

UNIVERSITE DE BLIDA1

Faculté des Sciences

Département de Physique



MEMOIRE DE MASTER

En physique

Spécialité : Matériaux et composants

Elaboration par réaction à l'état solide et propriétés physiques
des vanadates dopées terres rares :

Application : YGdVO_4 dopé Europium

Par

Guettaf Radhouan

Cherbi Ahmed

Devant le jury composé de :

Mourad Derbal	Professeur	président	Université de Blida1
Abdelmalek Demiaï	MAA	Examineur	Université de Blida 1
Brahim Rekik	MCA	Rapporteur	Université de Blida1

Blida, Septembre 2016

ملخص

لقد تمحورت دراستنا في هذه المذكرة حول تصنيف المواد ذات الطبيعة الكيميائية المحتوية على عنصر الفاناديوم (V) وهي المسماة بالفانادات ذات الوظيفة (VO_x) وذلك من حيث البنية والخصائص الاهتزازية بين الذرات، وأيضا من حيث الخصائص الضوئية.

قمنا بإنتاج مادة فانادات الغادولينيوم $GdVO_4$ ومادة فانادات الغادولينيوم والإيتريوم $Y_{0.3}Gd_{0.7}VO_4$ غير المطعمة و المطعمة بمادة الأوربيوم 1% ($YGdVO_4: Eu 1\%$) وذلك بطريقة تفاعلات الأجسام في الحالة الصلبة، ثم قمنا بتحليل أطيف الاشعة السينية DRX وأطيف أشعة ما تحت الحمراء FTIR كما اعتمدنا على الدراسة التحليلية لطيف Raman للمادة المسحوقة ووضعنا صوراً بواسطة MEB لتحديد مورفولوجية المركبات و ذلك باختلاف درجات حرارة التفاعل.

بينت النتائج أن هذه المواد تنتمي إلى نظام بلوري رباعي (Quadratique) ذات الزمرة الفضائية $I41/amd$. حيث قمنا بتحديد ثوابت الشبكة لهذه البنية للمواد المنتجة من خلال برنامج Excel أعدناه معتمد على قوانين براغ لنفس الزمرة. وبالنسبة للدراسة التحليلية (FTIR) للمواد، فإنها سمحت لنا بتحديد نوع الاهتزاز $Gd-O$ وهذا تحت طول موجة 470 cm^{-1} و $V-O$ تحت طول موجة 796 cm^{-1} كما سمحت لنا الدراسة التحليلية لطيف Raman بتحديد نوع الاهتزازات للمجموعة VO_4 .

Résumé

Dans ce mémoire, nous avons mis l'accent sur la classification des vanadates selon leur structure, leurs caractéristiques vibratoires ainsi que sur leurs caractéristiques optiques.

Nous avons synthétisé par réaction à l'état solide les composées vanadates de gadolinium $GdVO_4$ et vanadates de gadolinium et d'yttrium $Y_{0.3}Gd_{0.7}VO_4$ dopés et non dopés par l'Europium Eu 1 %. Nous avons analysé les spectres des rayons X, les spectres infrarouges (FTIR), ainsi que les spectres Raman pour ces différents composés poly cristallins. Nous avons observé par microscopie MEB (microscope électronique à balayage) la morphologie des composés en fonction de la température de réaction, du dopage et de l'effet de la substitution Gd/Y dans la solution solide $GdVO_4/YVO_4$.

Les résultats montrent que ces matériaux appartiennent à un système cristallin quadratique, avec un groupe d'espace $I41_{amd}$. Les paramètres de mailles ont été calculés au moyen du programme Excel à partir des données mesurées expérimentalement. L'analyse des spectres FTIR nous a permis d'identifier les énergies de vibration des liaisons Gd-O et V-O qui se situe respectivement autour de 470 cm^{-1} et 796 cm^{-1} . L'analyse des spectres Raman nous ont permis d'identifier les types de vibrations des groupements VO_4 .

Abstract

In this work, our study was focused on the vanadate's classification according to their structures, their vibration characteristics and also in terms of their optical characteristics.

We have synthesized our compounds by mean of solid-state reaction to obtain gadolinium vanadate $GdVO_4$ and vanadate gadolinium and yttrium $YGdVO_4$ non-doped and doped with 1at% Eu^{3+} . Then we have analyzed the X-ray spectra, infrared spectra (FTIR) as well as the Raman spectra of the polycrystalline materials. We have storing images by MEB (scanning electron microscope) to determine the morphology of these various compounds regarding to the temperature reaction, doping element and the Gd/Y substitution in the $GdVO_4/YVO_4$ solid solution.

The results show that these materials belong to the quadratic crystal system with $I4_1/amd$ space group. The cell parameters were calculated with the Excel program using experimental data. The FTIR spectra analysis allowed us to identify the vibration energies of Gd-O and V-O bounds that are situated around respectively 470 cm^{-1} and 796 cm^{-1} . The Raman analysis spectra gave us the possibility to determine the type of VO_4 group vibrations.

REMERCIEMENTS

Ce travail s'est déroulé au Laboratoire LASICOM de l'Université Saad Dahleb de Blida 1

Avant toute chose, nous remercions الله le tout puissant, de nous avoir donnée la force et la patience de terminer ce travail.

Nos remerciements vont en particulier à tous qui nous ont aidés d'une façon ou d'une autre à l'aboutissement de ce mémoire.

Il nous est difficile de présenter en quelques mots tout ce que nous devons à Monsieur B. Rekik Docteur habilité à l'Université Saad Dahlab de Blida 1.

Nous le remercions d'avoir dirigé ce travail de recherche avec beaucoup de compétences, de disponibilité et de patience. Les conseils précieux qu'il n'a cessé de nous prodiguer tout au long de ce travail, ont largement contribué à notre formation. Qu'il veuille bien trouver ici le témoignage de notre profonde reconnaissance et notre sincère gratitude.

A Monsieur le président M. Derbal Professeur, Monsieur le membre de jury A. Demiaï à l'université de Blida, nous exprimons notre sincère reconnaissance pour l'honneur qu'ils nous font de juger ce travail et de faire partie du jury. Qu'ils soient assurés de notre entière reconnaissance.

Nos remerciements vont aussi à toute l'équipe pédagogique du master option « Matériaux et composants », Dr. A. Boumediene, M. A. Benhaffaf, M. B. Boutahraoui, Dr. S. Hireche, M. R Belal ainsi que Dr. A. Ali Messaoud, Dr. F. Bouamra et Mme S. Ouir. Sans oublier tous les enseignants qui nous ont encadrés pour tous leur soutien et conseils pendant ces deux années d'études.

En fin, nous tenons à remercier l'ensemble du personnel du Département de Physique et du Laboratoire surface Interfaces et Couches Minces (LASICOM) de l'Université Saad Dahlab de Blida 1 pour leur participation ainsi que toutes les personnes qui ont contribué de loin ou de près à la réalisation de ce travail.

TABLES DES MATIERES

RESUMÉS

REMERCIEMENTS

TABLES DES MATIERES

LISTE DES ILLUSTRATIONS DES FIGURES

LISTE DES ILLUSTRATIONS DES TABLEAUX

INTRODUCTION GÉNÉRALE..... 13

Chapitre I : Etat de l'art et généralités sur les vanadates

I-1.	Le vanadium.....	15
I-1-1.	Propriétés physiques de vanadium.....	16
I-1-2.	Propriétés chimiques de vanadium	17
I-2.	Les vanadates.....	17
I-3.	Les composés A_2BO_4	18
I-4.	Les composés $AA'BO_4$	20
I-4-1.	Structure de l'olivine.....	22
I-4-2.	Structure de la maricite.....	23
I-4-3.	Structure type Na_2CrO_4	24
I-4-4.	Types structuraux de formulation générale $A'BO_4$	25
I-4-5.	La structure spinelle.....	30
I-5.	Vanadate de type $A'A''VO_4$	31
I-5-1.	$CuMnVO_4$	31
I-5-2.	$NaMnVO_4$	32
I-5-3.	$AgMnVO_4$	32
I-5-4.	$KMnVO_4$	33
I-5-5.	$RbMnVO_4$	33
I-6.	Filiations structurales entre les structures l'olivine, de type	

	Na_2CrO_4 , de la maricite et du spinelle.....	34
I-6-1.	Comparaison olivine- Na_2CrO_4	34
I-6-2.	Filiation structure spinelle –type Na_2CrO_4	35
I-6-3.	Comparaison de la structure maricite et du type Na_2CrO_4	35
I-6-4	Transformation olivine –spinelle	36
I-7	Les vanadates des alcalins dopées Ln : $\text{K}_3\text{Y}(\text{VO}_4)_2$ (Ln= Eu, Er, Sm, Ho, et Tm).....	37
I-8	vanadate alcalino-terreux dopée terre rare : $\text{Ce}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_{4-0,5x}$	38

Chapitre II : Synthèse des vanadates dopés terre rare (GdVO_4 et $\text{Y}_{0,7}\text{Gd}_{0,3}\text{VO}_4$ et $\text{Y}_{0,7}\text{Gd}_{0,3}\text{VO}_4$: Eu 1 %)

II-1.	Méthode de la synthèse des composés.....	40
II-1-1.	Matériel utilisé	40
II-1-1-1.	four à moufle	40
II-1-1-2.	Nacelles.....	40
II-1-1-3.	mortier	41
II-1-1-4.	Balance.....	41
II-1-2.	Préparation des composés du vanadate de type LnVO_4	41
II-1-2-1.	Synthèse de composé GdVO_4 à 680°C	41
II-1-2-2.	Synthèse de composé GdVO_4 à 850°C	43
II-1-2-3.	Synthèse de composé $\text{Y}_{0,7}\text{Gd}_{0,3}\text{VO}_4$ à 680°C	44
II-1-2-4.	Synthèse de composé $\text{Y}_{0,7}\text{Gd}_{0,3}\text{VO}_4$ à 850°C	45
II-1-2-5.	Synthèse de composé $\text{Y}_{0,7}\text{Gd}_{0,3}\text{VO}_4$: dopé Eu 1% à 680°C ...	46
II-1-2-6.	Synthés de composé $\text{Y}_{0,7}\text{Gd}_{0,3}\text{VO}_4$: dopé Eu1% à 850°C	47
II-2.	Techniques expérimentales de caractérisation	48
II-2-1.	Diffraction des rayons X.....	48
II-2-1-1.	Loi de Bragg	48

II-2-2.	spectroscopie infrarouge a transformée de fourrier (FTIR)..	49
II-2-2-1.	Fonctionnement du spectromètre FT-IR	49
II-2-3.	La spectroscopie Raman.....	50
II-2-4.	Microscopie électronique à balayage (MEB)	53

Chapitre III

Résultats et discussions

III-1.	Caractérisation structurale par diffraction des rayons X.....	55
III-1-1.	Phase cristalline	55
III-1-2.	Analyse des spectres (DRX).....	56
III-1-2-1.	GdVO ₄ à 680°C et 850°C	56
III-1-2-2.	Y _{0.7} Gd _{0.3} VO ₄ non dopé à T=680C° et 850°C	61
III-1-2-3.	Y _{0.7} Gd _{0.3} VO ₄ dopé Eu 1% à T=680C° et 850°C	65
III-2.	Analyse FTIR.....	68
III-3.	Analyse Raman	70
III-3-1.	Mode de vibrations des vanadates	70
III-3-2.	Phonons actifs en Raman pour les matrices MVO.....	71
III-3-3.	Identification des phonons pour l'échantillon GdVO ₄	73
III-3-4.	Effet du dopage	74
III-3-5.	Effet de la température	75
III-4.	Microscope électronique à balayage (MEB)	76
	Conclusion générale.....	79

Bibliographie

LISTE DES ILLUSTRATIONS DES GRAPHIQUES

Figure I-1.	Structures cristallines des composés A_2BO_419
Figure I-2.	Classification des structures A_2BO_4 en fonction des rayons ioniques r_A et r_B des cations A et B. A chaque symbole est associé un composé.....20
Figure I-3.	classification des $AA'BO_4$ en fonction des rayons ioniques r_A et $r_{A'}$ des cations A et A'21
Figure I-4.	Vue en perspective de la structure olivine (partie gauche) et image de minéral $(Mg, Fe)_2 SiO_4$ de structure olivine (partie droite)22
Figure I-5.	Empilement des atomes d'oxygène selon la direction c dans la structure olivine23
Figure I-6.	Vue en perspective de la maricite (partie gauche) et photo du minérale $Na(Fe_{0.9}Mn_{0.06}Mg_{0.03}Ca_{0.01}) PO_4$ (partie droite)23
Figure I-7.	vue en perspective selon l'axe c et projection selon l'axe a de la structure type Na_2CrO_425
Figure I- 8.	Vues de la structure des composés Na_2CrO_4 (a) et $\alpha-CrVO_4$ (b)26
Figure I.9.	Structure cristalline des échantillons $YbVO_4$, $NdVO_4$ et $LuVO_4$ 27
Figure I-10.	Structure cristalline de type Zircon et de groupe d'espace $I41/amd$...28
Figure I-11.	Structure cristalline d'échantillon $GdVO_4$28
Figure I-12.	Photo des monocristaux d' $YbVO_4$ (a), $LuVO_4$ (b) et $NdVO_4$29
Figure I-13.	Modes de vibration internes de la molécule VO_429
Figure I-14.	Vues de la structure spinelle, partie gauche réseau tétraédrique seul, partie droite réseau octaédrique seule, et au centre, association des deux réseaux 30
Figure I-15.	Vue en perspective de la structure spinelle de $LiCoVO_4$30
Figure I-16.	Empilements hexagonal compact dans(a) $LiMnPO_4$ de structure olivine et (b) cubique compact dans $LiMnVO_4$ de structure Na_2CrO_4 .34
Figure I-17.	Comparaison structure spinelle (a) et Na_2CrO_4 (b)35
Figure I-18.	Structure de $LiMnVO_4$ (type Na_2CrO_4), partie gauche et structure de

	NaMnPO ₄ (maricite), partie droite	36
Figure I-19.	Empilements hexagonal compact dans LiMnPO ₄ (olivine) (a) et cubique compact dans LiMnVO ₄ spinelle (b)	37
Figure II-1.	Le mortier	42
Figure II-2.	Les produits V ₂ O ₅ et Gd ₂ O ₃	42
Figure II-3.	Le Four	42
Figure II-4.	Traitement thermique utilisé pour la préparation de dVO ₄	43
Figure II-5.	Le composé GdVO ₄ dans le four	43
Figure II-6.	Le composé GdVO ₄ après 72 h	43
Figure II-7.	La masse de la charge	44
Figure II-8.	La masse de la nacelle	45
Figure II-9.	Le produit broyé	45
Figure II-10.	Le produit après 12h	45
Figure II-11.	Masse de la nacelle chargée 14,908g	46
Figure II-12.	La masse de la charge Y _{0,695} Gd _{0,295} Eu _{0,01} VO ₄	47
Figure II-13.	Le produit après 12h	47
Figure II-14.	Illustration de la loi de Bragg, S ₀ et S ₁ sont respectivement le vecteur d'onde incident et réfléchi	49
Figure II-15.	Schéma de principe d'un spectromètre FT-IR	50
Figure II-16.	Micro-spectromètre Raman ARAMIS Horiba Jobin Yvon	51
Figure II-17.	Micro-spectromètre Raman ARAMIS Horiba Jobin Yvon	52
Figure II-18.	Différentes informations données par le spectre RAMAN	53
Figure II-19.	Principe du MEB	54
Figure III-1.	Structure tridimensionnelle d'GdVO ₄ . Les oxygènes sont en rouges, les gadoliniums sont au centre des polyèdres verts GdO ₈ et les vanadiums au centre des tétraèdres rouges VO ₄	55
Figure III-2.	DRX de composé GdVO ₄ à 680°C et 850°C (indexé)	58

Figure III-3.	DRX de composé $GdVO_4$ indexé par rapport à la phase JPDCS (PDF-00-017-0260) (a) à 680°C et (b) 850°C	58
Figure III-4.	DRX de composé $Y_{0.7}Gd_{0.3}VO_4$ non dopé à 680°C et 850°C (indexé)61	
Figure III-5.	DRX de composé $Y_{0.70}Gd_{0.3}VO_4$ indexé par rapport PDF 04-005-5313/5314 ($Y_{0.75}Gd_{0.25}VO_4 / GdVO_4$) à 680°C (a) et 850°C (b) ...	62
Figure III-6.	DRX de composé $Y_{0.7}Gd_{0.3}VO_4$ dopé Eu 1% à 680°C et 850°C.....	65
Figure III-7.	DRX de composé $Y_{0.70}Gd_{0.3}VO_4$ dopé Eu 1% indexé par rapport PDF 04-005-5311/5312/5313/5314/ ($Y_xGd_{1-x}VO_4$ avec $x= 0 ; 0.25 ; 0,50 ; 0,75$) et PDF 01-072-0861(YVO_4) à 680°C (a) et 850°C (b)	66
Figure III-8.	tétraèdres VO_4 autour des atomes d'yttrium ou le gadolinium	67
Figure III-9.	spectre FTIR des composés $GdVO_4$ et $Y_{0.7}Gd_{0.3}VO_4$ et ($Y_{0.7}Gd_{0.3}VO_4 : Eu 1 \%$) à 850°C et 680°C dans le domaine de $100-1500cm^{-1}$	69
Figure III-10	spectre FTIR des composés $GdVO_4$ et $Y_{0.7}Gd_{0.3}VO_4$ et ($Y_{0.7}Gd_{0.3}VO_4 : Eu 1 \%$) à 850°C et 680°C dans le domaine de $500 \text{ à } 4000 \text{ cm}^{-1}$	70
Figure III-11.	spectre Raman ($GdVO_4$ et $YGdVO_4$ et $YGdVO_4 : Eu 1\%$ à 680°C) à 473nm.....	71
Figure III-12.	la cellule conventionnelle de Zircon Les traits hachurés représentent la cellule unité de la structure Zircon (I4I/amd) et les traits en gras délimitent la cellule primitive. Tous les ions, ou groupes	72
Figure III-13.	Modes de vibration externes du Cristal MVO_4	73
Figure III-14.	Spectre Raman de $GdVO_4$ à 473nm	74
Figure III-15.	Spectre Raman de $YGdVO_4$ dopés et non dopés (680°C) à 473nm .	75
Figure III-16.	Spectre Raman de $YGdVO_4$ dopés et non dopés (850°C) à 473nm...	75
Figure III-17.	Spectre Raman de $GdVO_4$ à 680°C et 850°C (473nm)	76
Figure III-18.	Spectre Raman de $YGdVO_4$ à 680°C et 850°C (473nm)	76
Figure III-19.	Image MEB des vanadates dopés terre rare	77

LISTE DES ILLUSTRATIONS DES TABLEAUX

Tableau I-1.	Variance des oxydes par rapport à la valence de vanadium	.16
Tableau I-2.	Les valeurs de rayon ionique en fonction de la valeur de charge (degré d'oxydation) et la coordination	.16
Tableau I-3.	Coordinences des cations A et B et types structuraux A_2BO_4	.18
Tableau I-4.	Classification structurale des vanadates $AA'VO_4$.22
Tableau I-5.	Phases de type maricite	.24
Tableau I-6.	Vanadates de structure spinelle	.31
Tableau II-1.	Produits utilisés pour obtenir $GdVO_4$.42
Tableau II-2.	Produits utilisés pour obtenir $Y_xGd_{(1-x)}VO_4$.44
Tableau II-3.	Produits utilisés pour obtenir $Y_{0,695}Gd_{0,295}Eu_{0,01}VO_4$.46
Tableau III-1.	Fiche JPDCS (PDF-00-017-0260) du composé $GdVO_4$.57
Tableau III-2.	Différents Termes de calcul de l'équation III-1	.60
Tableau III-3.	Paramètre des mailles de composé $GdVO_4$ à 680°C et 850°C calculé	.61
Tableau III-4.	Fiche JPDCS (00-017-0341) du composé YVO_4	.63
Tableau III-5.	Paramètres de maille de la phase $Y_{0,7}Gd_{0,3}VO_4$ non dopé à $T=680^\circ C$ et $850^\circ C$.64
Tableau III-6.	Paramètre de maille de la phase $Y_{0,7}Gd_{0,3}VO_4$ dopé Eu 1% à $T=680^\circ C$ et $850^\circ C$.66
Tableau III-7.	Paramètres structuraux de $YGdVO_4$.68

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les oxydes possédant de phase métal-isolant sont des matériaux qui font l'objet de vives études en raison des propriétés structurales, optiques, électriques, magnétiques étonnantes qui sont attribuées.

Les vanadates sont des oxydes possédant une transition métal-isolant avec une variété de structure. Une des caractéristiques de ces oxydes est qu'à une certaine température, le champ cristallin lève la dégénérescence des orbitales D du cation V^{5+} et de l'élément terre-rares dopant dans la matrice vanadates.

Notre travail se portera sur les matériaux à base de vanadate dopés terre rare il est donc nécessaire de faire une recherche afin de se documenter sur les différentes propriétés physiques et chimiques de ces composés chimiques et aussi sur les techniques du dopage et la préparation des différentes solutions.

Dans ce présent travail, peut être scindé en trois parties :

Une recherche bibliographique concernant ces matériaux vanadates a été établie, et qui a permis de faire le classement suivant :

- Les composés $A^{+1}A'^{+2}B^{+3}O_4$ (A= alcalin, Cu, Ag, NH_4 , Tl, A'= Be, Mg, élément de transition 3d ; B=, V, P)
- Les vanadates terre rare (RE) ($REVO_4$)
- Les vanadates des alcalins $K_3Y(VO_4)_2$ dopés Ln : (Eu, Er, Sm, Ho et Tm)
- Les vanadates des alcalino-terreux ($REAEVO_3$) comme : $Y_{1-x}Ca_xVO_3$, $Pr_{1-x}Ca_xVO_3$ and $Nd_{1-x}Sr_xVO_3$

Dans la deuxième partie nous avons exposés les méthodes d'élaboration de nos matériaux ainsi que les différentes techniques expérimentales (la DRX, Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR), diffusion Raman, MEB (microscope électronique à balayage) utilisé pour étudier nos composées.

Dans la troisième partie on a exposé les résultats obtenus (structuraux, vibrationnelles et imageries) des composés vanadates ($GdVO_4$ et $YGdVO_4$ et $YGdVO_4$: Eu 1 %). Ces résultats sont présentés comme suit :

- les résultats de caractérisation structurale (DRX), et optique (analyse spectroscopiques par diffusion Raman, FTIR)

- la morphologie sur les échantillons (GdVO_4 et YGdVO_4 et YGdVO_4 : Eu 1 %) par Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Ce travail est conclu par une conclusion générale sur l'ensemble de l'étude.

Chapitre I

Etat de l'art et généralités sur les vanadates

L'objectif de ce chapitre est d'avoir une idée sur les vanadates à travers une recherche bibliographique.

I-1-Le vanadium :

Le vanadium fut découvert en 1801 à Mexico par A.M. Del Rio contesté, puis redécouvert en 1831 par N.G. Selwies rom à Falun, en suède. Etymologie du nom : vient de Vanadis, déesse de la beauté dans la mythologie scandinave.

Le vanadium classé parmi les 22ème éléments les plus répons dans toute la lithosphère, est situé à des niveaux de concentrations peu élevés : 0.07% en moyenne pouvant aller jusqu'à 2%. Le vanadium se rencontre dans la nature sous forme de composés chimique présents dans plus de 65 espèces de minerais, l'en trouve également dans les roches, dans les minerais de fer et dans les gisements de pétrole. [1]

Le vanadium est l'élément chimique de symbole V, de numéro atomique 23, C'est un métal rare, il est principalement utilisé dans les alliages. Le vanadium possède 26 isotopes (on appelle isotopes tous les nucléides partageant le même nombre de protons, mais qui ont un nombre de neutrons différent) seule l'un de ces isotopes est stable ^{51}V .

Le vanadium est un métal qui présente à la fois des caractéristiques acide et basique, et il s'oxyde rapidement à environ 933 °K. (ses états d'oxydation sont +2, +3, +4, et +5, l'état d'oxydation +1 existe mais il est rarement rencontré). Vu les caractéristique qu'il présente (métal blanc, brillant, dur et ductile), le vanadium a un grand domaine d'application, mais pour rependre aux exigences industrielles le vanadium est généralement mélangé avec d'autres éléments chimique afin de le faire adapte aux besoins de différents situation.

Le vanadium a une structure électronique $[\text{Ar}] 3d^3, 4s^2$ ce qui l'autorise à avoir des valences multiples entre +2 et +5 et donc des oxydes très variés :

Tableau I-1 : La variance des oxydes par rapport à la valence de vanadium

Structure électronique	Etat de valence	oxyde
3d ³	V ²⁺	VO
3d ²	V ³⁺	V ₂ O ₃
3d ¹	V ⁴⁺	VO ₂
3d ⁰	V ⁵⁺	V ₂ O ₅

I-1-1-Propriétés physiques du vanadium :

Le vanadium pur est un métal argenté grisâtre (solide à 298 K), mou et malléable. Sa température de fusion est 2175°K, Il possède quand il est pur d'excellent caractéristique mécanique et peut se travailler à froid et à chaud, mais de petites quantités d'impuretés de l'hydrogène, de l'azote et de l'oxygène le rendent dur et cassant [2].

Le vanadium est disponible sous plusieurs formes comprenant le clinquant, les granules, les poudres et les tiges. [2]

Les valeurs de rayon ionique de vanadium en fonction de degré d'oxydation et la valeur de coordination Il est donné dans le tableau ci-dessous (tableaux I-2) :

Tableau I-2 : Les valeurs de rayon ionique en fonction de la valeur de charge (degré d'oxydation) et la coordination

élément	rayon ionique	Charge	coordination
vanadium (V)	0.79	2	VI
	0.64	3	VI
	0.53	4	V
	0.58		VI
	0.72		VIII
	0.355	5	IV
	0.46		V
	0.54		VI

I-1-2-Propriétés chimiques du vanadium :

➤ Réaction du vanadium avec l'air

A la température ambiante, le vanadium métal ne s'oxyde pratiquement pas à l'air. Par contre, il réagit avec l'oxygène excessif O_2 , lors du chauffage à $660\text{ }^\circ\text{C}$ [3].



➤ Réaction du vanadium avec du fluor, F_2 lors du chauffage.



Par élévation de température, il entre en réaction avec le chlore, en formant VCl_4 .

➤ Réaction du vanadium avec les acides et les bases

Il résiste bien aux acides non oxydants, mais il est fortement attaqué par l'acide nitrique ou l'eau régale. Il fixe facilement l'hydrogène.

I-2-Les vanadates :

Les vanadates ce sont des matériaux intéressants qui contiennent des phases très performantes. Ils sont caractérisés par une grande stabilité chimique, des propriétés mécaniques, structuraux, photoniques, thermiques et optiques spécifiques, ils sont proche de phosphates de point vue de comportement chimique et physique, ils sont donc des candidats potentiels pour les lasers solides et les scintillateurs. [4]

L'étude de vanadate a été limitée sur celle qui présentent un groupement dépend des éléments chimiques coordonnées et il existe en plusieurs types :

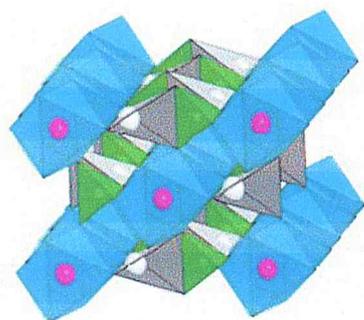
- les composés $A^{+1}A'^{+2}B^{+3}O_4$ (A= alcalin, Cu, Ag, NH_4 , Tl, A'= Be, Mg, élément de transition 3d ; B= P, V)
- vanadate de terre rare (RE) ($REVO_4$) (notre sujet)
- vanadate des alcalins dopées Ln : $K_3Y(VO_4)_2$ Ln=Eu, Er, Sm, Ho et Tm comme le cas de $K_3Eu_xY_{1-x}(VO_4)_2$
- vanadate des alcalino-terreux $RE_xAE_{1-x}VO_3$ ($REAEVO_3$) comme : $Y_{1-x}Ca_xVO_3$, $Pr_{1-x}Ca_xVO_3$ et $Nd_{1-x}Sr_xVO_3$

I-3- Les composés A_2BO_4 :

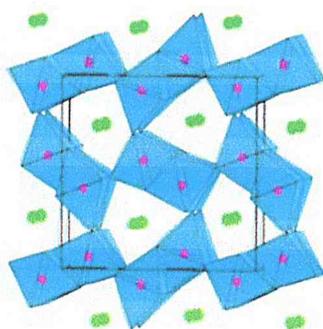
Une classification des structures cristallines des phases A_2BO_4 a été proposée par Wells [5] qui s'appuie sur l'évolution des coordinences des cations A et B (tableau I-2). A chaque combinaison de coordinence des sites A et B, un ou plusieurs types structuraux ont été observés. Par rapport au tableau initiale, les structures stuffedtridymite, $YbFe_2O_4$ et de type Na_2CrO_4 ont été ajoutées. Les différents types structuraux sont représentés à la figure (1-2). Il est à noter que différents degrés d'oxydation ont été observés pour les cations A et B avec les équilibres de charges suivants : $A^1_2B^4O_4$, $A^2_2B^6O_4$ et $A^3_2B^2O_4$. Un autre type de classification des structures A_2BO_4 a été proposé par Muller et al [6], celle-ci est basée sur la taille des ions A et B .cette classification est représentée sous la forme d'un graphique dans lequel les structures ont été positionnées en fonction du rayon ionique de A et B (Figure I-2).

Tableau I-3 : Coordinences des cations A et B et types structuraux A_2BO_4

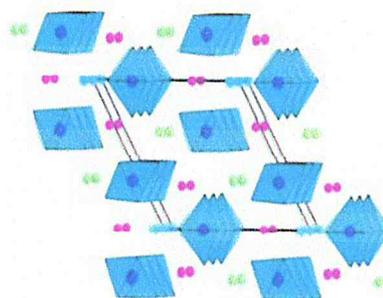
C.N.(B) C.N.(A)	4	5	6	8	>8
4	Phenacite (Be_2SiO_4)		Olivine(Mg, SiO_4) Type Na_2CrO_4 Spinnelle(Al_2MgO_4)	K_2WO_4	$\beta-K_2SO_4$
5	Stuffedtridymite ($CaAl_2O_4$)				
6		$YbFe_2O_4$	Sr_2PbO_4 Ca_2IrO_4		K_2NiF_4
8			$CaFe_2O_4$		



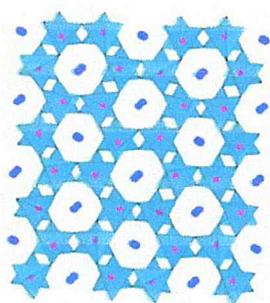
Na_2CrO_4



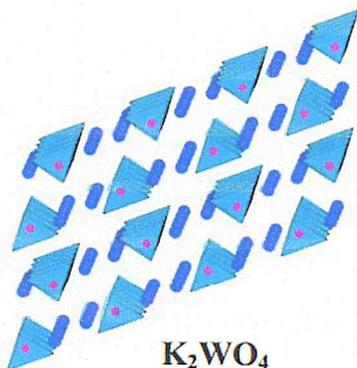
CaFe_2O_4



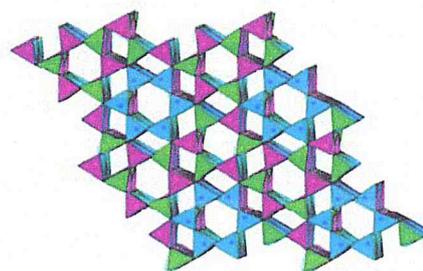
Ca_2IrO_4



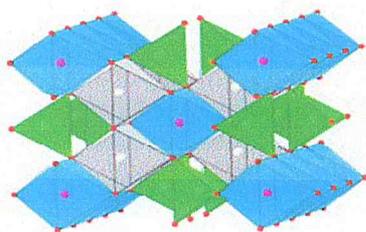
Stuffed tridymite
 CaAl_2O_4



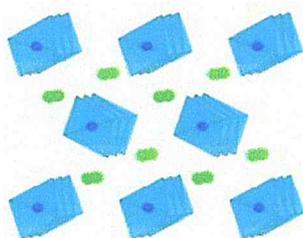
K_2WO_4



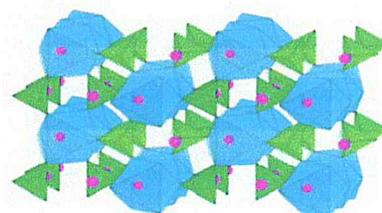
Phenacite Be_2SiO_4



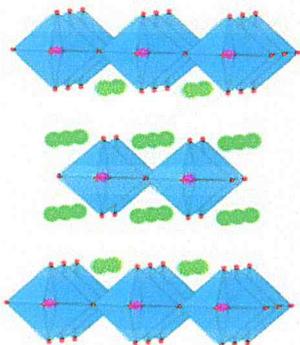
Spinnelle MgAl_2O_4



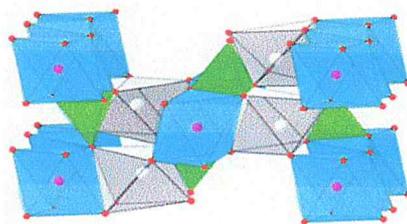
Sr_2PbO_4



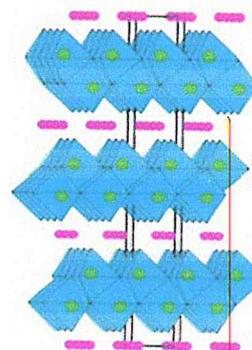
$\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$



K_2NiF_4



Olivine Mg_2SiO_4



LnFe_2O_4

Figure I-1 : Structures cristallines des composés A_2BO_4 [4]

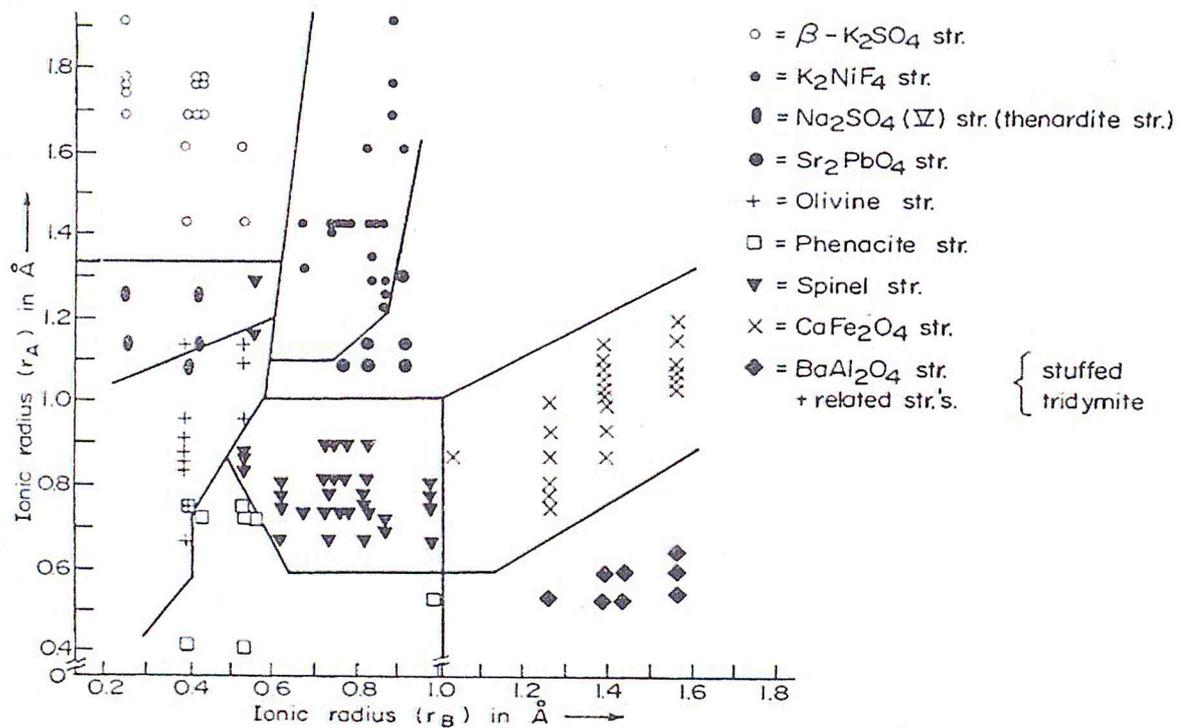


Figure I-2 : Classification des structures A_2BO_4 en fonction des rayons ioniques r_A et r_B des cations A et B. A chaque symbole est associé un composé [6].

Parmi toutes ces structures on retrouve évidemment de grandes familles structurales de la chimie de solide telles que le spinelle, le K_2NiF_4 ou l'olivine.

I-4-Les composés $AA'BO_4$:

Dans la famille des composés qui nous intéresse, les atomes B correspondent au Phosphore ou au vanadium en site tétraédrique, les cations A et A' possèdent des coordinences variant de 4 à 8 pour A et de 4 à 6 pour A'. Tous les types structuraux du tableau (I-1) pour lesquels au moins un des cations A ou B est en coordinence 4 (partie grisée) différentes pour les composés $AA'BO_4$. Comme on peut envisager des coordinences différentes pour cations A et A', des distorsions structurales des structures de base données au tableau (I-2) (partie grisées) peuvent être observées ainsi que de nouveaux types de structures tels que la zéolite ABW ou la beryllonite ($NaBePO_4$). Nous avons donc entrepris d'établir une classification des structures $AA'BO_4$ sur la base de la taille des cations A et A' (Figure I-3), cette classification pouvant éventuellement servir pour prédire la structure de nouveaux composés de cette famille. On notera qu'il n'apparaît qu'un type d'équilibre des charges correspondant à la répartition : $A^{II}A'^{III}B^V O_4$ (Tableaux I-3).

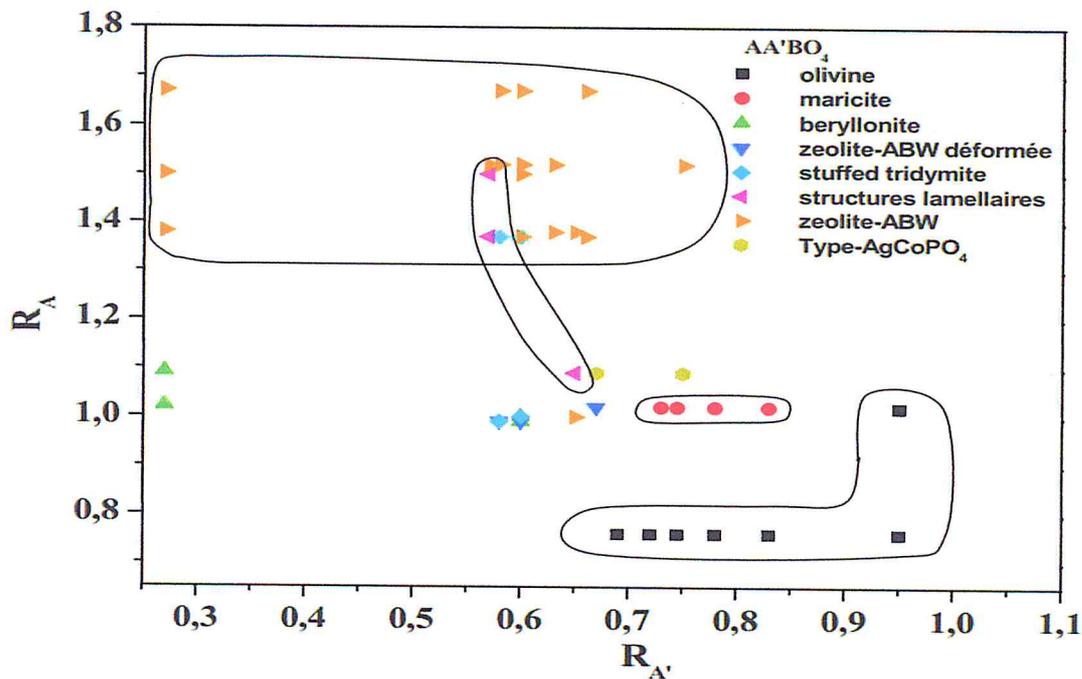


Figure I-3 : Classification des $AA'BO_4$ en fonction des rayons ioniques r_A et $r_{A'}$ des cations A et A' [4].

Généralement les changements structuraux observés sont gouvernés par la taille du cation A. plus A est grand, plus est favorisée l'obtention de structures ouvertes telles que la trydimite et la zéolite ABW est plus A est petit, plus on favorise l'obtention de structures compactes telles que l'olivine ou la maricite. Le cation A' a aussi une influence sur ces changements structuraux. Les phases au cuivre, par exemple, cristallisent surtout dans des structures lamellaires alors que pour le zinc aucune phase lamellaire n'a été observée. Les polyèdres de coordinations des cations A' sont très variés, c'est ainsi que l'on trouve par exemple des environnements tétraédriques, octaédriques ou bipyramidal trigonal.

Les vanadates $AA'VO_4$ ont été beaucoup moins étudiés que les phosphates correspondants. Leur nombre est limité. Ils cristallisent principalement dans les structures type Na_2CrO_4 , maricite ou spinelle (tableau I-3).

Tableau I-4 : Classification structurale des vanadates AA'VO₄

Structures Composés	Spinnelle	Na ₂ CrO ₄	Maricite	Autres
ABeVO ₄				
AMgVO ₄		LiMgVO ₄		
AMnVO ₄	LiMnVO ₄ ¹	LiMnVO ₄		
AFeVO ₄				
ACoVO ₄	LiCoVO ₄			
ANiVO ₄	LiNiVO ₄			
ACuVO ₄	LiCuVO ₄			
AZnVO ₄				LiZnVO ₄ ² CsZnVO ₄ ²
ACdVO ₄		LiCdVO ₄ NaCdVO ₄ CuCdVO ₄	AgCdVO ₄	KCdVO ₄ ³

I-4-1-Structure de l'olivine :

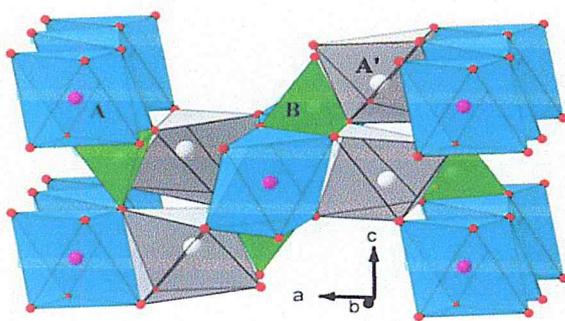


Figure I-4 : Vue en perspective de la structure olivine (partie gauche) et image de minéral (Mg, Fe)₂SiO₄ de structure olivine (partie droite).

L'olivine (Mg, Fe)₂SiO₄ [7] est l'un des constituants les plus importants du manteau terrestre supérieur. Sous haute pression, elle se transforme en structure spinelle ce qui explique que les minerais de type spinelle se trouvent plutôt dans les couches terrestres inférieures. L'application olivine a été attribuée par le

minéralogiste allemand Abraham Gottlob Werner en 1970 [8]. La formule générale de l'olivine est $AA'BO_4$, A et B pouvant prendre plusieurs degrés d'oxydations différents : $A^2A'^2B^4O_4$ et $A^1A'^2B^5O_4$, ce qui correspond respectivement aux équilibres des charges pour des vanadates (ou phosphates) et des silicates.

La structure olivine peut être décrite comme un empilement hexagonal compact de couches d'oxygène de type A-B-A-B-A. Les cations A et A' occupent la moitié des Sites octaédriques et les cations B 1/8 des sites tétraédriques disponibles (Figure 5).

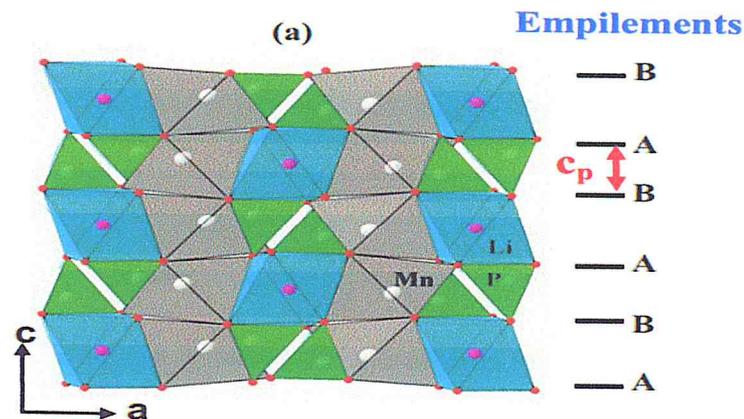


Figure I-5 : Empilement des atomes d'oxygène selon la direction c dans la structure olivine

I-4-2- Structure de la maricite :

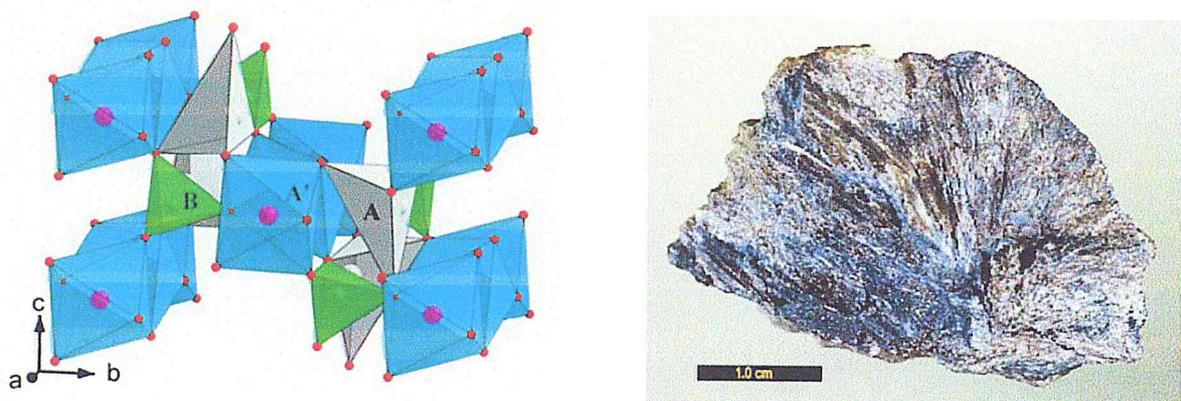


Figure I-6 : Vue en perspective de la maricite (partie gauche) et photo du minérale $Na(Fe_{0.9}Mn_{0.06}Mg_{0.03}Ca_{0.01}) PO_4$ (partie droite)

Le maricite $Na(Fe_{0.9}Mn_{0.06}Mg_{0.03}Ca_{0.01}) PO_4$ [9] est un minéral qui a été découvert en 1977 par Sturman et al [10] dans le territoire du Yukon au nord du Canada.

Jusqu' à ce jour, la maricite a présenté moins d'intérêt pour le chimiste du solide car aucune propriété remarquable n'a été mise en évidence. Ce composé cristallise dans le groupe d'espace $pnma$. La structure des composés $AA'BO_4$ de type maricite est formée de chaînes d'octaèdres $A'O_6$ partageant une arête commune et parallèles à l'axe a (Figure I- 6). Elles sont interconnectées par l'intermédiaire des tétraèdres BO_4 , ce qui crée de larges cavités dans lesquelles vient s'insérer le cation A . Ce type structural est observé aussi bien pour des phosphates que des vanadates (Tableau I-4).

Tableau I-5 : phases de type maricite

Composés	A (Å)	B (Å)	C (Å)	β°	V (Å ³)	G.E.	réf
$NaMnPO_4$	9,0882(1)	6,904(1)	5,113(1)		320,84(1)	$Pnma$	[11]
$NaFe_{0,9}Mn_{0,1}PO_4$	8,987(1)	6,861(1)	5,045(1)		311,07(8)	$pnma$	[9]
α - $NaCoPO_4$	8,87(3)	6,780(3)	5,023(10)		302,1(2)	$Pnma$	[12]
β - $NaCuPO_4$	6,9439(9)	8,851(1)	5,0143(8)	97,25(4)	305,72(4)	$P2_1/n$	[13]
$AgCdVO_4$	9,785(12)	6,99(12)	5,439(10)		372,26(10)	$Pnma$	[14]

I-4-3- structure type Na_2CrO_4 :

La symétrie de la maille cristalline de Na_2CrO_4 est orthorhombique de groupe d'espace $Cmcm$. Le sodium (cations A et A') occupe deux sites différents $4c$ et $4b$ de coordinence respective 4 et 6 et le chrome (cation B) occupe un site $4c$ de coordinence 4(Figure I-7) [15].La structure est caractérisée par des chaînes $A'O_4$ parallèles à l'axe c , constituées d'octaèdres $A'O_6$ qui partagent des arêtes communes. Ces chaînes sont liées entre elles, dans le plan (b , c), par une double chaîne tétraèdres AO_4 et BO_4 ayant une arête commune selon l'axe a . Il en résulte des contraintes stériques entre les cations A et B ce qui explique que l'association de deux tétraèdres par une arête commune soit peu fréquente dans les structure minérales. Dès que la taille du cation A augmenté, on peut s'attendre à une augmentation des contraintes qui, est à l'origine des modulations structurales observées dans le système $LiCdVO_4$ - $LiCd_4(VO_4)_3$.

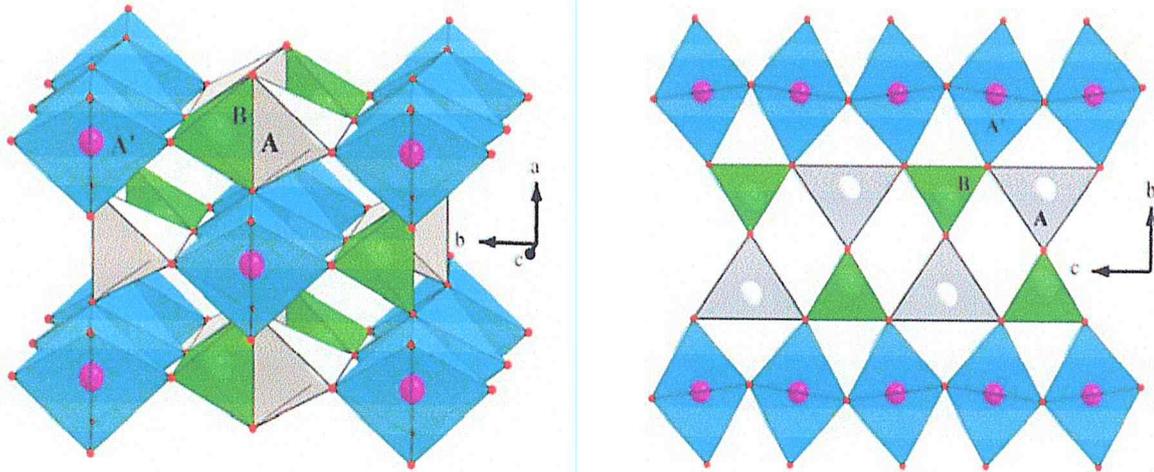


Figure I-7 : vue en perspective selon l'axe c et projection selon l'axe a de la structure type Na_2CrO_4

I-4-4- Types structuraux de formulation générale $\text{A}'\text{BO}_4$:

Les composés de formulation $\text{A}'\text{BO}_4$ ($B = \text{P}$ et V) cristallisent avec différentes structures. La plupart de ces composés présentent plusieurs variétés allotropiques, obtenues soit en chauffant soit sous pression soit en combinant les deux. FeVO_4 , par exemple présente quatre variétés allotropiques I, II, III et IV qui cristallisent avec quatre structures différentes : triclinique, $\alpha\text{-CrVO}_4$, $\alpha\text{-PbO}_2$ et wolframite selon la pression appliquée [16]. Parmi les composés $\text{A}'\text{BO}_4$ ($\text{A}' = \text{In}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Al}, \text{Y}$), plusieurs ont été testés comme électrodes négatives pour les batteries au lithium afin de remplacer les électrodes en carbone graphite [17].

Nous avons volontairement limité la discussion aux composés $\text{A}'\text{BO}_4$ ayant une relation structurale avec les structures observées dans la famille des composés $\text{A}'\text{BO}_4$.

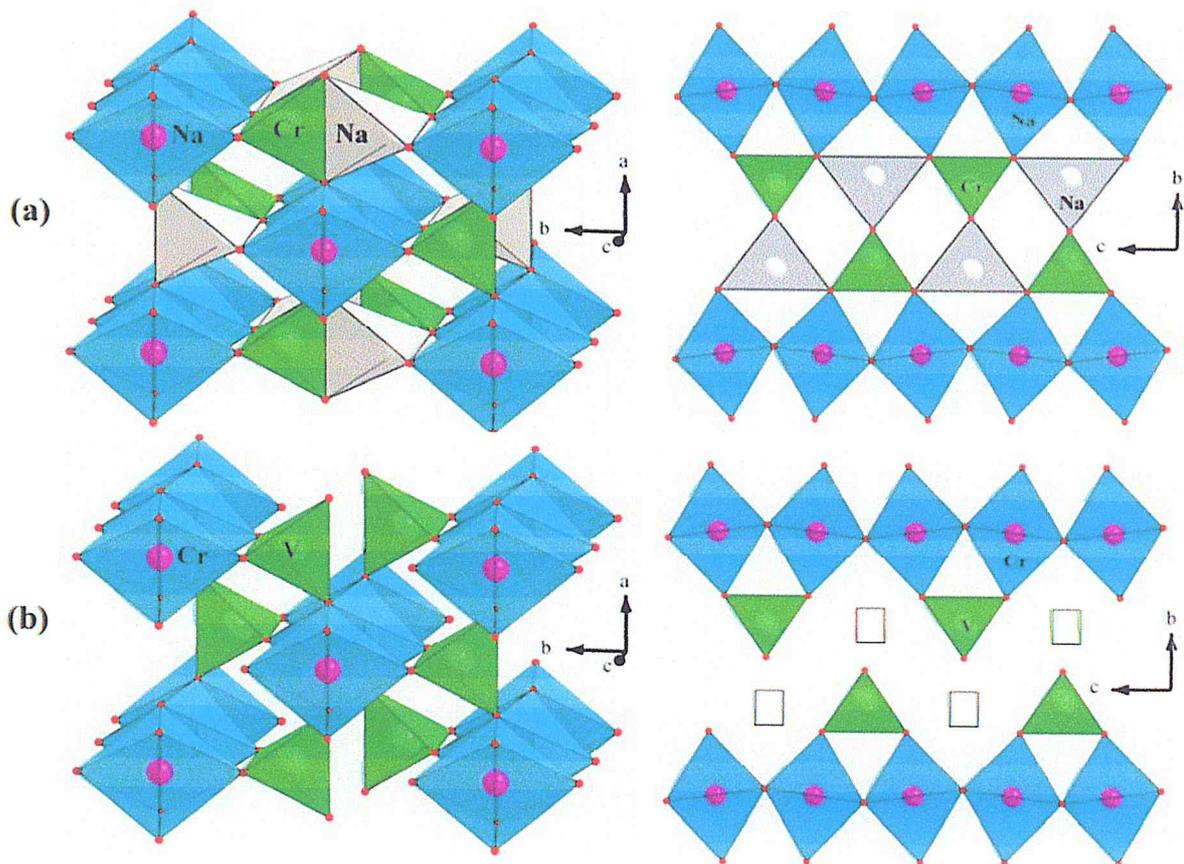


Figure I- 8 : Vues de la structure des composés Na₂CrO₄ (a) et a-CrVO₄ (b)

Les composés REVO₄ (RE=Nd, Lu et Yb) possèdent une structure cristalline de type Zircon et de groupe de symétrie I41/amd. La figure (I.10) présente ce type de structure qui est composée, selon l'axe c, d'une alternance de tétraèdres triangulaires (VO₄)³⁻ et d'ions de terre rare (RE)³⁺ séparés par une distance de c/2, c étant un paramètre du réseau. Dans le plan ab, les atomes de terre rare se distribuent tous sur un même axe (a et b) et sont tous séparés d'une distance d'un paramètre de maille (a et b). Les tétraèdres, se situent également sur un même axe, mais différent de celui sur lequel se retrouvent les ions de terre rare. Les groupements VO₄ sont également séparés par une distance a dans la direction a et b dans la direction b.

Chaque ion de vanadium est donc entouré de 4 ions d'oxygène situés à des distances similaires, comme cela a été mentionné plus tôt, un tétraèdre triangulaire (VO₄)³⁻ (voir la figure I.9). Le tétraèdre se retrouve sous deux orientations différentes dans la structure cristalline. Toutefois, sur un même axe cristallin (a, b ou c), les tétraèdres gardent toujours la même orientation, il n'y a aucune alternance.

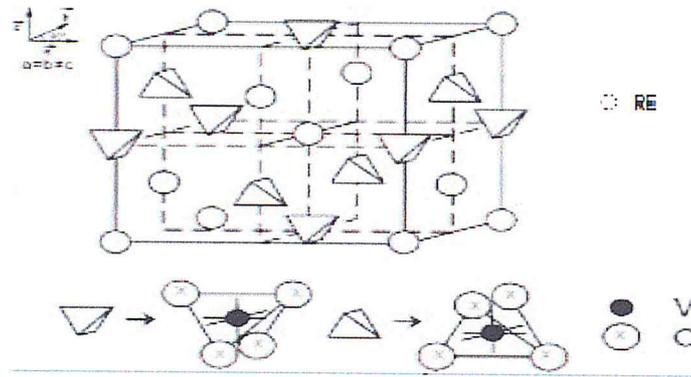


Figure I.9 - Structure cristalline des échantillons YbVO_4 , NdVO_4 et LuVO_4 .

Les ions de terre rare (RE^{3+}) sont entourés avec 8 ions d'oxygène appartenant aux tétraèdres environnants et forment un dodécaèdre triangulaire (voir figure. I.10). Les quatre ions d'oxygène situés dans le plan (ab) autour de la terre rare sont à une distance différente à celle des quatre d'oxygène qu'il ressent qui se situent en dessous et au-dessus, selon l'axe c, du RE^{3+} . Ce dodécaèdre possède toujours la même orientation à l'intérieur du cristal comparativement au tétraèdre.

La structure Zircon peut donc être vue comme un empilement alterné, selon l'axe c, de tétraèdres (VO_4) et de dodécaèdres (REO_8) imbriqués les uns aux autres et se partageant les mêmes ions d'oxygènes. Dans le plan ab, les dodécaèdres et les tétraèdres forment une chaîne en zigzag parallèle à l'axe a ou b et sont encore une fois imbriqués les uns par rapport aux autres.

Comme les ions d'oxygène se répartissent toujours de la même façon autour des terres rares, ces derniers ressentent toujours avec une même intensité du champ cristallin, rendant tous les sites du cristal équivalents. Lorsque les échantillons de (GdVO_4) et de YVO (LuVO_4) sont dopés en Europium, ce dernier se substitue, a priori, aux ions de Nd^{3+} (ou Lu^{3+}). Les échantillons REVO_4 possèdent donc un seul site d'accueil pour l'ion d'euporium.

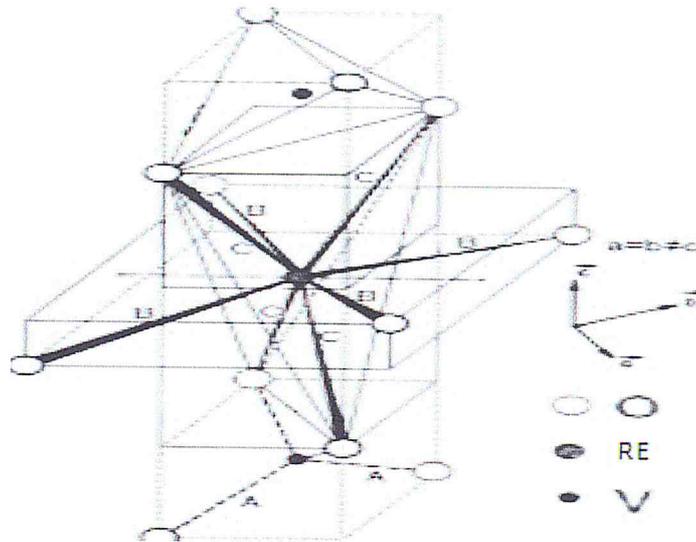


Figure I-10- Structure cristalline de type Zircon et de groupe de symétrie $I41/amd$ [18].

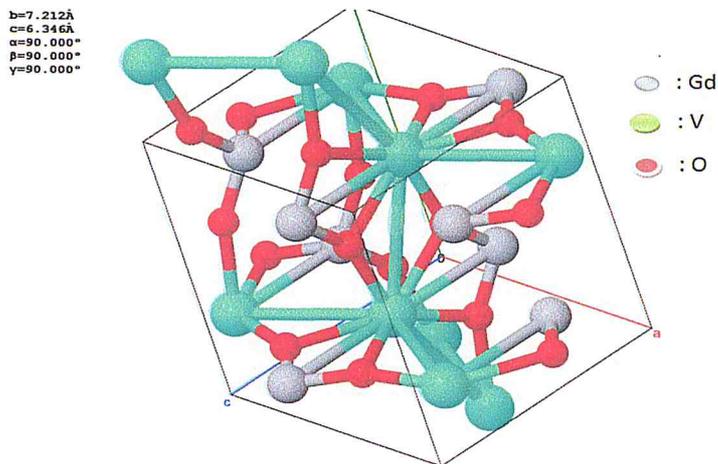


Figure I.11 - Structure cristalline d'échantillon $GdVO_4$

Les monocristaux de $LuVO_4/NdVO_4$ purs et dopés en ytterbium ainsi que ceux d' $YbVO_4$ purs sont fabriqués par nucléation spontanée en utilisant la technique de croissance par flux "flux growth méthode" [18]. D'abord, une quantité appropriée de PbO , V_2O_5 , Lu_2O_3/Nd_2O_3 et ou Yb_2O_3 est utilisée en tant que produit de départ et déposée dans un creuset de platine fermé. Le creuset est ensuite chauffé à une température de $1300\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 15 heures. Ensuite, la température est abaissée progressivement ($1.8\text{ }^\circ\text{C/h}$) jusqu'à $950\text{ }^\circ\text{C}$. Lorsque cette température est atteinte, le creuset doit immédiatement être retiré du fourneau pour être retourné de façon à séparer le solvant des monocristaux se retrouvant dans le fond du creuset. De l'acide nitrique est utilisé pour enlever toute trace de solvant sur les échantillons. Les

monocristaux obtenus ont une dimension d'environ $3 \times 2 \times 1 \text{ mm}^3$, comme il est possible de le voir sur la figure (I.12). Il est important de mentionner que les monocristaux croissent selon l'axe cristallographique c qui est orienté dans la direction où les cristaux sont les plus longs.

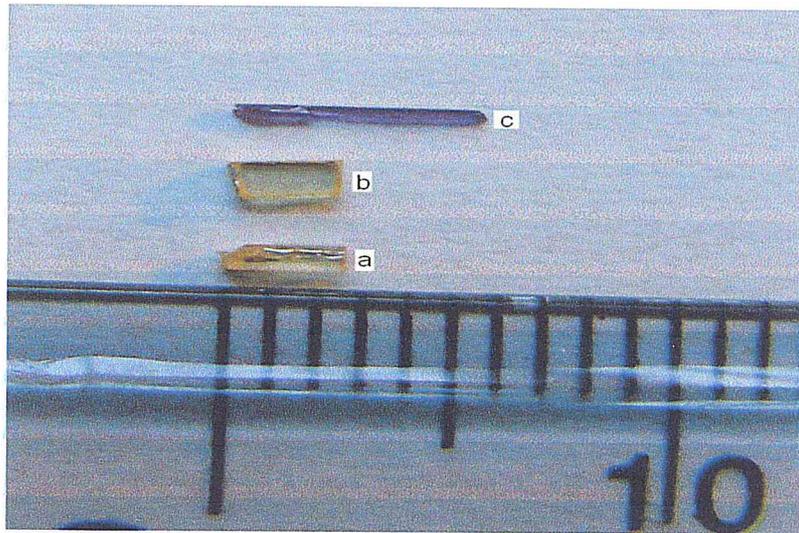


Figure I-12 - Photo des monocristaux d' YbVO_4 (a), LuVO_4 (b) et NdVO_4 (c) [18]

On suppose le système comme étant composé de molécules VO_4 fortement liées, reliées à des ions de RE^{3+} . Les modes correspondant aux mouvements de translation des différents ions de la molécule VO_4 sont appelés modes internes (Figure I-13).

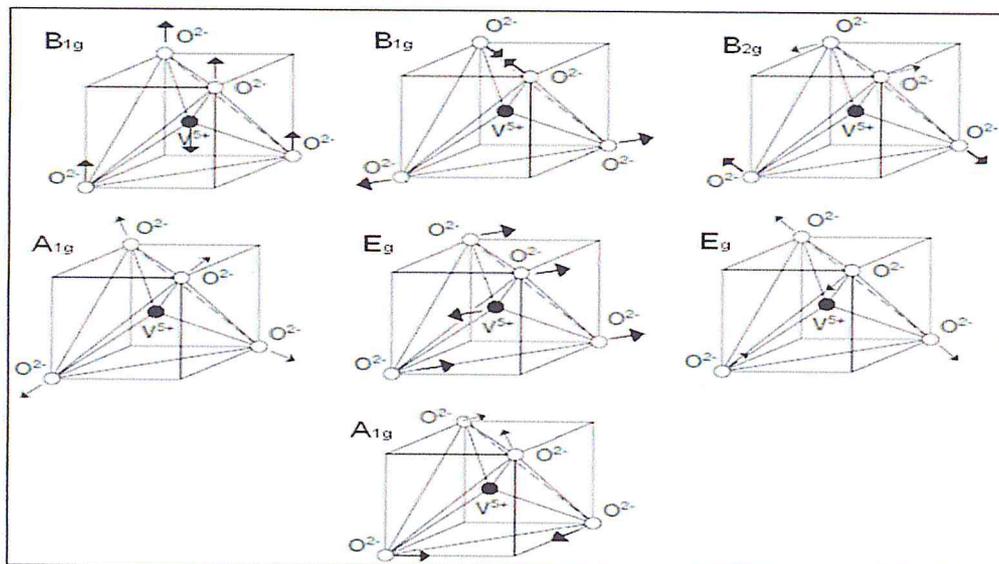


Figure I-13-Modes de vibration interne de la molécule VO_4 [19]

I-4-5- La structure spinelle :

Le spinelle est un minéral de formule générale AB_2O_4 , avec A un cation divalent (Mg, Zn, Fe ou Mn) et B un cation trivalent (Al, Fe, Mn ou Cr). Les membres les plus importants du groupe spinelle sont $MgAl_2O_4$, le granite (spinelle au zinc) $ZnAl_2O_4$, le franklinite $(Fe, Mn, Zn)(Fe, Mn)_2O_4$, le chromite $(Fe, Mg)Cr_2O_4$ et la magnétite Fe_3O_4 .

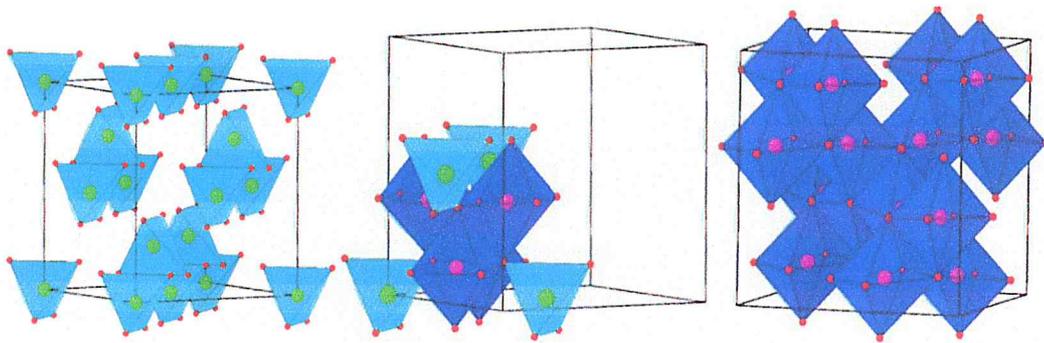


Figure I-14: Vues de la structure spinelle, partie gauche réseau tétraédrique seul, partie droite réseau octaédrique seule, et au centre, association des deux réseaux

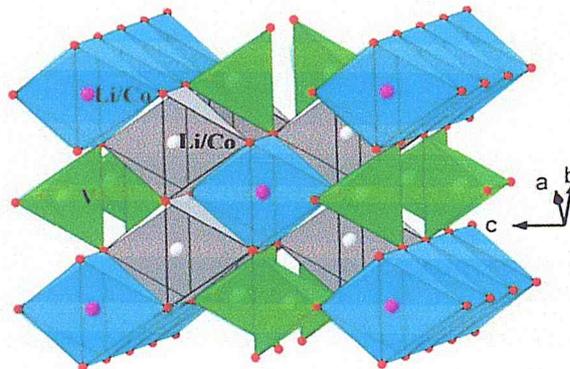


Figure I-15 : Vue en perspective de la structure spinelle de $LiCoVO_4$

Dans les oxydes de structure spinelle, les anions O^{2-} forment un réseau cubique à faces centrées, définissant des sites cationiques tétraédriques notés A et octaédriques notés B. La plus petite maille cubique contient 8 groupes formulaires de types AB_2O_4 . Les spinelles contenant des ions di- et trivalents sont classés par rapport au spinelle $AgAl_2O_4$ selon que le cation divalent occupe les sites A ou les sites B. Le groupe d'espace de $(Mg)_A(Al_2)_B O_4$ est $Fd\bar{3}m$ dans lequel, A, B et O occupent respectivement les positions 8a, 16d et 32e.

Dans le spinelle $MgAl_2O_4$, les tétraèdres réguliers MgO_4 partagent les sommets avec les octaèdres AlO_6 qui sont légèrement distordus (Figure I-14). Ces octaèdres

sont connectés entre eux par des arêtes communes formant ainsi un réseau tridimensionnel (Figure I-14). Plusieurs vanadates de la famille $AA'VO_4$ cristallisant avec la structure spinelle. Dans ces structures le vanadium pentavalent occupe le site tétraédrique tandis que le lithium monovalent et le métal de transition divalent sont répartis d'une façon désordonnée sur le site octaédrique (Figure I-15). Parmi ces composés, $LiNiVO_4$ est considéré comme étant une bonne électrode pour les batteries au lithium [20].

Tableau I-6 : Vanadates de structure spinelle

composés	A (A^0)	B (A^0)	C (A^0)	V (A^{03})	G.E.	Réf.
$LiMnVO_4$	8.4071(2)	8.4071(2)	8.4071(2)	594.21(2)	Fd3m	[21]
$LiCoVO_4$	8.2797(3)	8.2797(3)	8.2797(3)	576.60(4)	Fd3m	[22]
$LiNiVO_4$	8.2150	8.2150	8.2150	544.40	Fd3m	[23]
$LiCuVO_4$	5.662(1)	5.809(1)	8.758(2)	288.06(10)	Imma	[24]

Pour le composé $LiCuVO_4$ il est observé un abaissement de symétrie qui résulte de l'effet Jahn-Teller de l'ion Cu^{2+} en site octaédrique [25].

I-5-Vanadate de type $A'A''VO_4$:

On s'intéresse dans cette partie à la synthèse des vanadates de type $A'A''VO_4$ où A' est un élément monovalente ($A' = Cu^+, Na, Ag, K$ et Rb), A'' ; alcalino- terreux manganèse ; Mn, synthétisés sous oxygéné, hydrogène, argon où sous vide dans un tube d'or placé dans un autre tube de silice scellé). [4]

I-5-1-CuMnVO₄ :

La synthèse de $CuMnVO_4$ a été préparée par réaction à l'état solide à partir des produits de départ MnO , CuO , V_2O_3 et V_2O_5 dans le rapport stoechiométrique 4 :4 :1 :1. V_2O_3 est préparé par réduction de V_2O_5 sous hydrogène à 600°C durant 6h de traitement. La réaction d'oxydoréduction qui a lieu entre V_2O_3 et CuO implique d'oxydation du vanadium qui passe du degré d'oxydation +3 à +5 et la réduction de cuivre du degré d'oxydation +2 à +1, donnant ainsi l'équilibre de charges : $Cu^{+1}Mn^{+2}V^{+5}O^{2-4}$. Le mélange a été broyé dans un mortier en agate puis chauffé sous un flux d'argon à 750°C durant trois jours. Plusieurs broyages intermédiaires ont été

effectués afin de s'assurer de la pureté du produit réactionnel. A chacune de ces étapes un contrôle de l'évolution de la réaction a été effectué par diffraction des rayons X sur poudre. Le degré de pureté de la poudre utilisée pour les mesures magnétiques et les mesures de chaleur spécifique a été vérifié par analyse Rietveld des données de diffraction des rayons X et par analyse spectroscopique à l'aide d'une microsonde de castaing (appareil CAMERA SX100). Une chauffe de 2 grammes de poudre de CuMnVO_4 à 950°C pendant 12 heures suivie d'un refroidissement lent (2°C h^{-1}) jusqu'à la température ambiante ont permis d'obtenir des monocristaux de dimensions suffisantes pour des études par diffraction X sur monocristal.

I-5-2- NaMnVO_4 :

NaMnVO_4 a été synthétisé à partir du vanadate NaVO_3 et de l'oxyde MnO . Le méta vanadate NaVO_3 a été préparé par chauffage sous O_2 à 600°C à partir de Na_2CO_3 et V_2O_5 en quantités stœchiométriques. Les synthèses ont été effectuées en tubes d'or scellés sous vide. NaMnVO_4 à l'état pulvérulent a été obtenu après une chauffe à 500°C durant 120h puis un traitement thermique, à 650°C durant 24h suivi d'une trempe dans l'eau. La pureté du produit réactionnel a été suivie par diffraction des RX. Les cristaux de NaMnVO_4 ont été obtenus par chauffage de la poudre à 950°C pendant 5h suivi d'un refroidissement lent à la vitesse de 2°C h^{-1} jusqu'à la température ambiante. Il a été observé par diffraction des RX une différence notable entre les diffractogramme de la poudre obtenue avant la fusion et après la fusion (poudre obtenue par broyage des cristaux). Les courbes d'analyse thermique ATD confirment la décomposition de la phase NaMnVO_4 à la fusion qui se traduit par deux pics supplémentaires (vers 490°C et 540°C) lors du refroidissement.

I-5-3- AgMnVO_4 :

La phase AgMnVO_4 a été préparée par réaction à l'état solide à partir des oxydes en quantités stœchiométriques Ag_2O , MnO et V_2O_5 . De nombreux essais de synthèse ont été nécessaires avant d'obtenir une poudre de pureté satisfaisante. Ainsi, des chauffes sous argon ou en tubes scellés et différents cycles de traitements thermiques (avec ou sans trempe) ont été essayés. La méthode de synthèse la plus satisfaisante s'effectue selon le processus réactionnel suivant : après une première

chauffe de 24h à 500°C sous un flux d'argon. La poudre est broyée, pastillée puis réchauffée à 700°C sous balayage d'argon durant 36h.

I-5-4-KMnVO₄ :

Le vanadate KMnVO₄ a été synthétisé par réaction à l'état solide à partir d'un mélange stœchiométrique de KVO₃ (V₂O₅ et K₂CO₃ à 550°C) et de MnO. Les synthèses sont effectuées en tube d'or placé dans un tube de silice scellé sous vide. Le processus thermique a consisté en une chauffe de 6 h à 450°C puis de 36 h à 700°C. Un broyage et un dernier chauffage pendant 24h à 750°C ont été nécessaires pour la synthèse finale de KMnVO₄. La chauffe de KMnVO₄ à 950°C pendant 2 heures puis un refroidissement lent (2°C h⁻¹) jusqu'à 800°C et 10°C h⁻¹ jusqu'à la température ambiante ont permis d'obtenir des monocristaux de couleur jaune (KMnVO₄) et d'autres de couleur orangé qui correspondent au nouveau vanadate ternaire K₂MnV₂O₇ cette dernière phase ne fera pas l'objet de ce manuscrit. Sa structure est de type emeliti (Sr₂MgSi₂O₇).

I-5-5-RbMnVO₄ :

RbMnVO₄ a été préparé par réaction à l'état solide d'une quantité stœchiométrique de RbVO₃ (RbCO₃ + V₂O₅ chauffé à T= 600 °C) et de MnO. Dans toutes les synthèses il a été observé dans les Diffractogramme des RX, la présence d'une faible quantité de RbVO₃ qui peut être éliminé par un lavage à l'eau et des pics non identifiés de très faible intensité. Les meilleures conditions de synthèses ont été obtenues pour un traitement de 12 h à 500°C en tube d'or scellé suivi d'un recuit 24h à 650°C. Il n'a pas été possible de préparer des cristaux de RbMnVO₄ par une simple fusion à 950°C. On obtient des cristaux du nouveau vanadate ternaire Rb₂MnV₂O₇ plus MnO. En revanche la cristallisation d'un mélange de RbMnVO₄ – RbVO₃ ayant un rapport molaire de 0.85/0.15 conduit à l'obtention de cristaux verts jaune de RbMnVO₄ à côté de ceux de RbVO₃ de couleur blanche.

I-6- Filiations structurales entre les structures l'olivine, de type Na_2CrO_4 , de la maricite et du spinelle.

I-6-1- Comparaison olivine- Na_2CrO_4 :

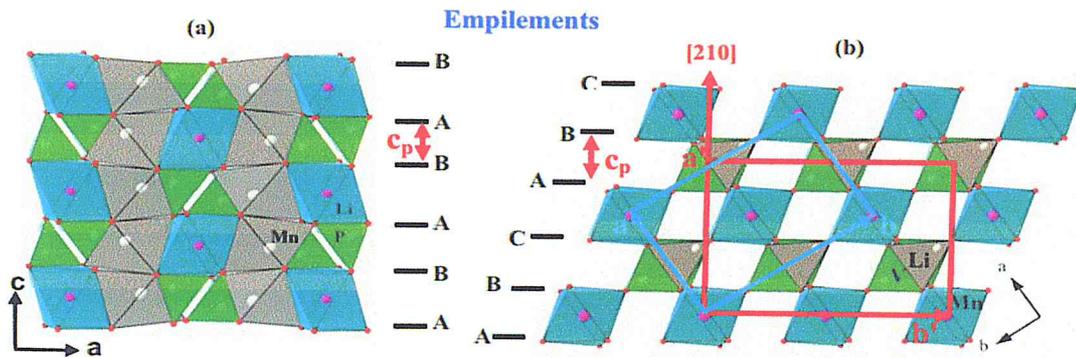


Figure I-16 : Empilements hexagonal compact dans LiMnPO_4 de structure olivine (a) et cubique compact dans LiMnVO_4 de structure Na_2CrO_4 (b)

La différence entre les structures olivine et NaCrO_4 , est essentiellement due à la différence de l'empilement des atomes d'oxygène. En effet dans l'olivine, l'empilement des atomes d'oxygène est hexagonal compact de type A-B-A-B-A-B alors que dans la structure type NaCrO_4 , il est cubique à faces centrées de type A-B-C-A-B-C (Figure I-16). Il est à noter que la comparaison des deux empilements des atomes d'oxygène entre olivine et NaCrO_4 nécessite un changement de maille donné par la relation matricielle :

$$\vec{a}' = \vec{a} + \vec{b}/2$$

$$\vec{b}' = -\vec{a} + \vec{b}$$

$$\vec{c}' = \vec{c}$$

$$c = 4,74 \text{ \AA} = 2 \times c_p \quad (c_p \approx 2,37 \text{ \AA}) \quad \longrightarrow \quad a' = 7,21 \text{ \AA} = 3 \times c_p \quad (c_p \approx 2,40 \text{ \AA})$$

$$a = 10,46 \text{ \AA} \quad \longrightarrow \quad b' = 10,43 \text{ \AA}$$

$$b = 6,10 \text{ \AA} \quad \longrightarrow \quad c' = 6,34 \text{ \AA}$$

LiMnPO_4

LiMnVO_4

I-6-2- Filiation structure spinelle –type Na_2CrO_4 :

Dans les structures spinelle et type Na_2CrO_4 , l'empilement des atomes d'oxygène est identique, cubique à faces centrées. Seul un réarrangement des cations est observé (Figure I-16 a et b).

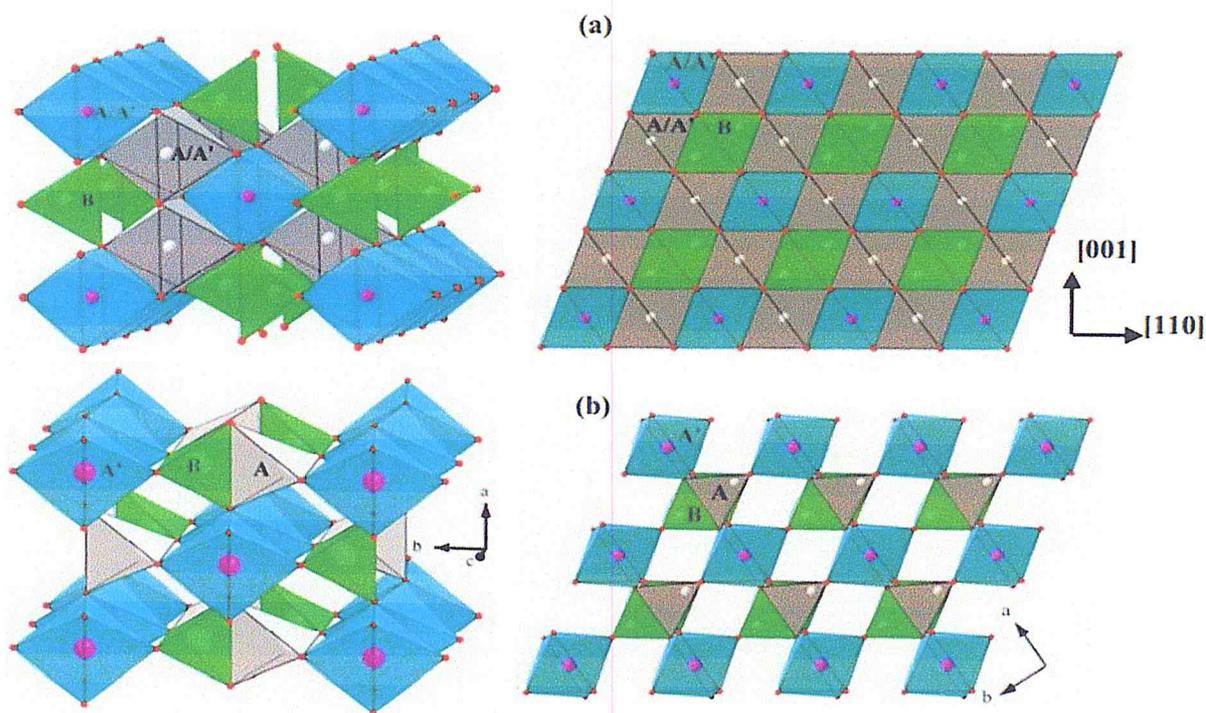


Figure I-17 : Comparaison structure spinelle (a) et Na_2CrO_4 (b)

La transition Na_2CrO_4 spinelle est possible comme l'a montré Padhi et al. [21] qui a réussi à transformer LiMnVO_4 de structure Na_2CrO_4 en LiMnVO_4 de structure spinelle à une température de 850°C et une pression de 55K bar ce qui entraîne une variation de volume de -7,7% [21]. Durant cette transformation, le lithium (atome A) a augmenté sa coordinance en passant du site tétraédrique au site octaédrique alors que le manganèse (atome A') qui occupait les chaînes d'octaèdres est réparti de façon statistique avec le lithium dans les sites octaédriques. Le vanadium (atome B) n'a pas changé de coordinance et occupe les sites tétraédriques (Figures 17 a et b).

I-6-3-Comparaison de la structure maricite et du type Na_2CrO_4 :

La transition structurale Na_2CrO_4 –maricite a été mise en évidence lors de la transformation en fonction de la température de $\beta\text{-InPO}_4$ (maricite lacunaire) en $\alpha\text{-InPO}_4$ (Na_2CrO_4 lacunaire), avec une variation de volume de +2,3% [25]. Les structures de Na_2CrO_4 et de la maricite possèdent des réseaux cationiques très similaires (Figure I-18b). La différence entre les deux structures résulte de

l'arrangement différent des atomes d'oxygène ce qui explique les changements dans la connexion entre les chaînes à arêtes communes et entre les polyèdres de coordination des atomes A et A' (Figure I-18a).

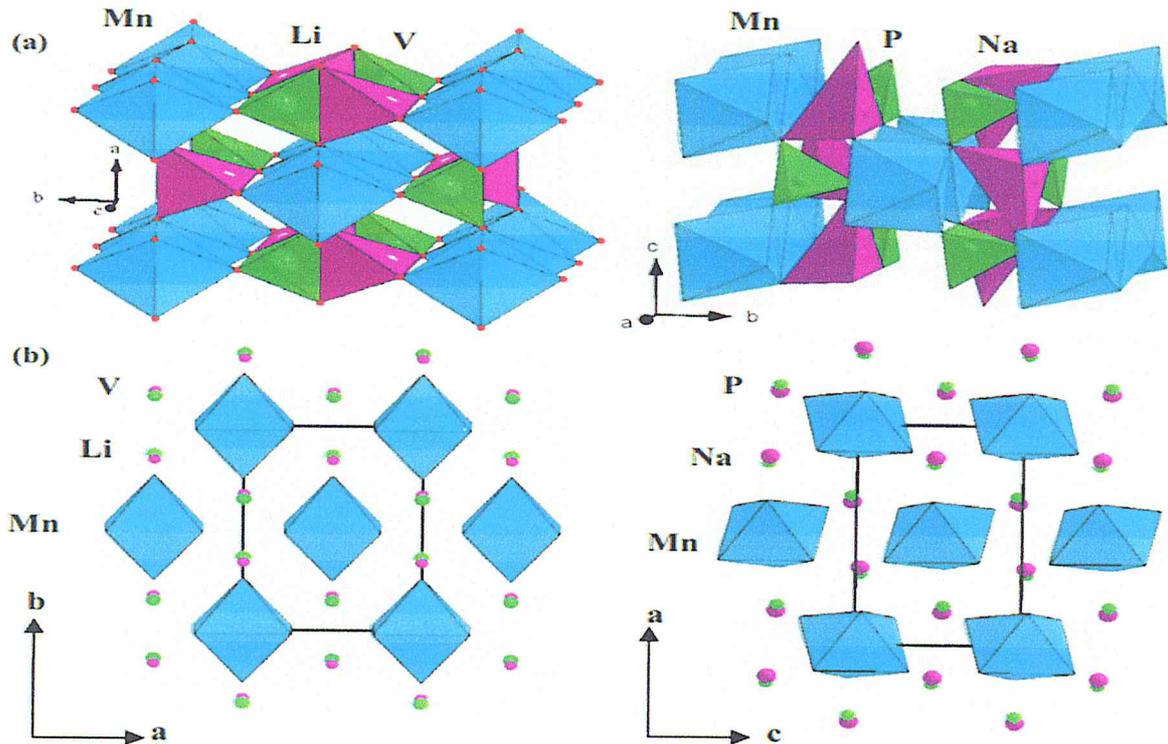


Figure I-18: Structure de LiMnVO_4 (type Na_2CrO_4), partie gauche et structure de NaMnPO_4 (maricite), partie droite.

I-6-4- Transformation olivine – spinelle :

La principale différence entre ces deux structures est l'empilement des atomes d'oxygène. Comme il a été décrit précédemment, dans l'olivine l'empilement des atomes d'oxygène est hexagonal compact de type A-B-A-B-A-B alors que dans la structure type spinelle, il est cubique à faces centrées de type A-B-C-A-B-C (Figure 1.19). Dans l'olivine LiMnPO_4 , les cations Li^+ (A) et Mn^{2+} (A') occupent les sites octaédriques de façon ordonnée et le phosphore occupe les sites B tétraédriques. En revanche dans le spinelle LiMnVO_4 , les ions Li^+ et Mn^{2+} (A et A') sont désordonnés sur les sites octaédriques et V^{5+} (B) occupe les sites tétraédriques.

La transformation sous pression de l'olivine en spinelle est bien connue, cette transformation s'accompagne d'une augmentation de la densité mais sans changement des coordinences cationiques.

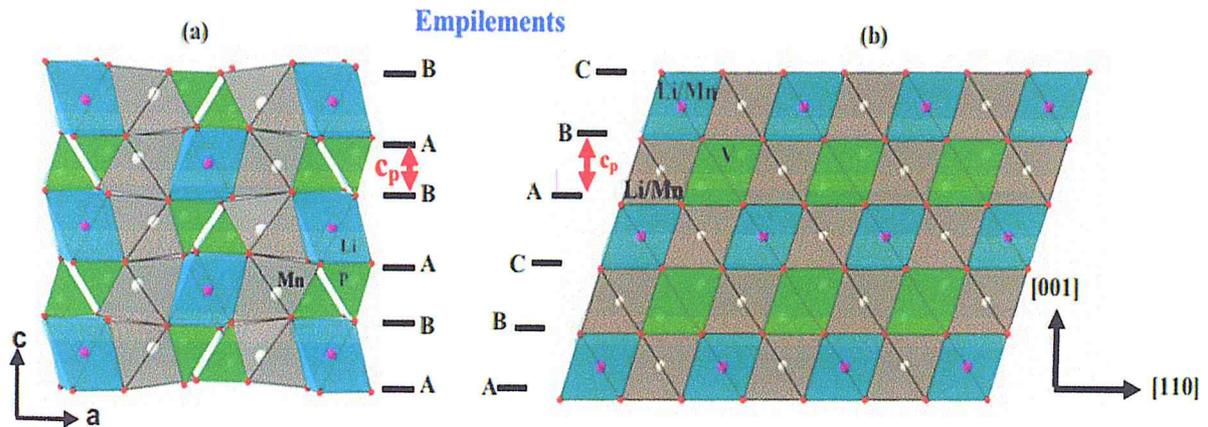


Figure I-19 : Empilements hexagonal compact dans LiMnPO₄ (olivine) (a) et cubique compact dans LiMnVO₄ spinelle (b).

I-7-Les vanadates des alcalins dopées Ln : K₃Y(VO₄)₂

(Ln= Eu, Er, Sm, Ho, et Tm)

En raison de leurs domaines d'application, (laser solides, luminescence et dans catalyseurs) les composés inorganiques contenant le (VO₄)³⁻suscite toujours l'intérêt des chercheurs, et pour obtenir de nouvelles propriétés qui rependent à d'autres exigences (comme l'éclairage, les dispositifs d'affichage, les luminophores pour lampes...). Il est nécessaires de faire doper ses composés avec des ions de terre rare afin d'exploiter les propriétés électroniques et optiques résultants de leur transitions électroniques 4f et leurs excellentes stabilités chimiques, mais aussi pour remédier au non-respect de l'environnement des luminophores à base de sulfure qui sont chimiquement instables pendant l'opération.

En ce moment, les composés à oxydes métalliques dopés terre rare forment une solution de rechange possibles pour remplacer les sulfures actuellement utilisées. D'autre part, les matériaux dopés Er ont été étudiés en tant que vert phosphore et ont trouvé plus d'application dans les télécommunications optiques systèmes en raison de leurs émissions à sécurité oculaire.

En outre, les oxydes d'Eu³⁺ et Sm³⁺ ont également trouvé une application en tant que sources de luminophores rouges.

L'objectif est donc de trouver de nouveaux luminophores à base d'oxydes et qui ont de longueurs d'onde désirée avec une bonne coordonné de couleur.

La dépendance de l'intensité d'émission de la concentration d'ions dopants également examinée.

Pour synthétiser des poudres $K_3Y(VO_4)_2$ dope L_n ($L_n^{3+}=Er, Eu, Tm, Ho$ ou Sm) ils ont préparé des poudres de concentrations différentes en ion, par réaction de l'Etat solide. KO_2, KVO_3 et $[(Y_2O_3)_{1-x}(Ln_2O_3 \text{ ou } LnF_{3x})]$ ($Ln=Er, Tm, \text{ ou } Sm, X=0,05-0,30$: $Ln=Ho, X=0,02-0,06$) et chauffées pendant 48h a 1000 °C. les composés en été ensuite broyer en poudre et réchauffées toutes les 12h. [26]

Pour caractériser les poudres, ils ont utilisé Ulltima IV X-ray. La concentration est rapportée en pour cent atomique (par exemple 5% Eu : $K_3Y(VO_4)_2$ représente une composition de $K_3Eu_{0,05}(VO_4)_2$. [26]

les diagrammes de DRX montrent que la synthèse de l'état de solide à 1000°C pendant 48 h a abouti à une seule phase , et seules de très petits changements Sant observés en raison à la substitution des ions Er^{3+} , Eu^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} ,et Sm^{4+} pour les ions Y^{3+} puisque ces ions ont des rayons très similaire.

I-8-vanadate alcalino-terreux dopée terre rare : $Ce_{1-x}Sr_xVO_{4-0,5x}$:

Les piles à combustible à oxyde solide (SOFC) présent divers intérêt, mais pour augmenter et amélioration leurs performance il faut charger les composés de l'électrode. Pour remédier aux imperfections des anodes standards (que sont composées d'un composite de nickel et l'inion O^{2-}) les matériaux REVO (RE : terre rare) dopé alcalino-terreux (AE) (RE trivalent et AE divalent), de par leurs stabilités chimique et aussi pour leurs forte conductivité électronique sont de bon candidats. Pour augmenter la solubilité des AE, les chercheurs ont opté pour la certaine méthode car la conductivité des composés ($REAEV_3$) augmente avec l'augmentation de la substitution AE à la limite de solubilité. Les matériaux de REV_4 ont été préparés en utilisant une solution aqueuse contenant les quantités appropriées de NH_4VO_3 soit avec la $(NO_3)_3 6H_2O$, $Pr(NO_3)_xH_2O$, ou $Sm (NO_3)_3 H_2O$. Dans l'objectif d'avoir une phase unique à basse température l'acide citrique a également été ajoutée, ce mélange a été ensuite séché et la poudre résultante a été calcinée à 973 k en air libre pour former REV_4

Les matériaux REV₃ ont été produits par réduction de la REV₄ en H₂ humidifiée (3% H₂O) à 973 °K. REAEV₄ oxydes ont été synthétisés de la même manière que le REV₄, avec addition de Sr (NO₃)₃, ou de Ca (NO₃)₂·4H₂O à la solution de précurseur. La caractérisation physique des composites de l'anode ont été effectués en utilisant la microscopie électronique à balayage (MEB) et diffraction des rayons X (DRX). Ainsi les limites de solubilité des dopants alcalino-terreux dans la structure REV₄ a été déterminée à la fois par l'apparition de seconde phase tel que déterminé par les phases DRX et la concentration à laquelle une discontinuité a été observée dans la courbe du paramètre REV₄. [27]

La structure de zircon Ce_{1-x}Sr_xVO_{4-0,5x} a été confirmée par la présence des pics de diffraction attendus près de 24.0, 32.4, 34.1, 36.4, 38.9, 43.2, 46.1, et 48.0 degrés 2θ. Le petit pic supplémentaire à 28,5 degrés 2θ peut être affecté à une petite quantité d'impureté CeO₂. Pour Ce_{0,7}Sr_{0,3}VO_{3,85} le spectre montre un matériau monophasé avec le (2 0 0) pic à 24,2 degrés décalé 2θ en raison d'une diminution du paramètre de maille résultant de la substitution de l'ion Sr²⁺ dans le réseau. Comme il montre aussi que la limite de solubilité de Sr dans Ce_{1-x}Sr_xVO_{4-0,5x} se produit pour une valeur de x comprise entre 0,3 et 0,5. Une estimation plus précise de la solubilité de Sr dans CeVO₄ peut être obtenue en appliquant la loi de Vegard, qui prévoit que la constante de réseau pour Ce_{1-x}Ae_xVO_{4-0,5x} doit être une fonction linéaire de x. Sur la base de ces données, la limite de solubilité de Sr et de Ca dans Ce_{1-x}Ae_xVO_{4-0,5x} correspond à des valeurs x de 0,37 et 0,57, respectivement. La solubilité la plus élevée du dopant de terre alcaline a été obtenue pour CeVO₄, et la plus basse pour SmVO₄. Les valeurs de la limite de solubilité obtenues dans cette étude sont plus élevées par rapport aux travaux précédents cela est expliqué par la méthode utilisée «Pechini».

Chapitre II

Synthèse des vanadates dopés terre rare ($GdVO_4$ et $Y_{0.7}Gd_{0.3}VO_4$ et $Y_{0.7}Gd_{0.3}VO_4 : Eu 1 \%$)

Ce chapitre est consacré à la présentation des différentes méthodes de préparation sous forme de poudre des matériaux ($GdVO_4$ et $Y_{0.7}Gd_{0.3}VO_4$ et $Y_{0.7}Gd_{0.3}VO_4 : Eu 1 \%$), il présente l'élaboration des matériaux par la préparation sous forme de poudres (composé de départ) de ces différentes matrices, puis les techniques de caractérisations structurales (diffraction des rayons X).

II-1-Méthode de la synthèse des composés :

La première étape consiste à préparer la phase pure des matériaux de départ. Pour étudier les structures de quelques vanadates de terre rare, nous avons lancé des synthèses pour former des matériaux de la famille des vanadates ($GdVO_4$ et $Y_{0.7}Gd_{0.3}VO_4$ et $Y_{0.7}Gd_{0.3}VO_4 : Eu 1 \%$) selon les matériaux sources qui sont sous forme de poudre (Y_2O_3 , V_2O_5 , Gd_2O_3 et Eu_2O_3), sont d'origines commerciales et présentent des puretés annoncées supérieures à 99,99%(réaction 99.99%).

II-1-1-Matériel utilisé :

II-1-1-1- Four à moufle :

Le four à moufle de type Carbolite, est un four remis au laboratoire LASICOM de l'USDB Saad Dahlab, qui fonctionne sous une tension à 220V, il comporte ; un affichage et une commande qui nous permettent de choisir une rampe de chauffage de $0^\circ C/mn$ à $9999^\circ C/mn$. Une température maximale de $1100^\circ C$, $1200^\circ C$ et $1300^\circ C$, une capacité volumique de 5, 13, 23 litres, une Porte ouvrante vers le haut permettant de garder la surface chauffée loin de l'opérateur, une uniformité thermique de $\pm 5^\circ C$ (dans la zone uniforme), un large choix de programmeurs et d'enregistrements de données sont disponibles.

II-1-1-2-Nacelles :

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

II-1-1-3-mortier :

Le choix du mortier, pour la préparation de la poudre est très important. En effet un mortier doit être fabriqué par de bons matériaux, car l'ensemble mortier-pilon doit être assez dur pour écraser les poudres, et être cohésif, de sorte que le petit peu du mortier ou du pilon n'entre pas mélanger avec les poudres écrasées. Donc à la fabrication de mortiers, nous choisissons des matériaux doux et non poreux qui n'absorbent pas ou n'emprisonnent la poudre à broyer.

II-1-1-4-Balance :

Nous avons utilisé une balance électronique de précision de type de Sertorius Basic à 4 décimales pour les pesées.

II-1-2-Préparation des composés du vanadate de type LnVO₄ :

La méthode de préparation des composés est le mélange des quantités stœchiométriques des produits réactifs. Pour réaliser la réaction chimique à l'état solide nous appliquons un traitement thermique.

On s'intéresse véritablement par la synthèse de' GdVO₄ et Y_{0.7}Gd_{0.3}VO₄ et Y_{0.7}Gd_{0.3}VO₄ : (Eu 1%) à 680⁰C et 850⁰C

II-1-2-1-Synthèse de composéGdVO₄ à 680°C :

La synthèse utilisée pour aboutir au composé a été obtenue suivant la réaction chimique :



Synthèse de GdVO₄ pour 2g commence par une pesée précise et nous avons utilisé le papier aluminium et la nacelle pour peser les poudres, Le mélange ainsi réalisé est mis dans un mortier puis broyé finement, Le broyage des poudres conduit à la formation d'une solution solide, que nous versons dans une nacelle. Après chaque étape nous pesons le contenu de la nacelle ou la nacelle tarée. Elle est placée dans le four à une température de 680°C, nous réglons aussi la rampe 2°C par minute après nous lançons la synthèse, La durée du traitement sera de 72h.

Tableau II.1 : Produits utilisés pour obtenir $GdVO_4$

Matériaux	La masse pour 2g
Gd_2O_3	1.332 g
V_2O_5	0.668 g

- L'aluminium à une masse : 0.117g
- L'alumine à une masse : 26.681g

Nous avons récupéré le produit en poudre après le refroidissement. La masse de produit obtenu est 1.975g, finalement nous broyons la poudre de couleur jaune est mettre dans une boîte.



Figure.II.1. Le mortier.



Figure.II.2. Les produits V_2O_5 et Gd_2O_3



Figure.II.3. Le four Carbolite

II-1-2-2- Synthèse de composé $GdVO_4$ à $850\text{ }^\circ\text{C}$:

Pour la synthèse $GdVO_4$ à $850\text{ }^\circ\text{C}$, nous avons récupéré le produit $GdVO_4$ qui a été synthétisé à $680\text{ }^\circ\text{C}$ en poudre après le refroidissement, puis on a pesé le contenu de la nacelle, il est placé dans le four à une température de $850\text{ }^\circ\text{C}$, nous avons réglé aussi la rampe à $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ puis nous avons lancé la synthèse, durant de 12H de traitement.

Le traitement thermique appliqué sur le composé $GdVO_4$ présenté dans la figure II-4.

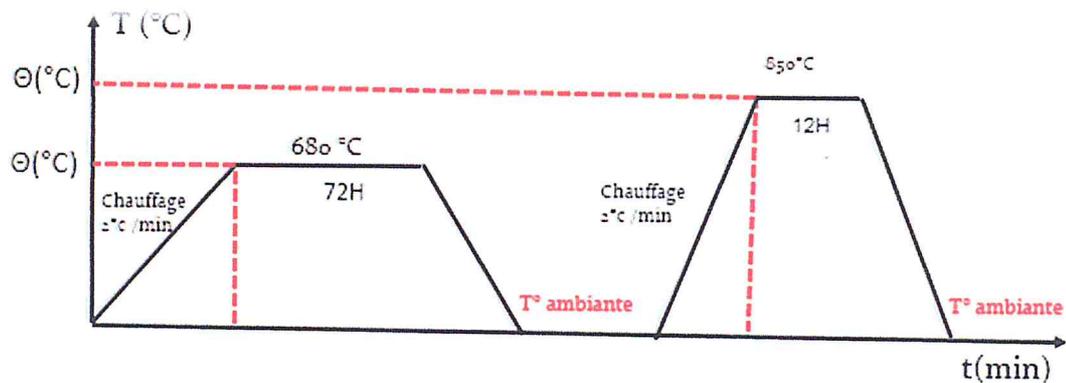


Figure. II.4. Traitement thermique utilisé pour la préparation de $GdVO_4$



Figure.II.5. Le composé $GdVO_4$ dans le four

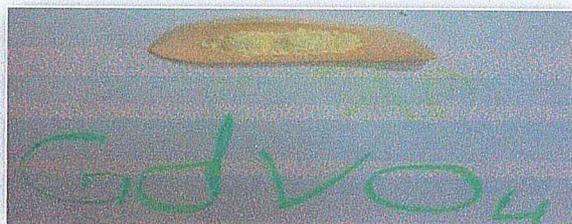


Figure.II.6. Le composé $GdVO_4$ après 72 h à $680\text{ }^\circ\text{C}$

II-1-2-3-Synthèse de composé $Y_{0,7}Gd_{0,3}VO_4$ à 680 °C :

Les produits de base utilisés sont les même de paragraphe précédente, tableau (II-2), sous forme de poudres de pureté acceptable. Ces composés inorganiques sont mélangés dans des rapports stœchiométriques, selon l'équation :



Pour $x=0,7$ c.à.d. (70% Y_2O_3 , 30% Gd_2O_3) on obtient $Y_{0,7}Gd_{0,3}VO_4$

Tableau II.2 : Produits utilisés pour obtenir $Y_x Gd_{(1-x)} VO_4$

Matériaux	La pesée pour 1g de composé $Y_{0,3}Gd_{0,7}VO_4$
$Y_{0,3}Gd_{0,7}VO_4$	1g
Gd_2O_3 (blanche)	0.2429
Y_2O_3 (jaune)	0.3506g
V_2O_5 (jaune)	0,406g

Pour préparer l'échantillon $Y_{0,3}Gd_{0,7}VO_4$ à une température $T=680^{\circ}C$ nous avons nettoyé tous les martiaux (le mortier, la nacelle, la balance), et Broyée la poudre dans le mortier pour avoir un mélange homogène, et nous pesons le contenu de la nacelle. Il est placée dans le four à une température de $680^{\circ}C$, nous avons gardé la même rampe de la monté $2^{\circ}C /min$, puis un palier de 72H.

La synthèse fait à 10 /04/ 2016 à 14h 55mn.



Figure II.7. La masse de la charge

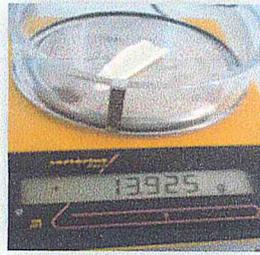


Figure II.8. La masse de la nacelle

Nous avons récupéré le matériau en poudre, le produit obtenu est de couleur jaune, la masse de nacelle chargée $m_{ch} = 13.926g$. La masse de la charge obtenue est de $0.835g$.

II-1-2-4-Synthèse de composé $Y_{0,7}Gd_{0,3}VO_4$ à $850^{\circ}C$:

Le vanadates de gadolinium et de yttrium $Y_{0,7}Gd_{0,3}VO_4$ a été préparé par réaction à l'état solide à partir de (Y_2O_3 , V_2O_5 et Gd_2O_3) le mélange stoechiométrique est broyé dans un mortier en agate, puis chauffé à $850^{\circ}C$ pendant 12h.



Figure II.9. Le produit broyé

Après la pesée de produit broyé, nous avons placé l'échantillon dans le four à une température de $850^{\circ}C$, et réglé aussi la rampe $2^{\circ}C/min$ durant 12h.



Figure II.10. Le produit après 12h

Après nous avons récupéré le matériau, de couleur jaune et de masse de la nacelle chargée $m_{ch} = 14.908g$, la masse de la charge obtenue est de 0,762g



Figure II.11. Masse de la nacelle chargée 14,908g

II-1-2-5- Synthèse de composé $Y_{0,7}Gd_{0,3}VO_4$: dopé Eu 1% à 680°C :

La synthèse utilisée pour aboutir le composé a été obtenue suivant la réaction chimique :



Pour $x = 0,295$ et $y = 0,01$ c.à.d. (69.5% Y_2O_3 , 29.5% Gd_2O_3 , 1% Eu_2O_3) obtenir $Y_{0,695}Gd_{0,295}Eu_{0,01}VO_4$

Le dopant est un ion lanthanide trivalents (Eu^{3+}) sous forme oxyde Ln_2O_3 .

Tableau II.3 Produits utilisés pour obtenir $Y_{0,695}Gd_{0,295}Eu_{0,01}VO_4$

matériaux	La pesée pour 1g de composé $Y_{0,695}Gd_{0,295}Eu_{0,01}VO_4$
Y_2O_3 (blanche)	0,3493g
Gd_2O_3 (blanche)	0.2380g
V_2O_5 (jaune)	0.4048g
Eu_2O_3 (blanche)	0.0078g

Pour préparer l'échantillon $Y_{0,695}Gd_{0,295}Eu_{0,01}VO_4$ dopé Eu 1% à une température $T = 680^\circ C$, nous avons broyé la poudre dans un mortier en agate et nous avons pesé

le contenu de la nacelle. Il est placé dans le four à une température de 680°C, nous réglons aussi la rampe à 2°C/min durant 72h.

Nous avons récupéré le matériau, après refroidissement, la couleur est jaune foncé et de $m_{\text{charge}} = 0,865 \text{ g}$



Figure II.12. La masse de la charge $\text{Y}_{0,695}\text{Gd}_{0,295}\text{Eu}_{0,01}\text{VO}_4$

II-1-2-6-Synthèse de composé $\text{Y}_{0,7}\text{Gd}_{0,3}\text{VO}_4$: dopé Eu 1% à 850°C :

Synthèse du composé $\text{Y}_{0,7}\text{Gd}_{0,3}\text{VO}_4$ dopé Eu 1% à une température $T=850^\circ\text{C}$ pour une masse 1g commence par une récupération de matériau..

Après la pesée de produit broyé, nous avons placé l'échantillon dans le four à une température de 850°C, et réglé aussi la rampe de montée 2°C/mn, pendant 12h.

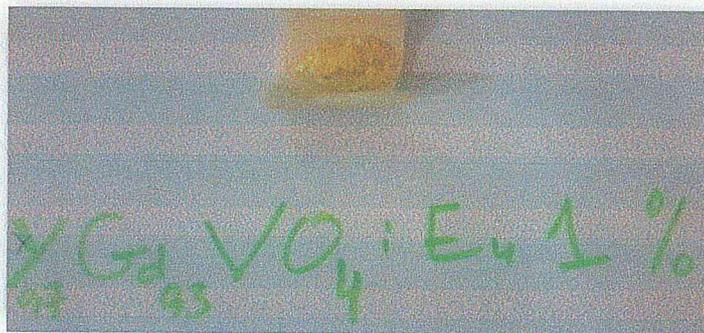


Figure II.13. Le produit après 12h à 850 °C

La masse de la charge obtenue est de 0,650g.

Donc on a expliqué d'une façon plus détaillée sur la synthèse des vanadates de type LnVO_4 (GdVO_4 et $\text{Y}_{0,7}\text{Gd}_{0,3}\text{VO}_4$ et $\text{Y}_{0,7}\text{Gd}_{0,3}\text{VO}_4$: (Eu 1%) à 680 C° et 850 C°), réalisée sous air.

II-2-Techniques expérimentales de caractérisation

II-2-1- Diffraction des rayons X :

Le principe de cette méthode consiste à placer l'échantillon dans un faisceau de rayon X monochromatique, qui devient source de rayonnements diffractés. Ces derniers sont ensuite récupérés par un détecteur sous forme d'intensités. Cette méthode est utilisée pour identifier des structures connues ou parfois, déceler et caractériser des structures nouvelles auxquelles peuvent être reliées les propriétés catalytiques.

La Diffraction des Rayons X est une méthode de choix pour l'identification des structures cristallines connues ou parfois nouvelles, à l'aide de la relation de Bragg :

$$2d_{h,k,l}\sin\theta = n\lambda \dots\dots\dots\text{II-1}$$

θ est l'angle du faisceau incident par rapport au plan réticulaire, λ la longueur d'onde du faisceau incident ($\lambda=1.54\text{\AA}$), n est un nombre entier qui est l'ordre de diffraction et d_{hkl} , la distance inter réticulaire.

II-2-1-1- Loi de Bragg :

On représente le réseau par une suite de plans réticulaires parallèles et équidistants. Pour les nœuds d'un plan, il y a accord de phase entre les rayons diffusés si le faisceau diffracté suit les lois de Snell-Descartes. Les angles d'incidence et de diffraction sont égaux.

Il doit également y avoir accord de phase entre les ondes en provenance des différents plans. Entre les nœuds N_1 et N_2 , la différence de marche, qui vaut $2d.\sin\theta$, doit être égale à $n\lambda$ avec n entier.

Si la condition de Bragg est satisfaite, il y a une réflexion du rayon incident sur les plans réticulaires selon les lois de Descartes.

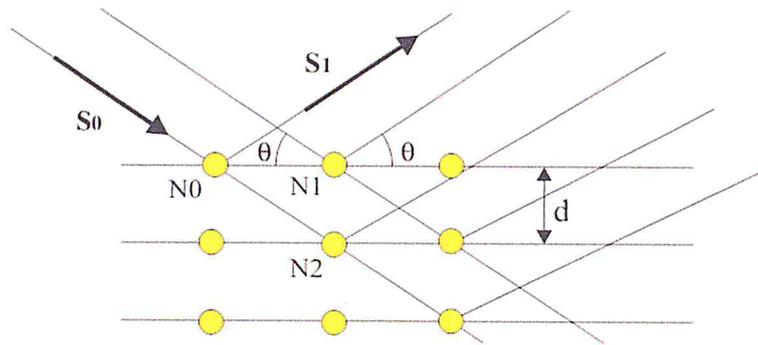


Figure II.14 : Illustration de la loi de Bragg, S_0 et S_1 sont respectivement le vecteur d'onde incident et réfléchi.

II-2-2- spectroscopie infrarouge a transformée de fourrier (FTIR) :

Les spectromètres FT-IR ont été développés pour apporter une réponse aux limitations des spectromètres dispersifs. La difficulté principale à résoudre était celle de la lenteur de l'acquisition. Il était indispensable d'imaginer un dispositif mesurant toutes les fréquences simultanément. Ce dispositif est l'interféromètre.

II-2-2-1-Fonctionnement du spectromètre FT-IR :

Un spectromètre FT-IR comporte essentiellement cinq parties (Figure II-15) :

- Une source lumineuse
- Un dispositif permettant de générer les interférences : l'interféromètre (voir description ci-après).
- Un compartiment échantillon qui permet d'accueillir plusieurs types d'accessoires (porte-échantillon) dépendant du mode de mesures utilisé (réflexion ou transmission).
- Un détecteur ou capteur photosensible : le spectromètre FT-IR peut comporter un ou plusieurs détecteurs, pouvant être de type
 - pyroélectrique (générant un courant proportionnel au différentiel de température entre les 2 faces du détecteur) comme les détecteurs DTGS (Sulfate de triglycine deutéré).
 - photoélectrique (générant une différence de potentiel par l'absorption de photons) comme les détecteurs MCT (Mercure Cadmium Tellure) qui sont constitués d'un monocristal en alliage de mercure-cadmium-tellure déposé sur un support inerte.

- Enfin, le convertisseur analogique numérique qui interroge le détecteur à des intervalles réguliers et transforme le signal analogique en un signal numérique manipulable par le système informatique.

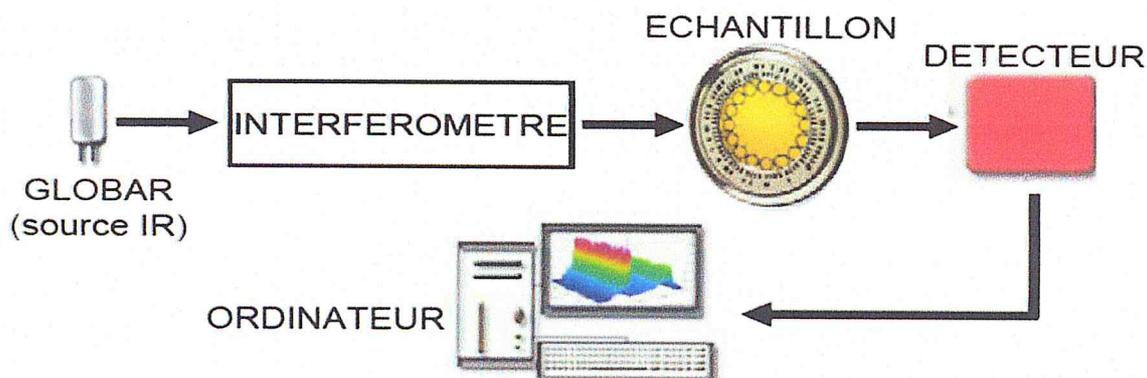


Figure II-15. Schéma de principe d'un spectromètre FT-IR

II-2-3- La spectroscopie Raman :

La spectroscopie Raman a été découverte par le physicien indien S C .V. Raman (1928). C'est une méthode d'analyse non destructive permettant de caractériser la composition et la structure d'un matériau en exploitant l'interaction d'une lumière excitatrice et des vibrations des atomes [28].

L'interaction entre un réseau cristallin et une excitation par un photon d'énergie E , peut se schématiser par l'introduction d'un état virtuel par lequel les atomes transiteraient, avant de retourner vers l'état fondamental (ou vers un état vibrationnel). Le premier processus correspond à la diffusion élastique ou diffusion Rayleigh, alors que le second, beaucoup moins intense, correspond à la diffusion Raman. La diffusion Raman révèle donc les différents modes vibratoires actifs du réseau cristallin.

La diffusion élastique (Rayleigh) n'implique pas de changement de nombre quantique vibrationnel. Le processus de diffusion faisant intervenir un photon diffusé d'énergie supérieure ($E+e$) est dénommé diffusion anti-Stockes. Le passage d'un niveau vibrationnel à un niveau $+1$ conduisant à la diffusion Stockes, plus probable

que le processus anti-Stokes, s'accompagne de l'absorption d'un photon ainsi que de la diffusion d'un photon d'énergie inférieure ($E-e$).

Le dispositif utilisé est un spectrophotomètre RAMAN Horiba Jobin-Yvon ARAMIS (figure II.16).

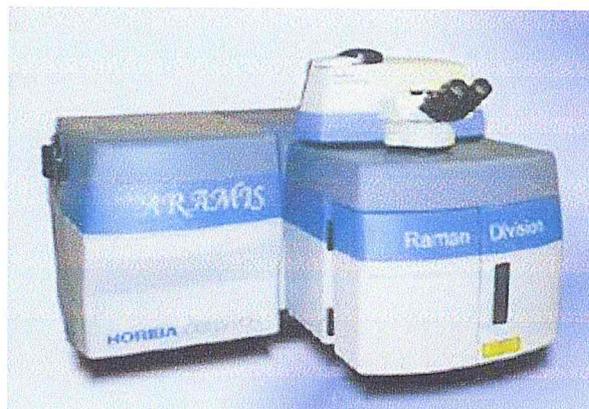


Figure II.16. Micro-spectromètre Raman ARAMIS Horiba Jobin Yvon

Ce Spectromètre à trois étages, est équipé d'un double monochromateur et d'un spectrographe munis de réseaux holographiques à 1800 traits/mm. Le faisceau incident délivré par un laser He-Ne Spectra-physics à 633 nm, ou Cobalt à 473nm de 17mw à la sortie de laser, à une résolution spectrale 0.5 cm^{-1} à 670 nm réseau 1800 traits/mm et 1.5 cm^{-1} /pixel à 360 nm réseau 2400 traits/mm et une résolution spatiale : $1 \mu\text{m}$ avec objectif x100.

Le faisceau laser est focalisé sur l'échantillon par l'intermédiaire de l'objectif du microscope Olympus BH20, celui-ci collecte également le faisceau rétrodiffusé. Après dispersion, les photons sont analysés par le détecteur CCD refroidi à l'azote liquide.

Cette méthode nécessite une très petite quantité de matière (masse $1\mu\text{g}$) et ne requiert pas de préparation de l'échantillon.

Nous disposons au laboratoire d'un micro-spectromètre de type ARAMIS (Horiba Jobin-Yvon) équipé d'une caméra CCD et d'une source laser infra-rouge à diode de 785 nm de longueur d'onde. Le laser est focalisé sur l'échantillon à travers un microscope (diamètre de la tache de focalisation : $1\mu\text{m}$). La résolution spectrale est d'environ $1,1\text{cm}^{-1}$, en utilisant un réseau à 1800 traits/mm (un autre réseau de 600 traits/mm est également disponible). C'est une méthode rapide puisque le temps d'acquisition est d'environ 1s. Etant équipé d'un microscope confocal, et de

translations motorisées, cet appareil permet de réaliser des cartographies ou même tomographies 3D, avec une résolution spatiale de l'ordre du micron. Cette technique non destructive nous permet à la fois d'évaluer les variations de composition tout le long de la fibre et nous sert de sonde de défauts ponctuels, puisqu'elle permet de détecter aussi bien les défauts intrinsèques qu'extrinsèques comme les macles dans des cristaux dopés ou purs. [28]

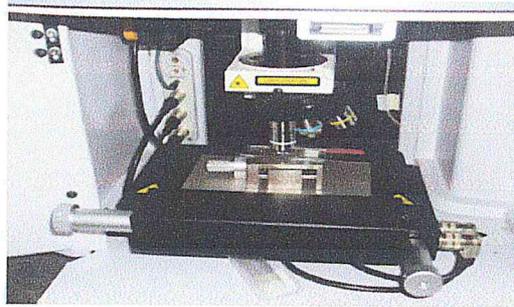


Figure.II.17. Micro-spectromètre Raman ARAMIS Horiba Jobin Yvon

Les informations apportées par la spectroscopie RAMAN sont relativement étendues comme l'identification de phases ou de composés chimiques, la détermination de la structure moléculaire, la caractérisation des matériaux, l'étude des systèmes amorphes et cristallins. En effet, la position (fréquence) des raies indique la nature des espèces chimiques car elle est caractéristique d'une vibration, la largeur des pics à mi-hauteur fournit des informations sur le désordre structural, l'intensité des pics dépend de la concentration de l'espèce détectée, le décalage en fréquence des pics est fonction de l'état de contrainte et de la température. Les performances de la spectroscopie Raman sont particulièrement remarquables. Il s'agit de la méthode spectroscopique dotée de la meilleure résolution (un micron) pour l'identification et la caractérisation de composés ou de phases. La figure II.18 résume les différentes informations qui peuvent être données par un spectre RAMAN.

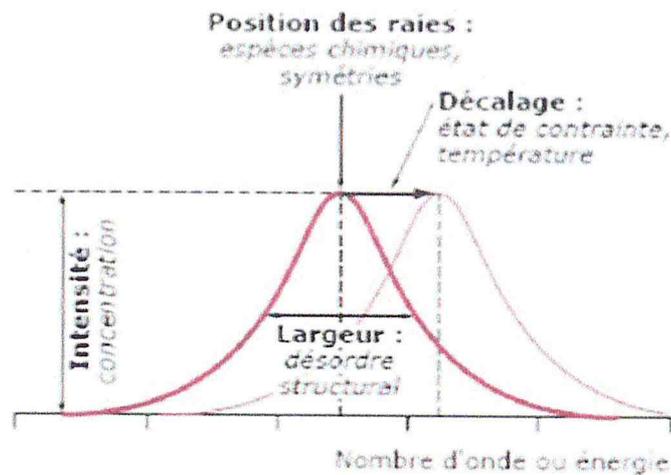


Figure II.18. Différentes informations données par le spectre RAMAN

II-2-4-Microscopie électronique à balayage (MEB) :

La Microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le Principe des interactions électrons-matière. Cette technique est une des méthodes d'observation et d'analyse les plus utilisées dans différents domaines : sciences des matériaux, géologie, biologie....

Dans un MEB (figure II.19), un faisceau d'électrons monocinétiques, balaye la surface de l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des particules (électrons rétrodiffusés, électrons secondaires) et des rayonnements (rayons X) qui permettent d'obtenir un certain nombre d'informations sur l'échantillon telles que la topographie (par reconstruction de l'image en 3D de la surface) et la composition chimique.

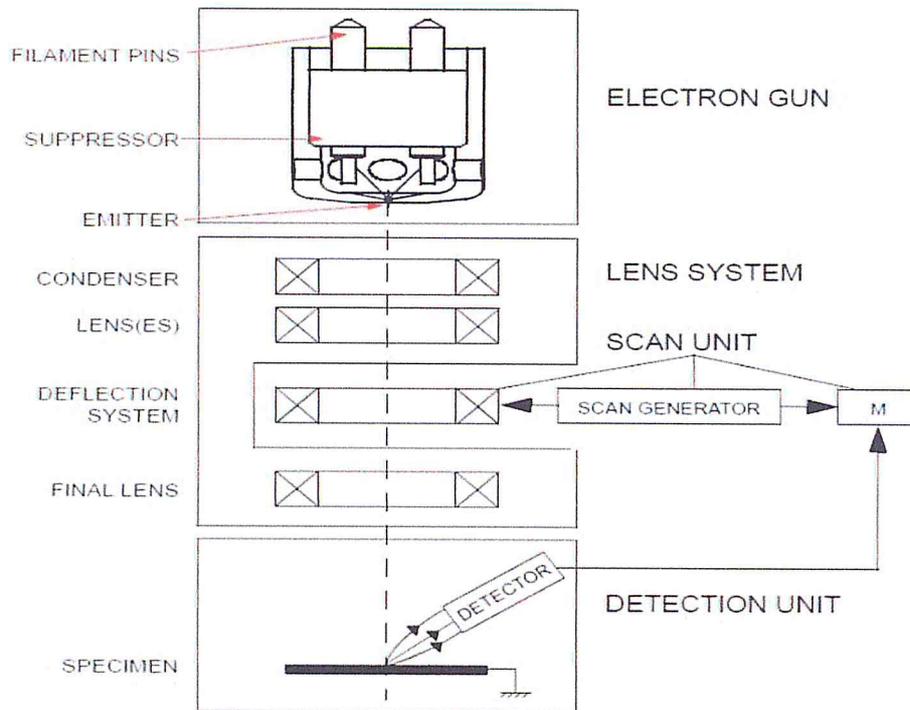


Figure II.19. Principe du MEB

Chapitre III

Résultats et discussions

Dans ce chapitre, on va présenter les résultats de caractérisation structurale (DRX), et optique (analyse spectroscopiques par diffusion Raman et FT-IR) et la morphologie sur les échantillons (GdVO_4 et YGdVO_4 et $\text{YGdVO}_4 : \text{Eu } 1\%$), sous forme de poudre avec un dopage et en fonction de la température.

III-1-Caractérisation structurale par diffraction des rayons X :

III-1-1- Phase cristalline :

Les poudres des vanadates GdVO_4 et $\text{Y}_{0.7}\text{Gd}_{0.3}\text{VO}_4$ et ($\text{Y}_{0.7}\text{Gd}_{0.3}\text{VO}_4 : \text{Eu } 1\%$) présentent une structure de type xenotime. [29]. Le type de réseau de cette structure est quadratique et le groupe d'espace correspondant est $I4_1/amd$. Les paramètres de maille tabulés sont $a = b = 7.123 \text{ \AA}$ et $c = 6.291 \text{ \AA}$. Celle-ci est constituée quatre motifs GdVO_4 . La structure tridimensionnelle de ce matériau peut être visualisée sur la Figure (III-1). Celle-ci est formée de deux entités connectées par leurs arêtes : des tétraèdres de VO_4 (rouge) et des polyèdres d' GdO_8 (gris) tous identiques. Deux atomes de gadolinium et un atome de vanadium sont liés par des pont -oxo. Dans cette structure parfaite aucune liaison V-O-V n'est présente.

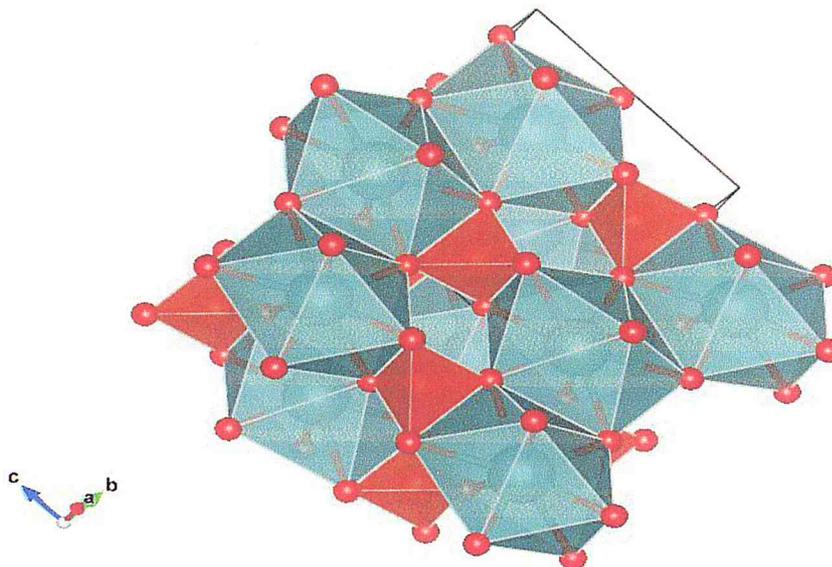


Figure III-1 : Structure tridimensionnelle de composé GdVO_4 . Les oxygènes sont en rouges, les gadoliniums sont au centre des polyèdres verts GdO_8 et les vanadiums au centre des tétraèdres rouges VO_4 .

Les diagrammes de diffraction des rayons X sur les poudres $GdVO_4$, $Y_{0.7}Gd_{0.3}VO_4$ et $Y_{0.7}Gd_{0.3}VO_4 : Eu\ 1\%$ ont été enregistrés à une température de $850^\circ C$ et $680^\circ C$ à l'aide d'un diffractomètre de laboratoire chimie moléculaire à blida1. Les enregistrements ont été réalisés avec un pas :

- 0.073 pour $GdVO_4$ à $850^\circ C$ et 2θ : [15.001° - 54.872°]
- 0.073 pour $GdVO_4$ à $680^\circ C$ et 2θ : [15.001° - 69.988°]
- 0.059 pour $Y_{0.7}Gd_{0.3}VO_4 : Eu\ 1\%$ à $850^\circ C$ et 2θ : [15.001° - 55.061°]
- 0.059 pour $Y_{0.7}Gd_{0.3}VO_4$ à $850^\circ C$ et 2θ : [15.001° - 55.061°]
- 0.075 pour $Y_{0.7}Gd_{0.3}VO_4$ à $680^\circ C$ et 2θ : [15.001° - 64.986°]
- 0.075 pour $Y_{0.7}Gd_{0.3}VO_4 : Eu\ 1\%$ à $680^\circ C$ et 2θ : [15.001° - 70.990°]

III-1-2- Analyse des spectres (DRX) :

III-1-2-1- $GdVO_4$ à $680^\circ C$ et $850^\circ C$:

La première étape de notre travail a consisté à faire la comparaison du diffractogramme obtenu pour le composé $GdVO_4$ avec une banque de données sous forme des fichiers JCPDS, afin de rechercher s'il existe un iso type (même diffractogramme des rayons X, donc même structure) et surtout d'identifier la phase présente.

L'identification de la phase permet de justifier le diffractogramme par la présence de deux composés : $GdVO_4$ (produit recherché) et en minorité une autre composé inconnue apparait dans l'échantillon. Ces raies sont représentées dans la figure (III-2)

L'indexation des spectres d' $GdVO_4$ avec la fiche JPDCS (PDF-00-017-0260) nous montre que l'échantillon préparé à $680^\circ C$ et $850^\circ C$ est un composé quadratique. Toutes les raies de diffraction sont indexées et en conséquence l'échantillon est monophasé.

Tableau III-1- Fiche JPDCS (PDF-00-017-0260) du composé $GdVO_4$

2 θ	Intensité nette	Intensité real	Valeur de d_{hkl}	(hkl)
18.602	2462	30 %	4.76600	1.0.1
24.669	8206	100 %	3.60600	2.0.0
31.093	985	12 %	2.87400	2.1.1
33.229	6154	75 %	2.69400	1.1.2
35.151	2051	25 %	2.55100	2.2.0
37.719	328	4 %	2.38300	2.0.2
40.074	985	12 %	2.24820	3.0.1
44.593	821	10 %	2.03030	1.0.3
47.614	985	12 %	1.90830	3.2.1
49.156	4513	55 %	1.85200	3.1.2
50.584	1313	16 %	1.80300	4.0.0
51.615	492	6 %	1.76940	2.1.3
54.354	328	4 %	1.68650	4.1.1
57.064	985	12 %	1.61270	4.2.0
58.051	492	6 %	1.58760	0.0.4
61.563	1313	16 %	1.49860	3.3.2
64.045	1149	14 %	1.4527	2.0.4
66.404	492	6 %	1.40670	4.3.1
69.725	821	10 %	1.34760	2.2.4

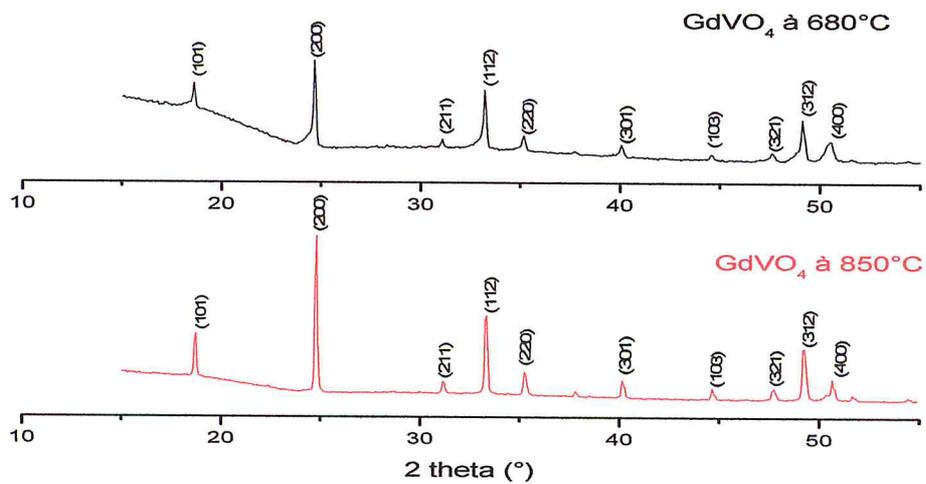


Figure III. 2: DRX de composé $GdVO_4$ à 680°C et 850°C (indexé)

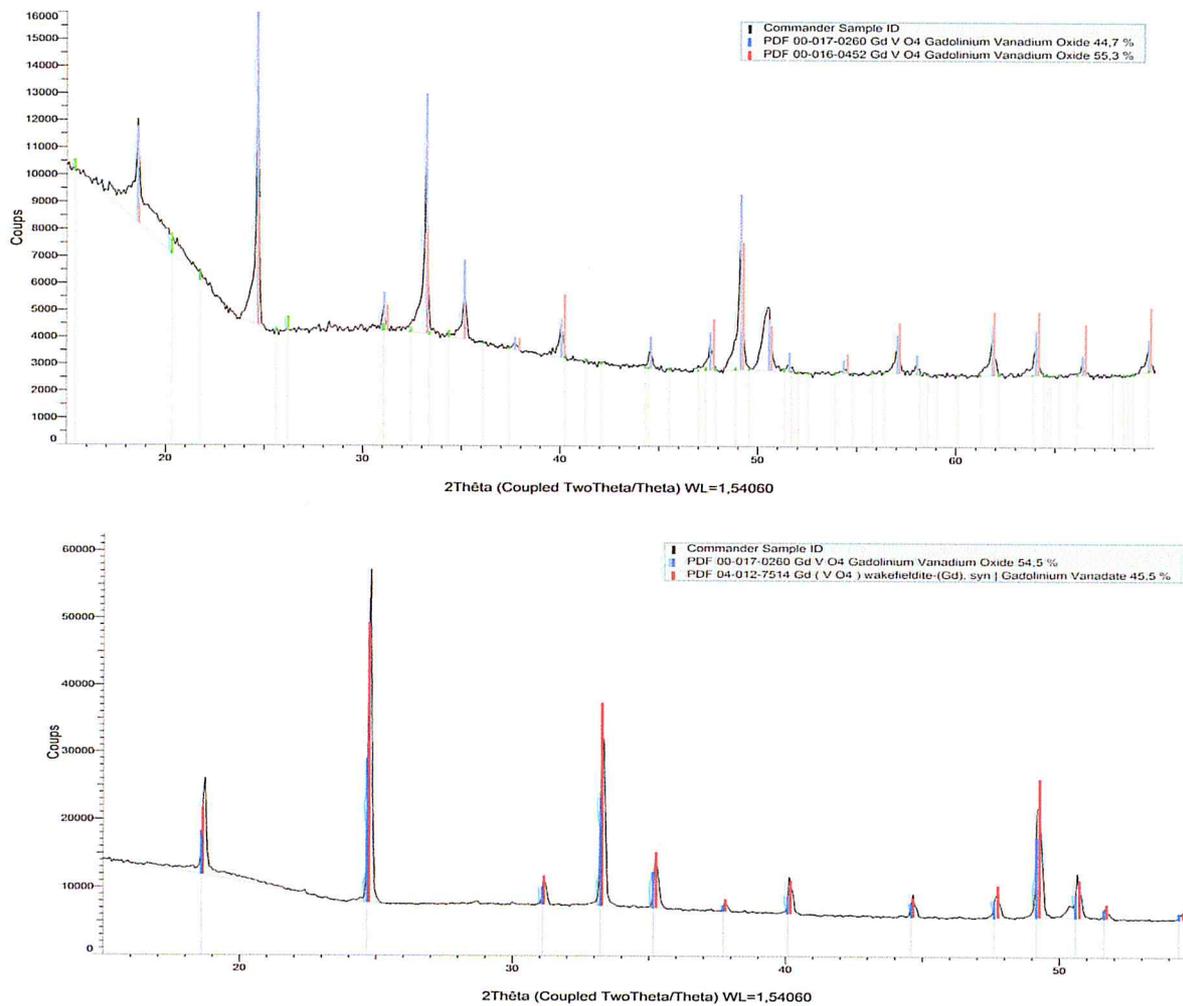


Figure III. 3: DRX de composé $GdVO_4$ indexé par rapport à la phase JPDCS (PDF-00-017-0260) (a) à 680°C et (b) 850°C.

la relation (III.1) donnant la distance d_{hkl} et les paramètres de la maille quadratique.

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{h^2 + K^2}{4a^2} + \frac{L^2}{4C^2} = \frac{\sin 2\theta}{\lambda^2} \dots\dots\dots (III.1)$$

Le calcul de paramètre de maile est réalisé à l'aide d'un logiciel Excel. L'affinement des paramètres est fait dans le réseau quadratique de groupe d'espace $I4_1/amd$.

θ [Rad]	$\sin(T)$	α	γ	A	αA	α^2	$\alpha \gamma$	γA	γ^2
0,162	0,162	0,250	0,250	0,011	0,003	0,063	0,063	0,003	0,063
0,215	0,214	1,000	0,000	0,019	0,019	1,000	0,000	0,000	0,000
0,271	0,268	1,250	0,250	0,030	0,038	1,563	0,313	0,008	0,063
0,290	0,286	0,500	1,000	0,034	0,017	0,250	0,500	0,034	1,000
0,307	0,302	2,000	0,000	0,038	0,077	4,000	0,000	0,000	0,000
0,329	0,323	1,000	1,000	0,044	0,044	1,000	1,000	0,044	1,000
0,350	0,343	2,250	0,250	0,049	0,111	5,063	0,563	0,012	0,063
0,389	0,379	0,250	2,250	0,061	0,015	0,063	0,563	0,136	5,063
0,416	0,404	3,250	0,250	0,069	0,223	10,563	0,813	0,017	0,063
0,429	0,416	2,500	1,000	0,073	0,182	6,250	2,500	0,073	1,000
0,441	0,427	4,000	0,000	0,077	0,308	16,000	0,000	0,000	0,000
0,450	0,435	1,250	2,250	0,080	0,100	1,563	2,813	0,180	5,063
0,474	0,457	4,250	0,250	0,088	0,374	18,063	1,063	0,022	0,063
0,498	0,478	5,000	0,000	0,096	0,481	25,000	0,000	0,000	0,000
0,507	0,485	0,000	4,000	0,099	0,000	0,000	0,000	0,397	16,000
0,537	0,512	4,500	1,000	0,110	0,497	20,250	4,500	0,110	1,000
0,559	0,530	1,000	4,000	0,118	0,118	1,000	4,000	0,474	16,000
0,579	0,548	6,250	0,250	0,126	0,790	39,063	1,563	0,032	0,063
0,608	0,572	2,000	4,000	0,138	0,275	4,000	8,000	0,551	16,000

Avec :

$$\alpha = \frac{h^2 + K^2}{4} \dots\dots\dots (III.2)$$

$$\gamma = \frac{L^2}{4} \dots\dots\dots (III.3)$$

$$A = \frac{\sin 2\theta}{\lambda^2} \dots\dots\dots (III.4)$$

Tableau III-2-Différents Termes de calcul de l'équation III-1

$\Sigma \alpha A$	3.67173453	
$\Sigma \alpha^2$	154.75	
$\Sigma \alpha \gamma$	28.25	
$\Sigma \gamma A$	2.09277186	
$\Sigma \alpha \gamma$	28.25	
$\Sigma \gamma^2$	62.5	
Δ	8873.8125	
x	0.01919836	
y	0.02480669	
a	+/-	0.01387385
	7.21719 Å	
c	+/-	0.01387
	6.34915 Å	

Avec :

$$\Sigma \alpha A = \left(\frac{h^2 + K^2}{4}\right) * \left(\frac{\sin 2\theta}{\lambda^2}\right) \dots\dots\dots(III-5) \quad , \quad \Sigma \alpha^2 = \left(\frac{h^2 + K^2}{4}\right)^2 \dots\dots\dots(III-6)$$

$$\Sigma \alpha \gamma = \left(\frac{h^2 + K^2}{4}\right) * \left(\frac{L^2}{4}\right) \dots\dots\dots(III-7) \quad , \quad \Sigma \gamma A = \left(\frac{L^2}{4}\right) * \left(\frac{\sin 2\theta}{\lambda^2}\right) \dots\dots\dots(III-8)$$

$$\Sigma \alpha \gamma = \left(\frac{h^2 + K^2}{4}\right) * \left(\frac{L^2}{4}\right) \dots\dots\dots(III-9) \quad , \quad \Sigma \gamma^2 = \left(\frac{L^2}{4}\right)^2 \dots\dots\dots(III-10)$$

$$\Delta = (\Sigma \alpha A * \Sigma \alpha \gamma) - (\Sigma \gamma A * \Sigma \alpha^2) \dots\dots\dots(III-11)$$

$$X = ((\Sigma \alpha A * \Sigma \gamma^2) - (\Sigma \gamma A * \Sigma \alpha \gamma)) / \Delta \dots\dots\dots(III-12)$$

$$Y = ((\Sigma \alpha^2 * \Sigma \gamma A) - (\Sigma \alpha \gamma * \Sigma \alpha A)) / \Delta \dots\dots\dots(III-13)$$

$$a = \text{RACINE}(1/X) \dots\dots\dots(III-14)$$

$$c = \text{RACINE}(1/Y) \dots\dots\dots(III-15)$$

Tableau III .3 : paramètre des mailles de composé $GdVO_4$ à $680^\circ C$ et $850^\circ C$ calculé

	a (Å)	c (Å)	α, β, γ	système	Groupe d'espace
$GdVO_4$ à $680^\circ C$	7.21	6.34	90°	quadratique	$I4_1/amd$
$GdVO_4$ à $850^\circ C$	7.75	6.76	90°	quadratique	$I4_1/amd$

III-1-2-2- $Y_{0.7}Gd_{0.3}VO_4$ non dopé à $T=680^\circ C$ et $850^\circ C$:

De même manière, on a fait une synthèse $Y_{0.7}Gd_{0.3}VO_4$ non dopé qui a été traité à $T=680^\circ C$ et $850^\circ C$.

Les diagrammes de diffraction de rayons X (DRX) des échantillons $Y_{0.7}Gd_{0.3}VO_4$ non dopé à $T=680^\circ C$ et $850^\circ C$ élaborés sont regroupés dans les figures (III.4).

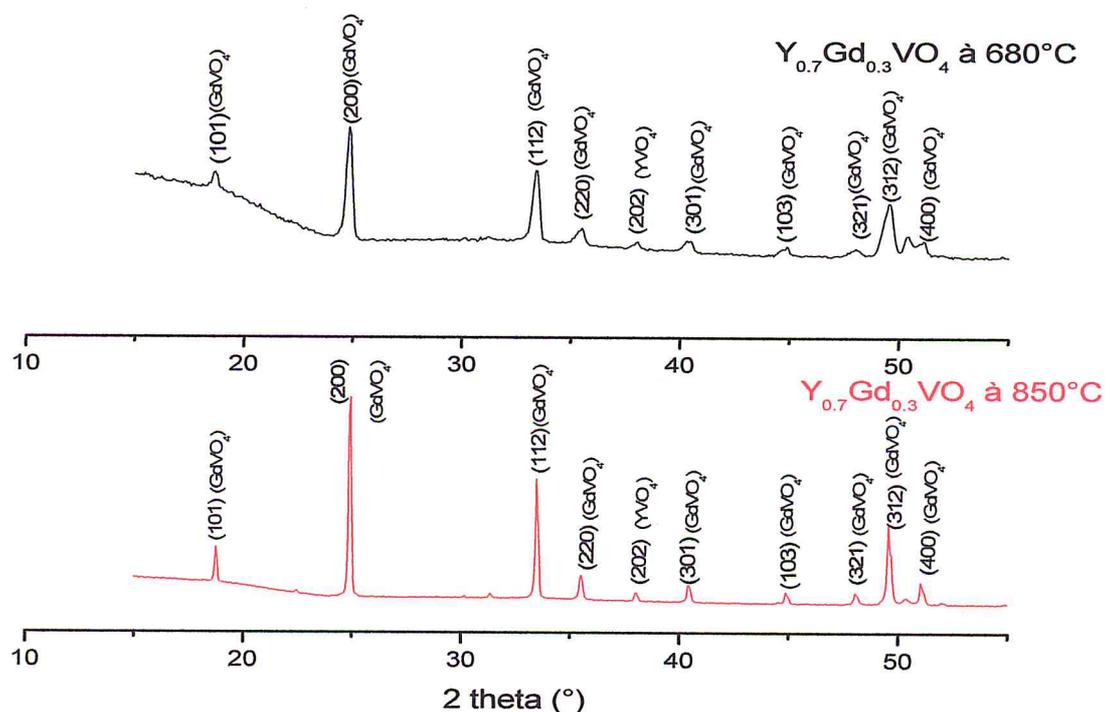


Figure III. 4: DRX de composé $Y_{0.7}Gd_{0.3}VO_4$ non dopé à $680^\circ C$ et $850^\circ C$ (indexé)

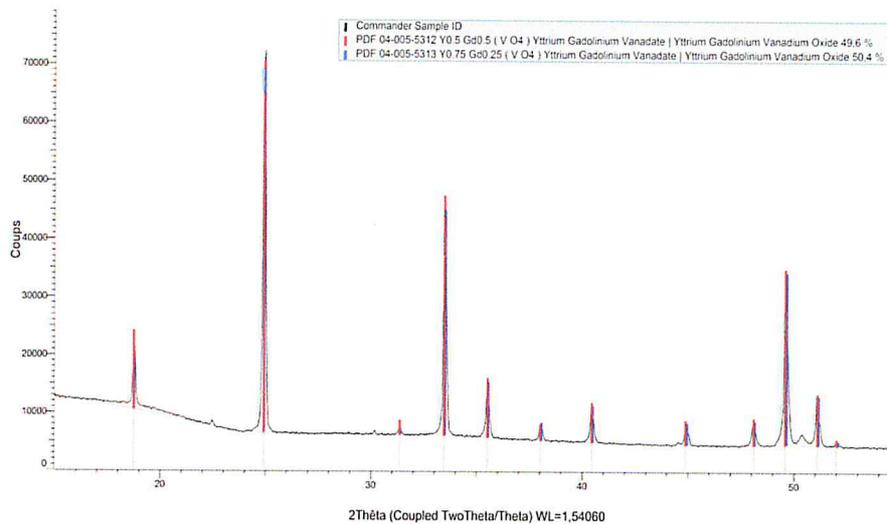
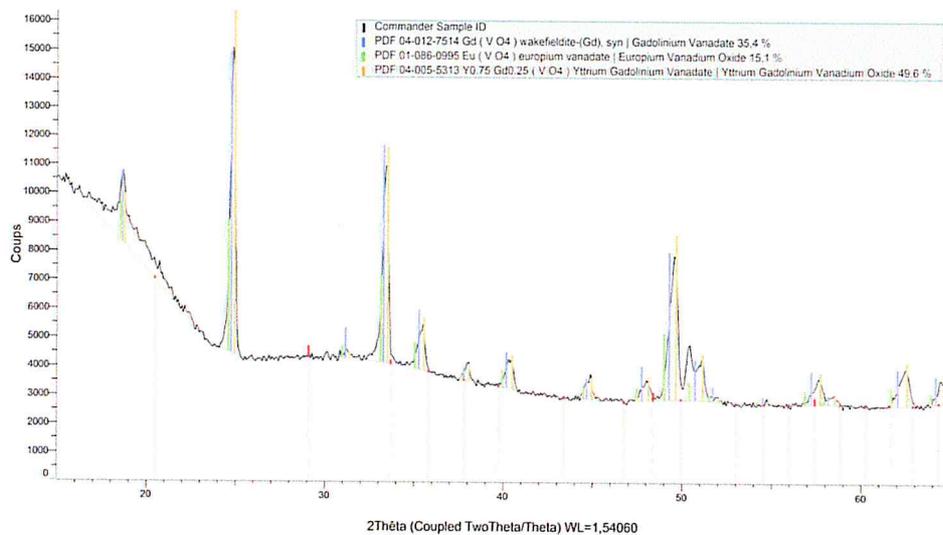


Figure III. 5: DRX de composé $Y_{0.70}Gd_{0.3}VO_4$ indexé par rapport PDF 04-005-5313/5314 ($Y_{0.75}Gd_{0.25}VO_4 / GdVO_4$) à $680^\circ C$ (a) et $850^\circ C$ (b)

L'indexation du spectre $Y_{0.7}Gd_{0.3}VO_4$ non dopé à $680^\circ C$ avec la fiche JPDCS (PDF-00-017-0260), et $Y_{0.7}Gd_{0.3}VO_4$ non dopé à $850^\circ C$ avec la Fiche JPDCS (00-017-0341) du composé YVO_4 et la fiche JPDCS (PDF-00-017-0260), nous montre que les échantillons préparés à $680^\circ C$ et $850^\circ C$ est un composé quadratique.

L'évolution des Diffractogramme montre l'existence d'une solution solide entre $GdVO_4$ et YVO_4 à $680^\circ C$ par des pic large par rapporte celle de $850^\circ C$, donc on concéder à périmer a proche le spectre possède des pic de YVO_4 et $GdVO_4$ mais trop proche les uns aux autre pour générer des bandes bien distinctes.

Tableau III-4- Fiche JPDCS (00-017-0341) du composé YVO₄

Position 2 θ (°)	Valeur de d_{hkl}	(hkl)		
		h	k	l
18.821	4.711	1	0	1
24.9991	3.559	2	0	0
31.5771	2.831	2	1	1
33.5616	2.668	1	1	2
35.6258	2.518	2	2	0
38.15	2.357	2	0	2
40.6046	2.22	3	0	1
45.0198	2.012	1	0	3
48.2657	1.884	3	2	1
49.7851	1.83	3	1	2
51.2833	1.78	4	0	0
52.1961	1.751	2	1	3
55.0781	1.666	4	1	1
57.8935	1.5915	4	2	0
58.673	1.5722	0	0	4
59.6611	1.5485	4	0	2
62.7026	1.4805	3	3	2
64.7724	1.4381	2	0	4
67.3935	1.3884	4	3	1
70.5752	1.3334	2	2	4

On reprend le même logiciel (Excel) avec un traitement à $T= 680^{\circ}\text{C}$ et 850°C pour l'indexation des raies. L'affinement des paramètres est fait dans le réseau quadratique de groupe d'espace $I4_1/amd$.

Les paramètres des mailles sont regroupés dans le tableau (III.5).

Tableau III .5: Paramètres de maille de la phase $Y_{0.7}Gd_{0.3}VO_4$ non dopé à $T=680^{\circ}\text{C}$ et 850°C

	a (Å)	c (Å)	α, β, γ	Système	Groupe d'espace	référence
$Y_{0.7}Gd_{0.3}VO_4$ non dopé à 680°C	7.10	6.14	90°	quadratique	$I4_1/amd$	Ce travail
$Y_{0.7}Gd_{0.3}VO_4$ non dopé à 850°C	7.33	6.73	90°	quadratique	$I4_1/amd$	Ce travail
$Y_{0.25}Gd_{0.75}VO_4$	7.16	6.31	90°	quadratique	$I4_1/amd$	[30]
$Y_{0.75}Gd_{0.25}VO_4$	7.13	6.30	90°	quadratique	$I4_1/amd$	[30]
$Y_{0.5}Gd_{0.5}VO_4$	7.14	6.31	90°	quadratique	$I4_1/amd$	[30]
YVO_4	7.7119	6.290	90°	quadratique	$I4_1/amd$	[30]
$GdVO_4$	7.213	6.348	90°	quadratique	$I4_1/amd$	[30]

D'après ces résultats, nous pouvons remarquer une très bonne concordance entre les valeurs structurales de notre échantillon et celles rapportées par les autres auteurs. [30] D'une manière générale, le spectre DRX de la phase synthétisée est mieux résolu, ceci est dû à une meilleure cristallinité de l'échantillon.

III-1-2-3- $Y_{0.7}Gd_{0.3}VO_4$ dopé Eu 1% à $T=680^\circ C$ et $850^\circ C$:

La figure (III.6) représente les diffractogramme RX des phases $Y_{0.7}Gd_{0.3}VO_4$ dopé Eu 1% à $T=680^\circ C$ et $850^\circ C$.

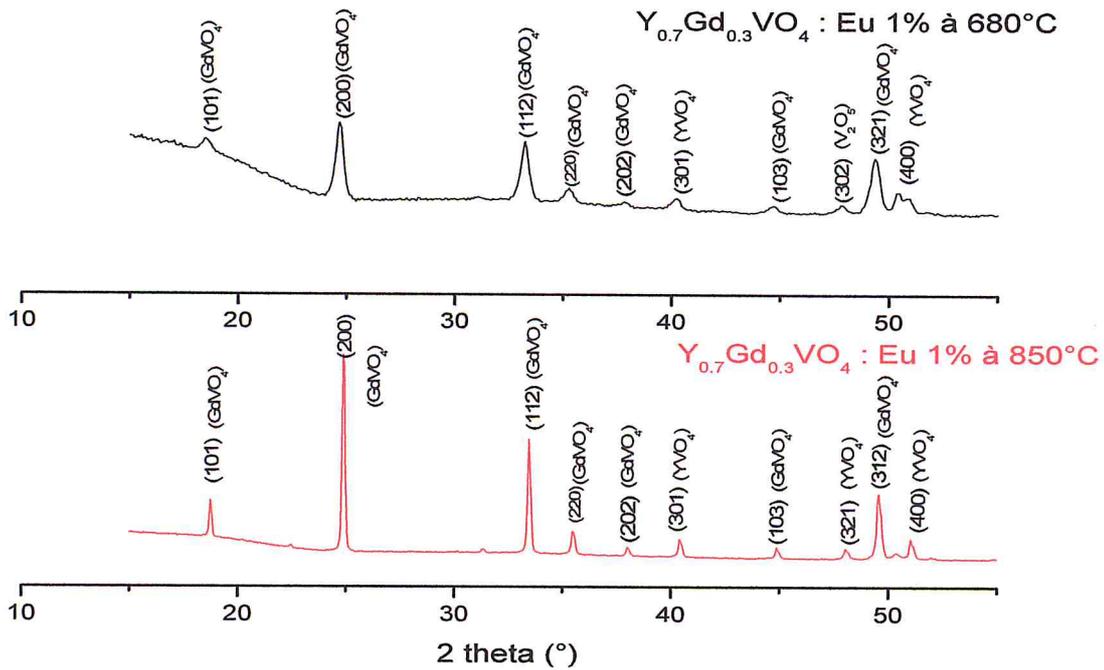
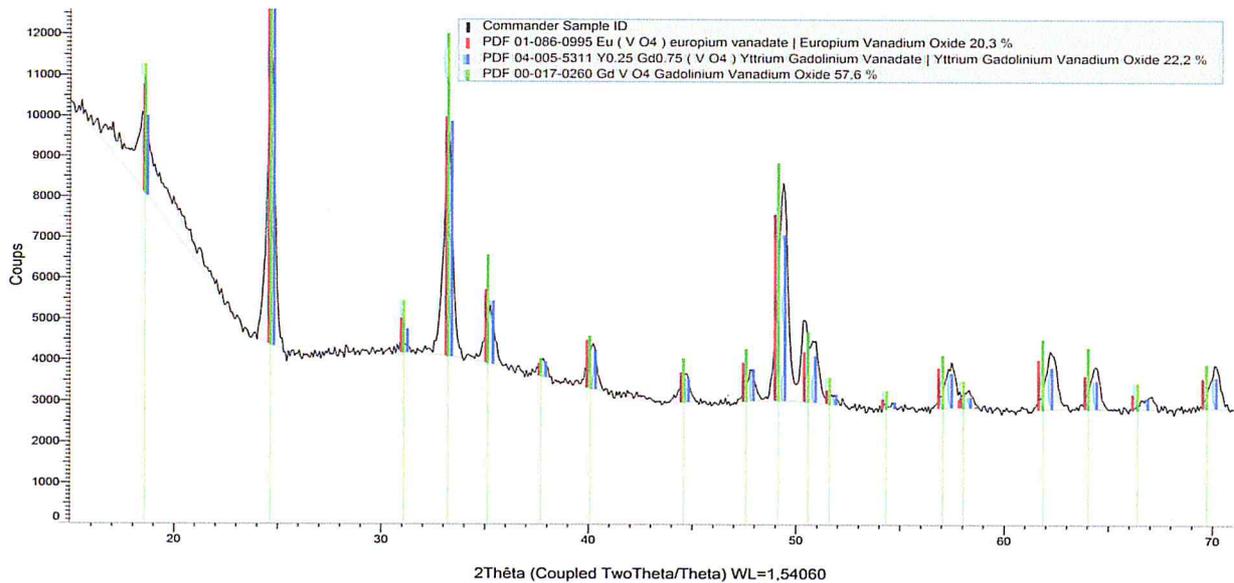


Figure III. 6: DRX de composé $Y_{0.7}Gd_{0.3}VO_4$ dopé Eu 1% à $680^\circ C$ et $850^\circ C$



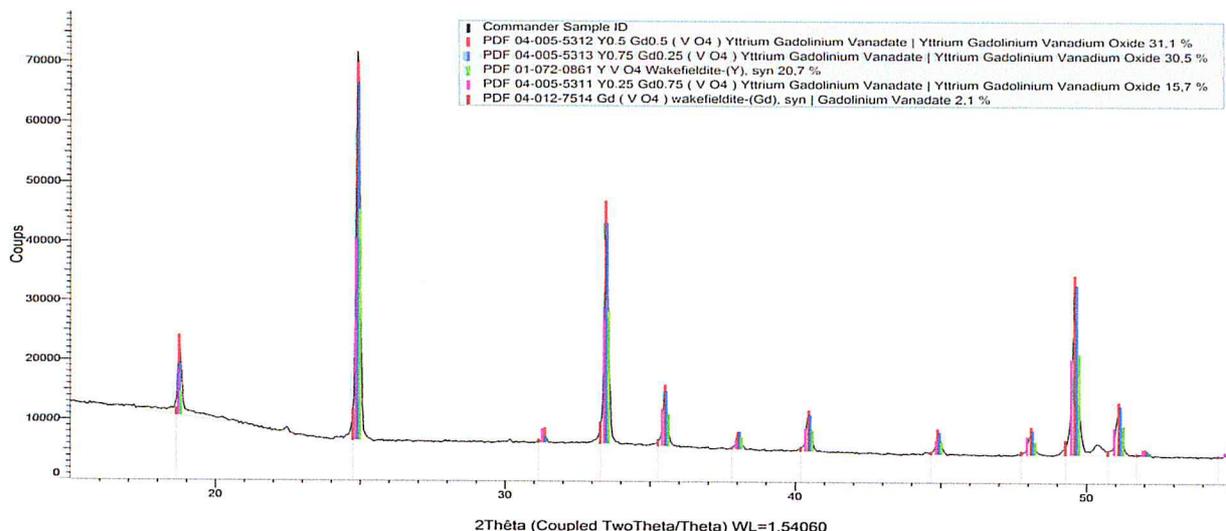


Figure III. 7: DRX de composé $Y_{0.70}Gd_{0.3}VO_4$ dopé Eu 1% indexé par rapport PDF 04-005-5311/5312/5313/5314/ ($Y_xGd_{1-x}VO_4$ avec $x= 0 ; 0.25 ; 0,50 ; 0,75$) et PDF 01-072-0861(YVO_4) à 680°C (a) et 850°C (b).

L'indexation du spectre $Y_{0.7}Gd_{0.3}VO_4$ dopé Eu 1% à 680°C et 850°C avec les fiches JPDCS (PDF-00-017-0260) ($GdVO_4$) et JPDCS (00-017-0341) du composé YVO_4 , nous montre que les échantillons préparés à 680°C et 850°C sont des composé quadratique.

On reprend le même logiciel (Excel) avec un traitement à $T= 850^\circ C$ pour l'indexation hkl des raies. L'affinement des paramètres est fait dans le réseau quadratique de groupe d'espace $I4_1/amd$.

Tableau III .6 : Paramètre de maille de la phase $Y_{0.7}Gd_{0.3}VO_4$ dopé Eu 1% à $T=680^\circ C$ et 850°C

	a (Å)	c (Å)	α, β, γ	système	Groupe d'espace
$Y_{0.7}Gd_{0.3}VO_4$ dopé Eu 1% à 680°C	7.26	6.33	90°	quadratique	$I4_1/amd$
$Y_{0.7}Gd_{0.3}VO_4$ dopé Eu 1% à 850 °C	7.14	6.30	90°	quadratique	$I4_1/amd$

Les mesures de diffraction des rayons X sur les poudres permis de confirmer la formation de particules cristallisées d' $GdVO_4$ en utilisant le protocole de synthèse détaillé précédemment. Les trois types d'échantillons $GdVO_4$ et $Y_{0.7}Gd_{0.3}VO_4$ et ($Y_{0.7}Gd_{0.3}VO_4$: Eu 1 %) présentent la même structure cristalline. Néanmoins, les différences sur les profils de pics de diffraction indiquent que leur microstructure est différente.

En fin ce compte, on peut dire que la structure de ces matériaux synthétisés est isomorphe avec le zircon qui peut être décrit comme des chaînes de polyèdres alternant RO_8 déformée (avec Y ou Gd distribués au hasard) partageant les bords et les coins avec tétraèdres VO_4 . Figure III. 8 montre une perspective de la structure dans laquelle des chaînes de VO_4 (1) $-RO_8-VO_4$ (1) sont définies selon la direction de l'axe c. On peut constater qu'il existe octa-coordination des ions R (atomes d'oxygène en noir), avec des tétraèdres VO_4 offrant une arête commune (étiquetée 1) ou d'un sommet (marqué 2 et 3). Ce fait se traduit par deux ensembles de distances de liaison R-O, tandis que ceux V-O restent inchangés avec la composition (Tableau III .7).

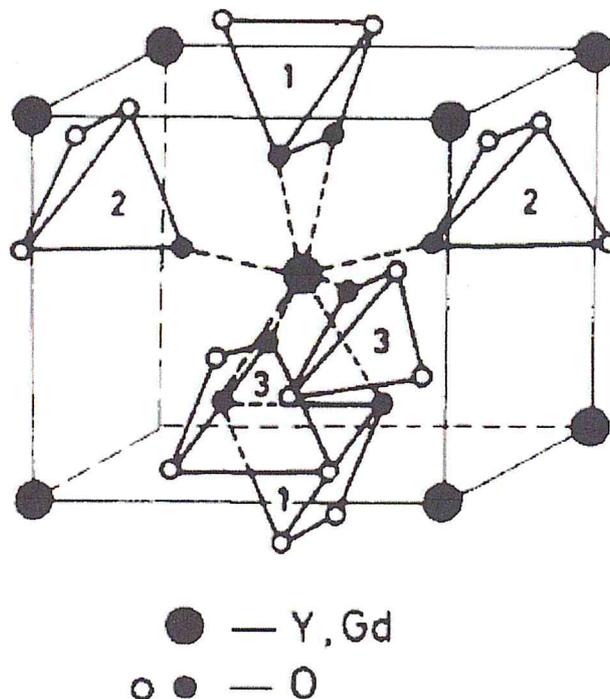


Figure III. 8 : Tétraèdres VO_4 autour des atomes d'yttrium ou le gadolinium.

Tableau III .7 paramètres structuraux de YGdVO₄

Site	Elément	Wyckoff Symbol	Symétrie	X	Y	Z
M	0.70Gd + 0.30Y	4a	-4m2	3/4	1/8	1
V	V	4b	-4m2	1/4	3/8	1
O	O	16h	.m.	0.435	0.212	1

III-2- Analyse FTIR :

Il s'agit sans doute de la technique spectroscopique la plus utilisée, du fait que toutes les molécules poly atomiques ont un spectre infrarouge. Les bandes d'absorption dans le spectre IR sont caractéristiques des vibrations internes de la molécule (l'anion compensateur dans le domaine inter lamellaire). La longueur d'onde absorbée donne immédiatement la fréquence de vibration.

Dans cette étude, les spectres IRTF ont été réalisés dans le domaine 500-4000 cm⁻¹, l'étude se fait à partir d'un échantillon broyé, puis mélangé à du bromure de potassium (KBR) dans les proportions 1 : 100. le mélange est pastillé sous pression (inférieur à 7 bar)

Les spectres IR ont été établis dans le domaine du nombre d'onde de 100-1500cm⁻¹ à température 850°C et 680°C présent un pic autour de 470 cm⁻¹ de mode vibration Gd-O et un pic autour de 796 cm⁻¹ qui présente la bande de V-O. et ont trouvé des bandes à 612 et 503 cm⁻¹ relatif à la déformation et l'élargissement de V-O, respectivement [31].

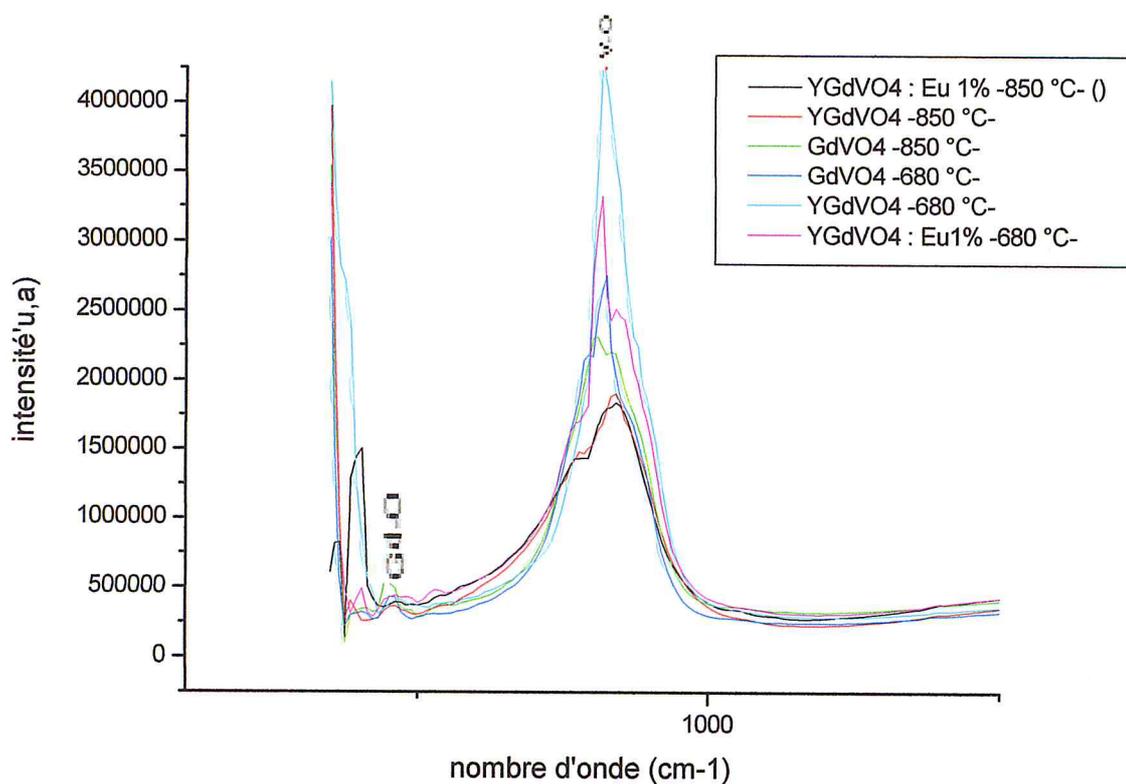


Figure III-9- spectre FTIR des composés GdVO₄ et Y_{0.7}Gd_{0.3}VO₄ et (Y_{0.7}Gd_{0.3}VO₄ : Eu 1 %) à 850°C et 680°C dans le domaine de 100-1500cm⁻¹

Pour les spectres qui ont été enregistrée dans le domaine du nombre d'onde de 1000 à 4000 cm⁻¹ présente une vibration de flexion d'H-O-H à 1620 cm⁻¹ indique la présence d'eau [32]. Et un pic à 3420 cm⁻¹ est attribué à O-H étirement découlant d'absorption eau (Figure III-10) [33]

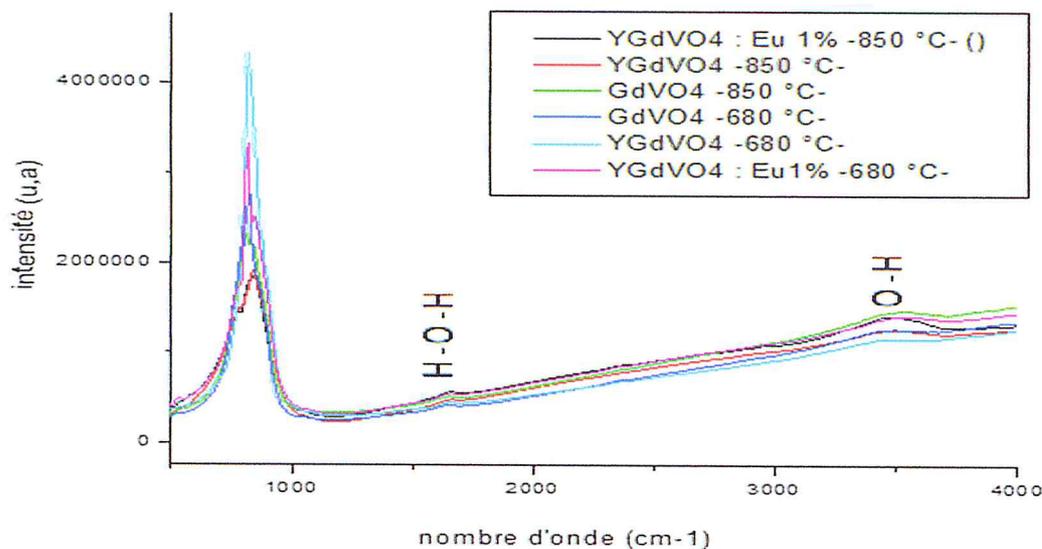


Figure III-10- spectre FTIR des composés $GdVO_4$ et $Y_{0.7}Gd_{0.3}VO_4$ et $(Y_{0.7}Gd_{0.3}VO_4 : Eu 1 \%)$ à $850^\circ C$ et $680^\circ C$ dans le domaine de 1000 à 4000 cm^{-1}

III-3- Analyse Raman :

La spectroscopie Raman est un outil très puissant dans l'étude des modes de vibration d'un cristal ou d'une molécule. En effet, lorsqu'un photon subit une Collision inélastique avec le nuage électronique d'un atome placé à l'intérieur d'un Cristal, la valeur de l'énergie échangée ne peut être différente de Celle reliée aux modes de vibration du réseau (phonon). En pratique, Ce sont les raies provenant de la diffusion Stokes qui sont mesurées, car ces dernières sont beaucoup plus intenses que les raies anti-Stokes. Cette différence d'intensité est bien sûr fonction de la température. À très basse température, le cristal possède très peu d'énergie thermique et il est donc difficile pour le photon de « puiser » de l'énergie à l'intérieur de l'échantillon rendant les diffusions anti-Stokes peu probables. À très haute température (au-delà de $300K$), Ce sont les diffusions anti-Stokes qui deviennent plus facile à détecter. En d'autres mots, la diffusion anti-Stokes s'obtient lorsque la lumière interagit avec un atome qui se trouve dans un mode de vibration excité et la diffusion Stokes provient d'une interaction avec un atome se trouvant dans son état fondamental.

III-3-1- Mode de vibrations des vanadates :

Le spectre Raman pour les vanadates ($GdVO_4$ et $YGdVO_4$ et $YGdVO_4 : Eu 1\%$ à $680^\circ C$), est définie une bande à 828 cm^{-1} est attribué à l'étirement symétrique V-O (Ag symétrie), et une bande à 709 cm^{-1} est attribuée pour l'antisymétrique d'étirement V-O.

Les bandes à 367 et 130 cm^{-1} sont attribuées à l'angle de déformation (V-O) symétrique (A_g) de VO_4^{3-} et mode externe de translation respectivement [34], et les bandes A_{1g} (ν_1) et $E_g(R)$ définie le mode de vibration interne de VO_4 et le mode vibration externe de Gd-VO_4 avec (R) indique le mouvement de rotation de VO_4 [35][36].

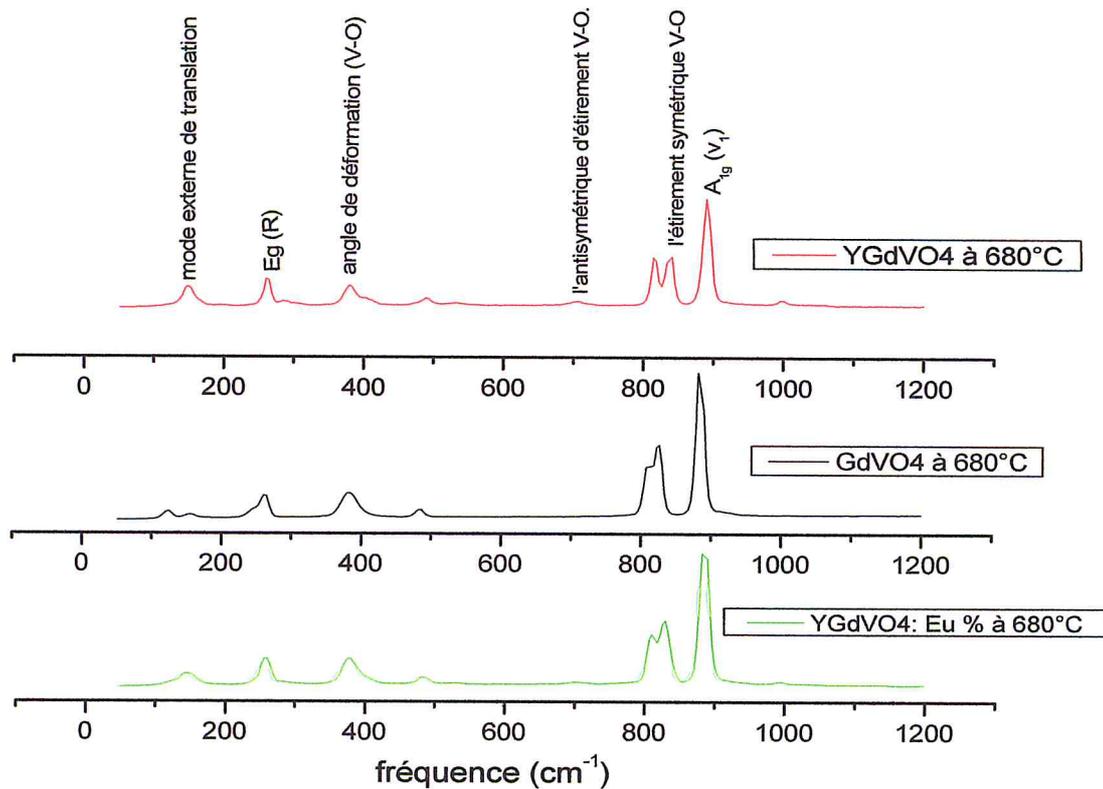


Figure III-11 : spectre Raman (GdVO_4 et YGdVO_4 et YGdVO_4 : Eu 1% à 680°C) à 473nm

III-3-2-Phonons actifs en Raman pour les matrices MVO :

La détermination des phonons actifs en Raman dans les matrices MVO_4 ($M=\text{Ln}$) se fait en considérant une maille primitive qui contient 2 fois la formule MVO_4

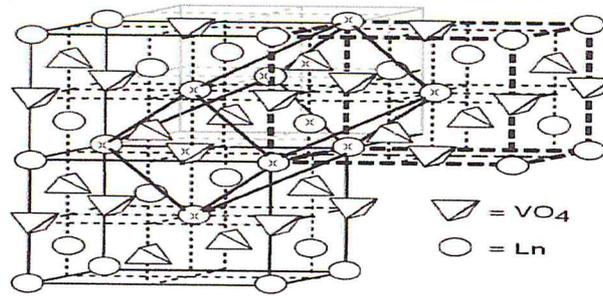


Figure III-12—la cellule conventionnelle de Zircon ; Les traits hachurés représentent la cellule unité de la structure Zircon (I4I/amd) et les traits en gras délimitent la cellule primitive.

Tous les ions, ou groupes d'ions, marqués d'un "x" sont présents à l'intérieur de la cellule primitive [37].

La classification de ces différents phonons se fait en considérant le système comme étant composé de molécules VO_4 fortement liées, reliées à des ions de M^{3+} . Les modes correspondant aux mouvements de translation des différents ions de la molécule VO_4 sont appelés modes internes. Ceux reliés au mouvement de translation entre la molécule VO_4 et l'ion M^{3+} sont les modes externes (Fig.III.13). Dans les modes externes, on retrouve également les mouvements de rotation de la molécule VO_4 . En utilisant les quatre représentations Irréductibles du groupe de symétrie D_{4h} , il est possible de décomposer les différents Phonons actifs en Raman comme suit :

$$\Gamma = A_{1g} (\nu_1, \nu_2) + B_{1g} (2T, \nu_3, \nu_4) + B_{2g} (\nu_2) + E_g (2T, R, \nu_3, \nu_4) \dots \dots \dots (III.15)$$

Où ν_1, ν_2, ν_3 et ν_4 correspondent aux quatre différentes fréquences de vibrations internes de la molécule VO_4 , 2T signifie qu'il y a 2 mouvements de translation externes pour ce groupe irréductible et R est relié au mouvement de rotation de la molécule VO_4 .

Cette décomposition selon les groupes irréductibles permet de déterminer la configuration du spectromètre Raman pour laquelle ces différents phonons peuvent être mesurés :

$$\begin{aligned} A_{1g} &\Rightarrow b(aa)b, b(cc)b \\ B_{1g} &\Rightarrow b(cc)b \dots \dots \dots (III-16) \\ B_{2g} &\Rightarrow c(ab)c \\ E_g &\Rightarrow b(ca)b \end{aligned}$$

Où a, b, c sont les axes cristallographiques. Par exemple pour la notation utilisée $b(aa)b$:

- La première et la dernière lettre b correspond à la direction de l'onde incidente et diffusée.
- Les lettres entre parenthèses (aa) représentent la polarisation de l'onde incidente et diffusée.

Finalement, il est important de mentionner que les modes de vibration les plus intenses sont ceux découlant du mouvement des ions d'oxygène, tandis que les modes dans lesquels les atomes de terre rare sont impliqués sont les moins intenses, comme le montre l'équation III.15.

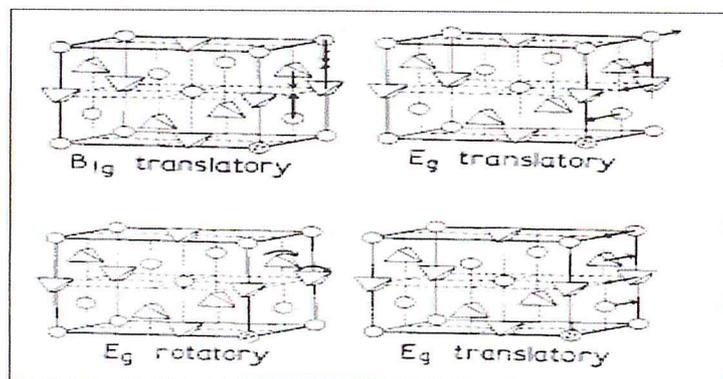


Figure III-13 : Mode de vibration externe du Cristal MVO_4 [38]

III-3-3-Identification des phonons pour l'échantillon $GdVO_4$:

Selon la section (III-3-2), les matrices MVO_4 possède théoriquement 12 phonons visibles en Raman dont les symétries sont les suivantes :

$$\Gamma_{\text{Raman}} = A_{1g}(\nu_1, \nu_2) + B_{1g}(2T, \nu_3, \nu_4) + B_{2g}(\nu_2) + E_g(2T, R, \nu_3, \nu_4)$$

De ces 12 phonons, 7 sont reliés aux modes de vibration internes et 5 aux modes externes. Rappelons que les modes internes proviennent du mouvement des ions de la molécule VO_4 uniquement tandis que ceux externes mettent en jeu le mouvement des terres rares et de l'ensemble du groupement VO_4 .

Le graphique III-14 présente le spectre de $GdVO_4$ à $680^\circ C$ et $850^\circ C$ à $437nm$. Comme il est possible de le remarquer, 6 phonons ont été identifiés pour le composé.

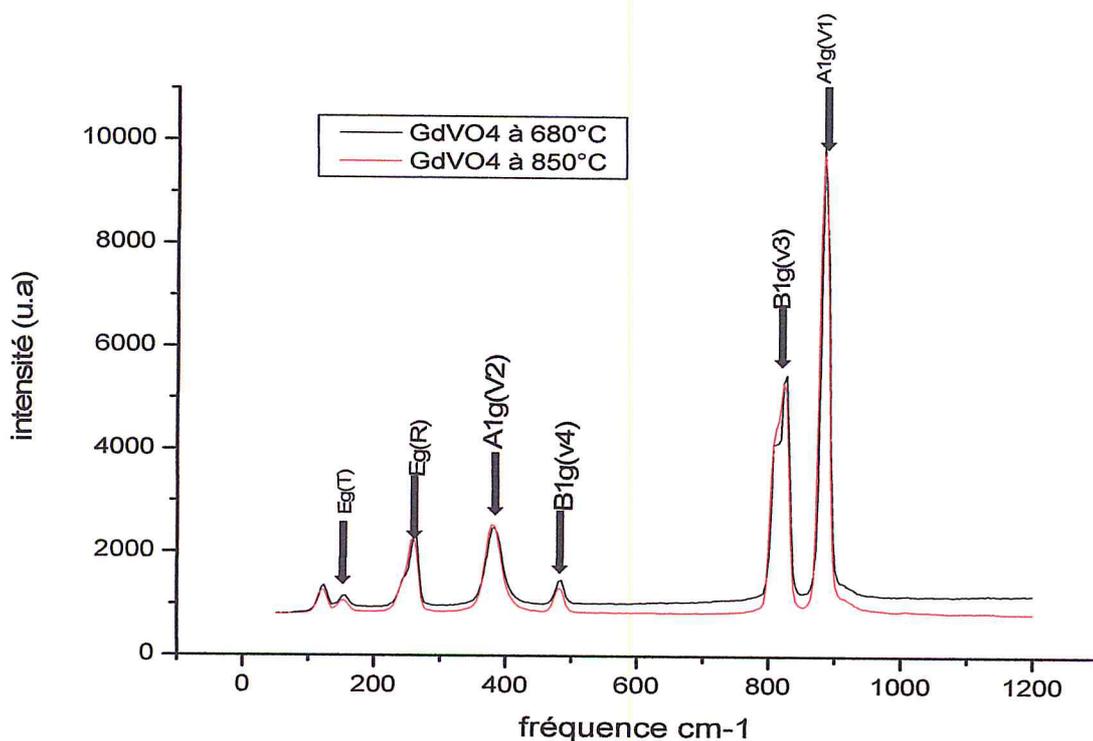


Figure III-14: spectre Raman de $GdVO_4$ à $473nm$

III.3.4 : Effet du dopage :

Les graphiques III-15 et III-16 présentent les spectres sur les échantillons de $YGdVO_4$ non-dopés et dopés Eu 1% à $680^\circ C$ et $850^\circ C$. À première vue, on constate que l'ajout d'euprimum change de manière significative l'intensité et la largeur des phonons.

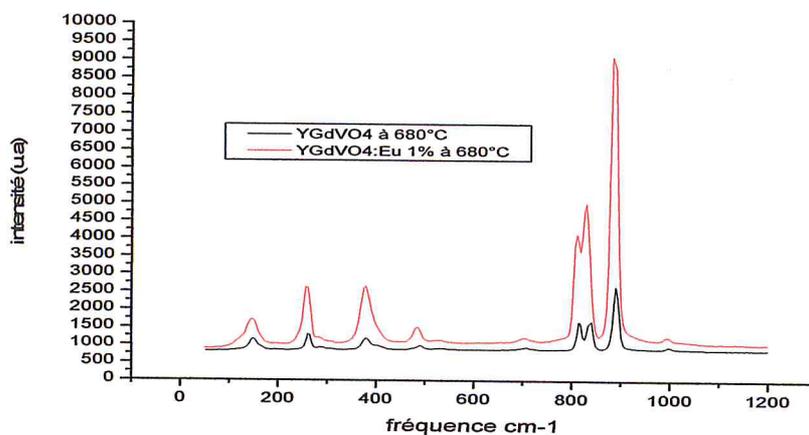


Figure III-15: Spectre Raman de YGdVO₄ dopés et non dopés (680°C) à 473nm

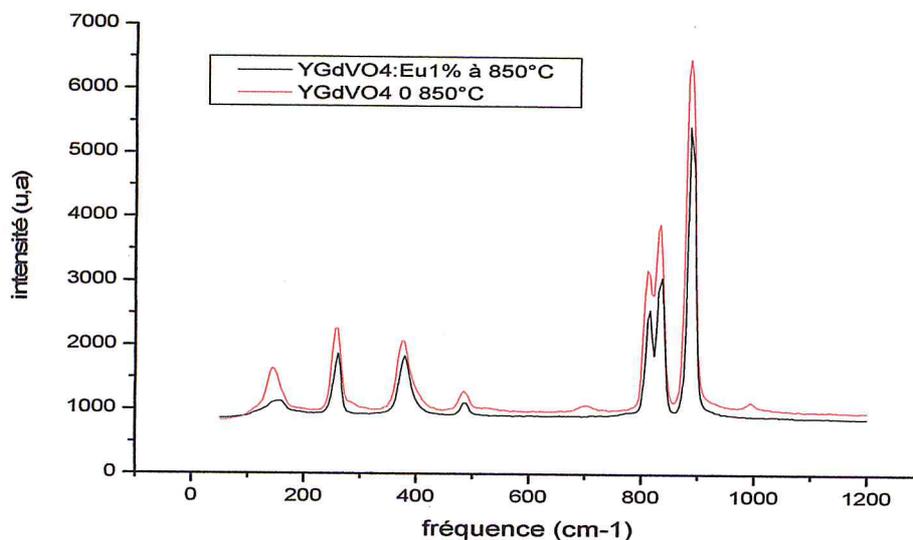


Figure III-16: Spectre Raman de YGdVO₄ dopés et non dopés (850°C) à 473nm

II.3.5 Effet de la température :

Le graphique III-17 présente la mesure Raman en température (680°C et 850°C) sur l'échantillon GdVO₄. Comme il est possible de le remarquer, aucun changement de phase n'est observé pour ce composé les deux spectres à 680°C et 850°C presque ce sont identiques et ne change pas la largeur des phonons, lorsque change la température et l'énergie des modes de vibration restant ne subit aucun changement, ce qui indique également une absence de changement de phase.

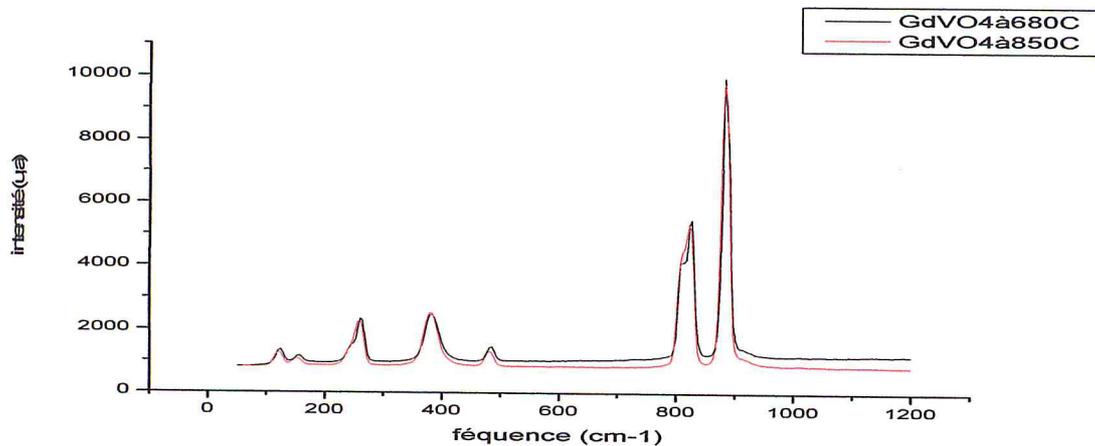


Figure III-17 : spectre Raman de GdVO₄ à 680°C et 850°C (473nm)

Le graphique III-18 présente le spectre Raman sur les échantillons de YGdVO₄, en remarquer lorsque change la température les largeur des phonon est change donc on peut dire que la température est responsable de ce changement.

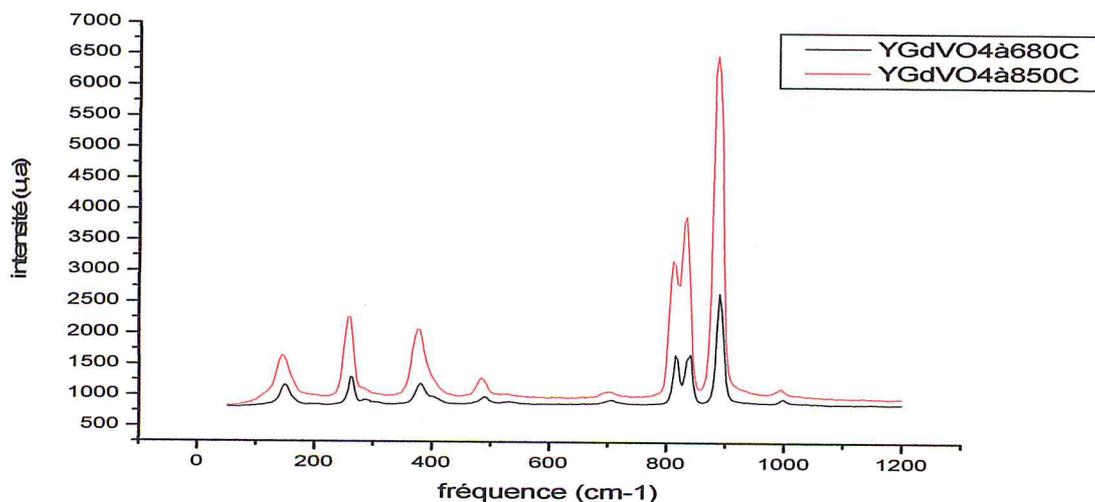


Figure III-18 : Spectre Raman de YGdVO₄ à 680°C et 850°C (473nm)

III-4- Microscope électronique à balayage (MEB) :

Le microscope électronique à balayage permet d'obtenir des images de surfaces de Pratiquement tous les matériaux solides, à des échelles allant de Celle de la loupe (x10) à Celle du microscope électronique en transmission (x500.000 ou plus). Ces images frappent en premier par le rendu très parlant du relief et la grande profondeur de champ.

La Figure III.19. Représente les images MEB pour les échantillons des vanadates dopés terre rare pour des échelles déférents.

- (a) : $\text{Y}_{0.7}\text{Gd}_{0.3}\text{VO}_4$: Eu 1% à 850°C. grossissement ($\times 1519$)
- (b) : $\text{Y}_{0.7}\text{Gd}_{0.3}\text{VO}_4$ à 850°C. grossissement ($\times 2361$)
- (c) : GdVO_4 à 850°C. grossissement ($\times 2600$)
- (d) : GdVO_4 à 680°C. grossissement ($\times 1300$)
- (e) : $\text{Y}_{0.7}\text{Gd}_{0.3}\text{VO}_4$ à 680°C. grossissement ($\times 1300$)
- (f) : $\text{Y}_{0.7}\text{Gd}_{0.3}\text{VO}_4$: Eu 1% à 680°C. grossissement ($\times 5000$)

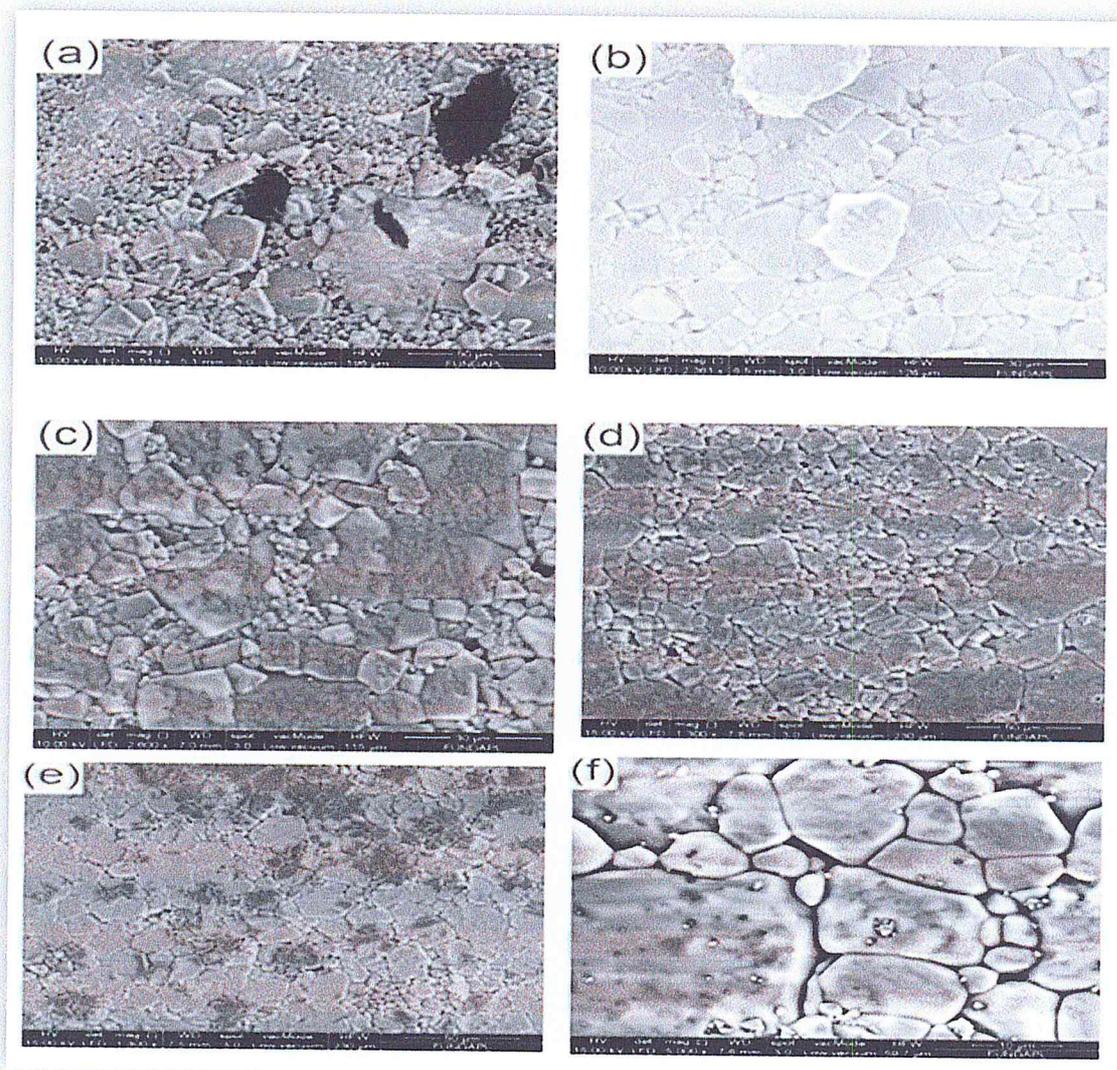


Figure III.19. Image MEB des vanadates dopés terre rare

Les microcristaux sont de forme géométrique quelconque dont la taille moyenne statistique est de l'ordre de 10-20 μm . Il est intéressant de remarquer que la surface de ces microcristaux présente des traces sous forme de petits points. Pour (b,c, d et e) les grains sont des coupe et on remarquer que la majorité des grains se sont collées uns aux autres pour donner des grains allongés plus long on pense que le collage est dû à la température élevée, pour (a et f) les cas des solutions solides qui comportent les éléments ; Gd, Y et Eu, nous avons pu constater que la surface est rugueuse et présente des petits grains de forme irrégulière et inhomogène dont la taille moyenne est de l'ordre de 30 μm

VI-CONCLUSION GÉNÉRALE :

Le travail présenté dans ce mémoire a pour objectif principale l'étude sur les propriétés structurale, vibrationnelle et optique des composés ($GdVO_4$ et $YGdVO_4$ et $YGdVO_4 : Eu 1\%$). Cette étude a été réalisée au laboratoire des recherches LASICOM de l'université Saad dahleb Blida 1.

En premier lieu, nous avons synthétisée et réalisé la phase des composés ($GdVO_4$ et $YGdVO_4$) et ($YGdVO_4 : Eu 1\%$) pour deux température ($680^\circ C$ et $850^\circ C$).

Les propriétés structurales pour les trois composés ($GdVO_4$ et $YGdVO_4$) et ($YGdVO_4 : Eu 1\%$) sont confirmées par le DRX, l'affinement des paramètres de maille est fait grâce à un logiciel Excel et le fichier JCPDS du matériau $GdVO_4$, YVO_4 .

La caractérisation par DRX montre une phase quadratique de groupe d'espace I_4/amd et des paramètres de maille $a = b = 7.123 \text{ \AA}$ et $c = 6.291 \text{ \AA}$.

Les images MEB obtenue pour différents grossissements pour les échantillons est réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage montrent une homogénéité sur les tailles des grains entre les échantillons

L'étude de la Spectroscopie IR et Raman, est une étape essentielle pour déterminer les bandes caractérisant les modes de vibration ($Gd-O$, $V-O$), et les modes vibration de VO_4 .

En perspective, l'étude spectroscopique de l'élément Europium dans le système $YGdVO_4$, possède une grande importance pour des applications phosphoriques, par des émissions dans le rouge, et pourquoi pas intégrer d'autre élément terre rare comme Nd dans notre matrice ? surtout ; le YVO_4 dopé Nd possède des caractéristiques spectroscopiques performances (laser à 4 niveau avec des bonnes intensités, une section efficace d'émission à 1064 nm importante, $\sigma = 7,6 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$ et un bon rendement optique).

Bibliographie

1. Ferhati Fariza, These magister. Université mouloud mammeri – tizzi ouzzou (2011)
2. Synthetic and spectroscopic studies of vanadate glaserites [Martin M. Kimani, Colin D. Mc Millen, Joseph W. Kolis] 226 (2015) 320–325
3. B Chakoumakos. Journal of Solid State Chemistry 109(1), 197—202 (1994).
4. HAMDI BEN YAHIA. Thèse doctorat de l'Université Bordeaux 1, N° d'ordre 322, (2006)
5. A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, Fifth Edition, 592-593.
6. O, Muller, Roy, The Major Ternary Structural Families, Spring-Veriag Berlin Heidelberg New York p76.
7. J.D. Birle, G. V. Gibbs, P. B. Moore, J. V. Smith, Am. Mineral. (1968), 53, 807-824.
8. <http://fr.wikiipedia.org/wiki/olivine> (page consultée le 28-01-2006).
9. Y.Le page, G. Donnay, Can. Mineral. (1977), 15,518-521.
10. B.D.Sturman, J.A.Mandarino, M.I. Corlett, Can.Mineral. (1977), 15,396-398.
11. J. Moring, E. Kostiner, J. Solid State Chem.(1986), 61,379-383
12. R. Hammond, J. Barbier, *Acta Crystallogr.*(1996), **B52**,440-449.
13. A.Kawahara,T.Kageyama,I.Watanabe,J.Yamakawa,*Acta Crystallogr.*(1993), **C49** ,1275-1277
- 14.. S. Munchau, HK. Muller- Buchbaum, Z. Naturforsch. (1995), 50b, 703-706.
- 15.. J. K. Nimmo: Sodium chromate (II) at 296 K (neutron). *Acta Crystallogr.* (1981), B 37, 431-433.
- 16.. J.Muller, J.C.Joubert, J. Solid State Chem.(1975),14,8-13
17. . S.Denis, E.Baudrin, M. Touboul, J-M. Tarascon, J .Electrochem. Soc.(1977),144,No 12,4099-4109.
18. Yannick Lévesque, en vue de l'obtention du grade de maître ès sciences (M.Sc.), UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE, Canada, 31 mars 2011
19. A.A. Kaminskii, S. N. Bagayev, K. Oka, H. Shibata, K. Ueda, K. Takaichi, H.J. Eichler, et H. Rhee. *Laser Physics Letters* 3(5), 263—267 (2006).

20. P.Kalyani, N.Kalaiselvi, N.G.Renganathan, *Mater. Chem. Phys.*(2005),90(1),
21. A.k.Pahdi, W.B.Archibald, K.S.Nanjundaswamy, J.B.Goodenough, *Solid state Chem.*(1997),128,267
22. O. N. Leonidova, V.I. Voronin, I. A Leonidov, R.F. Samigullina, B.V. Slobodin, *Zh.Strukt. Khim.* (2003), 44, 277-281.
23. J.C. Bernier, p. Poix, A.Michel, *B.Soc.Chim.Fr*(1963), 445-446.
24. M.A. La Fontaine, M. Le Blanc, G .Ferey, *Acta Crystallogr.* (1989), C45, 1205-1206
25. V. Peltier, P. Deniard, R. Brec, R. Marchand, *C. R .Acad. Sci .Paris*(1998), t.1, Serie II, 1,57-62.
26. Martin M. Kimani, Colin D. Mc Millen, Joseph W. Kolis *Journal of Solid State Chemistry* 226(2015)320–325
27. Lin Qin , Dong-Lei Wei , Yanlin Huang , Chuanxiang Qin , Peiqing Cai , Sun-Il Kim , Hyo-Jin Seo *Materials Chemistry and Physics* 147 (2014) 1195e1203
28. C.V. Raman and K.S. Krishnan, *Nature* 121 (1928), p. 3048.
29. BLAISE FLEURY, Thèse de doctorat université de L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE Submitted on 14 May 2013.
30. Isasi j. veiga M.L., LAUREEIRO Y., saezpuche R., PICO C: syntheseis determination and magnetic behaviour of $Y_xGd_{(1-x)}VO_4$ phases ($x=0.25$. 0.50 .0.75). *Journal of alloys and compounds* 177 (1991) 143-14
31. Almeida, E. C.; Abbate, M.; Rosolen, J. M.; *Solid State Ionics* 2003, 160, 61.
32. Renata Afonso, *a* Jessica A. Serafim, *a* Adriana C. Lucilha, *a* Marcelo R. Silva, *b* Luiz F. Lepre, *c* Rômulo A. Andoc and Luiz H. Dall'Antonia *Sociedade Brasileira de Química* 2014
33. Venkatesan, R.; Velumani, S.; Kassiba, A.; *Mater. Chem. Phys.* 2012, 135, 842.
34. L.D. Frederickson Jr., D.M. Hausen, *Anal. Chem.* 35 (1963) 818.
35. C.C. Santos, I. Guedes, C.K. Loong, et L.A. Boatner. *Vibrational Spectroscopy* 45(2), 95—98 (2007).

36. C. C. Santos, E. N. Silva, A. P. Ayala, I. Guedes, P. S. Pizani, C.K. Loong, et L. A. Boatner. *Journal of Applied Physics* 101(5), 053511 (2007).
37. I. Guedes, Y. Hirano, M. Grimsditch, N. Wakabayashi, C.K. Loong, et L. A. Boatner. *Journal of Applied Physics* 90(4), 1843 (2001).
38. P. Dawson, M.M. Hargreave, et G.R. Wikinson. *Journal of Physics C : Solid State Physics* 4, 240 (1971).