

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عمّار تليجي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT

كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT SCIENCES DE LA MATIERE



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la matière

Filière : chimie

Option : chimie inorganique

Présenté Par :

M^{elle} GHRIS FARIHA

M^{elle} TAABA REGUIA

THÈME

Etude de la Bismuth de ferrite (BFO)

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

M^{me} HEBBOUL Zoulikha

Maitre de conférences A

Président

Mr GUIBADJ ABDENACER

Professeur

Examineur

Mr SEBIANE SOFIANE

Maitre-assistant A

Examineur

M^{elle} MOUATTAH Dalila

Maitre-assistant A

Rapporteur

Année Universitaire 2017- 2018



Remerciements

Les travaux de recherche qui font l'objet de ce mémoire ont été réalisés au sein du Département de science de la matière dans le laboratoire pédagogie à l'Université de Laghouat.

*Nous tenons tout d'abord à remercier notre directrice de thèse Melle **MOUATTAH DALILA** maitre-assistante A chargée de cours à l'université de Laghouat, pour la qualité de son encadrement, son soutien, sa continuelle disponibilité et ses qualités humaines. Nous voulons lui exprimer nos sentiments sincères et respectueux.*

*Nous voulons également remercier madame **Benmoulai Hebboul Zoulikha** maître de conférences B à l'université Amar Telidji de Laghouat de nous avoir fait l'honneur de présider notre jury de thèse, ainsi que le Professeur **Guibadj Abdenacer** vice doyen de faculté de science et Monsieur **Sebiane Sofiane** Maitre-assistant A à l'université Amar Telidji de Laghouat qui ont accepté de juger ce travail.*

Nous tenons à remercier le chef de département de science de la matière à l'Université Amar Telidji de Laghouat et tous nos enseignants durant ces cinq ans d'études en licence et Master.

Nous n'oublions pas tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail.



Dédicace

Je dédie ce travail :

*En premier lieu et avant tout, je remercie Dieu de m'avoir donné
La volonté et le courage d'achever mes études.*

*Ma mère **YAMINA** et mon père **LALMI** qui me sont très chers qui
ont toujours été là pour moi, et qui m'ont donné un magnifique
modèle de labeur.*

Mes frères: Belgacem Fateh Abdallah Bachir Abdo.

Ma grande famille **GHRIS**

Toutes mes amies et mes proches.

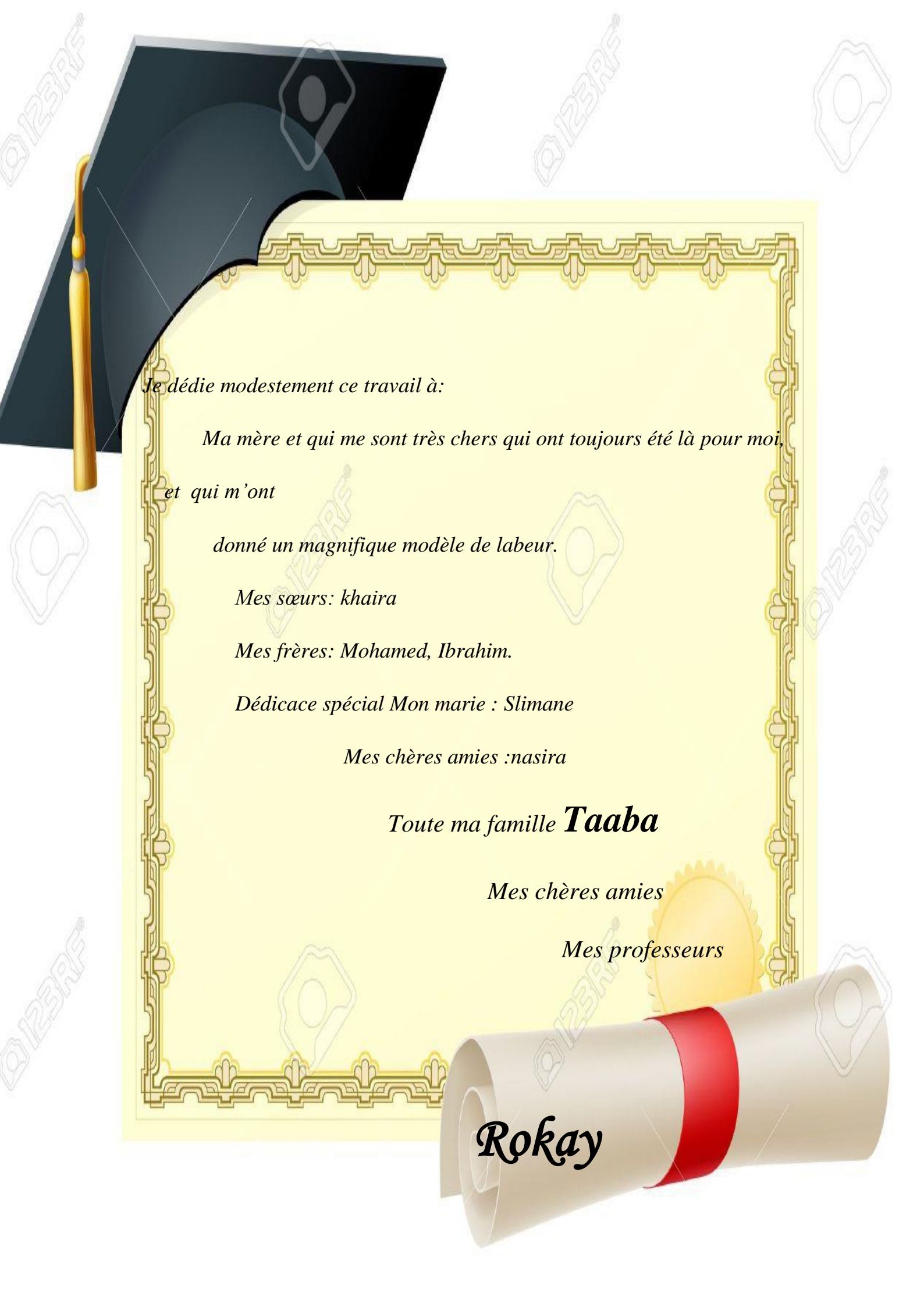
*Mes chères amies **Imane Mamiya Ahlem Karima.***

*Ma camarade du binôme **rekaya** .*

Tous mes collègues de la promotion chimie fondamentale.

Tous Ceux qui m'ont aidé à réaliser ce t





Je dédie modestement ce travail à:

*Ma mère et qui me sont très chers qui ont toujours été là pour moi,
et qui m'ont*

donné un magnifique modèle de labeur.

Mes sœurs: khaira

Mes frères: Mohamed, Ibrahim.

Dédicace spécial Mon marie : Slimane

Mes chères amies :nasira

*Toute ma famille **Taaba***

Mes chères amies

Mes professeurs

Rokay

Liste des abréviations

ICDD	International Centre for Diffraction Datta
JCPDS	Joint committee for powder diffraction standards
d_{hkl}	Distances inter réticulaires
CIF	Cristallographic information file
MDI	Multiple Document Interface
DRX	Diffraction des rayons X
ICSD	Inorganic crystal structure database
MEB	Microscope électronique à balayage.
ONL	Optique non-linéaire

LISTE DES FIGURES

La figure	Le titre de figure	La page
I.1	Imagerie MEB la Bismuth de ferrite: des agglomérats poly-cristallins (A) et des particules monocristallines de type cube (B), tétraèdre (C) et tétraèdre tronqué (D)	5
I.2	Photo exemplaire d'échantillon.	6
I.3	Procédé de synthèse des nano-cristaux de BiFeO ₃ par la méthode de combustion	7
I.4	Imagerie MEB des particules de Bi₂₅FeO₃₉ obtenues par la méthode solvo-thermale.	8
II.1	Autoclave de 45 ml.	11
II.2	Schéma d'un diffractomètre à compteur.	13
II.3	Diffractomètre X'Pert PHILIPS.	13
II.4	Échantillons de poudres sur différents supports.	14
II.5	Image de la capture d'écran de la base de données FINDIT.	15
II.6	Image de la capture d'écran de logiciel POUDRIX.	16
II.7	Image de la capture d'écran de logiciel GRETEP.	17
II.8	Image de la capture d'écran de logiciel DIAMOND.	18
II.9	L'organigramme de protocole de la synthèse de BFO .	21
II.10	Diagramme de traitement thermique.	22
II.11	Diffractogrammes des poudres A, B, C, D et E des échantillons 1, 2, 3, 4 et 5 respectivement.	24
II.12	Comparaison des diffractogrammes expérimentaux.	25

II.13	Sphère de coordination de l'atome bismuth.	29
II.14	Sphère de coordinations avec les intersections.	29
II.15	Sphère de coordination de l'atome de Fer.	30
II.16	Cycle de coordination.	31
II.17	La maille cristalline de Bi₂₅FeO₄₀	32
II.18	Structure tridimensionnelle du composé BFO dessinée par DIAMOND	33
II.19	Structure tridimensionnelle du composé BFO avec les différents polyèdres dessinée par DIAMOND.	34
II.20	Structure de BFO en projection sur le plan (001),(100) et (010).	36

LISTE DES TABLEAUX

Le tableau	Le titre de tableau	La page
II.1	Différentes expériences suivant le changement de concentration de KOH.	23
II.2	Données et paramètres cristallographiques de compose $\text{Bi}_{25}\text{Fe O}_{40}$.	26
II.3	Coordonnées atomiques dans le $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$	26
II.4	Distance des liaisons Fe-O et les angles (Fe centré) dans le composé $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$.	27
II.5	Distance des liaisons Bi-O dans $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$	28

SOMMAIRE

I. INTRODUCTION GENERALE.....	1
-------------------------------	---

PARTIE I

« Etude bibliographique »

I.1 Introduction	4
I.2 Généralités	4
I.2.1 La ferrite de bismuth ($BiFeO_3$).....	4
I.2.2 La ferrite de bismuth de type Sillénite ($Bi_{25}FeO_{39}$)	4
I.3 Propriétés et applications de BFO	5
I.4 Méthodes de synthèse de BFO	6
I.4.1 Synthèse de BFO par combustion	7
I.4.2 Synthèse de BFO par évaporation des solvants (chimie douce).....	8
I.4.3 Synthèse de BFO par la méthode solvo-thermale	10

PARTIE II

« Étude Expérimentale »

Synthèse, caractérisation et étude structurale

II.1 Introduction	10
II.2 Matériel et méthodes	10
II.2.1 Méthode de Synthèse	10
a) La Synthèse solvo-thermale	10
b) Equipement	10
c) Conditions d'utilisation	11
d) Avantage	11
II.2.2 Méthode de caractérisation	12
II.2.2.1 Diffraction des Rayons X sur poudre	12
a) Diffractomètre à compteur	12
b) Préparation de l'échantillon	14
c) Traitement des données.....	14
II.2.3 Méthode d'analyse cristallographique (logiciels utilisés)	14

II.2.3.1 FINDIT	15
II.2.3.2 POUDRIX	16
II.2.3.3 GRETEP	17
II.2.3.4 DIAMOND	18
II.2.4 Méthode de calcul	19
II.3 Protocole expérimental	20
II.3.1 Produits utilisés	20
II.3.2 Mode opératoire	20
II.4 Résultats et discussion	23
II.4.1 Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre	23
II.4.2 Etude structurale de BFO « type sillénite »	26
II.4.2.1 Enregistrement des données cristallines	26
II.4.2.2 Description structurale	27
II.4.2.2.a) Environnement des différents atomes dans la structure de $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$	27
Environnement de Bismuth	28
Environnement de Fer	28
II.4.2.2.b) Cycles de coordination	28
II.4.2.2.c) Description de la maille cristalline de $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$	30
II.4.2.2.d) Structure cristalline.....	31

III. Conclusion générale	37
IV. Références bibliographiques.....	38

*Introduction
générale*

I. Introduction générale :

Avec une température de Néel à 643 K et une température de Curie à 1103 K, la Bismuth ferrite BFO étudié depuis 1971 est multiferroïque à température ambiante, raison pour laquelle il a fait l'objet de nombreux travaux ces dernières années. Cependant, l'origine des propriétés physiques et en particulier magnétiques, fait toujours débat puisque la préparation de matériaux massifs, de couches minces et de nano-poudres de composition bien déterminée n'est pas triviale [1].

La Ferrite de bismuth (BFO) a différentes phases cristallines telles que BiFeO_3 , $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ et $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ à l'intérieur duquel est Bismuth ferrate (BiFeO_3) présentant deux types de structure de type pérovskite rhomboédrique et tétragone. C'est la phase qui a suscité le plus d'intérêt aujourd'hui car elle possède des propriétés *magnétoélectriques*. La phase connue sous le nom de grenat de bismuth ferrique ($\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) possède également des propriétés *magnéto-optiques* très intéressantes [2].

D'autres phases telles que $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ et $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ qui sont thermodynamiquement plus stables empêchent la synthèse des phases pures de BiFeO_3 ou $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, bien que dans les différentes études ont montré que $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ et $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ phases différentes d'être un inconvénient dans la synthèse d'autres matériaux, ils ont des propriétés assez intéressantes. La phase $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ a des propriétés multifonctionnelles qui peuvent potentiellement être utilisés dans des applications telles que photo-catalyseur comme un capteur de gaz à semi-conducteur, en tant que catalyseur à haute performance et également en tant que matériau de magnéto-propriétés [3].

Le BiFeO_3 fait partie de la nouvelle classe de matériaux connue sous le nom de multiferroïques (MF) qui ont des paramètres couplés d'ordre électrique, structural et magnétique résultant en des propriétés simultanées de ferroélectricité et de ferromagnétisme. En fait, c'est le seul matériau connu d'une seule phase qui à température ambiante a des propriétés multiferroïques,. Les applications les plus importantes des matériaux multiferroïques sont le développement de mémoires basées sur l'effet magnétoélectrique (FeRAM). D'autres phases de BFO qui ont été peu étudiées (comme c'est le cas de $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$), peuvent présenter des applications importantes dans la construction de dispositifs optiques pour les télécommunications et les lasers [2,3].

L'objectif de notre travail adressé à l'étude de ce matériel, qui a été pris en compte dans un certain travail pour les applications magnéto-optiques (MO), en particulier dans la construction d'amplificateurs et isolateurs optiques utiles dans les télécommunications.

Notre travail de mémoire donc visait spécialement :

- ✍ À synthétiser quelques phases de ce matériau Bismuth ferrite BFO en utilise la synthèse solvo-thermale.
- ✍ À analyser les phases obtenues par DRX afin de vérifier leurs cristallinités.
- ✍ À étudier structurellement le BFO « $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ » dans le but d'interpréter bien les propriétés structurales de ces matériaux.

✚ Notre travail est divisé en deux Parties : la première mise au point bibliographique et la deuxième a exposé l'étude expérimentale en quatre catégories : matériels et méthodes, protocole expérimental, résultats et discussion et en fin une conclusion.

PARTIE I

« *Etude bibliographique* »

I.1 Introduction :

L'oxyde de bismuth ferrique **BFO** est un matériau qui a fait l'objet d'études intensives, en particulier la phase **BiFeO₃** et la phase **Bi₂₅FeO₃₉** car elles possèdent des propriétés piézoélectriques, multiferroïques et optique non linéaire [4]. Dans cette partie, on essaie de présenter une aperçue bibliographique sur ces matériaux ainsi que leurs propriétés et leurs méthodes de synthèse.

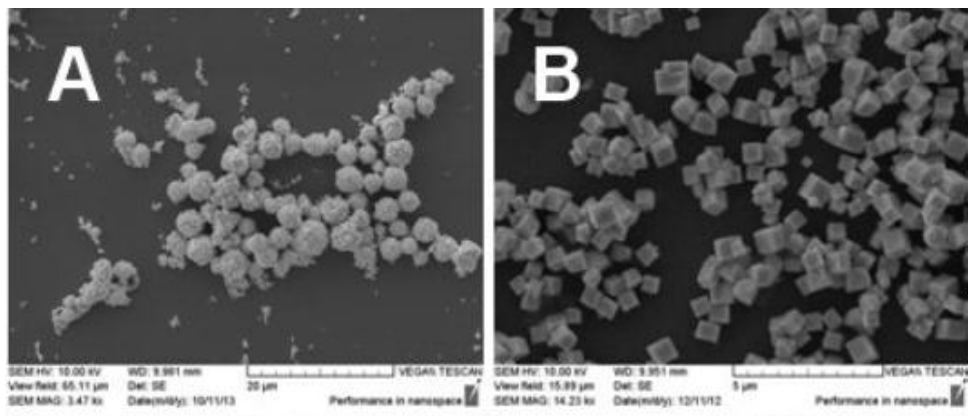
I.2 Généralités :

I.2.1 La ferrite de bismuth (*BiFeO₃*) :

Ce matériau étudié depuis **1971** est multiferroïque à température ambiante, raison pour laquelle il a fait l'objet de nombreux travaux ces dernières années. Cependant, l'origine des propriétés physiques et en particulier magnétiques, fait toujours débat puisque la préparation de matériaux massifs, de couches minces et de nanopoudres de composition bien déterminée n'est pas triviale. Pour éliminer la présence de phases secondaires, la température doit être suffisamment importante pour former **BiFeO₃** mais un recuit à trop haute température peut entraîner une décomposition en **Bi₂Fe₄O₉** et **Bi₂₅FeO₃₉** et la réduction de Fe³⁺ en Fe²⁺. Par ailleurs, dans le cas des nanocristaux, la température doit être la plus basse possible pour éviter le phénomène de maturation d'Ostwald.

I.2.2 La ferrite de bismuth de type *Sillénite* (*Bi₂₅FeO₃₉*):

Une autre structure non-centrosymétrique du diagramme de phase **Bi₂O₃-Fe₂O₃** est piézoélectrique. Cette structure, de composition **Bi₂₅FeO₃₉** et de système cubique, appartient à la classe de symétrie **23**. Long travail expérimental systématique sur cette phase fait l'objet des plusieurs articles dans la littérature et il démontre à quel point une subtile variation des conditions de croissance peut conduire à la formation de cristaux et de nano cristaux de structure, de composition et de morphologie très variées [5]. L'un de ces travaux montre l'évolution de la morphologie selon les conditions expérimentales (figure **I.1**).



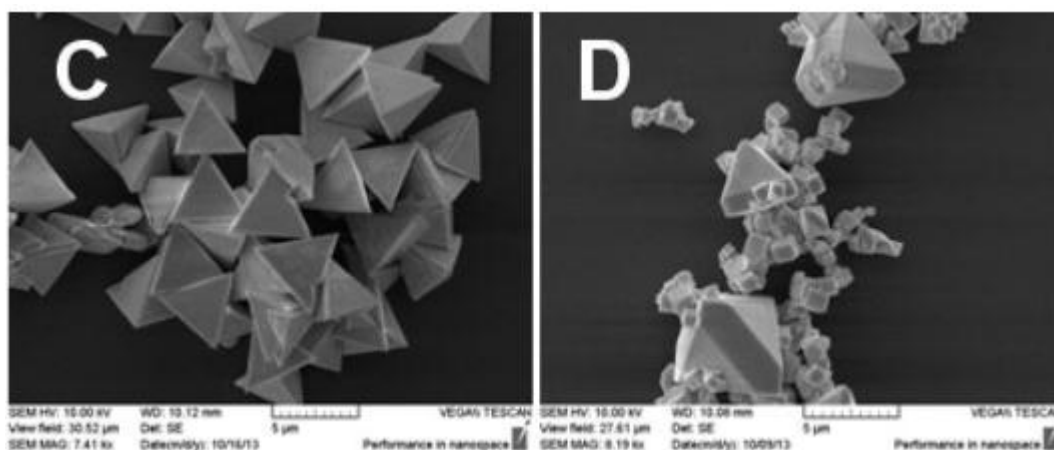


Figure I.1 : Imagerie MEB des agglomérats poly-cristallins (A) et des particules monocristallines de type cube (B), tétraèdre (C) et tétraèdre tronqué (D)

I.3 Historique Propriétés et applications de BFO:

Les matériaux de structure cristalline non-centrosymétrique et en particulier La ferrite de bismuth BiFeO_3 et $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ de taille nanométrique sont au cœur de nombreuses activités de recherche depuis plusieurs années. Sous forme monocristalline ou de céramiques, le développement de ces matériaux fonctionnels au siècle dernier a été avant tout motivé par la richesse de leurs propriétés intrinsèques telles que la *piézoélectricité*, la *pyroélectricité* ainsi que les propriétés *optiques*, leur réponse électro-optique et optique non-linéaire (ONL), par exemple. Les tailles de ces matériaux nanométriques et leurs propriétés spécifiques pouvaient en effet être utiles au développement [6].

Cet oxyde concentre des propriétés qui pourraient révolutionner l'électronique, l'informatique ou les télécommunications. Depuis dix ans, il irrigue de nombreux domaines de recherche. De nombreux laboratoires se passionnent pour un composant qui ne paie pas de mine, la ferrite de bismuth BFO, un oxyde de bismuth et de fer. Ce matériau isolant, assez sombre, a été fabriqué en Allemagne pour la première fois à la fin des années **1950**. Il promet aujourd'hui de révolutionner l'électronique, l'informatique ou les télécommunications [7].

Manuel Bibes, chercheur au **CNRS** dans une unité mixte créée avec l'entreprise Thales *dit que* : « *C'est un matériaux magique et fascinant* ». Entre **2003** et **2012**, le nombre d'articles à son sujet est passé d'une vingtaine à un peu plus de 600, selon la base de données Web of Science. Tous les dix ans environ, on lui découvre de nouvelles propriétés prometteuses [6].



Figure I.2 : Photo exemplaire d'échantillon (**BFO**).

D'abord, les Russes sont les premiers, en **1963**, à observer qu'il possède un magnétisme particulier, dit rémanent, très utile pour servir comme mémoire de stockage. Les disques durs actuels font appel à une de ses formes : le ferromagnétisme. L'information est stockée sous forme de petits aimants (ou spins) portés par les atomes du matériau. Un champ magnétique extérieur agit sur ces aimants pour changer leur état, qu'ils conservent après extinction du champ, et stocke ainsi des bits d'information dans la mémoire. Dans le cas de la ferrite de bismuth, ce magnétisme rémanent s'appelle antiferromagnétisme, plus difficile à exploiter technologiquement [6].

En **1970**, des Américains constatent que le composé est également ferroélectrique. C'est-à-dire qu'il existe en permanence au cœur du composé un petit dipôle électrique, qu'un champ électrique extérieur peut retourner dans la direction opposée. Le **BFO** est donc dit "multiferroïque". "*C'est très rare qu'un matériau possède les deux ordres magnétiques et électriques*", le **BFO** est même le seul dans ce cas à température ambiante donc Pratique pour les applications [7].

I.4 Méthodes de synthèse de BFO:

Pour les micro- et nano-cristaux de **BFO**, plusieurs procédés basse température sont décrits dans la littérature telle que les synthèses *hydrothermales*, parfois combinées avec un traitement microondes. La dissolution de précurseurs métalliques appropriés et leur précipitation en présence de solvants de type polyol tels que l'éthylène glycol permettent de stabiliser des petites particules et d'éviter leur agrégation. D'autres agents chélatants comme l'acide citrique et l'acide tartrique peuvent être utilisés selon le procédé *sol-gel* initialement développé par Pechini [8].

I.4.1 Synthèse de BFO par combustion :

Des synthèses par combustion basées sur une réaction fortement exothermique entre un agent oxydant comme un nitrate métallique et un agent réducteur appelé carburant, ont été expérimentées. Lors de la phase de combustion, la température peut être suffisamment importante pour espérer former la phase **BiFeO₃** en une seule étape, c'est-à-dire sans recuit ultérieur et le temps de la réaction assez court pour éviter la croissance des cristallites.

L'organigramme suivant illustre le protocole expérimental de la synthèse de **BFO** par la méthode de combustion [8] :

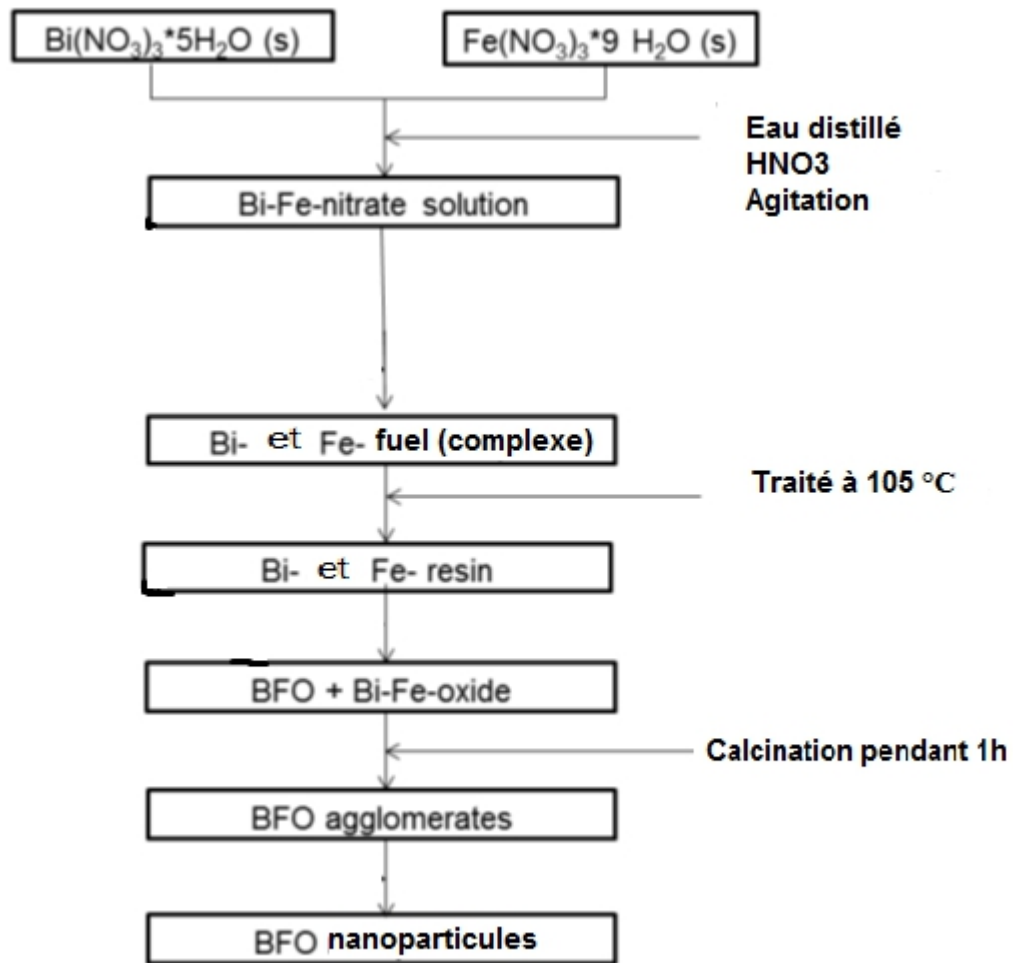


Figure I.3 : Procédé de synthèse des nano-cristaux de BiFeO₃ par la méthode de combustion.

En pratique, le nitrate de fer (Fe (NO₃)₃.9H₂O) et le nitrate de bismuth (Bi(NO₃)₃.5H₂O) sont dissous sous agitation magnétique dans une solution d'acide nitrique diluée. Pour améliorer la pureté des poudres ainsi obtenues, une étape de broyage au mortier ainsi qu'un recuit entre

400 et 600°C sont effectués avant le broyage final réalisé de façon douce afin de limiter l'agglomération des particules primaires.

I.4.2 Synthèse de BFO par évaporation des solvants (chimie douce) :

La méthode de synthèse basée sur une évaporation des solvants, initialement proposée par *Ghosh et al* puis modifiée par *Selbach et al*. Ce procédé de synthèse par chimie douce a été proposé dans le but d'obtenir des nano-cristaux en grande quantité avec un contrôle des tailles et morphologies en fonction des agents chelatants utilisés.

Le choix d'agents chelatants et de complexation est en effet primordial en termes de pureté, de distribution de tailles et de cristallinité des particules finales. D'après l'étude originale de *Ghosh et al*, une dissolution des précurseurs métalliques à base de nitrates dans l'acide tartrique permet d'obtenir des poudres pures (après évaporation du solvant et recuit à une température supérieure à 500°C) alors que l'emploi d'acide citrique conduit à la présence de plusieurs impuretés riches en Bi [9].

II.4.3 Synthèse de BFO par la méthode solvo-thermale :

La plupart des travaux publiés dans la littérature sur la préparation de **BFO** sont menées vers la synthèse solvo-thermale [10-11]. Cette méthode permet de contrôler bien la morphologie (**figure I.4**), la pureté et la taille des cristallites synthétisées suivant les conditions solvo-thermale.

Le protocole expérimental consiste à dissoudre des proportions stoechiométriques de nitrate de bismuth et de nitrate de fer dans des solutions alcalines à différents concentrations et sous conditions de traitement très précises.

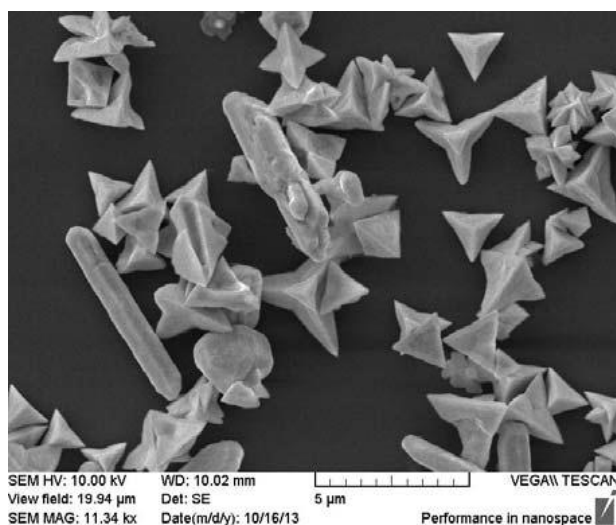


Figure I.4 : Imagerie MEB des particules de **Bi₂₅FeO₃₉** obtenues par la méthode solvo-thermale [5].

PARTIE II

« Étude Expérimentale »

Synthèse, caractérisation et étude structurale

II.1 Introduction

Dans cette partie, le but principal consiste à étudier les séquences réactionnelles de formation des phases **BFO** (**BiFeO₃** et **Bi₂₅FeO₄₀**) par la synthèse solvo-thermale ainsi que la description structurale de la phase **Bi₂₅FeO₄₀**. Nous détaillerons les différentes techniques d'analyse et matériels utilisés ainsi que les méthodes appliquées. Puis Nous présentons la préparation et les différentes étapes de la réaction de formation de BFO et finalement nous terminons par une étude structurale complétant la discussion de nos résultats. Cette étude nous aide à d'accumuler le maximum d'information sur ces matériaux.

II.2 Matériels et méthodes

II.2.1 Méthode de Synthèse

Les réactions solvo-thermales apparaissent comme riches d'applications en chimie du solide et en sciences des matériaux. La préparation de nouvelles phases solides, la mise au point de procédés d'élaboration originaux de matériaux fonctionnels et la mise en forme de ceux-ci constituent trois grands secteurs riches de développements potentiels à moyen terme.

Dans ce travail le protocole expérimental consiste à utiliser la solvo-thermale comme méthode de synthèse dont l'objectif de préparer les nanoparticules de bismuth ferrite (la phase **BiFeO₃** ou la phase **Bi₁₂FeO₃₉** de structure Sillénite).

a) La Synthèse solvo-thermale :

Les réactions hydrothermales peuvent être définies comme des réactions ou des transformations de composés chimiques dans un système clos, en présence d'un solvant au-delà de sa température d'ébullition [12], d'une manière générale, est une technologie pour La cristallisation de matériaux directement à partir d'une solution aqueuse, et grâce à un contrôle approprié des variables thermodynamiques (température, pression, composition ...) [13]. Jusqu'à ces dernières années, les solvants les plus utilisés étaient les solutions aqueuses, d'où la dénomination usuelle de « synthèse hydrothermale ». Le développement des solvants non aqueux, comme l'ammoniac liquide, a conduit à choisir le nom générique de "réactions solvo-thermales".

b) Matériels

Les équipements de cristallisation utilisés dans la synthèse hydrothermale sont des autoclaves. Ceux-ci sont des cylindres d'habitude avec des murs épais d'acier (figure II.1) avec une fermeture hermétique qui doit résister à des hautes températures et des pressions élevées pendant les périodes prolongées de Temps. En outre, la matière d'autoclave doit être inerte en ce qui concerne le solvant [14].



Figure II.1: Autoclave de 45 ml.

Pour empêcher la corrosion de la cavité interne de l'autoclave, des encarts protecteurs sont généralement utilisés (**figure II.1**). Ceux-ci peuvent avoir la même forme de l'autoclave et aller dans la cavité interne ou être un encart de type "flottant" qui occupe seulement la partie de l'intérieur d'autoclave. Les encarts peuvent être faits de carbone, fer, cuivre, argent, or, platine, titane, verre ou quartz et Téflon, selon la température et la solution utilisée. Dans notre travail on a utilisé un autoclave de volume 45ml et de la marque Moline Illinois (U. S. A).

c) Conditions d'utilisation :

Le Protocol expérimental mis en œuvre lors de la préparation hydrothermale est bien déterminé. Il peut être décrit de la façon suivante :

- La dissolution des produits chimiques dans un minimum d'eau, c'est-à-dire, le volume de la solution ne doit pas dépasser les deux tiers (**2/3**) du volume de la nacelle, soit environ 16 ml pour un Téflon de **23** ml, soit **31** ml pour un téflon de 45ml.
- la masse maximale des réactifs inorganiques ne doit pas dépasser 1g,24
- la masse maximale des réactifs organiques ne doit pas dépasser 0,7g.
- le choix du milieu réactionnel : pH, concentration, température.

d) Avantage :

- La synthèse des matériaux à l'état solide par voie habituelle à des températures Élevées, permet la formation de liaisons ion-covalentes fortes menant à des phases denses et Thermodynamiquement stables.
- La méthode hydrothermale permet de former des réseaux en conservant les

interactions faibles (liaisons hydrogènes, interactions de Van der Waals etc ...) qui sont impliquées dans l'auto assemblage des précurseurs moléculaires.

- On peut aussi contrôler par voie hydrothermale la morphologie et les dimensions des particules en utilisant des autoclaves spécifiques [15].
- Le mélange homogène des précurseurs est obtenu en solution au niveau moléculaire dès lors que les matériaux à plusieurs composants pourront être formés à une température beaucoup plus basse qu'en conditions normales.
- La synthèse hydrothermale est une méthode de choix pour l'obtention de produits purs et bien cristallisés.

II.2.2 Méthode de caractérisation :

II.2.2.1 Diffraction des Rayons X sur poudre :

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires plus ou moins denses qui sont désignés par leurs coordonnées (u, v, w) dans un système de repérage de l'espace [16].

La méthode des poudres consiste en l'étude de la diffraction des rayons X par des solides cristallisés à l'état de microcristaux ou poudre, orientés au hasard. Le faisceau de rayons X est monochromatique et il n'y aura diffraction que lorsque ce faisceau fait un angle θ (solution de la loi de Bragg) avec une famille de plans cristallins pouvant donner lieu à diffraction. Les particules étant orientées au hasard, il y aura toujours une famille de plans {hkl} donnant lieu à diffraction, de telle sorte que l'on obtiendra simultanément tous les faisceaux susceptibles de diffracter : ces faisceaux forment des cônes de demi-angle au sommet 2θ .

a) Diffractomètre à compteur :

L'équipement entièrement automatisé comprend un goniomètre, un détecteur de rayonnement, un dispositif de comptage et des logiciels de traitement et de contrôle. Il permet l'enregistrement quantitatif des spectres de diffraction $I(\theta)$ des échantillons polycristallins. La face plane de l'échantillon contenant l'axe de rotation du goniomètre reçoit un faisceau de rayons X de faible divergence. Il y a pseudo-focalisation sur un cercle de rayon déterminé si l'angle d'incidence moyen est moitié de l'angle de diffraction (**Figure II.2**) [16].

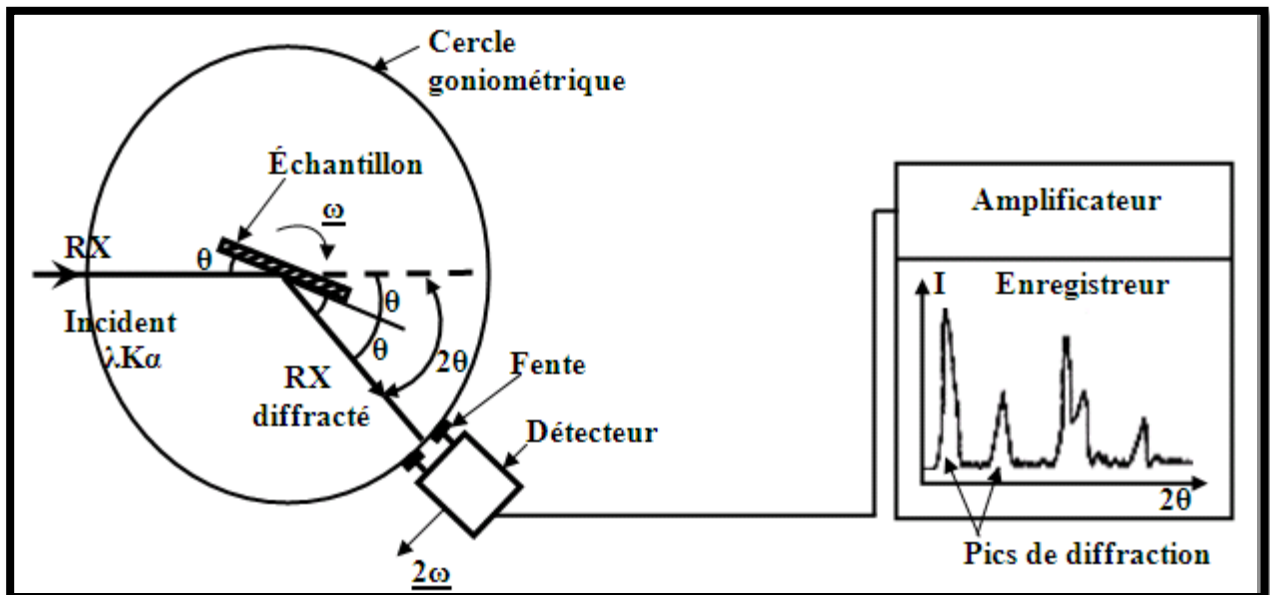


Figure II.2 : Schéma d'un diffractomètre à compteur.

- Dans notre travail, l'analyse radio cristallographique des échantillons à température ambiante a été réalisée avec le diffractomètre X'Pert PHILIPS de géométrie de Bragg (figure II.3).



- Un générateur de rayons X (40 kV, 40 mA).
- Anticathode en cuivre.
- la radiation $K\alpha_1$ du cuivre monochromatique ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$).
- L'échantillon est placé horizontale au centre de goniomètre.
- le diffractomètre est relié à un micro-ordinateur piloté par le logiciel

Figure II.3: Diffractomètre PHILIPS X'Pert (Laboratoire de diffraction université de Laghouat).

b) Préparation de l'échantillon :

Pour obtenir de beaux diagrammes de diffraction RX, il faut d'abord un bon échantillon, il est préférable de réduire l'échantillon à analyser sous forme de poudre, la quantité nécessaire de la poudre conforme à cette technique varie entre 0.2 et 700 mg, on préférera travailler avec le maximum de poudre pour avoir moins un millimètre d'épaisseur analysable. Idéalement, les grains doivent avoir un diamètre micromètre. La mesure sera alors moins sensible aux orientations du matériau.

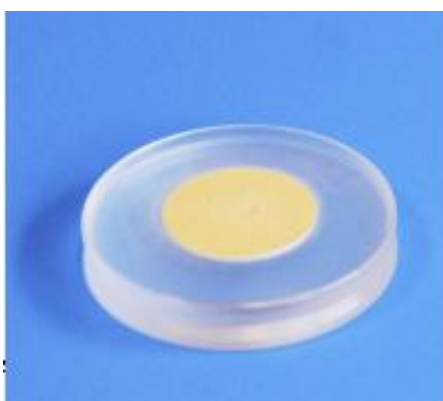


Figure II.4: Échantillon de poudres sur support.

c) Traitement des données :

A partir d'un produit inconnu, on devrait pouvoir retrouver, par comparaison, les composés issus de base de données (contenant tous les diagrammes de diffraction X des composés connus ou référencés à ce jour) qui pourraient identifier l'ensemble de ses pics. Cette base a donc été créée, aujourd'hui nommée "Powder Diffraction File" (PDF). Elle est mise à jour annuellement et distribuée par l'International Centre For Diffraction Data (ICDD). Chacune des plus de 120000 fiches actuellement enregistrées contient au moins l'ensemble des couples (d, I) pour chaque pic connu. Elles nous renseignent aussi souvent sur la structure du matériau, les conditions opératoires, les publications, les plans hkl, etc... [17].

II.2.3 Méthode d'analyse cristallographique (logiciels utilisés) :

A la suite de l'analyse qualitative par la diffraction des rayons X, une analyse cristallographique complète notre étude dans le but de faire une description cristallographique et structurale des matériaux afin de comprendre bien leurs propriétés structurales ainsi que leurs applications.

Plusieurs logiciels d'exploitation ont été utilisés dans l'analyse cristallographique, dans ce travail : **FINDIT**, **POUDRIX**, **GRETEP** et **DIAMOND** exploité pour faire l'identification, la description et l'analyse structurale des matériaux désirés. Donc pour décrire bien une étude structurale d'un composé il faut être utilisé les logiciels premièrement pour choisir les données cristallographiques et finalement pour discuter la structure.

II.2.3.1 FINDIT :

Le **ICDD** est une collection complète des données sur la structure cristalline de composés inorganiques contenant plus de 120.000 entrées et couvrant la littérature de **1913** à nos jours. La base de données dispose d'une interface utilisateur graphique basée sur Windows qui est de type tableau dans la conception et permet pour la recherche dans quatre catégories générales de Chimie, Crystal données, Cell réduit Symétrie et des données de référence. Il inclut des fonctionnalités améliorées pour la caractérisation des matériaux à base de réseau et les modules de recherche de chimie et de visualisation et diagramme de poudre simulation en 3 dimensions des structures inorganiques. Pour être inclus dans la base de données, une structure doit être entièrement caractérisée, les coordonnées atomiques déterminées et la composition entièrement spécifiée [18] à partir l'image suivante (**figure II.5**) :

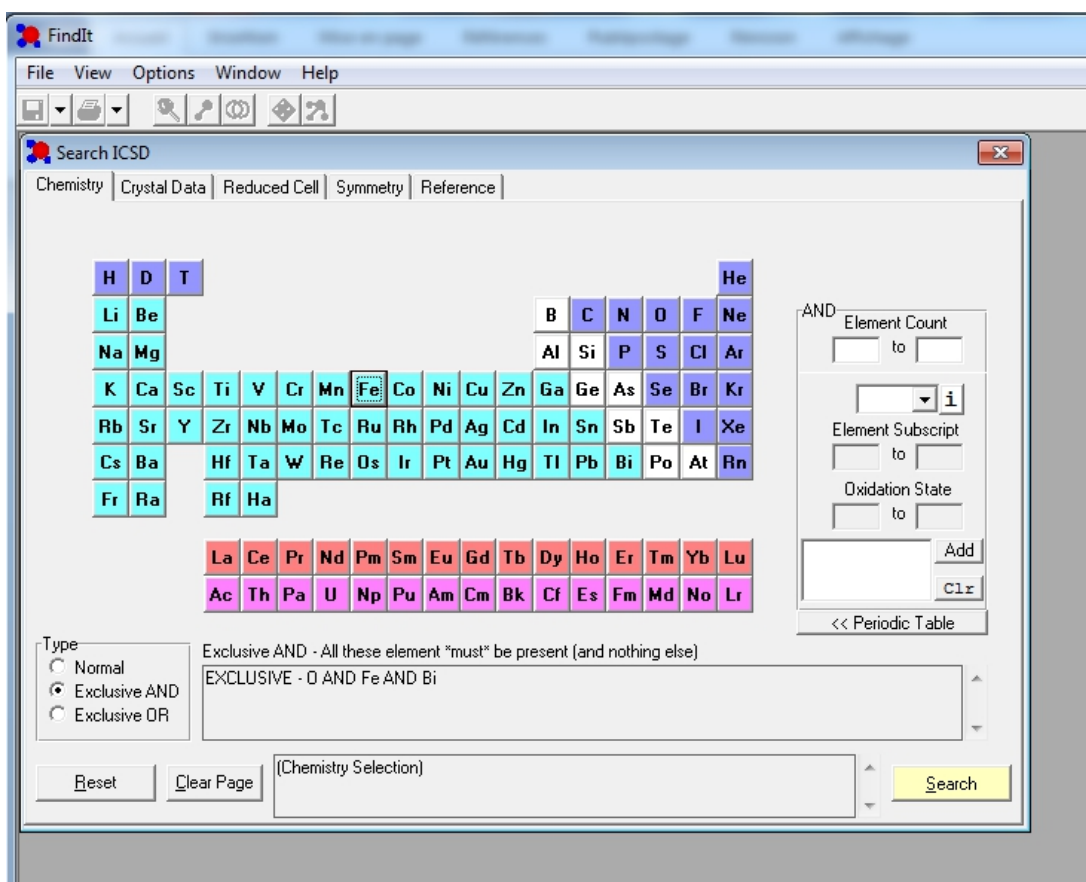


Figure II.5 : Image de la capture d'écran de la base de données **FINDIT**.

Une entrée typique comprend entre autres, le nom chimique, la formule, la cellule de l'unité, groupe d'espace, les paramètres atomiques complets, le titre, les auteurs et la littérature citation. En plus des données publiées, de nombreux articles sont ajoutés au moyen d'évaluation d'expert. Cette base de données est constituée d'un abonnement d'un an, qui se compose de deux Sorties par an qui doit être renouvelés à poursuivre l'utilisation [18].

II.2.3.2 POUDRIX :

Selon la figure II.6 le POUDRIX est un programme de calcul de facteurs de structure et de simulation de diagramme de poudre pour rayon X (anticathode ou synchrotron) et Neutrons, fonctionnant sous Windows 95 ou Windows NT. Il a été écrit en langage pascal et développé sous le système Delphi2. Il permet de lire les données cristallographiques à partir de fichiers de type CIF(*.cif) en plus des fichiers d'entrée des programmes poudrix(*.cry), Shlex (*.inp), powder Cell (*.cel) et Lazy-pulverix (*.lzy). Il permet de plus le calcul, à partir des données cristallographiques, d'un diagramme simulé et de le superposer à un diagramme observé [19].

Il permet de plus :

- D'Acquérir les données de façon conversationnelle.
 - De Calcule le diagramme et le dessiner sur l'écran ou sur une imprimante.
 - D'éditer ou imprimer les résultats. Imprimer le diagramme.
 - De superposer au diagramme simulé, un diagramme observé.
- De Générer un fichier contenant le diagramme simulé.

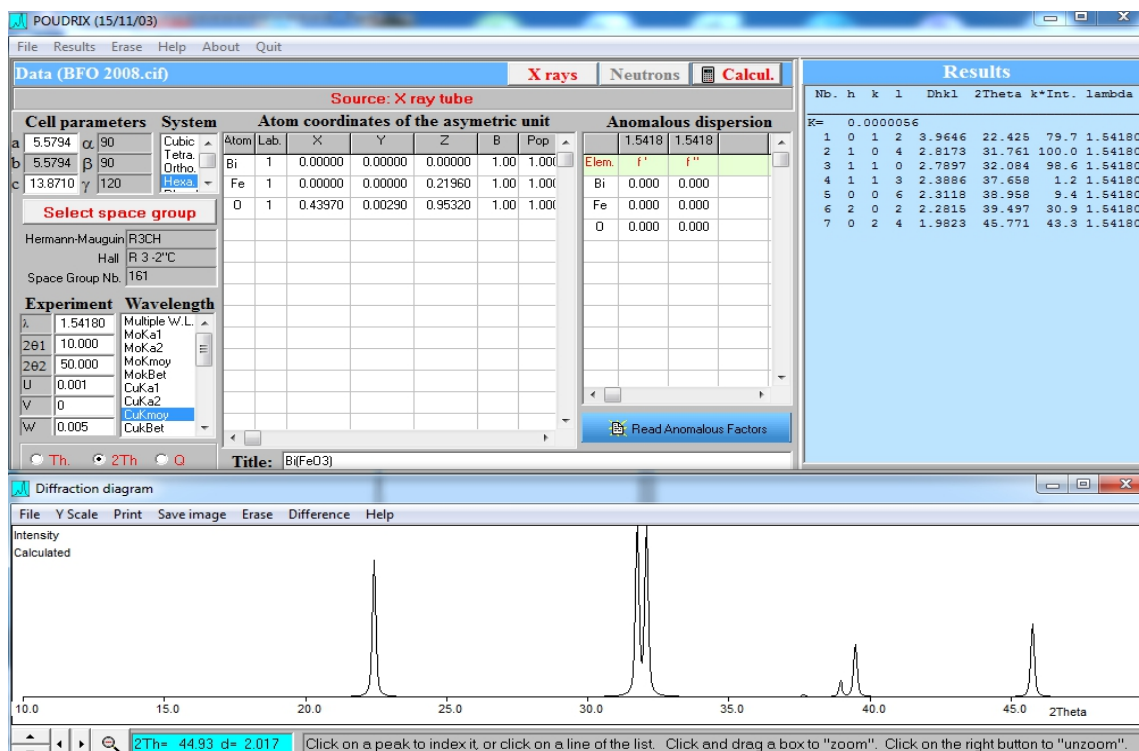


Figure II.6: Image de la capture d'écran de logiciel POUDRIX.

II.2.3.3 GRETEP :

GRETEP est un logiciel interactif sous Windows, qui permet de dessiner les structures cristallographiques en représentant les atomes par des ellipsoïdes, ou par des sphères. Il a été programmé en langage pascal, et développé sous le système Delphi3. L'utilisateur peut avoir les données en introduisant ou, en sortant, les fichiers shelX, les fichiers Powder Cell, les fichiers Lazy-Pulverix, ainsi que fichiers des informations cristallographiques (CIF). Les données peuvent aussi être introduites par le clavier [20]. Il permet :

- D'éditer ou modifier le contenu des atomes de l'unité asymétrique, supprimer des atomes par bloc ou par des éléments.
- De sélectionner les différents codes de symétrie.

La capture d'écran **Figure II.7** ci-dessous montre les données cristallographiques d'un sillénite à base de fer avec une liste des options utilisées en utilisons GRETEP.

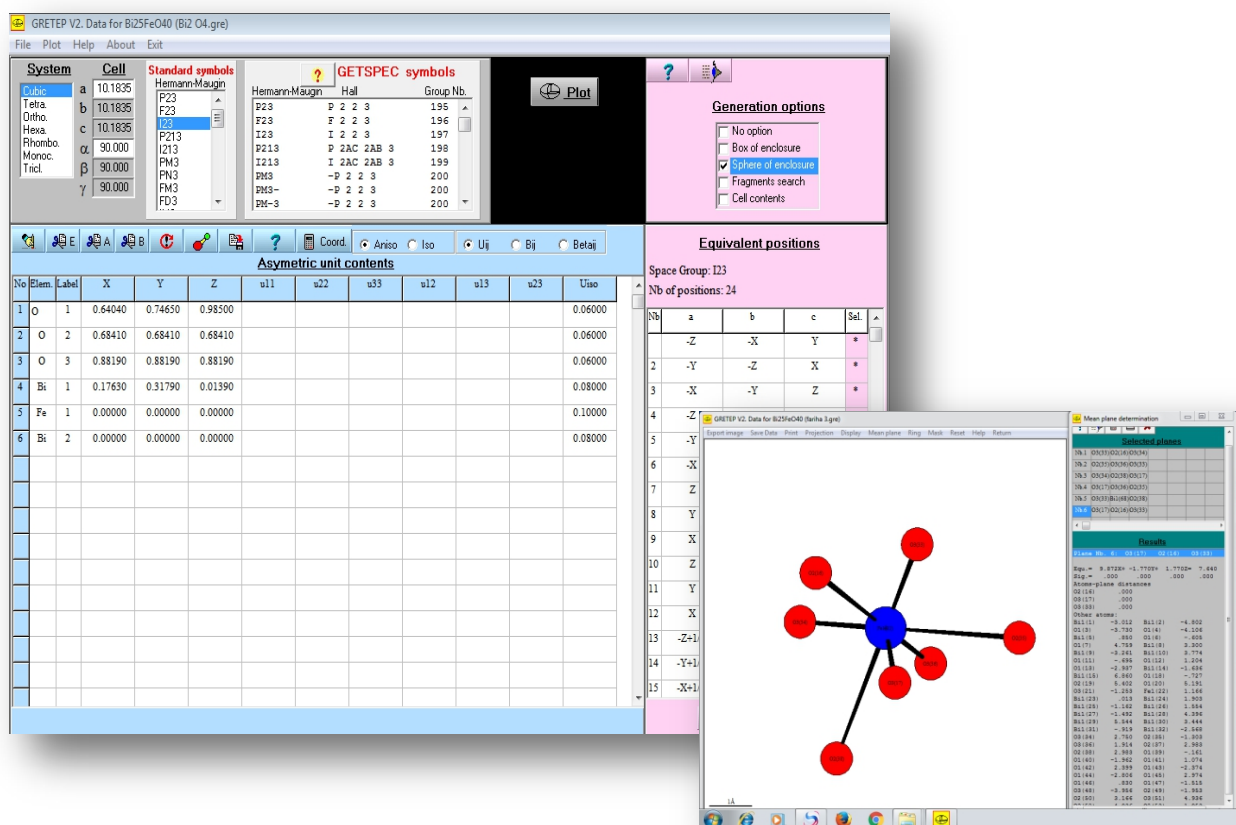


Figure II.7 : Image de la capture d'écran de logiciel GRETEP.

II.2.3.4 DIAMOND :

Diamond est une application MS Windows pour l'exploration et le dessin de structures cristallines. Il intègre une multitude de fonctions, qui permettent de surmonter le travail avec les données de structure cristalline-dans la recherche et l'éducation ainsi que des publications et des présentations.

Diamond ne pas seulement faire de beaux dessins de structures moléculaires et cristallines comme la plupart de ses programmes de compétition, il offre un ensemble complet de fonctions qui vous permettent de facilement modéliser une partie arbitraire d'une structure cristalline à partir d'un ensemble de base de paramètres structuraux (cellule, groupe d'espace, des positions atomique). Avec sa capacité de données élevé, sa large gamme de fonctions commençant par la production de molécules atteignant jusqu'à la construction de complexes inorganiques et non cadres structure, Diamond est un outil complet pour les chimistes à la fois moléculaires et solides ainsi que pour les scientifique de surface et le matériel [21].

Le Multiple Document Interface (MDI) permet « simultanée » la manipulation de structures multiples. Un panneau d'édition peut être ouvert juste au-dessous de la structure de photo pour voir une fiche de données du composé ou d'une table avec des paramètres atomiques, des atomes d'créés, polyèdres, les distances et les angles, etc.

La capture d'écran **Figure II.8** ci-dessous montre un exemple d'une structure représenté par Diamond avec une liste de leurs données cristallographique.

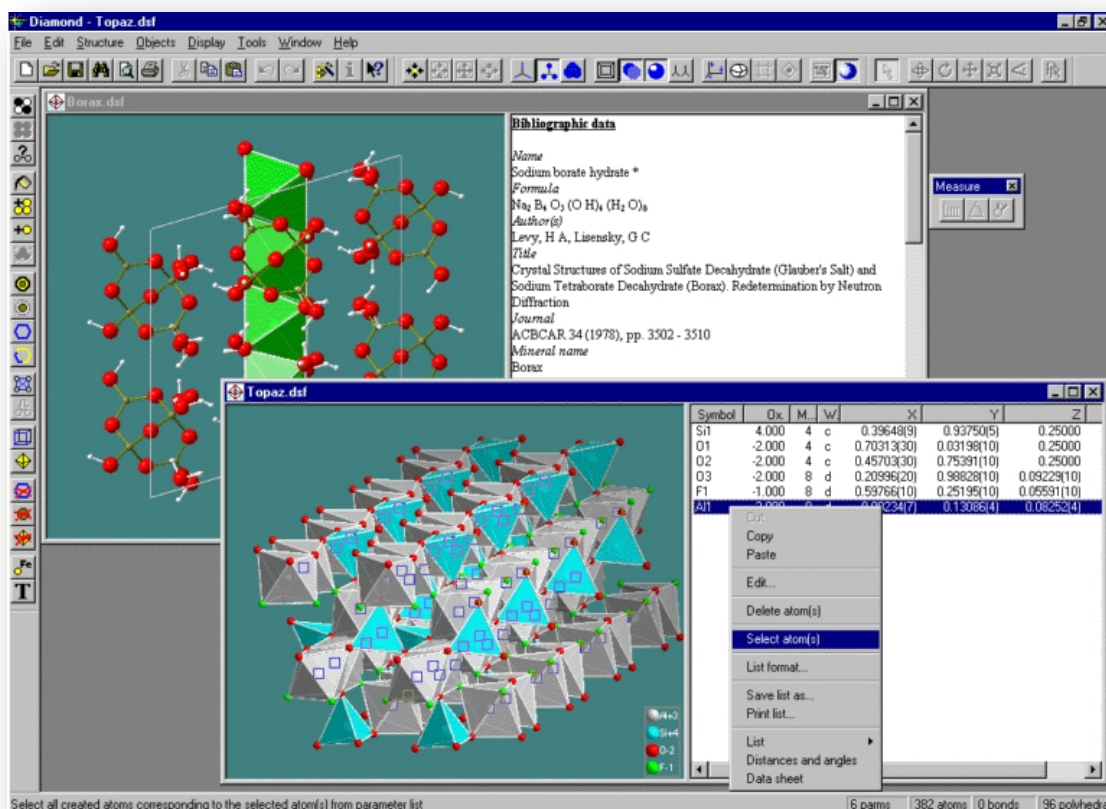


Figure II.8 : Image de la capture d'écran de logiciel DIAMOND.

II.2.4 Méthode de calcul:

Afin de préciser la meilleure coordinence pour les cations dans les structures des composés désirés, le concept de « *Bond valence Sum* » a été utilisé. Ce concept permet de déterminer la valence d'un atome tenant compte des différentes longueurs de liaison ou alors connaissant sa valence il est possible de déterminer sa coordinence.

Cette méthode destinée à confirmer les distributions cationiques est basée sur les valences associées aux longueurs de liaisons. Si l'on considère un polyèdre de coordination, dans lequel un cation est entouré d'oxygènes, la contribution de valence négative apportée par chaque oxygène dépend de la longueur de liaison. Plus l'oxygène est proche du cation, plus sa charge négative compensera fortement la charge positive du cation. On définit ainsi la valence associée aux longueurs de liaisons, et la somme de ces valences pour tous les oxygènes (ou autres anions) entourant un cation doit être égale à la valence du cation [22].

Brown et *Altermatt* (1985) ont établi une relation empirique permettant de calculer les valences associées aux longueurs de liaison. La valence V_M d'un cation M est donnée par l'expression suivante :

$$V_M = \sum V_{M-O}$$

OÙ V_{M-O} est la contribution à la valence de chaque liaison M-O. Elle est calculée à partir de l'expression empirique suivante :

$$V_{M-O} = \exp [(R_{M-O} - d_{M-O}) / b]$$

Avec :

R_{M-O} : Valeur de la distance M-O (en Å) standard déterminée à partir des environnements cationique présents dans la littérature.

d_{M-O} : Longueur de la liaison M-O (en Å).

b : constante universelle prise généralement égale à 0.37.

$R_{Fe-O} = 1.759\text{Å}$

$R_{Bi-O} = 2.09\text{Å}$

II.3 Protocole expérimental :

Pour Les phases de BFO, il est apparu que des conditions solvo-thermales sont bien adaptées à une synthèse contrôlée de nano-poudres non-centrosymétriques. Cela peut certainement s'expliquer par la présence d'un milieu réactionnel à l'équilibre thermodynamique. En parallèle des plusieurs travaux dans la littérature, nous nous préférons d'utilisé un protocole de synthèse solvo-thermale très précise.

II.3.1 Produits utilisés :

Dans notre travail tous les produits chimiques sont utilisés sans purification, le choix de ces précurseurs à cause de leurs disponibilités (en remplaçons le nitrate de fer comme matériau de départ).

- **KOH** (différent concentration).
- Oxyde de fer **Fe₂O₃**.
- Chlorure de fer **FeCl₃ 6H₂O**.
- Fer agrégats.
- Nitrate de Bismuth **Bi(NO)₃ 5H₂O**.

II.3.2 Mode opératoire :

Le protocole expérimental consiste à dissoudre dans 31 mL de l'hydroxyde de Potassium **KOH** à 4M des proportions stoechiométriques de nitrate de bismuth **Bi(NO)₃ 5H₂O** ($2,5 \cdot 10^{-3}$ mol) et d'un source de Fer ($1 \cdot 10^{-4}$ mol) soit le fer agrégats, oxyde de fer **Fe₂O₃** et chlorure de fer hydraté **FeCl₃6H₂O**. La synthèse a été faite suivant cette réaction :



Avant l'ajoute des sources de fer, le mélange (**Bi(NO)₃5H₂O** + **KOH**) contient poudre primaire des cristallites de la phase **α -Bi₂O₃** . Après l'ajoute de fer on agiter magnétiquement pendant une heure, la solution finale transférer dans un autoclave en téflon de volume 45 ml. Cet autoclave placé dans l'étuve pour faire le traitement thermique, après ceci la poudre finale nettoyer par l'eau distillé et sécher dans l'étuve à température de 74°C.

Ainsi l'organigramme suivant montre le protocole général de la synthèse de **BFO** par la méthode solvo-thermale

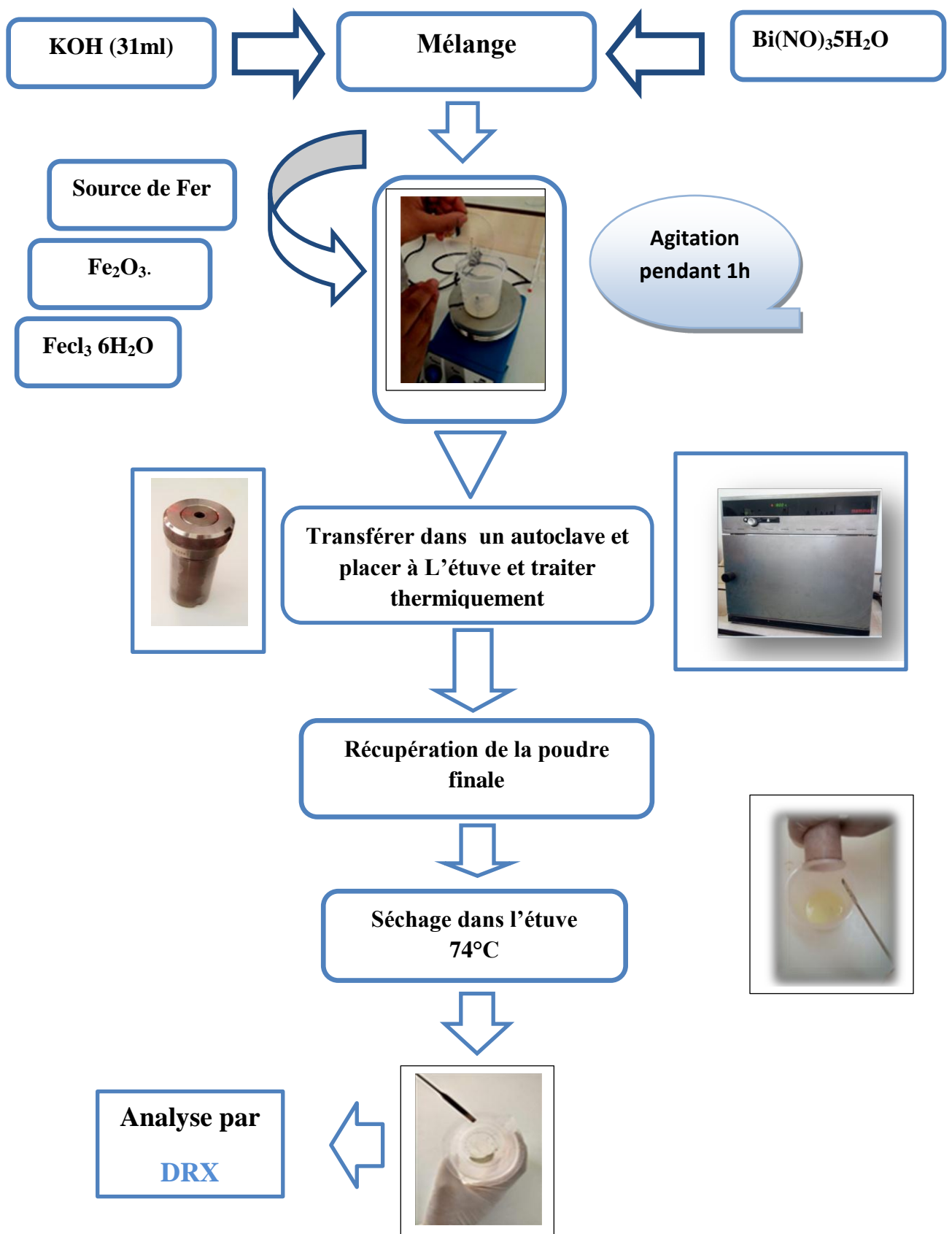


Figure II.9: L'organigramme de protocole de la synthèse de BFO et caractérisation par DRX

🚧 Conditions de traitement thermique :

Le mélange **source de fer -KOH-Bi(NO₃)₃5H₂O** subit à un traitement thermique pour favoriser les conditions requises de la réaction hydrothermale pour avoir formé des composés bien cristallisés. Les conditions de traitement sont montrées dans la figure suivante :

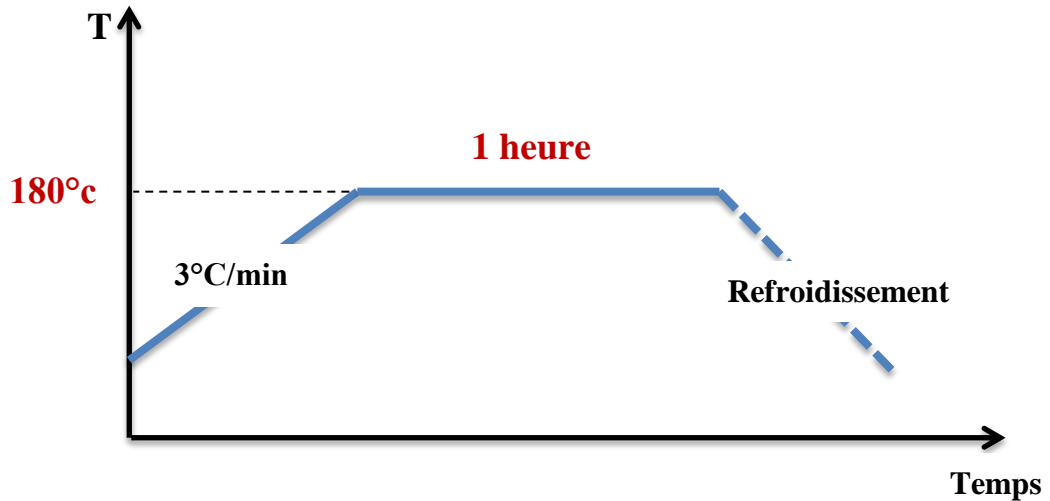
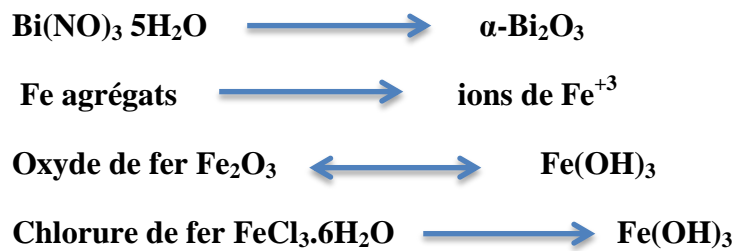


Figure II.10: Diagramme de traitement thermique.






➤ **Remarque :**

Lorsque les réactifs ont été ajoutés à la solution alcaline de KOH, ils ont transférés chimiquement dans la solution et donne des hydroxydes :



- Le tableau suivant illustre les différentes expériences suivant la variation de la concentration de **KOH** ainsi que les différents produits obtenus :

Tableau II.1 : Les différentes expériences suivant la variation de concentration de **KOH**.

Echantillon	1	2	3	4	5
La masse de nitrate de bismuth	1.2126g	1.2126g	1.2126g	1.2126g	1.2126g
Concentration de KOH	1M	4M	8M	4M	4M
Réactifs	Fer agrégat	Fe agrégat	Fer agrégat	Oxyde de fer	Chlorure de fer
Masses des Réactifs (g)	0.00558	0.00558	0.00558	0.01596	0.02703
La masse de produit finale (g)	0.5019	0.5400	0.4713	0.5580	0.5400
Photos des produits finaux					

II.4 Résultats et discussion :

II.4.1 Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre :

Afin de caractériser de façon précise nos échantillons pour identifier les phases produites, nous préférons de faire l'analyse par diffraction des rayons X et l'identification par l'utilisation de **POUDRIX**.

Les spectres expérimentales de diffraction de rayons X des produits finales sont montrés dans la figure suivante :

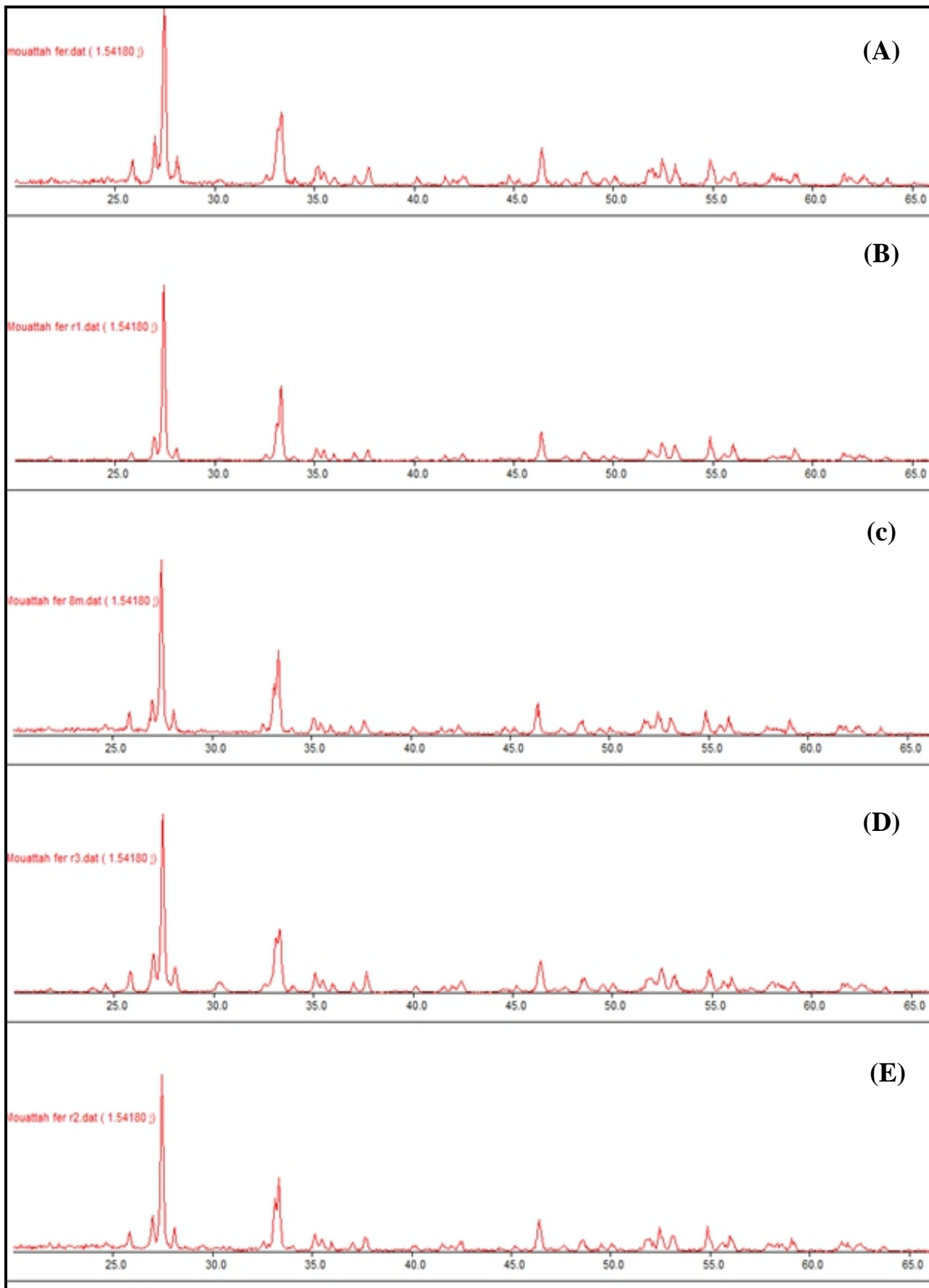


Figure II.11: Diffractogrammes des poudres **A, B, C, D** et **E** des échantillons **1, 2, 3, 4** et **5** respectivement.

- Comme indiqué figure **II.12**, les Cinq produits ont des spectres de diffraction très similaires.
- La comparaison des diffractogrammes des phases obtenues avec les données de la fiche **ICSD (n°2375) [23]** montre qu'il s'agit la phase **α -Bi₂O₃**, la figure suivante illustré cette comparaison :

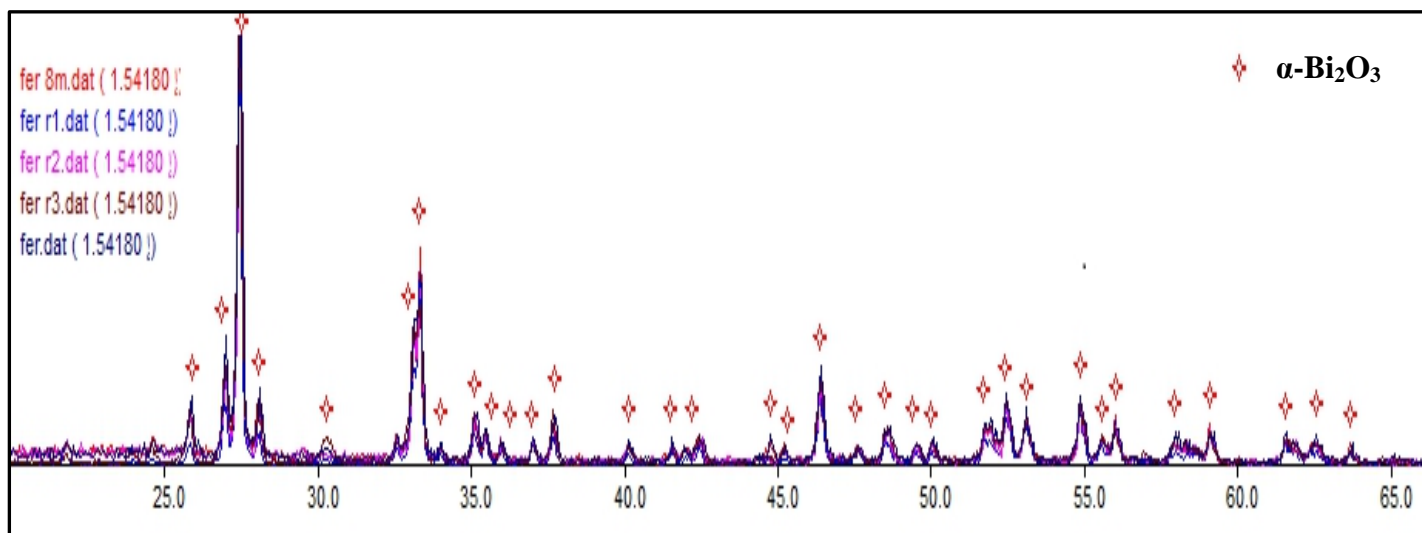


Figure II.12: Comparaison des diffractogrammes expérimentaux.

- On remarque l'absence de la phase **BFO** dans les poudres finales ainsi que l'apparition de la phase **α -Bi₂O₃** uniquement, celle-ci indique que les particules de **BFO** n'ont pas formés c'est à dire pas de réaction.
- Cela pourrait s'expliquer par un 'piégeage' des ions **Fe³⁺** par le milieu réactionnel alcalin ou une absence de dissolution du précipité amorphe primaire contenant le fer sous forme de ferrihydrite (**Fe₂O₃**) qui est couramment à la suite réagie avec la phase **α -Bi₂O₃** pour former le **BFO** selon la réaction suivante :



II.4.2 Etude structurale de BFO « type sillénite » :

Afin de vérifier les propriétés structurales de **BFO « type sillénite »** ainsi que de connaître la structure de cette phase, on va décrire une étude structurale détaillée. Pour le choix de notre phase **Bi₂₅FeO₄₀**, on a utilisé la base des données **FINDIT**.

II.4.2.1 Enregistrement des données cristallines :

Les données cristallographiques de composé **Bi₂₅FeO₄₀** sont présentées dans le tableau **II.2**

Et les positions atomiques sont illustrés dans le tableau **II.3**.

Tableau II.2 : Données et paramètres cristallographiques de composé **Bi₂₅Fe O₄₀**

Composés	Bi₂₅FeO₄₀
Système cristallin	cubique
Groupe d'espace	I23 (N° 192)

Tableau II.3: Coordonnées atomiques **Bi₂₅FeO₄₀**.

Atom	X	Y	Z
Bi1	0.17630	0.31790	0.01390
Fe1	0	0	0
O1	0.6404	0.7465	0.985
O2	0.6841	0.6841	0.6841
O3	0.8819	0.8819	0.8819

II.4.2.2 Description structurale:

II.4.2.2.a) Environnement des différents atomes dans la structure de $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$:

A l'objectif de préciser la meilleure coordinence des différents cations, on utilise le concept de « **Bond Valence Sum** ».

Avec :

b : constante universelle prise généralement égale à **0,37**.

Et $R_{\text{Fe-O}} = 1,759 \text{ \AA}$ $R_{\text{Bi-O}} = 2,09 \text{ \AA}$.

Les environnements des différents atomes de fer et de bismuth ainsi que les différentes distances **Fe-O** et **Bi-O** et les angles sont montrés dans les tableaux **II.4** et **II.5**.

Tableau II.4 : Distance des liaisons **Fe-O** et les angles (Fe centré) dans le composé $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$

Liaison	Distance « Fe-O » (\AA)	Angles	($^{\circ}$)
Fe-O3 ₍₇₇₎	2.083	O3 ₍₈₉₎ - Fe-O2 ₍₁₀₅₎	70.53
Fe-O2 ₍₆₉₎	3.247	O2 ₍₁₇₎ -Fe-O2 ₍₆₉₎	74.36
Fe-O3 ₍₇₎	2.083	O2 ₍₃₀₎ -Fe-O3 ₍₄₇₎	37.57
Fe-O3 ₍₈₉₎	2.083	O2 ₍₃₀₎ -Fe-O3 ₍₇₎	37.57
Fe-O2 ₍₃₀₎	3.247	O2 ₍₆₉₎ - Fe-O2 ₍₁₀₅₎	53 .89
Fe-O3 ₍₄₇₎	2.083	O3 ₍₄₇₎ - Fe-O2 ₍₈₉₎	35.26
Fe-O2 ₍₁₀₅₎	3.247	O3 ₍₄₇₎ - Fe-O3 ₍₇₎	109.47
Fe-O2 ₍₁₇₎	3.247	O2 ₍₁₇₎ -Fe-O3 ₍₇₇₎	37.57

Tableau II.5 : Distance des liaisons Bi-O dans Bi₂₅FeO₄₀.

Liaison	Distance « Bi-O » (Å)	Angles	(°)
Bi-O ₃₍₇₆₎	2.251	O1(159)- Bi-O1(50)	69.59
Bi -O ₁₍₄₆₎ (x2)	2.647	O2(158)-Bi-O3(117)	85.90
Bi -O ₃₍₃₉₎	3.280	O2(158)-Bi-O1(102)	62.08
Bi -O ₃₍₄₅₎	3.647	O1(102)-Bi-O1(118)	113.35
Bi -O ₂₍₅₄₎	2.000	O1(102)- Bi-O3(117)	89.63
Bi -O ₁₍₅₂₎	2.510	/	/
Bi -O ₁₍₇₅₎	3.206	/	/
Bi -O ₂₍₂₁₎	3.775	/	/
Bi-O ₁₍₁₈₎	3.151	/	/

Environnement de Bismuth :

Après les calculs de concept « **Bond Valence Sum** » la meilleure coordinence pour nôtres cations (**Bi³⁺**) décrire comme suite :

Au regard des résultats, la valeur de la valence du cation bismuth la plus proche de **3** est obtenue pour la coordinence **IC= 4 (V= 2,9748)** alors que la meilleure coordinence à considérer est **IC= 5 (V= 3,1967)**. Par ailleurs, la **4^{ème}** et la **5^{ème}** distance de la liaison **Bi-O** sont identiques (**d_{Bi-O} = 2.647**) ; il est donc raisonnable de considérer que la coordinence du cation bismuth (**III**) est **5**.

La forme géométrique qui décrit bien les polyèdres **BiO₅** est bipyramide trigonale où les oxygènes : **O₁₍₄₄₎.O₁₍₅₂₎.O₂₍₇₂₎** forment un plan trigonale est les deux restés occupent les

deux sommets comme montré dans la figure II.13.

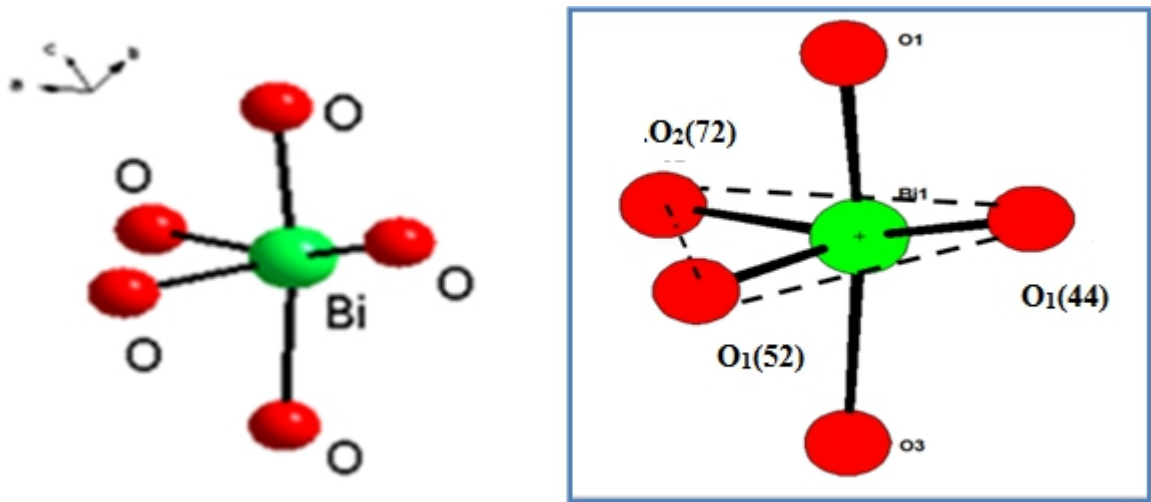


Figure II.13: Sphère de coordination de l'atome bismuth.

- Deux atomes d'oxygène de liaisons ont des distances proches forment des interactions avec l'atome centrale comme l'indique la Figure II.14.

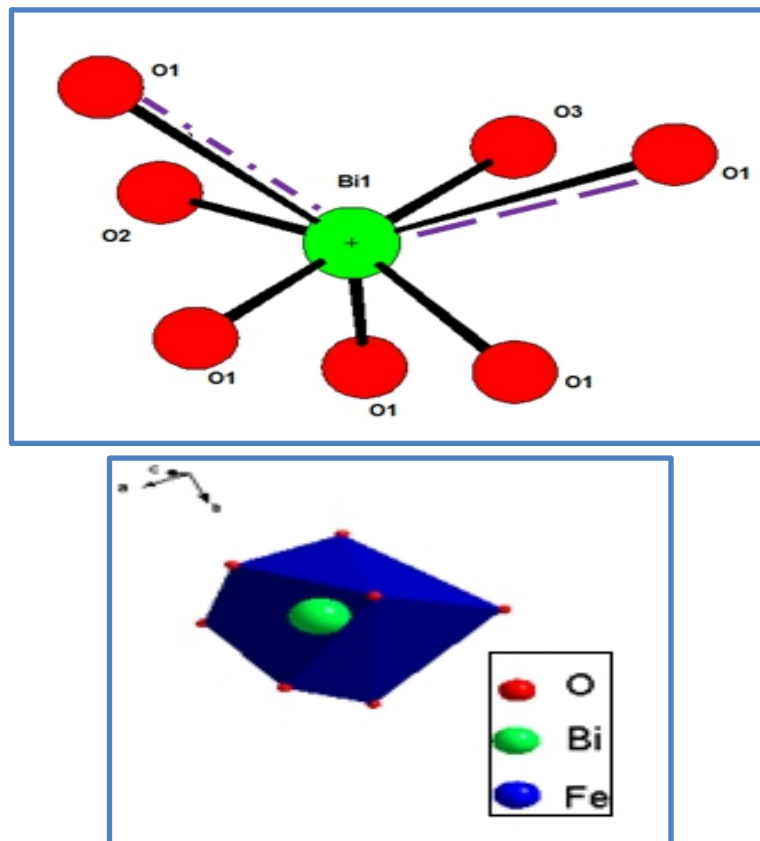


Figure II.14: Sphère de coordinations avec les intersections.

✚ Environnement de Fer :

Au regard des résultats, la valeur de la valence des cations Fe^{+3} la plus proche de trois « 3 » est obtenue pour la coordinence **IC= 4**. Par ailleurs, l'écart entre les quatre premières liaisons et les liaisons restes jusqu'à la 8ème qui ont distance de Fe-O (3.247 Å) est très grand ; alors la meilleure coordinence des cations **Fer (III)** est de **4**.

La géométrie qui décrit bien l'environnement de fer est de forme tétraédrique comme le présentée **la figure II.15**. Cette forme ayant un plan trigonale de trois oxygènes et quatrième occupe le sommet.

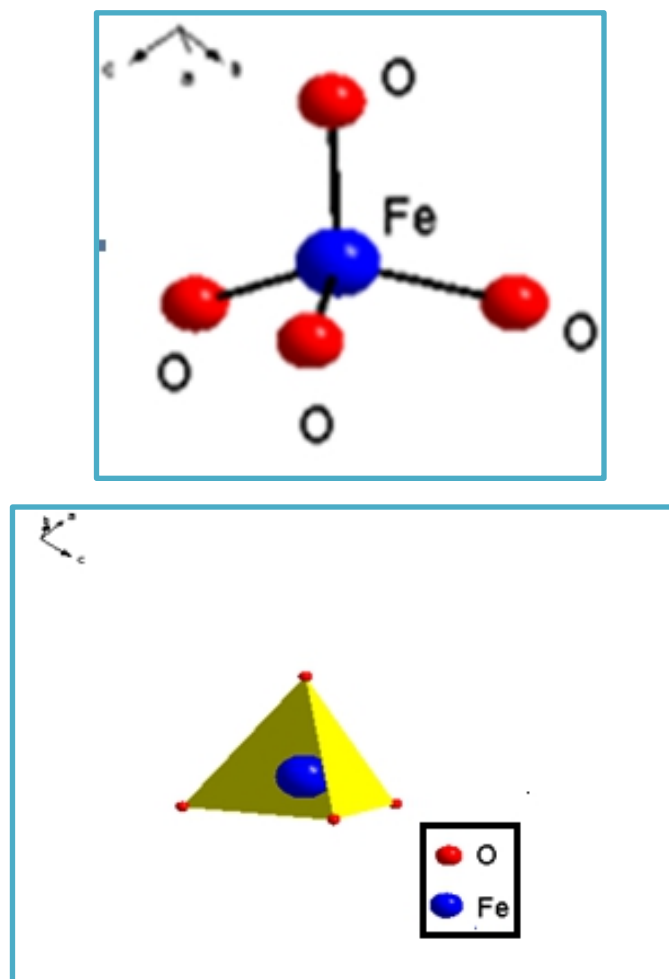


Figure II.15 : Sphère de coordination de l'atome de Fer.

II.4.2.2.b) Cycles de coordination :

Chaque cation de Bismuth est relié à quatre atomes de fer par L'intermédiaire de ponts d'oxygènes, au parallèle chaque atome de Fer rassemblé à quatre atomes de Bismuth aussi par

l'intermédiaire de ponts d'oxygènes (voir figure II.16). Ces intermédiaires forment des cycles le long de réseau cristallin.

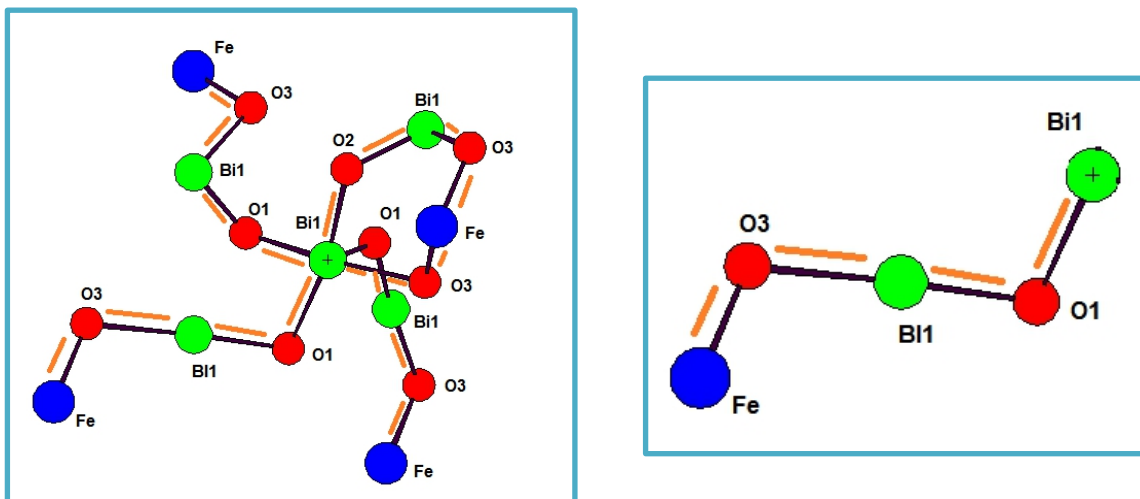
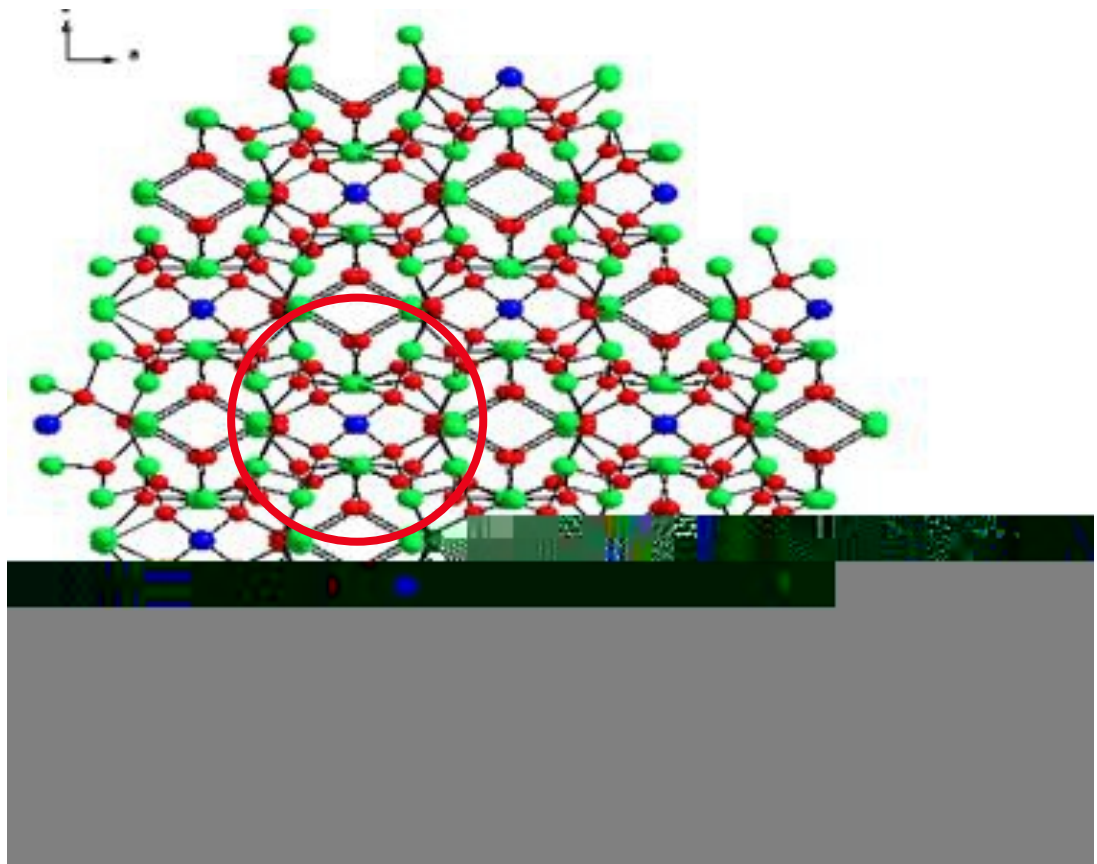


Figure II.16 : Cycle de coordination.

II.4.2.2.c) Description de la maille cristalline de $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$:

La maille cristalline de la structure de notre composé comme l'indique la figure II.17 selon différents plans présente une forme cubique centrée, les cations Fe^{3+} occupé les sommets de la maille ainsi que le centre et les cations Bi^{3+} occupé les sites tétraédriques.

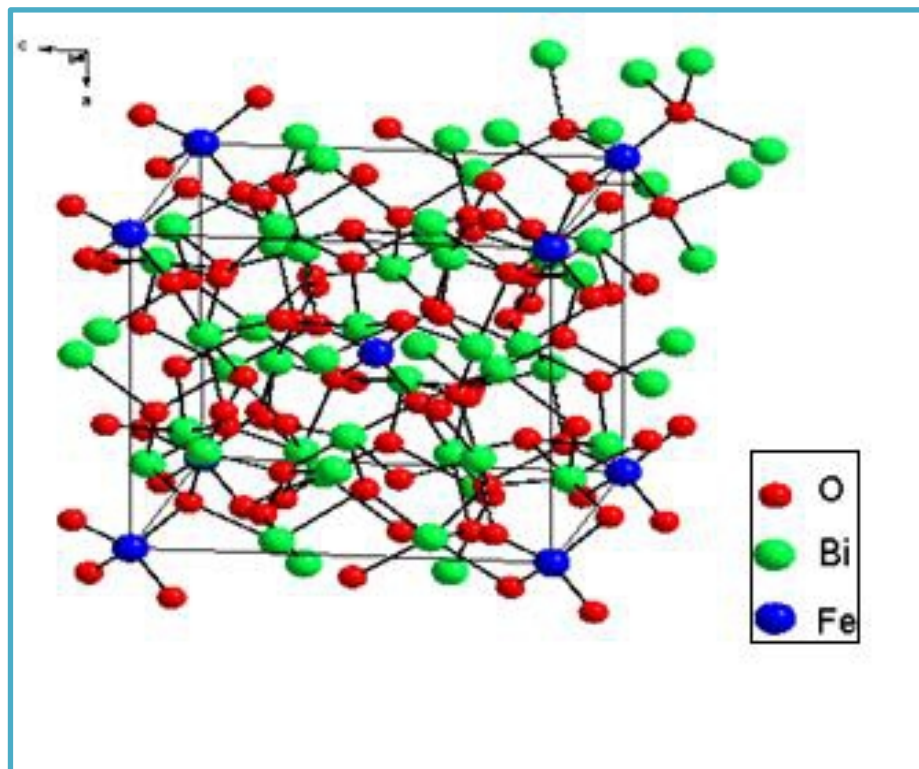
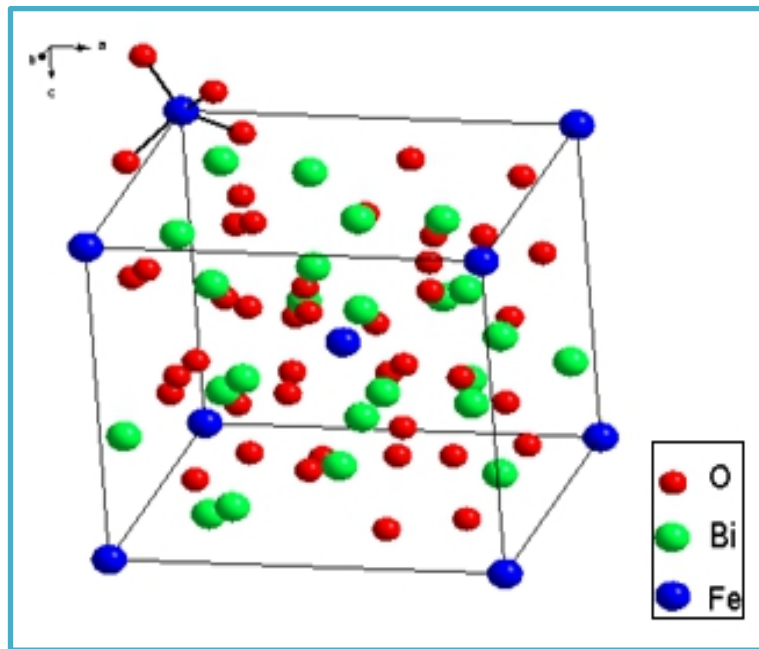


Figure II.17: La maille cristalline de $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$:

II.4.2.2.d) Structure cristalline:

L'étude structurale de ce composé révèle une structure tridimensionnelle dans laquelle les atomes bismuth et fer sont liés entre eux aux travers des pentes d'oxygène (Figures II.18 et II.19). Les polyèdres de coordination forment des macles le long des chaînes parallèles aux différents axes.

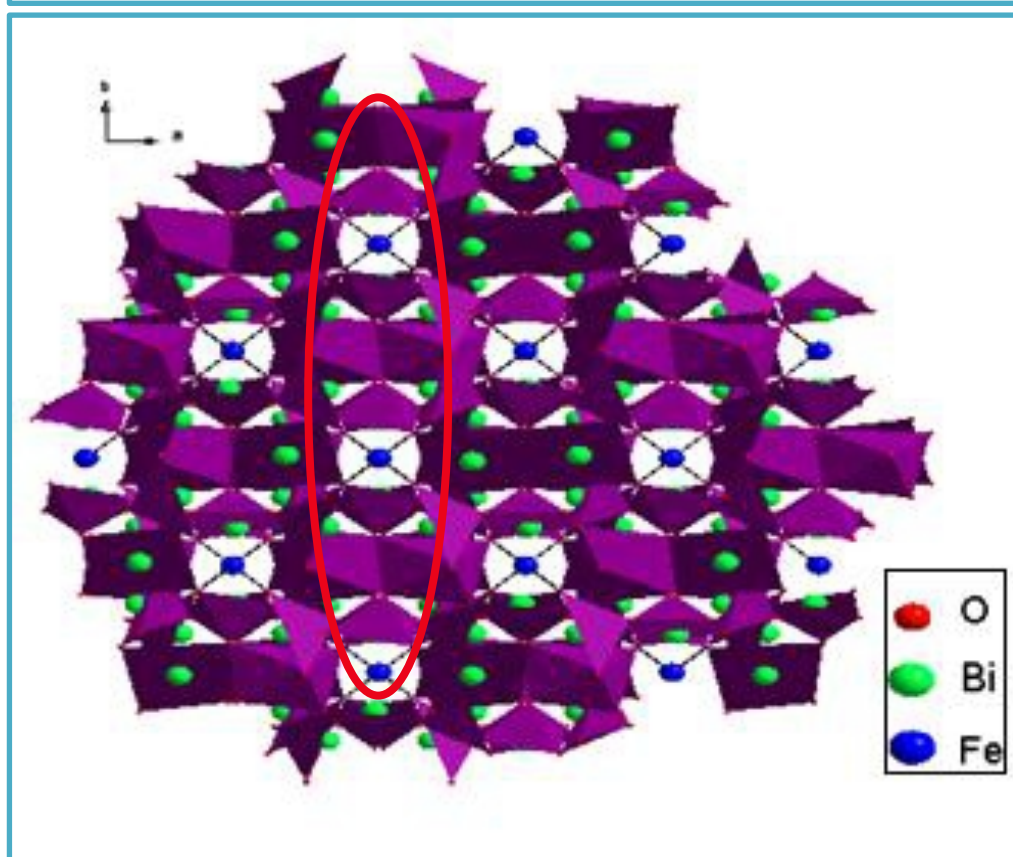
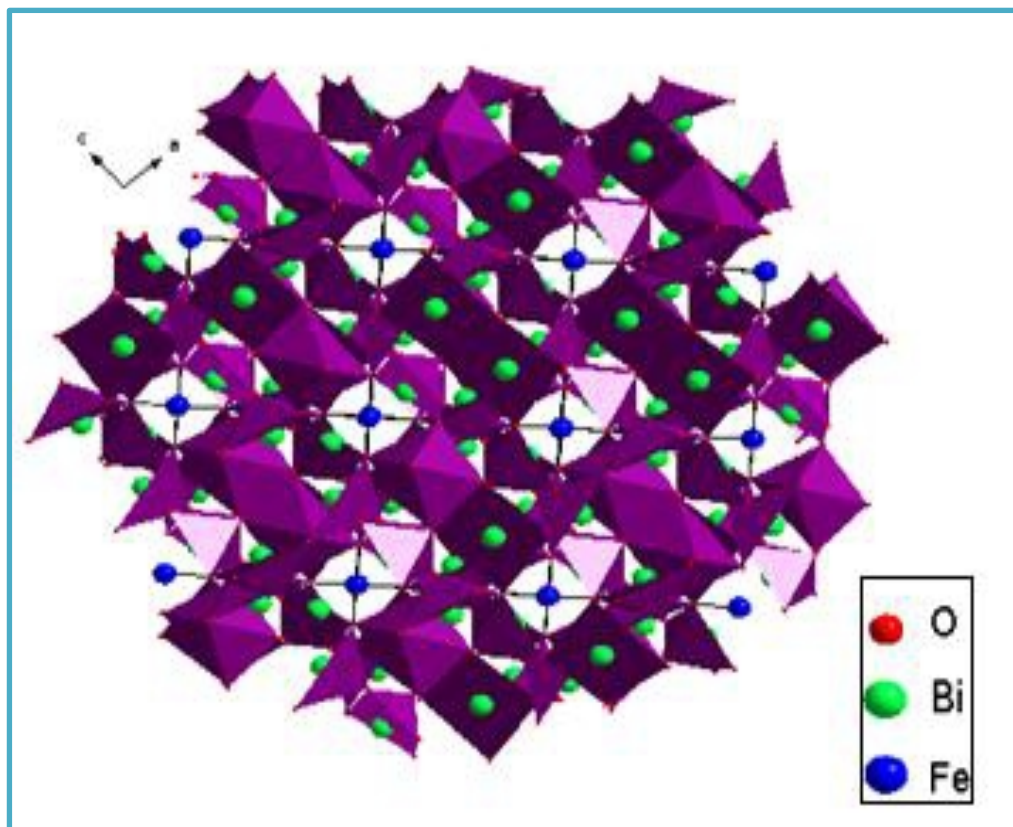


Figure II.18: Structure tridimensionnelle du composé **BFO** dessinée par DIAMOND.

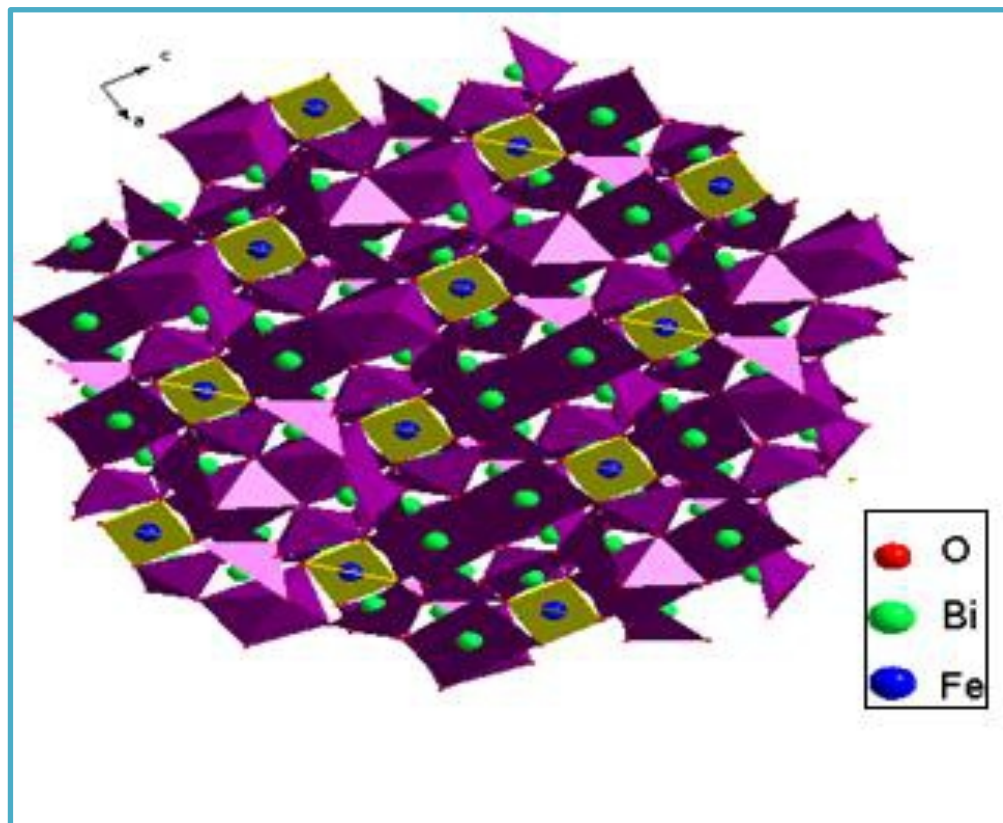
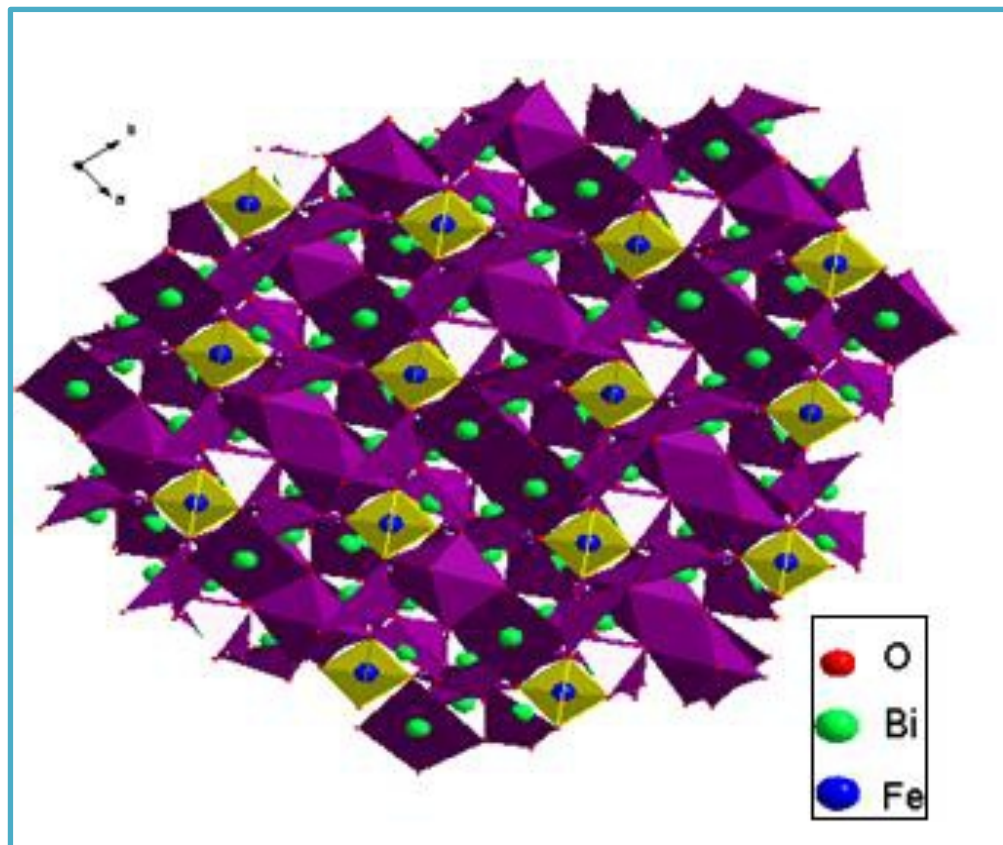
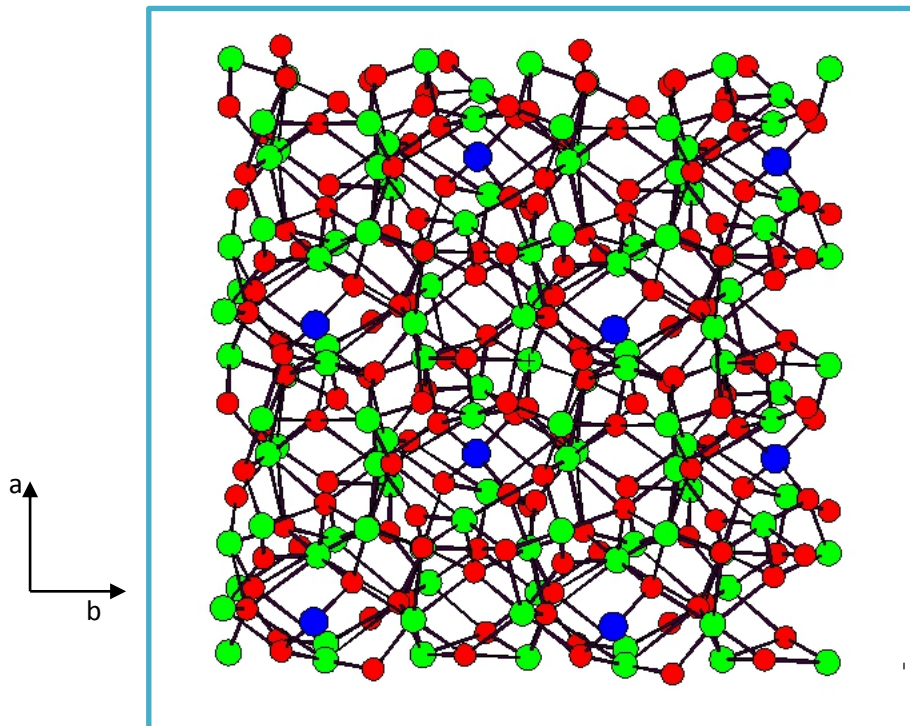


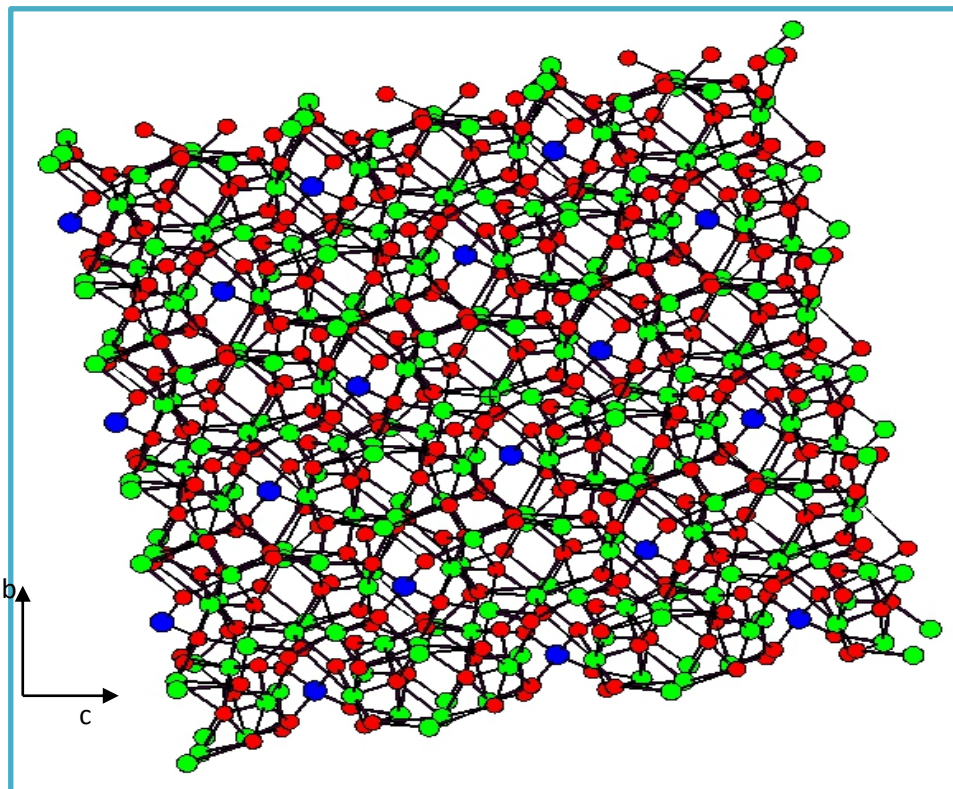
Figure II.19: Structure tridimensionnelle du composé **BFO** avec les différents polyèdres dessinée par DIAMOND.

- Les polyèdres de FeO_4 sont isolés et forment des chaînes infinies qui se développent selon la diagonale de la face (100). La figure **II.20** montre l'enchaînement des polyèdres FeO_4 le long des axes a, b et c.



A

Plan(001)



B

Plan(100)

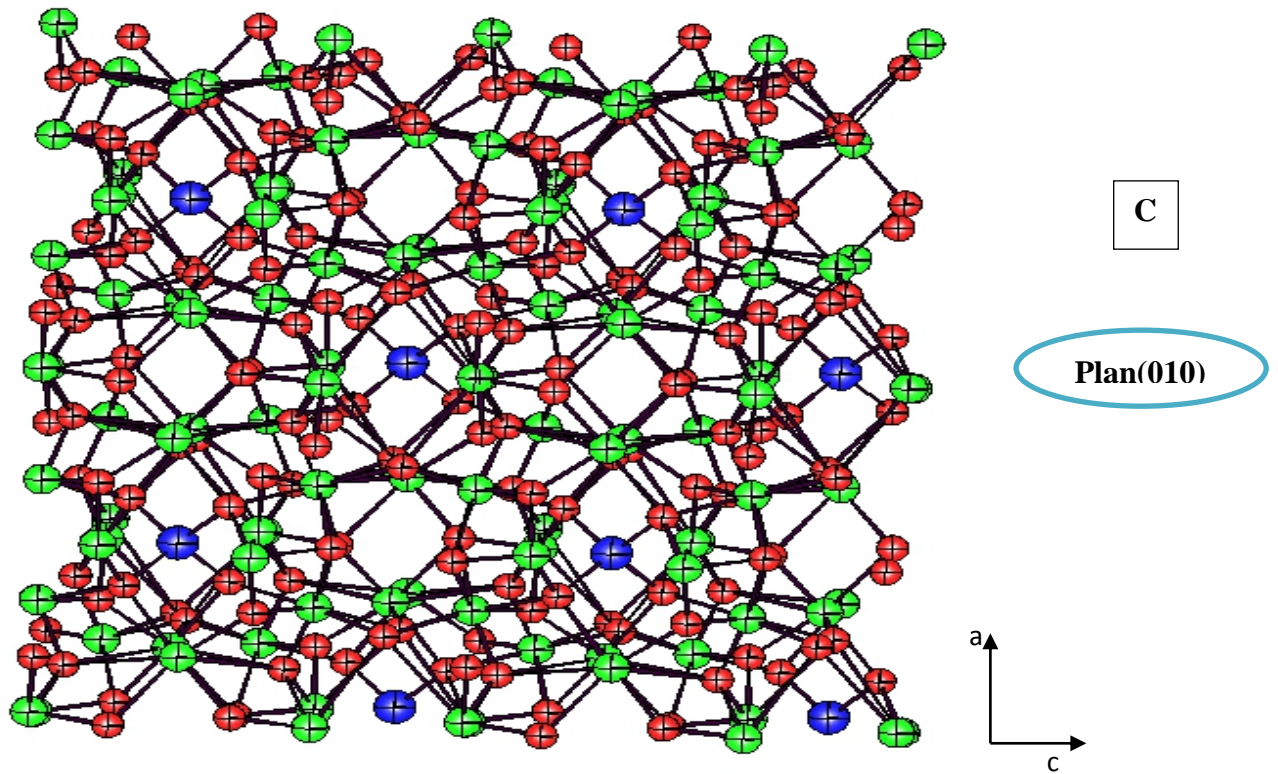


Figure II.20 : Structure de **BFO** en projection sur le plan (001),(100) et (010).

- La description ainsi détaillée précédemment confirme les caractéristiques ainsi que la stabilité de cette structure de **BFO**.

Conclusion générale

III. Conclusion générale :

La recherche de nouveaux matériaux dans le domaine de la chimie des matériaux est un enjeu économique important. Cette recherche particulièrement orientée vers la préparation de matériaux performants qui doivent répondre à certains critères : stabilité chimique et mécanique à long terme, facilité de mise en œuvre et cout faible. Cependant, il est difficile de réunir toutes ces exigences dans un seul matériau les propriétés des matériaux sont définies par la nature des liaisons chimique, l'arrangement atomique la microstructure, l'étude des relations entre l'organisation à l'échelle atomique et les propriétés des matériaux constituent le domaine de la science des matériaux [2].

Ce travail de mémoire visait à synthétiser et étudier le bismuth ferrite **BFO**. Il a été plus précisément orienté vers la synthèse, la caractérisation et la description structurale d'une phase **BFO**.

Actuellement, le bismuth ferrite **BFO** c'est le meilleur exemple de matériaux à propriétés piézoélectriques, ferroélectrique et optique non linéaire [1,2].

Dans notre travail, l'élaboration de nos matériaux **BFO** par la méthode de synthèse solvo-thermale, leurs caractérisation par DRX et la description structurale, nous ont permis d'arriver aux conclusions suivantes:

- Nous avons essayé de synthétiser ce matériau **BFO** par la méthode solvo-thermale à partir des différents sources de fer : Fe_2O_3 , $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et **Fer** agrégats.
- La caractérisation des phases obtenues et leurs identifications ont été faites par la diffraction des rayons X sur poudre et avec l'utilisation de POUDRIX ainsi que la base des données FINDIT.
- La structure de la phase $\text{Bi}_{12}\text{FeO}_{40}$ a été décrite de façon détaillée par les logiciels GRETEP et DIAMOND afin de vérifier la stabilité et la tridimensionnalité de structure.

Comme recommandations, on suggère de poursuivre le travail en effectuant :

- ✎ Essayer de changer les conditions de la synthèse solvo-thermale (température, temps...) ainsi que la concentration de milieu alcalin .
- ✎ Essayer de refaire la synthèse au présence d'un minéraliseur comme le carbonate de sodium.
- ✎ Essayer de synthétiser les phases BFO par l'utilisation des autres sources de fer et par autres méthodes.

Références
Bibliographiques

يستند الموضوع الرئيسي لهذه الأطروحة على توليف وتوصيف المواد غير العضوية ذات أساس الحديد والبيزموث " BFO ". تتصف هذه المواد بخصائص مغناطيسية ، متعددة الأقطاب ومغناطيسية بصرية مثيرة للاهتمام. تم القيام بمحاولة تحضير هذه المركبات باستعمال الطريقة الهيدروحرارية وفقاً لشروط دقيقة من درجة الحرارة وضغط وفي وسط قلوي لـ KOH. وتم توصيف العينات بواسطة حيود الأشعة XRD ، وتحديد المراحل و التعرف عليها باستخدام FINDIT و POUDRIX أما الوصف البنيوي بواسطة برامج GRETEP و DIAMOND . لقد أكدنا الاستقرار البنيوي لمرحلة $BI_{12}FeO_{40}$ بالإضافة الى تأكيدنا من أن بنيتها ثلاثية الابعاد.

الكلمات الرئيسية: DRX ، البيزموث فيريت ، سيلينيت ، الهيدروحرارية ، دراسة بنيوية.

Résumé :

Le thème principal de ce mémoire reposé sur la synthèse et la caractérisation des matériaux inorganique à base de Fer et Bismuth « le Bismuth ferrite BFO ». Ces matériaux ont des propriétés *magnétoélectriques*, multiferroïque et *magnéto-optiques* très intéressantes. L'essai de préparation de ces composés a été faite par la méthode hydrothermale selon des conditions précises de température et pression et dans un milieu alcalin de KOH. La caractérisation des échantillons a été fait par DRX sur poudre, l'identification des phases obtenues par l'utilisation de FINDIT et POUDRIX et la description structurale par des logiciels GRETEP et DIAMOND. Nous avons confirmé la stabilité structurale de la phase $BI_{12}FeO_{40}$ ainsi que leur tridimensionnalité.

Mots clés : DRX, le bismuth ferrite, sillénite, hydrothermal, étude structurale

Abstract :

The main theme of this dissertation is based on the synthesis and characterization of inorganic materials based on Iron and Bismuth "Bismuth ferrite BFO ". These materials have very interesting magnetoelectric, multiferroic and magneto-optical properties. The attempt to prepare these compounds was made by the hydrothermal method according to precise conditions of temperature and pressure and in an alkaline medium of KOH. The characterization of the samples was done by powdered XRD, the identification of the phases obtained by the use of FINDIT and POUDRIX and the structural description by GRETEP and DIAMOND. We confirmed the structural stability of the $BI_{12}FeO_{40}$ phase as well as their three-dimensionality.

Key words: DRX, bismuth ferrite, sillenite, hydrothermal, structural study

IV. Références bibliographiques :

- [1] Q. Hang, X. Zhu, J. Zhu, Z. Liu, Sillenite-type bismuth ferric nanocrystals : microwave hydrothermal synthesis, structural characterization, and visible-light photocatalytic properties, *Procedia Engineering*. **2012**, 27, 616-624.
- [2] T. Soltani, M. H. Entezari, Sono-synthesis of bismuth ferrite nanoparticules with high photocatalytic activity in degradation of Rhodamine B under solar light irradiation, *Chemical Engineering Journal*. **2013**, 223, 145-154.
- [3] Z. Chen, Y. Wu, J. Hu, Ethanol-Assisted Hydrothermal Synthesis and Characterization of BiFeO₃ Nanopowders, *J. Am. Ceram. Soc.* **2013**, 96, 1345-1348.
- [4] David Larousserien ; Ferrite de bismuth, le solide surdoux ; le monde sciences ; **2013**.
- [5] Yannick Mugnier ; De la synthèse de nanocristaux non-centrosymétriques, aux nanocomposites et à la nanomédecine ; thèse d'habilitation ; **2014 ; 30-53**.
- [6] Wang, X.; Wu, Z. Magnetic and Optical Properties of Multiferroic Bismuth Ferrite Nanoparticles by Tartaric Acid-Assisted Sol – Gel Strategy. *Mater. Lett.* **2010**, 64, 486–488.
- [7] Moreau, J. M.; Michel, C.; Gerson, R.; James, W. J. Ferroelectric BiFeO₃ X-Ray and Neutron Diffraction Study. *J. Phys. Chem. Solids* **1971**, 32, 1315–1320.
- [8] Hu, Y.; Fei, L.; Zhang, Y.; Yuan, J.; Wang, Y.; Gu, H. Synthesis of Bismuth Ferrite Nanoparticles via a Wet Chemical Route at Low Temperature. *J. Nanomater.* **2011**.
- [9] Sushmita Ghosh, Subrata Dasgupta, Amarnath Sen, and H. S. M. Low-Temperature Synthesis of Nanosized Bismuth Ferrite by Soft Chemical Route. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2005**, 88, 1349–1352.
- [10] Selbach, S. M.; Einarsrud, M.; Tybell, T.; Grande, T. Synthesis of BiFeO₃ by Wet Chemical Methods. *J. Am. Ceram. Soc* **2007**, 90, 3430–3434.
- [11] Wei, J.; Zhang, C.; Xu, Z. Low-Temperature Hydrothermal Synthesis of BiFeO₃ Microcrystals and Their Visible-Light Photocatalytic Activity. *Mater. Res. Bull.* **2012**, 47, 3513–3517.
- [12] Wu, L.; Dong, C.; Chen, H.; Yao, J.; Jiang, C.; Xue, D. Hydrothermal Synthesis and Magnetic Properties of Bismuth Ferrites Nanocrystals with Various Morphology. *J. Am. Ceram. Soc.* **2012**, 95, 3922–3927.

- [13] Chiara Ponzoni , Roberto Rosa , Maria Cannio , Vincenzo Buscaglia , Elisabetta Finocchio, Paolo Nanni , Cristina Leonelli ; Optimization of BFO microwave-hydrothermal synthesis: Influence of process parameters ; Journal of Alloys and Compounds 558, **2013**, 150–159
- [14] Xinhua Zhu, w, Qiming Hang, Zhibiao Xing, Yun Yang, Jianmin Zhu, Zhiguo Liu, Naiben Ming, Z.; Peng Zhou, Ye Song, Zhaosheng Li, Tao Yu, Microwave Hydrothermal Synthesis, Structural Characterization, and Visible-Light Photocatalytic Activities of Single-Crystalline Bismuth Ferric Nanocrystals. *J. Am. Ceram. Soc* **2011**, 94, 2688–2693.
- [15] F. LEHRAKI, mémoire de magister, Synthèse et Caractérisation par la diffraction des rayons X et étude structurale de la phase tétragonale de la solution solide de zirconate-titanate de plomb, Université de Mohamed Khider. **2004**, P 08-10.
- [16] Hal R.E.G., Eijkel J.C.T. and Bergvel P., Adv. Colloid Interface Sci.69, **1996**, 31-62
- [17] J. Lucmartin, Amend Geor, Caractérisation Expérimental des Matériaux, **1998**.
- [18] Findit (base des données), WWW.NIST.com.
- [19] POUDRIX (logiciel), J. Laugier, B. Bochu, LMGP Grenoble- France, **2000**.
- [20] GRETEP (logiciel), J. Laugier, B. Bochu, LMGP Grenoble- France, **2003**.
- [21] K. Brandenburg, Diamond version 21c (logiciel), Crystal and Molecular Structure Visualization, **1999**.
- [22] Z.Zambonini, *j.Cryst* , **1923**, 58, 266.
- [23] H.A. Harwig, On the structure of bismuthses quioxide: the alpha, beta, gamma and delta phase, Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie, **1978**, 444, 151-166.