

République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université Saad Dahleb Blida 1



Faculté des sciences
Département de physique

Mémoire de fin d'étude
Pour l'obtention du diplôme de Master en Physique

Option : physique des Matériaux

Thème :

Elaboration des matériaux inorganiques ABO_4 par voie solide et leur caractérisation

Présenté par :

KADEM Abdelwahab

Soutenu le 25 / 09 / 2019 devant le jury composé de :

Benhaffaf Abderrahmane	MAA	Université Blida1	Président
Ouir Souad	MCB	Université Blida1	Examinatrice
Boutahraoui Belkacem	MCB	Université Blida1	Encadreur
Rekik Brahim	MCA	Université Blida 1	Co- Encadreur

Blida -2018/2019-

Remerciements

Je remercie tout d'abord dieu de m'avoir accordé la force, la patience et le courage d'achever ce travail.

*Je tiens à remercier très particulièrement mon encadreur M' **Belkacem Boutahraoui** et mon Co-encadreur M' **Brahim Rekik** pour leur assistance, leurs orientation et observations ainsi que leur apport scientifique très précieux pour mon travail.*

*Je tiens à remercier chaleureusement monsieur **Mourad Derbal** professeur à l'université de Blida 1, directeur de laboratoire LASICOM pour m'avoir dirigé et conseillé.*

Je remercie vivement tous les membres de laboratoire LASICOM particulièrement le docteur monsieur A.Boumadienne, madame S.Ouir, madame F.Bouamra, monsieur le professeur B.Bellal.

Je remercie également les membres du jury pour leur intérêt à mon travail ainsi qu'à leurs observations et leurs questions qui seront très utiles à la mise en application de mon travail.

Avant de terminer, je tiens à remercier avec cœur, mes parents. Ils ont su me donner toutes les chances pour réussir. Je les remercie pour leurs prières, leurs encouragements sans cesse ainsi que leur soutien moral et financier.

Merci à tous

DÉDICACE

Je dédie ce modeste travail.

A mes parents.

A mes frères et mes sœurs.

Vous vous êtes dépensés pour moi sans compter.

En reconnaissance de tous les sacrifices consentis par tous et chacun pour me permettre d'atteindre cette étape de ma vie.

Avec toute ma tendresse.

A tout ma famille.

A mes cousins et cousines.

Vous avez de près ou de loin contribué à ma formation.

Affectueuse reconnaissance.

Vous avez contribué en fonction de vos moyens à affermir ma formation.

Sincère gratitude.

A tous mes camarades du groupe «physique des matériaux» de la faculté des sciences de l'université SAAD DAHLAB de BLIDA.

ABDELWAHAB

ملخص: يعد مركب موليبيدات الباريوم من أكثر المواد إثارة للاهتمام للدراسة بالنظر إلى تنوع خصائصه (فيزيائية ، كيميائية) وتطبيقاتها الواسعة. في هذا العمل ، سنقدم دراسة تستند إلى ثلاثة أنواع من التوصيف ، الأول هو توصيف حيود الأشعة السينية (XRD) ، وهي طريقة التحليل الهيكلي التي تسمح بتحديد مرحلة مركبنا وكذلك معالمات شبكة مختلفة. والثاني هو توصيف FTIR ، وكثيرا ما يستخدم هذا الأخير للعثور على أوضاع الاهتزاز من خلال مقارنة النتائج التي تم الحصول عليها بعد التحليل مع البيانات النظرية المحسوبة بدقة. والأخير هو توصيف المسح المجهر الإلكتروني وبواسطة EDX إنها دراسة مورفولوجية تتيح معرفة حجم وشكل الحبوب والتركيب الكيميائي للمركب.

Résumé : Le composé molybdate de baryum est l'un des matériaux les plus intéressants à étudier vu la diversité de ses propriétés (physiques, chimiques) et ses larges applications. Dans ce travail nous allons présenter une étude basée sur trois types de caractérisation, le premier est la caractérisation par la diffraction des rayons X (DRX), c'est méthode d'analyse structurale qui permet de déterminer la phase de notre composé ainsi que les différents paramètres de maille. La seconde est la caractérisation par FTIR, cette dernière est souvent utilisée afin de trouver les modes vibrationnels en comparant les résultats obtenus après analyse avec des données théoriques rigoureusement calculées. Le dernier est la caractérisation par la microscopie électronique à balayage MEB et par l'EDX, c'est étude morphologique qui permet de connaître la taille et la forme des grains ainsi que la constitution chimique du composé.

Abstract: The barium molybdate compound is one of the most interesting materials to study given the diversity of its properties (physical, chemical) and its wide applications. In this work we will present a study based on three types of characterization, the first is X-ray diffraction (XRD) characterization, a structural analysis method that determines the phase of our compound and the different mesh parameters. The second is FTIR characterization, the latter is often used to find vibrational modes by comparing the results obtained after analysis with rigorously calculated theoretical data. The last is characterization by SEM and EDX, it is a morphological study that allows to know the size and shape of the grains as well as the chemical composition of the compound.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE.....	8
----------------------------	---

CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES MOLYBDATES

1.1 Familles des matériaux molybdates monométalliques.....	11
<i>1.1.1 EXEMPLES DE MOLYBDATE TYPE SCHEELITE ET WOLFRAMITE.....</i>	<i>12</i>
a) Molybdate de plomb (type scheelite).....	13
b) Molybdate de zinc (type wolframite).....	14
<i>1.1.2 MOLYBDATES D'ALCALINO-TERREUX.....</i>	<i>15</i>
<i>1.1.3 MOLYBDATES DE LITHIUM ET D'ARGENT.....</i>	<i>17</i>
<i>1.1.4 MOLYBDATE DE CHROME, D'ALUMINIUM, DE FER ET DES TERRES RARES.....</i>	<i>18</i>
1.2 Les molybdates de type scheelite CaWO_4	19
1.3 Rappels sur la luminescence.....	21
1.3.1 Mécanisme de phosphorescence.....	23
<i>1.3.2 CONDITIONS A L'EXISTENCE DE LA PHOSPHORESCENCE.....</i>	<i>24</i>
1.3.3 Mécanisme de phosphorescence de $\text{BaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$	25
1.4 Conclusion.....	27

CHAPITRE 2 : TECHNIQUES D'ELABORATION ET CARACTERISATION

2.1 Outils de synthèse.....	28
<i>2.1.1 MORTIER.....</i>	<i>28</i>
<i>2.1.2 NACELLES.....</i>	<i>29</i>
<i>2.1.3 LA BALANCE.....</i>	<i>29</i>
<i>2.1.4 FOUR TUBULAIRE DE TYPE CARBOLITE.....</i>	<i>30</i>
<i>2.1.5 LE FOUR A MOUFLE DE TYPE CARBOLITE.....</i>	<i>31</i>
<i>2.1.6 L'ETUVE.....</i>	<i>32</i>
2.2 Synthèse des composés BaMoO_4 non dopé et dopé Eu.....	32

2.2.1 Synthèse par voie solide	33
2.2.2 PREPARATION DES COMPOSES.....	34
2.3 Techniques d'analyse et caractérisation	34
2.3.1 DIFFRACTION DES RAYONS X	34
2.3.1.1 Appareillage	36
2.3.1.2 Identification des phases (High Score Plus).....	37
2.3.1.3 Analyse Rietveld	38
2.3.2 SPECTROSCOPIE INFRAROUGE (IR).....	39
2.3.2.1 Principe.....	39
2.3.2.2 Appareillage	40
2.3.3 MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)	41
2.3.3.1 Principe.....	42
2.3.3.2 Appareillage	43
2.4 Conclusion.....	44

CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.1 Caractérisation structurale	45
3.1.1 FORMATION DES PHASES	45
3.1.2 ETUDE DU DOMAINE DE PHASE DE $BaMoO_4$ DOPE ET NON DOPE	45
3.1.2.1 Le composé $BaMoO_4$ non dopé.....	46
3.1.2.2 Le composé $BaMoO_4$ dopé Eu	50
3.1.2.3 Analyse Rietveld	52
3.2 Spectre d'absorption IR	59
3.3 Etudes morphologique et EDX	60
3.3.1 LA MORPHOLOGIE	60
3.3.1.1 Le composé $BaMoO_4$	60
3.3.1.2 Le composé $BaMoO_4$ dopé Eu 1 %	61
3.3.1.3 Le composé $BaMoO_4$ dopé Eu 2 %	62
3.3.1.4 Le composé $BaMoO_4$ dopé Eu 5 %	62

3.3.1.5 Le composé BaMoO ₄ dopé Eu 7.5 %	63
3.3.1.6 Le composé BaMoO ₄ dopé Eu 10 %	63
3.3.2 ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE A ENERGIE DISPERSIVE DES RAYONS X (EDX)	64
3.3.2.1 Composé BaMoO ₄	64
3.3.2.2 Composé BaMoO ₄ dopé 1 % Eu	66
3.4 Conclusion.....	67
CONCLUSION GENERALE.....	68
Bibliographie.....	69

Liste des Figures

Figure 1. 1 : Diffractogrammes DRX de poudres des molybdates $A\text{MoO}_4$ [19]	11
Figure 1. 2 : Structure cristalline des scheelites $A\text{MoO}_4$. Les polyèdres de coordination des ions de transition Mo^{6+} sont en bleu et ceux de A^{2+} sont en rouge.	13
Figure 1. 3 : Photographie d'un cristal de PbMoO_4 [23]	13
Figure 1. 4 : Courbe ATD du composé PbMoO_4	14
Figure 1. 5 : Maille primitive de ZnMoO_4	15
Figure 1. 6 : Diffractogrammes des poudres BaMoO_4 traitées thermiquement à (a) 300; (b) 350; (c) 400; (d) 450 et (e) 500 °C pendant 3 h [31].....	16
Figure 1. 7 : Spectres FTIR des molybdates d'alcalino-terreux [32]	17
Figure 1. 8 : Représentation en cellules unitaires de la structure tétragonale BaMoO_4 . La coordination locale correspondante aux agrégats polyédriques $[\text{BaO}_8]$ et tétraédriques $[\text{MoO}_4]$	20
Figure 1. 9 : Structure électronique d'un matériau semi-conducteur ou isolant contenant des défauts	21
Figure 1. 10 : Mécanisme d'excitation et de désexcitation entre des niveaux ou des bandes d'énergie.....	22
Figure 1. 11 : (a) Probabilité de présence de l'électron sur les niveaux vibrationnels et (b) transitions électroniques représentées sur les courbes de configuration.	22
Figure 1. 12 : Mécanisme de phosphorescence	23
Figure 1. 13 : Mécanisme de phosphorescence	24
Figure 1. 14 : Niveaux électroniques localisés participant à la phosphorescence.....	24
Figure 1. 15 : Spectre d'excitation à différentes concentrations de dopage avec longueur d'onde d'émission 613 nm [60].....	25
Figure 1. 16 : La dépendance de l'intensité en photoluminescence de $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MoO}_4$ ($x = 0,01 - 0,12$) phosphorescences rouges sous excitation à 464 nm [60].....	26
Figure 2. 1 : Mortier et pilon en agate.....	29
Figure 2. 2 : La balance de type Sartorius Basic.....	30
Figure 2. 3 : Four tubulaire de marque CARBOLITE.	31
Figure 2. 4 : Four a moufle de type CARBOLITE.....	31
Figure 2. 5 : Etuve de type CARBOLITE PF 60.	32

Figure 2. 6 : Profil du traitement thermique.....	34
Figure 2. 7 : Géométrie de Bragg.	36
Figure 2. 8 : Analyse de la phase et la pureté par un diffractomètre BRUKER PHASER D2.	36
Figure 2. 9 : Identification des phases par High Score Plus.....	38
Figure 2. 10 : Exemple d'un Analyse Rietveld par logiciel High Score Plus	39
Figure 2. 11 : Exemples de modes de vibration possibles	40
Figure 2. 12 : Schéma général d'un spectromètre IR à transformée de Fourier (à droite); Schéma du spectromètre que nous avons utilisé (à gauche).	41
Figure 2. 13 : Schéma simplifié de microscope électronique à balayage.....	43
Figure 2. 14 : Microscope électronique à balayage QUANTA 650.....	44
Figure 3. 1 : Diffractogrammes des rayons X des composés BaMoO ₄ pour différentes températures et durées de maintien.	47
Figure 3. 2 : Diffractogrammes des rayons X montre l'échantillon N°1	48
Figure 3. 3 : Diffractogrammes des rayons X des composés BaMoO ₄ avec séchage de BaO.	49
Figure 3. 4 : Diffractogramme rayons X de composé BaMoO ₄ pour 1025C° pendant 18 heures.	50
Figure 3. 5 : Diffractogrammes des RX d'un composé BaMoO ₄ dopé Europium, préparé à 1025C° pendant 18 heures.....	51
Figure 3. 6 : Le model schématique de [EuO ₈].	52
Figure 3. 7 : Le diagramme des RX simulé et affiné par la méthode de Rietveld.	54
Figure 3. 8 : Les paramètres ajustés après analyse Rietveld.	55
Figure 3. 9 : La structure de BaMoO ₄ extraite de l'analyse Rietveld.	55
Figure 3. 10 : les paramètres du réseau tétragonale (a, b, c) en fonction du dopage Eu ³⁺ %..	57
Figure 3. 11 : Evolution du volume BaMoO ₄ en fonction du dopage d'Eu ³⁺	58
Figure 3. 12 : Les spectres obtenus par FTIR du composé BaMoO ₄ non dopé et dopé Eu pour différentes concentrations.	59
Figure 3. 13 : Image MEB du composé BaMoO ₄	61
Figure 3. 14 : Image MEB du composé BaMoO ₄ dopé Eu 1%.....	61
Figure 3. 15 : Image MEB du composé BaMoO ₄ dopé 2% Eu.....	62
Figure 3. 16 : Image MEB du composé BaMoO ₄ dopé 5% Eu.	62
Figure 3. 17 : Image MEB du composé BaMoO ₄ dopé 7.5% Eu.	63

Figure 3. 18 : Image MEB du composé BaMoO ₄ dopé 10 % Eu.	63
Figure 3. 19 : Spectre EDX du composé BaMoO ₄ représente les compositions élémentaires en pourcentages massiques et atomiques.	65
Figure 3. 20 : Spectre EDX du composé BaMoO ₄ dopé représente les compositions élémentaires en pourcentages massiques et atomiques.	66

Liste des Tableaux

Tableau 1. 1 : Températures de formation des composés $AMoO_4$ [19]	12
Tableau 1. 2 : Données cristallographiques sur les molybdates d'alcalino-terreux	17
Tableau 1. 3 : Les polymorphes de molybdate de fer [40].....	18
Tableau 1. 4 : Données cristallographiques de quelques molybdates métalliques de formule $A_2(MoO_4)_3$	19
Tableau 2. 1 : Pesées des oxydes utilisés pour la préparation du composé $BaMoO_4$ dopé Eu.	33
Tableau 3. 1 : Les conditions expérimentales de synthèse du composé $BaMoO_4$	46
Tableau 3. 2 : Transfert de pic (112) avec différent concentration du dopage.	52
Tableau 3. 3 : les paramètres de maille $BaMoO_4$ non dopé et dopé Europium.....	56
Tableau 3. 4 : Volume de la maille $BaMoO_4$ dopé Europium.	58
Tableau 3. 5 : Les pourcentages massiques et atomiques calculés du composé $BaMoO_4$	65
Tableau 3. 6 : les pourcentages massiques et atomiques calculés du composé $Ba_{0,985}Eu_{0,010}MoO_4$	66

Introduction générale

Depuis quelques dizaines d'années un effort considérable a été porté sur la recherche de nouveaux matériaux présentant de bonnes stabilités thermique, mécanique et chimique et qui seront par la suite utilisés comme matrices hôtes pour certaines propriétés physiques. En premier lieu, l'intérêt s'est porté sur les produits issus de la chimie lourde.

En effet, Il est à noter que l'optimisation d'une opération industrielle de cristallisation doit actuellement toujours commencer par une étude en laboratoire, et se termine par des extrapolations d'échelles successives. De ce fait, c'est au moment de la cristallisation/précipitation que commence à se poser la question de la définition et de l'obtention des qualités d'usage des produits. Même si elle est suivie par d'autres opérations, il est indispensable de contrôler très finement les conditions de cristallisation pour assurer une bonne qualité du produit fini. Puisqu'il s'agit d'un produit solide, il ne suffira pas de mesurer la qualité en termes de pureté (composition chimique), mais aussi en termes de taille (et distributions de taille), de forme de grains obtenus et de porosité, de structure cristalline et de puretés (solvant ou impuretés inclus dans le réseau cristallin).

Les molybdates sont devenus en quelques années des éléments importants par l'originalité de leurs propriétés et les applications spécifiques que l'on a pu en tirer dans les techniques de pointe. Par ailleurs ces matériaux trouvent des applications diverses et intéressantes, en raison de leurs propriétés, tels que le magnétisme, la luminescence, la porosité, et la capacité d'échange ionique. Cependant les nombreuses applications éventuelles de ces composés en chimie des matériaux, dans l'inhibition de corrosion, dans les systèmes optiques non linéaires, mais aussi en imagerie médicale, biologie et en catalyse.

En fait, la synthèse par voie solide la phase de molybdate de Baryum non dopé et dopé Eu^{3+} (phosphorescence) constitue la particularité de ce travail. L'étude structurale, pour chaque composé, a été effectuée, en utilisant les techniques de

diffraction des rayons X sur poudre, la spectroscopie IR et microscopie électronique à balayage (MEB).

Ce mémoire s'articule autour de trois chapitres:

- ✓ Le premier chapitre est consacré à la synthèse bibliographique qui prend la chimie des molybdates comme objet principal, avec un aperçu historique sur les éléments à base de ligand molybdate, l'élaboration et la description des principales familles des molybdates monométalliques. Les méthodes de synthèse et de caractérisation des Molybdates monométalliques particulièrement BaMoO_4 ainsi que leurs différentes applications industrielles (phosphorescence) seront aussi présentés.
- ✓ Dans le deuxième chapitre nous allons exposer une méthode d'élaboration (par voie solide) de nos matériaux (BaMoO_4 non dopé et dopé Europium) ainsi que les différentes techniques expérimentales (DRX, FTIR et MEB).
- ✓ Le dernier chapitre est consacré à interprétation des résultats expérimentaux ainsi que les discussions relatives aux propriétés structurales, vibrationnelles et morphologiques des composés BaMoO_4 non dopé, et dopé Eu pour différentes concentrations (X= 1%, 2%, 5%, 7.5% et 10%).



CHAPITRE 1

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES MOLYBDATES



Chapitre 1 : Etude bibliographique sur les molybdates

Les molybdates présentent des structures et des caractéristiques très remarquables qui leur permettent d'être l'objet de nombreuses études. Ces composés constituent une classe de matériaux largement utilisés dans plusieurs domaines industriels et scientifiques notamment pour l'optique non linéaire, l'inhibition de corrosion et pour les applications catalytiques [1], [2], [3].

Le molybdène est un métal de transition découvert par WILLIAM CARL SHEELE et isolé en 1781 par PETER JACOB HJELM [4]. Il est notamment caractérisé par une température de fusion particulièrement élevée de l'ordre 2700 °C [5]. Ce métal a longtemps été confondu avec le plomb et ses dérivées, ce qu'explique le nom du métal qui vient de grec « molybdos » qui signifie le plomb. C'est un élément rare dont les minéraux les plus corrects sont la powellite de formule CaMoO_4 , la wulfénite de formule PbMoO_4 et la molybdénite, un sulfure de formule MoS_2 qui est son principale minéral. Dans 90% de l'espèce minérale naturelle contenant le molybdène, ce dernier est associé à l'oxygène et se trouve au centre d'octaèdres ou de tétraèdres distordus qui sont la base de la structure de la grande famille des molybdates.

Les molybdates se répartissent en deux catégories. La première est celle des molybdates simples qui sont constitués d'enchaînement de tétraèdres MoO_4^{2-} , de formule générale $\text{Mo}_n\text{O}_{3n+1}^{2-}$ avec n pouvant aller de 1 à 6 [6],[7],[8],[9],[10]; il existe cependant des groupements anioniques complexes de formule $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{-6}$ et $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{-6}$ [11],[12],[13]. La deuxième catégorie est celle des polyoxomolybdates, qui sont des assemblages relativement complexes de cations molybdène VI présents à la fois en sites octaédriques et tétraédriques.

Ces assemblages tridimensionnels complexes présentent des propriétés oxydoréductrices très particulières qui trouvent des applications dans plusieurs domaines comme la catalyse [14], [15], [16]. Nous ne nous intéresserons pas à cette dernière famille de composés et nous nous focaliserons sur les molybdates simple et plus particulièrement sur les molybdates de Baryum BaMoO_4 .

1.1 Familles des matériaux molybdates monométalliques

Les molybdates métalliques ont deux types de structures, qui dépendent de la taille des cations bivalents : type scheelite avec un rayon ionique $> 0,99 \text{ \AA}$ (Ca, Sr, Ba, Cd et Pb) et type wolframite avec un rayon ionique $< 0,77 \text{ \AA}$ (Mg, Mn, Fe, Co, Ni, et Zn) [17], [18].

Le travail de Geun-Kyu Choi et ces collaborateurs [1] a été principalement consacré à l'étude des molybdates AMoO_4 type scheelite ($A=\text{Ca}$, Sr et Ba) et wolframite ($A=\text{Mg}$, Zn et Mn) dont objectif est la détermination des propriétés micro-onde diélectriques. La powellite (scheelite) est la forme naturelle de CaMoO_4 , les molybdates AMoO_4 sont déjà bien connus ils se forment par union directe, par chauffage de l'oxyde AO ou du carbonate ACO_3 avec l'anhydride MoO_3 [19]. La figure 1.1 présente les diffractogrammes des composés AMoO_4 avec $A=\text{Ca}$, Sr, Ba, Mg, Zn et Mn obtenus à différentes températures.

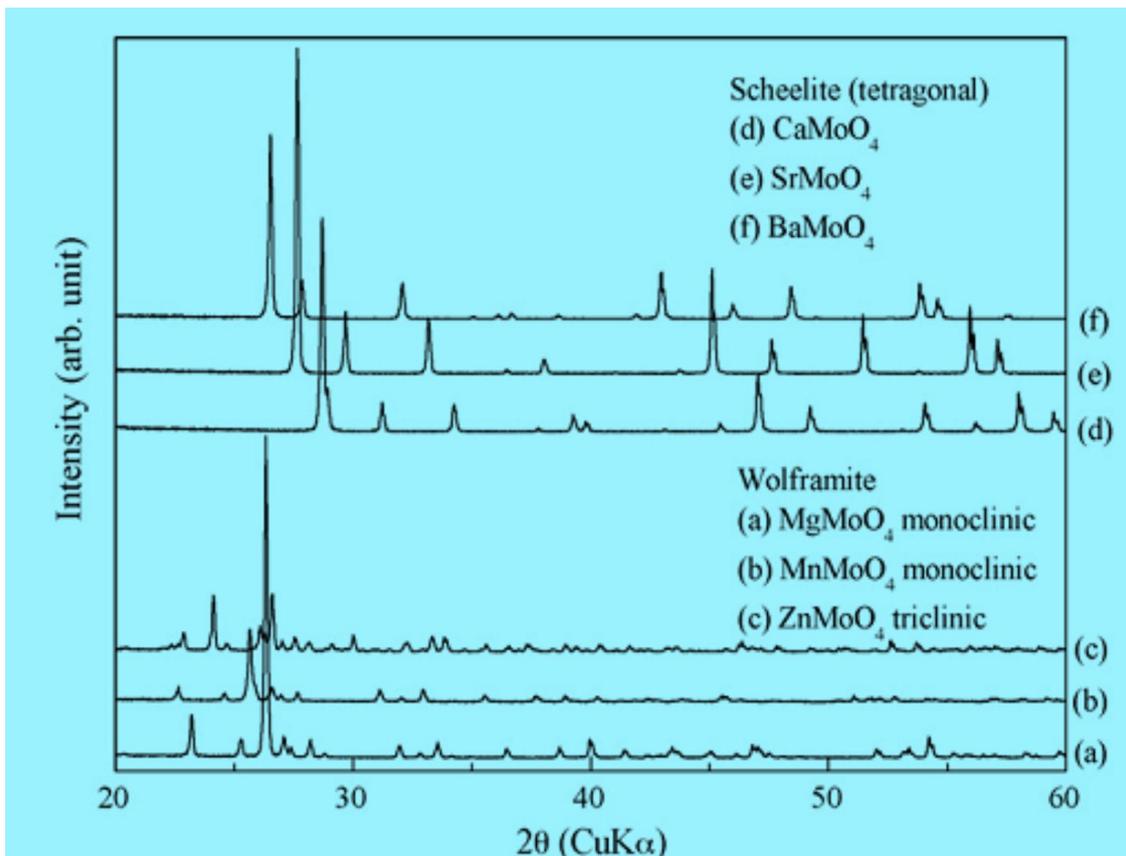


Figure 1. 1: Diffractogrammes DRX de poudres des molybdates AMoO_4 [19]

Chapitre 1 : Etude bibliographique sur les molybdates

Le tableau 1.1 montre les différentes températures de formation de ces composés :

Tableau 1. 1 : Températures de formation des composés $AMoO_4$ [19]

Composé	T ^{ure} de formation	Temps de réaction
$CaMoO_4$	1100 °C	2h
$SrMoO_4$	1050 °C	2h
$BaMoO_4$	900 °C	2h
$MgMoO_4$	900 °C	2h
$MnMoO_4$	900 °C	2h
$ZnMoO_4$	800 °C	2h

1.1.1 Exemples de molybdate type scheelite et wolframite

La structure de $AMoO_4$ change de wolframite à scheelite. La structure de wolframite est caractérisée par des sites octaédriques remplie par des cations A, contrairement à la structure scheelite. La figure 1.2 représente une maille élémentaire d'un composé $AMoO_4$ présentant une structure scheelite. Les ions Mo^{6+} occupent des sites tétraédriques réguliers, les tétraèdres étant isolés les uns des autres. Les ions A^{2+} quant à eux présentent une coordinance à 8, les premiers voisins oxygènes forment ainsi un cube distordu avec deux distances A-O distinctes [20].

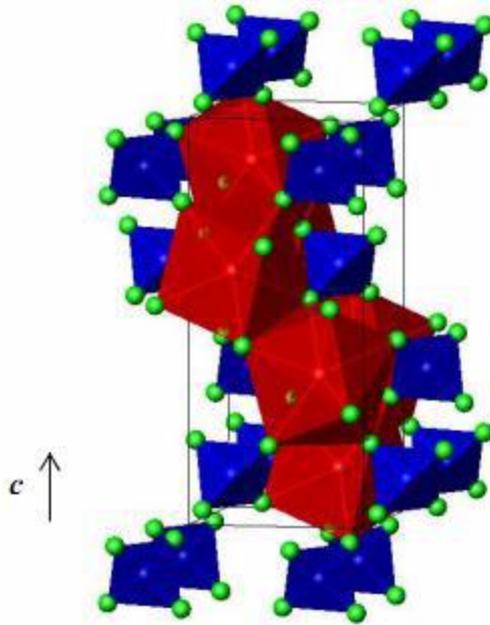


Figure 1. 2 : Structure cristalline des scheelites $AMoO_4$. Les polyèdres de coordination des ions de transition Mo^{6+} sont en bleu et ceux de A^{2+} sont en rouge.

a) Molybdate de plomb (type scheelite)

Il est l'un des matériaux largement utilisé pour les applications acousto-optiques, telles que les déflecteurs et modulateurs acousto-optiques de lumière [21], [22]. Il a une faible perte optique dans la région de 420 nm à 3900 nm et une bonne impédance mécanique d'adaptation acoustique. Récemment, il a reçu beaucoup d'attention comme un cristal scintillateur à basse température pour des applications nucléaires. La croissance et les propriétés des cristaux de molybdate de plomb ont été rapportées auparavant par de nombreux auteurs, qui montrent qu'il appartient au système monoclinique avec le groupe d'espace $I41/a$. Les cristaux de $PbMoO_4$ ont été préparés en mélangeant les oxydes PbO et MoO_3 [23].



Figure 1. 3 : Photographie d'un cristal de $PbMoO_4$ [23]

L'analyse thermique différentielle (ATD) a été employée sur la phase PbMoO_4 pour déterminer la présence de phases intermédiaires, et pour confirmer le point de fusion. La mesure a été réalisée dans l'air avec une vitesse de montée de $10^\circ \text{C}/\text{min}$. La courbe montre un seul pic endothermique à 1063°C et l'absence de toutes autres phases ceci est indiqué sur la figure 1.4 [23], donc ce composé est un composé à fusion non congruente.

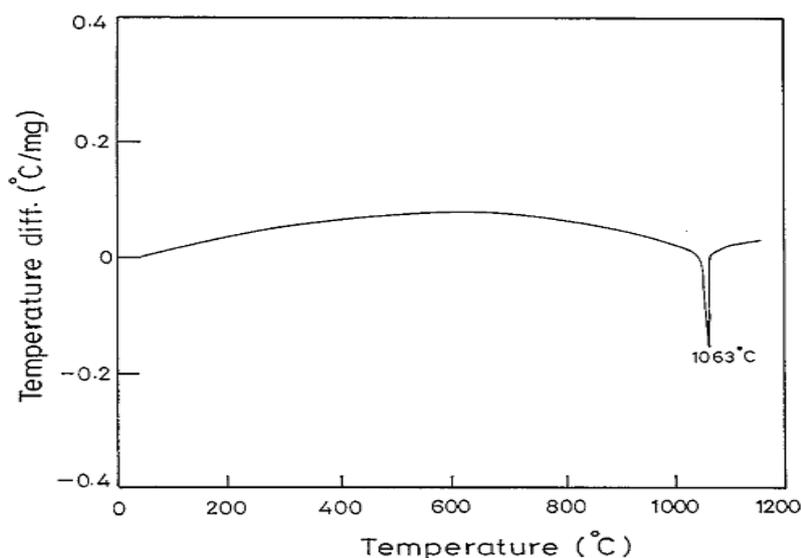


Figure 1. 4 : Courbe ATD du composé PbMoO_4

b) Molybdate de zinc (type wolframite)

Les premiers résultats encourageants démontrent l'application de ZnMoO_4 comme détecteur cryogénique. Les propriétés luminescentes ont été récemment étudiées pour les cristaux tirés par la méthode de Czochralski [25]. Il a été constaté que le molybdate de zinc appartient à la classe des phosphores auto-activés, c'est à dire qu'il montre la luminescence sans dopage supplémentaire du cristal.

Par double décomposition en milieux aqueux, on peut obtenir l'hydrate cristallisé $\text{ZnMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en suivant la précipitation des molybdates par Zn^{2+} en fonction de pH.

Le sel ZnMoO_4 est quadratique bipyramidé, il appartient au système triclinique, groupe d'espace $P1$, sa structure cristalline est présentée sur la figure I.5 [26]. Le cristal est bi-axial avec les paramètres $a = 9,625^\circ\text{A}$, $b = 6,965^\circ\text{A}$, $c = 8,373^\circ\text{A}$, $\alpha=103,280$, $\beta=96,300$, $\gamma=106,720$. La maille primitive contient six unités ZnMoO_4 . Les atomes de molybdène sont entourés de tétraèdres déformés d'atomes d'oxygène. Au total, il y a trois différents types de

Chapitre 1 : Etude bibliographique sur les molybdates

distorsions MoO_4 complexes dans ZnMoO_4 . Les atomes de zinc sont coordonnés aux atomes d'oxygène selon une géométrie octaédrique en Zn_1 et Zn_2 et pentaédrique en Zn_3 .

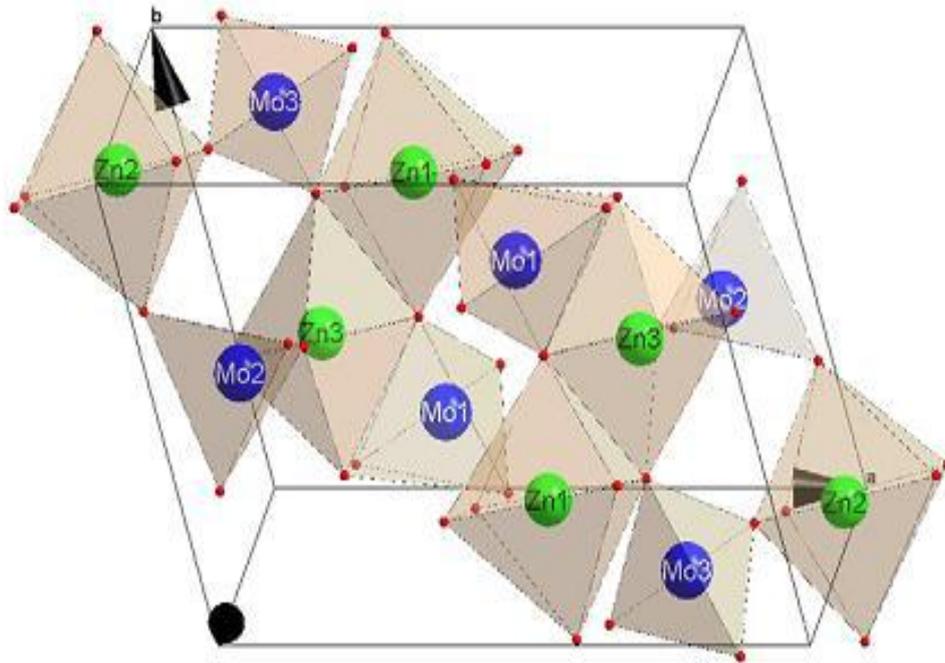


Figure 1. 5 : Maille primitive de ZnMoO_4

1.1.2 Molybdates d'alcalino-terreux

Les travaux sur les molybdates d'alcalino-terreux (Ca, Sr, Ba) ont montré un intérêt particulier dans une variété d'applications : matériaux inorganiques comme matrice hôte, matériaux de luminescence, applications micro-ondes, de la microélectronique et comme catalyseurs [27]. Ils sont isomorphes quadratiques bipyramidaux avec une structure de type scheelite, $Z=4$. Ils sont isomorphes des tungstates correspondants mais non des sulfates et des chromates. Ils ont une conductibilité électrique ionique [28], les rayons cathodiques provoquent leur luminescence.

Le BaMoO_4 est l'un des matériaux inorganique les plus importants dans différents domaines, comme la photoluminescence et les matrices hôtes dopées lanthanides pour les lasers [29]. Il est généralement préparé par des méthodes classiques, par des réactions à l'état solide de BaCO_3 et MoO_3 [30].

Les poudres de BaMoO_4 traitées thermiquement pendant 3 h sont identifiées à l'aide de DRX ce que est montré sur la figure 1.6, à 300 C° elles sont amorphes. Au-dessus de 350 C° les poudres pourraient être identifiées comme étant BaMoO_4 , et aucunes phases supplémentaires n'ont été détectées [31].

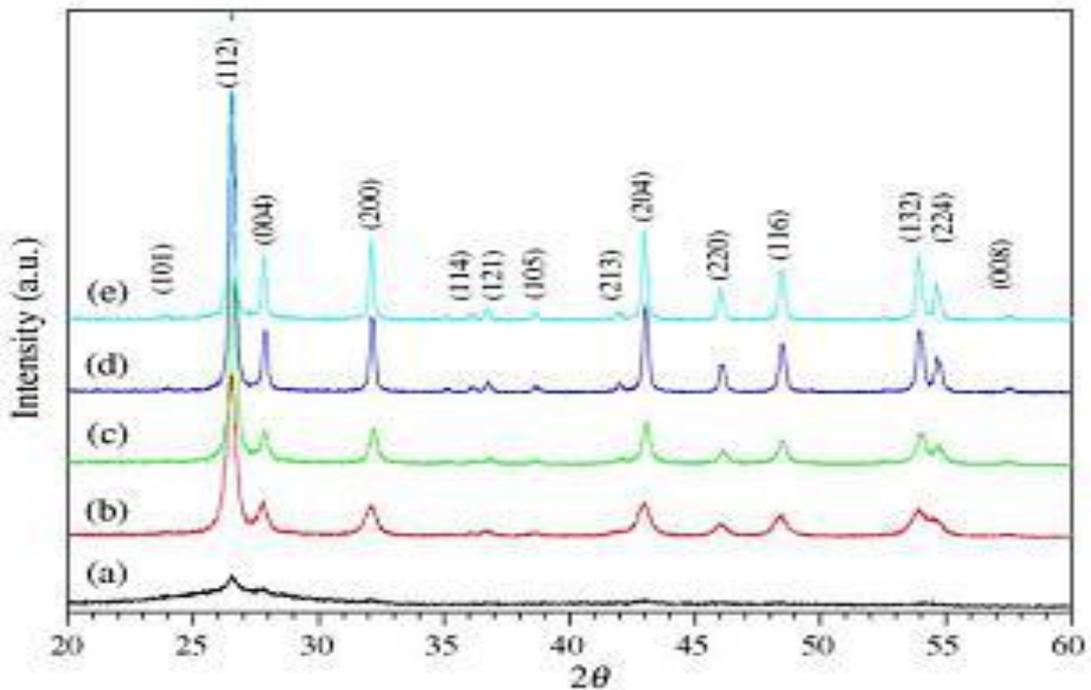


Figure 1. 6 : Diffractogrammes des poudres BaMoO₄ traitées thermiquement à (a) 300; (b) 350; (c) 400; (d) 450 et (e) 500 °C pendant 3 h [31]

Les molybdates d'alcalino-terreux ont également été analysées à l'aide de la spectroscopie FTIR. Leurs spectres sont montrés dans la figure 1.7. Ils montrent une bande à 740-950 cm⁻¹ de la vibration de la liaison Mo-O dans les tétraèdres MoO₄²⁻. La faiblesse des vibrations des liaisons Mo-O ont également été détectées à environ 425 cm⁻¹ pour CaMoO₄ et SrMoO₄ [32].

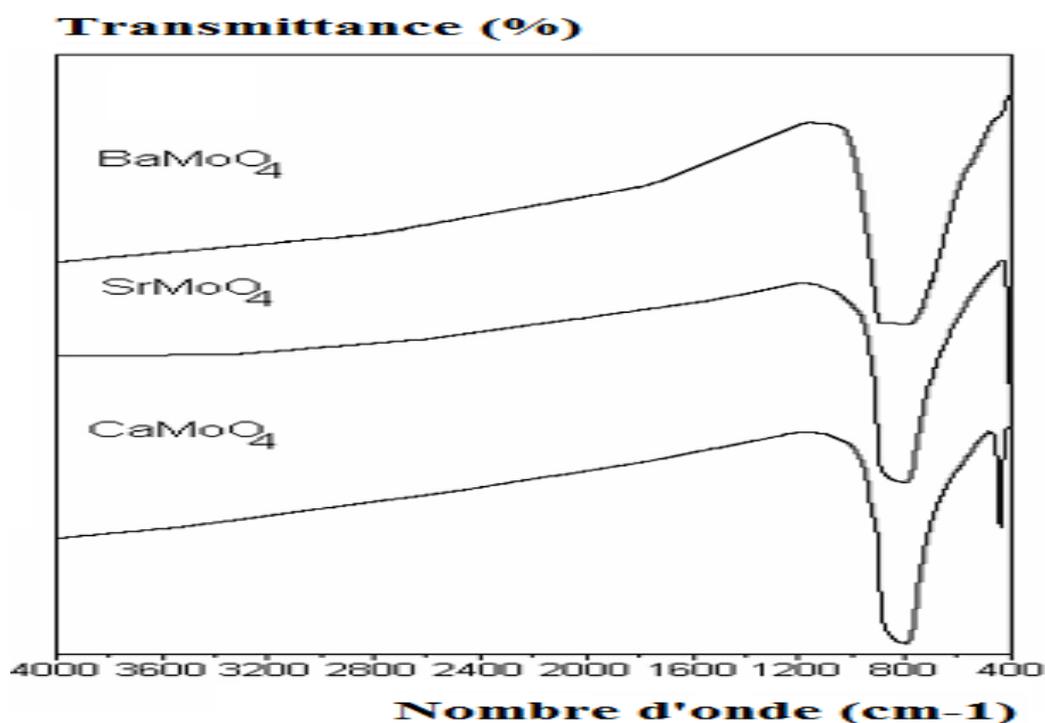


Figure 1. 7 : Spectres FTIR des molybdates d'alcalino-terreux [32]

V.D. Zhuravlev et ces collaborateurs ont réalisé une étude sur les molybdates de type scheelite (Ca, Sr et Ba) pour objectif des applications comme matériaux photo-luminophores, détecteurs de rayonnement à basse température, lasers à solide, catalyseurs, etc. [33].

Le tableau 1.2 regroupe les principaux résultats des études structurales obtenues pour les molybdates des alcalino-terreux.

Tableau 1. 2 : Données cristallographiques sur les molybdates d'alcalino-terreux

Composé	Groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β ou γ (°)	V (Å ³)	Réf.
CaMoO ₄	<i>I</i> 41/as	5,226	5,226	11,430	90	312,41	[34]
SrMoO ₄	<i>I</i> 41/as	5,394	5,394	12,020	90	349,63	[35]
BaMoO ₄	<i>I</i> 41/az	5,62	5,62	12,82	90	409,91	[36]

1.1.3 Molybdates de lithium et d'argent

Ils ont généralement la formule A₂MoO₄. Le molybdate neutre de lithium Li₂MoO₄ a d'abord été décrit hydraté, Hoermann l'indique anhydre, non hygroscopique, et de symétrie orthorombique. Il fond à 705 C° et sa solution aqueuse à 25 C° contient 44.81% de Li₂MoO₄.

Chapitre 1 : Etude bibliographique sur les molybdates

Il a la structure de la phénacite SiO_4Be_2 , de maille élémentaire rhomboédrique, avec $Z=6$ [37]. Le molybdate d'argent est un précipité blanc jaunâtre, légèrement soluble dans l'eau, la poudre de Ag_2MoO_4 est obtenu par double décomposition à $\text{pH} \geq 4,2$; pour une acidité plus forte ($\text{pH}=2$), on obtient le trimolybdate $3\text{MoO}_3 \cdot \text{Ag}_2\text{O}$. Le sel d'argent Ag_2MoO_4 est isomorphe de Na_2MoO_4 .

Les compositions et les résultats de l'analyse thermique ATD-ATG effectuées sur le molybdate d'argent montrent à 170 C° un petit pic endothermique suivi par une dérive de la ligne de base entre 240 et 510 C° puis un pic endothermique net à 580 C° sans apparition d'effet exothermique. L'analyse aux rayons X indique qu'à 240 C° le molybdate d'argent est bien cristallisé et il se décompose à une température supérieure à 580 C° [38].

1.1.4 Molybdate de chrome, d'aluminium, de fer et des terres rares

Ils ont généralement la formule $\text{A}_2(\text{MoO}_4)_3$. Ces composés sont bien connus et ils font l'objet de plusieurs études. Ils sont obtenus par plusieurs méthodes : réaction à l'état solide, la méthode de précipitation et la synthèse hydrothermale. Parmi ces composés qui a des propriétés magnétiques, électriques et catalytiques pour l'oxydation des alcools est le molybdate de chrome $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Les molybdates $\text{A}_2(\text{MoO}_4)_3$ de chrome $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$, d'aluminium $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ et de fer $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ sont isostructuraux. Ces matériaux composés d'octaèdres AO_6 et de tétraèdres MoO_4 ont la structure de tungstate de scandium $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ [39].

Le molybdate de fer est un catalyseur très important dans les réactions d'oxydation catalytique du méthanol pour la fabrication du formaldéhyde. Il reste peu étudié par rapport à d'autres métaloxides. À ce jour, trois polymorphes de molybdate de fer ont été signalés (tableau 1.3) [40].

Tableau 1. 3 : Les polymorphes de molybdate de fer [40]

La phase	Conditions d'obtention
FeMoO_4	modification haute pression
$\alpha\text{-}[\text{FeMoO}_4]$	basse température, basse pression
$\beta\text{-} \text{FeMoO}_4$	haute température, basse pression

Chapitre 1 : Etude bibliographique sur les molybdates

Pour les molybdates de terre rare (TR) $TR_2(MoO_4)_3$, ils ont été préparés par la voie classique à l'état solide. Zambonini et Levi signalent l'isomorphisme, l'identité de réseau, et la facilité de syncristallisation des molybdates neutres de La, Ce, Pr, Nd, Sm, avec les molybdates neutres alcalino-terreux. Carobbi décrit deux sels doubles $La_2 (MoO_4)_3 Na_2 MoO_4 \cdot 2H_2O$ et $La_2 (MoO_4)_3 \cdot 2Na_2 MoO_4 \cdot 3H_2O$. Barbieri a obtenu par cristallisation de solution de paramolybdate d'ammonium et de sels de terres rares des complexes qui ont la formule de paramolybdates doubles, tels : $TR(NH_4)_3 Mo_7 O_{24} \cdot nH_2O$ [41].

Tableau 1. 4 : Données cristallographiques de quelques molybdates métalliques de formule $A_2(MoO_4)_3$

composé	Groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β ou γ (°)	V (Å ³)	Réf.
α -Nd ₂ (MoO ₄) ₃	C2	27.02	11.70	11.85	105.3	3746.1	[42]
Nd ₂ Mo ₄ O ₁₅	P1	9.498	11.008	11.566	109.83	987.3	[43]
β -Gd ₂ (MoO ₄) ₃	C2	10.46	10.46	10.82	90	1177	[42]
α -Dy ₂ (MoO ₄) ₃	-	1,514	11,344	11,364	109,31	914,1	[44]
β -La ₂ Mo ₄ O ₁₅	P21/a	13.889	13.075	20.092	95.199	3634.1	[43]
α -Sm ₂ (MoO ₄) ₃	-	1,562	11,509	11,557	108,98	951,1	[44]
Sm ₂ Mo ₄ O ₁₅	P1	9.4076	10.958	11.523	109.60	970.5	[43]
α Am ₂ (MoO ₄) ₃	-	5,247	5,247	11,542	90	317.76	[44]
Fe ₂ (MoO ₄) ₃	P1211	15.693	9.235	18.218	125.21	2640.2	[45]

1.2 Les molybdates de type scheelite CaWO₄

Les molybdates (AMoO₄) et les tungstates (AWO₄) sont des substances bivalentes (ils acceptent seulement deux liaisons), qui ont relativement un grand rayon ionique $> 0,99A^\circ$, elles peuvent être liées aux cations (A=Ca, Ba, Sr, Pb) et (Eu, Cd) uniquement pour les molybdates cristallisés dans la structure dite de scheelite (scheelite = CaWO₄, Z= 4) [46], qui appartient au groupe spatial tétragonal I41/a numéro 88. La structure scheelite du molybdate de Baryum (BaMoO₄) est illustrée à la (Figure 1.8). On peut voir que dans cette structure chaque site de Mo est entouré de quatre sites O, approximativement équivalents en symétrie

tétraédrique par rapport à ce site. Par ailleurs, chaque site Ba est entouré de huit sites O qui résulte une Symétrie octaédrique.

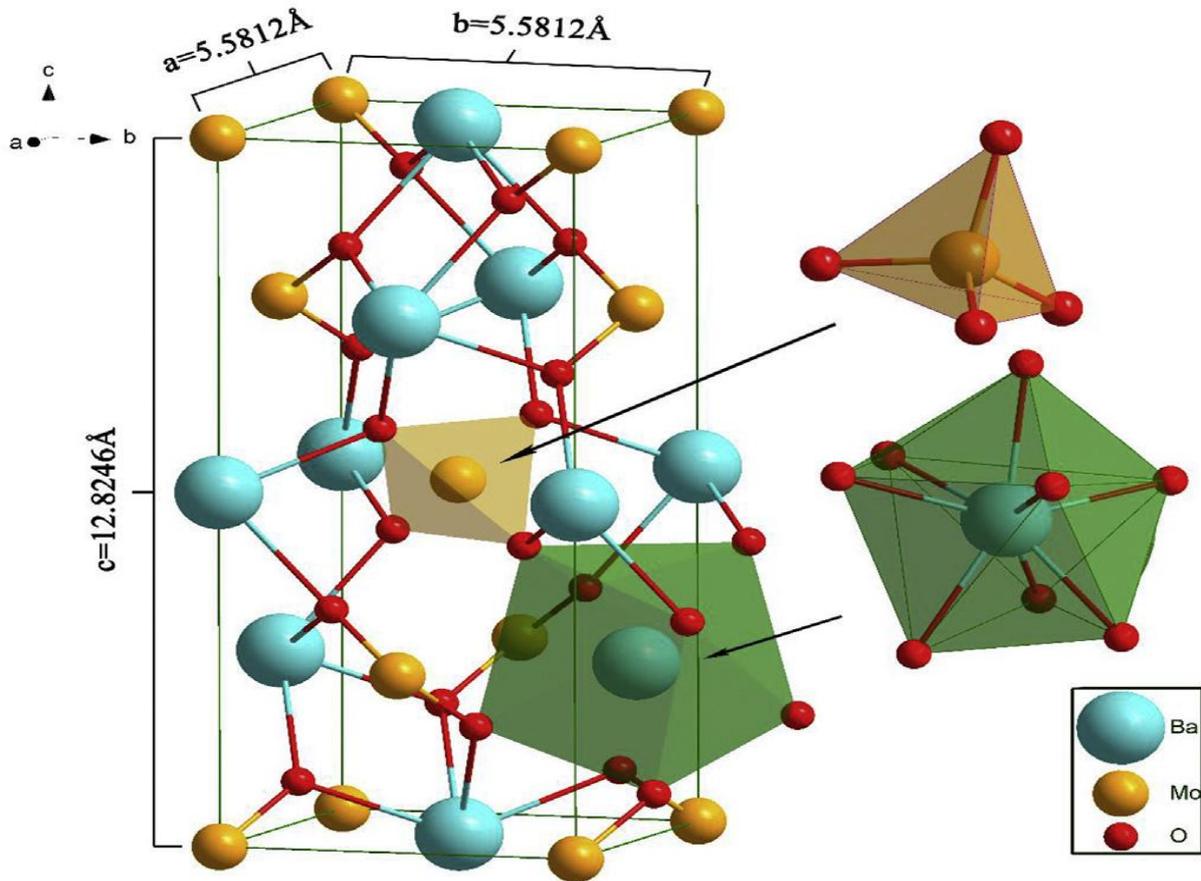


Figure 1. 8 : Représentation en cellules unitaires de la structure tétragonale BaMoO₄. La coordination locale correspondante aux agrégats polyédriques [BaO₈] et tétraédriques [MoO₄]

Les composés ayant une structure scheelite appartenant au molybdates et aux tungstates, ce sont des familles qui possèdent une luminescence attrayante et des propriétés structurales intéressantes. En raison de leurs propriétés physiques et chimiques, ils sont utilisés dans plusieurs applications technologiques. En particulier, les cristaux de type scheelite sont utilisés comme scintillateurs [47], matériaux hôtes laser [48], détecteurs cryogéniques pour la matière noire [49] ou catalyseurs hétérogènes [50]. Les alcalino-terreux des molybdates font partie de ces composés. Ils produisent une luminescence verte nécessaire pour les utilisations des dispositifs électro-optiques [51] et des études récentes ont montré que ces cristaux de molybdate ont de bonnes perspectives comme matériaux d'électrodes négatives possibles à remplacer le graphite actuellement utilisé dans les batteries Li-ion [52]. En plus de ça, des molybdates et des tungstates de scheelite sont également envisagés pour le

développement de lasers Raman sécuritaires pour les yeux [53]. La compréhension des propriétés électro-optiques et structurales de ces composés est très importante pour les applications mentionnées ci-dessus.

1.3 Rappels sur la luminescence

Les matériaux luminescents sont des semi-conducteurs ou des isolants. La bande de valence (BV) correspond généralement aux orbitales s et p des anions de la matrice (O, S, N, halogènes) et la bande de conduction (BC) aux orbitales des cations. Des niveaux d'énergie qui sont permis existent généralement dans la bande interdite (BI) du fait de l'existence de défauts ponctuels (dopants, lacunes...) ou étendus (dislocations...) dans le cristal (Figure 1.9). La séparation spatiale entre les défauts implique une localisation des orbitales, traduite sur les schémas de structure électronique par une limitation en longueur des niveaux discrets associés aux défauts.

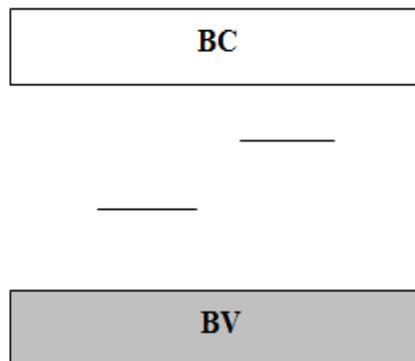


Figure 1. 9 : Structure électronique d'un matériau semi-conducteur ou isolant contenant des défauts

Le passage d'électrons d'un niveau énergétique à un autre se produit lors de l'absorption d'une énergie E_{exc} égale ou légèrement supérieure à la différence énergétique entre le niveau fondamental (g) et excité (e) (Figure 1.10). L'électron se recombine avec le trou apparu sur g en émettant une énergie $E_{ém}$. Dans le cas de transitions entre bandes, E_{exc} peut être légèrement inférieure au gap et induire une transition excitonique (électron et trou liés au sein d'une paire). Les transitions électroniques intrasites suivent les règles de Laporte et sont permises ($\Delta l = \pm 1$, $\Delta S = 0$), interdites ou partiellement autorisées du fait des mélanges d'orbitales [54].

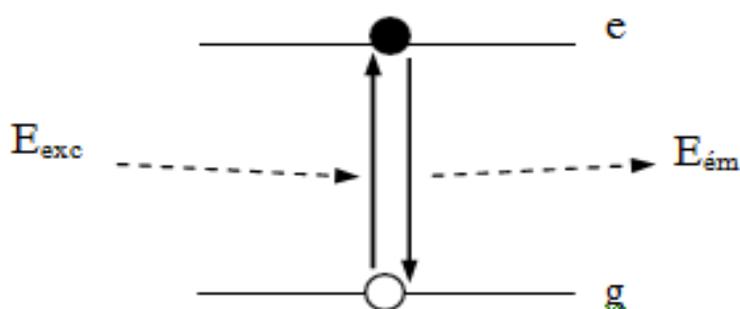


Figure 1. 10 : Mécanisme d’excitation et de désexcitation entre des niveaux ou des bandes d’énergie.

L’état excité se caractérise par des liaisons chimiques plus lâches et des distances interatomiques à l’équilibre R_0 plus grandes que dans l’état fondamental. Aussi, l’émission d’énergie est généralement précédée puis suivie de la relaxation des distances interatomiques R via les modes de vibration du réseau (phonons). L’énergie émise est ainsi inférieure ou égale à celle absorbée (décalage de Stokes). Seules les transitions f-f des lanthanides et des actinides supposent $\Delta R = R_0 - R_0 \sim 0$ du fait du caractère très interne et quasi-inerte des orbitales f.

La figure 1.11 présente les processus d’excitation et de désexcitation sur les courbes de configuration, décrivant l’énergie de liaison en fonction de R (et correspondant aux paraboles solutions de l’hamiltonien quantique de l’oscillateur harmonique. La probabilité de présence de l’électron est maximale à R_0 pour le niveau vibrationnel fondamental $v=0$, et sur la parabole pour les niveaux vibrationnels supérieurs (Figure 1.12). Les transitions entre les états g et e sont très rapides (10^{-15} s) et impliquent donc $\Delta R = 0$. Les relaxations des distances interatomiques, plus lentes (10^{-13} s), se produisent par des transitions entre les niveaux vibrationnels vers le niveau $v=0$.

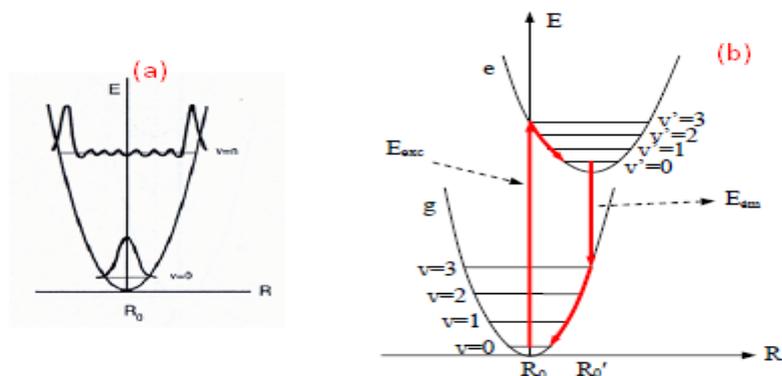


Figure 1. 11 : (a) Probabilité de présence de l’électron sur les niveaux vibrationnels et (b) transitions électroniques représentées sur les courbes de configuration.

Chapitre 1 : Etude bibliographique sur les molybdates

Dans la plupart des cas, le retour de l'état excité à l'état fondamental s'effectue par des processus non radiatifs (phonons). Cependant, il arrive que la désexcitation s'accompagne de l'émission d'un rayonnement électromagnétique.

1.3.1 Mécanisme de phosphorescence

Le mécanisme de la phosphorescence se distingue de celui de la fluorescence par l'existence d'un phénomène de piégeage des électrons et/ou trous formés lors de l'excitation du luminophore. L'énergie thermique à température ambiante permet un dépiégeage progressif des porteurs de charge piégés, et la recombinaison radiative est donc différée.

Par exemple, le mécanisme de piégeage d'un électron via la BC est représenté en figure 1.12.

Sous l'effet d'une énergie extérieure (rayonnement solaire par exemple), un centre luminescent est excité, et l'électron est délocalisé dans la BC (Figure 1.12.a). Au cours de sa migration dans la bande, l'électron peut se trouver à proximité d'un défaut déficitaire en électron, sur lequel il se désexcite non radiativement. Du fait de la distance séparant le piège du centre luminescent (ou plus exactement, de l'absence de recouvrement orbitalaire entre les deux défauts), la recombinaison directe avec le trou n'est pas possible. Par ailleurs, aucun trou n'existant dans la BV, la transition vers cette bande n'est pas possible. Cet état métastable (Figure 1.12.b) se maintient donc tant qu'une énergie suffisante n'est pas fournie à l'électron pour qu'il retourne dans la BC. Dans le cas de la phosphorescence, l'énergie thermique à température ambiante KT_{amb} est nécessaire et suffisante pour permettre le retour progressif des électrons dans la BC (Figure 1.12.c). Après avoir migré à nouveau dans la BC, l'électron peut se retrouver à proximité du centre luminescent. Il se désexcite alors non radiativement sur le niveau excité de l'activateur oxydé, puis se recombine radiativement avec le trou resté sur le niveau fondamental. Durant cette étape de retour, l'électron peut également se trouver à proximité d'un autre piège et être ainsi repiéagé.

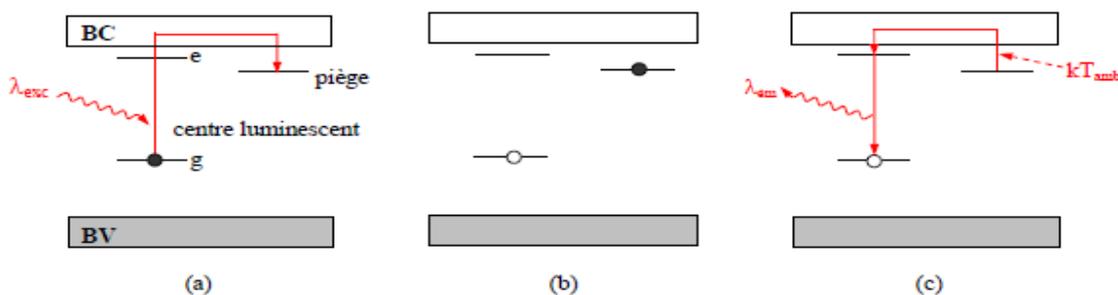


Figure 1. 12 : Mécanisme de phosphorescence

Chapitre 1 : Etude bibliographique sur les molybdates

Ce même mécanisme peut être représenté sur les courbes de configuration [55] (Figure 1.13).

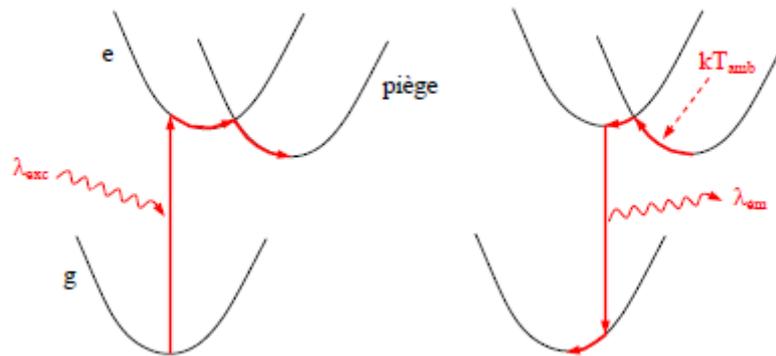


Figure 1. 13 : Mécanisme de phosphorescence

1.3.2 Conditions à l'existence de la phosphorescence

On s'aperçoit que le phénomène de phosphorescence nécessite la présence de défauts introduisant des niveaux discrets dans la BI (Figure 1.14). Même si la phosphorescence peut être théoriquement associée à un transfert de charge entre la BC et la BV, tous les matériaux phosphorescents connus contiennent tout d'abord un activateur (généralement Eu^{2+} , Ce^{3+} , Eu^{3+} ou Mn^{2+}). Un défaut supplémentaire peut éventuellement participer à l'émission quand le centre luminescent n'est pas le centre de recombinaison des charges piégées. dans le cas d'un transfert d'énergie. L'existence d'un défaut piège marque la distinction entre la fluorescence et la phosphorescence. Le piégeage peut s'effectuer sur des niveaux donneurs situés juste en-dessous de la BC (pièges à électrons), sur des niveaux accepteurs situés juste au-dessus de la BV (pièges à trous), ou bien sur les deux parallèlement si le gap est suffisamment petit (car il faut que l'électron situé sur le niveau excité de l'activateur et le trou sur le niveau fondamental puissent passer dans les bandes). L'énergie séparant le niveau piège de la bande est littéralement considérée comme la profondeur du piège, il est notée E_T . Elle correspond à l'énergie nécessaire pour libérer la charge piégée. à une énergie d'activation.

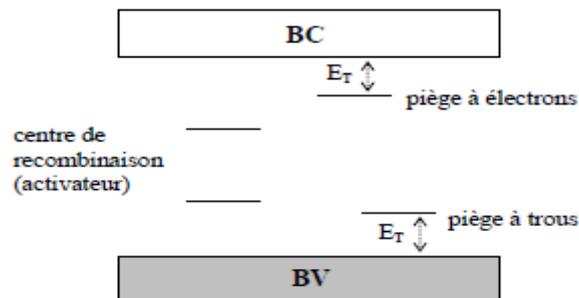


Figure 1. 14 : Niveaux électroniques localisés participant à la phosphorescence

1.3.3 Mécanisme de phosphorescence de $\text{BaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$

En particulier, le molybdate de baryum dopé de l' Eu^{3+} a été synthétisé par méthode de polymérisation complexe [56] et réaction de sel fondu [57]. Ces luminophores pourraient être excités efficacement par la lumière bleue (460 nm) et la lumière ultraviolette (390 nm), produit les spectres d'émission autour de 615 nm, révélant que le molybdate de baryum dopé à l' Eu^{3+} devrait être un candidat de phosphorescence rouge. Bien que ce qui précède utile pour réduire la consommation d'énergie, la température de recuit, qui était complètement inférieure à la température de décomposition 900 C° de carbonate de baryum [58], réduire les intensités de fluorescence de celles phosphorescences car les ions partielles Eu^{3+} sont adsorbés sur surface du cristal mais ne pas prendre les positions de réseau correspondantes dans le cristal hôte [59].

Le spectre d'excitation à la température ambiante du $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MoO}_4$ recuits à 1000C° sont illustrés à la Figure 1.15 [60]. Lorsque l'émission $\lambda_{\text{em}} = 613 \text{ nm}$, il existe une bande large et une série des pics pointus dans le spectre d'excitation. Large bande à partir de 260 à 300 nm est attribuée au transfert de charge (TC) du groupe MoO_4 dans le cristal BaMoO_4 . Alors que les pics pointus dans la gamme sur 360-500 nm sont des transitions inter configurationnelles 4f – 4f d' Eu^{3+} ions sur le site tétragonal Ba^{2+} du cristal de BaMoO_4 [61].

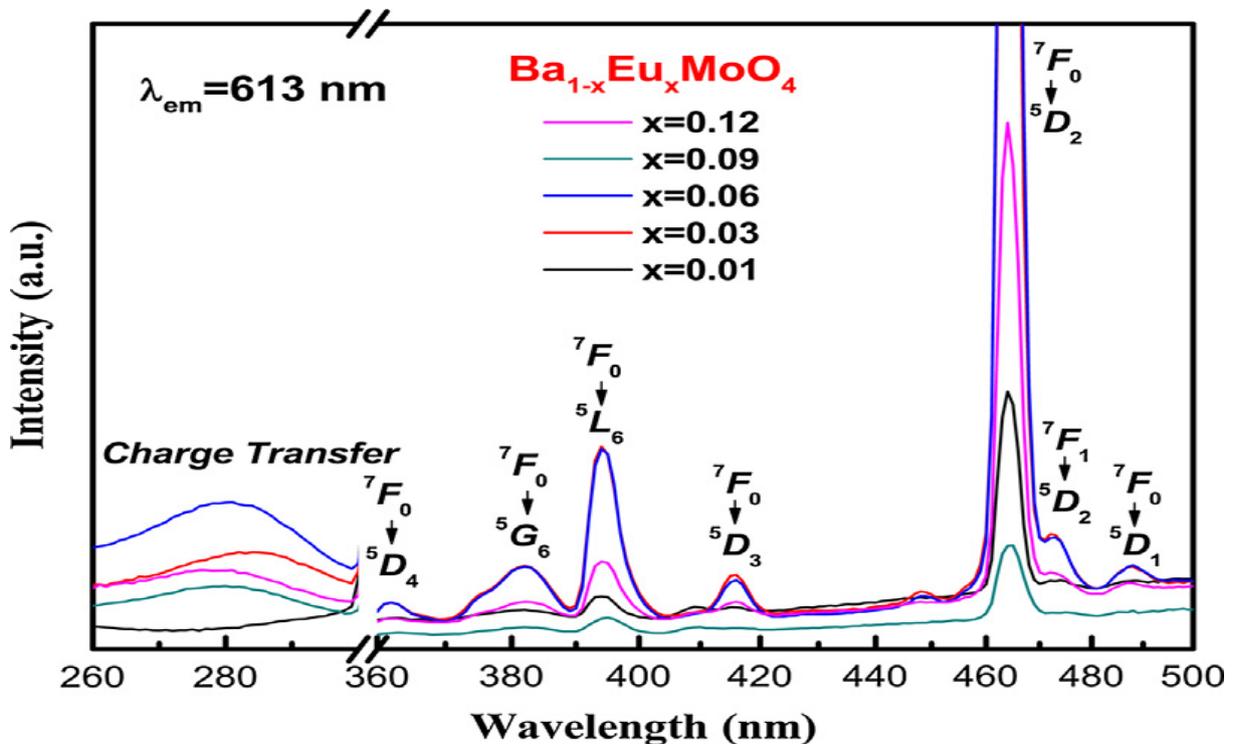


Figure 1. 15 : Spectre d'excitation à différentes concentrations de dopage avec longueur d'onde d'émission 613 nm [60]

Chapitre 1 : Etude bibliographique sur les molybdates

L'intensité d'absorption du pic $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MoO}_4$ atteindra un maximum quand $x = 0,06$. Il montre que la concentration de dopage Eu^{3+} peut affecter la transition de la bande Mo - O TC. Surtout, il y a deux pics de fortes absorptions à 394 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$) et 464 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$) dans le spectre d'excitation, dans lequel l'absorption les intensités à 464 nm est plus forte que celles à 394 nm.

L'intensité en photoluminescence de $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MoO}_4$ en fonction de la concentration ($x = 0,01-0,12$) excité sous 464 nm a été présenté sur la Figure 1.16 [60]. Les spectres d'émission des luminophores BEMO sont composés d'une série de pics pointus à l'émission caractéristique Eu^{3+} . Tel que 534, 582, 589, 613, 650 et 696 nm, qui sont attribués respectivement à ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$. Le pic d'émission principal est à 613 nm. On constate que l'intensité d'émission à 613 nm augmente généralement avec l'augmentation de concentration de l' Eu^{3+} , puis atteint un maximum pour une concentration de l' Eu^{3+} égale à $x = 0,06$, ce qui correspond bien au spectre d'excitation de la Figure 1.16.

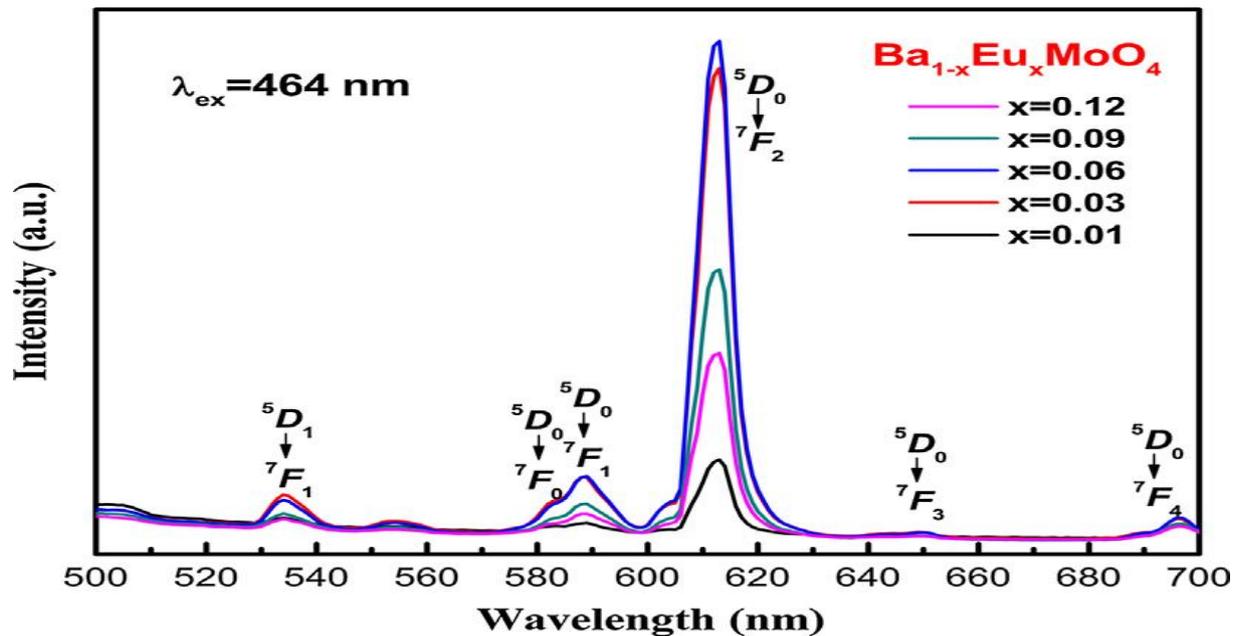


Figure 1. 16 : La dépendance de l'intensité en photoluminescence de $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MoO}_4$ ($x = 0,01- 0,12$) phosphorescences rouges sous excitation à 464 nm [60]

1.4 Conclusion

Ce chapitre fera la mise au point sur la chimie et les méthodes d'obtention des molybdates par cristallisation ou double décomposition. Leurs compositions, leurs études physicochimiques, et leurs structures seront de même étudiées.

Ces composés sont essentiellement formés par l'assemblage de petits ligands MoO_4^{2-} , et peuvent être préparés par des méthodes en solutions à basse température (chimie douce).



CHAPITRE 2

TECHNIQUE D'ELABORATION ET
CARACTERISATION



Chapitre 2 : Techniques d'élaboration et caractérisation

L'étude des molybdates de baryum s'avère d'une grande importance vue la diversité de ses applications. Nous présenterons dans ce chapitre les différentes techniques d'élaboration, d'analyse et de caractérisation utilisées dans ce travail. Nous avons synthétisé, caractérisé et analysé des composés inorganiques sous forme des poudres de substance chimique BaMoO_4 et $\text{Ba}_{(1-3/2x)}\text{Eu}_x\text{MoO}_4$. La synthèse a été réalisée par réaction à l'état solide à haute température dans des fours résistifs afin d'accélérer la réaction.

2.1 Outils de synthèse

Pour réaliser la synthèse de notre matériau, nous avons utilisé une balance de précision pour faire les pesées, un mortier en agate pour broyer les différentes poudres, des nacelles en alumine pour porter les produits mélangés, un four à moufle et un four tubulaire résistif pour faire réagir les produits et enfin une étuve à 300°C afin de sécher nos produits de base avant les pesées.

2.1.1 Mortier

Le choix du mortier, pour la préparation de la poudre est très important. En effet un mortier doit être fabriqué de bons matériaux, car l'ensemble mortier-pilon doit être assez dur pour écraser les poudres, et être cohésif, de sorte que les éléments chimiques du mortier ou du pilon n'entre pas dans le mélange avec les poudres écrasées. Donc à la fabrication des mortiers, nous choisissons des matériaux doux et non poreux qui n'absorbent pas ou n'emprisonnent pas la poudre à broyer et indécomposables. L'agate (Figure 2.1) satisfait tous ces conditions pour mélanger et broyer les réactifs.



Figure 2. 1 : Mortier et pilon en agate.

2.1.2 Nacelles

Les nacelles utilisées sont en alumine. Parfois on utilise des creusets en platine pour éviter toute attaque (contamination) par les produits de ses parois. Cependant les diffractogrammes des rayons X des poudres ont montrés que la bonne phase a été obtenue.

2.1.3 La balance

Nous avons utilisé une balance électronique de précision de type Sartorius Basic à 3 décimales (1mg) pour les pesées Figure 2.2.

Les pesées sont effectuées en tarant d'abord la balance puis en effectuant une lecture en tenant compte de tous les chiffres de la précision de la balance.



Figure 2. 2 : La balance de type Sartorius Basic.

2.1.4 Four tubulaire de type CARBOLITE

Le four utilisé est un four tubulaire résistif de marque CARBOLITE figure 2.3 est constitué de deux parties séparées :

- Un système d'alimentation et de commande de type Eurothem
- Un corps du four constitué par une zone chauffante résistive munie d'une chambre tubulaire et fermée par des bouchons en alumine pouvant faire passer un gaz pendant la synthèse.

La température maximale que le four peut atteindre est de 1500°C, le four équipé d'un régulateur de la gamme Eurotherm 3216 PID (Proportionnelle Intégrale Dérivée), avec rampe simple à la consigne et un minuteur. Le régulateur PID permet d'effectuer jusqu'à 8 programmes successifs.



Figure 2. 3 : Four tubulaire de marque CARBOLITE.

2.1.5 Le four à moufle de type CARBOLITE

Le four à moufle résistifs de type CARBOLITE a été utilisé, soit pour les synthèses soit pour faire des traitements thermiques. Qui fonctionne sous une tension à 380V, il comporte ; un affichage et une commande qui nous permettent de choisir une rampe de chauffage en C°/mn. Une température maximale de 1200C°, une capacité volumique de 23 litres, une porte ouvrante vers le haut permettant de garder la surface chauffée loin de l'opérateur, une uniformité thermique de $\pm 5C^\circ$ (dans la zone uniforme), un large choix de programmations et d'enregistrements de données sont disponibles.



Figure 2. 4 : Four a moufle de type CARBOLITE.

2.1.6 L'étuve

L'étuve utilisée est une étuve de type CARBOLITE PF 60 munie d'un régulateur Eurotherm 301 PID R38 et d'une ventilation forcée pour le contrôle de surchauffe figure 2.5. La température maximale de cette étuve est de 300 C°. La convection forcée peut être utilisée pour un chauffage rapide et une excellente uniformité au sein de son enceinte.



Figure 2. 5 : Etuve de type CARBOLITE PF 60.

2.2 Synthèse des composés BaMoO_4 non dopé et dopé Eu

Notre voie d'élaboration a été faite à partir de la réaction à l'état solide en prenant les produits (poudres) de base oxyde de baryum, oxyde de molybdène et oxyde de l'Europium (MoO_3 , BaO , Eu_2O_3) d'une pureté minimale égale à 99,5%. Nos produits ont été broyés et mixés dans un mortier en agate. Par la suite, le mélange a été soumis à une haute température dans un four résistif pour accélérer la réaction chimique, les pesées sont effectuées avec précision dans les proportions stœchiométriques.

Chapitre 2 : Techniques d'élaboration et caractérisation

Cette étape de notre travail est d'une très grande importance, elle a comme objectif de déterminer la phase des composés BaMoO_4 et $\text{Ba}_{(1-3/2x)}\text{Eu}_x\text{MoO}_4$. Les échantillons ont été soumis à un traitement thermique dans des fours résistif de type CARBOLITE en jouons sur les deux conditions température et temps. Par la suite, ils sont analysés par diffraction des rayons X (DRX) pour donner une base de données qui sera traitée par le programme (High Score Plus) afin de déterminer la phase.

2.2.1 Synthèse par voie solide

Dans cette partie, nous avons utilisé le logiciel Excel pour calculer les proportions stœchiométriques après avoir équilibré l'équation de la réaction suivante :



Et pour le dopage de nos composés dopés par Europium Eu^{3+} (élément terre rares) pour $X=1, 2, 5, 7.5, 10$ mol% nous utilisons la réaction suivante :



Après trouver les coefficients stœchiométriques, On a calculé les masses des produits de base réactifs pour une masse de $\text{Ba}_{(1-3/2x)}\text{Eu}_x\text{MoO}_4$ égale à 1,5g. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 2.1 ci-dessus :

Tableau 2. 1 : Pesées des oxydes utilisés pour la préparation du composé BaMoO_4 dopé Eu.

	$\text{Ba}_{(1-3/2x)}\text{Eu}_x\text{MoO}_4$ (1.5 g)	X= 0	X=0.01	X=0.02	X=0.05	X=0.075	X=0.1
Les masses en (g)	BaO	0.774 g	0.763 g	0.753 g	0.722 g	0.696 g	0.670 g
	MoO ₃	0.726 g	0.728 g	0.729 g	0.733 g	0.736 g	0.740 g
	Eu ₂ O ₃	0 g	0.009 g	0.018 g	0.045g	0.068 g	0.090 g

Chapitre 2 : Techniques d'élaboration et caractérisation

2.2.2 Préparation des composés

Après la pesée, les poudres sont broyées dans un mortier en agate après avoir ajouté de l'éthanol pour obtenir un mélange fin et homogène. Les produits mélangés sont ensuite placés dans une nacelle en alumine qui servira de creuset de réaction à l'état solide. Ces nacelles sont ensuite placées à l'intérieur d'un four en prenant soin de les mettre au centre de la zone chauffée. Nous utilisons souvent l'étuve pour sécher les poudres oxyde de baryum (BaO) avant les pesées puisque le caractère hygroscopique de ce composé fait apparaître l'hydratation de celui-ci sous la forme chimique $Ba(OH)_2$ donc cet élément réagit fortement avec l'atmosphère.

Nous avons fait un traitement thermique pour différentes températures et durées de paliers pour réaliser les synthèses. Tous les opérations ont été faites avec une rampe de montée et de descente en température de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ comme indiqué sur la figure 2.6 suivante :

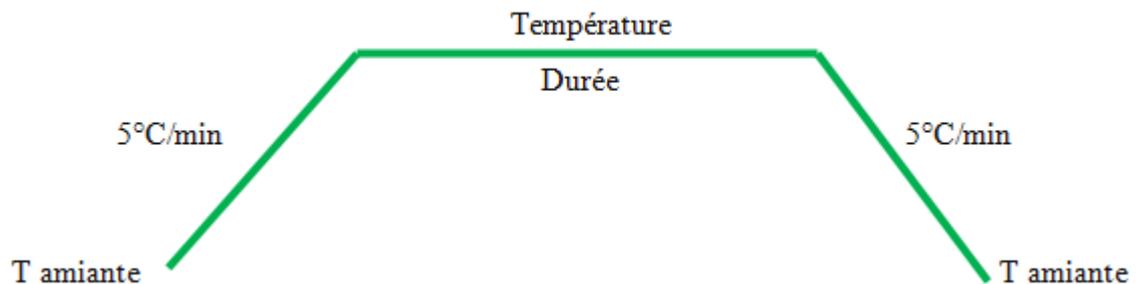


Figure 2. 6 : Profil du traitement thermique.

Les détails de traitement de chaque échantillon sont donnés dans le tableau 3.1 du chapitre 3.

2.3 Techniques d'analyse et caractérisation

2.3.1 Diffraction des Rayons X

Après avoir synthétisé de nouveaux matériaux. La technique d'analyse de choix dans notre cas est la diffraction des rayons X. Dans un premier temps, celle-ci nous permet de vérifier, dans le cas des poudres, l'état d'avancement de la réaction et la pureté de nos matériaux. L'objectif final étant la détermination structurale de nos composés.

Cette technique de base à toute étude repose sur les deux faits suivants :

Chapitre 2 : Techniques d'élaboration et caractérisation

- La structure périodique du cristal
- La nature électromagnétique des rayons X

Les méthodes de diffraction sur poudres sont aujourd'hui largement utilisées pour étudier les matériaux cristallisés. Ces méthodes permettent notamment de caractériser le matériau étudié, tant d'un point de vue qualitatif que d'un point de vue quantitatif sans nécessiter la synthèse de monocristaux.

Du point de vue qualitatif, les techniques de diffraction par des matériaux pulvérulents permettent:

- de déterminer la composition chimique de la poudre en comparant le spectre obtenu avec ceux contenus dans une base de données : International Centre of Diffraction Data (ICDD).
- de tester la cristallinité du matériau

Du point de vue quantitatif, ces méthodes permettent d'étudier:

- les paramètres de maille cristalline $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$.
- dans les cas simples les positions atomiques et le groupe d'espace, des mélanges de poudres.
- la présence d'un éventuel désordre structural
- l'évolution en température des paramètres de l'échantillon

La structure cristalline caractérise la répartition des atomes sous forme de réseau. Le réseau cristallin est constitué d'un empilement de plans parallèles et équidistants appelés plans réticulaires. La distance d qui sépare les deux plans cristallins est caractéristique de la structure du matériau. Lorsqu'un faisceau de rayon X de longueur d'onde λ atteint un matériau cristallisé, il est diffracté dans une direction propre à une famille de plans réticulaires du matériau. L'angle fait entre cette direction et la surface de l'échantillon à analyser est relié à la distance entre plans réticulaires du cristal par la loi de Bragg illustrée en figure 2.7

$$2 \cdot d \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda \quad (2.1)$$

Où

d : la distance inter-réticulaire

θ : l'angle de diffraction

n : l'ordre de diffraction pour une famille de plans parallèles.

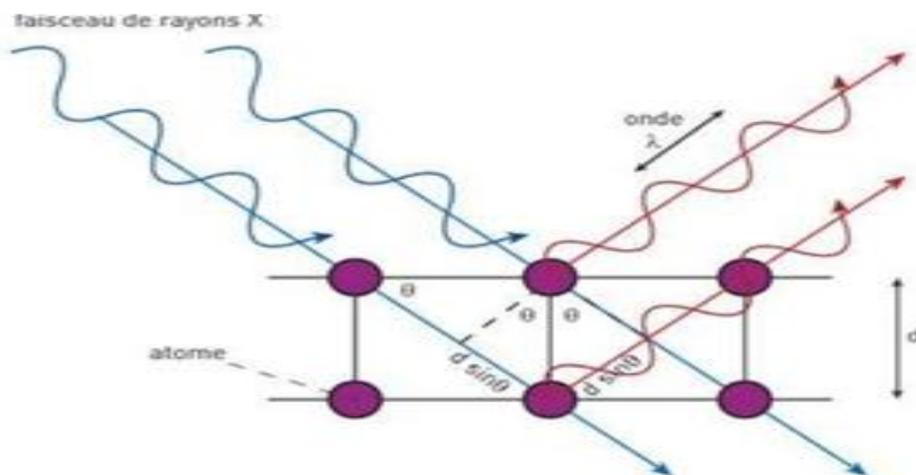


Figure 2. 7 : Géométrie de Bragg.

2.3.1.1 Appareillage

Les analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées sur un diffractomètre de rayons X type BRUKER PHASER D2 (figure 2.8). La source de rayons X est généralement une plaque de cuivre (ou chrome ou cobalt) appelée anticathode. Les rayonnements ($K\alpha$ et $K\beta$) sont produits par bombardement de l'anticathode par des électrons, eux-mêmes émis et accélérés par l'application d'une tension électrique entre la source d'électrons (filament de tungstène par exemple) et l'anticathode. Ces rayons X, avant d'atteindre l'échantillon, peuvent être traités par un monochromateur, ce qui a pour effet de ne conserver qu'une seule longueur d'onde du faisceau initial, au détriment de l'intensité du signal reçu par le détecteur. Lorsqu'ils arrivent sur l'échantillon, ils sont réfléchis et diffractés vers un détecteur. Cela permet d'obtenir un diffractogramme, qui est une fonction $I = f(2\theta)$, où I est l'intensité, et θ l'angle du faisceau incident avec l'échantillon.

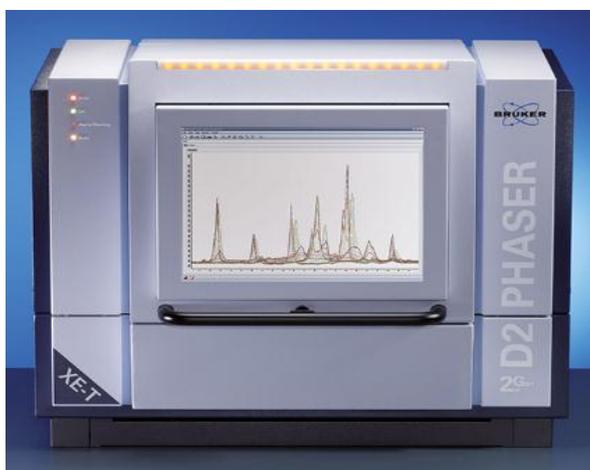


Figure 2. 8 : Analyse de la phase et la pureté par un diffractomètre BRUKER PHASER D2.

Chapitre 2 : Techniques d'élaboration et caractérisation

2.3.1.2 Identification des phases (High Score Plus)

La diffraction des poudres est la méthode de choix pour identifier qualitativement des échantillons cristallisés. Elle s'effectue en routine dans les laboratoires à l'aide de diffractomètres des rayons X. Les diffractogrammes de poudre sont caractérisés par une succession de pics plus ou moins discrets; leur position varie en fonction de l'angle de diffraction 2θ . Pour ces expériences de routine, le domaine angulaire (2θ) examiné est souvent compris entre 10° et 80° . En général, les pics aux très grands angles sont de très faible intensité et n'apportent pas d'informations supplémentaires pour l'identification des phases. La position des pics $2\theta(^\circ)$ ou d (Å) est directement liée du système cristallin et des paramètres de maille et les valeurs des intensités sont fonction de la structure (nature et mode d'empilement des atomes). Ces diagrammes de poudre constituent donc une empreinte unique, spécifique à la structure du composé étudié. Les différents matériaux cristallisés ont ainsi été répertoriés dans des bases de données maintenues par l'ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) regroupées dans les fichiers PDF (*Powder Diffraction File*) qui recensent plus de 100 000 diagrammes. Ces bases sont mises à jour chaque année et sont maintenant informatisées. Le plus souvent, ces fiches indiquent la liste des distances inter-réticulaires indexées et des renseignements tels que les paramètres de maille, le groupe spatial, l'origine du composé. L'identification des phases s'effectue très rapidement par superposition du diagramme expérimental avec celui contenu dans la base (figure 2.9). Cette opération permet de vérifier qualitativement la pureté de l'échantillon ou, dans le cas de mélange, de connaître les autres phases présentes. Cependant, il sera impossible de détecter des phases amorphes ou des impuretés à moins de 5 % environ. En cas de mélange, il peut être effectué des mesures des intensités des raies de diffraction afin de connaître quantitativement les proportions relatives de différentes phases. On procède souvent avec un étalon dont on compare les intensités avec celles des autres phases.

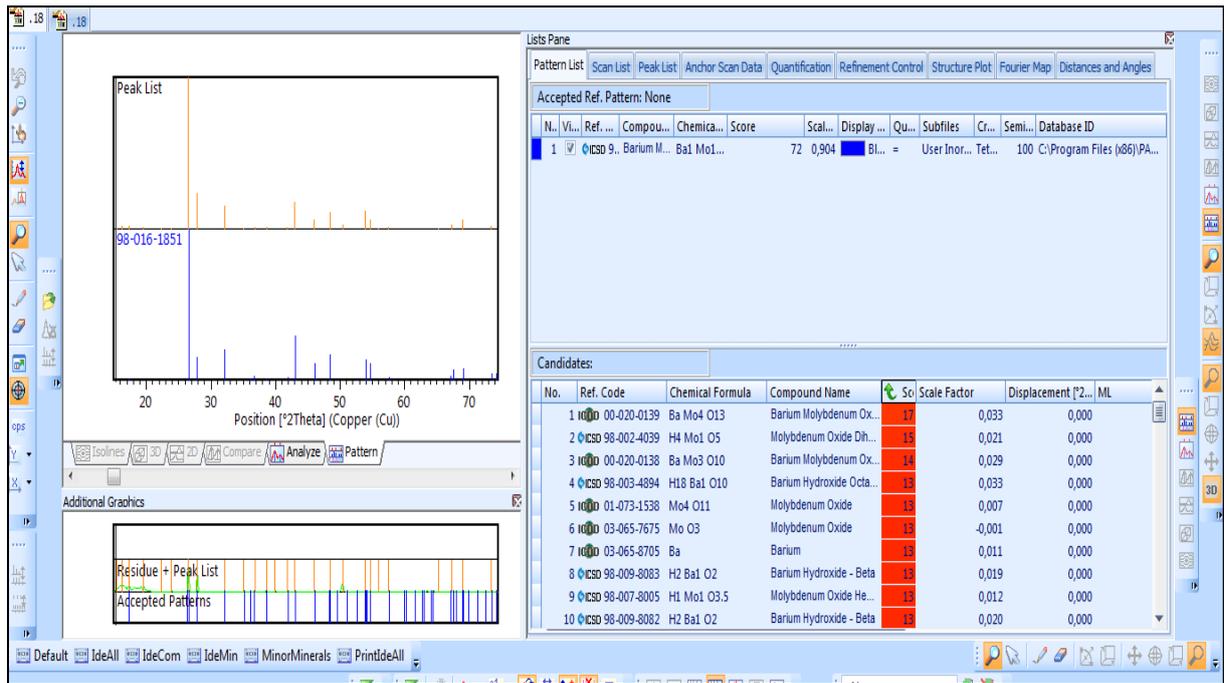


Figure 2. 9 : Identification des phases par High Score Plus

2.3.1.3 Analyse Rietveld

Lors d'un affinement sur monocristal, on minimise l'écart entre les intensités calculées et celles observées. Pour un diagramme de poudre, il sera préférable d'affiner le modèle structural par ajustement de l'ensemble du profil de diffraction car la connaissance exacte des intensités diffractées est rendue délicate en raison de la superposition des pics. Cette méthode est connue sous le nom d'analyse « Rietveld ». Les diagrammes sont considérés comme une succession de points digitalisés qui correspondent chacun à une valeur de l'intensité. L'algorithme de Rietveld permet d'ajuster par affinement par moindres carrés chacun des points du diagramme calculé à ceux du diagramme expérimental. Lors des calculs, les paramètres du diagramme (largeurs de raie, asymétrie, fonction de forme de raie, décalage de zéro, fond continu.. .) ainsi que les paramètres structuraux (paramètres de maille, coordonnées atomiques, facteurs d'agitation. . .) figure 2.10.

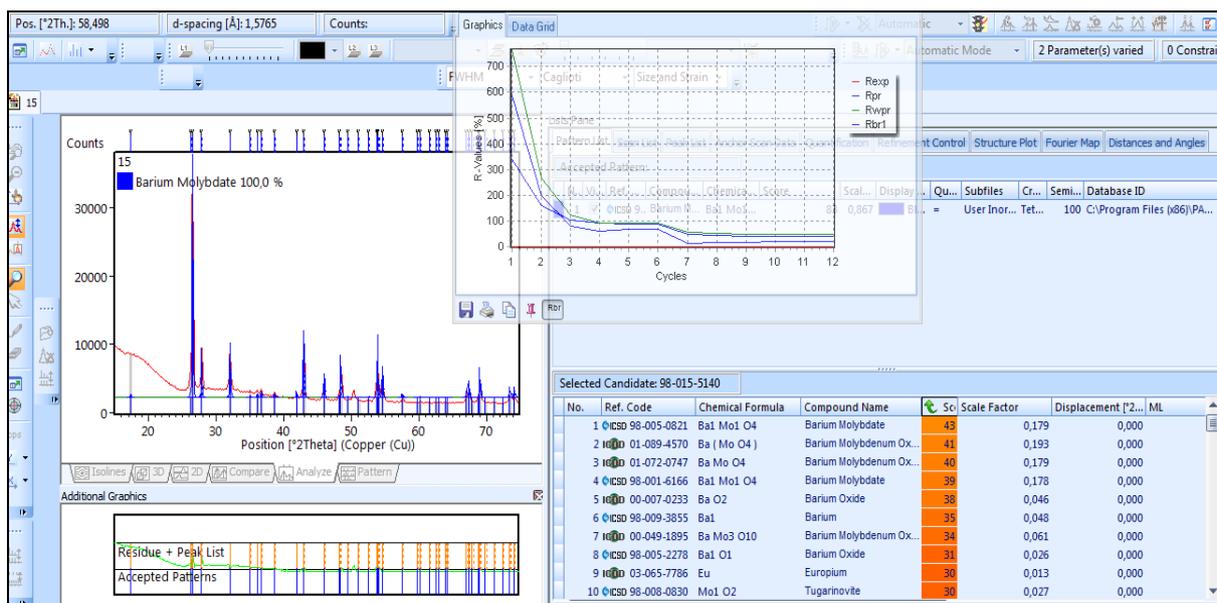


Figure 2. 10 : Exemple d'un Analyse Rietveld par logiciel High Score Plus

2.3.2 Spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge (IR) est un moyen efficace de caractériser un grand nombre de molécules organiques et inorganiques. Et c'est pour nous le meilleur moyen de caractériser les clusters que nous avons synthétisés, car chacun a une signature propre, ce qui permet de s'assurer de la nature du produit obtenu.

2.3.2.1 Principe

Les ondes infrarouges sont les ondes électromagnétiques dont la longueur d'onde est comprise entre le visible et les microondes. La spectrométrie IR est une technique basée sur l'absorption de ces ondes par les molécules organiques ou inorganiques, ce qui induit des vibrations des liaisons chimiques.

Ces vibrations peuvent être de deux types, selon l'énergie de l'onde absorbée: élongation ou rotation. Les premières consistent en un mouvement le long de la liaison chimique, de telle manière que la distance interatomique varie. Les secondes font intervenir une modification de l'angle entre deux liaisons chimiques partageant un atome (Figure 2.11).

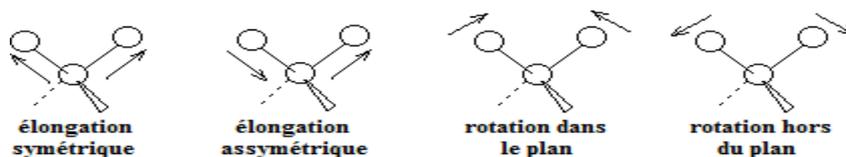


Figure 2. 11 : Exemples de modes de vibration possibles

La fenêtre spectrale où les ondes IR sont généralement utilisées est comprise entre 4000 et 400 cm^{-1} . On peut aussi s'intéresser parfois au proche IR (14 290-4000 cm^{-1}) ou à l'IR lointain (700-200 cm^{-1}). Des tables existent qui associent les différents groupements chimiques et types de liaisons aux valeurs des absorptions correspondantes.

La position des bandes observées sur les spectres IR entre 4000 et 400 cm^{-1} est donnée en nombre d'onde (cm^{-1}), qui est proportionnel à l'énergie de vibration. Ainsi, les vibrations d'élongation sont observées pour des grandes valeurs de nombre d'onde, et inversement, les vibrations de rotation sont observées pour des plus faibles valeurs.

2.3.2.2 Appareillage

Les spectromètres modernes utilisent une source émettant toute la gamme de longueurs d'ondes de l'IR dans un même faisceau. Le dispositif est décrit sur le schéma de droite de la figure 2.12. Le faisceau émis par la source est divisé en deux par une lame séparatrice. Chaque portion du faisceau est renvoyée par un miroir. L'un des miroirs est fixe, mais le second est amovible. Cet ensemble (miroirs + lame séparatrice) forme l'interféromètre.

Le fait de modifier la position du miroir amovible induit une différence de marche entre les deux faisceaux séparés, ce qui a pour conséquence de former des interférogrammes. Ceux-ci sont ensuite convertis, par transformée de Fourier, en ce qui correspond à un point du spectre IR. Le spectre complet est obtenu en modifiant la position du miroir amovible de manière à balayer toute la gamme souhaitée.

Nous avons utilisé un spectromètre Nicolet is10 produit par Thermo scientific, qui fonctionne de cette manière. Le schéma de l'instrumentation est donné en Figure 2.12 (à gauche). Les mesures ont été réalisées en transmission, c'est-à-dire que le faisceau passe à travers l'échantillon.

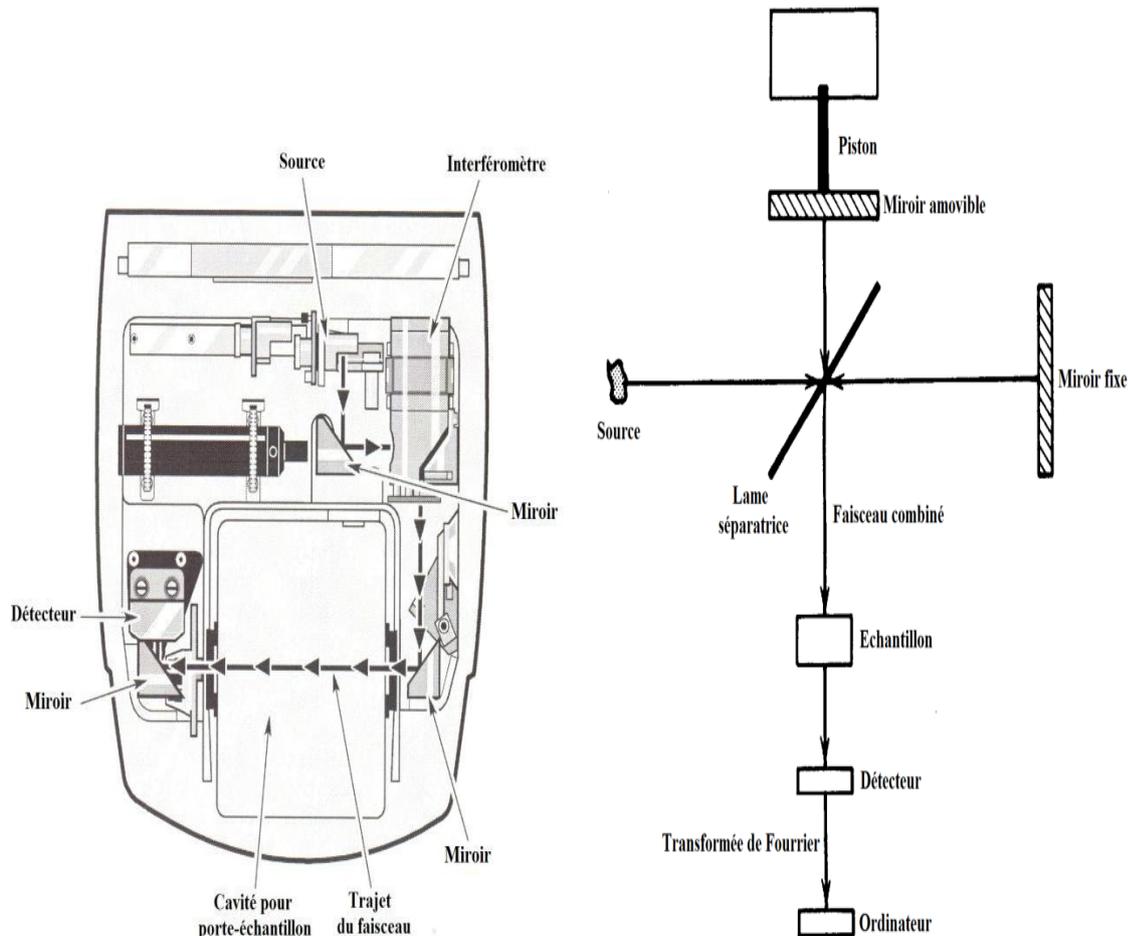


Figure 2. 12 : Schéma général d'un spectromètre IR à transformée de Fourier (à droite); Schéma du spectromètre que nous avons utilisé (à gauche).

2.3.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les techniques de microscopie électronique sont relativement récentes, et se basent sur l'utilisation d'électrons comme onde, plutôt que les photons. En effet, la longueur d'onde de la lumière visible (entre 400 et 750 nm environ) ne permet qu'une résolution de l'ordre de 0,2 μm , tandis que les électrons accélérés utilisés en microscopie électronique ont une longueur d'onde beaucoup plus faible (de l'ordre du pm), ce qui permet une résolution à l'échelle atomique. Ce sont des méthodes qui nécessitent un équipement très coûteux, mais qui permettent de sonder la matière à très petite échelle. On distingue plusieurs types de microscopies électroniques, mais nous en avons utilisé qu'une seule dans nos travaux qui le microscope électronique à balayage (MEB). Cette technique est un outil qui permet de sonder la morphologie de surface (la taille et la forme des grains) et la composition chimique d'un échantillon sur une surface assez large. Le grossissement peut être réglé entre 10 et 500 000

Chapitre 2 : Techniques d'élaboration et caractérisation

environ, ce qui permet une résolution de l'ordre du nanomètre (de 5 à 500 nm). L'épaisseur sondée peut aller de 1-10 nm à 100 nm, selon le type d'électrons détectés, comme nous le verrons dans le paragraphe suivant.

2.3.3.1 Principe

L'échantillon est placé dans l'enceinte du microscope, sous vide poussé (environ 10^{-7} mbar). Ensuite, un faisceau d'électrons accélérés est envoyé sur cet échantillon. Plusieurs phénomènes interviennent lors de l'interaction électron-matière. Ainsi, on distingue les électrons transmis, les électrons rétrodiffusés, les électrons secondaires, et les électrons Auger. Le balayage de l'échantillon par le faisceau d'électrons primaires est suivi en direct par ordinateur (balayage synchronisé). Les électrons utilisés sont donc exclusivement ceux qui sont "renvoyés" par l'échantillon. Plusieurs modes d'observation sont possibles, selon les informations qui nous intéressent, et selon l'énergie des électrons détectés. La profondeur de détection et la résolution spatiale dépendent de l'énergie du rayonnement.

Le mode SEI se base sur un détecteur à électrons secondaires. Ces électrons proviennent des couches externes des atomes (bandes de conduction), et sont relativement de faible énergie. Cela permet d'observer des images avec une haute résolution (allant jusqu'à 5 nm).

Les électrons rétrodiffusés, provenant de la diffusion élastique des électrons primaires, sont captés par un second détecteur. Leur énergie est du même ordre que celle des électrons primaires. Leur détection ne permet pas d'observer une bonne résolution que dans le cas précédent, mais elle permet d'obtenir des images contrastées en fonction du numéro atomique Z des éléments sondés. En effet, les atomes plus lourds rétrodiffusent plus d'électrons que les atomes plus légers, c'est pourquoi l'intensité du signal détecté est plus importante. Concrètement, les éléments plus lourds apparaissent plus clairs sur l'image que les éléments légers.

Le mode LEI quant à lui, basé sur la détection des deux types d'électrons (secondaires et rétrodiffusés), permet d'observer une bonne caractérisation topologique de l'échantillon. Il est également possible de se servir d'autres rayonnements issus de l'échantillon sous l'action du faisceau électronique pour accéder à plus d'informations. En effet, de même que pour la spectrométrie de fluorescence X, l'énergie des électrons accélérés dans le microscope est suffisante pour ioniser partiellement les atomes de l'échantillon. Il en résulte une émission de rayonnements X, entre autres, dont la longueur d'onde (et donc l'énergie) est caractéristique de sondé. C'est la spectroscopie d'énergie dispersive de rayons X (EDX). Le résultat est donné

Chapitre 2 : Techniques d'élaboration et caractérisation

sous forme de spectre, dont l'aire des différents signaux permet de remonter à la quantité des éléments constitutifs de l'échantillon. La raie (en général K ou L) dépend de la couche électronique excitée (K, L, etc.), donc de l'énergie du faisceau incident. Plus le faisceau est énergétique, plus il sera capable d'atteindre des électrons de couches internes.

La distance de travail (distance entre l'échantillon et la lentille objectif) est un facteur important dans la qualité des observations: si elle est courte, on a une meilleure résolution, si elle est grande, on perd en résolution, mais on sonde plus en profondeur dans l'échantillon.

2.3.3.2 Appareillage

L'échantillon est introduit dans l'enceinte du microscope, après un éventuel dépôt de carbone (pour une meilleure conduction des électrons dans l'échantillon). Le microscope en lui-même est constitué d'une source d'électrons, d'un système optique pour condenser et focaliser le faisceau, d'une cavité pour l'échantillon, de détecteurs, et d'un système de visualisation sur ordinateur (figure 2.13).

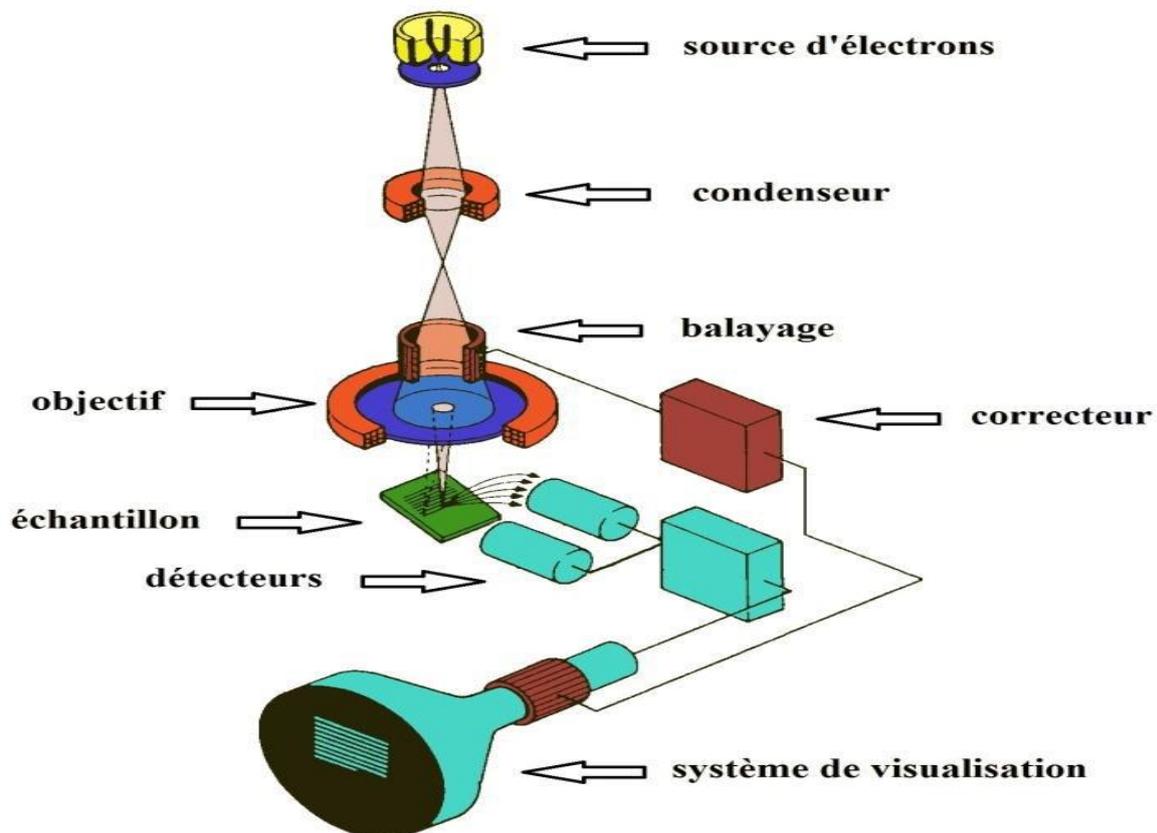


Figure 2. 13 : Schéma simplifié de microscope électronique à balayage

La source d'électrons est en général un fil, un cristal de tungstène ou un cristal de borure de lanthane (LaB_6). Le système optique qui traite le faisceau avant son arrivée sur

Chapitre 2 : Techniques d'élaboration et caractérisation

l'échantillon est constitué de plusieurs lentilles électromagnétiques ou électrostatiques (condenseurs, diaphragmes, bobines, etc...). Le porte-échantillon, souvent en platine, est mobile dans le plan, et peut être incliné pour changer l'angle d'incidence du faisceau.

Le microscope avec lequel nous avons travaillé est un QUANTA 650. Les électrons sont accélérés par une tension de 20 KV. La distance de travail est de 8 mm à 12 mm. Les spectres d'analyse chimique ont été obtenus avec une sonde EDX (figure 2.14).



Figure 2. 14 : Microscope électronique à balayage QUANTA 650

2.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons réalisé une série de synthèses pour différentes conditions d'élaboration. Une analyse approfondie par diffraction des rayons X de ces structures cristallines a été présentée. Une étude complémentaire par observation MEB, analyse EDX et spectrométrie FTIR a été menée pour consolider nos résultats.



CHAPITRE 3

RESULTATS ET DISCUSSIONS



Chapitre 3 : Résultats et discussions

Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats expérimentaux obtenus et les discussions de ces résultats pour les deux composés molybdate de baryum non dopé et dopé Europium (Eu^{3+}), pour différentes concentrations ($X= 0.01, 0.02, 0.05, 0.075$ et 0.1). Les résultats d'analyse par diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage (morphologie et EDX) et spectroscopie Infrarouge seront détaillés dans les paragraphes suivants. Les composés sont étudiés et synthétisés par réaction à l'état solide (voie sèche).

3.1 Caractérisation structurale

3.1.1 Formation des phases

La caractérisation des échantillons élaborés se fait par l'identification des phases pour laquelle deux méthodes sont possible, la comparaison avec les fiches JCPDS, ou par l'utilisation du programme High Score Plus. Ce programme permet de calculer les positions atomiques, les paramètres de maille et le groupe d'espace du composé.

Les paramètres cristallins ont été calculés à partir des diffractogrammes de rayons X, en utilisant le programme d'analyse Rietveld, ce dernier permet par affinement par la technique moindres carrés chacun des points du diagramme calculé à ceux du diagramme expérimental.

Ce programme permet d'affiner les diffractogrammes expérimentaux, et les modéliser dans une base des données, afin d'afficher les nouveaux paramètres structuraux correspondants à nos matériaux.

3.1.2 Etude du domaine de phase de BaMoO_4 dopé et non dopé

Afin d'obtenir le composé recherché, c'est-à-dire à l'état monophasé, plusieurs traitements thermiques sont nécessaires. Ces traitements consistent à garder les poudres soumettent successivement et progressivement aux différentes températures sous air. Entre chaque étape la poudre été broyée dans le but d'obtenir une meilleure homogénéisation du mélange.

Chapitre 3 : Résultats et discussions

3.1.2.1 Le composé BaMoO_4 non dopé

La synthèse de BaMoO_4 a été réalisée sous différentes conditions expérimentales données sur le tableau 3.1 (température et temps de maintien). Afin de préparer la phase de BaMoO_4 , on a suivi la procédure et le mode opératoire présenté au paragraphe 2.2.2 du chapitre 2, alors que l'évolution de la phase a été contrôlée par la diffraction des rayons X.

Tableau 3. 1 : Les conditions expérimentales de synthèse du composé BaMoO_4 .

Les échantillons	Température	Durée	Séchage (BaO)
N° 1	850C°	10 h	non
N° 2	1000C°	10 h	non
N° 3	1000C°	20 h	non
N° 4	1000C°	20 h	Pendant 5 jours à 300C°
N° 5	1025C°	20 h	Pendant 5 jours à 300C°
N° 6	1025C°	18 h	Pendant 5 jours à 300C°

Pour chercher la nature des phases au cours du chaque traitement thermique, il faut enregistrer leurs diagrammes de diffraction des rayons X.

Nous avons présenté plusieurs figures, les diagrammes indexés de diffraction des rayons X sur la poudre du composé BaMoO_4 non dopé, sur la base de ce dernier, plusieurs échantillons ont été réalisés par la réaction à l'état solide, lesquels sont soumis à des différentes températures et temps.

Les diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) des échantillons élaborés (1, 2, 3) sont regroupés dans la figure .3.1.

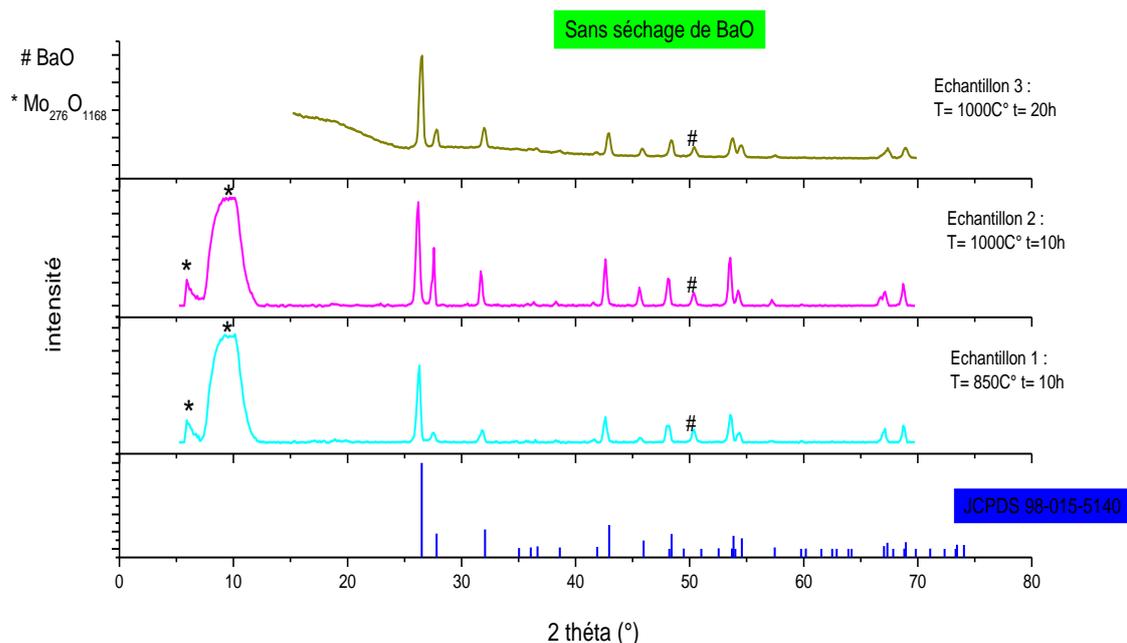


Figure 3. 1 : Diffractogrammes des rayons X des composés BaMoO_4 pour différentes températures et durées de maintien.

Sur les diffractogrammes de figure 3.1, on remarque que :

Pour tous les échantillons, l'identification des phases par le logiciel High Score Plus, indique la présence de la phase molybdate de baryum selon la fiche JCPDS 98 -015-5140. Le premier échantillon (Echantillon N °1): les rampes de monte et de descente sont de $5\text{C}^\circ/\text{min}$, avec le palier de 10 heures à 850C° , les pics du diffractogramme appartient à la phase BaMoO_4 de type scheelite, avec l'apparition de deux phases supplémentaires comme nous le remarquons sur la figure 3.1, la première phase présente 3 pics sur cette figure ($2\theta = 6.141^\circ$, 8.055° et 10.448°), il s'agit de la phase $\text{Mo}_{276}\text{O}_{1168}$ d'un système monoclinique et la seconde contient un pic bien prononcé sur cette figure il s'agit de la phase BaO d'un système hexagonale. Comme le montre la figure 3.2.

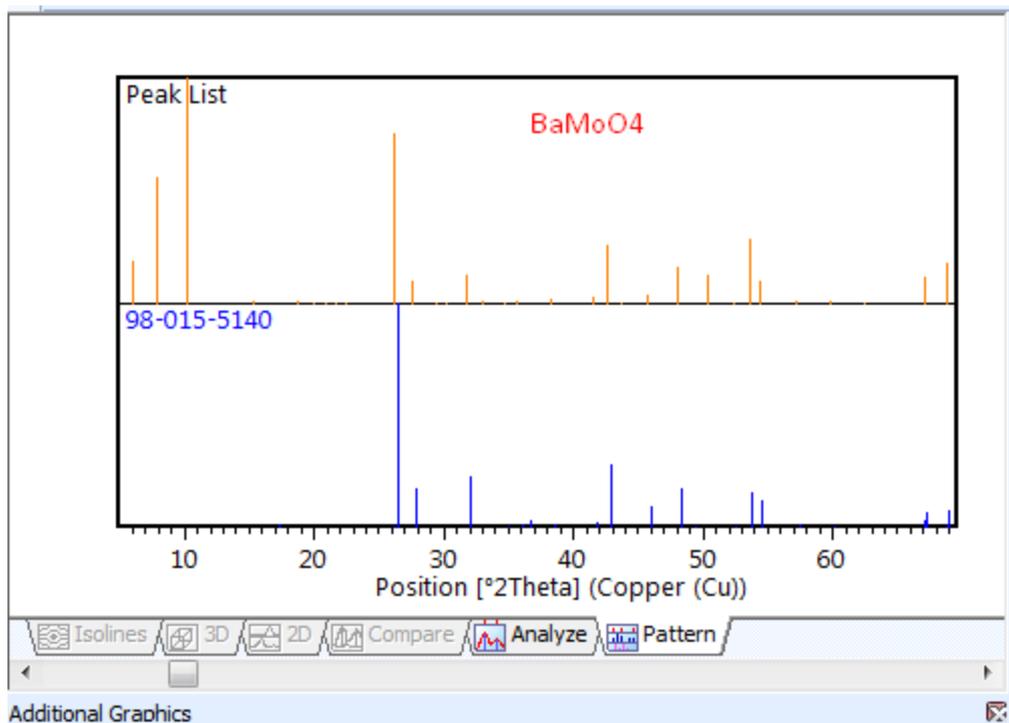


Figure 3. 2 : Diffractogrammes des rayons X montre l'échantillon N°1

A partir de 1000C° et pour une durée de maintien de 10 heures, on remarque une augmentation de l'intensité des pics de BaMoO₄ comme nous voyons dans l'échantillon N°2. Dans le troisième (échantillon N° 3) qui correspond à une durée du maintien de 20 heures, on voit clairement l'absence totale des trois premiers pics ($2\theta = 6.141^\circ$, 8.055° et 10.448°), cela nous a confirmé l'obtention de la phase de notre composé malgré la présence persistante du pic à la position ($2\theta = 50,5$).

Pour améliorer la pureté de notre composé (molybdate de baryum), nous sommes tournés vers le séchage d'oxyde de baryum (BaO) au moyen de l'étuve à la température de 300 C° pendant 5 jours. Ce traitement nous permet de produire la figure 3.3 suivante :

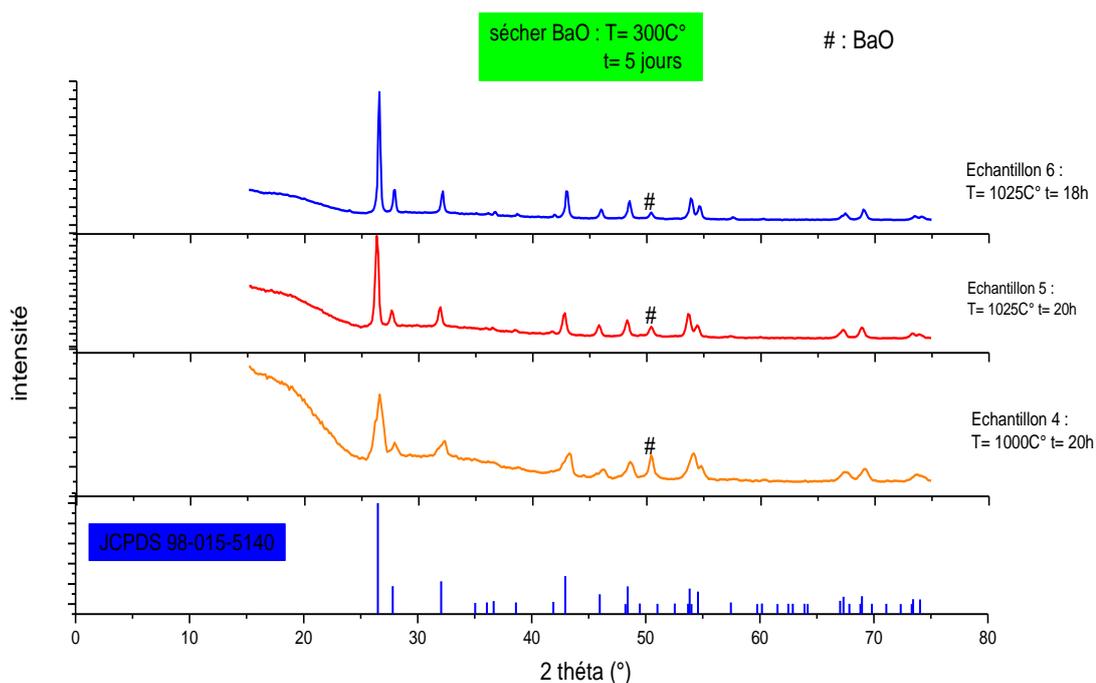


Figure 3. 3 : Diffractogrammes des rayons X des composés $BaMoO_4$ avec séchage de BaO.

Nous avons utilisé la procédure du séchage pour les trois derniers échantillons figure 3.1, le quatrième échantillon a été étudié dans les mêmes conditions que le troisième. Nous avons remarqué que pour chaque diffractogramme des échantillons N°4, N°5 et N°6, l'intensité du pic ($2\theta = 50.5^\circ$) de l'oxyde de baryum diminue mais on n'a pas pu l'éliminer totalement. Cela peut être interprété par les conditions de synthèse sous air qui apportent l'humidité à notre composé en devenant $Ba(OH)_2$ qui s'évapore durant le traitement thermique et reste le composé BaO.

Le dernier composé (échantillon N°6 fritté à $1025C^\circ$ pendant 18 h) est caractérisé par tous les pics du diffractogramme appartiennent à la phase $BaMoO_4$ selon la fiche JCPDS 98-015-5140 structure tétragonale de type scheelite indiquant la formation de notre phase qui appartient à un groupe d'espace $I41/a$ N°88 [62], sauf le pic de très faibles intensité ($2\theta = 50.5^\circ$) appartient à la phase hexagonale BaO selon la fiche JCPDS 98-017-3921 comme montre La figure 3.4 suivante.

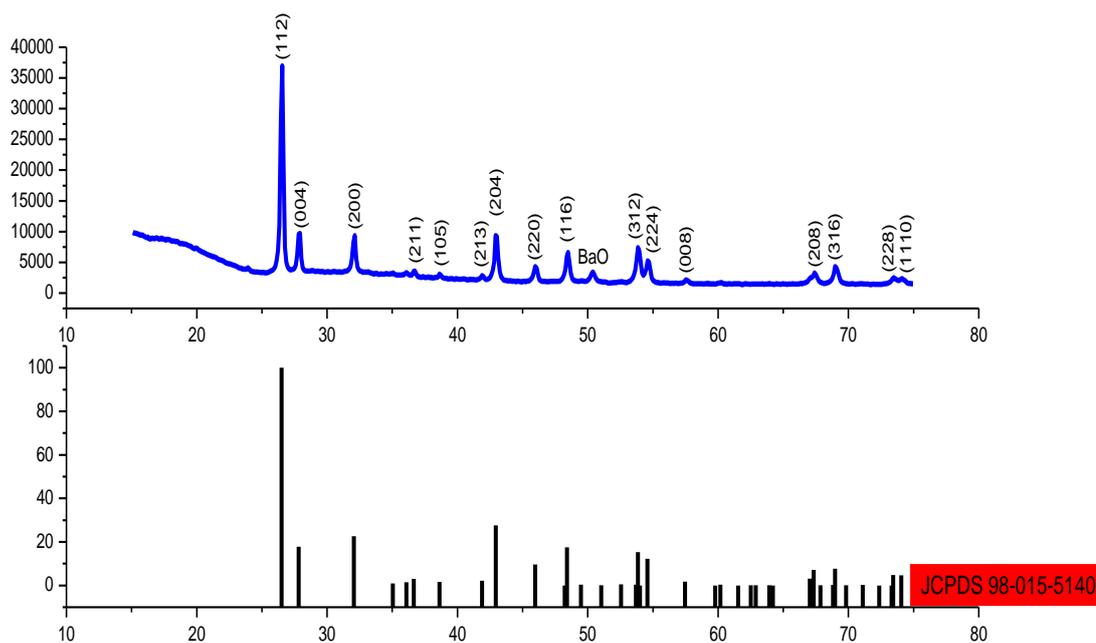


Figure 3. 4 : Diffractogramme rayons X de composé BaMoO₄ pour 1025C° pendant 18 heures.

3.1.2.2 Le composé BaMoO₄ dopé Eu

Nous avons analysé par diffraction des rayons X de composé BaMoO₄ dopé Eu pour différentes concentrations (1%, 2%, 5%, 7.5%, 10%). L'identification de leur structure à été effectuée par comparaison avec la fiche JCPDS 98-015-5140. Les résultats de l'analyse sont représentés sur la figure 3.5.

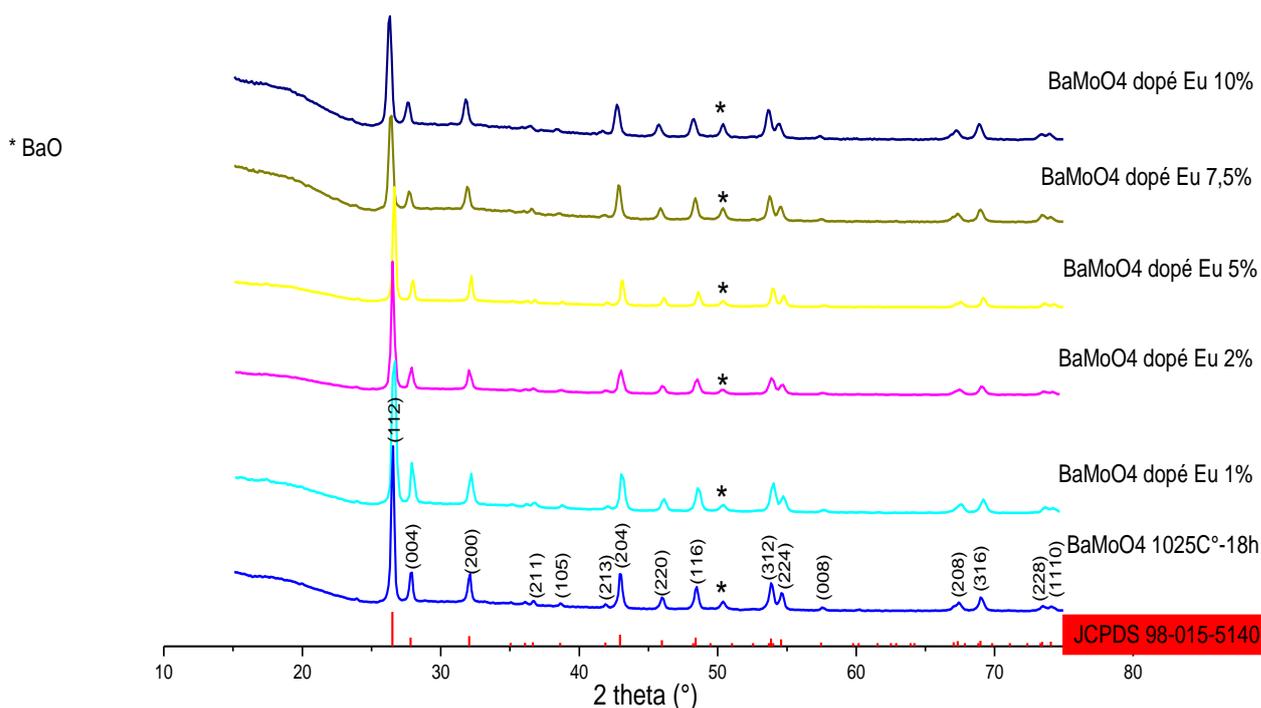


Figure 3. 5 : Diffractogrammes des RX d'un composé BaMoO₄ dopé Europium, préparé à 1025C° pendant 18 heures.

Les diffractogrammes de diffraction des rayons X du composé Ba_(1-3/2X)Eu_XMoO₄ phosphorescent pour différentes concentrations (X= 0.01, 0.02, 0.05, 0.075, 0.10), synthétisé par la méthode de réaction à l'état solide à la température 1025C° pendant 18 h. tous les diffractogrammes s'accordent bien avec le fichier JCPDS donné dans la base des données de la structure des cristaux inorganiques qui a une structure tétragonale de type scheelite avec le groupe d'espace I41/a (88).

Le tableau 3.2 montre que l'angle de diffraction correspond an plan réticulaire (112) diminue en augmentant la concentration du dopage Eu³⁺. Cette diminution attribuée au remplacement de Ba²⁺ de rayon ionique de 1,42 Å et de coordination 8 par l'ion Eu³⁺ de rayon ionique de 1,066 Å et coordination 8 dans la structure tétragonale BaMoO₄ [63].

Chapitre 3 : Résultats et discussions

Tableau 3. 2 : Transfert de pic (112) avec différent concentration du dopage.

Les échantillons	Pic(112)
BaMoO ₄	26,611
Ba _{0.985} Eu _{0.010} MoO ₄	26,951
Ba _{0.970} Eu _{0.020} MoO ₄	26,781
Ba _{0.925} Eu _{0.050} MoO ₄	26,664
Ba _{0.888} Eu _{0.075} MoO ₄	26.493
Ba _{0.850} Eu _{0.100} MoO ₄	26.491

Ainsi, le volume des agrégats [EuO₈] liés au groupe MoO₄ avec une symétrie tétragonale est plus petit que celui des agrégats [BaO₈]. Entraînant le rétrécissement du volume du réseau, le schéma de l'agrégat [EuO₈] est représenté sur la figure 3.6.

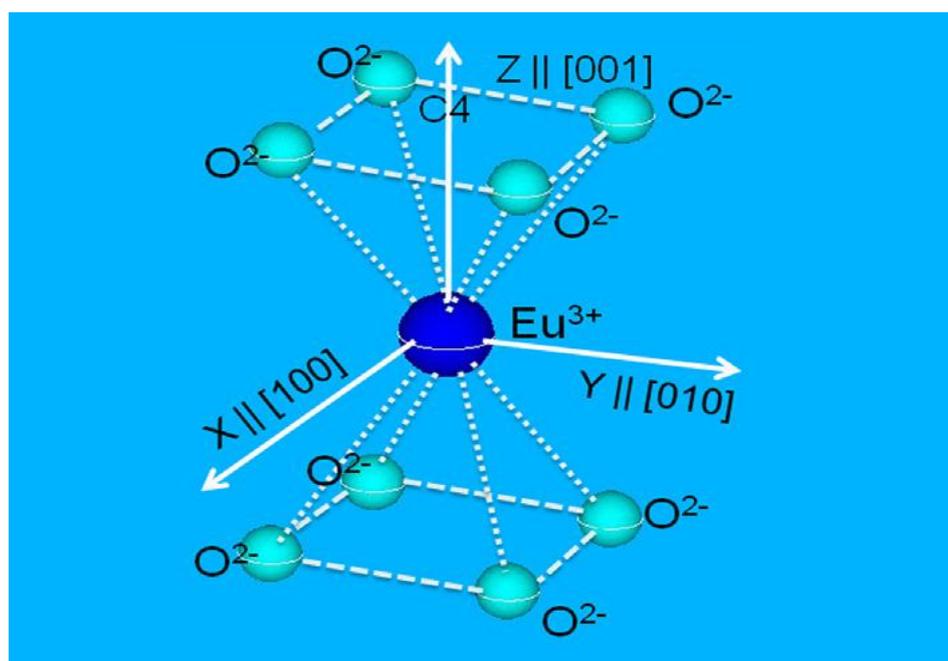


Figure 3. 6 : Le model schématique de [EuO₈].

3.1.2.3 Analyse Rietveld

Lors des calculs, les paramètres du diagramme (largeurs de raie, asymétrie, fonction de forme de raie, décalage de zéro, fond continu.. .) ainsi que les paramètres structuraux

Chapitre 3 : Résultats et discussions

(paramètres de maille, coordonnées atomiques, facteurs d'agitation. . .) sont affinés de manière à minimiser la fonction S :

$$S = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2$$

La sommation porte sur tous les points i du diagramme. y_i est l'intensité mesurée au $i^{\text{ème}}$ pas, y_{ci} est l'intensité calculée au $i^{\text{ème}}$ pas, $W_i = 1/y_i$. Les intensités calculées y_{ci} sont déterminées à partir du facteur de structure F_{hkl}^2 du modèle structural en sommant toutes les contributions de tous les pics qui se superposent au point i et celles du fond continu.

Pour la validation du modèle, l'ajustement des diagrammes calculés et expérimentaux peut être estimé à l'aide du facteur de profil R_{wpr} , ce facteur devra s'approcher d'une valeur expérimentale R_{exp} . Cette dernière reflète la qualité des données (statistique de comptage) :

$$R_{wpr} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum_i w_i y_i^2}} \quad \text{Et} \quad R_{exp} = \sqrt{\frac{N-P}{\sum_i w_i y_i^2}} ; \quad \chi^2 = \frac{R_{wpr}}{R_{exp}}$$

N est le nombre de points du diagramme expérimental, P est le nombre de paramètres affinés. À partir de ces deux facteurs, on définit habituellement le paramètre « goodness of fit » qui doit tendre vers 1 au cours de l'affinement. Dans la pratique, on obtient des valeurs beaucoup plus élevées.

Par comparaison avec un calcul sur un monocristal, les facteurs basés sur les intensités intégrées sont pris en compte. On définit ainsi le facteur de Bragg R_{brl} :

$$R_{br} = \frac{\sum_{hkl} |I_{hkl}^{obs} - I_{hkl}^{calc}|}{\sum_{hkl} I_{hkl}^{obs}}$$

Ces valeurs R sont des indicateurs utiles pour l'évaluation d'un modèle structural et de son affinement. Cependant le critère le plus important pour juger de la qualité d'une analyse Rietveld est l'accord entre le diagramme expérimental et le diagramme calculé. Par conséquent, tout résultat impliquant une étude Rietveld doit inclure une représentation du diagramme qui montre la courbe différence (expérimental/calculé). Un exemple de diagramme du baryum molybdate est montré sur la figure 3.7.

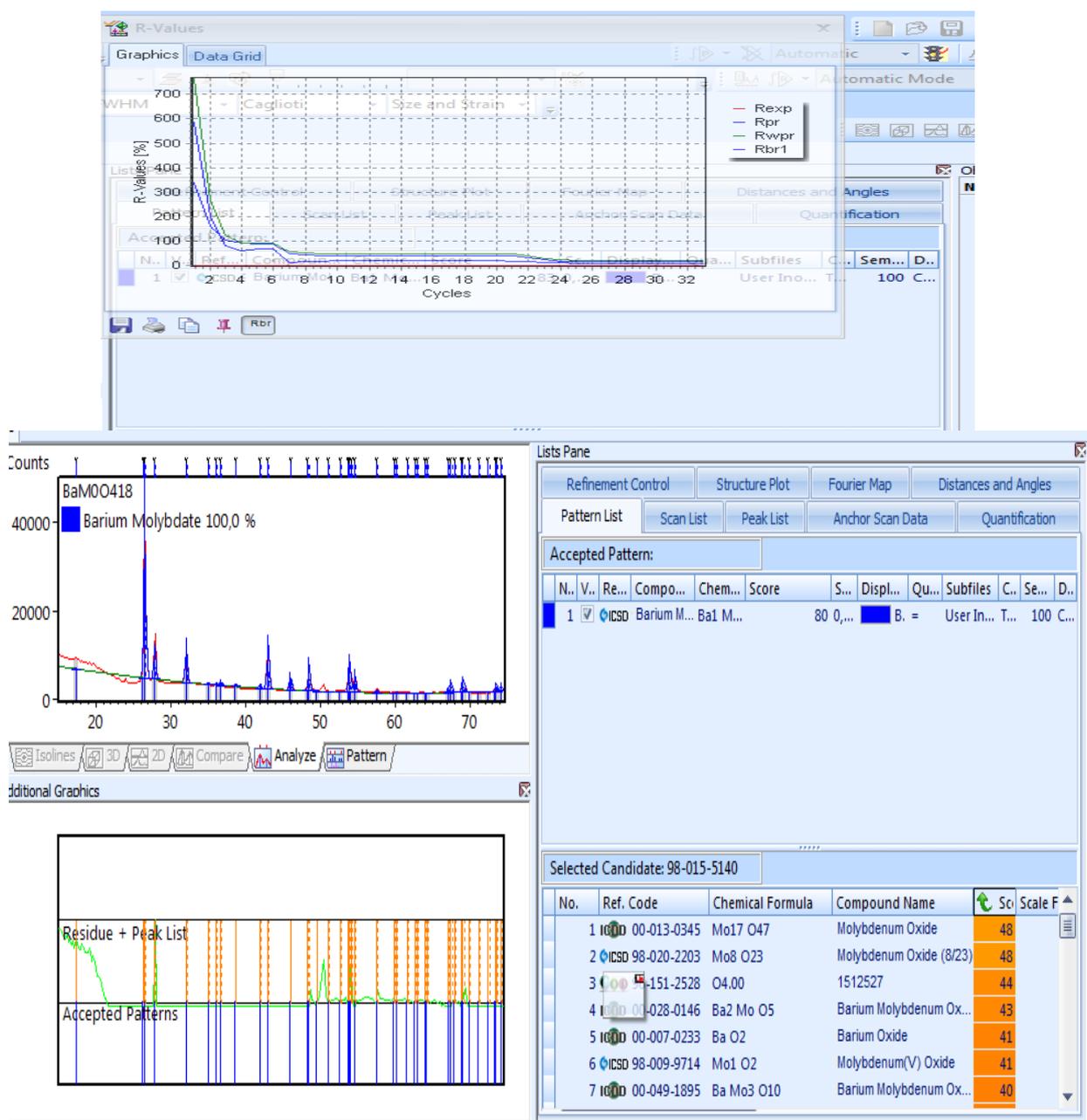


Figure 3. 7 : Le diagramme des RX simulé et affiné par la méthode de Rietveld.

La courbe verte représente la différence entre les profils expérimentaux (orange) et calculés (bleu).

Après analyse Rietveld de l'échantillon du composé BaMoO₄ obtenu à T= 1025C° et t= 18h, nous montrons sur la figure 3.8 les paramètres de maille et le volume ajusté :

Chapitre 3 : Résultats et discussions

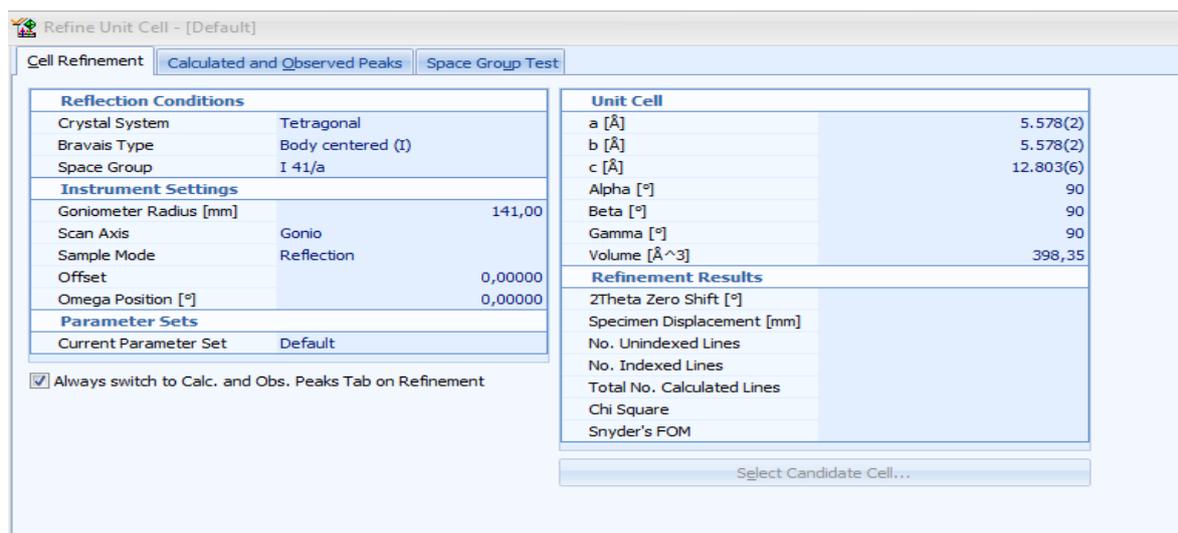


Figure 3. 8 : Les paramètres ajustés après analyse Rietveld.

Selon autre études effectuées par la méthode d'analyse Rietveld sur la phase de molybdate de baryum, on a obtenu quelques résultats de base qui fournit plus d'informations. Le composé BaMoO_4 se cristallise dans la structure tétragonale de groupe d'espace I 41/a, avec quatre cellules unitaires ($Z=4$).

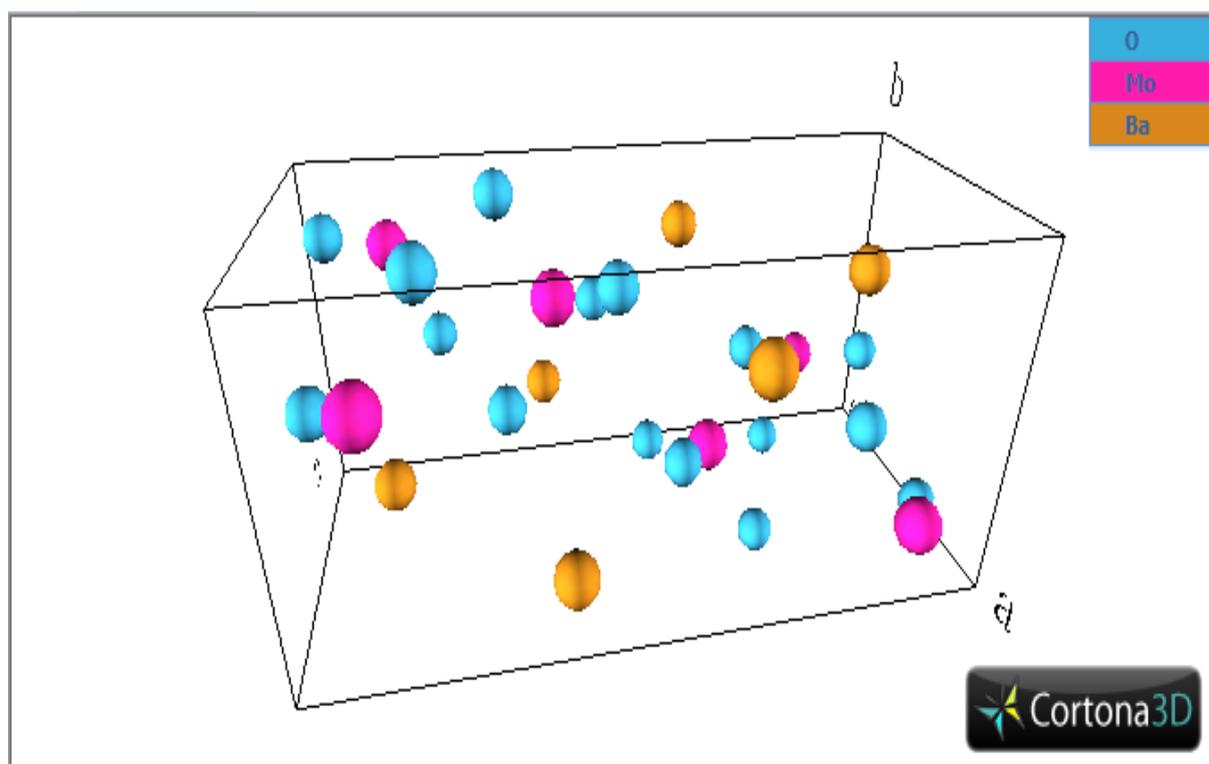


Figure 3. 9 : La structure de BaMoO_4 extraite de l'analyse Rietveld.

Chapitre 3 : Résultats et discussions

Nous avons regroupé nos résultats dans le tableau 3.3 dans un but de discuter l'évolution des paramètres de maille BaMoO₄ en fonction de dopage, nous remarquons la diminution des paramètres de maille en augmentant la concentration du dopage Eu³⁺, inévitablement suivi par réduction du volume du réseau.

Tableau 3.3 : les paramètres de maille BaMoO₄ non dopé et dopé Europium.

composé	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α, β, γ (°)	Système	Group d'espace	Référence
BaMoO ₄	5.5800	5.5800	12.8200	90	Tétraгонаle	I41/a	[62]
BaMoO ₄	5.577968	5.577968	12.80307	90	Tétraгонаle	I41/a	Calculé
BaMoO ₄ dopé Eu 1%	5.577428	5.577428	12.80045	90	Tétraгонаle	I41/a	Calculé
BaMoO ₄ dopé Eu 2%	5.576977	5.576977	12.79761	90	Tétraгонаle	I41/a	Calculé
BaMoO ₄ dopé Eu 5%	5.576265	5.576265	12.79680	90	Tétraгонаle	I41/a	Calculé
BaMoO ₄ dopé Eu 7.5%	5.575216	5.575216	12.79375	90	Tétraгонаle	I41/a	Calculé
BaMoO ₄ dopé Eu 10%	5.575134	5.575134	12.79028	90	Tétraгонаle	I41/a	Calculé

Les paramètres de maille des composés dopés de la cellule unitaire sont proches a ceux des composés non dopés $a = b = 5,5800 \text{ \AA}$, $c = 12,8200 \text{ \AA}$ et le volume du réseau ($v = 399,17 \text{ \AA}^3$) du BaMoO₄(JCPDS) [66], suggèrent que l'ion Eu³⁺ remplace l'ion Ba²⁺ au site tétraгонаle (S₄) du cristal (BaMoO₄).

Les courbes 1 et 2 sur la figure 3.10 présentent la variation des paramètres du réseau tétraгонаle a, b, c en fonction du dopage Eu³⁺, cette évolution est linéaire.

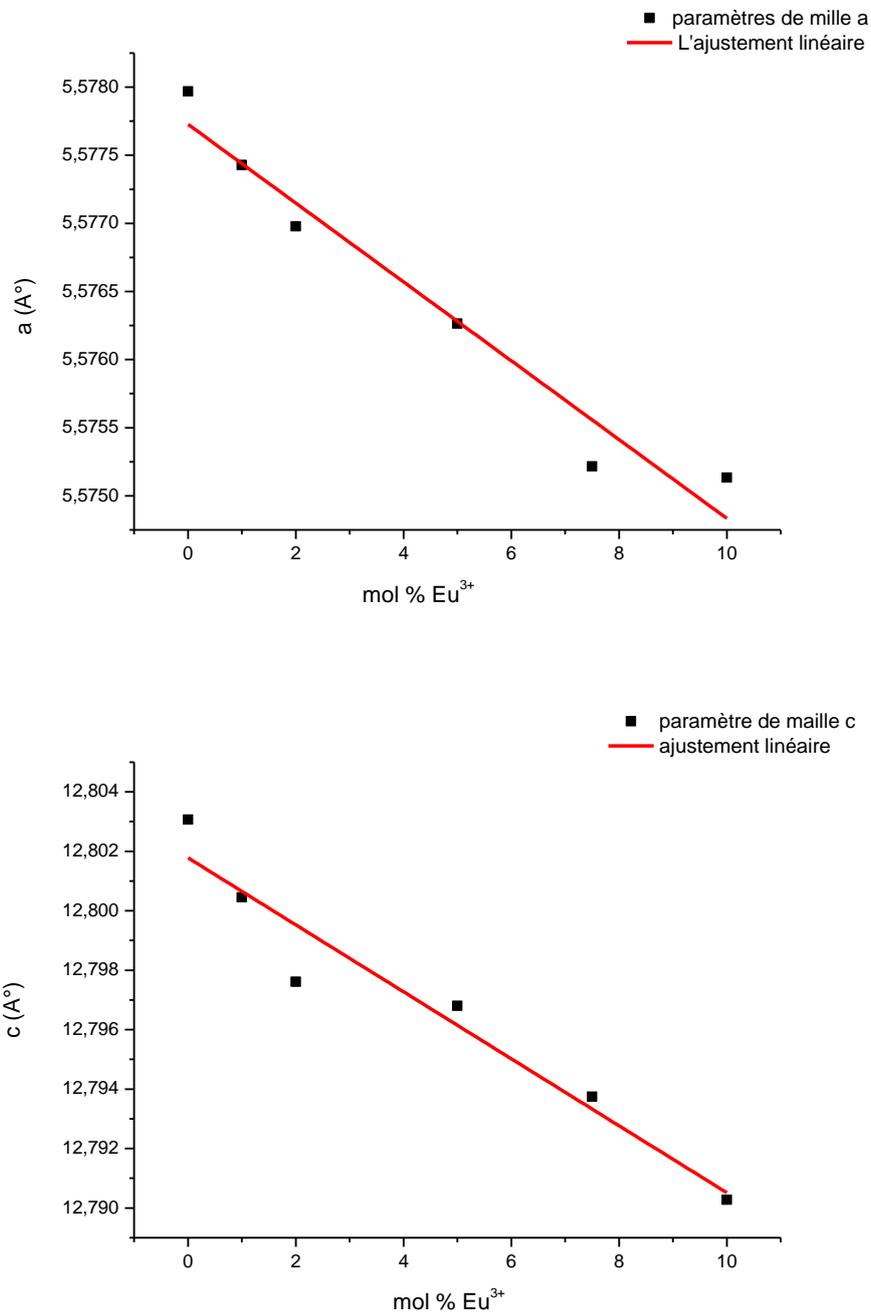


Figure 3. 10 : les paramètres du réseau tétragonale (a , b , c) en fonction du dopage Eu^{3+} %.
L'ajustement des diffractogrammes expérimentaux permet de discuter le volume de la maille.
Nous avons regroupé nos résultats dans le tableau 3.4 suivant :

Chapitre 3 : Résultats et discussions

Tableau 3. 4 : Volume de la maille BaMoO₄ dopé Europium.

BaMoO ₄ : Eu ³⁺	Volume de la maille (Å ³)	Référence
BaMoO ₄	399,17	[62]
BaMoO ₄	398.3567	Calculé
BaMoO ₄ : 1% Eu	398.1901	Calculé
BaMoO ₄ : 2% Eu	398.0180	Calculé
BaMoO ₄ : 5% Eu	397.9181	Calculé
BaMoO ₄ : 7.5% Eu	397.6678	Calculé
BaMoO ₄ : 10% Eu	397.5448	Calculé

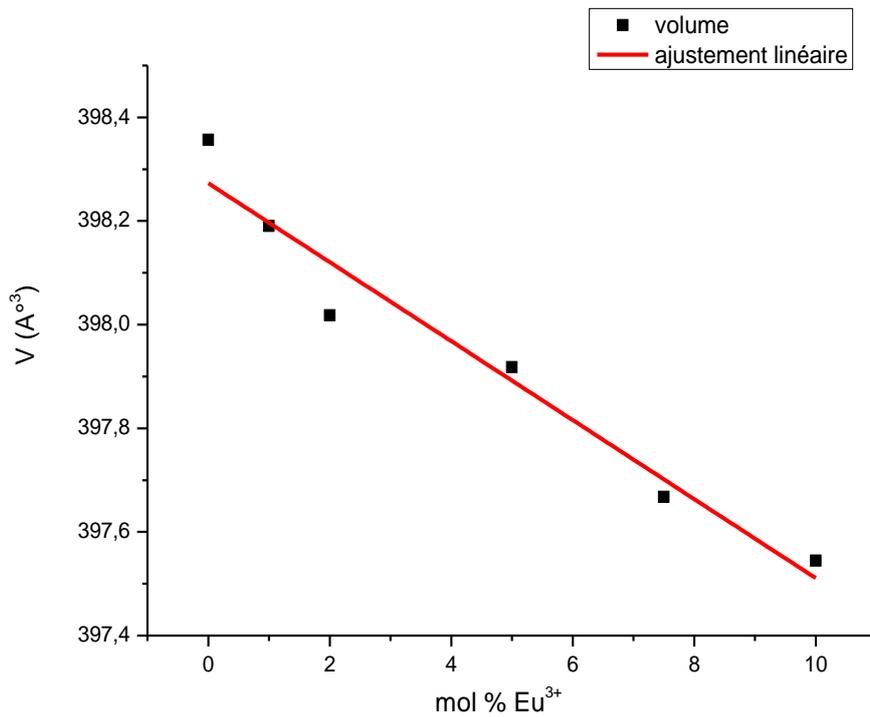


Figure 3. 11 : Evolution du volume BaMoO₄ en fonction du dopage d'Eu³⁺.

Chapitre 3 : Résultats et discussions

Le rayon ionique de l'Europium trivalent, égale à $1,066 \text{ \AA}$, est inférieure au rayon ionique du baryum $1,42 \text{ \AA}$ d'une coordination 8. Ces écarts de volume peuvent être expliqués par le rétrécissement de la maille en raison de différence de la taille entre les ions Eu^{3+} et Ba^{2+} .

3.2 Spectre d'absorption IR

L'étude de la spectroscopie FTIR est primordiale pour la confirmation de la structure de poudres préparées. Nous avons enregistré les spectres obtenus par FTIR de nos composés à température ambiante pour identification des modes de vibrations.

Nous avons rassemblé tous les spectres sur la figure 3.12 suivante :

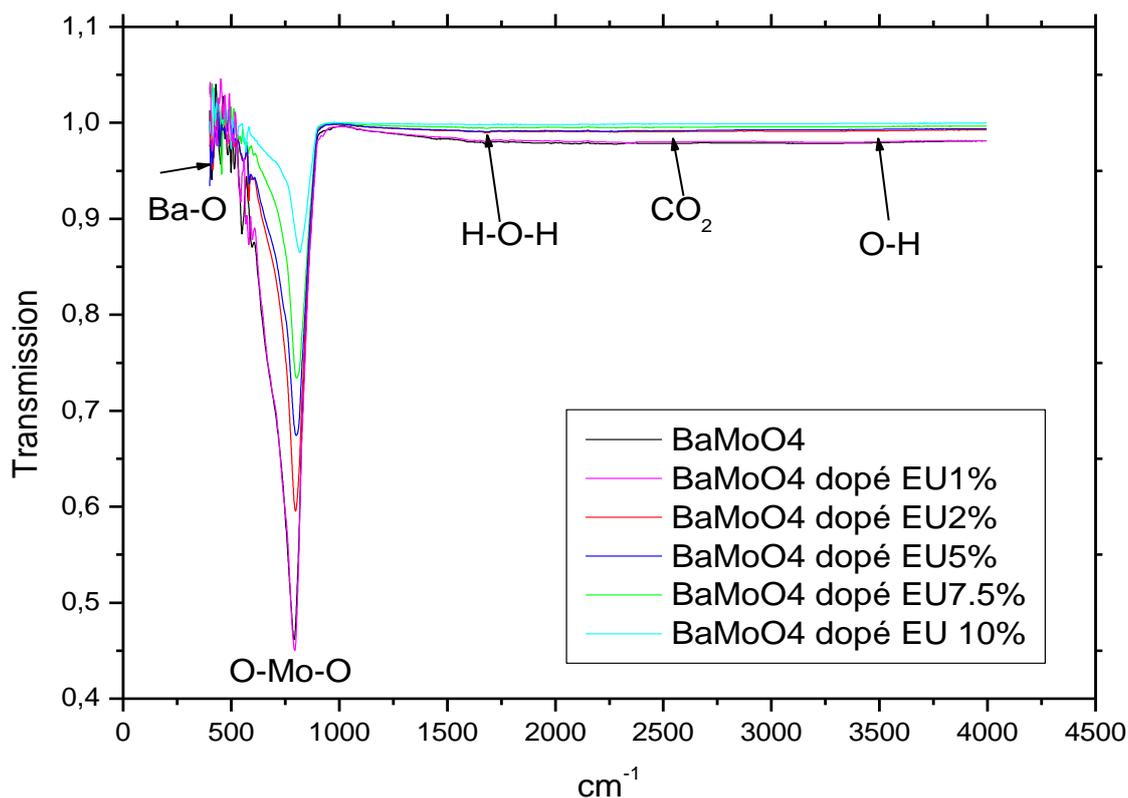


Figure 3. 12 : Les spectres obtenus par FTIR du composé BaMoO_4 non dopé et dopé Eu pour différentes concentrations.

Chapitre 3 : Résultats et discussions

Les spectres FTIR de notre composé BaMoO₄ dopé et non dopé sont montrés sur la Figure 3.12. La représentation de la symétrie tétraédrique devrait être :

$$\Gamma = A_1 (\nu_1) + E (\nu_2) + F_2 (\nu_3) + F_2 (\nu_4) \quad (3.1)$$

Où les modes F₂ (ν₃) et F₂ (ν₄) sont des modes IR actifs, la vibration F₂ (ν₃) est l'élongation asymétrique alors que le F₂ (ν₄) est un mode de flexion [64].

Il existe une large bande d'absorption de 810 à 840 cm⁻¹ qui diminue avec l'augmentation du dopage, cette bande attribuée à l'élongation asymétrique F₂ (ν₃) de la structure tétragonale liée à la vibration d'élongation O – Mo – O dans les vibrations des clusters [MoO₄]²⁻, alors que la bande de 420 cm⁻¹ est attribuée à F₂ (ν₄) au mode de vibration de flexion de Ba – O [60].

La bande de vibration à 2350 cm⁻¹ est attribuée à la molécule CO₂ qui existe dans l'atmosphère et les bandes à 3455 et 1656 cm⁻¹ sont attribuées respectivement à la vibration d'élongation O – H et aux vibrations de flexion H – O – H [60].

3.3 Etudes morphologique et EDX

3.3.1 La morphologie

La morphologie de nos composés de molybdate de baryum non dopé et dopé Europium obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) en fonction du grossissement nous détermine la taille et la forme des grains. Nous avons remarqué que lorsque nous augmentons le grossissement, le contour des grains devient claire et remarquable ce qui nous a permis d'évaluer approximativement ces tailles, ainsi que leurs formes.

3.3.1.1 Le composé BaMoO₄

L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) de BaMoO₄ nous a donné la morphologie de notre matériau préparé par voie solide. Il montre que la poudre est formée des grains bien dispersés peut atteindre de 3.063µm jusqu'à 9.074 µm d'après le cliché obtenu à 8000 représenté sur la figure 3.13, à cette échelle du grossissement, les grains ont une forme bien claire et irrégulière.

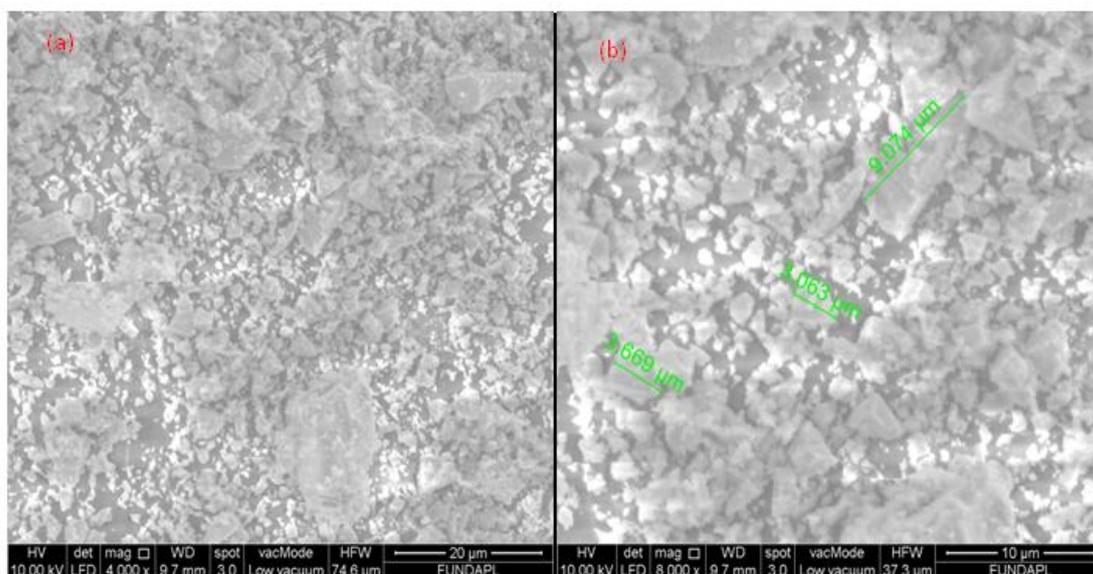


Figure 3. 13 : Image MEB du composé BaMoO₄.

3.3.1.2 Le composé BaMoO₄ dopé Eu 1 %

La morphologie du matériau phosphorescent est très importante car sa taille et sa forme auraient une influence sur les propriétés de luminescence. Sur la figure 3.14 les grains cristallins sont de forme irrégulière et relativement dispersée avec un diamètre de 1.338-3.884 µm, d'après le cliché obtenu pour un grossissement de 20 000, à cette échelle du grossissement les grains sont bien clairs.

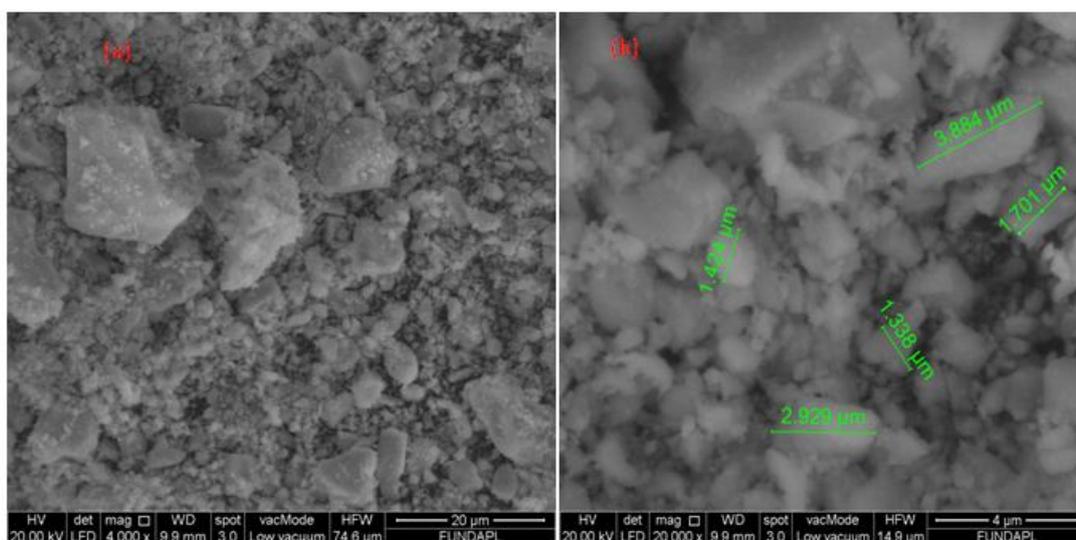


Figure 3. 14 : Image MEB du composé BaMoO₄ dopé Eu 1%.

Chapitre 3 : Résultats et discussions

3.3.1.3 Le composé BaMoO_4 dopé Eu 2 %

La figure 3.15 représente une image MEB du composé BaMoO_4 dopé 2% Europium, les grains peuvent atteindre une taille de 1.327 μm jusqu'à 5.160 μm dans cette échelle à 20 000, les grains ont une forme bien claire et irrégulière.

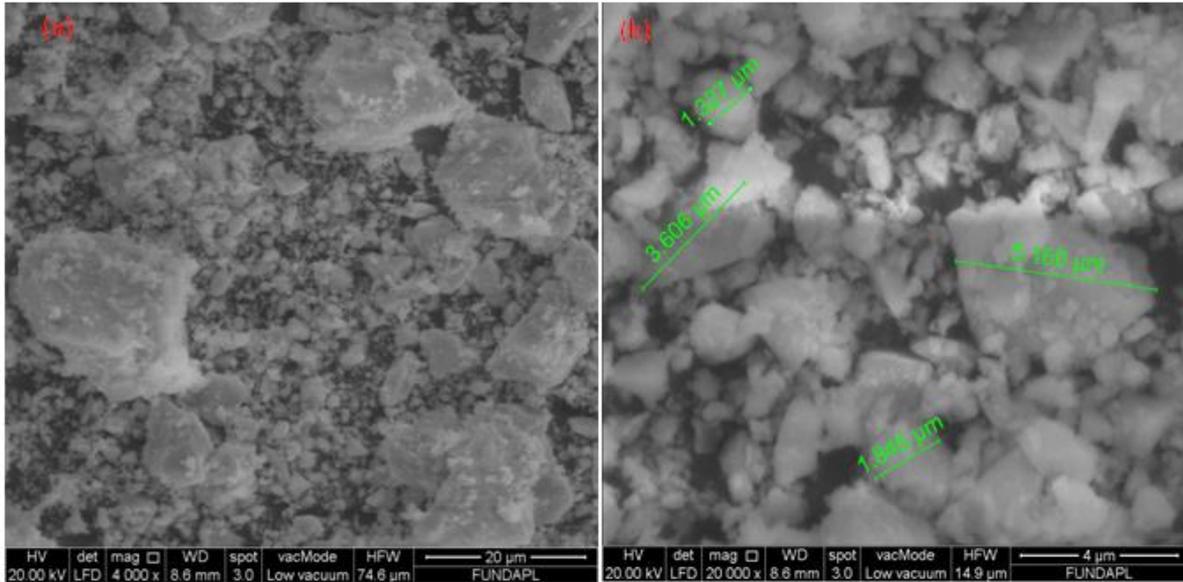


Figure 3. 15 : Image MEB du composé BaMoO_4 dopé 2% Eu.

3.3.1.4 Le composé BaMoO_4 dopé Eu 5 %

Pour le composé de molybdate de baryum dopé 5 % Eu^{3+} , les grains ont une taille de 1.537 μm jusqu'à 3.571 μm , d'après le cliché obtenu à 20 000 représenté sur la figure 3.16, à cette échelle du grossissement, les grains ont une forme bien claire et irrégulière.

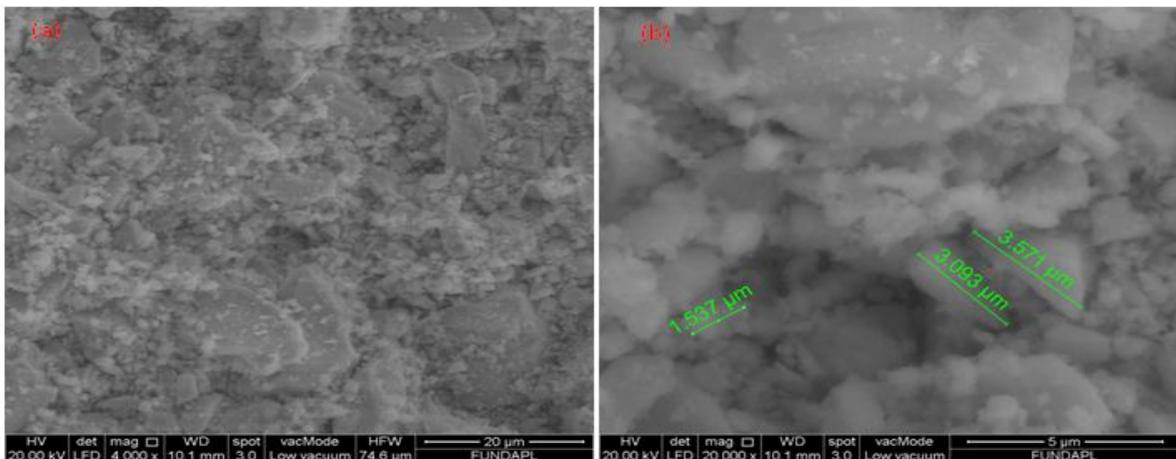


Figure 3. 16 : Image MEB du composé BaMoO_4 dopé 5% Eu.

Chapitre 3 : Résultats et discussions

3.3.1.5 Le composé BaMoO_4 dopé Eu 7.5 %

La figure 3.17 représente une image MEB du composé BaMoO_4 dopé 7.5% Eu, les grains peuvent atteindre une taille de 4.483 μm jusqu'à 5.748 μm , d'après le cliché obtenu à 8000, à cette échelle du grossissement, les grains ont une forme bien claire et irrégulière.

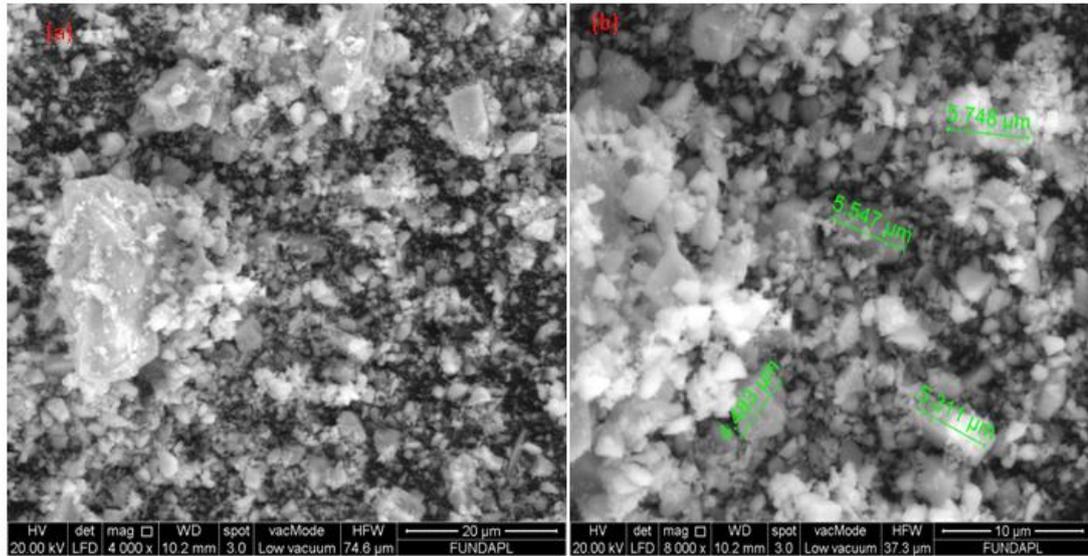


Figure 3. 17 : Image MEB du composé BaMoO_4 dopé 7.5% Eu.

3.3.1.6 Le composé BaMoO_4 dopé Eu 10 %

Pour le composé molybdate de baryum dopé Eu^{3+} , les grains sont d'une taille de 2.118 μm jusqu'à 6.195 μm , d'après le cliché obtenu à 8000 représenté sur la figure 3.18, à cette échelle du grossissement, les grains ont une forme bien claire et irrégulière.

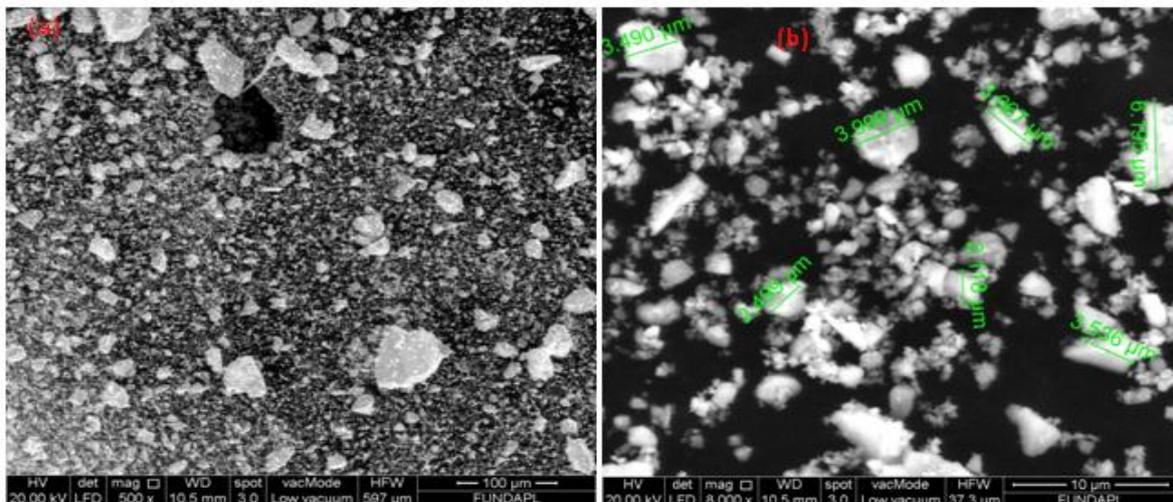


Figure 3. 18 : Image MEB du composé BaMoO_4 dopé 10 % Eu.

Chapitre 3 : Résultats et discussions

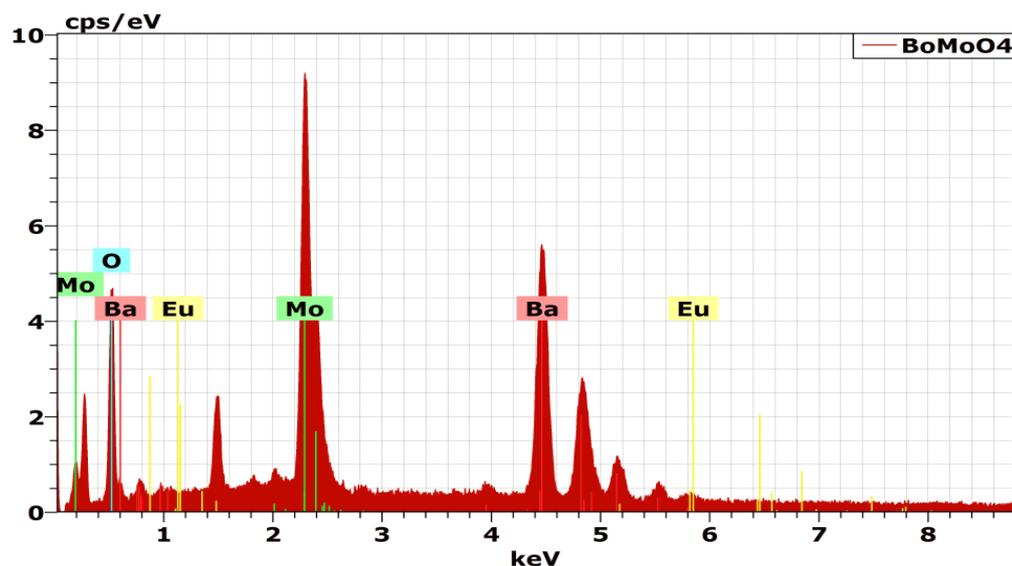
3.3.2 Analyse par spectroscopie à énergie dispersive des rayons X (EDX)

Nous avons analysé l'ensemble des composés élaborés molybdate de baryum non dopé et dopé Europium pour différentes concentrations par la technique EDX, cela nous a permis de connaître quantitativement les fractions en masse des constituants dans la phase tétragonale de type scheelite. Les résultats obtenus des analyses EDX sont représentés par des spectres d'intensités en fonction des canaux d'énergie, comme indiqué sur les figures 3.19 et 3.20. Sur les tableaux, nous avons reporté les pourcentages molaires, massiques et atomiques pour l'ensemble des matériaux synthétisés. Ces résultats nous ont permis de vérifier les compositions chimiques élémentaires de chacun des composés ainsi que leurs substances.

3.3.2.1 Composé BaMoO₄

Nous avons représenté le spectre EDX et le tableau de compositions élémentaires en pourcentages massique et atomiques du composé molybdate de baryum. La figure 3.19 montre que le rapport en pourcentages atomiques de Ba, Mo et O sont 17.95 %, 15.15 % et 66.90 % ce qui s'accorde bien avec la stœchiométrie de BaMoO₄, d'après la règle de trois :

BaMoO ₄	→	6 atomes	→	100%
1 Ba	→		→	X %
1 Mo	→		→	Y %
4 O	→		→	Z %



Spectrum: Acquisition

Element	Series	Net unkn.	C norm.	Atom. C	Error (3 Sigma)
		[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
baryum	L-series	17598	42.51	49.41	3.73
molybdène	L-series	16855	25.07	29.14	2.84
oxygène	K-series	3475	18.46	21.46	9.37
europium	L-series	0	0.00	0.00	0.00
Total:		86.04	100.00	100.00	

Figure 3. 19 : Spectre EDX du composé $BaMoO_4$ représente les compositions élémentaires en pourcentages massiques et atomiques.

Tableau 3. 5 : Les pourcentages massiques et atomiques calculés du composé $BaMoO_4$.

Elément	Wt %	At %
Ba	46.20 %	16.66 %
Mo	32.27 %	16.66 %
O ₄	21.53 %	66.66 %

Les spectres EDX montrent que le composé molybdate de baryum contient les éléments chimiques Ba, Mo et O. Nous avons calculé les fractions massiques et atomiques correspondantes à la substance chimique du composé $BaMoO_4$, ce qui confirme le protocole utilisé pour la synthèse de ce matériau permet de former la phase stœchiométrique $BaMoO_4$.

Chapitre 3 : Résultats et discussions

3.3.2.2 Composé BaMoO₄ dopé 1 % Eu

Nous avons représenté le spectre EDX et le tableau de compositions élémentaires en pourcentages massiques et atomiques du composé Ba_{0.985}Eu_{0.010}MoO₄.

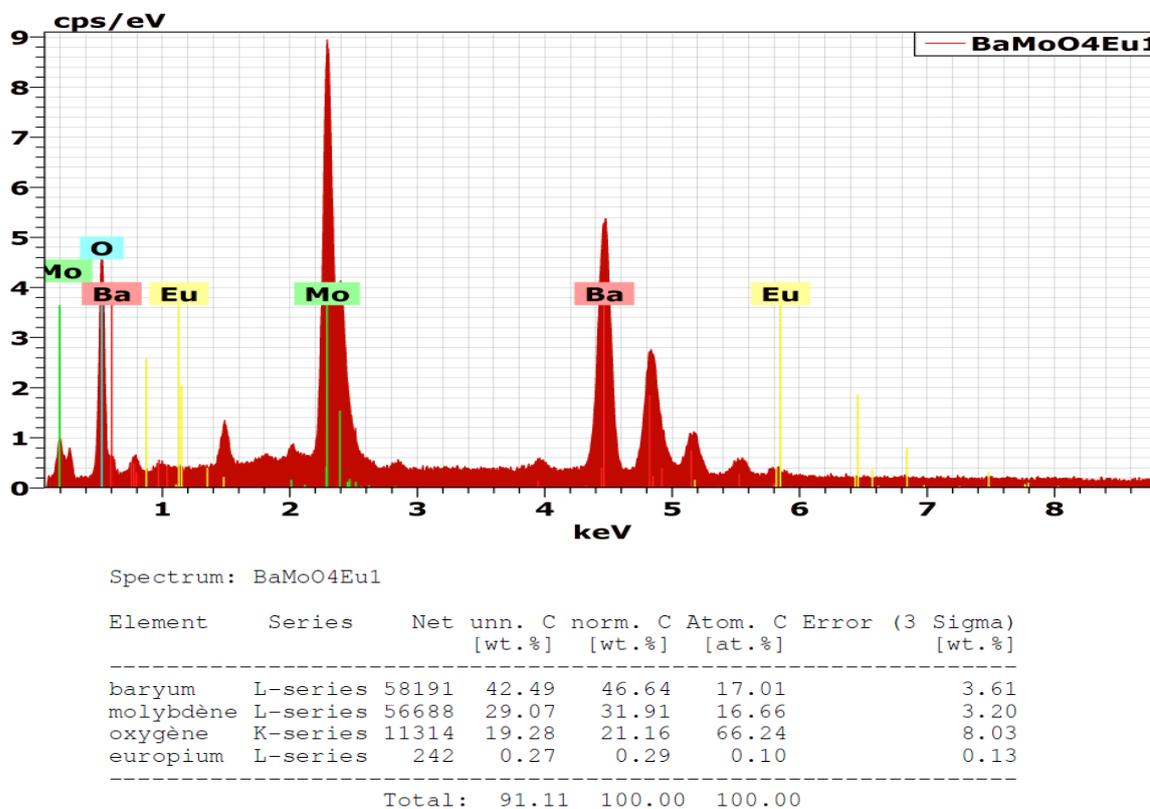


Figure 3. 20 : Spectre EDX du composé BaMoO₄ dopé représente les compositions élémentaires en pourcentages massiques et atomiques.

Tableau 3. 6 : les pourcentages massiques et atomiques calculés du composé Ba_{0.985}Eu_{0.010}MoO₄.

Elément	Wt %	At %
Ba _{0.985}	45.50 %	14.28 %
Mo	32.27 %	14.28 %
O ₄	21.53 %	57.14 %
Eu _{0.01}	0.51 %	14.28 %
Total	99.81%	99.98 %

Les spectres EDX montrent que le composé molybdate de baryum dopé 1% Europium contient Ba, Mo, O et Eu. Nous avons calculé les fractions massiques et atomiques

Chapitre 3 : Résultats et discussions

correspondantes à la substance chimique du composé $\text{Ba}_{0.985}\text{Eu}_{0.010}\text{MoO}_4$ ce qui confirme le protocole utilisé pour la synthèse de ce matériau qui nous permet de former la phase stœchiométrique $\text{Ba}_{0.985}\text{Eu}_{0.010}\text{MoO}_4$.

3.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous voulons faire une étude profonde sur les propriétés structurale, vibrationnelle et la morphologie de notre composé. Nous avons réalisé la phase BaMoO_4 non dopé et dopé Eu pour différents concentrations 1%, 2%, 5%, 7.5% et 10%, on a formé la phase tétragonale de type scheelite.

Les propriétés structurales d' BaMoO_4 dopé et non dopé sont confirmé par la diffraction des rayons X, l'affinement des paramètres de maille est fait grâce à un logiciel High Score Plus par la fiche JCPDS du matériau BaMoO_4 .

Conclusion générale

Dans ce mémoire de master, une étude a été faite sur le composé BaMoO_4 afin d'extraire les différentes propriétés physicochimiques.

L'étude a commencé par l'élaboration de notre composé. Pour ce faire, deux produits de base ont été utilisés BaO et MoO_3 ce que nous avons qualifié par une nouveauté néanmoins en Algérie, cela nous a été un défi vu la difficulté rencontrée lors de la manipulation de nos produits. Plusieurs échantillons ont été préparés sur la base de BaO et MoO_3 et sans introduire le dopage, on est passé au traitement thermique qui consiste à soumettre chaque échantillon à une certaine température et pendant une durée appelée temps de maintien, une fois cette dernière étape est réalisée chaque échantillon a été analysé par diffraction des rayons X ce que produit des diffractogrammes lesquels on a identifié par High Score Plus cela m'a permis de trouver la phase de mon composé BaMoO_4 de type scheelite, et pour une meilleure précision une opération supplémentaire a été appliquée sur quelques échantillons qui est le séchage ce que a amélioré l'allure des diffractogrammes et confirmé l'obtention de la phase.

Dans le but de déterminer les propriétés de luminescence (phosphorescence) de notre matériau, nous avons introduit le dopage par l'Europium Eu_2O_3 , nous avons préparé plusieurs échantillons ayant des différentes concentrations (1%, 2%, 5%, 7.5%, 10%), après analyse nous avons trouvé que la phase ne change pas. En utilisant l'analyse Rietveld, nous avons constaté la diminution des paramètres de maille ce qui implique la réduction du volume du réseau. De point de vue structure on trouve que l'ion Eu^{3+} remplace l'ion Ba^{2+} .

En dernier lieu, les échantillons déjà utilisés ont été analysés encore une fois avec FTIR et MEB, ceci a permis de déterminer les modes vibrationnels et de connaître la morphologie du composé en fonction de la concentration.

D'autres objectifs malheureusement n'ont pas été atteints, ces buts se résument en la réalisation de la photoluminescence et la détermination de la longueur d'onde d'émission du composé $\text{Ba}_{(1-3/2x)}\text{Eu}_x\text{MoO}_4$.

Bibliographie

- [1] Choi, G.-K., Kim, J.-R., Yoon, S. H., & Hong, K. S. (2007). *Microwave dielectric properties of scheelite (A=Ca, Sr, Ba) and wolframite (A=Mg, Zn, Mn) AMoO₄ compounds*. *Journal of the European Ceramic Society*, 27(8-9), 3063–3067.
- [2] Nassau, K., & Broyer, A. M. (1962). *Calcium Tungstate: Czochralski Growth, Perfection, and Substitution*. *Journal of Applied Physics*, 33(10), 3064–3073.
- [3] Sharma, N., Shaju, K. M., Subba Rao, G. V., Chowdari, B. V. R., Dong, Z. L., & White, T. J. (2004). Carbon-Coated Nanophase CaMoO₄ as Anode Material for Li Ion Batteries. *Chemistry of Materials*, 16(3), 504–512.
- [4] J. Talbot, *Les éléments chimiques et les hommes*, SIRPE (1995).
- [5] Bae, S. Y., Kang, H. G., Yun, H. S., Kim, C. W., Lee, D. B., & Lim, B. S. (2009). *Oxidation and fatigue crack propagation in the range of low stress intensity factor in relation to the microstructure in P122 Cr–Mo steel*. *Materials Science and Engineering: A*, 499(1-2), 262–266.
- [6] Gatehouse, B. M., & Leverett, P. (1971). Crystal structure of potassium tetramolybdate, K₂Mo₄O₁₃, and its relationship to the structures of other univalent metal polymolybdates. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, 2107.
- [7] V-W. Day, M-F. Fredrich, W-G. Klemperer, W. Shum, J. Am. Chem. Synthesis and characterization of the dimolybdate ion, Mo₂O₇²⁻ Soc., 99/18 (1977) 6146.
- [8] Guillou, N., & Férey, G. (1997). *Hydrothermal Synthesis and Crystal Structure of Anhydrous Ethylenediamine Trimolybdate (C₂H₁₀N₂)[Mo₃O₁₀]*. *Journal of Solid State Chemistry*, 132(1), 224–227.
- [9] Łasocha, W., & Schenk, H. (1997). *Crystal Structure of Anilinium Pentamolybdate from Powder Diffraction Data. The Solution of the Crystal Structure by Direct Methods PackagePOWSIM*. *Journal of Applied Crystallography*, 30(6), 909–913.
- [10] Ghammami, S. (2003). *The Crystal and Molecular Structure of Bis(tetramethylammonium) Hexamolybdate(VI)*. *ChemInform*, 34(49).
- [11] Greenwood, N. Norman, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements (2nd ed.)*, Edition Oxford Butterworth-Heinemann., 1997, ISBN 0080379419

- [12] Evans, H. T., Gatehouse, B. M., & Leverett, P. (1975). *Crystal structure of the heptamolybdate(VI)(paramolybdate) ion, $[Mo_7O_{24}]^{6-}$, in the ammonium and potassium tetrahydrate salts.* *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (6), 505–514.
- [13] Do, Y., Simhon, E. D., & Holm, R. H. (1985). *Trinuclear oxothiomolybdates from the reductive cleavage of $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ with hexamethyldisilthiane.* *Inorganic Chemistry*, 24(18), 2827–2832.
- [14] E. Blouet-Crusson, M. Rigole, M. Fournier, A. Aboukaïs, F. Daubrege, G. Hecquet, M. Guelton, *Applied Catalysis A: General.*, 178 (1999) 69.
- [15] Aboukaïs, A., Ghousoub, D., Blouet-Crusson, E., Rigole, M., & Guelton, M. (1994). *Oxidative dehydrogenation of isobutyric acid on H4PVMo11O40, NaxH4-xPVMo11O40 and CUyH4-2yPVMo11O40 heteropolyacid catalysts supported on silica.* *Applied Catalysis A: General*, 111(2), 109–118.
- [16] Khenkin, A. M., & Neumann, R. (2001). *Redirection of Oxidation Reactions by a Polyoxomolybdate: Oxydehydrogenation Instead of Oxygenation of Alkanes with tert-Butylhydroperoxide in Acetic Acid.* *Journal of the American Chemical Society*, 123(26), 6437–6438.
- [17] Jiang, X., Ma, J., Lin, B., Ren, Y., Liu, J., Zhu, X., ... Xie, L. (2007). *Hydrothermal Synthesis of CdMoO4 Nano-Particles.* *Journal of the American Ceramic Society*, 90(3), 977–979.
- [18] Wu, X., Du, J., Li, H., Zhang, M., Xi, B., Fan, H., ... Qian, Y. (2007). *Aqueous mineralization process to synthesize uniform shuttle-like BaMoO4 microcrystals at room temperature.* *Journal of Solid State Chemistry*, 180(11), 3288–3295.
- [19] D. Balarew, *Kolloid. Z* ; 103-221 ; 1943.
- [20] C. Varona, Thèse de doctorat ; Université de Pierre et Marie curie Paris VI ; 2006.
- [21] Satoh, T., Ohhara, A., Fujii, N., & Namikata, T. (1974). *Imperfections and their influences on optical homogeneity of PbMoO4 single crystals grown by Czochralski method.* *Journal of Crystal Growth*, 24-25, 441–444.
- [22] W.A. Bonner, G.J. Zyzdik; *J. Crystal Growth* 765; 1970.
- [23] Senguttuvan, N., Babu, S. M., & Subramanian, C. (1997). *Synthesis, crystal growth and mechanical properties of lead molybdate.* *Materials Science and Engineering: B*, 47(3), 269–273.
- [24] V B. Mikhailik, H. Kraus, D. Wahl, H. Ehrenberg, M. ykhaylyk; *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res; A* 562 513–6; 2006.

- [25] Nagornaya, L. L., Danevich, F. A., Dubovik, A. M., Grinyov, B. V., Henry, S., Kapustyanyk, V., Vostretsov, Y. Y. (2009). *Tungstate and Molybdate Scintillators to Search for Dark Matter and Double Beta Decay. IEEE Transactions on Nuclear Science*, 56(4), 2513–2518.
- [26] Spassky, D. A., Vasil'ev, A. N., Kamenskikh, I. A., Mikhailin, V. V., Savon, A. E., Hizhnyi, Y. A., ... Lykov, P. A. (2011). *Electronic structure and luminescence mechanisms in ZnMoO₄ crystals. Journal of Physics: Condensed Matter*, 23(36), 365501.
- [27] De Azevedo Marques, A. P., de Melo, D. M. A., Paskocimas, C. A., Pizani, P. S., Joya, M. R., Leite, E. R., & Longo, E. (2006). *Photoluminescent BaMoO₄ nanopowders prepared by complex polymerization method (CPM). Journal of Solid State Chemistry*, 179(3), 671–678.
- [28] Jander, W. (1930). *Der innere Aufbau fester sauerstoffhaltiger Verbindungen bei höheren Temperaturen. II. Mitteilung. Wolframate und Molybdate zweiwertiger Metalle. Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 192(1), 295–316.
- [29] A.M. Lejus, R. Collongues, E. Kaldis; *Current Topics in Materials Science*; vol. 4, North-Holland Publishing ;Amsterdam; p; 481; 1980.
- [30] Pupp, C., Yamdagni, R., & Porter, R. F. (1969). *Mass spectrometric study of the evaporation of BaMoO₄ and BaWO₄. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 31(7), 2021–2029.
- [31] J. Ryu , J. Yoon , C. Limb; *Principles and Practice of Botanicals as an Integrative Therapy Shim Materials Research Bulletin* 40; 1468–1476; 2005.
- [32] T. Thongtema, A. Phuruangrat, S. Thongtemb; *J. of Ceramic Processing Research*; Vol; 9; No; 2; pp; 189~191; 2008.
- [33] Zhuravlev, V. D., Reznitskikh, O. G., Velikodnyi, Y. A., Patrusheva, T. A., & Sivtsova, O. V. (2011). *Analysis of solid solutions stability in scheelite-type molybdates and tungstates. Journal of Solid State Chemistry*, 184(10), 2785–2789
- [34] Beznosikov, B. V. (2003). *Predicted Nitrides with an Antiperovskite Structure. Journal of Structural Chemistry*, 44(5), 885–888.
- [35] T.I. Bylichkina, L.I. Soleva, E.A. Pobedimskaya, N.A. Porai-Koshits, N.V; *Belov, Kristallografiya*; 15 165–167 ; 1970.
- [36] Nassif, V., Carbonio, R. E., & Alonso, J. A. (1999). *Neutron Diffraction Study of the Crystal Structure of BaMoO₄: A Suitable Precursor for Metallic BaMoO₃ Perovskite. Journal of Solid State Chemistry*, 146(1), 266–270.

- [37] Rosenhein, Reglin; *anorg. Chem* ; 120-116 ; 1921.
- [38] Sinhamahapatra, P. K., & Bhattacharyya, S. K. (1975). *Physico-chemical properties of solid catalysts: Studies on thermal analysis of the molybdates of magnesium, manganese and silver. Journal of Thermal Analysis*, 8(1), 45–56.
- [39] Harrison, W. T. A. (1995). *Crystal structures of paraelastic aluminum molybdate and ferric molybdate, β -Al₂(MoO₄)₃ and β -Fe₂(MoO₄)₃. Materials Research Bulletin*, 30(11), 1325–1331.
- [40] Rapposch, M. H., Anderson, J. B., & Kostiner, E. (1980). *Crystal structure of ferric molybdate, Fe₂(MoO₄)₃. Inorganic Chemistry*, 19(11), 3531–3539.
- [41] Pascal P, *Nouveau traité de chimie minérale*, Tome XIV ; Masson ; Paris ; 553 ; 1959
- [42] Peytavin, S., Philippot, E., & Maurin, M. (1974). *Etude structurale des molybdates doubles: Cs₂Mg(MoO₄)₂, 4H₂O et (NH₄)₂Mg(MoO₄)₂, 2H₂O. Journal of Solid State Chemistry*, 11(1), 71–77.
- [43] Naruke, H., & Yamase, T. (2003). *Structural investigation of R₂Mo₄O₁₅ (R=La, Nd, Sm), and polymorphs of the R₂Mo₄O₁₅ (R=rare earth) family. Journal of Solid State Chemistry*, 173(2), 407–417.
- [44] A. TABUTEAU, M. PAGES; *J. of Solid State Chemistry* 26,153-158; 1978.
- [45] M. Andrew. A Beale, D.M. Simon. B. Jacques, E. Sacaliuc-Parvalescu , Matthew G. O'Brien, P. Barnes , B. M. Weckhuysen.1965.
- [46] Sleight, A. W. (1972). *Accurate cell dimensions for ABO₄ molybdates and tungstates. Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 28(10), 2899–2902.
- [47] Ishii, M., & Kobayashi, M. (1992). *Single crystals for radiation detectors. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 23, 245–311.
- [48] Faure, N., Borel, C., Couchaud, M., Basset, G., Templier, R., & Wyon, C. (1996). *Optical properties and laser performance of neodymium doped scheelites CaWO₄ and NaGd(WO₄)₂. Applied Physics B Laser and Optics*, 63(6), 593–598.
- [49] G. Angloher, C. Bucci, C. Cozzini, F. von Feilitzsch, T. Frank, D. Hauff, S. Henry, Th. Jagemann, J. Jochum, H. Kraus, B. Majorovits, J. Ninkovie, F. Petricca, F. Probst, Y. Ramachers, W. Rau, W. Seidel, M. Stark, S. Uchaikin, L. Stodolsky, and H. Wulandari, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* 520, 108 (2004).

- [50] Paski, E. F., & Blades, M. W. (1988). *Analysis of inorganic powders by time-wavelength resolved luminescence spectroscopy*. *Analytical Chemistry*, 60(11), 1224–1230.
- [51] Daturi, M., Savary, L., Costentin, G., & Lavalley, J.-C. (2000). *A correlation between crystal structure and catalytic activity in the solid solutions CdMoxW1-xO4*. *Catalysis Today*, 61(1-4), 231–236.
- [52] Sharma, N., Shaju, K. M., Subba Rao, G. V., Chowdari, B. V. R., Dong, Z. L., & White, T. J. (2004). *Carbon-Coated Nanophase CaMoO4 as Anode Material for Li Ion Batteries*. *Chemistry of Materials*, 16(3), 504–512.
- [53] Brenier, A., Jia, G., & Tu, C. (2004). *Raman lasers at 1.171 and 1.517 μm with self-frequency conversion in SrWO4:Nd3+ crystal*. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16(49), 9103–9108.
- [54] Blasse, G., & Grabmaier, B. C. (1994). *How Does a Luminescent Material Absorb Its Excitation Energy?* *Luminescent Materials*, 10–32
- [55] S. McKeever, *Thermoluminescence of solids*, Cambridge Press University, Cambridge, 1988
- [56] I.L.V. Rosa, A.P.A. Marques, M.T.S. Tanaka, D.M.A. Melo, E.R. Leite, E. Longo, J.A. Varela, J. Fluoresc. 18 (2008) 239–242.
- [57] Wu, B., Yang, W., Liu, H., Huang, L., Zhao, B., Wang, C., ... Lin, Y. (2014). *Fluorescence spectra and crystal field analysis of BaMoO4: Eu3+ phosphors for white light-emitting diodes*. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 123, 12–17.
- [58] Yang, W.-Q., Liu, H.-G., Liu, G.-K., Lin, Y., Gao, M., Zhao, X.-Y., ... Li, L.-Z. (2012). *Trivalent europium-doped strontium molybdate red phosphors in white light-emitting diodes: Synthesis, photophysical properties and theoretical calculations*. *Acta Materialia*, 60(15), 5399–5407.
- [59] Momma, K., & Izumi, F. (2011). *VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data*. *Journal of Applied Crystallography*, 44(6), 1272–1276.
- [60] Wu, B., Yang, W., Liu, H., Huang, L., Zhao, B., Wang, C., ... Lin, Y. (2014). *Fluorescence spectra and crystal field analysis of BaMoO4: Eu3+ phosphors for white light-emitting diodes*. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 123, 12–17.

- [61] Chen, Y., Wang, J., Zhang, X., Zhang, G., Gong, M., & Su, Q. (2010). *An intense green emitting LiSrPO₄:Eu²⁺, Tb³⁺ for phosphor-converted LED*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 148(1), 259–263.
- [62] Panchal, V., Garg, N., & Sharma, S. M. (2006). *Raman and x-ray diffraction investigations on BaMoO₄ under high pressures*. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18(16), 3917–3929.
- [63] Panchal, V., Garg, N., & Sharma, S. M. (2006). *Raman and x-ray diffraction investigations on BaMoO₄ under high pressures*. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18(16), 3917–3929.
- [64] Marques, A. P. A., de Melo, D. M. A., Longo, E., Paskocimas, C. A., Pizani, P. S., & Leite, E. R. (2005). *Photoluminescence properties of BaMoO₄ amorphous thin films*. *Journal of Solid State Chemistry*, 178(7), 2346–2353.