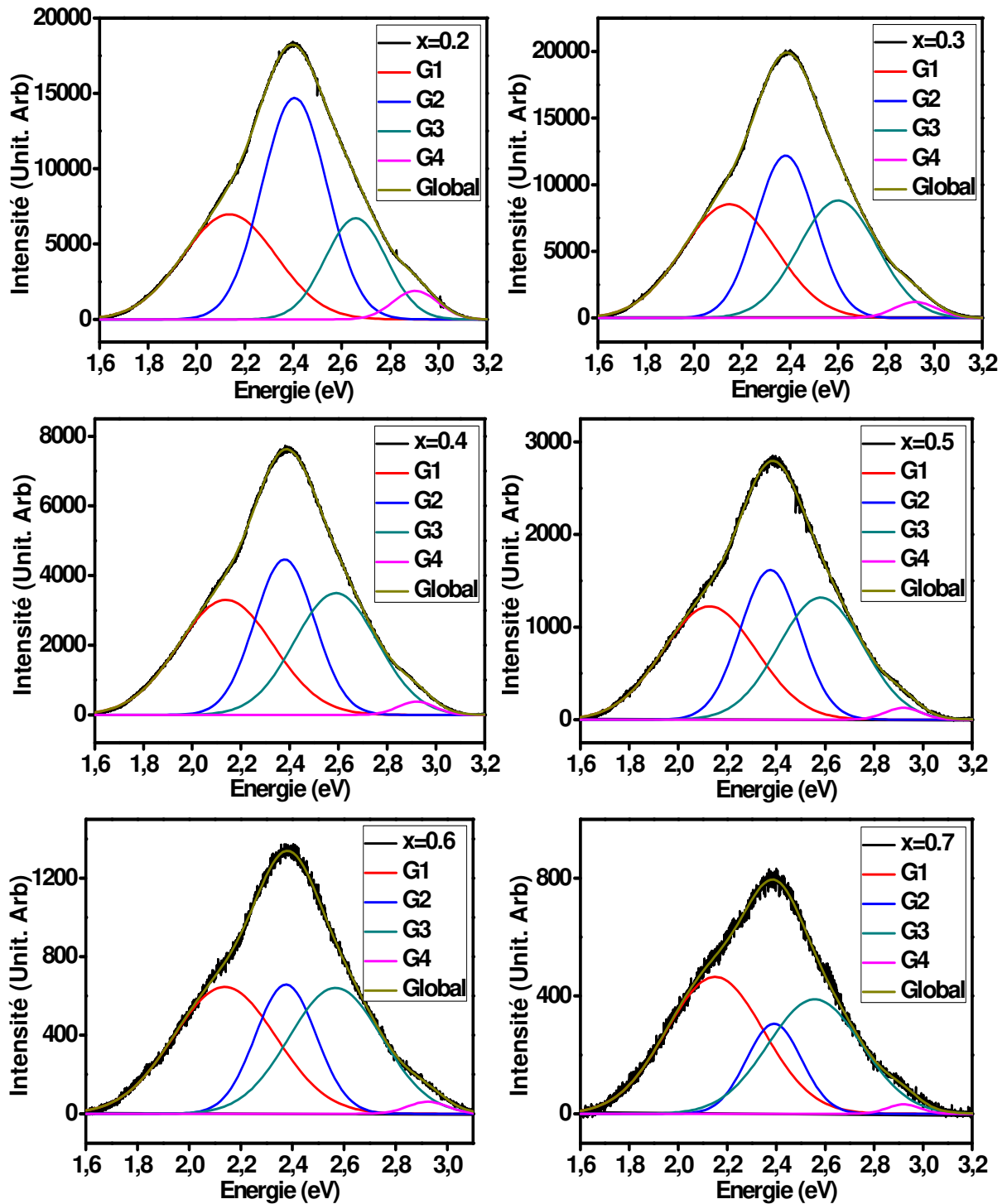
La **figure V.6** présente les spectres de luminescence obtenus sous excitation X de la solution solide  $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{MoO}_4$ .

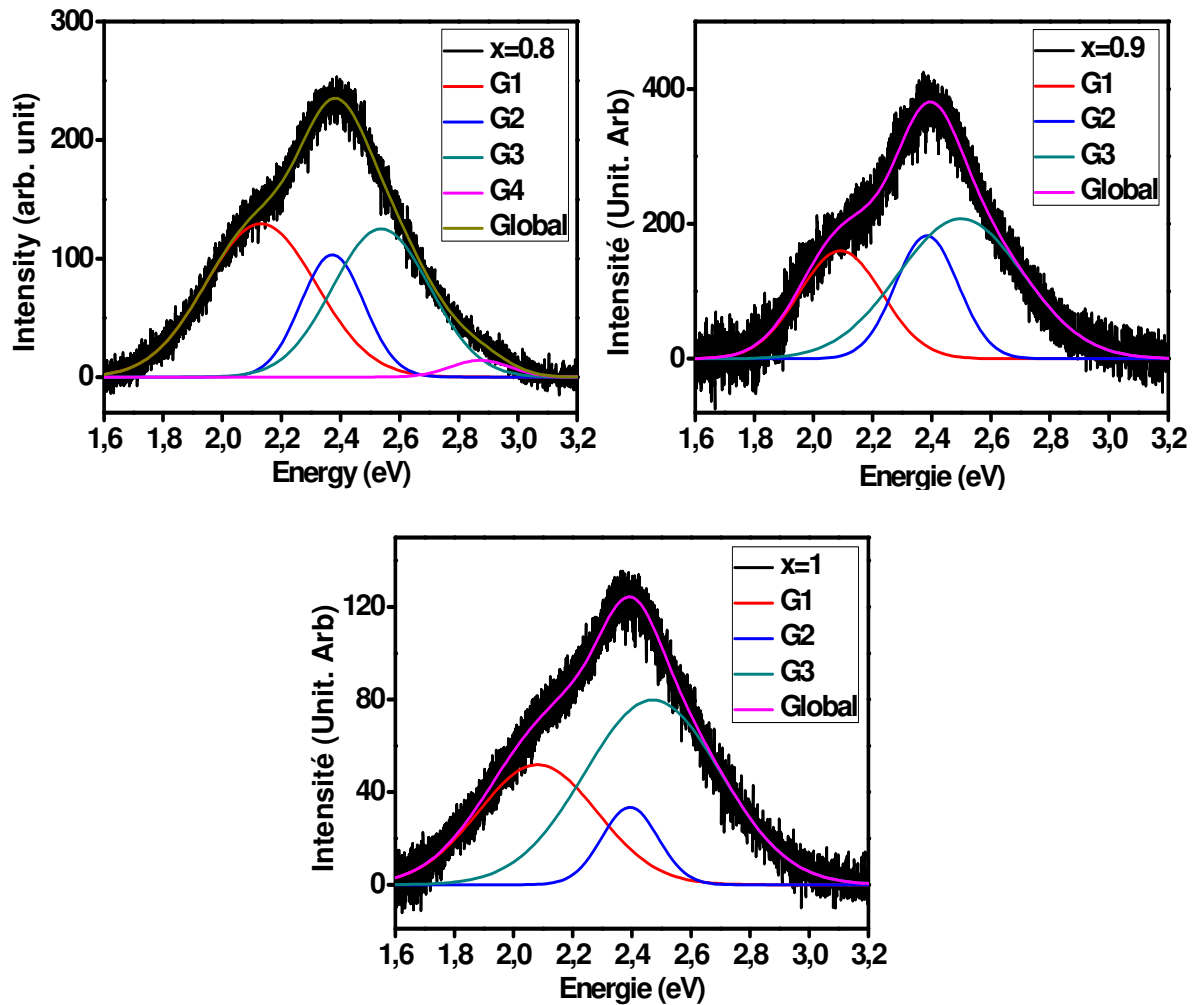


**Figure V.6** : Spectres de photoluminescence sous excitation X du système  $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MoO}_4$ .

Les valeurs des bandes interdites de  $\text{SrMoO}_4$  et  $\text{PbMoO}_4$  sont respectivement de l'ordre de  $E_{\text{gap}}(\text{SrMoO}_4) = 3,98 \text{ eV}$  et  $E_{\text{gap}}(\text{PbMoO}_4) = 3,3 \text{ eV}$  [3, 4]. Comme nos analyses structurales et vibrationnelles ont clairement montré que les composés de la série  $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MoO}_4$  constituent une solution solide de caractère désordonné, les valeurs d'énergies de gap  $E(x)$  pour la série  $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MoO}_4$  ont nécessairement des valeurs intermédiaires  $E_{\text{gap}}(\text{Pb}) < E(x) < E_{\text{gap}}(\text{Sr})$ . Comme pour les tungstates, il est généralement admis que les spectres d'émission des molybdates de type scheelite sont principalement dus aux transferts de charge dans les complexes  $[\text{MoO}_4]^{2-}$  [21, 22]. Nous avons déjà rappelé la structure électronique dans la partie **I.2.5.2** : les bandes de conduction de  $\text{SrMoO}_4$  et  $\text{PbMoO}_4$  sont dominées par les états Mo-4d avec possibilité d'avoir quelques contributions des atomes Pb (ou Sr) et O. Toutefois, il est intéressant de noter que les composantes de la partie supérieure de la bande de valence sont différentes. Pour  $\text{SrMoO}_4$ , la partie supérieure de la bande de valence est principalement dérivée des états O2p. Cependant, le haut de la bande de valence de  $\text{PbMoO}_4$  serait constitué non seulement des états O2p mais aussi des états Pb6s, attestant ainsi de la covalence des liaisons Pb-O [23]. Dans le cas de  $\text{PbMoO}_4$ , plusieurs auteurs supposent que les états 6s-6p électroniques du plomb pourraient participer aux transitions électroniques observées, compte tenu du fait que les orbitales Pb6s sont situées juste en dessous de la bande de valence [24, 26].





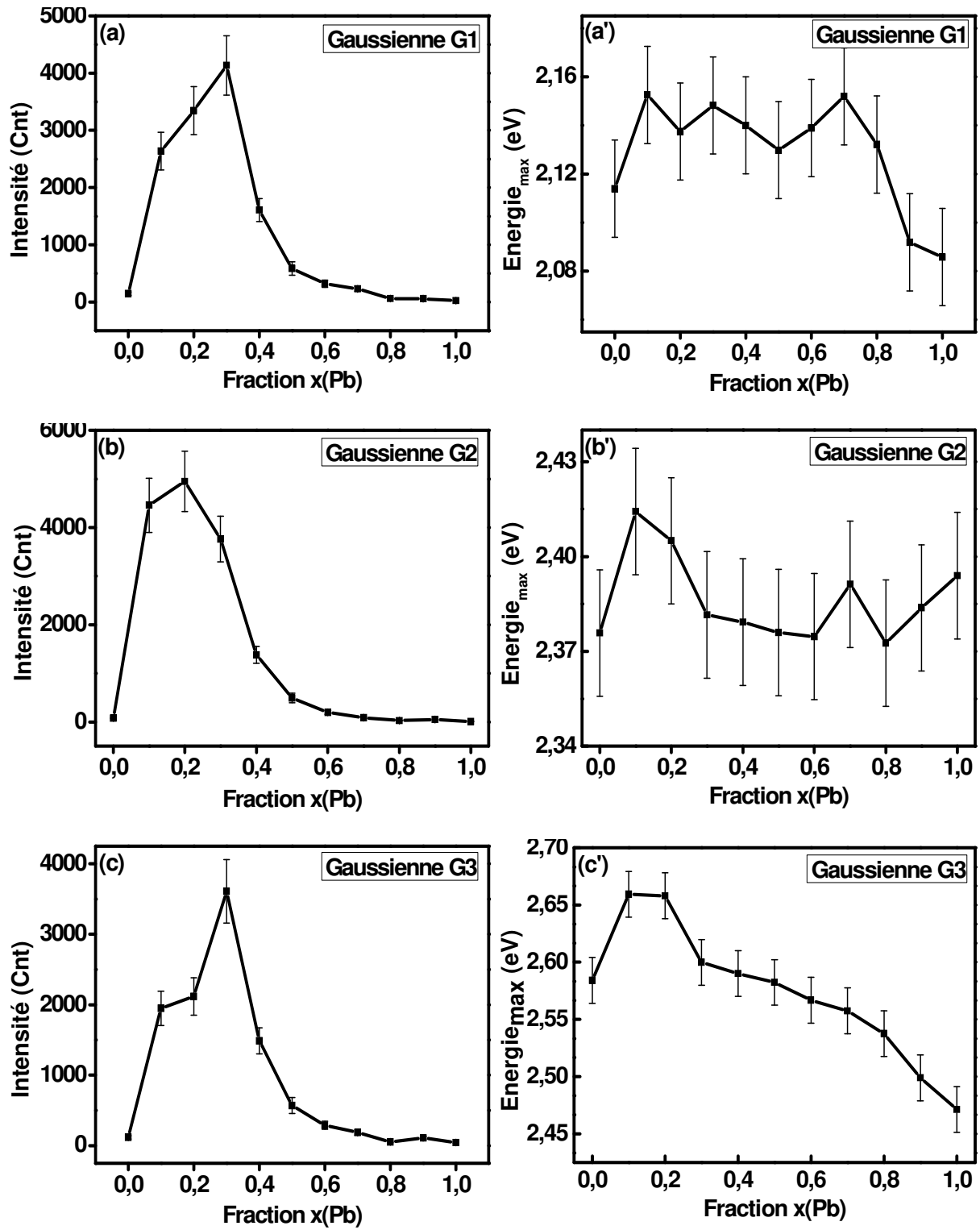


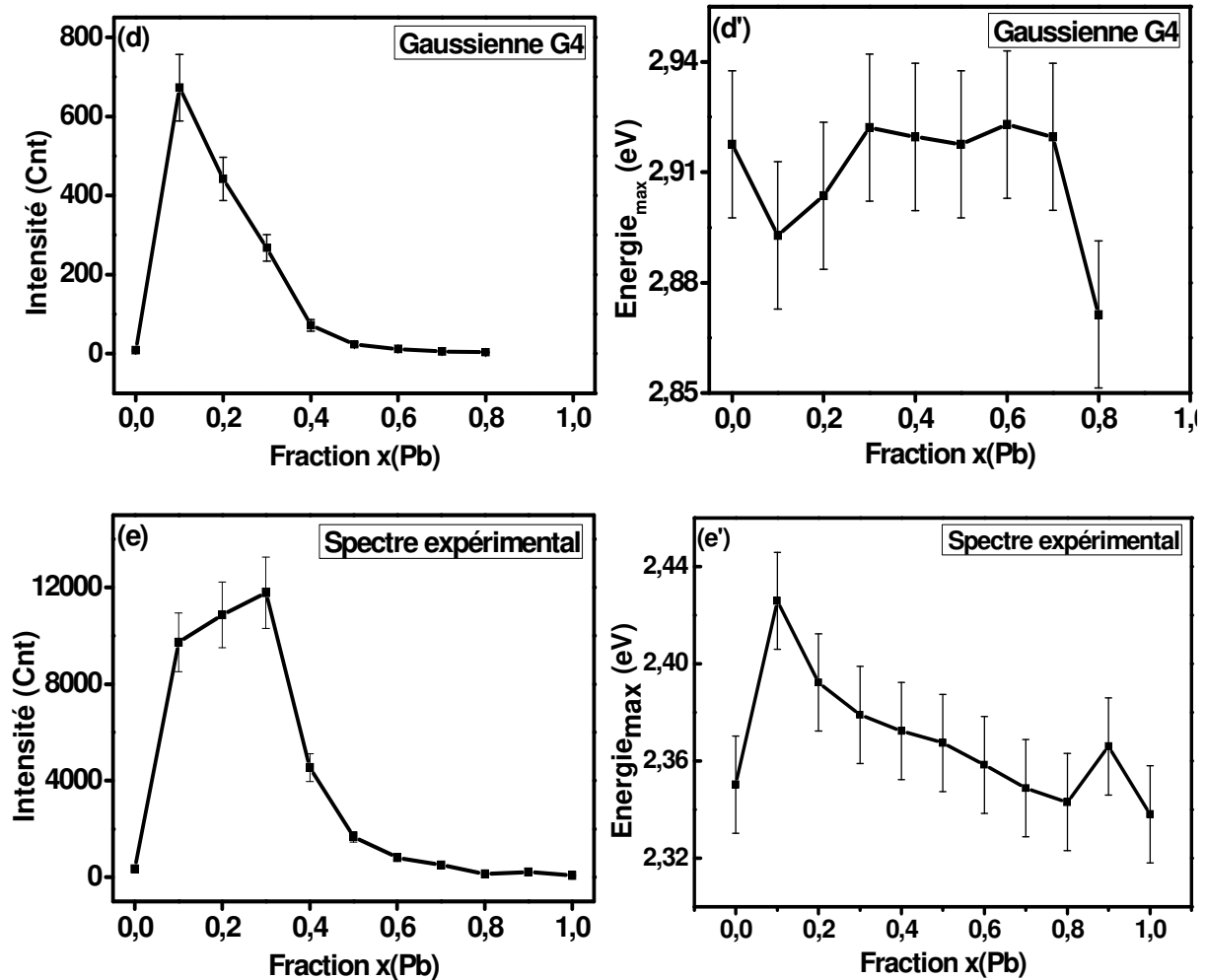
**Figure V.7 :** Photoluminescence sous excitation X (45 kV/35mA) du système  $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MoO}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). Bandes d'émission expérimentales et composantes gaussiennes G1, G2, G3 et G4 calculées.

Chaque spectre de photoluminescence sous excitation X (**figure V.7**) a été décomposé en quatre composantes gaussiennes (G1, G2, G3 et G4). Chaque composante a été caractérisée par son intensité (surface de la gaussienne) et par l'énergie de son barycentre. Des décompositions similaires ont été proposées pour les solutions solides de tungstates  $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{WO}_4$  et  $\text{Ca}_{1-x}\text{Cd}_x\text{WO}_4$  [6, 27].

La composante G1 correspond à une émission dans le jaune (2,1 eV). La composante G2 est positionnée dans le vert (2,4 eV). Les deux gaussiennes G3 et G4 se situent respectivement dans le bleu (2,65 eV) et le violet (2,9 eV).

La **figure V.8 (a, a' - e, e')** rassemble les énergies et les intensités des composantes G1 jusqu'à G4 et du spectre global en fonction de la composition x.





**Figure V.8** : Émissions sous excitation X de la série de molybdates  $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MoO}_4$ .  
 (a-a' à d-d') : énergies et intensités des composantes G1, G2, G3 et G4 en fonction de la composition x en plomb.  
 (e-e') : Variation des énergies et des intensités du spectre expérimental

Les principales caractéristiques des différentes composantes gaussiennes peuvent être résumées comme suit :

- Chaque composante est caractérisée par l'apparition d'un maximum dans le domaine de composition  $0,2 < x < 0,5$  ;
- La composante G1 (jaune) est caractérisée par une énergie quasi-constante (2,15 eV), avec une légère diminution pour  $x = 1$  ;
- La composante G2 (verte) se caractérise par une énergie constante  $E = 2,38 \text{ eV} (\pm 0,1 \text{ eV})$  ;
- La composante G3 (bleue) présente une légère diminution avec x de l'énergie de 2,65 à 2,45 eV ;
- La composante G4 (violette) est caractérisée par une énergie constante de l'ordre de 2,91 eV ( $\pm 0,1 \text{ eV}$ ).

L'origine des diverses composantes spectrales est complexe et loin d'avoir fait l'unanimité parmi les diverses équipes qui ont traité la photoluminescence des phases  $\text{SrMoO}_4$  et  $\text{PbMoO}_4$ . La plupart des auteurs ont attribué ces émissions aux groupes  $\text{MoO}_4^{2-}$  mais les observations varient d'un auteur à l'autre.

Si l'on se réfère aux calculs théoriques de Bacci et al. [28], ces composantes pourraient être dues à un éclatement des niveaux d'énergie (configurations  $^3\text{T}$ ), lié aux distorsions des tétraèdres réguliers. Ces distorsions sont soit intrinsèques à la structure, avec des distances Mo-O variables au sein des tétraèdres, soit dues à des désordres de rotations des tétraèdres, induites par des défauts structuraux.

Dans notre cas, les variations des énergies ou intensités de ces composantes pourraient être justifiées par le désordre des interactions Sr-O-Mo et Pb-O-Mo (désordre mis en évidence lors des études Raman par les perturbations des modes Eg et Bg) impliquant des rotations et/ou des distorsions locales de ces tétraèdres. Dans ces conditions, les deux transitions  $^3\text{T}_1, ^3\text{T}_2 \rightarrow ^1\text{A}_1$  proposées par les auteurs *Groenink et Blasse* [29, 30] et *Chen et Gao* [31] pourraient donner lieu à trois ou quatre transitions du fait d'une « levée de dégénérescence ».

*Sczancoski et al.* ont considéré que l'émission PL "bleue" de microcristaux  $\text{PbMoO}_4$ , dont l'intensité pouvait varier, pouvait être expliquée par un modèle fondé sur les deux groupes déformés  $[\text{MoO}_4]$  et  $[\text{PbO}_8]$  dans le réseau [24]. Selon *Babin et al.*, l'émission "verte" détectée dans les spectres de photoluminescence des cristaux de  $\text{PbMoO}_4$  serait due aux groupes  $\text{MoO}_4^{2-}$  [32]. Van Loo a proposé d'attribuer la luminescence bleue de  $\text{PbMoO}_4$  (2,7 eV) à une transition dans les groupes  $\text{MoO}_4^{2-}$  isolés, et la luminescence verte (2,4 eV) au transfert d'électrons entre les orbitales  $\text{Pb}6s$  et les orbitales de  $\text{Mo}4d$  dans les groupes  $\text{MoO}_4$  [4, 9, 33]. Plusieurs auteurs ont confirmé l'explication de *Groenink et Blasse* qui proposent que l'émission de  $\text{PbMoO}_4$  (maximum de bande à 517 nm ou 2,4 eV) pourrait être attribuée à la transition  $^3\text{T}_1 \rightarrow ^1\text{A}_1$  dans le groupe tétraédrique ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ); un tel niveau  $^3\text{T}_1$  étant probablement éclaté en sous niveaux en raison du couplage spin-orbite [31, 34].

*Chen et Gao* ont montré que l'émission verte serait due à une luminescence intrinsèque du groupe  $\text{MoO}_4^{2-}$ . Ces auteurs ont considéré que la transition verte est due à la transition  $^3\text{T}_1, ^3\text{T}_2 \rightarrow ^1\text{A}_1$  dans les groupes tétraédriques des molybdates [32].



En se basant sur ces études de l'excitation et d'émission des spectres, *Bernhardt* a noté que l'émission jaune (maximum de bande à 600 nm ou 2,1 eV) émise par les cristaux de  $\text{PbMoO}_4$  dépendait de la température [35].

*Bomio et al.* ont considéré que la photoluminescence des cristaux de  $\text{PbMoO}_4$  était associée à des défauts de surface et était principalement due à des distorsions possibles dans les deux groupements déformés  $[\text{MoO}_4]$  et  $[\text{PbO}_8]$  dans le réseau [36].

Dans le cas de nos expériences, une seule composante (G3) dépend de la composition  $x$  et présente une diminution significative de l'énergie en fonction de la composition  $x$  en plomb. Cela peut être attribué à des modifications des interactions M-O-Mo, en relation avec la modification de la covalence des liaisons Pb-O, et la modification des liaisons Mo-O dans les tétraèdres.

Nous observons un maximum d'intensité d'émission pour une composition proche de  $x=0,3$ , comme pour la solution solide au tungstène. Cet effet a été observé de manière répétitive à partir de diverses synthèses analogues. Ce maximum pourrait être dû à deux effets majeurs en compétition :

- l'augmentation de centres luminescents due à la contribution des orbitales du plomb ;
- l'augmentation de l'absorption des rayonnements incidents et émergents, due essentiellement au plomb.

On ne peut toutefois écarter le fait que la substitution de Sr par Pb peut induire lors de l'élaboration des composés une concentration croissante de défauts ponctuels contribuant aux émissions (lacunes cationiques, anioniques, défauts de Schottky ...).

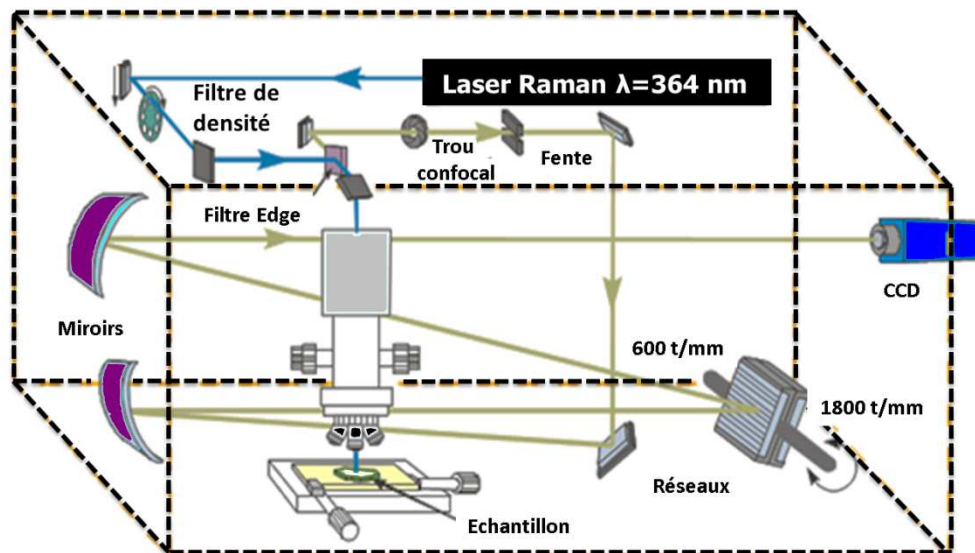
### **Conclusion partielle**

Les expériences de photoluminescence sous excitation X ont été interprétées en termes de quatre composantes gaussiennes, avec des énergies comprises entre 2,1 (jaune) et (violette) 2,9 eV. La substitution chimique de Sr par Pb induit une légère diminution des énergies émises lorsque  $x$  augmente. Le résultat majeur réside dans la forte augmentation des intensités de photoluminescence dans la gamme de  $0,2 < x < 0,4$ . Ce maximum pourrait résulter d'un compromis entre l'augmentation des centres d'émission associés à la substitution du strontium par le plomb, et un effet d'atténuation de ces émissions quand le contenu en Pb augmente.

## V.2. Étude des propriétés de luminescence sous excitation UV

### V.2.1. Dispositif expérimental

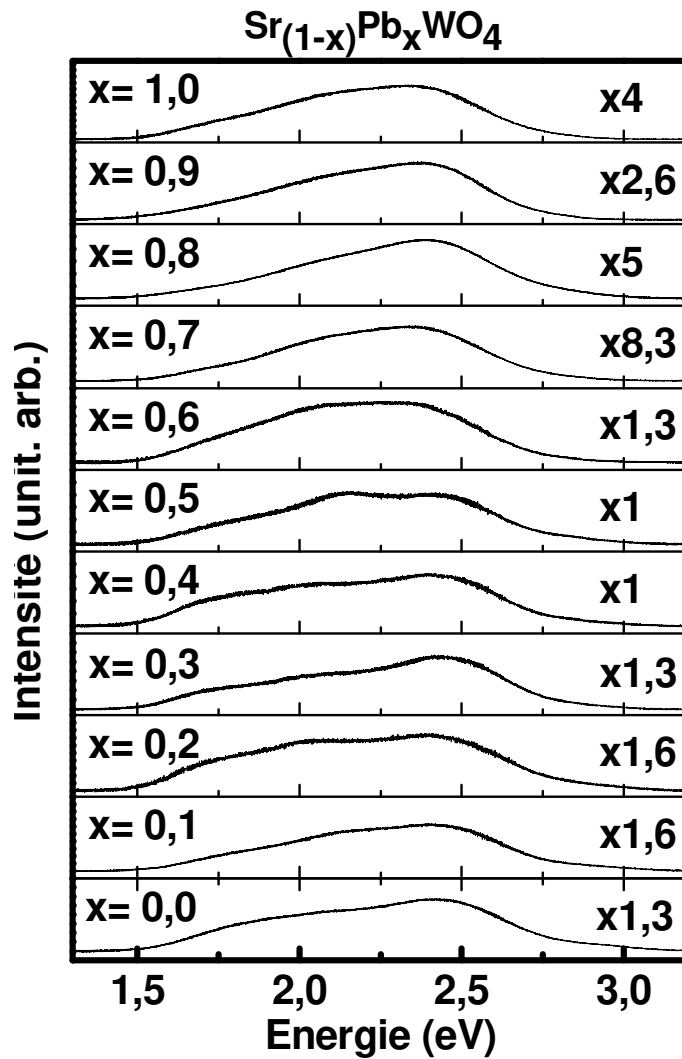
Les mesures d'émission sous excitation UV (monochromatique) sont effectuées sur le dispositif Micro-Raman décrit précédemment dans le chapitre II. Toutes les expériences sont réalisées sur des pastilles compactées sous une pression de 5,6 kbar (diamètre 12,3 mm). L'excitation laser est obtenue à partir d'un laser à l'Argon ionisé émettant à 364,5 nm (3,40 eV), et dont la puissance mesurée au niveau de l'échantillon est 5  $\mu\text{W}$ . Le faisceau lumineux émis est dispersé par le réseau à 600 traits par millimètre, qui permet l'obtention de spectres analysés ensuite par une caméra CCD refroidie à  $-70^\circ\text{C}$ . Tous les spectres sont enregistrés dans le domaine spectral allant de 300 à 1200 nm avec un temps d'acquisition de 100 millisecondes.



**Figure V.9** : Dispositif expérimental d'acquisition des spectres de luminescence sous excitation UV.

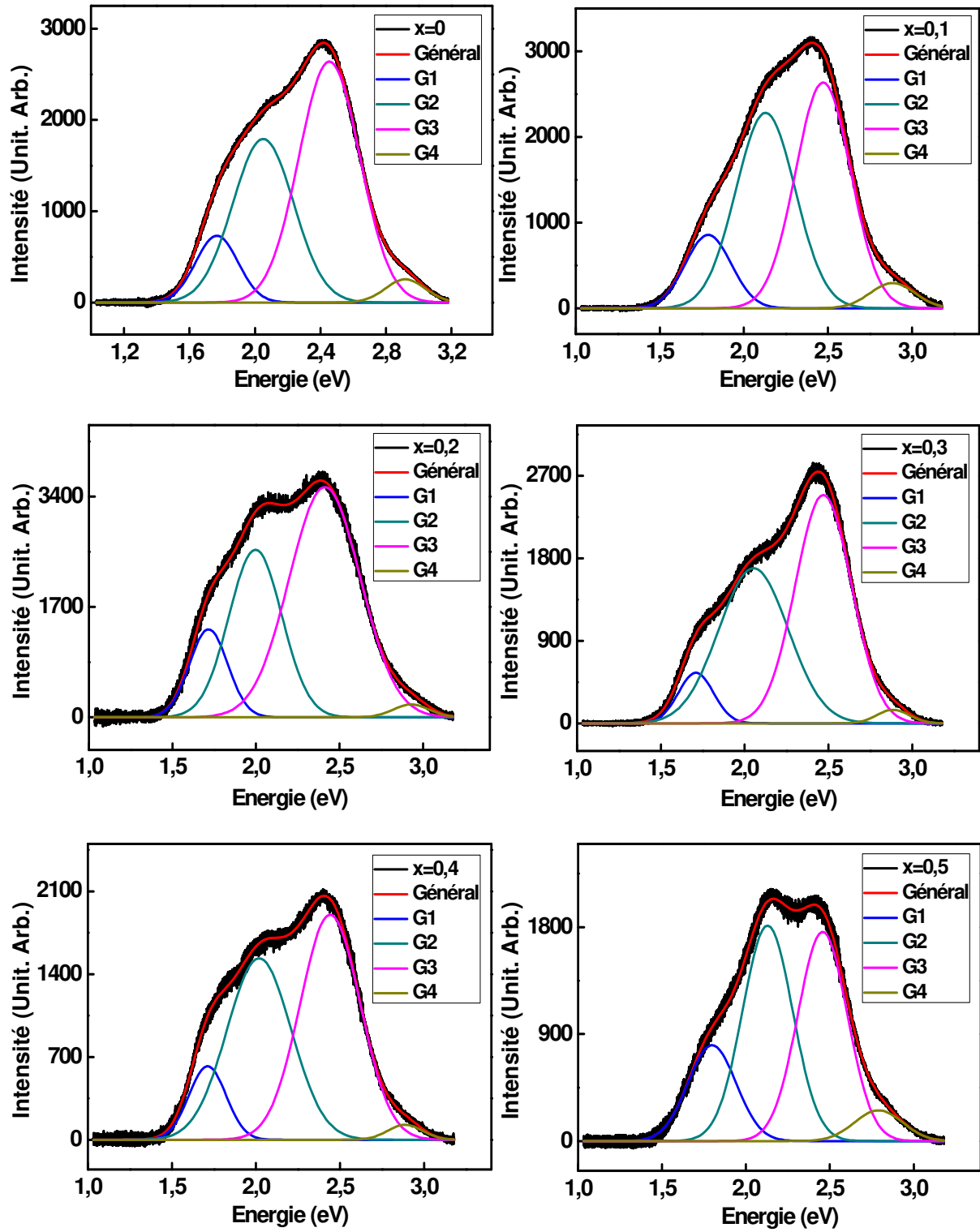
### V.2.1. Photoluminescence des tungstates $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{WO}_4$ sous excitation UV

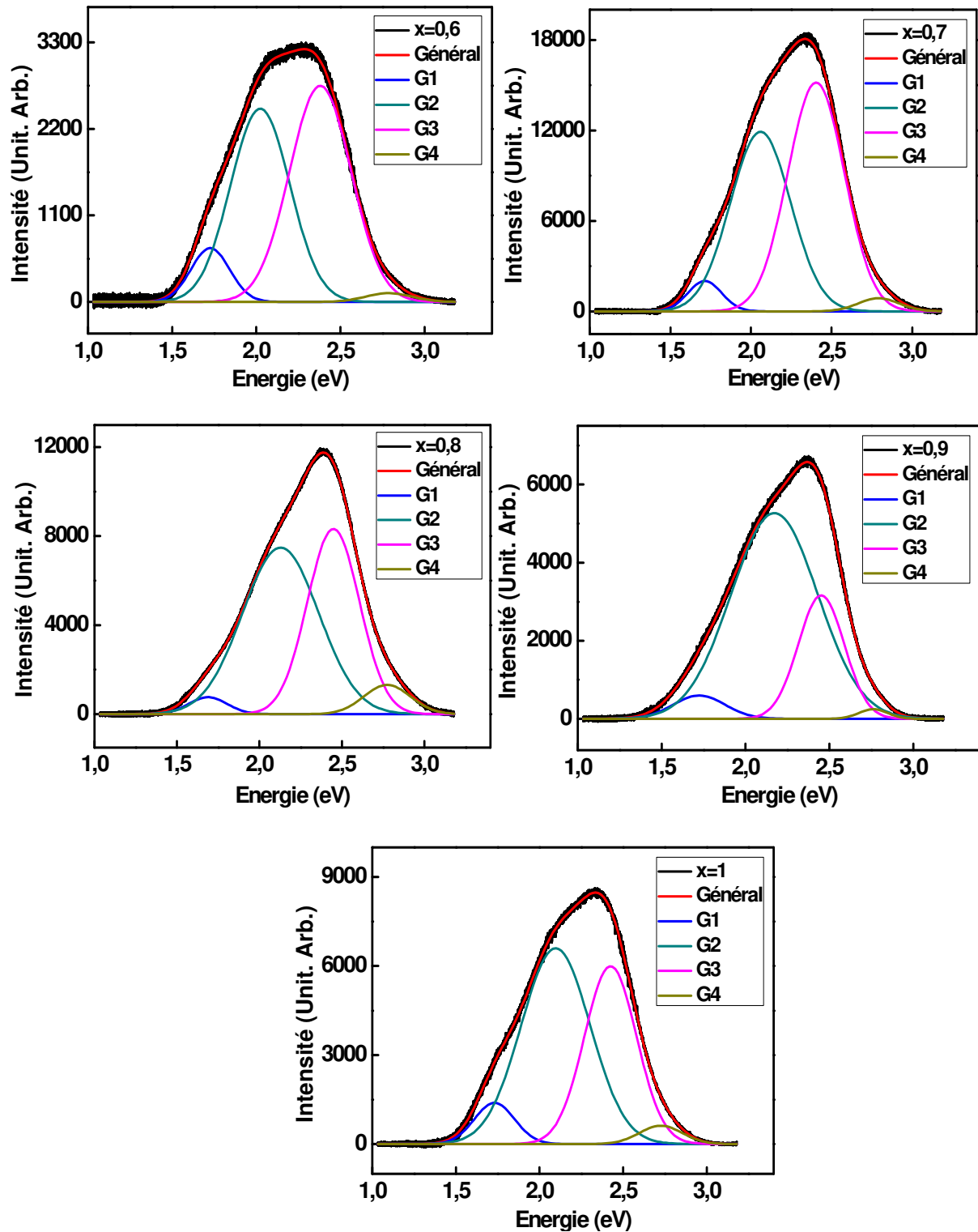
Les spectres de photoluminescence obtenus sous excitation UV (364,5 nm), sont présentés dans la **Figure V.10**.



**Figure V.10** : Spectres de photoluminescence sous excitation UV (364,5nm) du système  $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{WO}_4$ .

La décomposition des spectres expérimentaux de photoluminescence sous excitation UV a nécessité la prise en compte de quatre composantes gaussiennes G1, G2, G3 et G4 (Figure V. 11).





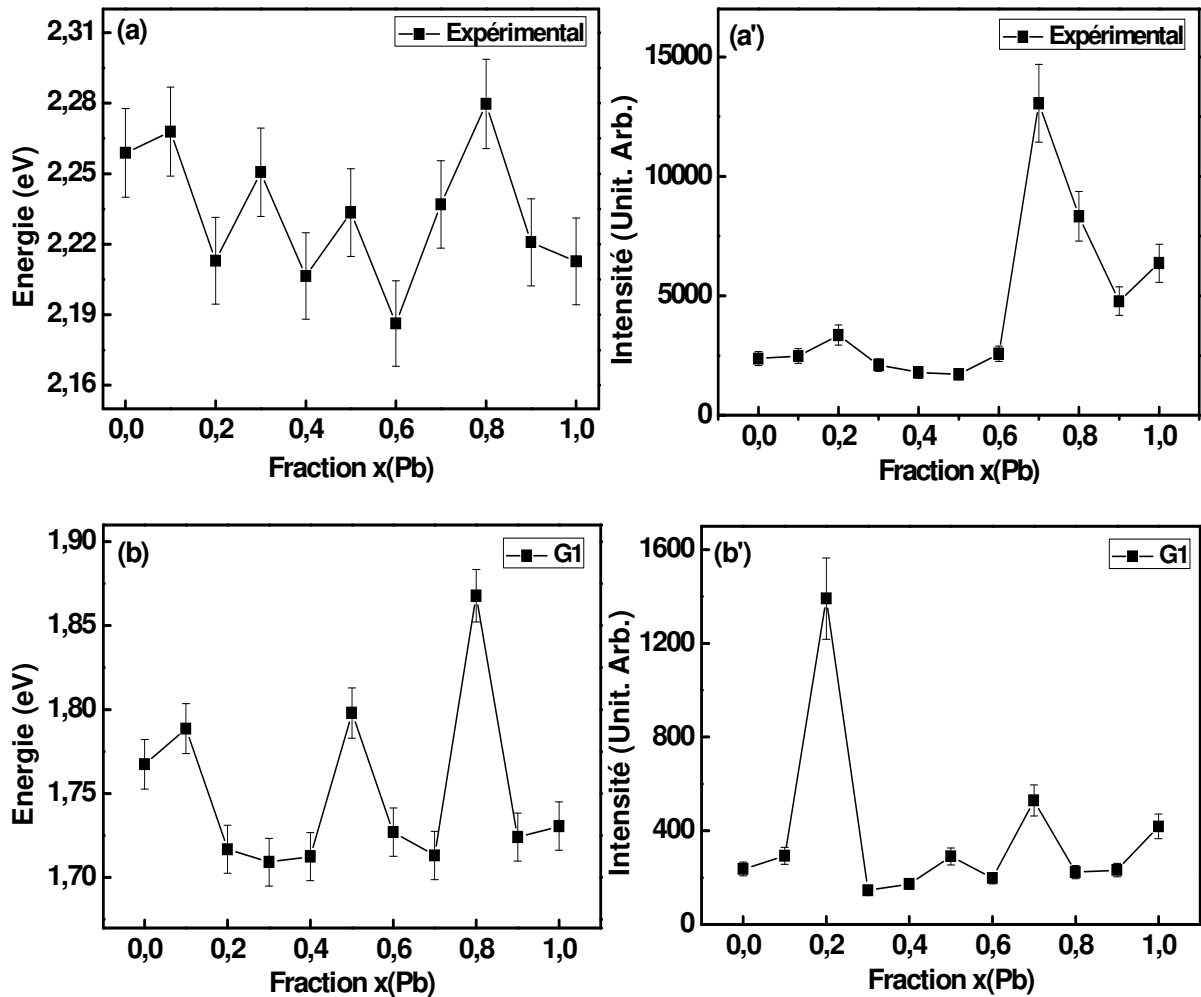
**Figure V.11** : Photoluminescence sous excitation UV (364 nm) du système  $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{WO}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). Bandes d'émission expérimentales et composantes gaussiennes G1, G2, G3 et G4 calculées.

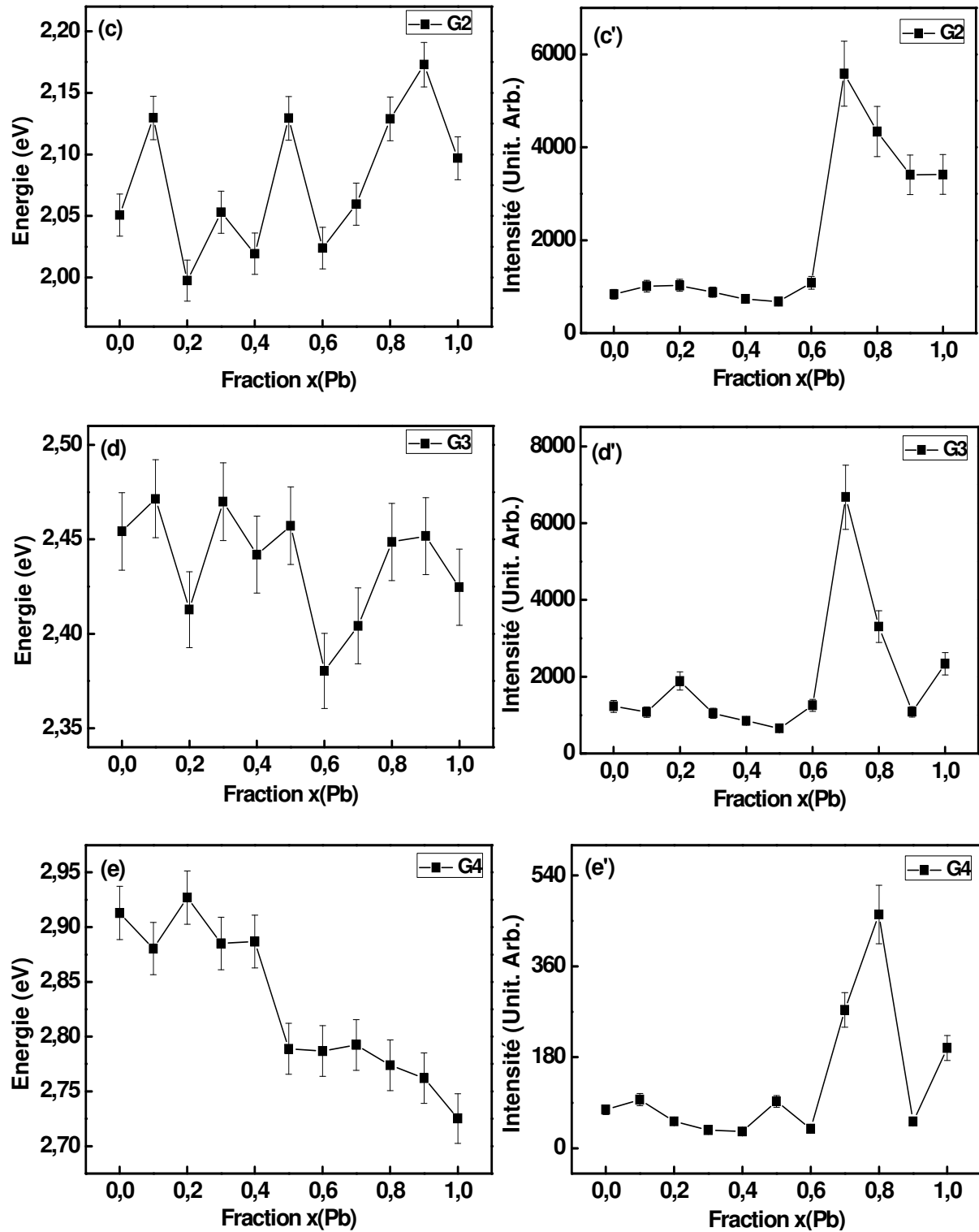
On note clairement la présence pour tous les échantillons d'une bande large d'énergies s'étalant de 1,5 à 3,1 eV (ou de 400 à 830 nm en longueur d'onde). Les différents spectres présentent également la même allure pour tout le domaine de substitution.

La **figure V.12 (a, a' - e, e')** rassemble les énergies et les intensités des composantes G1 jusqu'à G4 et du spectre expérimental en fonction de la composition  $x$ .

En général, la position énergétique des différents spectres expérimentaux reste quasi-stationnaire et proche de 2,2 eV. Rappelons que, sous excitation X, le centroïde se situait aux alentours de 2,4 eV. L'intensité intégrée prend sa valeur maximale pour la composition  $x=0,7$  avec une intensité quatre fois plus élevée que celle des composés non substitués  $\text{SrWO}_4$  et  $\text{PbWO}_4$ .

A partir de cette figure nous remarquons que la composante G1 d'énergie  $E_1$  proche de 1,75 eV, présente un maximum d'intensité à  $x=0,2$ . En général l'énergie des autres composantes diminue en fonction du taux de substitution, tandis que l'intensité présente un maximum dans le domaine de composition en plomb  $0,6 \leq x \leq 0,9$ .





**Figure V.12 :** Émissions sous excitation UV de la série de tungstates  $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{WO}_4$ .  
 (a-a') : Variation des énergies et des intensités du spectre expérimental.  
 (b-b' à e-e') : énergies et intensités des composantes G1, G2, G3 et G4 fonction de la composition  $x$  en plomb.

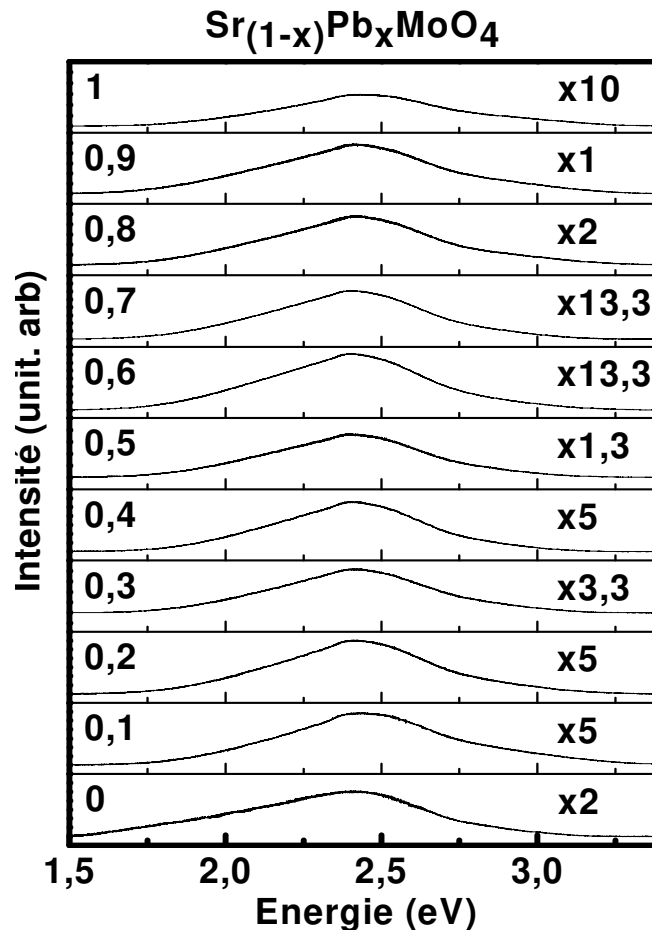
Nous observons un décalage des spectres vers les basses énergies par rapport aux spectres obtenus sous excitation X. Ce décalage énergétique pourrait être lié à la faible

pénétration du rayonnement UV au sein du matériau, contrairement à la forte pénétration des rayonnements X de haute énergie, ce qui pourrait signifier que la luminescence observée serait issue des surfaces de grains et non des cœurs de grains. Dans cette hypothèse, l'augmentation des tailles de grains observée par microscopie électronique à balayage pourrait aussi expliquer le maximum apparent d'intensité, observé pour la composition proche de  $x=0,7$  à  $0,8$ .

### V.2.1. Photoluminescence des molybdates $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{MoO}_4$ sous excitation UV

Les spectres de photoluminescence sous excitation UV (364,5 nm) enregistrés pour toutes les compositions de la solution solide sont présentés dans la **Figure V.13**.

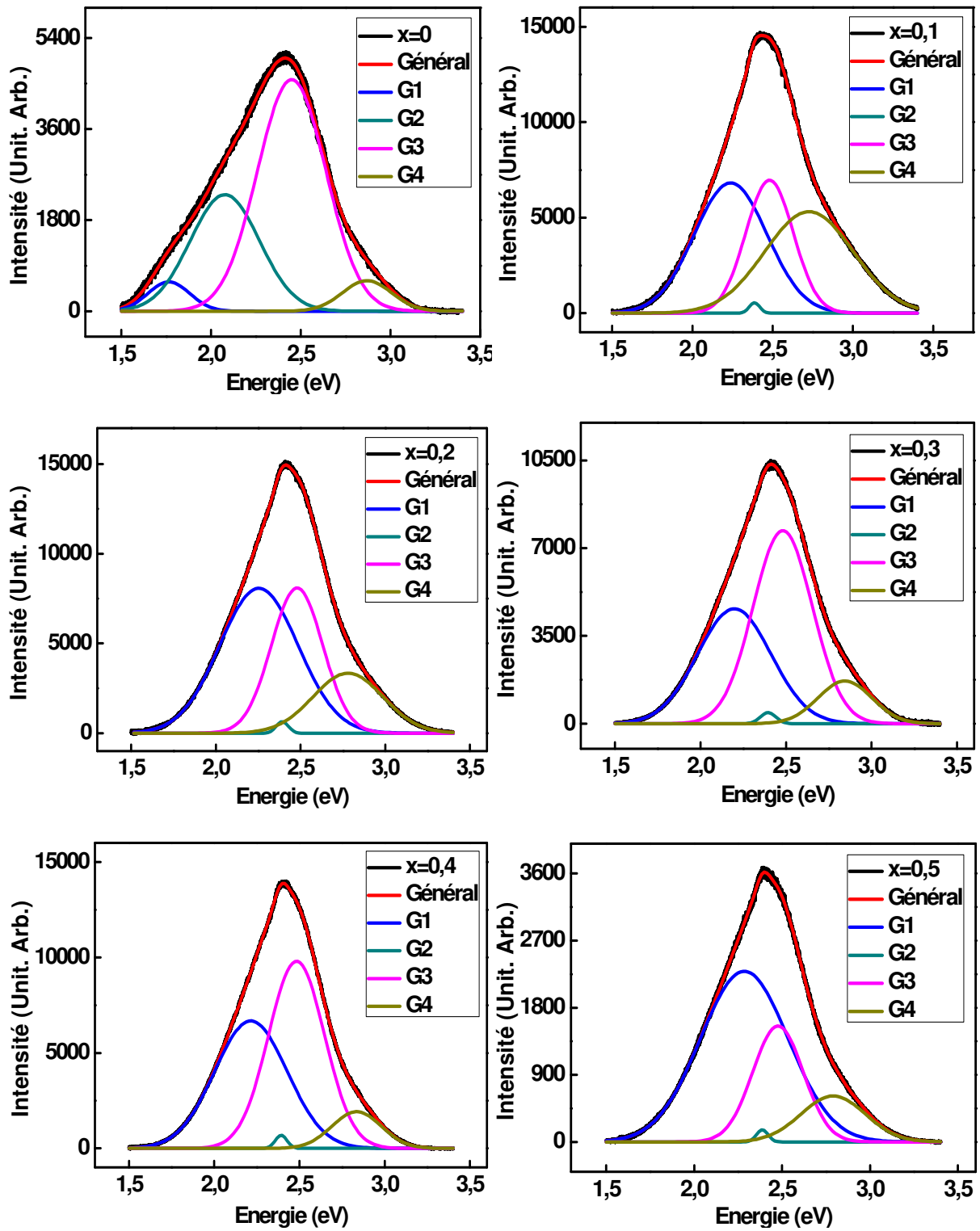
On remarque pour tous les spectres la présence d'une bande large couvrant tout le domaine du visible (ou de 400 à 830 nm en longueurs d'onde).

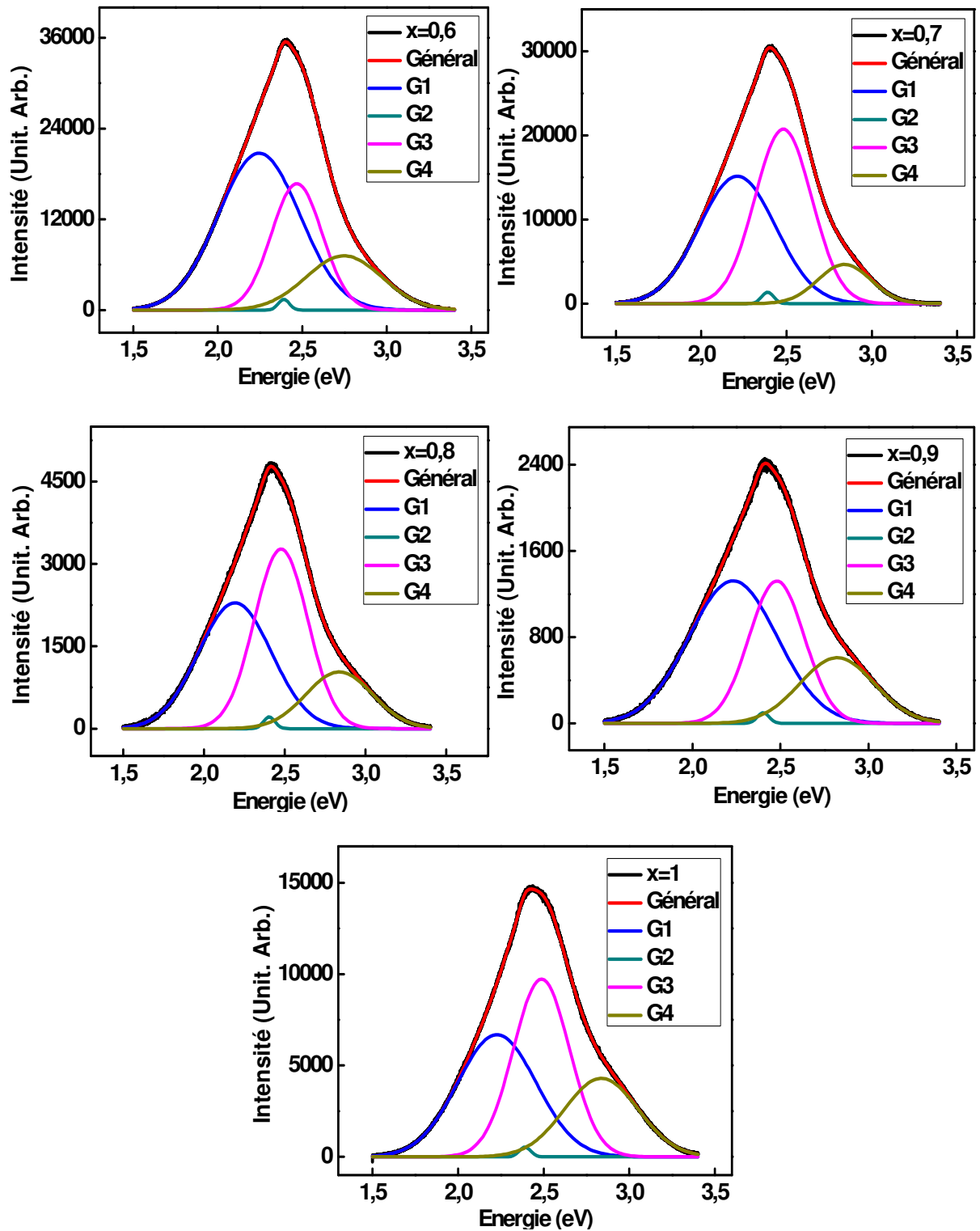


**Figure V.13** : Spectres de photoluminescence sous excitation UV (364,5nm) du système  $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MoO}_4$ .

Chaque spectre de photoluminescence sous excitation UV (**figure V.14**) a été décomposé en quatre composantes gaussiennes (G1, G2, G3 et G4).

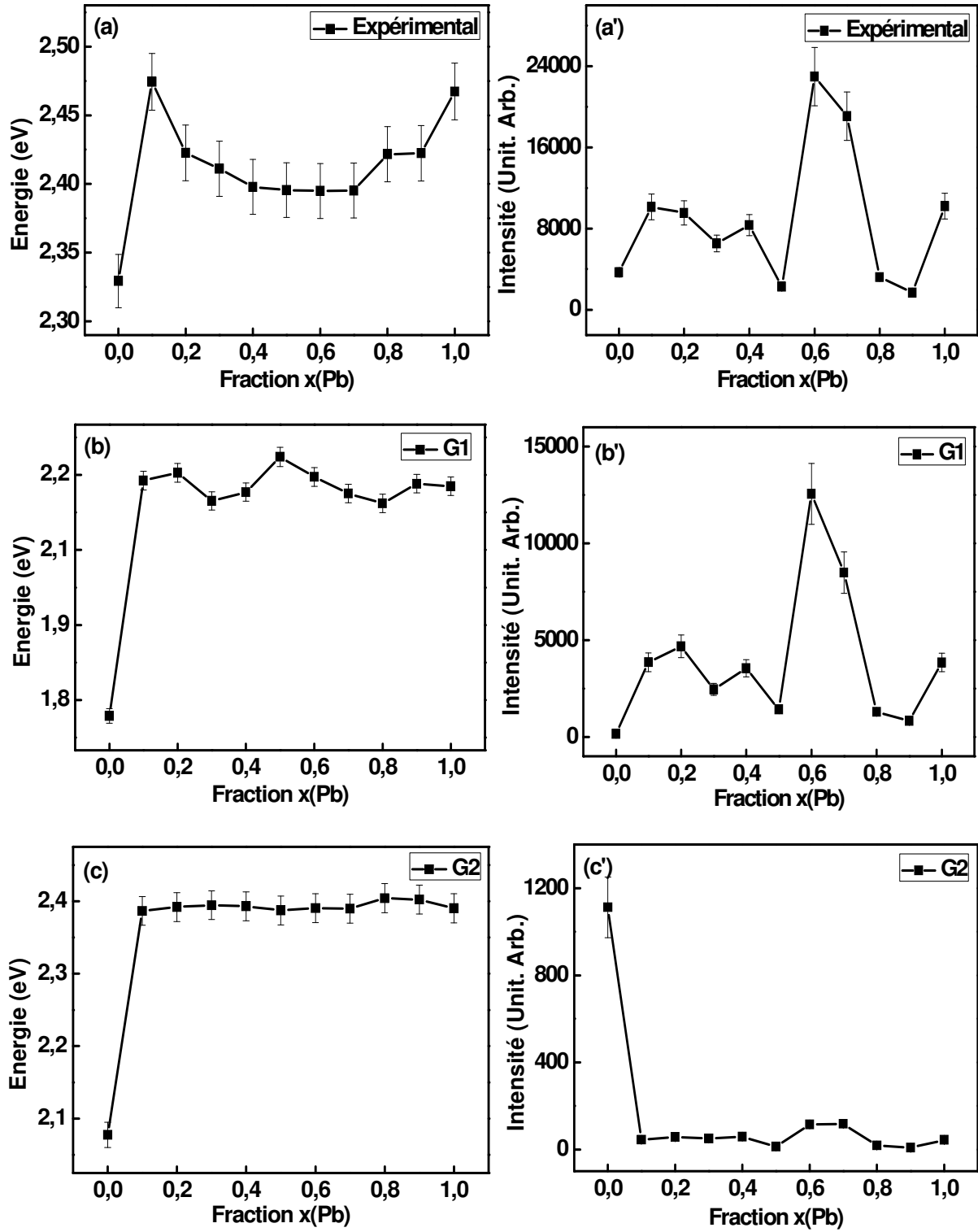


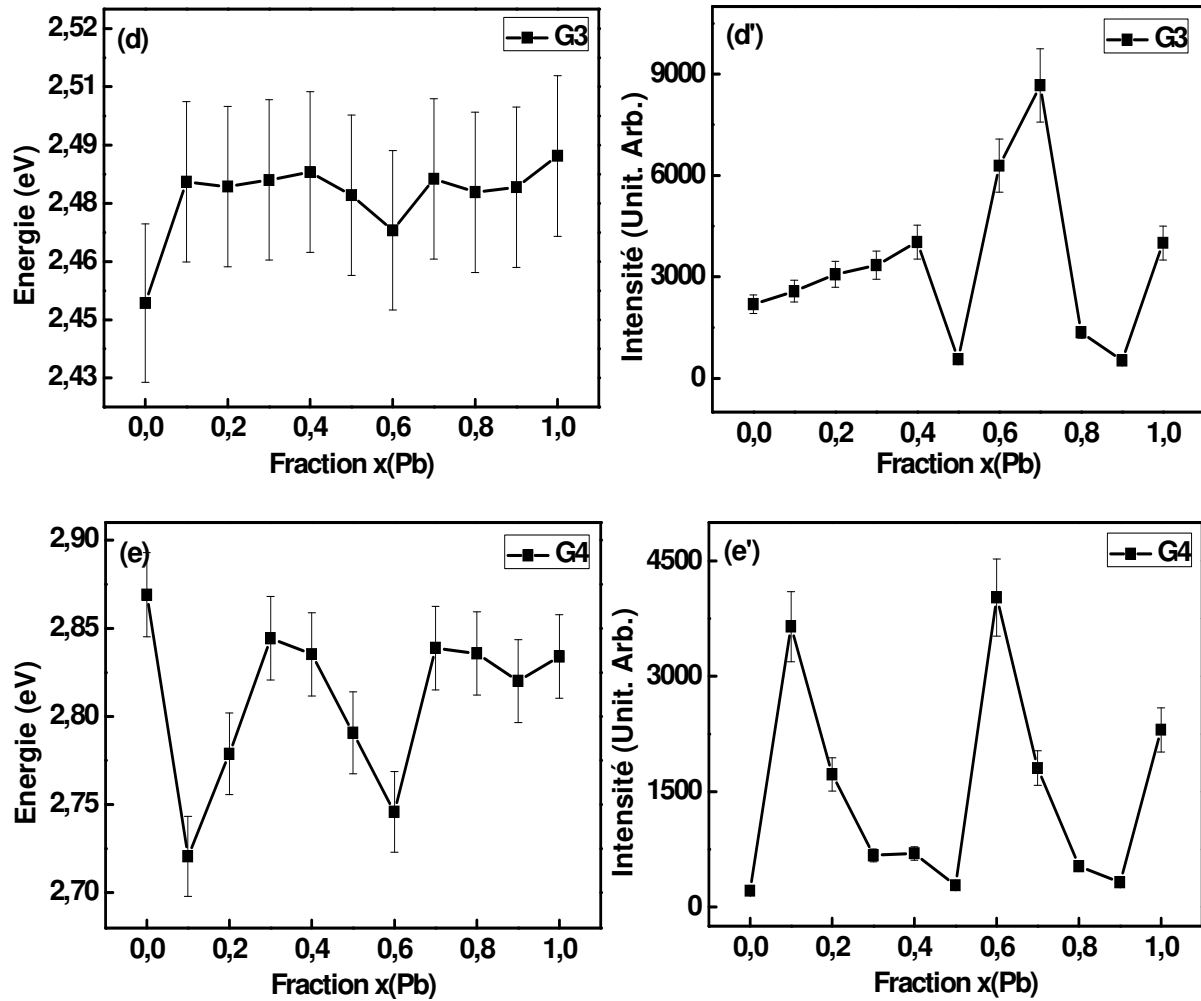




**Figure V.14** : Photoluminescence sous excitation UV (364 nm) du système  $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MoO}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). Bandes d'émission expérimentales et composantes gaussiennes G1, G2, G3 et G4 calculées.

Les intensités intégrées et les énergies des barycentres des spectres de photoluminescences ainsi que les différentes composantes (G1, G2, G3 et G4) sont calculées et présentés respectivement sur les **figures V.15 (a,a'-e,e')**.





**Figure V.15** : Émissions sous excitation UV de la série de tungstates  $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MoO}_4$ .  
 (a-a') : Variation des énergies et des intensités du spectre expérimental.  
 (b-b' à e-e') : énergies et intensités des composantes G1, G2, G3 et G4 fonction de la composition  $x$  en plomb.

À travers ces résultats, nous remarquons que la substitution du strontium par le plomb modifie considérablement la position des différents spectres. Les composantes G1 et G3 présentent un maximum d'intensité dans le domaine  $0,5 < x < 0,8$ , tandis que l'intensité de la composante G2 diminue considérablement après substitution de Sr par Pb.

L'amplification du signal observée pour le domaine de composition  $0,5 < x < 0,8$  est présente dans les deux solutions solides  $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{WO}_4$  et  $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{MoO}_4$  (**Figure V.15**). Plusieurs auteurs ont détecté des amplifications similaires dans le cas de la solution solide  $\text{Ca}_{1-x}\text{Cd}_x\text{WO}_4$  et  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{WO}_4$ . *A. Taoufyq et al.* ont attribué l'amplification détectée dans le domaine  $0,6 < x < 0,9$ , à la formation de surfaces cristallines bien définies de gros cristaux, présentant de bonnes propriétés optiques, y compris une distribution régulière de défauts actifs permettant des émissions photoniques intenses [37]. Les auteurs *Pôrto et al.* ont lié

l'évolution détectée dans le système  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{WO}_4$ , à l'apport du calcium sur le degré de cristallisation au cours du processus d'élaboration [38]. Selon les auteurs [5] l'intensité maximale de luminescence serait observée pour les matériaux ayant subi un traitement thermique intermédiaire (ni trop élevé ni trop bas).

Dans notre cas cette augmentation peut être attribué à la présence de défauts structuraux liés à la substitution des groupes type  $[\text{SrO}_8\text{-WO}_4]$  par des groupes désordonnés type  $[\text{PbO}_8\text{-WO}_4]$  ce qui donne lieu à de nouveaux sites actifs luminescents.

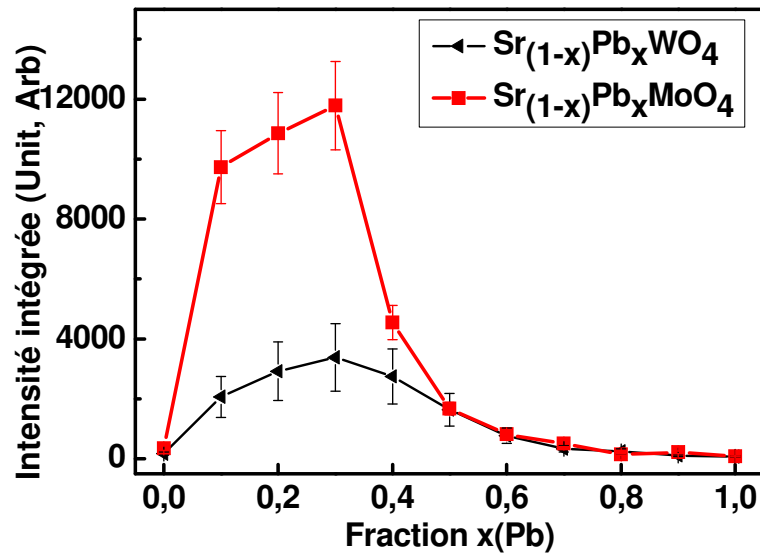
Cette suggestion est renforcée par l'explication donnée par les auteurs [2] qui ont lié le maximum de luminescence dans leur échantillon  $\text{Ca}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{WO}_4$ , à un compromis entre l'ordre et le désordre dans leurs échantillons.

Il semblerait en fait que cette amplification de luminescence (détectée dans notre cas dans le domaine  $0,5 < x < 0,8$ ) pourrait être due à une distribution régulière de défauts actifs permettant des émissions photoniques intenses.

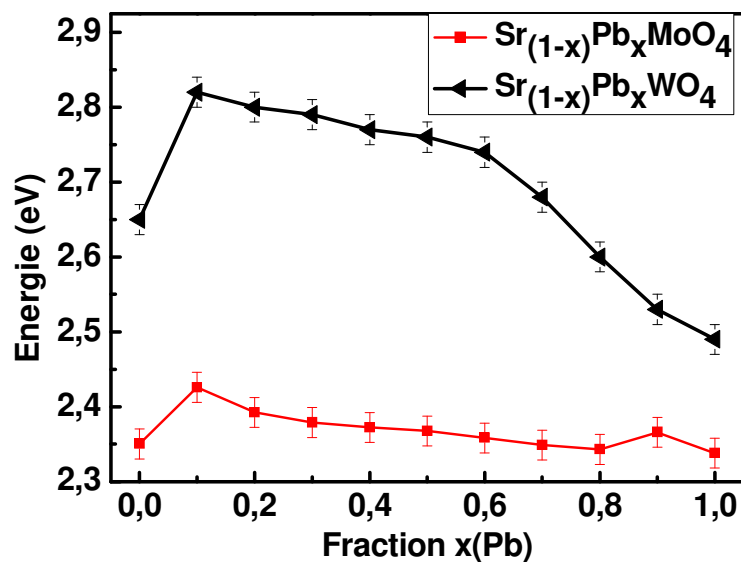
### V.3. Comparaison et discussion des résultats des tungstates et molybdates

Les photoluminescences sous RX et sous UV dans les deux séries  $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{WO}_4$  et  $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{MoO}_4$  présentent une certaine similitude dans leurs évolutions en fonction de  $x$ , mais aussi des différences en intensités et en énergies.

Sous excitation X, la décomposition de chaque spectre de PL des deux solutions solides a donné lieu à quatre bandes. Les deux séries présentent un maximum d'intensité situé aux environs  $x=0,3$  (**Figure V.16**). L'intensité maximale dans le système  $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{MoO}_4$  est beaucoup plus grande que celle détectée dans le système  $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{WO}_4$ . Les énergies des spectres de luminescence sont également plus élevées dans le système  $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{MoO}_4$  (**Figure V.17**).



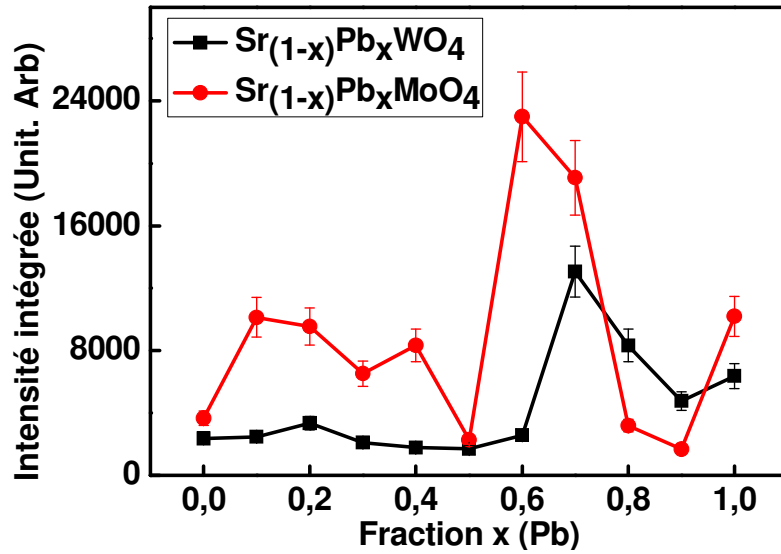
**Figure V.16 :** Comparaison entre les intensités intégrées des spectres de PL sous RX des solutions solides  $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{WO}_4$  et  $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{MoO}_4$



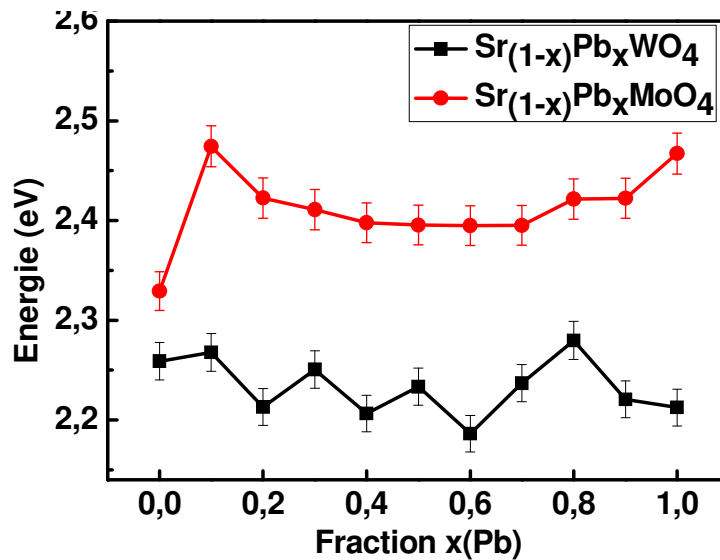
**Figure V.17 :** Comparaison entre les énergies des barycentres des spectres de PL sous RX des solutions solides  $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{WO}_4$  et  $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{MoO}_4$

Sous excitation UV, l'étude comparative de la photoluminescence des deux solutions solides révèle de nouveau des similitudes. La **figure V.18** montre une comparaison entre les intensités intégrées des spectres de photoluminescence entre les deux solutions solides sous excitation UV. Nous observons ainsi que les deux systèmes possèdent un maximum d'intensité situé dans le domaine  $0,5 < x < 0,9$ . L'intensité maximale émise par la série « molybdate » est plus élevée que celle de la série « tungstate ».

La **figure V.19** présente une comparaison entre les énergies des deux séries. Nous observons également que les énergies des spectres des molybdates sont plus élevées.



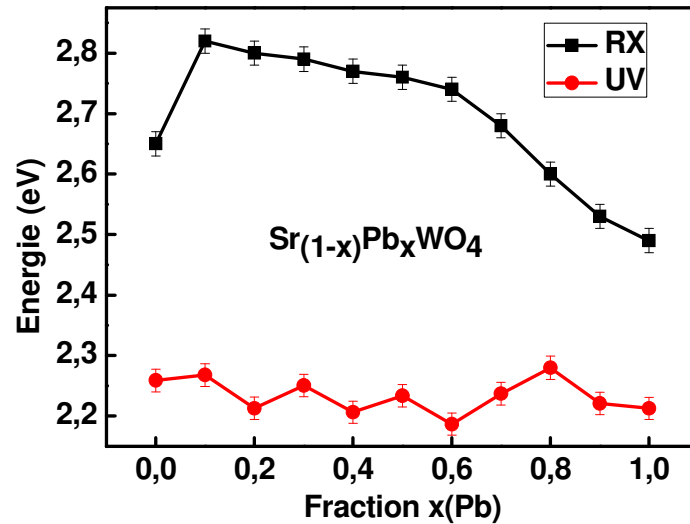
**Figure V.18 :** Comparaison entre les intensités intégrées des spectres de PL sous UV des solutions solides  $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{WO}_4$  et  $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{MoO}_4$



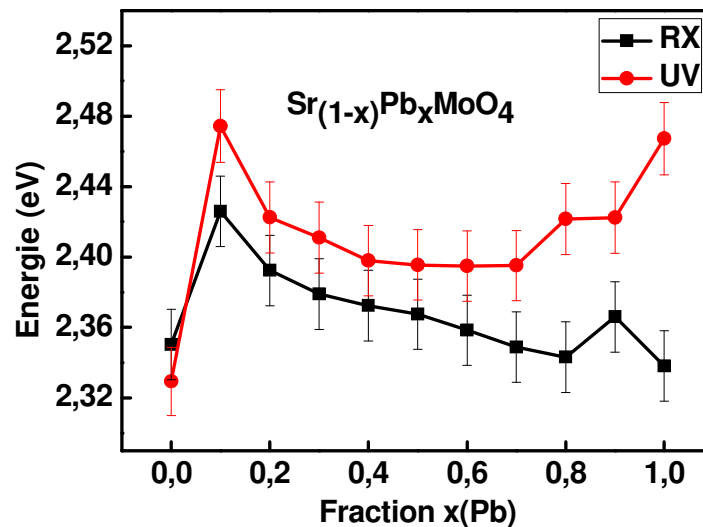
**Figure V.19 :** Comparaison entre les énergies des barycentres des spectres de PL sous UV des solutions solides  $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{WO}_4$  et  $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{MoO}_4$

La comparaison des intensités et des énergies des spectres de PL sous les deux excitations par RX et UV (Figures V.20 et V.21) montre une différence entre les deux séries. Pour la série des tungstates, les énergies des spectres de PL sous excitation X sont plus élevées que celle des spectres de PL sous UV.

Par contre dans le cas de la série des molybdates, les énergies des spectres sont voisines pour les deux excitations (UV et X) et elles présentent généralement la même évolution.



**Figure V.20 :** Comparaison entre les énergies des barycentres des spectres de PL de la solution solide  $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{WO}_4$  sous excitation par les UV et par les rayons X .

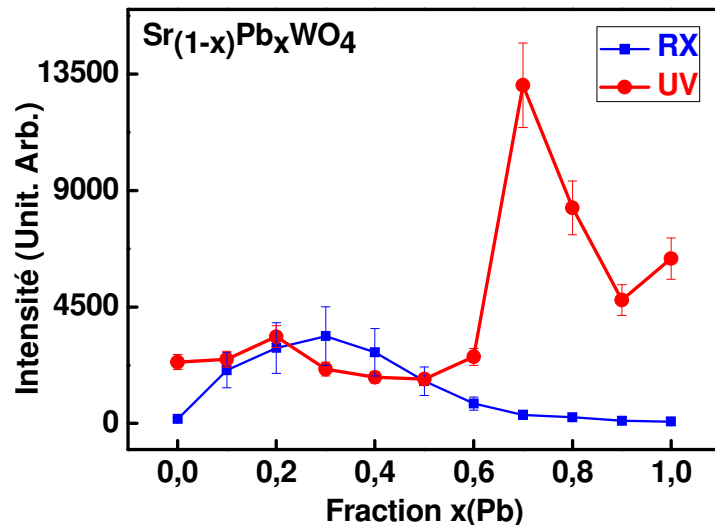


**Figure V.21 :** Comparaison entre les énergies des barycentres des spectres de PL de la solution solide  $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{MoO}_4$  sous excitation par les UV et par les rayons X .

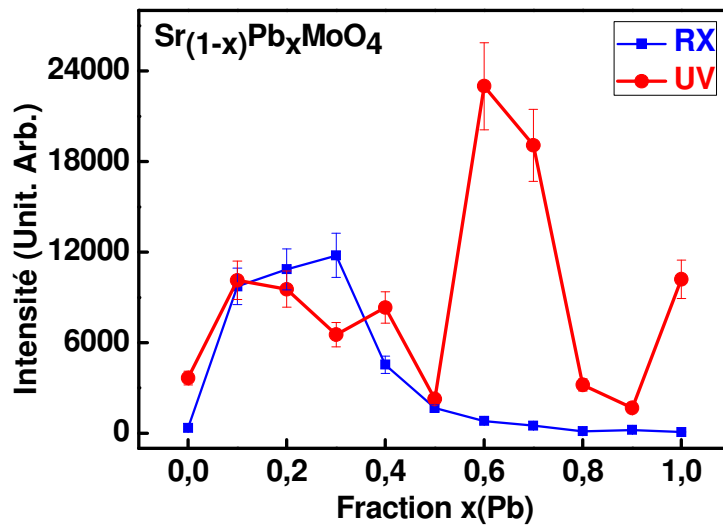
Les figures V.22 et V.23 présentent une comparaison entre les intensités intégrées des spectres de PL sous les deux excitations (RX et UV). En général nous remarquons à partir de ces figures que les deux séries présentent la même évolution en fonction du taux de substitution pour les deux types d'excitation.

Sous excitation par les rayons X les deux série présentent un maximum d'intensité dans le domaine  $0,1 < x < 0,4$ , tandis que le maximum des intensités sous UV est situé dans le domaine de compositions en plomb  $0,5 < x < 0,8$ .





**Figure V.22** : Comparaison entre les intensités intégrées des spectres de PL de la solution solide  $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{WO}_4$  sous excitation par les UV et par les rayons X .



**Figure V.23** : Comparaison entre les intensités intégrées des spectres de PL de la solution solide  $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{MoO}_4$  sous excitation par les UV et par les rayons X .

#### V.4. Conclusion du chapitre

**Tableau V.3** : Comparaison entre les énergies moyennes et intensités maximales des spectres expérimentaux des deux solutions solides  $Sr_{(1-x)}Pb_xWO_4$  et  $Sr_{(1-x)}Pb_xMoO_4$  sous excitation des rayonnements X et UV.

	$Sr_{(1-x)}Pb_xWO_4$		$Sr_{(1-x)}Pb_xMoO_4$	
E(Sous RX)	$E_{moy} = 2,7 \text{ eV}$	$I_{max}$ à $x=0,3$	$E_{moy} = 2,4 \text{ eV}$	$I_{max}$ à $x = 0,3$
E(Sous UV)	$E_{moy} = 2,2 \text{ eV}$	$I_{max}$ à $x=0,7$	$E_{moy} = 2,4 \text{ eV}$	$I_{max}$ à $x = 0,6$

Les deux solutions solides ainsi étudiées montrent généralement de grandes similitudes au niveau des propriétés luminescentes. Les énergies moyennes (et donc les couleurs) sont décalées d'environ 0,5 eV : elles sont plus élevées sous excitation X que sous excitation UV pour la famille des tungstates tandis que celles de la famille des molybdates restent invariables pour les deux types d'excitations (**Tableau V.3**). Toutefois, on remarque que, sous excitation X, ces énergies diminuent avec x, alors qu'elles sont quasi constantes sous excitation UV en fonction de x. Cela confirme le fait que les rayonnements UV et X n'ont pas les mêmes effets sur les matériaux : dans le cas de l'UV, les émissions ne porteraient que sur les transitions issues du haut des bandes de valence alors que dans le cas des RX, une forte contribution des orbitales du plomb au bas des bandes de valence apparaîtrait.

Les maxima d'intensité observés sous excitation X et sous UV semblent systématiques dans les deux séries au tungstène et au molybdène. Sous excitation X, le maximum d'intensité est observé pour une composition en plomb  $x=0,3$  environ. Sous excitation UV, ce maximum est moins net et observé au voisinage de  $x=0,7$ . Nous pouvons donner à titre provisoire les interprétations suivantes :

- Sous rayonnement X de haute énergie, compte tenu de la pénétration des rayons X, on peut considérer que le nombre de centres émissifs est proportionnel au taux x de plomb, par contre, lorsque ce taux augmente, l'absorption des rayonnements incidents et émergents augmente aussi. Il est possible de montrer qu'une loi d'émission de la forme  $y = K \cdot x \cdot \exp[-bx]$  peut présenter un maximum pour  $x=0,3$  (pour un coefficient d'absorption par exemple de  $b=4$ ).
- Sous rayonnement UV de faible énergie, compte tenu de la pénétration moindre du rayonnement, la réponse émissive est issue des surfaces de grains : elle dépend donc du taux de plomb en partie mais surtout de la nature des défauts en surface. On peut ainsi expliquer l'augmentation légère de l'intensité et le maximum relatif observé pour

$x=0,7$ , par l'émission due à des cristallites de grandes dimensions ainsi montré par les images MEB. Pour  $x=0,7$  les défauts corrélés aux centres luminescents seraient dus aux atomes de strontium dans un cristal relativement ordonné.

## Références bibliographiques

- [1] S.K. Arora, B. Chudasama, Cryst. Res. Technol., **41** (2006) 1089–1095.
- [2] M. Itoh, N. Fujita, Y. Inabe, J. Phys. Soc. Jpn., **75** (2006) 84705.
- [3] V. M. Zhukovitskii, T. M. Yanushkevich, T. F. Tel'nykh, Zh. Neorg. Khim., **17** (1972) 1481-1483.
- [4] D. Christofilos, G.A. Kourouklis, S. Ves, J. Phys. Chem. Solids, **56** (1995) 1122.
- [5] J. A. Groening, G. Blasse, J. Solid State Chem., **32** (1980) 9.
- [6] A. Taoufyq, V. Mauroy, F. Guinneton, B. Bakiz, S. Villain, A. Hallaoui, A. Benlhachemi, G. Nolibe, A. Lyoussi, J-R. Gavarri, Mater. Res. Bull., **70** (2015) 40-46.
- [7] W. Van. Loo, Phys. Stat. Sol. A, **27** (1975) 565.
- [8] W. Van. Loo, Phys. Stat. Sol. A, **28** (1975) 227.
- [9] M. Itoh, T. Sakurai, Phys. State Solid (b), **242** (2005) R52–R54.
- [10] M. Itoh, T. Sakurai, Phys. Rev. B, **73** (2006) 235106.
- [11] M. Fujita, M. Itoh, M. Horimoto, H. Yokota, Phys. Rev. B, **65** (2002) 195105.
- [12] M. Itoh, T. Sakurai, Phys. Rev. B, **73** (2006) 235106.
- [13] G. Blasse, J. Lumin. **72** (1997) 129-134.
- [14] M. Nikl, Phys. Status Solidi A, **178** (2000) 595-620.
- [15] R. Saraf, C. Shivakumara, S. Behra, H. Nagabhushana, N. Dhananjaya, Spectrochim. Acta, Part A, **136** (2015) 348-355.
- [16] P. Lecoq, I. Dafinei, E. Auffray, Nucl. Instrum. Methods, **365** (1995) 291–298.
- [17] M. Nikl, P. Bohacek, E. Mihokove, M. Kobayashi, M. Ishii, Y. Usuki, V. Babin, A. Stolovich, S. Zazubovich, M. Bacci, J. Lumin., **87-89** (2000) 1136.
- [18] P. Bohacek, N. Senguttuvan, V. Kiisk, A. Krasnikov, M. Nikl, I. Sildos, Y. Usuki and S. Zazubovich, Rad. Meas., **38** (2004) 623.
- [19] S. Nedilko, V. Chornii, Yu. Hiznyi, M. Trubitsyn, I. Volnyanskaya, Opt. Mat., **36** (2014) 1754-1759.
- [20] Y. Fang, Y. Xiong, Y. Zhou, J. Chen, K. Song, Y. Fang, X. Zhen, Solid State Sci., **11** (2009) 1131-1136.
- [21] J. W. Yoon, J. H. Ryu, K. B. Shim, Mater. Sci. Eng. B, **127** (2006) 154-158.

- [22] D. A. Spasskya, S.N. Ivanov, S.N. Kolobanov, V.V. Mikhailin, V.N. Zemskov, B.I. Zadneprovski, L.I. Potkin, *Radiat. Meas.*, **38** (2004) 607-610.
- [23] J. Bi, L. Wu, Y. Zhang, Z. Li, J. Li, X. Fu, *Appl. Catal. B*, **91** (2009) 135–143.
- [24] J. C. Sczancoski, M.D.R. Bomio, L.S. Cavalcante, M.R. Joya, P.S. Pizani, J.A. Varela, *J. Phys. Chem. C*, **113** (2009) 5812–5822.
- [25] H. S. Lee , S. D. Lee , J. H. Lee, M. S. Jang, *Ferroelectrics*, **107** (1990) 151-154.
- [26] Y. Shimodaira, H. Kato, H. Kobayashi, A. Kudo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **80** (2007) 885-893.
- [27] A. Hallaoui , A. Taoufyq, M. Arab, B. Bakiz, A. Benhachemi , L. Bazzi , S. Villain, J-C. Valmalette, F. Guinneton, J-R. Gavarrri, *J. Solid State Chem.*, **227** (2015) 186–195.
- [28] M. Bacci, S. Porcinai, E. Mihokova, M. Nikl, K. Polak, *Phys. Rev. B*, **64** (2001) 104302-1 - 104302-6.
- [29] J. A. Groenink, G. Blasse, *J. Solid State Chem.*, **32** (1980) 9-20.
- [30] G. Blasse, *Struct. Bond.*, **42** (1980) 01-41.
- [31] L. Chen, Y. Gao, *Chem. Eng. J.*, **131** (2007) 181–185.
- [32] V. Babin, P. Bohacek, E. Bender, A. Krasnikov, E. Mihokova, M. Nikl, N. Senguttuvan, A. Stolovits, Y. Usuki, S. Zazubovich, *Radiat. Meas.*, **38** (2004) 533-537.
- [33] W. Van Loo, *J. Lumin.*, **10** (1975) 221-235.
- [34] F. Q. Dong, Q. S. Wu, *Appl. Phys. A*, **91** (2008) 161-165.
- [35] H. Bernhardt, *Phys. Status Solidi A*, **91** (1985) 643-648.
- [36] I. C. Nogueira, L. S. Cavalcante, P. F. S. Pereira, M. M. de Jesus, J. M. Rivas Mercury, N. C. Batista, M. Siu Li, E. Longo, *J. Appl. Cryst.*, **46** (2013) 1434–1446.
- [37] A. Taoufyq, F. Guinneton, J-C. Valmalette, M. Arab, A. Benhachemi, B. Bakiz, S. Villain, A. Lyoussi, G. Nolibé, J-R. Gavarrri, *J. Solid State Chem.*, **219** (2014) 127-137.
- [38] S.L. Pôrto , E. Longo , P.S. Pizani, T.M. Boschi, L.G.P. Simões, S.J.G. Lima , J.M. Ferreira, L. E. B. Soledade , J.W.M. Espinoza , M.R. Cassia-Santos , M. A. M. A. Maurera , C. A. Paskocimas , I. M. G. Santos, A.G. Souza, *J. Solid state . Chem.*, **181** (2008) 1876-1881.



# **CHAPITRE VI : ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES DES SYSTÈMES**

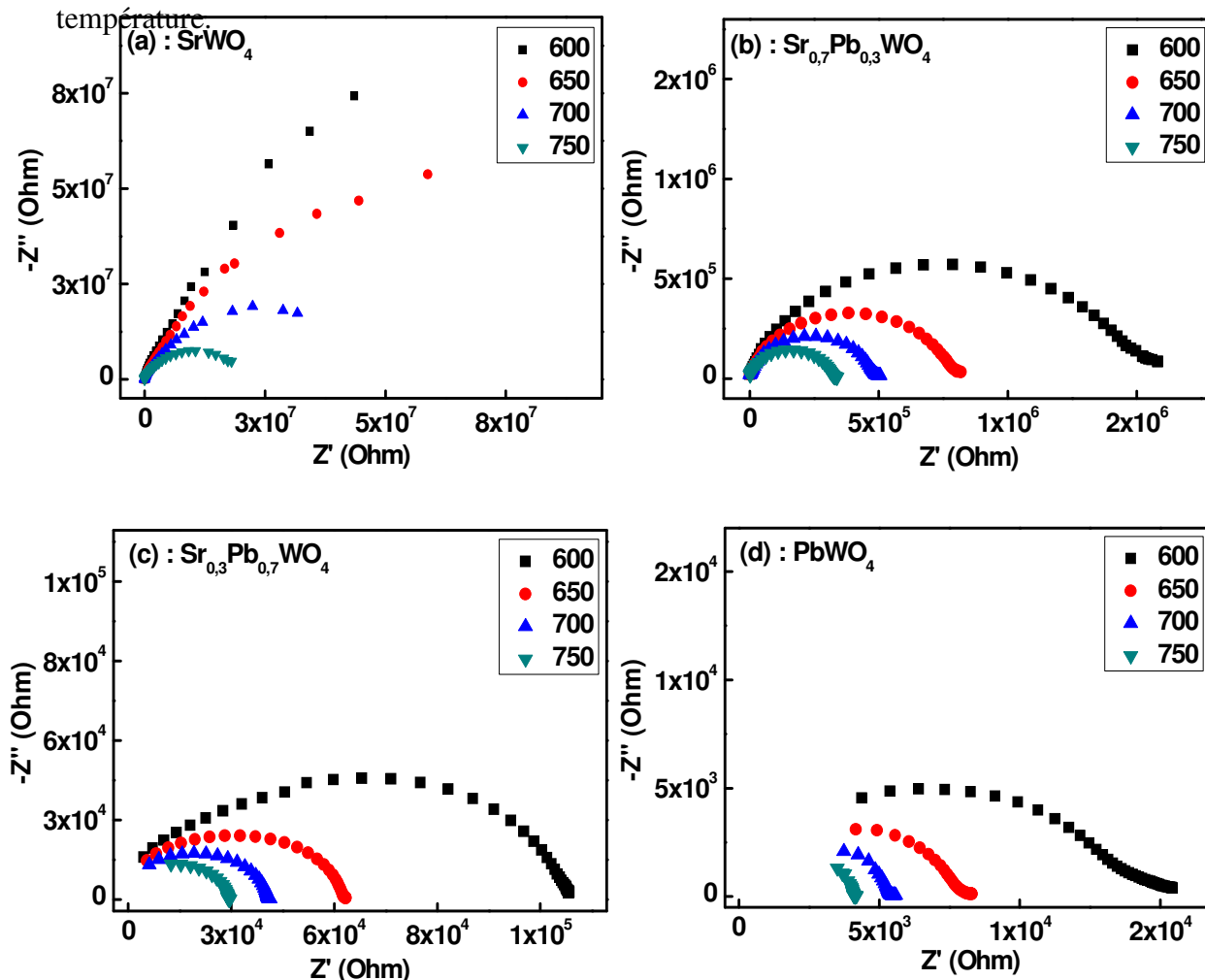
**$\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{WO}_4$  et  $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MoO}_4$**

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'étude des propriétés électriques des deux solutions solides  $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{WO}_4$  et  $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{MoO}_4$ . L'étude est réalisée par spectroscopie d'impédance électrique (SIE), en fonction de la composition  $x$  et de la température. L'objectif principal est d'analyser le comportement des phases substituées et de mettre en évidence les défauts structuraux associés aux charges électriques observées et pouvant jouer un rôle sur les propriétés photoluminescentes.

## VI.1. Etude des propriétés électriques du système $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{WO}_4$

### VI.1.1. Allure des diagrammes de Nyquist en fonction de x et de la température

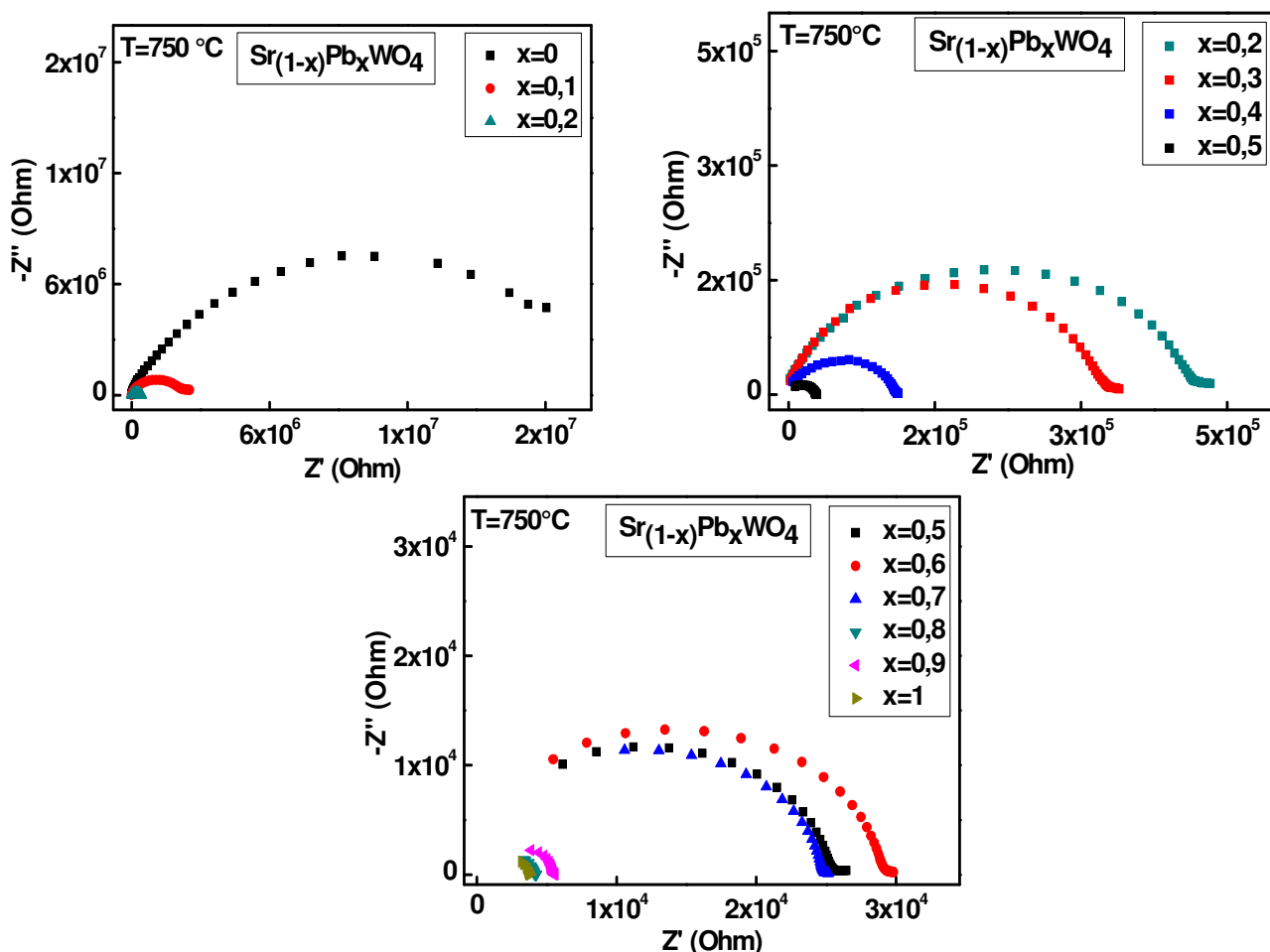
Nous avons effectué les mesures électriques dans le domaine de température compris entre 350 et 950 °C. Les **Figures VI.1** et **VI.2** présentent, successivement, quelques diagrammes de Nyquist en fonction de la composition x et de la température dans le domaine de température allant de 600 à 750°C. Nous constatons sur ces diagrammes la présence d'un ou deux demi-cercles, et d'un petit segment linéaire dans le domaine des basses fréquences. On remarque également une diminution du diamètre du demi-cercle quand la température augmente, ce qui montre l'augmentation de la conductivité du matériau en fonction de la température.



**Figure VI.1 :** Représentation Nyquist des échantillons de composition, (a)  $x=0$  ; (b)  $x=0,3$  ; (c)  $x=0,7$  et (d)  $x=1$  dans le domaine de température  $600^\circ\text{C} \leq T \leq 750^\circ\text{C}$ .

La **figure VI.2** présente l'évolution des diagrammes de Nyquist en fonction de la composition x en plomb à  $T = 750^\circ\text{C}$ . Lorsque la fraction x en plomb augmente, le diamètre du demi-cercle diminue. Autrement dit, la conductivité augmente avec l'augmentation du taux

de plomb dans  $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{WO}_4$ . Cette évolution est perturbée dans le domaine de composition compris entre  $x=0,6$  et  $x=0,9$ .



**Figure VI.2 :** Diagrammes de Nyquist obtenus à 750°C pour le système  $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{WO}_4$ .

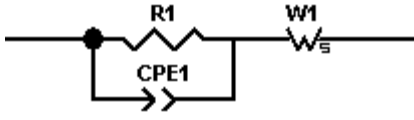
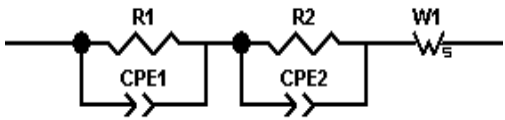
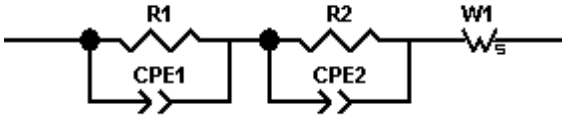
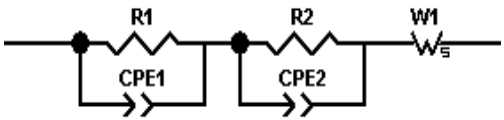

### VI.1.2. Circuits électriques équivalents

Afin de modéliser les résultats expérimentaux obtenus, nous avons utilisé plusieurs circuits électriques équivalents selon la composition de l'échantillon et le domaine de la température.

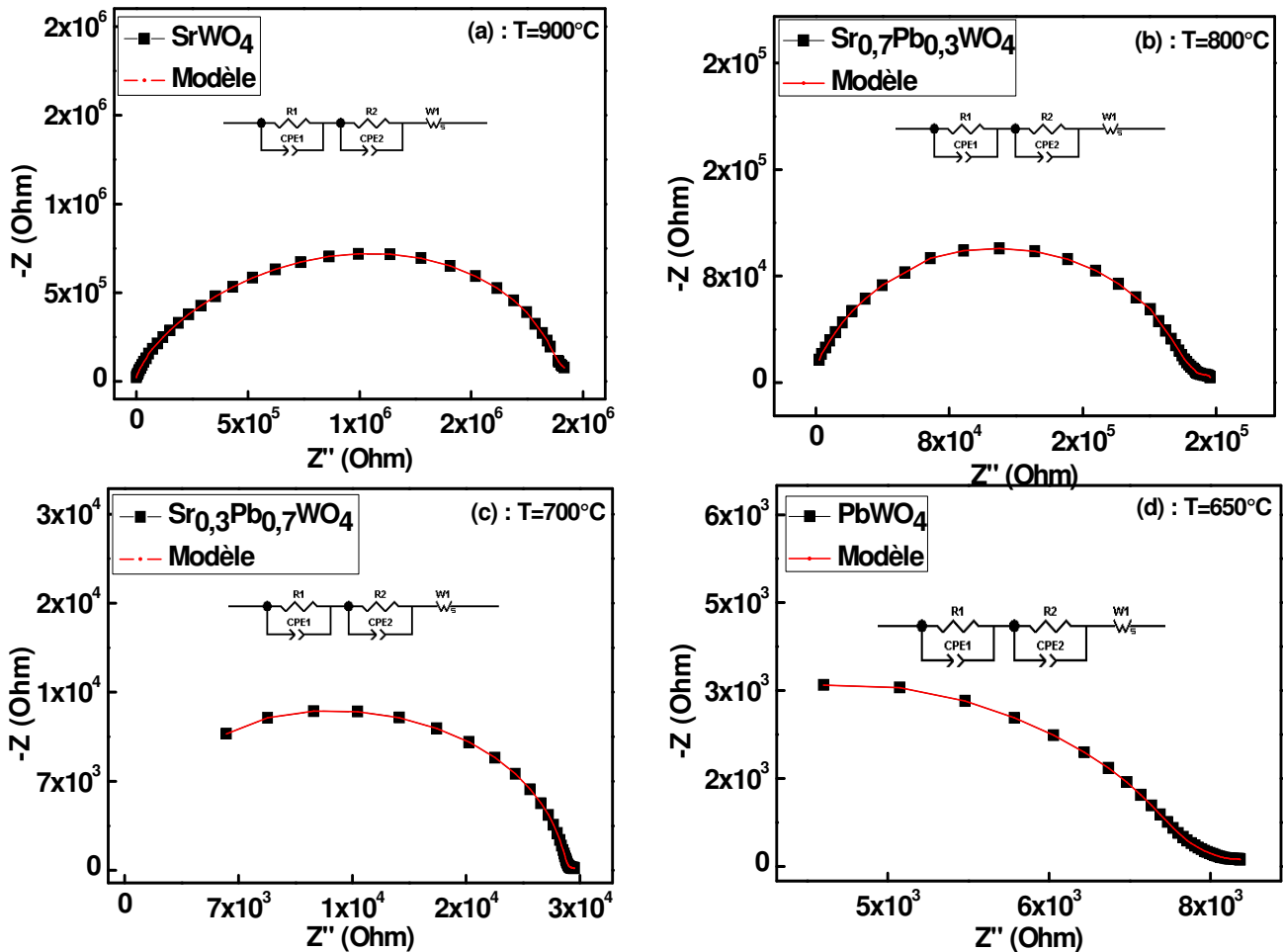
Dans le **tableau VI.1** nous présentons les circuits électriques équivalents qui nous ont permis d'obtenir le meilleur accord entre les résultats expérimentaux et les résultats de modélisation pour chaque échantillon.



**Tableau VI.1** : Circuits électriques équivalents en fonction de la composition x et de la température de la solution solide

$Sr_{(1-x)}Pb_xWO_4$		
Fraction en Plomb x	Températures	
0 et 0,1	500 – 600 °C	650 – 950 °C
		
0,2 à 0,4	500 – 950 °C	
		
0,5 à 1	500 – 700 °C	750 à 950 °C
		

La Figure VI.3 (a, b, c, d) permet de comparer les résultats expérimentaux aux résultats de simulation obtenus à partir de circuits électriques équivalents adaptés, à différentes températures et pour les compositions (a)  $x = 0$  ; (b) 0,3 ; (c) 0,7 et (d) 1.



**Figure VI.3 :** Résultats expérimentaux et de modélisation de mesures d'impédance complexe et représentation de circuits équivalents modélisés. (a)  $x=0$ , (b)  $x=0,3$ , (c)  $x=0,7$  et (d)  $x=1$ .

Généralement, nous observons un bon accord entre les diagrammes de Nyquist expérimentaux et simulés.

### VI.1.2.1. Paramètres électriques pour les compositions $x=0$ et $0,1$

Rappelons que toutes les modélisations ont été réalisées à l'aide du logiciel Z-view [7]. Nous présentons à titre d'exemple, les valeurs modélisées de chaque circuit électrique équivalent dans le domaine de températures de 500 à  $950^\circ\text{C}$  pour l'échantillon  $\text{SrWO}_4$  (Tableau VI.2 et VI.3).

**Tableau VI.2** : Paramètres électriques des modèles  $R_1//CPE1$ -Ws (à  $T < 650^\circ C$ ) et  $R_1//CPE1-R_2//CPE2$ -Ws (à  $T > 650^\circ C$ ) pour  $SrWO_4$ .

	T (°C)	$R_1/10^8$ ( $\Omega$ )	$A_1/10^{-11}$ (Hz) <sup>-n</sup> .( $\Omega$ ) <sup>-1</sup>	$n_1$	$R_2/10^6$ ( $\Omega$ )	$A_2/10^{-10}$ (Hz) <sup>-n</sup> .( $\Omega$ ) <sup>-1</sup>	$n_2$
<b>Extrinsèque</b>	<b>500</b>	17,90	1,83	0,92			
	<b>550</b>	6,99	2,47	0,91			
	<b>600</b>	2,50	3,25	0,89			
	<b>650</b>	1,02	3,53	0,92			
<b>Intrinsèque</b>	<b>700</b>	0,37	3,99	0,92	10,30	3,05	0,94
	<b>750</b>	0,17	4,99	0,91	2,67	2,79	0,96
	<b>800</b>	0,08	5,41	0,90	1,03	2,80	0,95
	<b>850</b>	0,04	6,54	0,90	0,56	2,87	0,96
	<b>900</b>	0,02	6,75	0,89	0,21	10,75	0,97
	<b>950</b>	0,01	6,34	0,90	0,09	11,91	0,99

**Tableau VI.3** : Paramètres simulés de Warburg  $R_w$ ,  $A_w$  et  $n_w$  en fonction de la température pour  $SrWO_4$ .

	T (°C)	$R_w / 10^2$ ( $\Omega$ )	$A_w / 10^{-4}$	$n_w$
<b>Extrinsèque</b>	<b>500</b>	3140	0,18	0,86
	<b>550</b>	2120	1,21	0,85
	<b>600</b>	1830	8,36	0,84
	<b>650</b>	937	5,32	0,86
<b>Intrinsèque</b>	<b>700</b>	85,9	0,18	0,55
	<b>750</b>	65,8	0,17	0,42
	<b>800</b>	87,6	3,18	0,43
	<b>850</b>	3,78	4,71	0,39
	<b>900</b>	2,89	2,35	0,36
	<b>950</b>	1,57	3,19	0,37

Avec :

$R_i$  : Résistances ;

$R_w$  : Résistance de Warburg ;

$n_i$  : exposant lié à l'angle de dépression ;

$A_i$  : Dans ces modèles, ce paramètre est lié à la capacité du circuit électrique dont l'impédance  $Z_C$  est :  $1/Z_C = A_i (j\omega)^n$ . Pour  $n=1$ ,  $A_i$  a la dimension d'une capacité ( $A_i = C$ ).

Généralement, les résistances  $R_1$  et  $R_2$  sont attribuées, respectivement, aux contributions intra-granulaires et inter-granulaires. Il a été montré [1], que pour des matériaux non ferroélectriques, une valeur du terme  $A$  du modèle CPE de l'ordre de  $10^{-11}$  est caractéristique d'un phénomène intra-granulaire et qu'une valeur de  $10^{-9}$  est caractéristique d'un phénomène aux joints de grains. Nous attribuons donc les valeurs de  $(R_1//CPE_1)$  à la conduction en volume du grain, celles de  $(R_2//CPE_2)$  à la conduction aux joints de grains. L'exposant  $n$  nous informe sur l'angle de dépression du cercle Nyquist étudié : il nous donne une idée sur l'hétérogénéité électrique dans le matériau. Lorsque  $n$  est voisin de 1, l'échantillon est supposé homogène.

Dans tout le domaine de températures et pour les deux compositions étudiées ( $x=0$  et  $x=0,1$ ), on constate que, lorsque la température augmente, les résistances ( $R_1$  et  $R_2$ ) diminuent tandis que les valeurs des termes  $A_1$  et  $A_2$  augmentent avec des valeurs successives aux alentours de  $10^{-11}$  et  $10^{-10}$  en unité adaptée. Les paramètres  $n_1$  et  $n_2$  sont quasi-constants (aux environs de 0,9), ce qui indique que ces deux échantillons peuvent être considérés comme étant des matériaux homogènes.

Cependant, à basse fréquence, il y a toujours la présence d'un phénomène de type « Warburg » caractéristique d'un phénomène de diffusion. Ce phénomène de polarisation aux électrodes peut être interprété par un phénomène de diffusion des ions oxygène le long des interfaces électrode-matériau, du fait de la conductivité ionique [1, 2]. Rappelons que les électrodes métalliques (Pt) sont passantes pour les charges électroniques mais bloquantes pour la conduction ionique. La seule manifestation d'une conduction ionique est observée à basse fréquence, au travers de composantes de Warburg (ou assimilées). Ceci est probablement lié aux réactions de type :



### **VI.1.2.2. Paramètres électriques pour les compositions $0,2 \leq x \leq 0,4$**

Dans ce domaine de compositions, nous présentons à titre d'exemple, les valeurs modélisées du circuit électrique équivalent du système  $Sr_{(1-x)}Pb_xWO_4$  pour l'échantillon  $x = 0,3$  dans le domaine de températures de 500 à 950°C (**Tableau VI.4** et **VI.5**).

**Tableau IV.4 :** Paramètres électriques du modèle R1//CPE1-R2//CPE2- $W_s$  pour  $\text{Sr}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{WO}_4$ .

	<b>T</b> (°C)	<b>R<sub>1</sub>/10<sup>3</sup></b> (Ω)	<b>A<sub>1</sub>/10<sup>-11</sup></b> (Hz) <sup>-n<sub>1</sub></sup> .(Ω) <sup>-1</sup>	<b>n<sub>1</sub></b>	<b>R<sub>2</sub>/10<sup>6</sup></b> (Ω)	<b>A<sub>2</sub>/10<sup>-10</sup></b> (Hz) <sup>-n<sub>2</sub></sup> .(Ω) <sup>-1</sup>	<b>n<sub>2</sub></b>
<b>Extrinsèque</b>	<b>500</b>	305,00	3,92	0,93	5,69	6,24	0,89
	<b>550</b>	176,00	4,65	0,94	2,83	6,26	0,89
	<b>600</b>	83,40	4,87	0,97	1,55	5,47	0,89
	<b>650</b>	6,65	5,05	0,99	0,83	3,78	0,91
<b>Intrinsèque</b>	<b>700</b>	4,67	5,25	0,99	0,51	2,83	0,93
	<b>750</b>	3,24	5,43	0,98	0,34	2,50	0,94
	<b>800</b>	2,56	5,54	0,99	0,23	2,46	0,94
	<b>850</b>	2,42	5,65	0,99	0,16	2,38	0,95
	<b>900</b>	4,48	6,14	0,99	0,12	2,01	0,94
	<b>950</b>	6,39	6,79	0,98	0,08	3,88	0,94

**Tableau VI.5 :** Paramètres simulés de Warburg  $R_w$ ,  $A_w$  et  $n_w$  en fonction de la température pour  $\text{Sr}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{WO}_4$ .

	<b>T (°C)</b>	<b>R<sub>w</sub>/10<sup>2</sup> (Ω)</b>	<b>A<sub>w</sub>/10<sup>-4</sup></b>	<b>n<sub>w</sub></b>
<b>Extrinsèque</b>	<b>500</b>	13,5	8,53	0,40
	<b>550</b>	11,1	2,40	0,34
	<b>600</b>	9,57	1,57	0,30
	<b>650</b>	9,56	5,02	0,30
<b>Intrinsèque</b>	<b>700</b>	6,78	9,71	0,26
	<b>750</b>	5,43	8,13	0,25
	<b>800</b>	3,20	4,98	0,20
	<b>850</b>	2,15	6,01	0,18
	<b>900</b>	1,58	1,00	0,14
	<b>950</b>	1,46	3,09	0,13

L'interprétation des représentations de Nyquist est la même que celle proposée pour les échantillons  $x=0$  et  $x=0,1$ . Le cercle associé au circuit électrique  $R_1//CPE_1$  permet de déterminer la conductance du matériau en volume, la valeur de  $A_1$  est de l'ordre de  $10^{-11}$  en unité adaptée. Alors que le cercle associé au circuit  $R_2//CPE_2$  est lié à la conduction dans les joints de grains, la valeur de  $A_2$  est de l'ordre de  $10^{-10}$  en unité adaptée. Le phénomène de

diffusion d'oxygène le long des interfaces électrode-matériau est mis en évidence par la présence d'un phénomène de type Warburg.

### VI.1.2.3. Paramètres électriques pour les compositions $0,5 \leq x \leq 1$

Dans ce domaine de compositions, nous présentons à titre d'exemple, les valeurs modélisées de chaque circuit électrique équivalent pour les compositions en plomb  $x=0,7$  et 1 (Tableau VI.6, VI.7, VI.8, VI.9).

**Tableau VI.6** : Paramètres électriques des modèles  $(R_1//CPE1)-(R_2//CPE2)-Ws$  (à  $T \leq 750^\circ\text{C}$ ) et  $(R_1//CPE1)-Ws$  (à  $T > 700^\circ\text{C}$ ) pour  $\text{Sr}_{0,3}\text{Pb}_{0,7}\text{WO}_4$ .

	T (°C)	$R_1/10^4$ ( $\Omega$ )	$A_1/10^{-11}$ (Hz) <sup>-n</sup> .( $\Omega$ ) <sup>-1</sup>	$n_1$	$R_2/10^6$ ( $\Omega$ )	$A_2/10^{-10}$ (Hz) <sup>-n</sup> .( $\Omega$ ) <sup>-1</sup>	$n_2$
<b>Extrinsèque</b>	<b>500</b>	57,10	29,42	0,80	30422	2,38	0,97
	<b>550</b>	22,40	21,39	0,83	17774	1,98	0,98
	<b>600</b>	10,10	16,90	0,86	18155	1,47	0,99
	<b>650</b>	4,22	8,805	0,91	15107	1,12	0,99
<b>Intrinsèque</b>	<b>700</b>	2,01	1,202	0,99	8715	1,14	0,98
	<b>750</b>	2,84	2,028	0,96			
	<b>800</b>	2,06	1,337	0,99			
	<b>850</b>	1,56	0,76	0,99			
	<b>900</b>	1,30	0,45	0,99			
	<b>950</b>	0,97	0,30	0,99			

**Tableau VI.7** : Paramètres simulés de Warburg  $R_w$ ,  $A_w$  et  $n_w$  en fonction de la température pour  $\text{Sr}_{0,3}\text{Pb}_{0,7}\text{WO}_4$ .

	T (°C)	$R_w$ ( $\Omega$ )	$A_w/10^{-3}$	$n_w$
<b>Extrinsèque</b>	<b>500</b>	10528	0,20	0,28
	<b>550</b>	10012	0,21	0,25
	<b>600</b>	9927	0,52	0,31
	<b>650</b>	1580	0,19	0,18
<b>Intrinsèque</b>	<b>700</b>	1340	7,81	0,37
	<b>750</b>	934	3,13	0,28
	<b>800</b>	325	4,49	0,21
	<b>850</b>	211	2,89	0,24
	<b>900</b>	208	1,32	0,26
	<b>950</b>	185	9,05	0,27

**Tableau VI.8** : Paramètres électriques des modèles  $R1//CPE1-R2//CPE2-Ws$  (à  $T \leq 750^\circ\text{C}$ ) et  $R1//CPE1-Ws$  (à  $T > 700^\circ\text{C}$ ) pour  $\text{PbWO}_4$ .

	T (°C)	$R_1/10^3$ ( $\Omega$ )	$A_1/10^{-11}$ (Hz) <sup>-1</sup> $n_1 \cdot (\Omega)^{-1}$	$n_1$	$R_2/10^3$ ( $\Omega$ )	$A_2/10^{-10}$ (Hz) <sup>-1</sup> $n_2 \cdot (\Omega)^{-1}$	$n_2$
<b>Extrinsèque</b>	<b>500</b>	73,00	17,90	0,87	34,70	9,56	0,81
	<b>550</b>	27,40	24,20	0,89	13,90	1,28	0,84
	<b>600</b>	8,79	35,40	0,91	9,21	28,10	0,82
	<b>650</b>	5,46	35,20	0,90	4,62	17,40	0,81
<b>Intrinsèque</b>	<b>700</b>	5,21	3,98	0,95	1,55	11,10	0,79
	<b>750</b>	5,25	2,21	0,98			
	<b>800</b>	4,13	1,73	0,99			
	<b>850</b>	3,42	1,52	0,97			
	<b>900</b>	3,05	1,29	0,99			
	<b>950</b>	2,39	1,49	0,99			

**Tableau VI.9** : Paramètres simulés de Warburg  $R_w$ ,  $A_w$  et  $n_w$  en fonction de la température pour  $PbWO_4$ .

	T (°C)	$R_w$ ( $\Omega$ )	$A_w / 10^{-3}$	$n_w$
<b>Extrinsèque</b>	<b>500</b>	1835	0,68	0,62
	<b>550</b>	1162	0,34	0,65
	<b>600</b>	1117	0,31	0,70
	<b>650</b>	150	3,26	0,70
<b>Intrinsèque</b>	<b>700</b>	505	1,63	0,15
	<b>750</b>	215	1,11	0,14
	<b>800</b>	154	4,62	0,13
	<b>850</b>	113	1,89	0,16
	<b>900</b>	98	1,13	0,11
	<b>950</b>	87	1,11	0,14

D'après les valeurs des tableaux ci-dessus, on constate que la résistance du matériau (notée  $R_1$ ) et celle des joints de grains  $R_2$  ainsi que la résistance de Warburg  $R_w$ , diminuent en fonction de la température. Les valeurs de  $A_1$  et  $A_2$  sont de l'ordre de  $10^{-11}$  et  $10^{-10}$  en unité adaptée.

Nous remarquons que les valeurs de l'exposant  $n_w$  sont parfois inférieures à 0,5, valeur théorique attendue de Warburg.

### VI.1.3. Évolution de la conductivité

À partir des valeurs des résistances  $R_1 + R_2$  dans le domaine de températures 500 à 950°C, nous avons calculé les valeurs de la conductivité  $\sigma$  à l'aide de la relation :

$$\sigma = \frac{e}{R.S}$$

Avec  $R = R_1$  ou  $R = R_1 + R_2$  résistances associées aux demi-cercles de la représentation Nyquist selon le modèle proposé.

Avec :

- $e$  : épaisseur de la pastille
- $S$  : surface de pastille en contact avec l'électrode.



L'évolution de la conductivité en fonction de la température est représentée selon la loi d'Arrhénius semi empirique :  $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a / RT)$ .

Il faut noter que la forme des diagrammes d'impédance obtenus pour ces matériaux, rend parfois difficile la différenciation des réponses liées aux grains, aux joints de grains et aux interfaces électrodes-matériau.

Généralement, dans les oxydes semi-conducteurs, on peut considérer la présence de défauts extrinsèques résultant de la technique d'élaboration de l'échantillon ainsi que des procédés de traitement thermique. Si l'on suppose que les lacunes d'oxygène sont le principal type de défauts, alors l'équilibre des défauts s'écrit :



avec la constante d'équilibre  $\mathbf{K}_1 = \mathbf{P}^{1/2} [\text{V}^{\circ\circ}] [\text{e}']^2$  où P est la pression partielle d'oxygène,  $[\text{V}^{\circ\circ}]$  et  $[\text{e}']$  sont les fractions molaires des lacunes d'oxygène et d'électrons. Les conditions d'électroneutralité de l'échantillon imposent d'avoir  $2[\text{V}^{\circ\circ}] = [\text{e}']$ .

La **figure VI.4** présente les variations de  $\log(\sigma)$ , calculée à partir de  $R_t = R_1 + R_2$ , en fonction de la température, allant de 500 à 950°C, pour la solution solide  $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{WO}_4$ . L'allure des courbes présente deux pentes différentes telle que indiqué par la **Figure VI.5** dans le cas de  $\text{SrWO}_4$  et  $\text{PbWO}_4$ .

Des travaux antérieurs montrent que le changement de pente, observé dans cette zone de température, n'est pas associé à une transition de phase, mais il est dû à un changement dans le mécanisme de conduction, c'est-à-dire l'existence de deux types de conduction : extrinsèques (à basse température) d'énergie d'activation  $E_{a1}$  et intrinsèques (à plus haute température) d'énergie d'activation  $E_{a2}$  [3-5].

Par exemple, *Arora et al.* ont étudié la conductivité électrique des solutions solides de  $\text{Ca}(\text{WO}_4)_x(\text{MoO}_4)_{1-x}$  ( $x = 0, 0,23, 0,41, 0,62, 0,86$  et 1) et ils ont observé des changements systématiques de pente sur les courbes d'Arrhenius pour toutes les compositions de  $\text{Ca}(\text{WO}_4)_x(\text{MoO}_4)_{1-x}$  dans la région de température de 297 à 337 °C. Les auteurs attribuent cet effet à la transition entre conductivité extrinsèque et intrinsèque ; la première étant due à des défauts figés dans la structure des matériaux, tandis que la conductivité intrinsèque comprend essentiellement le transport des charges associées aux déplacements des ions « oxygène » [6].

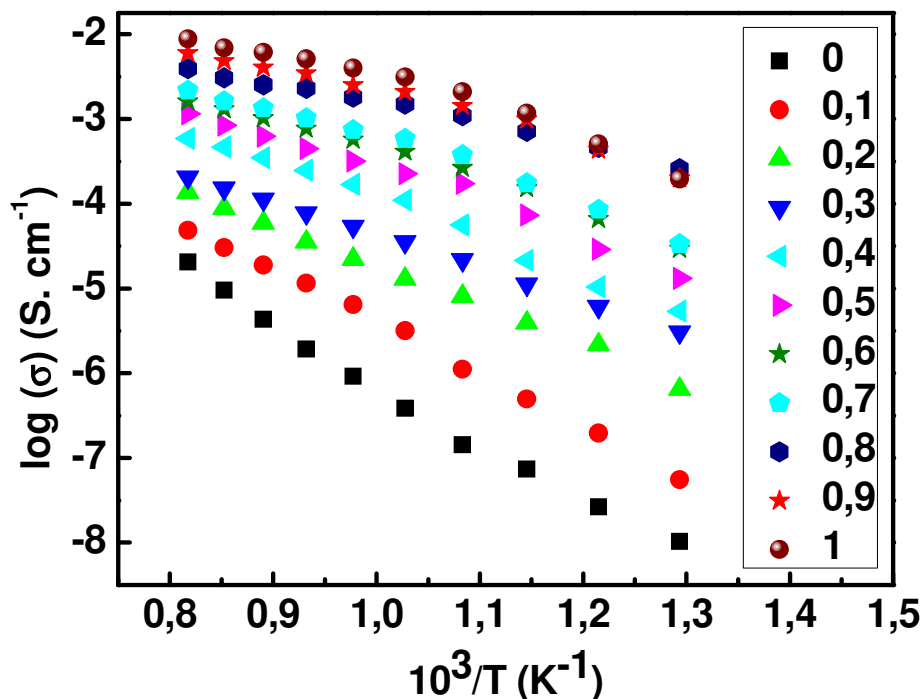


Figure VI.4 : Evolution de  $\log(\sigma)$  (calculée à partir de  $R_1+R_2$ ) en fonction de  $1000/T$  à différentes compositions dans la solution solide  $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{WO}_4$ .

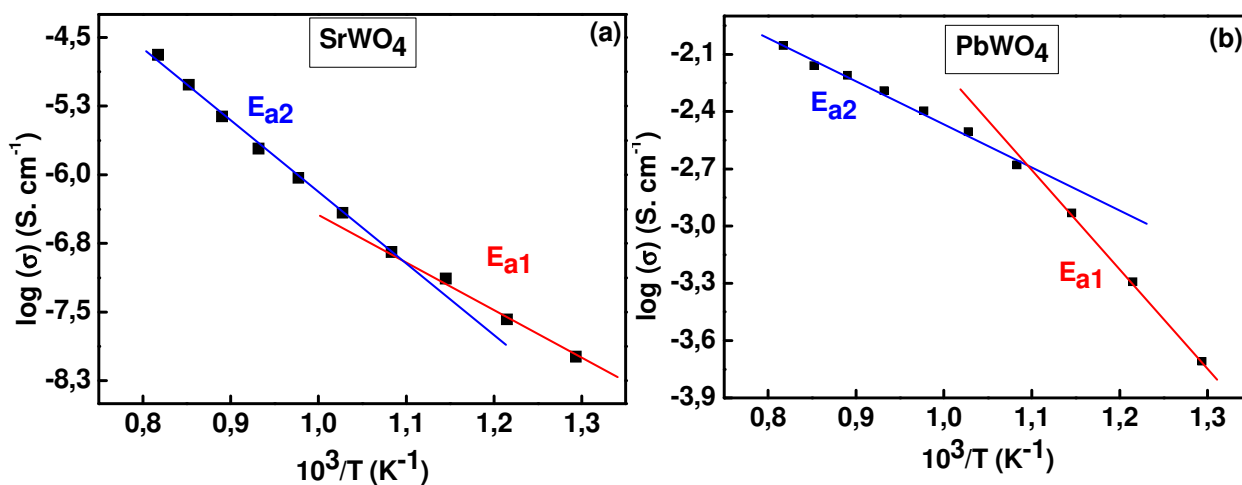
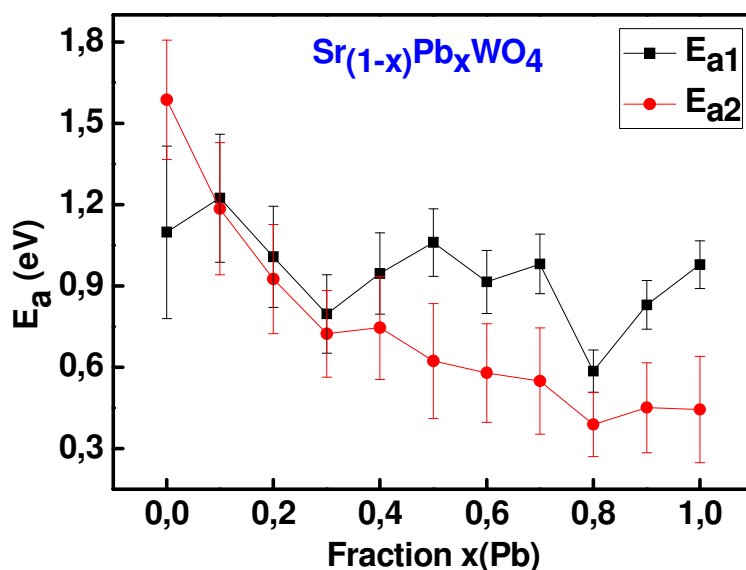


Figure VI.5 (a, b) : Evolution de la conductivité en fonction de  $1000/T$  (a) :  $\text{SrWO}_4$  ; (b) :  $\text{PbWO}_4$ .

La Figure VI.6 et le tableau VI.10 montrent une légère tendance à la diminution de l'énergie d'activation en fonction de la composition  $x$  en plomb. Cela pourrait traduire une diminution de l'énergie des défauts liée aux groupements  $\text{MO}_8\text{-WO}_4$ .

**Tableau VI.10** : Energies d'activation (calculées à partir de  $R_1+R_2$ ) du système  $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{WO}_4$ .

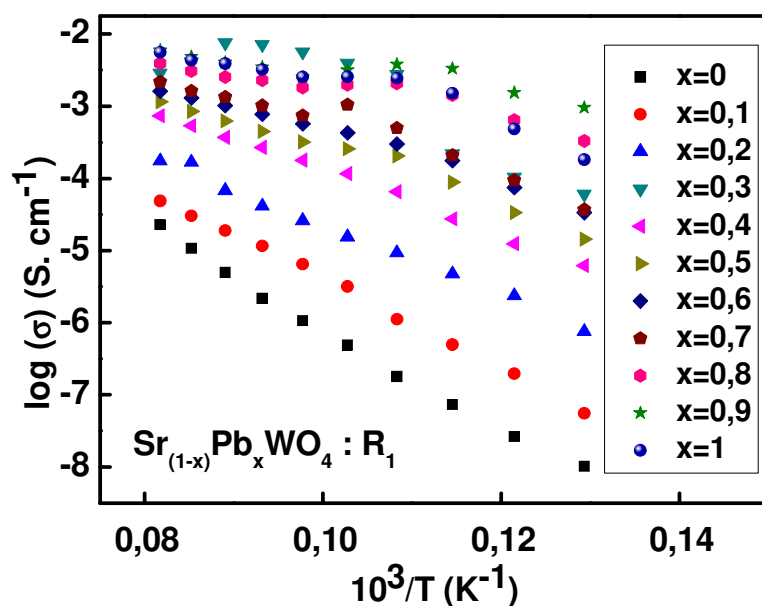
	$E_{a1}$ (eV)	$E_{a2}$ (eV)
$x=0$	$1,10 \pm 0,22$	$1,59 \pm 0,32$
$x=0,1$	$1,22 \pm 0,24$	$1,18 \pm 0,24$
$x=0,2$	$1,01 \pm 0,20$	$0,93 \pm 0,19$
$x=0,3$	$0,80 \pm 0,16$	$0,72 \pm 0,14$
$x=0,4$	$0,95 \pm 0,19$	$0,75 \pm 0,15$
$x=0,5$	$1,06 \pm 0,21$	$0,62 \pm 0,12$
$x=0,6$	$0,91 \pm 0,18$	$0,58 \pm 0,12$
$x=0,7$	$0,98 \pm 0,20$	$0,55 \pm 0,11$
$x=0,8$	$0,59 \pm 0,12$	$0,39 \pm 0,08$
$x=0,9$	$0,83 \pm 0,17$	$0,45 \pm 0,09$
$x=1$	$0,98 \pm 0,20$	$0,44 \pm 0,09$



**Figure VI.6** : Variation des énergies d'activation (calculées à partir de  $R_1+R_2$ ) extrinsèques  $E_{a1}$ , et intrinsèques  $E_{a2}$  en fonction du taux de substitution  $x$ .

Afin de mieux caractériser le phénomène de conduction en cœur de grain, nous avons étudié l'évolution de la conductivité calculée à partir de la résistance  $R_1$ .

La **figure VI.7** présente l'évolution de  $\log(\sigma)$  calculée à partir de  $R_1$ , en fonction de la température.



**Figure VI.7 :** Evolution de  $\log(\sigma)$  (calculée à partir de  $R_1$ ) en fonction de  $1000/T$  à différentes compositions dans la solution solide  $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{WO}_4$ .

Les énergies d'activation correspondant à cette solution solide sont rassemblées dans le **tableau VI.11**. Nous y remarquons une variation irrégulière des énergies  $E_{a1}$ , tandis que la valeur de  $E_{a2}$  diminue en fonction de  $x$ .

**Tableau VI.11 :** Energies d'activation (calculée à partir de  $R_1$ ) du système  $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{WO}_4$ .

Conduction en cœur de grains (composante $R_1$ )		
	$E_{a1}$ (eV)	$E_{a2}$ (eV)
$x=0$	$1,18 \pm 0,24$	$1,57 \pm 0,31$
$x=0,1$	$1,22 \pm 0,24$	$1,10 \pm 0,22$
$x=0,2$	$1,01 \pm 0,20$	$1,07 \pm 0,21$
$x=0,3$	$1,47 \pm 0,29$	$0,71 \pm 0,14$
$x=0,4$	$0,96 \pm 0,19$	$0,75 \pm 0,15$
$x=0,5$	$1,10 \pm 0,22$	$0,63 \pm 0,13$
$x=0,6$	$0,92 \pm 0,18$	$0,55 \pm 0,11$
$x=0,7$	$1,06 \pm 0,21$	$0,36 \pm 0,07$
$x=0,8$	$0,78 \pm 0,16$	$0,29 \pm 0,06$
$x=0,9$	$0,61 \pm 0,12$	$0,31 \pm 0,06$
$x=1$	$1,10 \pm 0,22$	$0,33 \pm 0,07$

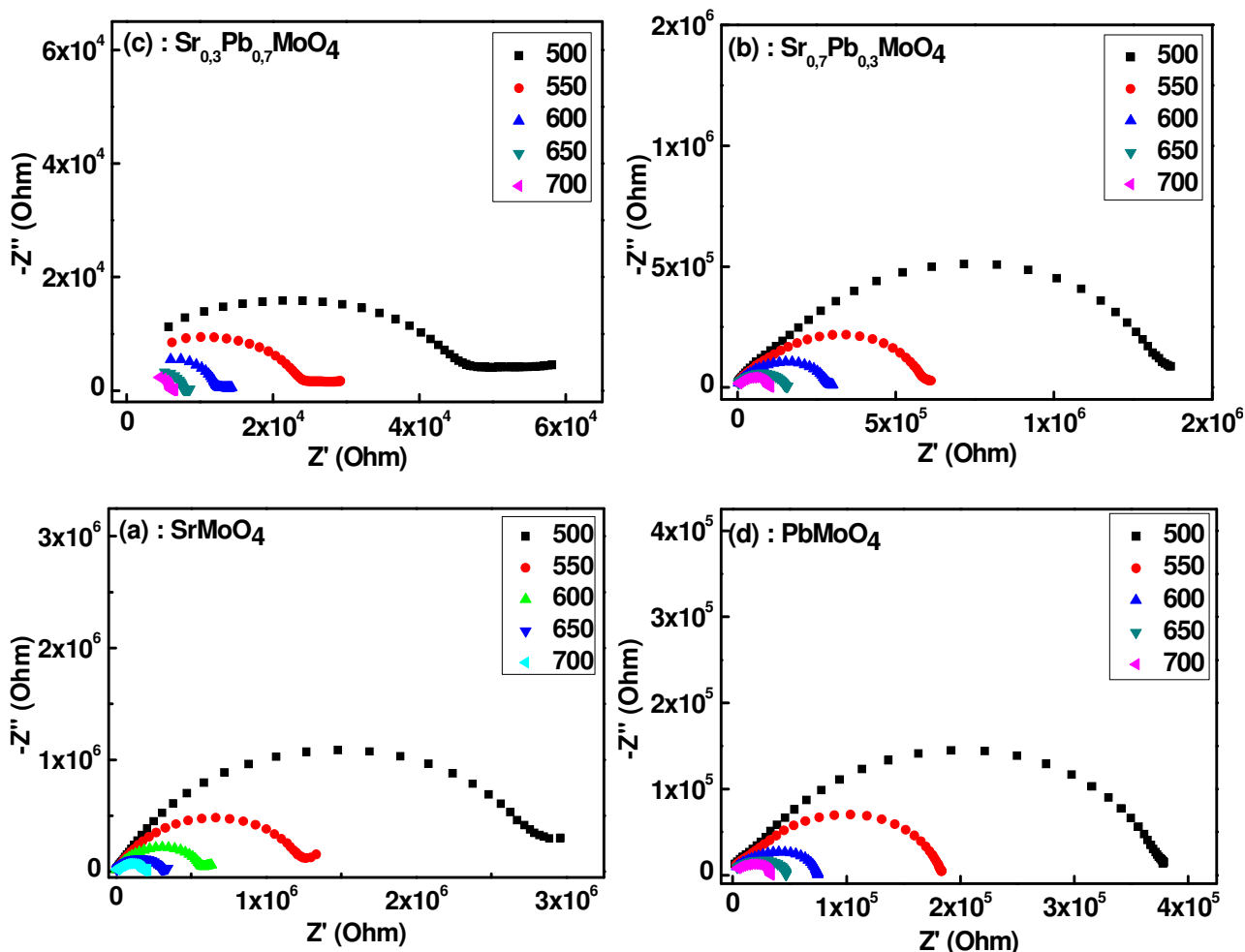
L'ensemble des évolutions ainsi observées dans la série tungstate met en évidence :

- Deux régimes de conductivité, liés à des défauts extrinsèques et intrinsèques, avec des énergies d'activation "intrinsèques"  $E_{a2}$  décroissantes en fonction de la composition  $x$  en plomb ; en d'autres termes, lorsque la composition en plomb augmente, l'augmentation de la conductivité et la diminution des énergies d'activation  $E_{a2}$  traduiraient en fait une diminution des énergies des interactions Pb-W-O, impliquant un taux de lacunes et de défauts de Schottky en augmentation, et donc une grande mobilité des ions  $\text{O}^{2-}$  (n'excluant pas une certaine mobilité des ions  $\text{Pb}^{2+}$ ) ;
- L'existence d'une conductivité "extrinsèque" traduisant la présence de défauts issus des synthèses, et jouant un rôle non négligeable dans la photoluminescence en général ;
- Des composantes type Warburg avec des exposants  $n_w < 0,5$ , caractéristiques de réactions chimiques aux électrodes, et fortement liées à la conduction ionique en oxygène ( $\text{O}^{2-} \rightleftharpoons 1/2 \text{O}_2 + 2 e^-$ ), donc aux défauts lacunaires en oxygène présents dans chaque composé ; les valeurs de  $n_w < 0,5$  sont dues à des interfaces irrégulières au niveau des contacts électrode-matériau.

## **VI.2. Etude des propriétés électriques du système $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{MoO}_4$**

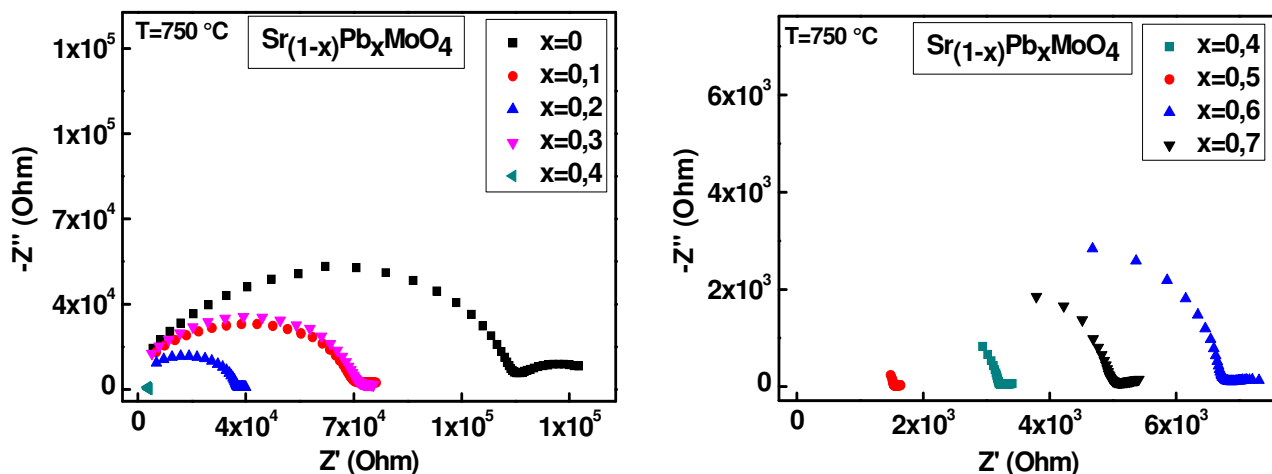
### **VI.2.1. Allure des diagrammes de Nyquist en fonction de $x$ et de la température**

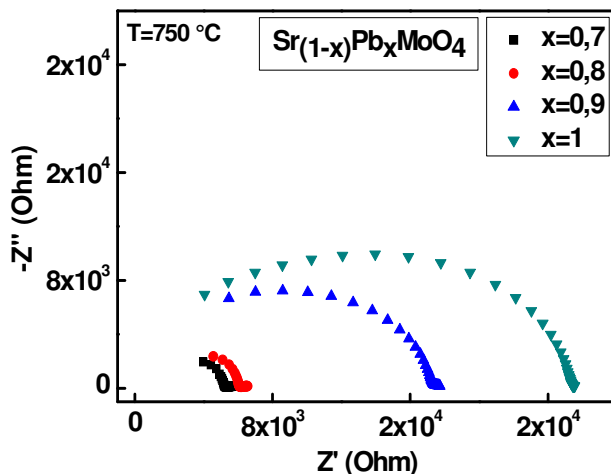
Comme dans le cas des tungstates, nous avons effectué les mesures électriques dans le domaine de température compris entre 350 et 950 °C. Les **figures VI.8** et **VI.9** présentent, successivement, quelques diagrammes de Nyquist en fonction de la composition  $x$  et de la température pour  $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MoO}_4$ . Nous constatons que ces diagrammes présentent soit un ou deux demi-cercles, et une petite droite dans le domaine des basses fréquences, plus ou moins inclinée. Nous remarquons également une diminution du diamètre du demi-cercle quand la température augmente, ce qui veut dire que la résistivité du matériau diminue quand la température augmente.



**Figure VI.8 :** Représentation Nyquist des échantillons de  $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{MoO}_4$  de composition, (a)  $x=0$  ; (b)  $x=0,3$  ; (c)  $x=0,7$  et (d)  $x=1$  dans le domaine de température  $500^\circ\text{C} \leq T \leq 700^\circ\text{C}$ .

La figure VI.9 montre l'évolution des diagrammes de Nyquist en fonction du taux de substitution en plomb dans  $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{MoO}_4$  à  $T = 750^\circ\text{C}$ .





**Figure VI.9 :** Diagrammes de Nyquist obtenus à 750°C pour le système  $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MoO}_4$ .

En général, nous remarquons que la résistivité du matériau diminue quand la fraction en plomb augmente.

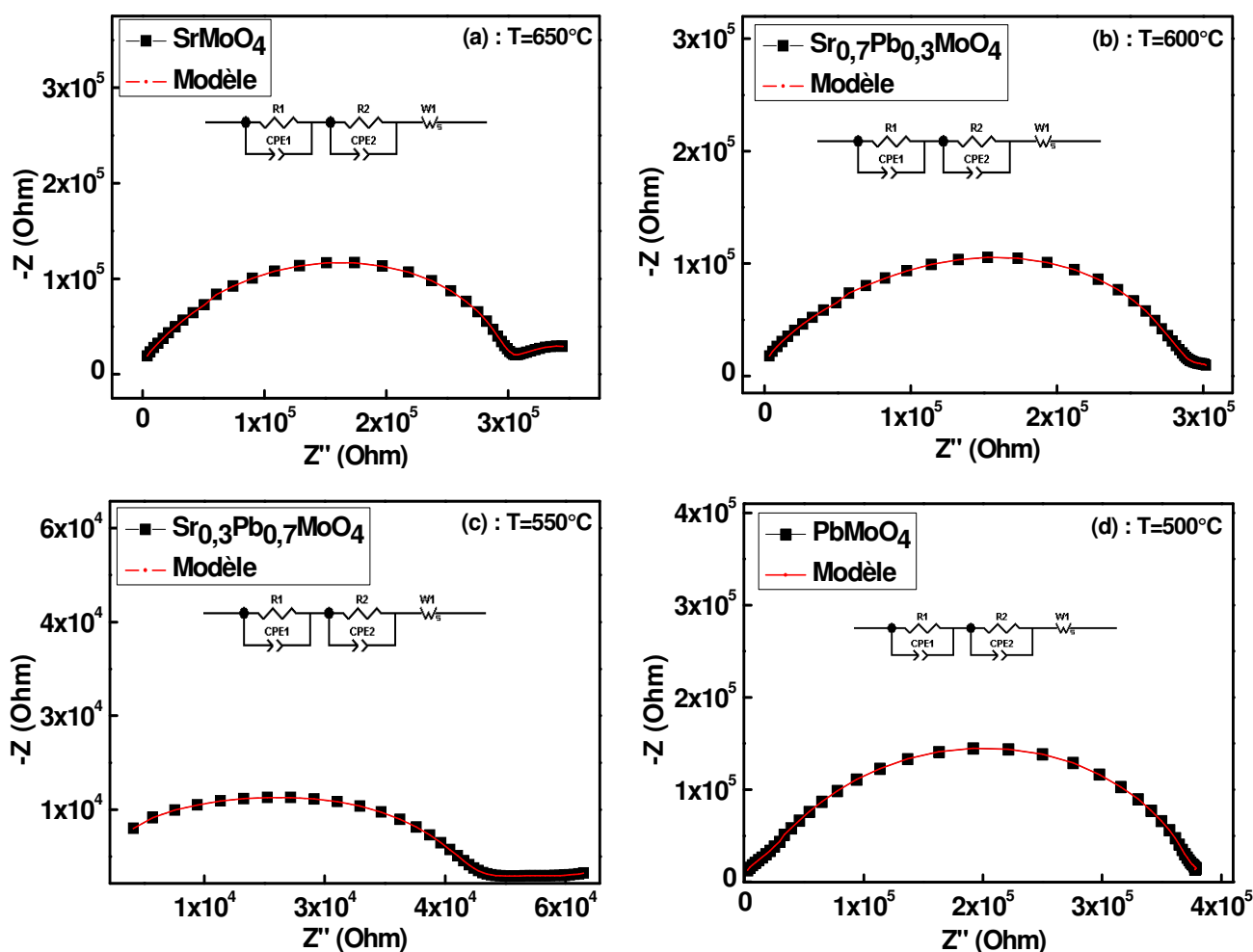
### VI.2.2. Circuits électriques équivalents

Dans le **tableau VI.12** nous présentons les circuits électriques équivalents qui nous ont permis d'obtenir le meilleur accord entre les résultats expérimentaux et les résultats de modélisation pour les échantillons étudiés afin d'extraire leurs paramètres électriques.

**Tableau VI.12 :** Circuits électriques équivalents en fonction de la composition  $x$  et de la température

$\text{Sr}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{MoO}_4$	
Fraction en Plomb $x$	Températures
0 à 0,3	500 – 950 °C 
0,4 à 0,8	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">                     500 – 600 °C  </div> <div style="text-align: center;">                     650 à 950 °C  </div> </div>
0,9 et 1	500 à 950 °C 

La **Figure VI.10 (a, b, c, d)** permet de comparer les résultats expérimentaux aux résultats de simulation obtenus à partir de circuits électriques équivalents adaptés, à différentes températures et pour les compositions (a)  $x = 0$  ; (b) 0,3 ; (c) 0,7 et (d) 1.



**Figure VI.10 :** Résultats expérimentaux et de modélisation de mesures d'impédance complexe et représentation de circuits équivalents modélisés. (a)  $x=0$ , (b)  $x=0,3$ , (c)  $x=0,7$  et (d)  $x=1$ .

L'extrapolation des diagrammes expérimentaux avec les diagrammes modélisés, montre un bon accord entre les données expérimentales et les résultats de modélisations.

### VI.2.2.1. Valeurs des paramètres électriques pour les compositions $0 \leq x \leq 0,3$

Dans ce domaine de composition, nous présentons à titre d'exemple, les valeurs modélisées du circuit électrique équivalent dans le domaine de températures de 500 à  $950^\circ\text{C}$  pour les échantillons  $\text{SrMoO}_4$  et  $\text{Sr}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{MoO}_4$  (**Tableau VI.13, VI.14, VI.15 et VI.16**)



**Tableau IV.13** : Paramètres électriques du modèle R1//CPE1-R2//CPE2- $W_s$  pour  $\text{SrMoO}_4$ .

	T (°C)	$R_1/10^6$ ( $\Omega$ )	$A_1/10^{-10}$ (Hz) <sup>-n</sup> .( $\Omega$ ) <sup>-1</sup>	$n_1$	$R_2/10^4$ ( $\Omega$ )	$A_2/10^{-9}$ (Hz) <sup>-n</sup> .( $\Omega$ ) <sup>-1</sup>	$n_2$
<b>Extrinsèque</b>	<b>500</b>	2,82	1,38	0,83	3,56	6,27	0,99
	<b>550</b>	1,23	1,40	0,83	2,89	1,80	0,98
	<b>600</b>	0,55	1,31	0,84	2,23	1,49	0,99
	<b>650</b>	0,28	0,90	0,87	1,66	4,42	0,97
<b>Intrinsèque</b>	<b>700</b>	0,16	0,57	0,91	1,59	4,53	0,96
	<b>750</b>	0,10	0,37	0,95	1,55	3,90	0,98
	<b>800</b>	0,07	0,28	0,97	1,26	0,72	0,99
	<b>850</b>	0,05	0,27	0,96	0,61	0,46	0,96
	<b>900</b>	0,04	0,31	0,96	0,56	0,11	0,99
	<b>950</b>	0,02	0,29	0,90	1,20	0,20	0,99

**Tableau VI.14** : Paramètres simulés de Warburg  $R_w$ ,  $A_w$  et  $n_w$  en fonction de la température pour  $\text{SrMoO}_4$ .

	T (°C)	$R_w / 10^5$ ( $\Omega$ )	$A_w / 10^{-3}$	$n_w$
<b>Extrinsèque</b>	<b>500</b>	30,70	1,87	0,73
	<b>550</b>	10,71	1,25	0,70
	<b>600</b>	1,12	1,05	0,53
	<b>650</b>	0,55	0,58	0,45
<b>Intrinsèque</b>	<b>700</b>	0,48	0,59	0,36
	<b>750</b>	0,21	0,16	0,29
	<b>800</b>	0,19	0,29	0,24
	<b>850</b>	0,11	0,98	0,21
	<b>900</b>	0,02	0,54	0,18
	<b>950</b>	0,01	0,50	0,17

**Tableau VI.15** : Paramètres électriques du modèle  $R_1//CPE_1-R_2//CPE_2-Ws$  pour  $\text{Sr}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{MoO}_4$ .

	T (°C)	$R_1/10^4$ ( $\Omega$ )	$A_1/10^{-11}$ (Hz) <sup>-n</sup> .( $\Omega$ ) <sup>-1</sup>	$n_1$	$R_2/10^3$ ( $\Omega$ )	$A_2/10^{-9}$ (Hz) <sup>-n</sup> .( $\Omega$ ) <sup>-1</sup>	$n_2$
<b>Extrinsèque</b>	<b>500</b>	128	26, 60	0,97	8,07	2,03	0,83
	<b>550</b>	54,2	19,00	0,99	4,95	1,65	0,85
	<b>600</b>	26,2	7,96	0,99	2,50	1,41	0,85
	<b>650</b>	13,6	3,17	0,98	1,31	0,86	0,88
<b>Intrinsèque</b>	<b>700</b>	8,91	2,03	0,99	8,71	0,56	0,91
	<b>750</b>	6,34	1,46	0,98	6,05	0,45	0,92
	<b>800</b>	4,59	4,58	0,99	6,61	0,29	0,95
	<b>850</b>	3,15	6,94	0,98	5,42	0,25	0,97
	<b>900</b>	2,09	7,41	0,99	4,54	0,30	0,97
	<b>950</b>	1,26	5,68	0,99	3,41	0,53	0,84

**Tableau VI.16** : Paramètres simulés de Warburg  $R_w$ ,  $A_w$  et  $n_w$  en fonction de la température pour  $\text{Sr}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{MoO}_4$ .

	T (°C)	$R_w / 10^3$ ( $\Omega$ )	$A_w / 10^{-3}$	$n_w$
<b>Extrinsèque</b>	<b>500</b>	13,30	11,95	0,82
	<b>550</b>	41,81	67,32	0,58
	<b>600</b>	21,22	39,41	0,49
	<b>650</b>	13,92	1,16	0,39
<b>Intrinsèque</b>	<b>700</b>	11,03	4,56	0,31
	<b>750</b>	8,22	3,02	0,30
	<b>800</b>	8,76	6,05	0,25
	<b>850</b>	7,82	1,68	0,22
	<b>900</b>	4,08	1,80	0,21
	<b>950</b>	6,50	1,50	0,18

L'interprétation des représentations de Nyquist dans le cas des molybdates est similaire à celle proposée pour la série des tungstates. Le cercle associé au circuit électrique  $R_1//CPE_1$  permet de déterminer la conductance du matériau en volume. La valeur de  $A_1$  a un

ordre de grandeur de  $10^{-11}$  à  $10^{-10}$ , en unité adaptée. Le cercle associé au circuit  $R_2//CPE_2$  est lié à la conduction dans les joints de grains. La valeur de  $A_2$  étant de l'ordre de  $10^{-9}$  en unité adaptée. Le phénomène de diffusion d'oxygène le long des interfaces électrode-matériau est prouvé par la présence d'un phénomène de type Warburg. Les valeurs de  $n_w$  prennent parfois des valeurs inférieures à 0,5.

### VI.2.2.2. Valeurs des paramètres électriques pour les compositions $0,4 \leq x \leq 0,8$

Dans ce domaine deux circuits électriques équivalents sont proposés selon deux domaines de températures pour toutes les compositions chimiques de cet intervalle. Nous présentons à titre d'exemple les valeurs modélisées de chaque circuit électrique équivalent pour la composition en plomb  $x=0,7$ .

Dans les **tableaux VI.17** et **VI.18** nous rassemblons les caractéristiques des deux circuits électriques équivalents associés aux représentations de Nyquist, à  $T < 650$  °C (deux circuits parallèles  $R_1//CPE_1$  et  $R_2//CPE_2$  et un Warburg disposés en série) et à  $T \geq 650$  °C (un circuit parallèle  $R_1//CPE_1$  et un circuit de Warburg disposés en série).

**Tableau VI.17** : Paramètres électriques du modèle  $(R_1//CPE_1)-(R_2//CPE_2)-W_s$  (à  $T < 650$ ) et  $(R_1//CPE_1)-W_s$  (à  $T \geq 650$ ) pour  $Sr_{0,3}Pb_{0,7}MoO_4$ .

	T (°C)	$R_1/10^3$ ( $\Omega$ )	$A_1/10^{-11}$ (Hz) <sup>-n</sup> .( $\Omega$ ) <sup>-1</sup>	$n_1$	$R_2/10^4$ ( $\Omega$ )	$A_2/10^{-10}$ (Hz) <sup>-n</sup> .( $\Omega$ ) <sup>-1</sup>	$n_2$
Extrinsèque	500	8,46	0,18	0,99	3,33	2,60	0,85
	550	5,87	0,12	0,98	1,38	9,06	0,95
	600	5,37	0,20	0,99	0,62	1,61	0,99
	650	7,37	0,68	0,99			
Intrinsèque	700	5,92	0,20	0,98			
	750	5,80	3,93	0,94			
	800	4,90	2,61	0,97			
	850	4,89	2,78	0,96			
	900	4,51	2,75	0,97			
	950	3,89	1,97	0,98			

**Tableau VI.18** : Paramètres simulés de Warburg  $R_w$ ,  $A_w$  et  $n_w$  en fonction de la température pour  $\text{Sr}_{0,3}\text{Pb}_{0,7}\text{MoO}_4$ .

	T (°C)	$R_w / 10^2$ ( $\Omega$ )	$A_w / 10^{-3}$	$n_w$
Extrinsèque	500	260	4,18	0,26
	550	216	8,623	0,16
	600	188	11,70	0,10
	650	5,87	18,30	0,11
Intrinsèque	700	2,43	5,72	0,23
	750	1,82	0,93	0,41
	800	7,60	4,39	0,25
	850	4,30	6,45	0,20
	900	2,40	5,11	0,18
	950	2,00	1,89	0,19

D'après les valeurs des tableaux ci-dessus, on constate que les résistances  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_w$  diminuent en fonction de la température. Tandis que la valeur de  $n_2$  augmente. Les valeurs de  $A_1$  et  $A_2$  varient d'une façon irrégulière en fonction de la température et prennent des valeurs de l'ordre de  $10^{-11}$  et  $10^{-10}$  en unité adaptée. Nous enregistrons une valeur de  $n_w$  inférieure à 0,5.

### VI.2.2.3. Valeurs des paramètres électriques pour les compositions $x > 0,8$

Le circuit électrique équivalent proposé dans ce domaine est le même que celui que nous avons utilisé pour modéliser les diagrammes de Nyquist des compositions  $0 \leq x \leq 0,3$ . Nous présentons à titre d'exemple les valeurs modélisées du circuit électrique équivalent pour l'échantillon  $\text{PbMoO}_4$  (**Tableaux VI.19** et **VI.20**).

**Tableau VI.19** : Paramètres électriques du modèle  $(R_1//CPE_1)-(R_2//CPE_2)-Ws$  (à  $T < 650$ ) et  $(R_1//CPE_1)-Ws$  (à  $T \geq 650$ ) pour  $\text{PbMoO}_4$ .

	T (°C)	$R_1/10^3$ ( $\Omega$ )	$A_1/10^{-11}$ (Hz) <sup>-n</sup> .( $\Omega$ ) <sup>-1</sup>	$n_1$	$R_2/10^4$ ( $\Omega$ )	$A_2/10^{-10}$ (Hz) <sup>-n</sup> .( $\Omega$ ) <sup>-1</sup>	$n_2$
<b>Extrinsèque</b>	<b>500</b>	17,40	0,95	0,99	36,20	2,31	0,85
	<b>550</b>	14,50	1,09	0,98	16,90	2,01	0,87
	<b>600</b>	13,10	2,39	0,99	6,19	2,01	0,89
	<b>650</b>	9,82	1,73	0,99	3,67	1,57	0,91
<b>Intrinsèque</b>	<b>700</b>	8,06	1,07	0,98	2,55	1,12	0,94
	<b>750</b>	6,43	0,44	0,99	1,94	0,89	0,94
	<b>800</b>	3,64	1,19	0,88	1,58	0,95	0,95
	<b>850</b>	2,98	8,10	0,91	1,23	0,01	0,94
	<b>900</b>	2,75	4,14	0,95	0,86	0,02	0,96
	<b>950</b>	1,77	2,88	0,97	0,67	0,02	0,92

**Tableau VI.20** : Paramètres simulés de Warburg  $R_w$ ,  $A_w$  et  $n_w$  en fonction de la température pour  $\text{PbMoO}_4$ .

	T (°C)	$R_w/10^2$ ( $\Omega$ )	$A_w/10^{-3}$	$n_w$
<b>Extrinsèque</b>	<b>500</b>	15,70	1,15	0,58
	<b>550</b>	8,10	1,27	0,83
	<b>600</b>	5,16	1,23	0,32
	<b>650</b>	1,83	2,22	0,04
<b>Intrinsèque</b>	<b>700</b>	1,78	1,80	0,06
	<b>750</b>	1,11	2,72	0,04
	<b>800</b>	1,08	0,56	0,07
	<b>850</b>	0,84	0,28	0,13
	<b>900</b>	0,73	2,00	0,19
	<b>950</b>	0,64	1,00	0,20

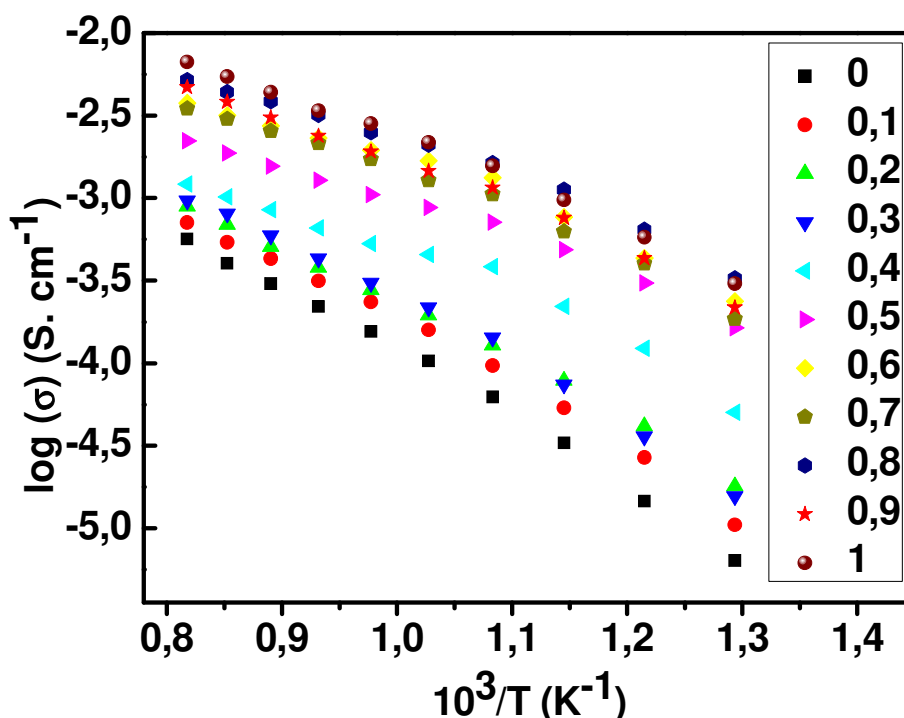
D'après les valeurs des tableaux ci-dessus, on constate que les résistances  $R_1$ ,  $R_2$  diminuent en fonction de la température. Les valeurs de  $A_1$  et  $A_w$  varient d'une façon irrégulière en fonction de la température. La valeur de  $A_2$  diminue quand la température

augmente. Nous enregistrons des valeurs de  $n_w$  variant de manière irrégulière avec des valeurs inférieures à 0,5, ou proches de 0 ce qui pourrait être dû aux incertitudes de mesures ainsi qu'aux modèles de circuits utilisés.

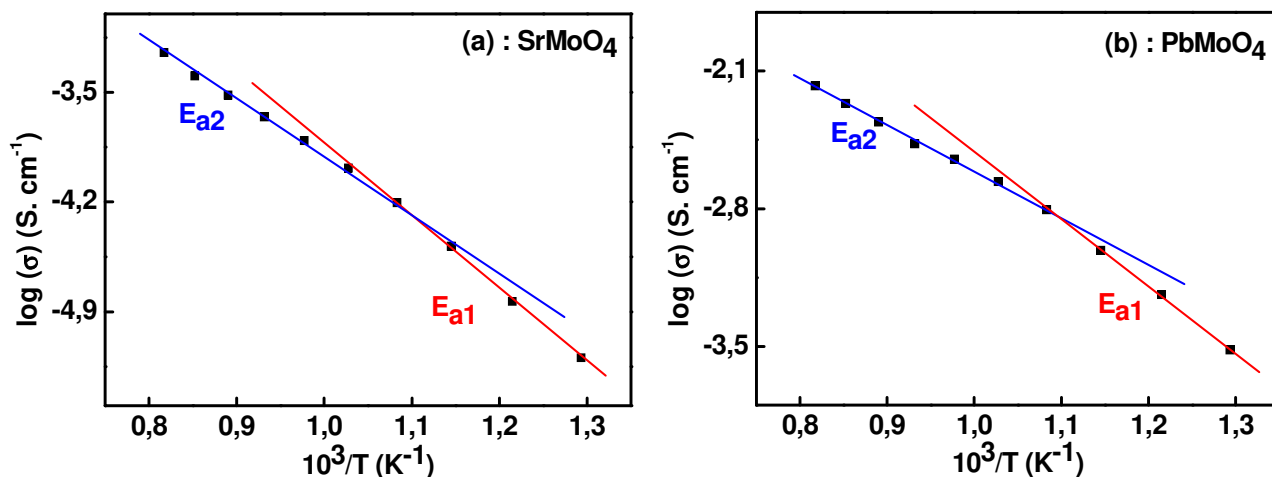
### VI.2.3. Évolution de la conductivité

Comme dans le cas de la solution solide  $Sr_{(1-x)}Pb_xWO_4$ , nous avons calculé les valeurs de la conductivité  $\sigma$  calculée à partir des valeurs des résistances  $R_1$  et  $R_1 + R_2$  dans le domaine de températures 500 à 950°C.

L'évolution de la conductivité  $\log(\sigma)$  en fonction de la température, calculée à partir des valeurs des résistances  $R_t = R_1 + R_2$ , dans le domaine de température allant de 500 à 950°C, pour les différents échantillons appartenant au système  $Sr_{(1-x)}Pb_xMoO_4$  est illustrée dans la figure VI.11.



**Figure VI.11** : Evolution de  $\log(\sigma)$  (calculée à partir de  $R_1+R_2$ ) en fonction de  $1000/T$  à différentes compositions dans la solution solide  $Sr_{(1-x)}Pb_xMoO_4$ .

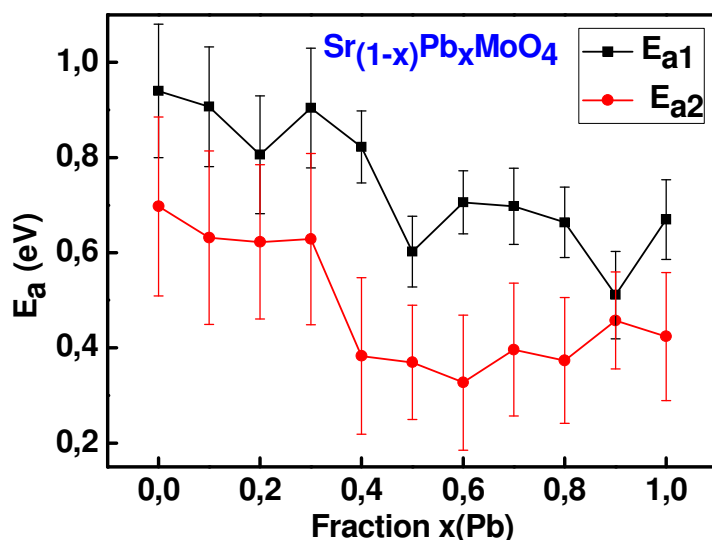


**Figure VI.12 (a, b) :** Evolution de la conductivité en fonction de  $1000/T$  (a) :  $\text{SrMoO}_4$  ; (b) :  $\text{PbMoO}_4$ .

D'après ces figures, les courbes  $\log(\sigma)$  en fonction de l'inverse de la température  $T$  (K) présentent deux demi-droites associées à deux mécanismes de conduction, thermiquement activés.

Pour des températures  $T < 650^\circ\text{C}$  et pour toutes les compositions de  $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{MoO}_4$  (**figure VI.12**), on parle du domaine dit « extrinsèque », pour lequel la conduction est fortement influencée par les défauts issus des synthèses et des traitements thermiques. Une forte conductivité est observée avec une énergie d'activation  $E_{a1}$  très faible. À plus haute température, on parle du domaine « intrinsèque ». La conduction des échantillons étudiés est purement électronique au cœur des grains en plus des espèces adsorbés sur la surface du matériau. Le domaine intrinsèque est fortement lié aux porteurs de charges électroniques associées aux mobilités des lacunes cationiques et anioniques (par exemple :  $\text{V}'' + 2 \text{h}^\circ$  ou  $\text{V}^\circ + 2 \text{e}'$ ). Dans le cas des tungstates de structures scheelite les défauts lacunaires jouent un rôle important dans la contribution ionique à la conduction totale [7].

Les énergies d'activation extrinsèques et intrinsèques des différents échantillons de la série  $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{MoO}_4$  sont présentées dans la **figure VI.13** et le **tableau VI.21**. On remarque que les énergies d'activation décroissent avec la composition  $x$ . En outre les valeurs  $E_{a1}$  et  $E_{a2}$  sont voisines, compte tenu des incertitudes expérimentales.



**Figure VI.13 :** Evolution des énergies d'activation (calculées à partir de  $R_1+R_2$ ) en fonction du taux de plomb dans le système  $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MoO}_4$ .

**Tableau VI.21 :** Energies d'activation (calculées à partir de  $R_1+R_2$ ) du système  $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MoO}_4$ .

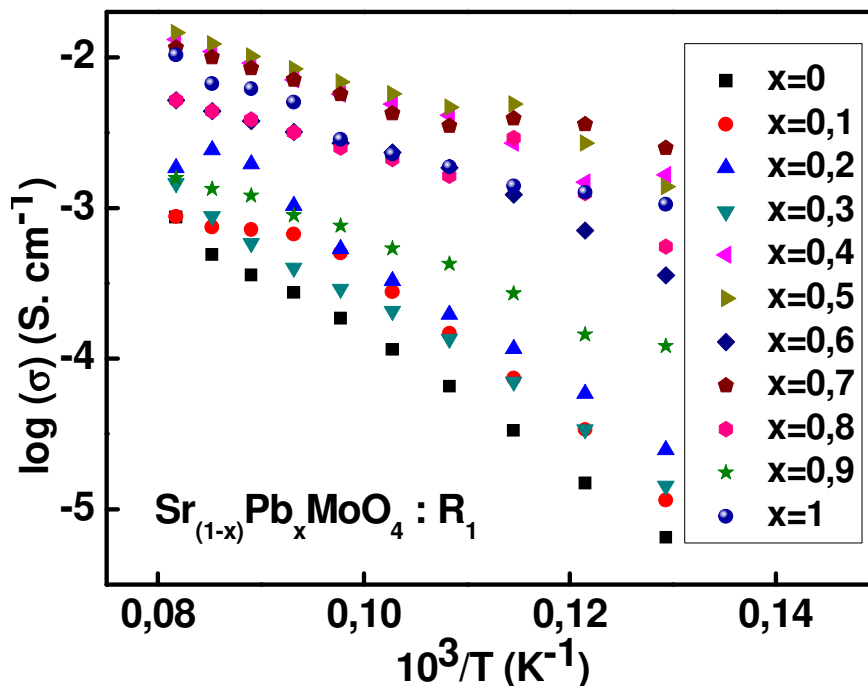
	$E_{a1}$ (eV)	$E_{a2}$ (eV)
$x=0$	$0,94 \pm 0,19$	$0,70 \pm 0,14$
$x=0,1$	$0,91 \pm 0,18$	$0,63 \pm 0,13$
$x=0,2$	$0,81 \pm 0,16$	$0,62 \pm 0,12$
$x=0,3$	$0,90 \pm 0,18$	$0,63 \pm 0,13$
$x=0,4$	$0,82 \pm 0,16$	$0,38 \pm 0,08$
$x=0,5$	$0,60 \pm 0,12$	$0,37 \pm 0,07$
$x=0,6$	$0,71 \pm 0,14$	$0,33 \pm 0,07$
$x=0,7$	$0,70 \pm 0,14$	$0,40 \pm 0,08$
$x=0,8$	$0,66 \pm 0,13$	$0,37 \pm 0,07$
$x=0,9$	$0,51 \pm 0,10$	$0,46 \pm 0,09$
$x=1$	$0,67 \pm 0,13$	$0,42 \pm 0,08$

La diminution de ces énergies d'activation pourrait traduire une diminution de l'énergie des défauts liés aux groupements  $\text{MO}_8\text{-MoO}_4$ .

Comme pour la série des tungstates nous avons étudié la conductivité en cœur de grains, liée à la résistance  $R_1$ .



La **figure VI.14** présente les variations de  $\log(\sigma)$ , calculée à partir de  $R_1$ , en fonction de la température.



**Figure VI.14** : Evolution de  $\log(\sigma)$  (calculée à partir de  $R_1$ ) en fonction de  $1000/T$  à différentes compositions dans la solution solide  $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{MoO}_4$ .

**Tableau VI.22** : Energies d'activation (calculée à partir de  $R_1$ ) du système  $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MoO}_4$ .

	$E_{a1}$ (eV)	$E_{a2}$ (eV)
$x=0$	$0,95 \pm 0,19$	$0,78 \pm 0,16$
$x=0,1$	$1,04 \pm 0,21$	$0,42 \pm 0,08$
$x=0,2$	$0,85 \pm 0,17$	$0,82 \pm 0,16$
$x=0,3$	$0,15 \pm 0,03$	$0,78 \pm 0,16$
$x=0,4$	$0,40 \pm 0,08$	$0,42 \pm 0,08$
$x=0,5$	$0,53 \pm 0,11$	$0,39 \pm 0,08$
$x=0,6$	$0,68 \pm 0,14$	$0,33 \pm 0,07$
$x=0,7$	$0,14 \pm 0,03$	$0,40 \pm 0,08$
$x=0,8$	$0,52 \pm 0,10$	$0,37 \pm 0,07$
$x=0,9$	$0,53 \pm 0,11$	$0,43 \pm 0,09$
$x=1$	$0,22 \pm 0,02$	$0,61 \pm 0,05$

Comme dans le cas de la série des tungstates, nous remarquons à partir du **tableau VI.21**, que les énergies d'activation  $E_{a1}$  et  $E_{a2}$  varient d'une manière irrégulière avec une tendance à la diminution en fonction de  $x$ . Ces variations irrégulières sont en grande partie dues aux incertitudes expérimentales de mesure et au modèle utilisé pour extraire les valeurs de  $R_1$  et  $R_2$ .

### **VI.3. Conclusion du chapitre**

Deux types de circuits électriques équivalents ont permis de reconstituer les résultats expérimentaux pour les différents échantillons, selon la composition et la température de mesure.

Généralement, pour chaque échantillon, les modifications observées pour l'énergie d'activation en fonction de la température, peuvent être dues à une modification du comportement électrique liée à une évolution de défauts structuraux lorsque la température augmente.

A basse température, la conductivité serait dominée par les défauts lacunaires extrinsèques issus de l'élaboration des matériaux, alors qu'à haute température, apparaîtraient des défauts de type Schottky (lacunes cationiques et anioniques couplées).

On remarque en particulier pour chaque solution solide que, lorsque la composition en plomb augmente, la conductivité augmente. Les exposants  $n$  des modèles CPE ont une tendance à diminuer lorsque  $x$  augmente. Cette conductivité croissante peut être reliée, d'une part à l'instabilité croissante des phases à haute teneur en plomb, et, d'autre part, aux énergies de gap plus faibles dans  $\text{PbWO}_4$  et  $\text{PbMoO}_4$ , par rapport à  $\text{SrWO}_4$  et  $\text{SrMoO}_4$  respectivement. Les valeurs d'exposants, décroissantes en fonction de la température (observées à basse fréquence), pourraient indiquer des réactions chimiques aux interfaces électrode-matériau s'amplifiant lorsque la composition en plomb augmente. Ces réactions sont généralement attribuées aux espèces ioniques les plus mobiles, à savoir les ions oxygène.

Les changements de pente observés systématiquement ont été attribués à des modifications de porteurs de charges : cette interprétation peut être discutable dans la mesure où les différences de pentes sont faibles, et où les valeurs individuelles de conductivité sont elles mêmes entachées d'une certaine incertitude expérimentale, imputable aux conditions d'élaboration, au système de mesures et aux modèles de circuits choisis.

La conclusion principale qu'on peut extraire de ces résultats réside dans la mise en évidence de l'existence de défauts, type lacunes d'oxygène, dans les deux séries de tungstates et de molybdates, pouvant intervenir dans d'autres propriétés notamment optiques. Rappelons

que la luminescence peut être fortement conditionnée par la présence de centres émetteurs liés eux-mêmes aux défauts.

## Références

- [1] L. Bourja, thèse de l'université de Toulon et Ibn Zohr d'Agadir, (2011).
- [2] A. Taoufyq, thèse de l'université de Toulon, (2015).
- [3] H. S. Lee, C. H. Jeong, Journal of the Korean Physical Society, **42** (2003) S1042-S1045.
- [4] S. K. Arora and R. S. Godbole, J. Crystal Growth, **57** (1982) 452.
- [5] J. A. Groenink and H. Binsma, J. Solid State Chem., **29** (1979) 227.
- [6] S. K. Arora, R. S. Godbole, Lakshminarayana, J. Mater. Sci., **18** (1983) 1359–1364.
- [7] M. Arab, A. L. Lopes-Moriyama, T. R. Dos Santos, C. Pereira de Souza, J-R. Gavarri, C. Leroux, Catal. Today, **208** (2013) 35–41.



# **CONCLUSION GÉNÉRALE**

L'étude systématique des solutions solides (Sr, Pb)WO<sub>4</sub> et (Sr,Pb)MoO<sub>4</sub> avait pour objectif de maîtriser les paramètres gouvernant les propriétés électriques et photoluminescentes de ces matériaux en vue d'applications dans les domaines de la détection de rayonnements ou de l'émission de lumière de couleur variable.

Les deux solutions solides Sr<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>WO<sub>4</sub> et Sr<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>MoO<sub>4</sub> ont été synthétisées par la réaction à l'état solide. Les structures cristallines ont été déterminées par diffraction de rayons X et affinements par la méthode Rietveld. Ces affinements ont confirmé le caractère idéal et désordonné des deux solutions solides qui cristallisent dans une structure quadratique de type scheelite, avec des paramètres cristallins variant linéairement avec x. Il a ainsi été précisé que les sites (Sr,Pb) sont occupés de manière statistique conformément à la composition nominale x. La spectroscopie Raman est en accord avec le modèle désordonné structural au moins à grande distance. L'étude par microscopie électronique à balayage indique une évolution progressive de la croissance cristalline. Une étude détaillée par microscopie électronique en transmission montre que cette structure resterait désordonnée à l'échelle locale.

Les mesures de photoluminescence sous rayonnement X polychromatique de haute énergie, et sous irradiation UV, monochromatique, montrent que :

- Les énergies des spectres sous excitation X (de couleur à dominante bleue) sont décalées de 0,5 eV environ par rapport aux énergies des spectres sous excitation UV (de couleur à dominante verte).
- Les intensités des spectres sous excitation X présentent un maximum pour des compositions  $x = 0,3 \pm 0,1$  pour les deux séries ; mais les intensités sous excitation UV présentent un maximum pour des compositions  $x = 0,7 \pm 0,1$ . Ces maxima d'intensité PL peuvent être interprétés en termes de forte pénétration des rayons X (0 à 45000 eV) par rapport au rayonnement UV (3,6 eV) mais aussi par des transitions radiatives issues de plus hauts niveaux électroniques.
- Pour chaque série, les énergies des spectres diminuent et les intensités augmentent avec la composition x en plomb. Ces deux évolutions peuvent être imputées au positionnement des orbitales du plomb Pb6s se situant au niveau des orbitales O2p responsables des populations en haut de la bande de valence participant aux excitations et émissions. Les énergies diminuent du fait des orbitales Pb6s et 6p qui participent aux hybridations des orbitales 5d et 4d des atomes W et Mo. Les intensités

augmentent du fait de la population électronique des orbitales Pb6s de la bande de valence qui augmente en fonction de x.

L'attribution des quatre composantes des spectres PL semble assez complexe compte tenu de la diversité des interprétations trouvées dans la littérature. Il semblerait que les composantes G1 et G4 de faible intensité et d'énergies quasi constantes ne dépendent pas du taux croissant en plomb. Les composantes G2 et G3 sont fortement liées à la composition x en plomb avec des énergies décroissantes. Cela semble indiquer que les composantes G2 et G3 (vertes et bleues pour les tungstates, jaune et vertes pour les molybdates) caractériseraient les transitions dues aux transferts de charge dans les groupes  $WO_4^{2-}$  et  $MoO_4^{2-}$ , transitions sensibles aux interactions Sr-O-W / Pb-O-W ou Sr-Mo-O / Pb-O-Mo du fait des modifications des liaisons chimiques W-O ou Mo-O lorsque x varie. Pour certains auteurs ces émissions seraient dues à des défauts de type  $[WO_3 V^{\circ\circ}]$  ou  $[MoO_3 V^{\circ\circ}]$  correspondant à des groupes tétraédriques lacunaires en oxygène.

Les composantes G1 et G4 pourraient être liées à d'autres types de défauts impliquant des lacunes cationiques ou des groupements  $MO_8-WO_4$  ou  $MO_8-MoO_4$  lacunaires en ion  $M^{2+}$ .

L'étude des propriétés électriques a été faite par spectroscopie d'impédance électrique dans le domaine de température 500 à 900°C. Pour les deux séries nous observons deux types de régimes en fonction de la température, avec un domaine basse température BT (500 à 650°C) et un domaine haute température HT (650 à 900°C) avec deux types d'énergies d'activation :

- Dans le cas des tungstates, les énergies d'activation du domaine BT sont de l'ordre de 1 eV en moyenne, et les énergies d'activation du domaine HT ont une tendance à décroître entre 1,5 et 0,3 eV en fonction de la composition x ;
- Dans les cas des molybdates les énergies d'activation du domaine BT décroissent de 0,9 eV à 0,6 eV en fonction de x, et les énergies d'activation du domaine HT ont une tendance à décroître entre 0,7 et 0,4 eV en fonction de x.

De manière générale les conductivités des tungstates et des molybdates augmentent fortement avec la composition en plomb : elles sont plus élevées pour les molybdates.

Le domaine BT pourrait correspondre à un comportement extrinsèque dû aux défauts issus des synthèses. Ces défauts peuvent être des lacunes cationiques et anioniques ou des bilacunes de Schottky. Le domaine HT de conduction intrinsèque pourrait être associé à la mise en équilibre sous air de défauts additionnels, type défauts de Schottky (lacunes de PbO ou  $WO_3$ ), en relation avec une formation majoritaire de bilacunes Pb-O.

Le domaine BT pourrait correspondre à un comportement extrinsèque dû défauts lacunaires extrinsèques issus de l'élaboration des matériaux, alors qu Le domaine HT de conduction intrinsèque pourrait être associé aux défauts de type Schottky (lacunes cationiques et anioniques couplées).

L'observation des défauts BT pourrait être reliée aux émissions PL observées.

**Perspectives :**

Chaque série étudiée émet des rayonnements de couleur variable, soit en fonction de la composition  $x$  en plomb, soit selon les énergies d'excitation (X ou UV). Ces émissions n'exigent aucun autre dopage mais pourraient être modifiées à partir d'insertion de terres rares en tant que dopants. Ces matériaux sont susceptibles d'être impliqués dans le développement de diodes électroluminescentes émettant dans des couleurs variables, y compris dans le blanc. Il serait donc intéressant de mettre en œuvre des couches minces de ces matériaux intégrés au sein de systèmes électrode-couche PL- électrode, qui, soumis à des tensions suffisantes, pourraient émettre des rayonnements colorés variables.

Enfin, l'une des applications visées dans les études de tungstates ou molybdates substitués concerne l'utilisation de photocatalyseurs capables de dégrader des molécules en milieu aqueux.



**ANNEXE : LISTE DES TRAVAUX  
SCIENTIFIQUES**

### **Publications**

- Ar1.** A. Hallaoui, A. Taoufyq, M. Arab, B. Bakiz, A. Benlhachemi, L. Bazzi, J-C. Valmalette, S. Villain, F. Guinneton, J-R. Gavarri, “Structural, vibrational and photoluminescence properties of  $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{MoO}_4$  solid solution synthesized by solid state reaction”, **Materials Research Bulletin** 79 (2016) 121-132.
- Ar2.** A. Hallaoui, A. Taoufyq, M. Arab, B. Bakiz, A. Benlhachemi, L. Bazzi, S. Villain, J-C. Valmalette, F. Guinneton, J-R. Gavarri “Influence of chemical substitution on the photoluminescence of  $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{WO}_4$  solid solution” **Journal of Solid State Chemistry**, 227 (2015) 186–195.
- Ar3.** A. Taoufyq, V. Mauroy, F. Guinneton, B. Bakiz, S. Villain, A. Hallaoui, A. Benlhachemi, G. Nolibe, A. Lyoussi, J-R. Gavarri, “Chemical substitution effects on the luminescence properties of solid solutions  $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Cd}_x\text{WO}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ )”, **Materials Research Bulletin** 70 (2015) 40-46.
- Ar4.** M. El Hajji, A. Hallaoui, L. Bazzi, O. Jbara, A. Benlhachemi, M. Hilali, A. Tara, B. Bakiz “Electrodegradation of phenol using pure and nanocomposite cerium oxides”, **Journal of Materials and Environmental Science**, 6 (3) (2015) 673-681.
- Ar5.** A. Hallaoui, M. Elhajji, A. Taoufyq, B. Bakiz, A. Benlhachemi, L. Bazzi, M. Hilali, S. Villain, M. Arab, J-R. Gavarri, “Electrodeposition of pure nanometric  $\text{CeO}_2$  and  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  thin films for electrodegradation of organic pollutants”, **Journal of Materials and Environmental Science**, 5 (S2) (2014) 2454-2458.
- Ar6.** M. El Hajji, A. Hallaoui, L. Bazzi, O. Jbara, A. Benlhachemi, A. Tara, B. Bakiz “Morpho-structural properties of  $\text{CeO}_2$  and ( $\text{CeO}_2$ -CaO,  $\text{CeO}_2$ -ZnO) binary nanostructured oxides prepared by the electrodeposition method”, **International Journal of Engineering Sciences & Research Technology**, 3(9) (2014).
- Ar7.** M. El Hajji, A. Hallaoui, L. Bazzi, A. Benlhachemi, O. Jbara, A. Tara, B. Bakiz “Nanostructured ZnO, ZnO- $\text{CeO}_2$ , ZnO- $\text{Cu}_2\text{O}$  Thin Films Electrodes Prepared by Electrodeposition for Electrochemical Degradation of Dye” **International Journal of Electrochemical Science**, 9 (2014) 4297 – 4314.

### **Communications orales**

- CO. 1.** A. Hallaoui, A. Taoufyq, M. Arab, B. Bakiz, A. Benlhachemi, L. Bazzi, S. Villain, J-C. Valmalette, F. Guinneton, J-R. Gavarri, XII<sup>èmes</sup> Journées Maghrébines des Sciences des Matériaux JMSM'2015, 19-21 Novembre 2015, Fès, Maroc.
- CO. 2.** A. Hallaoui, A. Taoufyq, B. Bakiz, M. Arab, A. Benlhachemi, L. Bazzi, S. Villain,

## LISTE DES TRAVAUX SCIENTIFIQUES

J-C. Valmalette, F. Guinneton, J-R. Gavarrri, The 8th International Symposium on Inorganic Phosphate Materials (ISIPM-8) & The 4th International Symposium on Innovation in Advanced Materials for Electronics & Optics (SIAMEO-4), 13-17 Septembre 2015, Agadir, Maroc.

**CO. 3. A. Hallaoui** , A. Taoufyq, B. Bakiz, M. Arab, A. Benlhachemi , L. Bazzi , S. Villain, J-C. Valmalette, F. Guinneton, J-R. Gavarrri, Elaboration de la solution solide  $Sr_{(1-x)}Pb_xWO_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) pour applications photocatalytiques 1ère edition des journées nationales de l'eau, 22-23 Mars 2016, Agadir, Maroc.

## RÉSUMÉ & ABSTRACT

### « Evolution des propriétés luminescentes des solutions solides à base de tungstates et de molybdates »

**Résumé :** L'objectif principal de cette thèse était d'étudier les propriétés de luminescence de composés à base de tungstate  $Sr_{1-x}Pb_xWO_4$  et de molybdates  $Sr_{1-x}Pb_xMoO_4$  et de corrélérer la substitution chimique à la photoluminescence, afin de développer de nouveaux matériaux pour capteurs de rayonnement. Les deux séries cristallisent dans une structure type Scheelite. Les émissions des deux séries présentent un comportement similaire. Sous excitation UV monochromatique, les spectres émis ont été caractérisés par une forte augmentation de l'intensité émise pour une composition située dans le domaine  $0,5 < x < 0,8$ . Sous excitation polychromatique de rayons X, le maximum d'intensité est situé dans le domaine  $0,1 < x < 0,4$ . Tous les spectres émis ont été décomposés en quatre composantes émissives. Deux composantes ont été fortement liées au taux de substitution  $x$ . Dans cette étude, une forte corrélation entre substitution chimique, croissance des cristaux et présence de centres de luminescence a été établie.

**Mot clés :** Tungstate, molybdate, solution solide, DRX, MET, IRTF, Raman, MEB, EBSD, luminescence.

### « Evolution of luminescent properties of solid solutions based on tungstates and molybdates »

**Abstract :** In order to develop new materials for environmental and radiation sensors, the main objective of this thesis was to investigate the luminescence properties of compounds based on tungstate  $Sr_{1-x}Pb_xWO_4$  and molybdates  $Sr_{1-x}Pb_xMoO_4$  and correlate chemical substitution to the photoluminescence. Both series crystallize in a Scheelite-type structure. Emissions of both series exhibit similar behavior. Under monochromatic UV excitation, emitted spectra were characterized by a great increase in the emitted intensity for a composition within the range  $0.5 < x < 0.8$ . Under polychromatic X-ray excitation, the maximum intensity is within the range  $0.1 < x < 0.4$ . All spectra were decomposed into four emissive components. Two components were strongly correlated with the substitution rate  $x$ . In this study, a strong correlation between chemical substitution, growth of crystals and the presence of luminescence centers was established.

**Keywords :** Tungstate, molybdate, solid solution, XRD, TEM, FTIR, Raman, SEM, EBSD, luminescence.