

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

كلية العلوم  
FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT SCIENCE DE LA MATIÈRE



## *Mémoire de Master*

**Domaine : Sciences de la matière**

**Filière : chimie**

**Option : chimie inorganique**

**Par :**

**HADJADJ FATIMA**

**BELAID AMEL**

**THÈME**

---

# **Synthèse, caractérisation et description structurale de Sillénite**

---

*Soutenu publiquement devant le jury composé de :*

**TAOUTI Mohamed Ben Abdallah**

**Maitre de conférences A**

**Président**

**SAIDAT Boubakeur**

**Professeur**

**Examineur**

**HEBBOUL Zoulikha**

**Maitre de conférences B**

**Examineur**

**MOUATTAH Dalila**

**Maitre-assistant A**

**Rapporteur**

## **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.*

*On tiens tout d'abord à remercier notre directrice de thèse Melle **MOUATTAH DALILA** maitre-assistante 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 Monsieur **Mohamed Ben Abdallah Touati** maître de conférences A et chef de département de génie de procédés à l'université Amar Telidji de Laghouat de nous avoir fait l'honneur de présider notre jury de thèse, ainsi que le Professeur **Saidat Boubakeur** et Madame **Benmoulai Hebboul Zoulikha** Maitre de conférence B à l'université Amar Telidji de Laghouat qui ont accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs. Leurs remarques pertinentes et leurs commentaires précieux suite à la lecture de notre manuscrit nous ont permis de mettre la touche finale à celui-ci.*

*Nous tiens à remercier le chef de département de science de la matière à l'Université Amar Telidji de Laghouat et tous nos enseignants durant ces 5ans d'études en licence et Master.*

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

### Liste des abréviations

<b>ICDD</b>	International Centre for Diffraction Datta
<b>JCPDS</b>	Joint committee for powder diffraction standards
<b><math>d_{hkl}</math></b>	distances interréticulaires
<b>CIF</b>	fichiers des informations cristallographiques
<b>MDI</b>	Multiple Document Interface
<b>DRX</b>	diffraction des rayons X
<b>ICSD</b>	Inorganique Crystal structure database

## LISTE DES FIGURES

La figure	Le titre de figure	La page
II.1	photo et schéma simplifié d'un autoclave.	5
II.2	Le corps en acier inoxydable et la chemise en téflon du l'autoclave.	5
II.3	(A) Diffractomètre X'PertPHILIPS, (B) Spectromètre de poudres.	7
II.4	Informatique de commande.	8
II.5	Image de la capture d'écran de la base de données FINDIT.	9
II.6	Image de la capture d'écran de logiciel POUDRIX.	10
II.7	Image de la capture d'écran de logiciel GRETEP.	11
II.8	Image de la capture d'écran de logiciel DIAMOND.	12
III.1	diagramme de traitement thermique.	15
III.2	Protocole expérimental.	16
III.3	L'organigramme de protocole de la synthèse de $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x\text{Bi}_{12}\text{O}_{20}$ .	17
III.4	photos des poudres finales de $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x\text{Bi}_{12}\text{O}_{20}$ .	18
IV.1	Diffractogramme de poudre de l'échantillon 1.	20

IV.2	Diffraction théorique et expérimentale de $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ .	21
IV.3	sphère de coordination de $\text{SiO}_4$ : <b>A</b> : la forme tétraédrique par GRETEP, <b>B</b> : avec le plan trigonale, <b>C</b> : la forme $\text{SiO}_4$ par DIAMOND, <b>D</b> : polyèdre $\text{SiO}_4$ .	25
IV.4	sphère de coordination $\text{BiO}_5$ : <b>A</b> : $\text{BiO}_5$ vue comme un bipyramide trigonale par GRETEP, <b>B</b> : plan trigonale déformé, <b>C</b> : la forme par DIAMOND, <b>D</b> : polyèdre $\text{BiO}_5$ .	26
IV.5	la maille cristalline de $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ selon différents plans.	27
IV.6	le réseau cristallin dans la structure de $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ selon (100) et (010).	28
IV.7	le réseau cristallin dans la structure de $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ selon (001) et (010) avec la maille.	29
IV.8	le réseau cristallin dans la structure de $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ selon (111) et (101).	30
IV.9	le réseau cristallin dans la structure de $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ selon (101) et (011).	31
IV.10	réseau de la structure de $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ en projection sur les plans (101) ; dessiné avec les polyèdres par DIAMOND.	32

## LISTE DES TABLEAUX

Le tableau	Le titre de tableau	La page
III.1	Différents masses des précurseurs et des poudres finales de $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x\text{Bi}_{12}\text{O}_{20}$ .	18
IV.1	les analyses DRX effectuées.	20
IV.2	Donnée et paramètres cristallographiques de composé $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ .	22
IV.3	Coordonnées atomiques dans le composé $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ .	22
IV.4	Longueurs des liaisons (Å) et les angles (°) dans les composés $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (Si atome centrale).	23
IV.5	Longueurs des liaisons (Å) et les angles (°) dans les composés $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (Bi atome centrale).	24
IV.6	Résultats de calcul de la valence du $\text{Si}^{+4}$ et $\text{Bi}^{+3}$ dans la structure de composé $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ .	24

# *SOMMAIRE*

<b>I. INTRODUCTION GÉNÉRALE.....</b>	<b>1</b>
--------------------------------------	----------

## *Matériel Et Méthodes*

<b>II. Matériel et méthodes .....</b>	<b>5</b>
<b>II.1 Méthode de Synthèse .....</b>	<b>5</b>
<b>II.2 Méthode de caractérisation .....</b>	<b>6</b>
<b>II.2.1 Diffraction des Rayons X sur poudre .....</b>	<b>6</b>
<b>II.2.1.a L'appareillage.....</b>	<b>6</b>
<b>II.2.1.b Identification des phases.....</b>	<b>8</b>
<b>II.3 Méthode d'analyse cristallographique (logiciels utilisés).....</b>	<b>8</b>
<b>II.3.1 FINDIT.....</b>	<b>9</b>
<b>II.3.2 POUDRIX .....</b>	<b>10</b>
<b>II.3.3 GRETEP .....</b>	<b>11</b>
<b>II.3.4 DIAMOND .....</b>	<b>11</b>
<b>II.4 Méthodes de calcul.....</b>	<b>13</b>

## *Protocole expérimental*

<b>III. Protocole expérimental.....</b>	<b>15</b>
<b>III.1 Synthèse des Sillénites <math>\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}</math> et <math>\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}</math> .....</b>	<b>15</b>

<b>III.2 Synthèse de solution solide <math>\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x\text{Bi}_{12}\text{O}_{20}</math> .....</b>	<b>17</b>
---	-----------

## *Résultats Et Discussion*

<b>IV. Résultats et discussion .....</b>	<b>20</b>
<b>IV.1 Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre .....</b>	<b>20</b>
<b>IV.2 Etude structurale d'une phase Sillénite.....</b>	<b>22</b>
<b>IV.2.1 Enregistrement des données cristallines.....</b>	<b>22</b>
<b>IV.2.2 Description structurale.....</b>	<b>23</b>
<b>IV.2.2.1 Environnement des cations <math>\text{Si}^{4+}</math> et <math>\text{Bi}^{3+}</math> dans la structure.....</b>	<b>23</b>
<b>IV. 2.2.2 La géométrie des polyèdres <math>\text{SiO}_4</math> et <math>\text{BiO}_5</math>.....</b>	<b>25</b>
<b>IV.2.2.3 description de la maille.....</b>	<b>26</b>
<b>IV.2.2.4 Structure cristalline du <math>\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}</math>.....</b>	<b>28</b>
<b>V. CONCLUSION GÉNÉRALE.....</b>	<b>33</b>
<b>Référence bibliographique.....</b>	<b>35</b>

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

## I. Introduction générale :

Le développement de nouveaux capteurs, transducteurs et de dispositifs intégrés optoélectroniques et piézo-électriques nécessite l'élaboration de nouveaux matériaux multifonctionnels avec des propriétés mécaniques, optiques et électriques couplées. Plusieurs travaux s'insèrent dans l'objectif de préparer et développer une nouvelle génération de matériaux à base de nano-cristaux inorganiques, ceci afin d'obtenir des propriétés piézoélectriques et optiques non-linéaires [1]. La taille nanométrique des cristaux est supposée conduire, d'une part à de nouvelles propriétés qui ne peuvent être envisagées avec des cristaux massifs (ou des cristaux de taille micrométrique) telles que la transparence, de nouvelles propriétés acoustiques, éventuellement une augmentation de la réponse piézoélectrique et une contribution particulière des effets de surface et ce notamment sur les propriétés mécaniques [2].

Le choix des nanoparticules, comme le choix de la matrice, est bien sûr dicté par les applications. Les particules utilisées pour des applications mécaniques de renfort ne seront pas les mêmes que pour des applications de barrières chimiques ou de propriétés diélectriques ou optiques [2]. Il existe aussi différents moyens de produire des nanoparticules, qui peuvent conduire à des nanoparticules aux propriétés différentes, selon leur taille ou leur structure cristallographique par exemple.

Dans le cadre de ce mémoire de Master, nous nous sommes intéressés notamment à des nanomatériaux dont les propriétés optiques et piézoélectriques seraient conférées par les nanoparticules. Les nanoparticules de type *Sillénite*  $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$  par exemple ( $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (BSO),  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  (BGO),  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ ...) peuvent présenter, de part leur structure cristallographique, des propriétés piézoélectriques ainsi que d'optique non linéaire. A cause de ces spécificités, la synthèse de telles nanoparticules, souvent *Sillénites*, peut être relativement délicate à mettre en œuvre.

Jusqu'à nos jours, aucune de ces nanoparticules *Sillénites* n'étaient à notre connaissance disponible commercialement. La maîtrise de leur procédé de synthèse est essentielle pour produire des quantités importantes de ces nanomatériaux. Il est également primordial de contrôler leurs morphologies et leurs tailles, alors que les moyens de caractérisations classiques peuvent par fois être limités par les dimensions réduites des nanoparticules.

*Les Sillénites* à base de germanium (BGO) et ceux à base de silicium (BSO), cristallisent dans une structure cubique centrée. La maille élémentaire du BGO comporte par exemple deux motifs  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ . Son paramètre de maille vaut 10,145 Å (10,104 Å pour le

BSO). L'étude aux rayons X et l'existence de l'activité optique montrent l'appartenance de ces cristaux à la classe de symétrie **23[3]**.

Historiquement, ce sont les travaux de *Sillen et al* sur l'oxyde de Bismuth  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en **1937** qui ont abouti à la découverte de l'oxyde de Bismuth et de Silicium **Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub>**. *Sillen* a accidentellement obtenu cette phase cubique centrée par le chauffage de  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à température de 900°C pendant 5 minutes. Cette phase a été également obtenue par *Schumb et Rittner* en **1943** par fusion de  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec SiO<sub>2</sub> à 875 °C pendant 20 minutes. *Aurivillius et Sillen* alors notice que était possible de stabiliser à température ambiante la phase  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Sillénite en utilisant une petite quantité de divers cations avec des rayons ioniques de 0,4 -0,6 Å[3].

Depuis, des recherches plus systématiques, notamment celles de *Levin et al* ont permis de mettre en évidence de nombreux composés iso-types de **BSO** tels que Bi<sub>12</sub>GeO<sub>20</sub>, Bi<sub>12</sub>TiO<sub>20</sub>, Bi<sub>38</sub>ZnO<sub>60</sub> qui ont tout naturellement été regroupés dans une même famille sous le nom de *Sillénite*, plus de 60 membres de la sillénite ont été rapportés[4].

Les recherches sur les *sillénites* ont longtemps été motivées par leurs excellentes propriétés électro-optiques et piézoélectriques dans les analyses sillénitiques stœchiométriques: Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub>, Bi<sub>12</sub>TiO<sub>20</sub> et Bi<sub>12</sub>GeO<sub>20</sub>. Leurs propriétés physiques telles que la photoconductivité, la photo-réfractivité, le piézo-module [5], etc..., sont largement utilisées dans l'industrie pour les applications de commutation optique, de traitement de l'information et de stockage de données holographiques, où les monocristaux sont exempts d'effets de grains. Récemment, cependant, les *sillénites* poly-cristallins ont attiré l'attention en tant que matériaux diélectriques appropriés dans la technologie céramique à basse température en raison de leurs faibles températures de frittage (communément  $\leq 850$  °C) et de leur compatibilité chimique avec les électrodes diélectriques. Les phases de *sillénite* ont également été rapportées pour présenter une conductivité ionique et mixte élevée, ce qui attire l'attention sur leur applicabilité dans les cellules électrochimiques[5,6].

A titre d'exemple, les applications des films **BGO**, exceptées celles spécifique aux couches minces telles que le guidage d'onde, restent les mêmes que celles des cristaux, si ce n'est que leurs faibles dimensions permettent de les insérer dans les circuits d'optique intégrée. De plus il est raisonnable de penser que les tensions créées dans le film de **BGO** du fait de sa croissance sur un substrat non iso-type, en l'occurrence le saphir puissent modifier voire augmenter les propriétés photo-réfractives du matériau. Donc, il est possible d'envisager ultérieurement la synthèse de multicouches. Ceci pourrait permettre de combiner les qualités propres à plusieurs matériaux, en alternant, par exemple, des couches d'un matériau à fort

coefficient électro-optique avec celles d'un matériau possédant un temps de réponse photo-réfractif court(*Sillénite*)[7].

Les particules de **BSO**, aussi présentent des propriétés piézoélectriques, électro-optiques, élasto-optiques et photoconductrices, et ont donc des applications potentielles dans les modulateurs spatiaux de lumière, les lignes à retard acoustiques et les équipements d'enregistrement holographique[8].

D'une façon générale, l'objectif de notre travail était l'obtention de nanoparticules à propriétés piézoélectriques et optiques non-linéaire comme les sillénites, pour des applications potentielles dans des dispositifs acoustiques, des capteurs en milieu liquide ou biologique, des capteurs biométriques ou autres applications de nano-médecine et biomédicale dans le domaine de radiothérapie.

Notre étude donc visait notamment :

- ✎ À chercher au matériau des propriétés d'optique non-linéaire et piézoélectriques en choisissant les sillénites.
  - ✎ À synthétiser quelques phases de sillénites nanométrique en utilisant la synthèse solvo-thermale.
  - ✎ À caractériser les phases obtenues par DRX afin de vérifier la cristallinité des nanoparticules.
  - ✎ À étudier structurellement les sillénites dans le but de comprendre bien les propriétés structurales de ces nanomatériaux.
- ✚ 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.

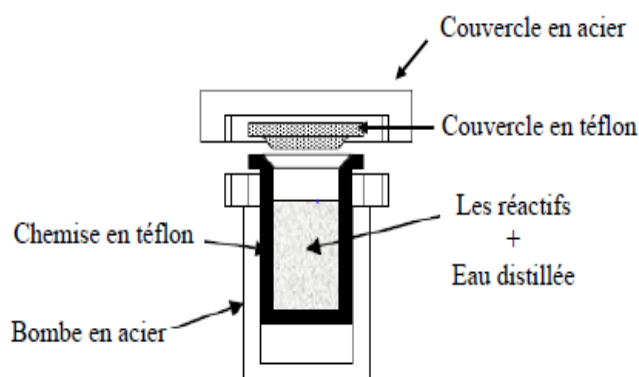
MATÉRIEL  
ET  
MÉTHODES

## II. Matériel et méthodes :

### II.1 Méthode de Synthèse :

Plusieurs méthodes de synthèse des nanoparticules ont été rapportées dans la littérature, La synthèse *solvo-thermale* est de plus en plus utilisée ces dernières années pour la préparation d'oxydes nano-structurés afin d'obtenir des nano-poudres de tailles de grains contrôlées, de stœchiométrie déterminée et exemptes d'impuretés [9,10].

Dans notre travail, nous avons utilisé cette méthode pour préparer des nanoparticules de type *sillénite* à base de Silicium et de Germanium sous conditions très précises. La synthèse par voie *solvo-thermale* peut se définir comme une méthode d'élaboration des fines particules de matériaux dans un système fermé en présence d'un précurseur et d'un solvant soumis à des modifications de pression et de température. Ce type de synthèse se fait dans un autoclave à téflon (**figure II.1**) L'autoclave se compose principalement d'un corps en acier inoxydable et d'une chemise en téflon (**figure II.2**) supportant les conditions solvo-thermale [11].



Figure

II.1 : photo et schéma simplifié d'un autoclave.



Figure II.2 : Le corps en acier inoxydable et la chemise en téflon de l'autoclave.

Nous préférons d'utiliser la synthèse *solvo-thermale* pour l'obtention des composés désirés vu à leurs nombreux avantages :

- Synthèse de nouvelles phases ou stabilisation de nouveaux complexes.
- Préparation de matériaux avec une taille et une morphologie définies.
- Très bonne cristallinité.
- Très bonne homogénéité chimique.
- Grande pureté chimique.
- Température de synthèse faible.
- Pas d'étape de calcination.
- Pas d'étape de broyage (pas de pollution).

## **II.2 Méthode de caractérisation :**

### **II.2.1 Diffraction des Rayons X sur poudre :**

Technique de base de la caractérisation des matériaux, la diffraction de rayons X sur poudre permet la détermination et l'identification de phases inconnues, minérales, inorganiques ou organiques, micro et poly-cristallines des matériaux. D'autres applications peuvent être effectuées comme [12]:

- la détermination des paramètres de maille
- la taille des cristallites.
- la détermination de la pureté de l'échantillon.

La méthode consiste à soumettre le composé en poudre à un faisceau de rayons X monochromatique et à recueillir le spectre de diffraction qu'il émet ; de la valeur  $\theta_{hkl}$  de chaque raie, on tire la distance interréticulaire de la famille de plan (hkl) correspondante (Relation de Bragg)[12]. Le spectre de diffraction X d'un composé cristallisé a les caractéristiques suivantes:

- La valeur des  $d_{hkl}$  dépend des paramètres de la maille et du mode de réseau.
- Les intensités des raies dépendent du contenu atomique de la maille (nature et positions des atomes).

La diffraction des rayons X sur poudre est utilisée pour les études en sciences des matériaux, science environnementale, géologie...etc.

#### **II.2.1.a L'appareillage:**

Un diffractomètre X'Pert PHILIPS muni d'un compteur à mode  $\theta/2\theta$  (méthode Bragg-Brentano) a été utilisé afin d'analyser les phases cristallines qui se forment au cours des

synthèses. Ce diffractomètre est équipé d'une anticathode de cuivre dont la longueur d'onde correspondant aux raies  $K\alpha_1$  est  $1.54056 \text{ \AA}$  et caractérisé par:

- Un générateur de rayons X (40 kV, 40 mA).
- l'angle d'émergence du faisceau à la sortie du tube est de  $10^\circ$ .
- l'échantillon est placé horizontalement au centre de goniomètre.
- le diffractomètre est relié à un micro-ordinateur piloté par SIEMEN.



**A**



**B**

**Figure II.3 :**(A) Diffractomètre X'PertPHILIPS , (B) Spectromètre de poudres.

### II.2.1.b Identification des phases:

Il résulte de chaque phase cristalline des spectres de diffraction des rayons X caractéristiques de la structure de sa maille, distances inter-réticulaires  $d_{hkl}$  et intensités réfléchies  $I_{hkl}$  [13].

La méthode de poudre permet également l'identification de substances. La banque de données **ICDD** (*International Centre for Diffraction Data*) réunit tous les diffractogrammes publiés dans la littérature scientifique et fournit les moyens bibliographique et informatique et les comparés avec celui d'une substance inconnue.

Les diffractomètres actuels sont souvent associés à un micro-ordinateur (**Figure II.4**) ayant un fichier de plusieurs dizaines milliers d'espèce en mémoire sur disque dur comme **JCPDS** (Joint committee for powder diffraction standards). Un diagramme de référence quelconque du fichier peut ainsi être superposé sur le diagramme expérimental. Un logiciel adapté permet l'identification à l'aide de programmes de comparaison des pics expérimentaux avec les distances inter-réticulaires ( $d_{hkl}$ ) caractéristiques des espèces en mémoire. Il recherche dans le fichier le meilleur accord avec le diagramme expérimental et affiche les phases les plus probables [14].



**Figure II.4:** Informatique de commande.

### II.3 Méthode d'analyse cristallographique (logiciels utilisés) :

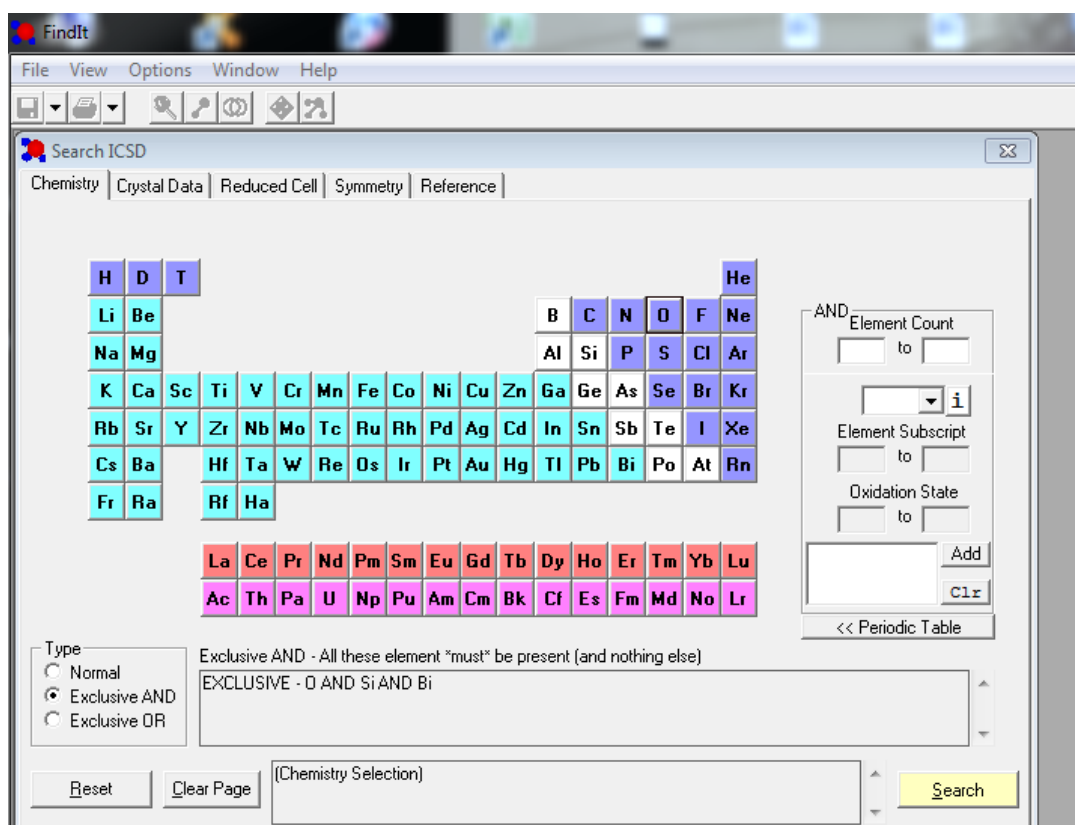
A la suite de l'analyse qualitative par la diffraction des rayons X, une analyse cristallographique complète notre étude dans le but de faire une description cristallographique et structurale des matériaux afin de comprendre bien leurs propriétés structurales ainsi que leurs applications.

Plusieurs logiciels d'exploitation ont été utilisés dans l'analyse cristallographique, dans ce travail : **FINDIT** (**Figure II.5**), **POUDRIX** (**Figure II.6**), **GRETEP** (**Figure II.7**), et **DIAMOND** (**Figure II.8**), 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.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 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 spécifié. 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 [15].



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

### II.3.2POUDRIX :

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[16].

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.

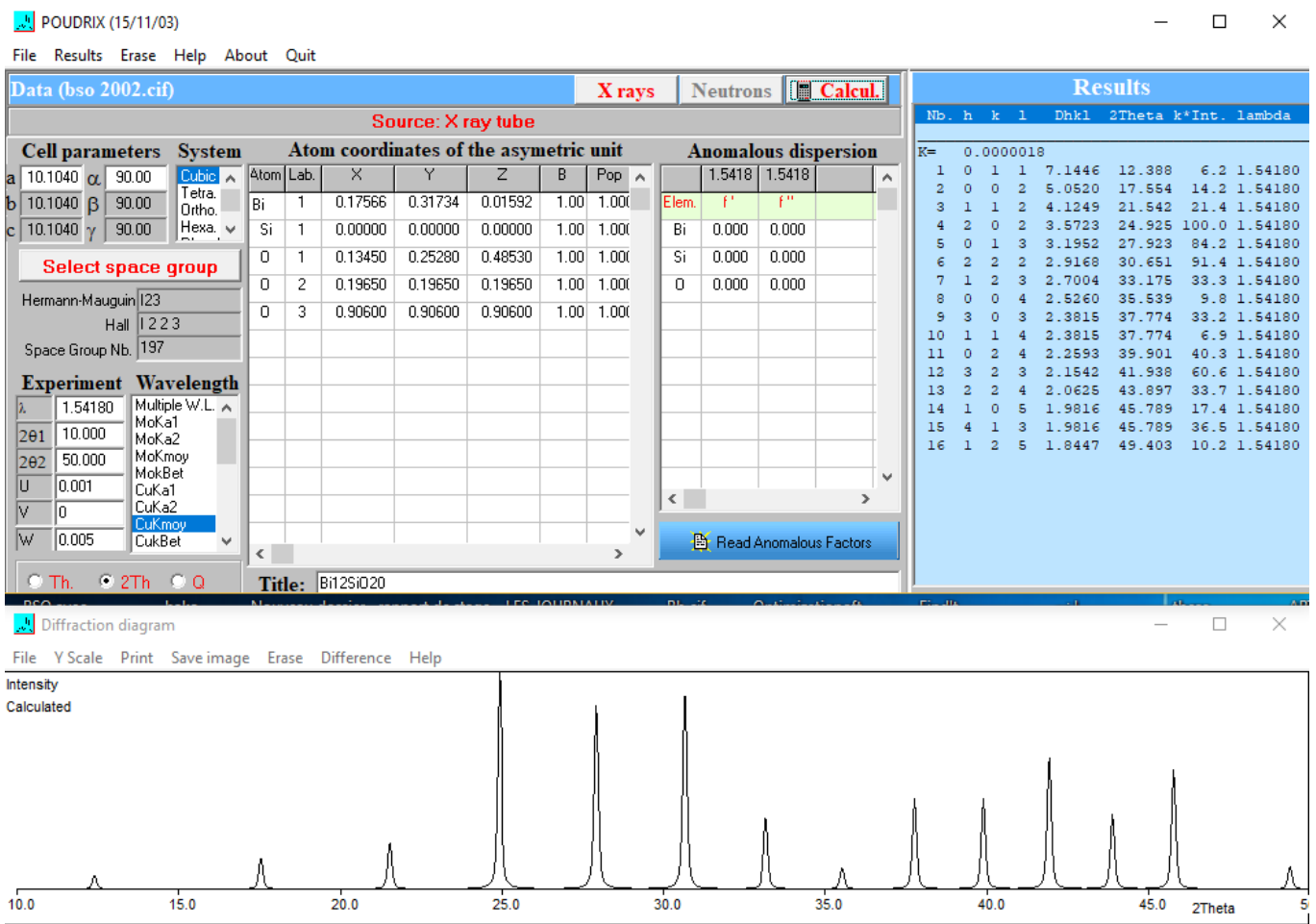


Figure II.6: Image de la capture d'écran de logiciel POUDRIX.

### II.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 [17]. 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 ci-dessous montre les données cristallographiques d'un sillénite à base de Silicium avec une liste des options utilisées en utilisant GRETEP.

The screenshot shows the GRETEP V2.0 software interface. The title bar reads 'GRETEP V2. Data for Bi2SiO20 (BiSiO4.gre)'. The menu bar includes 'File', 'Plot', 'Help', 'About', and 'Exit'. The main window is divided into several panels:

- System:** Cubic, Tetra., Ortho., Hexa., Rhombo., Monoc., Tricl.
- Cell:** a: 10.1040, b: 10.1040, c: 10.1040, α: 90.000, β: 90.000, γ: 90.000
- Standard symbols:** Hermann-Mauguin, P23, F23, I23, P213, I213, PM3, PN3, FM3, FD3
- GETSPEC symbols:** Hermann-Mauguin, Hall, Group Nb. (P 2 2 3, F 2 2 3, I 2 2 3, P 2AC 2AB 3, I 2AC 2AB 3, -P 2 2 3, -P 2 2 3, -P 2 2 3)
- Plot:** A button to generate a plot.
- Generation options:**
  - No option
  - Box of enclosure
  - Sphere of enclosure
  - Fragments search
  - Cell contents
- Equivalent positions:**
  - Space Group: I23
  - Nb of positions: 24
  - Table with columns: Nb, a, b, c, Sel.
- Asymmetric unit contents:**

No	Elem.	Label	X	Y	Z	u11	u22	u33	u12	u13	u23	Uiso
1	Bi	1	0.17566	0.31734	0.01592							0.08000
2	Si	1	0.00000	0.00000	0.00000							0.10000
3	O	1	0.13450	0.25280	0.48530							0.06000
4	O	2	0.19650	0.19650	0.19650							0.06000
5	O	3	0.90600	0.90600	0.90600							0.06000

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

### II.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 structurales (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 [18].

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 ci-dessous montre un exemple d'une structure sillénite représenter par Diamond avec une liste de leurs données cristallographique.

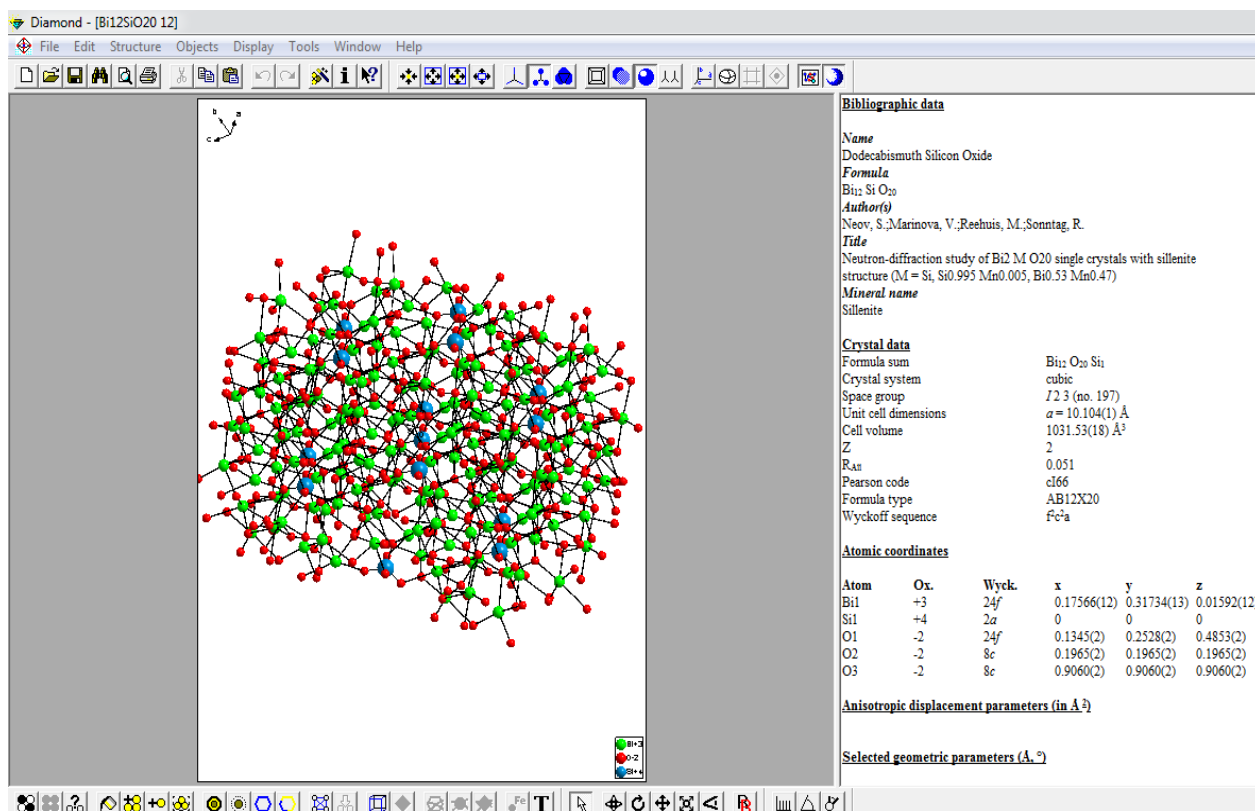


Figure II.8 : Image de la capture d'écran de logiciel DIAMOND.

## II.4 Méthode de calcul:

Afin de préciser la meilleure coordinnence 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 coordinnence.

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 de 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 [19].

*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  $\text{Å}$ ) standard déterminée à partir des environnements cationique présents dans la littérature.

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

$b$  : constante universelle prise généralement égale à **0.37**.

$$R_{Si-O} = 1.624 \text{Å}$$

$$R_{Bi-O} = 2.09 \text{Å}$$

# PROCOLE EXPÉRIMENTAL

### III. Protocole expérimental :

#### III.1 Synthèse des Sillénites $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ et $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ :

La synthèse de ces deux matériaux a été faite suivant le même protocole expérimentale, en utilisant la voie solvo-thermale et les oxydes, les nitrates métalliques comme précurseurs et la solution alcaline comme milieu réactionnel. En principe, le mode opératoire a été fait selon les étapes suivantes :

- On prend deux masses d'oxyde métallique  $\text{MO}_2$  « M : Si, Ge » et de nitrate de bismuth  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  suivant le rapport molaire **1/12**.
- On prépare **31ml** de solution alcaline **KOH** de concentration **4M**.
- On ajoute les deux précurseurs à la solution alcaline de **KOH** et laisse le mélange sous l'agitation magnétique pendant **2 heures**.
- On transfère le mélange dans un autoclave en téflon de volume **45ml** (on respecte le taux de remplissage qu'il ne faut pas dépasser **2/3**).
- On met la bombe hydrothermale dans l'étuve pour suivre le traitement thermique.
- Après le traitement, on récupère les poudres finales et on les lave plusieurs fois par l'eau distillée puis sécher à la fin dans une étuve à une température de **74°C**.

#### ✚ Conditions de traitement thermique :

Le mélange  $\text{MO}_2\text{-KOH-Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  subit à un traitement thermique dans le but de 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 :

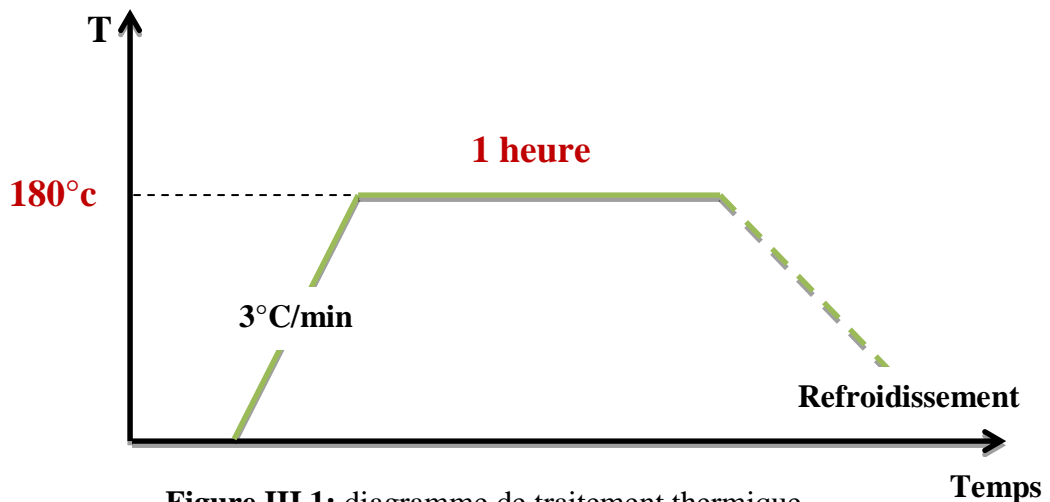
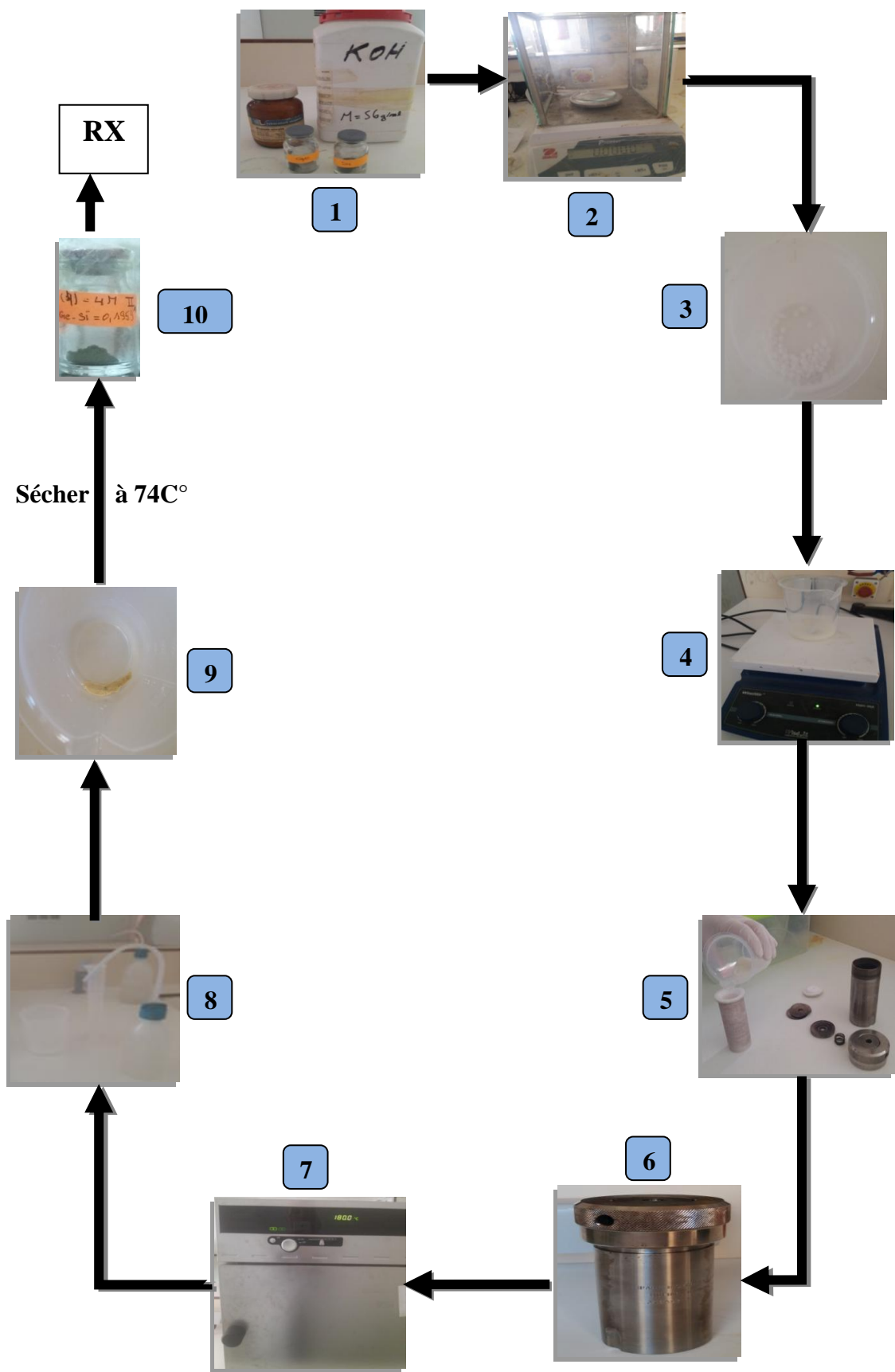


Figure III.1: diagramme de traitement thermique.



**Figure III.2:** Protocole expérimental.

### III.2 Synthèse de solution solide $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x\text{Bi}_{12}\text{O}_{20}$ :

La synthèse de la solution solide  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x\text{Bi}_{12}\text{O}_{20}$  a été effectuée selon l'organigramme suivant :

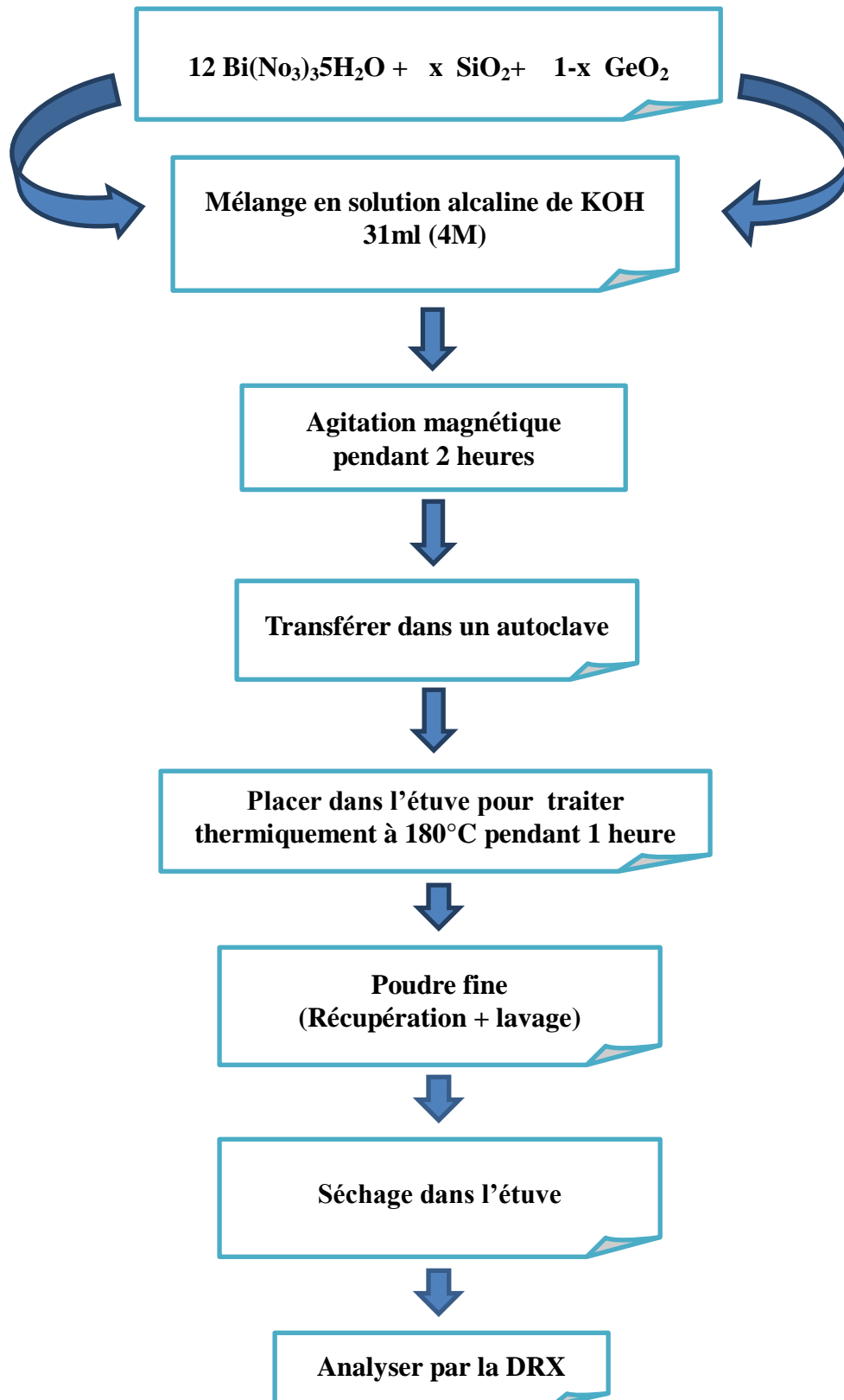


Figure III.3: L'organigramme de protocole de la synthèse de  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x\text{Bi}_{12}\text{O}_{20}$ .

**Note :**

Dans ce protocole on a utilisé les mêmes proportions molaires (rapport molaire 1/12) comme la synthèse des sillénites  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  et  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ .

Les masses des précurseurs utilisés lors de la synthèse de solution solide et les masses des poudres finales préparées sont rapportées dans le tableau suivant :

**Tableau III.1 :** Différent semasses des précurseurs et des poudres finales de  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x\text{Bi}_{12}\text{O}_{20}$ .

$(1-x)\text{GeO}_2$	$x\text{SiO}_2$	$m_{\text{GeO}_2}$ (g)	$m_{\text{SiO}_2}$ (g)	$m$ (g) (poudre finale)
0.75	0.25	0.00784	0.00150	0.2335
0.5	0.5	0.00523	0.00300	0.1959
0.25	0.75	0.00261	0.00450	0.2606

- La photographie suivante montre les différentes poudres préparées lors de la synthèse de solution solide  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x\text{Bi}_{12}\text{O}_{20}$



Fi

**Figure III.4 :** photos des poudres finales de  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x\text{Bi}_{12}\text{O}_{20}$ .

RÉSULTATS  
ET  
DISCUSSION

## IV. Résultats et discussion :

### IV.1 Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre :

Afin d'analyser de façon précise nos échantillons pour identifier les phases produites, nous préférons de procéder à une étude qualitative par la diffraction des rayons X.

Le tableau suivant montre les échantillons analysés par DRX :

Tableau IV.1 : les analyses DRX effectuées.

échantillon	La phase	DRX
1	$\text{Ge Bi}_{12}\text{O}_{20}$	✓
2	$\text{Si Bi}_{12}\text{O}_{20}$	Pas encore
3	$\text{Ge}_{0.75}\text{Si}_{0.25}\text{Bi}_{12}\text{O}_{20}$	Pas encore
4	$\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{Bi}_{12}\text{O}_{20}$	Pas encore
5	$\text{Ge}_{0.25}\text{Si}_{0.75}\text{Bi}_{12}\text{O}_{20}$	Pas encore

- Le diagramme expérimental de diffraction des rayons X de l'échantillon 1 illustré dans la figure suivante :

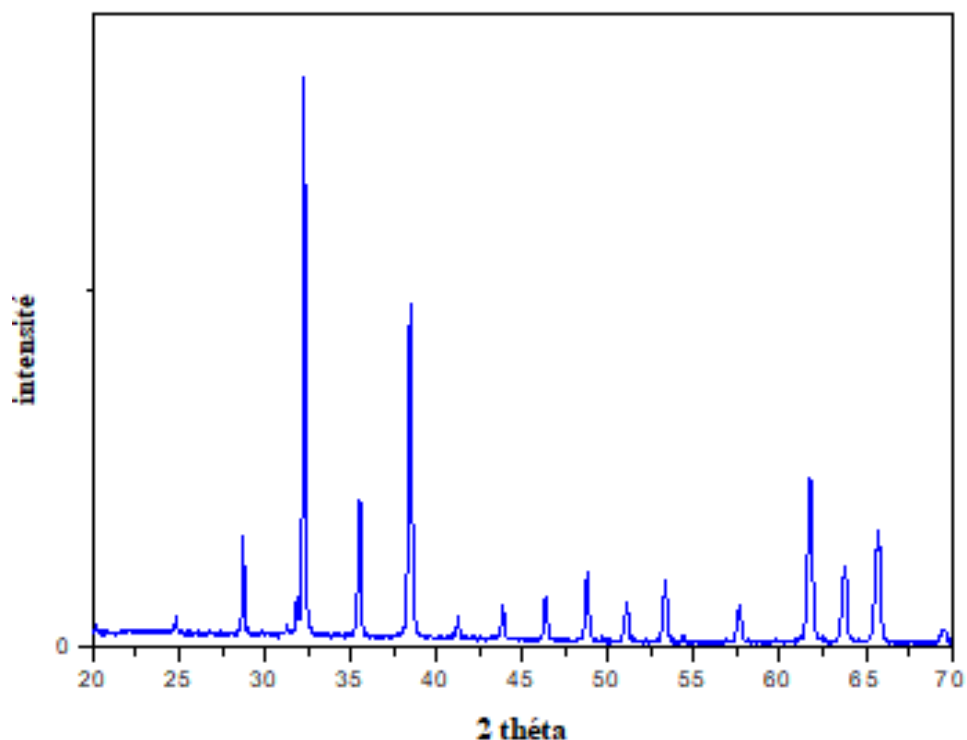
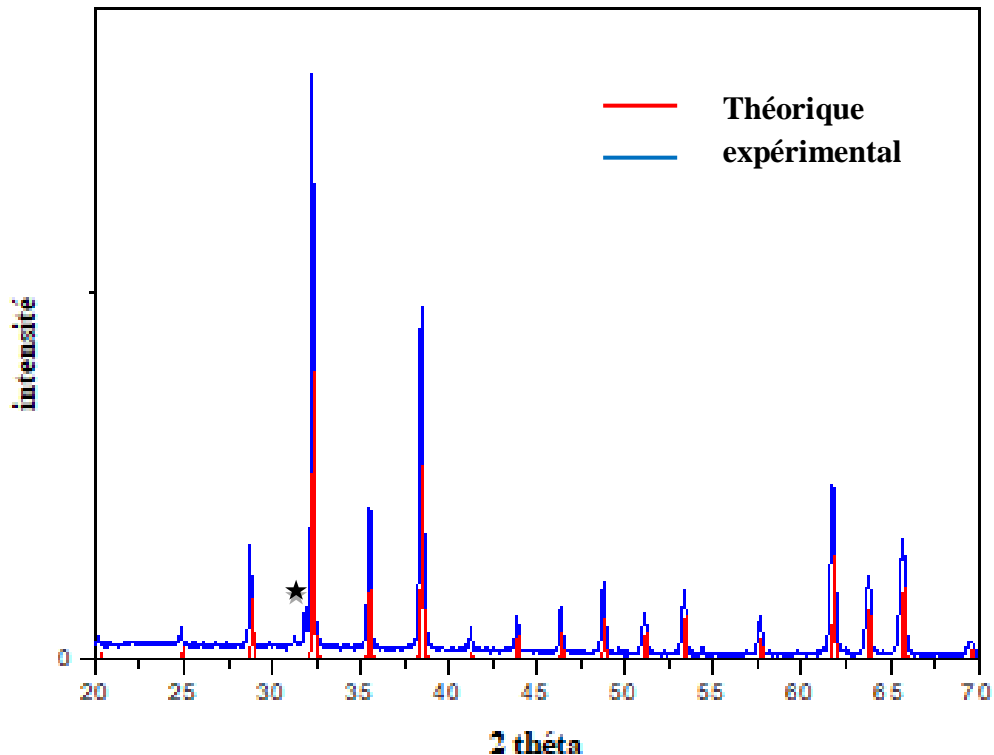


Figure IV.1 : Diffractogramme de poudre de l'échantillon 1.

Par la comparaison avec la fiche **DRX** standard du  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  « *SILLENITE* » (ICSD n ° **39611**) de groupe d'espace **cubique I23** et paramètre de maille  $a = 10.148 \text{ \AA}$  [20], nous avons confirmé la bonne cristallinité de la phase sillénite **BGO**.

La figure **IV.2** montre l'identification de l'échantillon **1** comme étant la phase Sillénite  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ .



- La présence d'un pic parasite vers  $2 \text{ theta} = 32^\circ$  indique l'existence des traces de la phase  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  dans la poudre finale. L'apparition de cette phase dans la poudre finale due à la sursaturation des ions Bismuth dans la solution alcaline.
- La taille des nanoparticules (dans la poudre finale) a été confirmée en utilisant les calculs de la formule de *SCHERRER* [21]: **taille des nanoparticules = 129nm.**

## IV.2 Etude structurale d'une phase Sillénite :

Dans cette partie, nous nous intéressons à la description structurale d'une phase sillénite ainsi qu'à la possibilité de connaître leurs propriétés structurales nécessaires. Dans cette étude structurale, on a décrit à titre d'exemple le sillénite  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ , on présentant une description détaillée de leur structure.

### IV.2.1 Enregistrement des données cristallines :

Les données cristallographiques de composé  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  sont présentées dans le tableau IV.2 et les positions atomiques sont illustrés dans le tableau IV.3.

**Tableau IV.2 :** Donnée et paramètres cristallographiques de composé  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$

<b>Composés</b>	<b><math>\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}</math></b>
<b>Système cristallin</b>	<b><i>Cubique</i></b>
<b>Groupe d'espace</b>	<b><i>I 23 (N° 179)</i></b>
<b>Paramètre de maille élémentaire</b>	<b><i>a (Å) 10,104</i></b>

**Tableau IV.3 :** Coordonnées atomiques dans le composé  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ .

L'oxyde de silicium de bismuth $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ .			
<b>Atome</b>	<b>X</b>	<b>Y</b>	<b>Z</b>
<b>Bi1</b>	<b>0.17566</b>	<b>0.31734</b>	<b>0.01592</b>
<b>Si1</b>	<b>0.00000</b>	<b>0.00000</b>	<b>0.00000</b>
<b>O1</b>	<b>0.13450</b>	<b>0.25280</b>	<b>0.48530</b>
<b>O2</b>	<b>0.19650</b>	<b>0.19650</b>	<b>0.19650</b>
<b>O3</b>	<b>0.90600</b>	<b>0.90600</b>	<b>0.90600</b>

## IV.2.2 Description structurale :

### IV.2.2.1 Environnement des cations $\text{Si}^{4+}$ et $\text{Bi}^{3+}$ dans la structure :

Pour préciser la meilleure coordinence pour ces deux cations, le concept de « Bond valence Sum » a été utilisé.

Avec :

$$R_{\text{Si-O}} = 1.624 \text{ \AA}$$

$$R_{\text{Bi-O}} = 2.09 \text{ \AA}$$

Et d'après les calculs issus de ce concept, on utilise les différentes distances des liaisons

**Si-O** et **Bi-O** qui rapportés dans les tableaux **IV.4** et **VI.5** respectivement. Les deux tableaux rapportés aussi les différents angles entre les atomes.

**Tableau IV.4 :** Longueurs des liaisons ( $\text{\AA}$ ) et les angles ( $^\circ$ ) dans les composés  **$\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$**

(Si atome centrale).

Composé $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$			
<i>liaison</i>	( $\text{\AA}$ )	<i>Angle</i>	( $^\circ$ )
<i>Si-O<sub>3</sub>(55)</i>	<i>1,645</i>	<i>O<sub>3</sub>(58)-Si-O<sub>3</sub>(55)</i>	<i>35,26</i>
<i>Si-O<sub>3</sub>(56)</i>	<i>1,645</i>	<i>O<sub>3</sub>(58)-Si-O<sub>3</sub>(56)</i>	<i>35,26</i>
<i>Si-O<sub>3</sub>(58)</i>	<i>1,645</i>	<i>O<sub>3</sub>(56)-Si-O<sub>3</sub>(59)</i>	<i>35,26</i>
<i>Si-O<sub>3</sub>(59)</i>	<i>1,645</i>	<i>O<sub>3</sub>(59)-Si-O<sub>3</sub>(55)</i>	<i>35,26</i>

**Tableau IV.5 :** Longueurs des liaisons (Å) et les angles (°) dans les composés **Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub>**

(Bi atome centrale)

Composé Bi <sub>12</sub> Si O <sub>20</sub>			
<i>liaison</i>	(Å)	<i>Angle</i>	(°)
<i>Bi –O<sub>1</sub>(51)</i>	<i>2,068</i>	<i>O<sub>1</sub>(49)-Bi-O<sub>3</sub>(55)</i>	<i>30,23</i>
<i>Bi –O<sub>2</sub>(80)</i>	<i>2,205</i>	<i>O<sub>3</sub>(55)-Bi-O<sub>1</sub>(51)</i>	<i>39,42</i>
<i>Bi –O<sub>1</sub>(83)</i>	<i>2,219</i>	<i>O<sub>2</sub>(80)-Bi-O<sub>1</sub>(83)</i>	<i>46,81</i>
<i>Bi –O<sub>1</sub>(49)</i>	<i>2,626</i>	<i>O<sub>1</sub>(51)-Bi-O<sub>2</sub>(80)</i>	<i>51,59</i>
<i>Bi –O<sub>3</sub>(55)</i>	<i>2,647</i>	<i>O<sub>1</sub>(83)-Bi-O<sub>1</sub>(49)</i>	<i>63,02</i>

- Les résultats des calculs qui décrit bien la meilleure coordinence des cations **Si<sup>4+</sup>** et **Bi<sup>3+</sup>** dans la structure de composé **Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub>** montré dans le tableau **IV.6**.

**Tableau IV.6 :** Résultats de calcul de la valence du **Si<sup>4+</sup>** et **Bi<sup>3+</sup>** dans la structure de composé **Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub>**

Composé Bi <sub>12</sub> Si O <sub>20</sub>		
Indice de Coordinence	<i>Si<sup>4+</sup> cation central</i>	<i>Bi<sup>3+</sup> cation central</i>
		<i>R<sub>Si-O</sub>=1,624 Å ; b=0,37 Å</i>
	<i>Si : IC= 4      V<sub>Si</sub>=3,76 Å</i>	<i>Si : IC= 5      V<sub>Bi</sub>= 2,95 Å</i>
	<i>Si : IC = 8      V<sub>Si</sub>=3,79 Å</i>	<i>Si : IC = 8      V<sub>Bi</sub>= 3,108 Å</i>

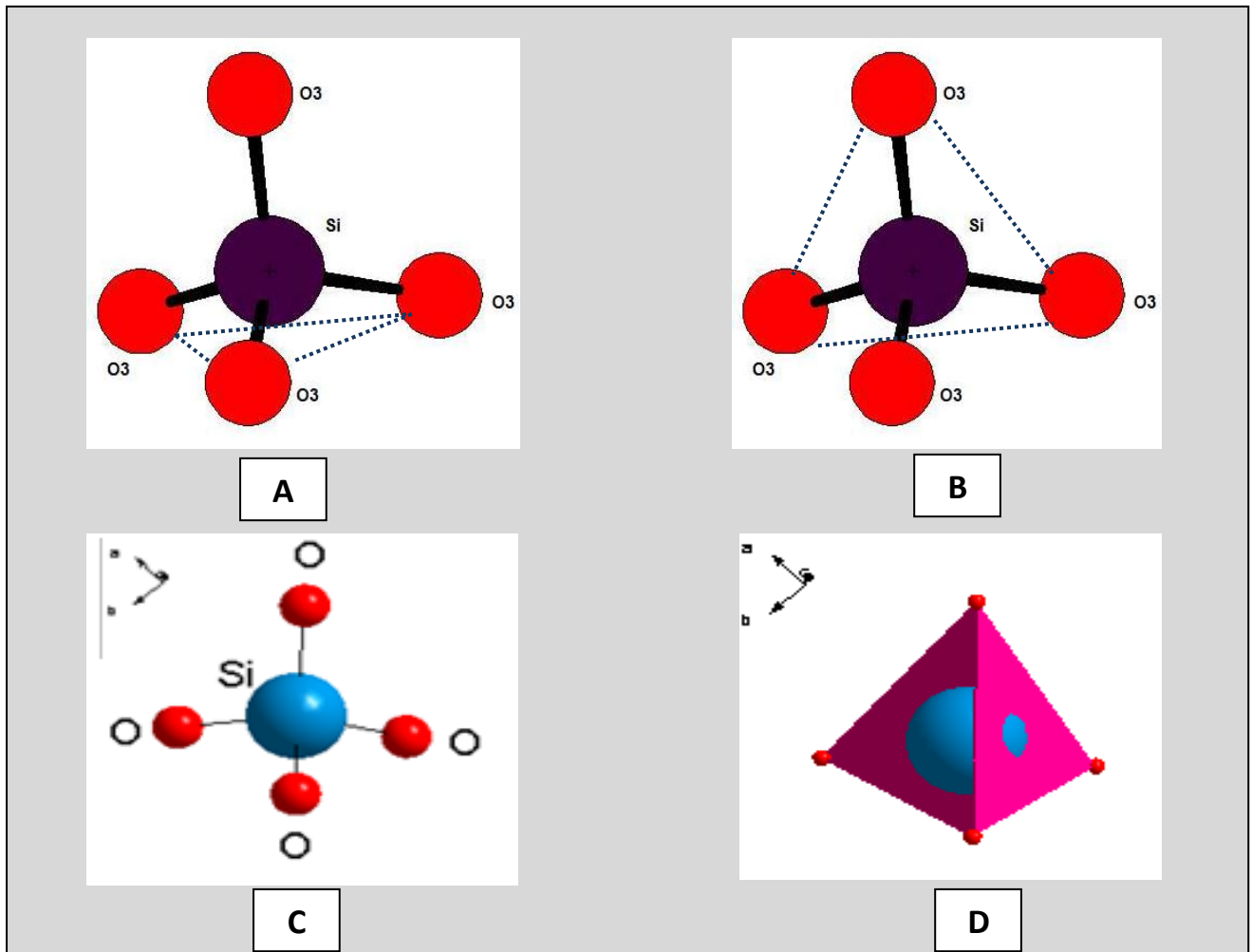
Vu aux résultats, la valeur de la valence du cation **Si<sup>4+</sup>** de silicium la plus proche de **4** est obtenue pour la coordinence **8** ( $V_{Si}=3,79\text{Å}$ ) alors que la coordinence **4** a une valeur  $V_{Si}=3,76\text{Å}$ . Par ailleurs, la **5<sup>ème</sup>**, la **6<sup>ème</sup>**, la **7<sup>ème</sup>** et la **8<sup>ème</sup>** liaison ont des distances égaux égalent à **3,469Å >>> 1,645 Å**, il est donc raisonnable de considérer que la meilleur coordinence du cation silicium **Si<sup>4+</sup>** est **4**.

Pour le bismuth  $\text{Bi}^{+3}$ , bien que la valeur de la valence la plus proche de 3 est obtenue pour

la coordination  $\text{IC} = 5 (V_{\text{Bi}} = 2,95 \text{ \AA})$ , par contre lorsque la coordination est 8 ( $V_{\text{Bi}} = 3,108 \text{ \AA}$ ) les distances de la 6<sup>ème</sup>, la 7<sup>ème</sup> et la 8<sup>ème</sup> liaison 3,06 Å, 3,15 Å et 3,47 Å respectivement sont lointains. Par conséquent la meilleure coordination de  $\text{Bi}^{+3}$  est 5 où la distance maximale de la liaison **Bi-O** ne dépasse pas 2,95 Å.

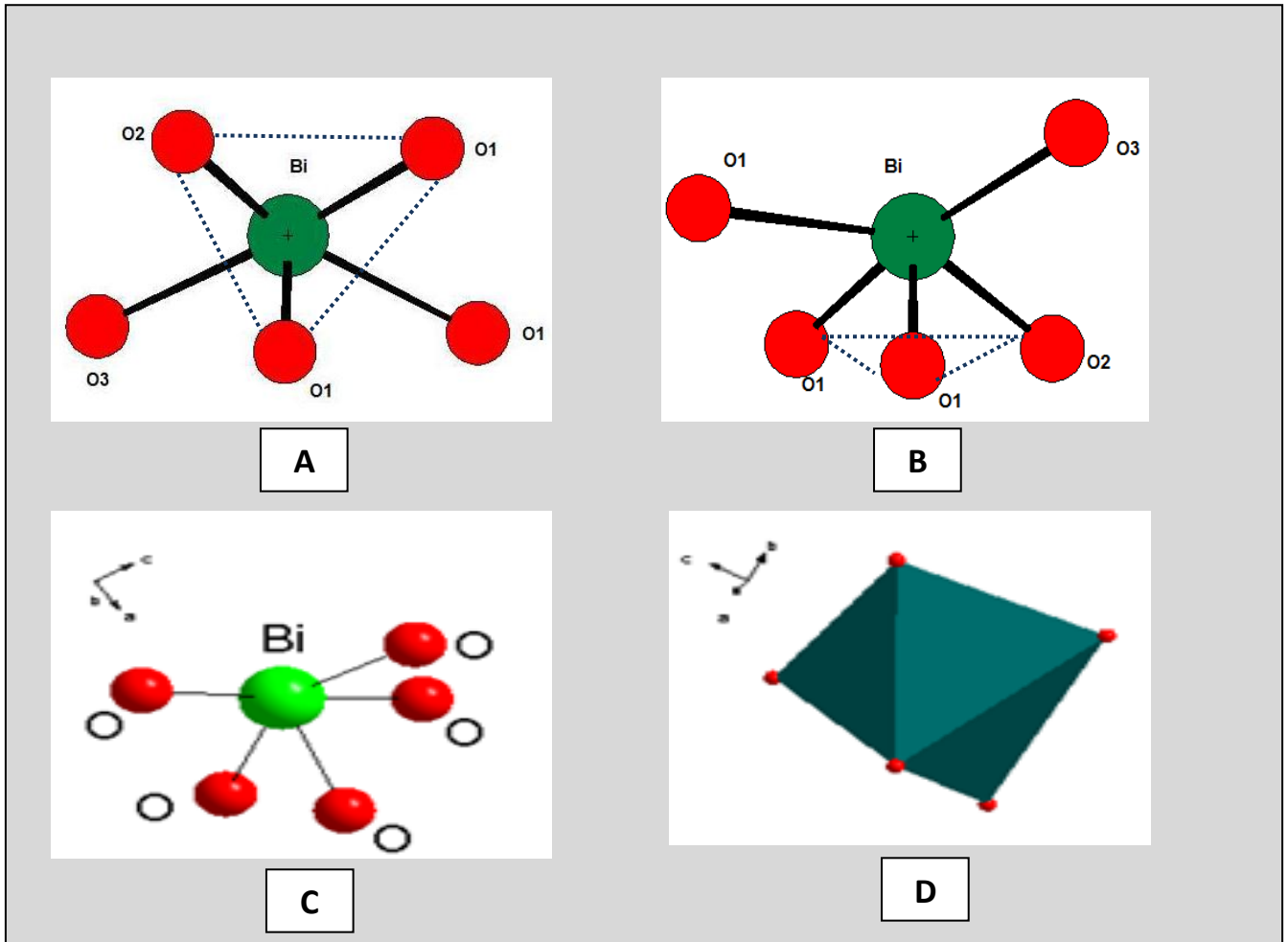
#### IV. 2.2.2 La géométrie des polyèdres $\text{SiO}_4$ et $\text{BiO}_5$ :

Pour décrire la forme géométrique de groupement ( $\text{SiO}_4$ ) il faut étudier l'existence des plans entre les différents atomes d'oxygène qui coordonnent l'atome centrale de silicium. Cette géométrie présente une forme tétraédrique avec un plan trigonale composé des oxygènes:  $\text{O}_3(56), \text{O}_3(59), \text{O}_3(55)$ , et un atome  $\text{O}_3(58)$  occupé le sommet comme l'indique la figure IV.3.



**Figure IV.3** : sphère de coordination de  $\text{SiO}_4$  : **A** : la forme tétraédrique par GRETEP, **B** : avec le plan trigonale, **C** : la forme  $\text{SiO}_4$  par DIAMOND, **D** : polyèdre  $\text{SiO}_4$ .

Pour Le groupement ( $\text{BiO}_5$ ), un plan trigonale présente dans la géométrie qui compose des oxygènes :  $\text{O}_1(49)$ ,  $\text{O}_1(83)$ ,  $\text{O}_3(55)$  et deux capées occupés par les deux oxygènes qui reseter. Donc la meilleure géométrie qui décrit bien ce polyèdre ( $\text{BiO}_5$ ), présente une forme bipyramide trigonale déformée comme le montre la figure IV.4.



**Figure IV.4 :** sphère de coordination  $\text{BiO}_5$  : **A** :  $\text{BiO}_5$  vue comme un bipyramide trigonale par GRETEP, **B** : plan trigonale déformé, **C** : la forme par DIAMOND, **D** : polyèdre  $\text{BiO}_5$ .

### IV.2.2.3 description de la maille :

La maille cristalline de la structure de notre composé présentée dans la figure IV.5 selon différents plans. Cette maille de type cubique centré comme l'indique la figure, les cations  $\text{Si}^{4+}$  occupé les sommets de la maille ainsi que le centre et les cations  $\text{Bi}^{3+}$  occupé les sites

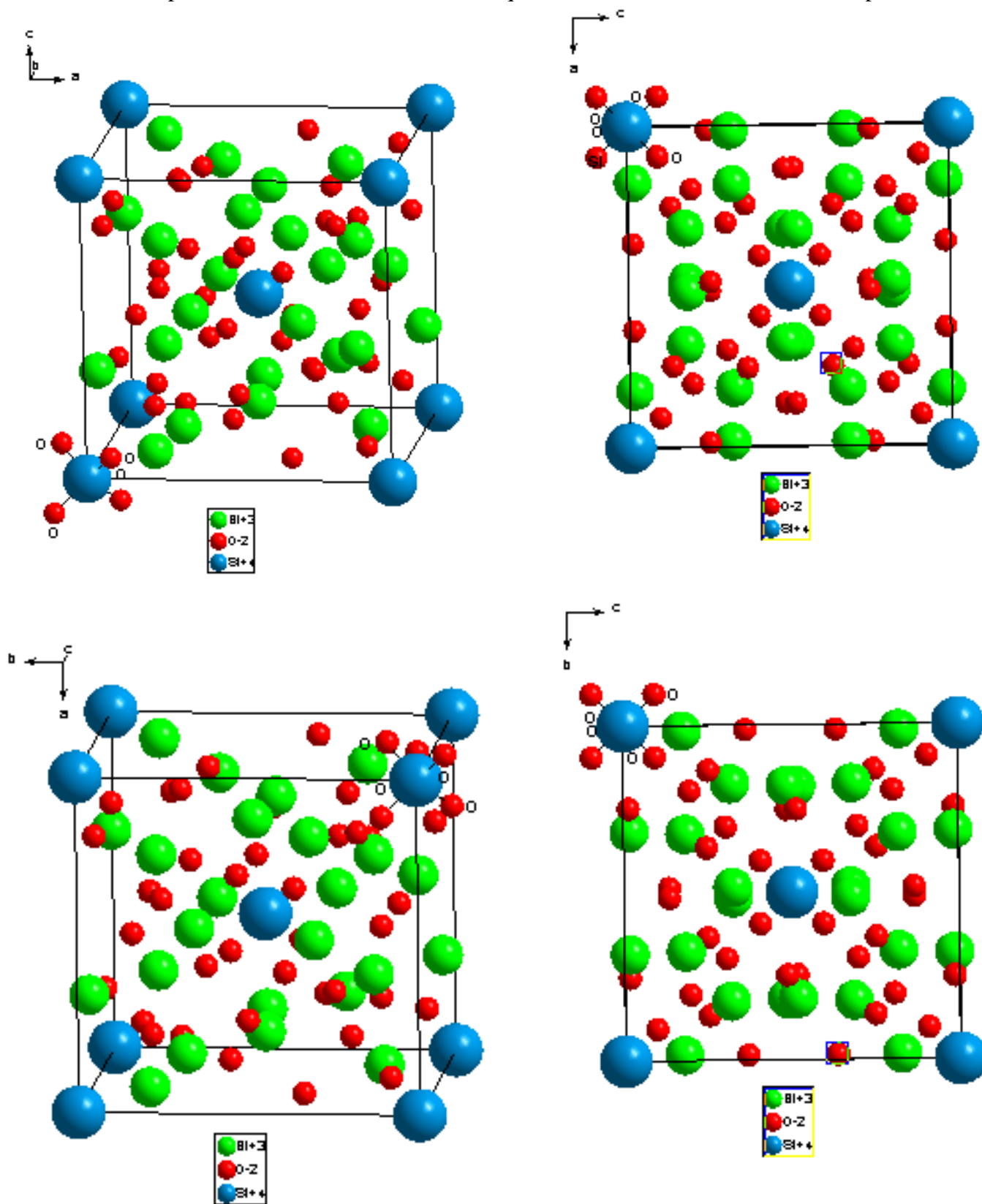


Figure IV.5 : La maille cristalline de  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  selon différents plans.

#### IV.2.2.4 Structure cristalline du $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ :

Comme décrit dans les figures IV.6, IV.7, IV.8, IV.9 et IV.10, l'étude structurale de ce composé  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  révèle une structure tridimensionnelle dans laquelle les polyèdres de  $\text{BiO}_5$  sont connectés entre eux par les tétraèdres  $\text{SiO}_4$ .

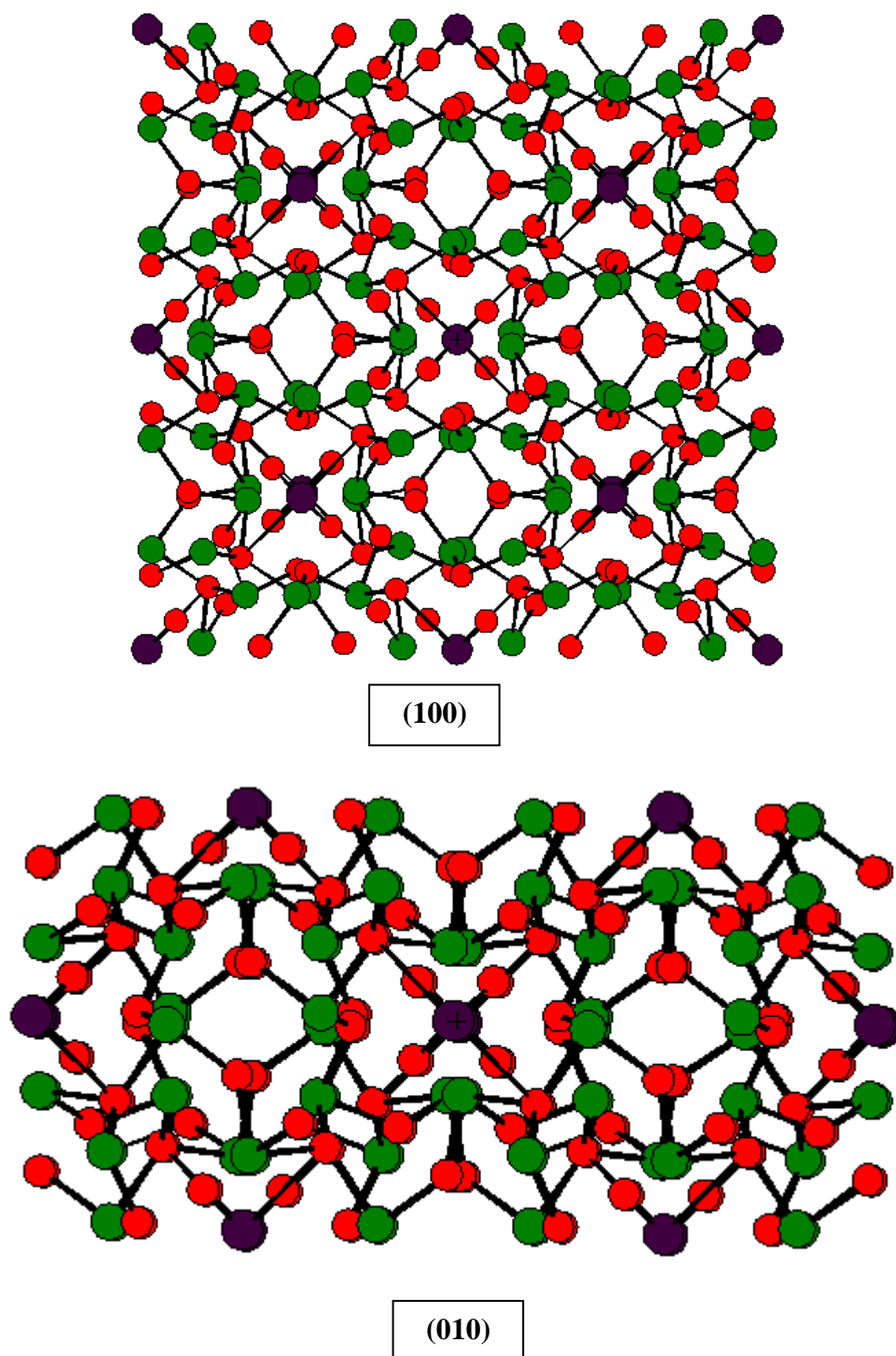
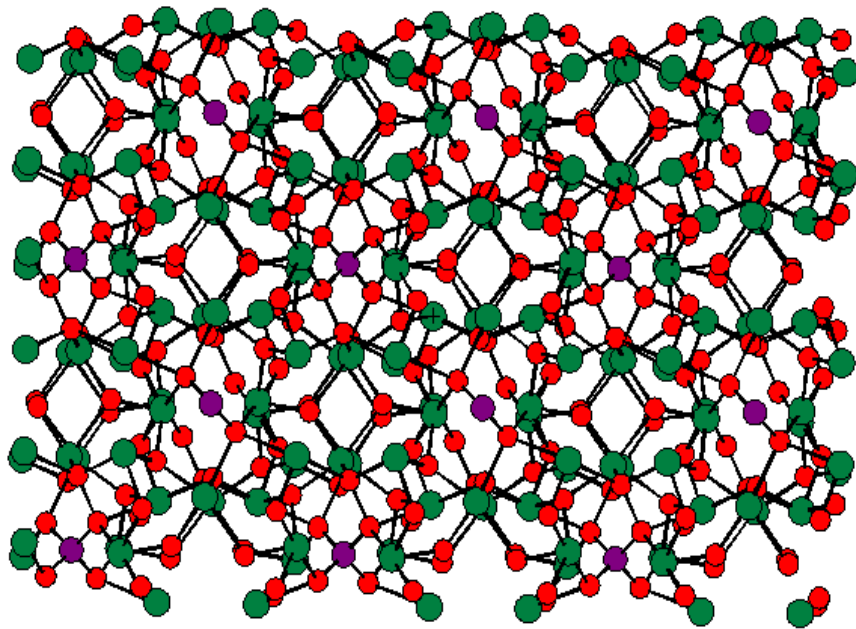
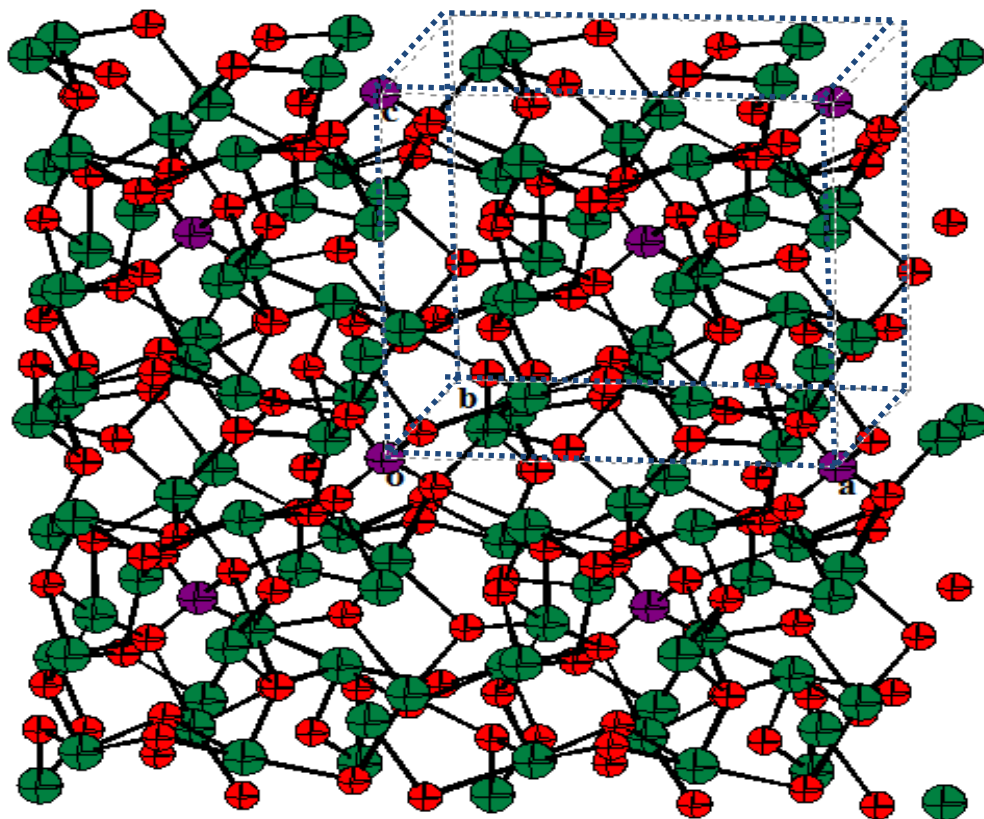


Figure IV.6 : le réseau cristallin dans la structure de  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  selon (100) et (010).



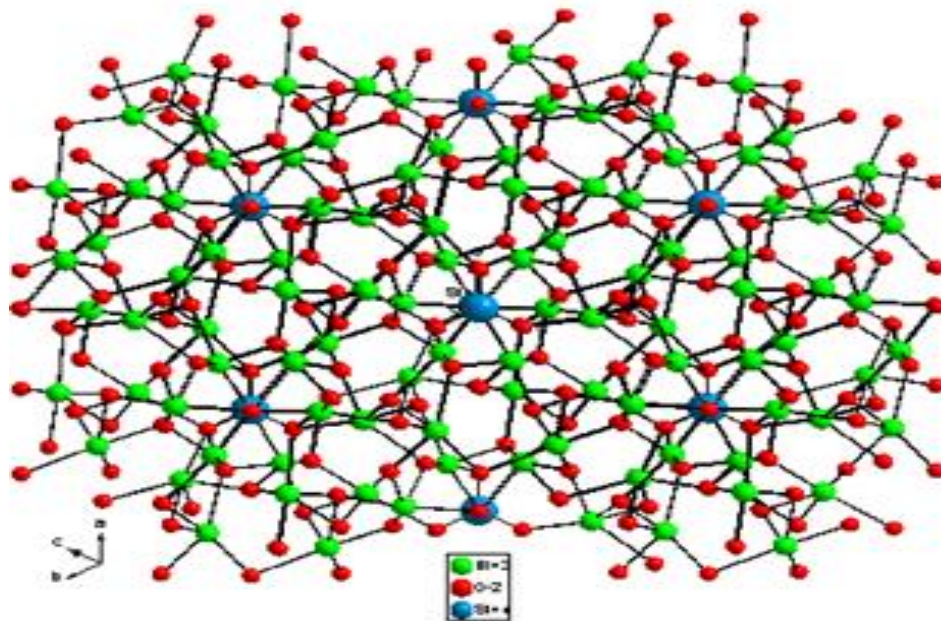
(001)



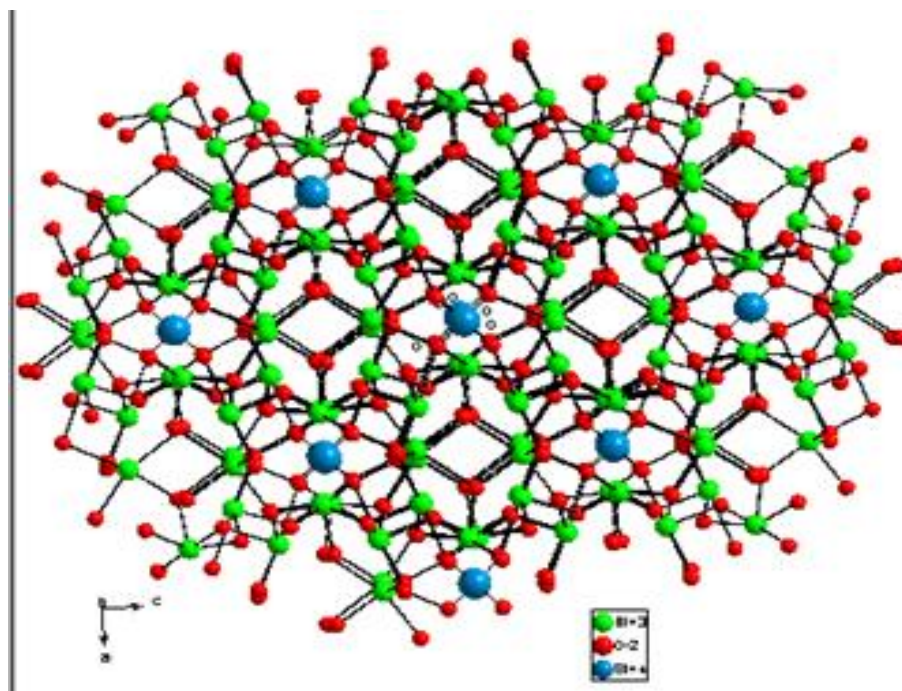
(010)

Figure IV.7 : le réseau cristallin dans la structure de  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  selon (001) et (010) avec la maille.

Les polyèdres de coordination des atomes bismuth forment des interactions aux différents axes. Les figures suivantes présentent le réseau cristallin de notre composé selon les différents axes dessinés par DIAMOND.

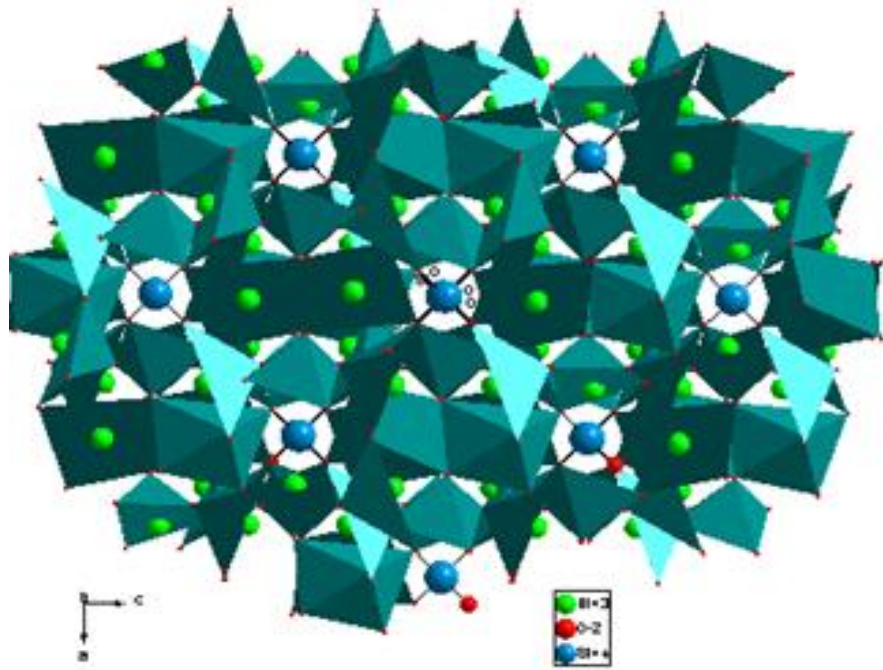


(111)

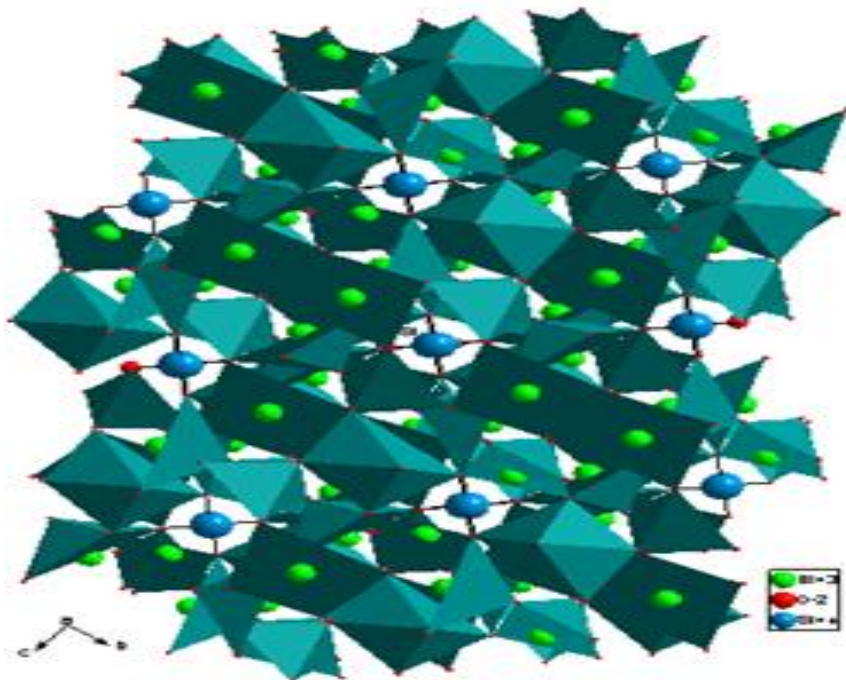


(101)

Figure IV.8 : le réseau cristallin dans la structure de  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  selon (111) et (101).



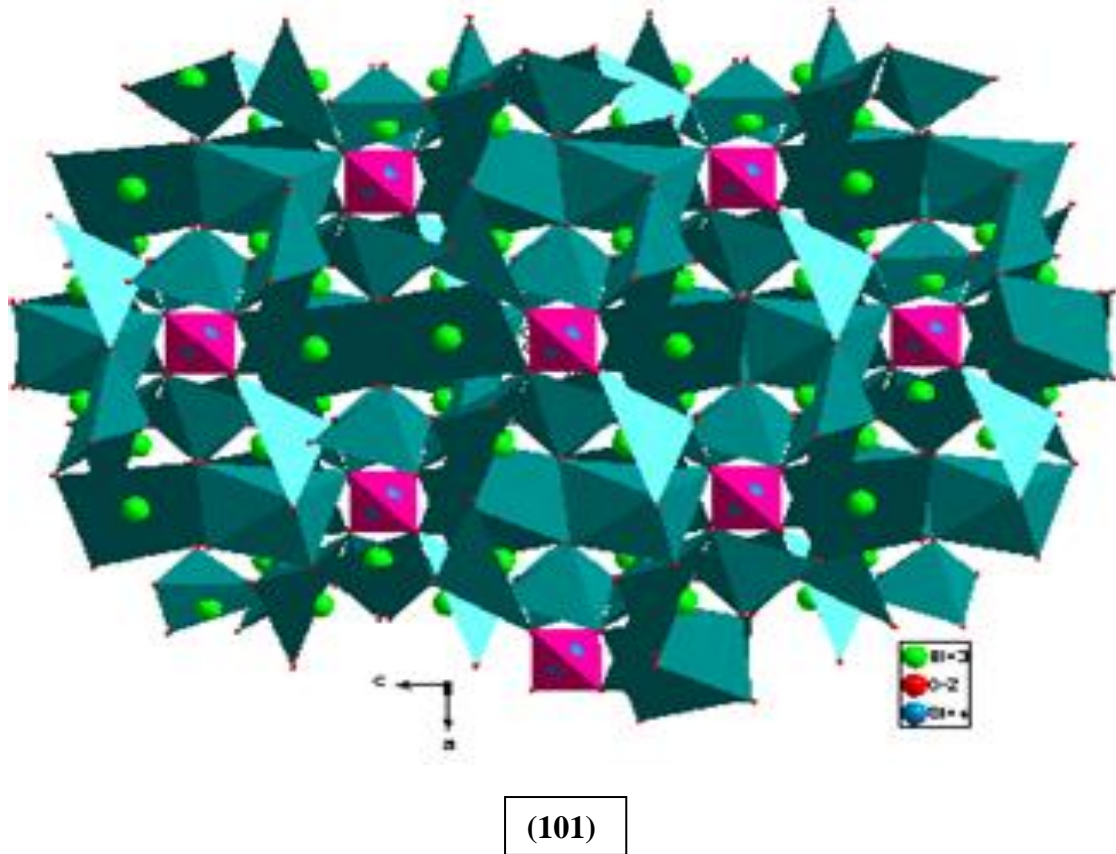
(101)



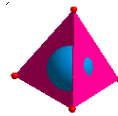
(011)

Figure IV.9 : le réseau cristallin dans la structure de  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  selon (101) et (011).

- Les contacts entre les polyèdres de  $\text{BiO}_5$  et  $\text{SiO}_4$  présentent dans la figure suivante :



Polyèdre  $\text{BiO}_5$



Polyèdre  $\text{SiO}_4$

**Figure IV.10** : réseau de la structure de  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  en projection sur les plans (101) ; dessiné avec les polyèdres par **DIAMOND**.

- Finalement cette description est détaillée de façon à comprendre bien, les propriétés structurales de la phase sillénite et confirmer la stabilité de cette structure.

# CONCLUSION GÉNÉRALE

## V. Conclusion générale :

Les matériaux piézoélectriques sont présents tout autour de nous et font partie intégrante de nos vies, même s'ils demeurent, au premier abord, invisible. Dans nos voitures, la consommation de carburant est optimisée par des injecteurs piézoélectriques et la sécurité est renforcée grâce à des airbags contrôlés par des accéléromètres. Nous utilisons, stockons et transportons nos données numériques grâce à des mémoires ferroélectriques non volatiles présentés dans nos disques durs (SSD) et nos clés USB (mémoire flash de type EEPROM). Nous communiquons à l'aide de « smart phones » équipés d'écrans tactiles et utilisant des filtres hyperfréquences (permettant le transfert de données aux antennes relais) faisant, eux aussi, appel aux matériaux ferro- et piézoélectriques.

A travers toutes ces applications sont apparues des contraintes technologiques et économiques qui ont poussé les constructeurs à miniaturiser de plus en plus leurs dispositifs. C'est ainsi que se sont développées les recherches sur les matériaux ferro- et piézoélectriques intégrés de taille de plus en plus réduite, notamment sous forme de films minces ou nanoparticules.

Actuellement, les *Sillénites* à base de Silicium et Germanium tels que  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (BSO),  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (BGO), constituent la meilleure famille de matériaux à propriétés piézoélectriques et optique non linéaire.

C'est pour cette raison, dans notre travail nous avons consisté à faire une étude approfondie sur ces matériaux à l'échelle nanométrique de manière à synthétiser, caractériser et étudier les nanostructures des composés désirés :

- La synthèse des nanoparticules *sillénites* **BSO** et **BGO** a été faite par la méthode solvo-thermale.
- Nous avons essayé de synthétiser de solution solide *Sillénites* nanométrique à base de Germanium et Silicium  $\text{Bi}_{12}\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{20}$  par la même méthode.
- La cristallinité de la phase BGO a été vérifiée par la diffraction des rayons X.
- La taille des nanoparticules BGO synthétisés a été confirmée par les calculs de la formule de *SCHERRER* (129nm).
- La structure de la phase  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  a été décrite de façon détaillée par les logiciels GRETEP et DIAMOND afin de comprendre bien la structure du Sillénite. Cette structure tridimensionnelle de maille cubique centrée.

Nous préférons de proposer les recommandations suivantes :

- Compléter les caractérisations par DRX.

- Suivre la synthèse de la solution solide.
- Refaire la synthèse sous autres conditions.

# RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

## VI. Références bibliographiques :

- [1] Van Son NGUYEN, Elaboration de films nanocomposite hybrides P(VDF-TrFE), nanocristaux, et intégration dans des dispositifs microstructurés, thèse doctorat, Université de LORRAINE, 17 septembre **2012**, 67-74.
- [2] Bauer, S. and F. Bauer, *Piezoelectric Polymers and Their Applications*, in *Piezoelectricity Evolution and Future of a Technology*, W. Heywang, K. Lubitz, and W. Wersing, Editors. **2008**, Springer Berlin Heidelberg, 157-177.
- [3] V. Chevrier ; Optimisation des propriétés photoréfractives du matériau  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ , thèse doctorat, Université Bordeaux I, 08 mars **1994**, 03-09
- [4] C. Maurel ; verres pour photo structuration, thèse doctorat, Université Bordeaux, **2009**, 29-30.
- [5] P. D. C. Sinclair, thèse doctorate ; Université de Sheffield, May **2013**, 04-10.
- [6] J. F. Scott, Applications of Modern ferroelectrics, *Science*. **2007**, 315, 954-959.
- [7] D. Staedler, T. Magouroux, R. Hadji, C. Joulaud, J. Extermann, S. Schwung, S. Passemar, C. Kasparian, G. Clarke, M. Germann, R. Le Dantec, Y. Mugnier, D. Rytz, D. Ciepiewski, C. Galez, S. Gerber-Lemaire, L. Juillerat-Jeanneret, L. Bonacina, J. Wolf, Harmonic Nano-crystals for Biolabeling : A Survey of Optical Properties and Biocompatibility, *ACS Nano*. **2012**, 6, 2542-2549.
- [8] M. J. Polking, A. P. Alivisatos, R. Ramesh, Synthesis, physics, and application of ferroelectric nano-materials, *MRS Communications*. **2015**, 1-18.
- [9] J. Duan, Y. Liu, X. Pan, Y. Zhang, J. Yu, K. Nakajim, H. Taniguchi, High photo degradation efficiency of Rhodamine B catalyzed by bismuth silicate nanoparticles, *Catalysis Communications*. **2013**, 39, 65-69.
- [10] A. Marzouki, H. Harzali, F. Saida, A. Megriche, K. Zehani, L. Bessais, Optimization of the synthesis of multiferroic bismuth ferrite  $\text{BiFeO}_3$  nanoparticles by hydrothermal method, *Journal of the Tunisian Chemical Society*. **2016**, 18, 38-42.
- [11] M. Wassim, Synthèse, caractérisations physicochimiques et structurales, propriétés et structures magnétiques de sélénates et molybdates basiques de métaux de transition, thèse doctorat, Université de Strasbourg, 09 mars **2011**, P 06-08.
- [12] J. Jacques Rousseau, Cristallographie Géométrique et Radiocristallographie, **2000**.
- [13] J.P. Eberhart, Méthodes Physiques d'Etude des Minéraux et des Matériaux Solides, Doin

Editeurs, Paris, **1976**.

[14]F. LEHRAKI, Synthèse et caractérisation par la diffraction des rayons x et étude structurale de phase tetragonale de la solution solide de zirconite-titanate de plomb, mémoire de magister, Université de Mohamed Khider. **2004**, P 08-10.

[15] Findit (base des données), WWW.NIST.com.

[16]POUDRIX (logiciel), J. Laugier, B. Bochu, LMGP Grenoble- France,**2000**.

[17]GRETEP (logiciel), J. Laugier, B. Bochu, LMGP Grenoble- France,**2003**.

[18]K. Brandenburg, **Diamond** version 21c (logiciel), Crystal and Molecular Structure Visualization, **1999**.

[19]Z. Zambonini, *j. Cryst*, **1923**, 58, 266.

[20] S. F. Radaev, V. I. Simonov, Structure of sillenites and atomic mechanism of isomorphous displacements in them, *Kristallo-grafiya*. **1992**, 37, 914-941.

[21]G.A. Martin, Détermination des tailles de particules métalliques et de leur distribution en catalyse hétérogène, *Revue. Phys. Appl*, **1981**, 16, 181-191.

## ملخص:

يهدف هذا العمل إلى تحضير مركبات لا عضوية من نوع سيلينيت ذات الأساس سليسيوم و الجرمانيوم. هذه المواد لديها خصائص كهروضغطية و ضوئية لا خطية جد مهمة. تحضير هذه المواد "السيلينيت"  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ ,  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  و المحاليل الصلبة  $\text{Bi}_{12}\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{20}$  تم باستعمال الطريقة الهيدروحرارية و ذلك تحت شروط محددة: في درجة حرارة  $180^\circ\text{C}$  مدة التفاعل ساعة و وسط تفاعلي قلوي KOH بتركيز 4 مولاري. تحليل المساحيق الناتجة تم باستعمال تقنية حيود الأشعة X(DRX) بالإضافة الى حساب أحجام المساحيق بطريقة شيرر. في النهاية، دراسة بنية المركب  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  تمت باستخدام برامج مختلفة للرسم البلوري DIAMOND; GRETEP ;

**الكلمات المفتاحية:** سيلينيت، الأشعة X، دراسة بنيوية، التحضير الهيدروحراري.

## Résumé :

Ce travail de mémoire s'inscrit essentiellement sur la synthèse des composés de type Sillénite à base de Silicium et Germanium. Ces matériaux portent des propriétés piézoélectriques et optiques non-linaire très remarquables. La synthèse de ces matériaux « Sillénite »  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ ,  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  et la solution solide  $\text{Bi}_{12}\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{20}$  a été faite par la méthode solvo-thermale selon des conditions très précises : à température de  $180^\circ\text{C}$ , 1 heure de temps de réaction et dans un milieu alcalin KOH de concentration 4M. La caractérisation de poudres finales a été faite par la diffraction des rayons X (DRX) ainsi que le calcul des tailles des particules par l'utilisation de la formule de SCHERRER. A la fin, la description structurale de la phase  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  a été détaillée par l'utilisation de deux logiciels GRETEP et DIAMOND.

**Mots clés:** Sillénite, RX, étude structurale, la synthèse solvo-thermale.

## Abstract :

This work of memory is essentially based on the synthesis of Sillénite type compounds based on silicon and germanium. These materials have very remarkable non-linear piezoelectric and optical properties. The synthesis of these materials "Sillénite"  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ ,  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  and the solid solution  $\text{Bi}_{12}\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{20}$  was made by the solvo-thermal method according to very precise conditions: at a temperature of  $180^\circ\text{C}$ , 1 hour of reaction time and in a medium KOH alkaline of concentration 4M. Characterization of final powder was done by X-ray diffraction (XRD) as well as the particle size calculation with using the SCHERRER formula. In the end, the structural description of the  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  phase was detailed using two software GRETEP and DIAMOND.

**Key words:** Sillénite, RX, structural study, solvo-thermal synthesis.