

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
قسم علوم المادة
DEPARTEMENT DE SCIENCES DE LA MATIERE



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Chimie

Option : Chimie inorganique

Par :

M^{elle} KECIBA Amina

M^{elle} KOUIDRI Dalal

THÈME

Synthèse et caractérisation d'un oxyde nanométrique $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

M^{me}HEBBOUL Zoulikha

Mr TAOUTI Mohamed Benabdallah

Mr SEBIANE Sofiane

M^{elle}MOUATTAH Dalila

Maitre de conférences A

Maitre de conférences A

Maitre-assistant A

Maitre-assistant A

Présidente

Examinateur

Examinateur

Rapporteur

Année universitaire : 2018- 2019

Remerciements

Nous remercions ALLAH qui nous a aidé et nous a donné la patience et le courage durant ces longues années d'étude.

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 pédagogique et Laboratoire Physico-Chimie des Matériaux "LPCM" à l'université de Laghouat et Laboratoire de Science et Génie des Matériaux à l'université de Bab Ezzouar.

On tient tout d'abord à remercier notre directrice de mémoire Melle **MOUTTAH 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 mémoire, ainsi que Monsieur **TAOUTI Mohamed Ben Abdallah** Maître de conférences A et chef de département de génie de procédés à l'université Amar Telidji de Laghouat et Monsieur **SEBIANE Sofiane** Maître -assistant A à l'université Amar Telidji de Laghouat qui ont accepté de juger ce travail.

Nous exprimons notre haute gratitude à Madame **KHENFER Khadidja**

Maître de Conférences à l'USTHB pour les analyses par DRX

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 années d'études en licence et Master.

Sans oublier tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

Liste des abréviations

AFM	Microscope à Force Atomique (Atomic Force Microscopy)
BGO	Le sillénite à base de Germanium Bi₁₂GeO₂₀
BSO	Le sillénite à base de silicium Bi₁₂SiO₂₀
BTO	Le sillénite à base de titane Bi₁₂TiO₂₀
DRX	Diffraction des Rayons X
<i>d_{hkl}</i>	Distances inter réticulaires
FTIR	Infrarouge à Transformée de Fourier (Fourier Transforme Infrared)
FWHM	Largeurs à Mi-Hauteur (Full Width at Half Maximum)
ICSD	Base de données des structures inorganique cristallin (Inorganic Crystal Structure Database)
MEB	Microscope Electronique à Balayage (Electronique Scanning Microscope (SEM))
MET	Microscopie Electronique en Transmission (Transmission Electron Microscopy)

Liste des figures

La figure	Titre de figure	La page
I.1	Images de MEB « A : nanoparticules de dioxyde de Titane, B : nanotubes de carbone »	3
I.2	Les deux approches d'élaboration des nanomatériaux	4
I.3	Structure de $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$	5
II.1	Schéma en coupe du dispositif d'un autoclave	8
II.2	Photo du dispositif d'autoclave	9
II.3	Diffractomètre X'PERT-PRO (<i>laboratoire des sciences et génie des matériaux USTHB</i>)	11
II.4	Le spectromètre de poudres (<i>laboratoire des sciences et génie des matériaux USTHB</i>)	11
II.5	Nos échantillons placés sur différentes portes d'échantillons	12
II.6	Un passeur de différents portes échantillons	12
II.7	Surface nette (intensité intégrale) d'un pic	13
II.8	L'appareillage de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR (LPCM université de Laghouat)	14
II.9	Les étapes de la préparation des échantillons pour l'analyse FTIR	15
II.10	Image de la capture d'écran de la base de données FINDIT	17
II.11	Image de la capture d'écran de logiciel H-SCORE	17
III.1	L'organigramme de protocole de la synthèse de $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$	24

III.2	Diagramme de traitement thermique	25
III.3	Les différentes expériences suivant la variation de : la température et le temps d'agitation.	26
III.4	Les différentes expériences suivant la variation de : concentration de KOH, la présence de carbonate de sodium et le temps d'agitation.	27
IV.1	Diffractogrammes des poudres des échantillons S1et S2 et S3 respectivement.	30
IV.2	La comparaison de diffractogrammes des poudres des échantillons S1et S2 et S3 avec le diagramme théorique.	30
IV.3	Diffractogrammes des poudres D, E et F des échantillons S1et S4 et S8 respectivement.	30
IV.4	Diffractogrammes des poudres G, H et I des échantillons S1et S9et S10 respectivement	31
IV.5	Diffractogrammes des poudres J, K des échantillons S7 et S4 respectivement.	32
IV.6	Diffractogrammes des poudres des échantillons S4, S5 et S6 de temps de traitement 1h, 45min et 1h30min respectivement.	33
IV.7	Spectre FTIR des poudres BGO des échantillons S1, S4, S6, S7, S9 et S10	37

Liste des tableaux

Le tableau	Le titre de tableau	La page
III.1	Les produits utilisés dans la synthèse	22
III.2	Les matériels utilisés	23
III.3	Les différentes expériences suivant la variation de : la température et le temps d'agitation	26
III.4	Les différentes expériences suivant la variation de : concentration de KOH, la présence de carbonate de sodium et le temps d'agitation	27
IV.1	Différentes tailles des nanoparticules BGO synthétisées à différentes conditions (les échantillons S1, S2, S3, S4, S5).	34
IV.2	Différentes tailles des nanoparticules BGO synthétisées à différentes conditions (les échantillons S ₆ , S ₇ , S ₈ , S ₉ , S ₁₀).	35



Dédicace

Keciba Amina

Je dédie le fruit de ce modeste travail comme un geste de gratitude à :

Mes très chers parents, Mon père **keciba Bouzid** et Ma mère **Regue Fatima Zohra** qui m'ont soutenu, encouragé pour que je puisse mener à bien mes études, et qui ont attendu ce jour avec impatience.

Mes chères sœurs : **Sarah, Anfal, Amel.**

Les familles : **Keciba et Regue.**

Toutes mes amies et mes proches.

Ma binôme : **Dalal .**

Tous mes collègues de la promotion chimie fondamentale.

Les enseignants et a tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail.



Dédicace

Kouidri Dalal

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 **AICHA** et mon père **HABIB** qui me sont très chers qui ont toujours été là pour moi et qui m'ont donné un magnifique modèle de labeur.

Mes Sœurs : **Soundous, Hiba.**

Dédicace spéciale à Mon mari : **Youcef.**

Toutes les familles : **KOUIDRI** et **SILLAA.**

Ma camarade du binôme **Amina.**

Tous mes amis et mes proches.

Tous mes collègues de la promotion chimie fondamentale.

Mes professeurs.



SOMMAIRE

I.INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	2
------------------------------	---

Matériels et Méthodes

II. Matériels et méthodes	8
II. 1. Méthode de synthèse.....	8
II.2. Méthodes de caractérisation.....	9
II.2.1 Diffraction des rayons X sur poudre	9
II 2.1.a) L'appareillage	10
II 2.1. b) Identification des phases	14
II 2.2 La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR	14
II 2.2.a) Principe d'FTIR	15
II.2.2.b) Préparation des échantillons	16
II.3 Méthode d'analyse cristallographique (base de données et logiciels utilisés)	17
II.3.1. FINDIT	17
II.3.2 High-SCORE	17
II.4Méthode de calcul	18

Protocole Expérimental

III. Protocole expérimental	20
III.1 Synthèse des Sillénites $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$	20
III.1.1 Produits et matériels utilisés	20
III.1.2 Mode Opérateur	21
III.1.3 Condition de traitement thermique	23
III.2 Changement des conditions de synthèse	23

Résultats et Discussion

IV. Résultats et discussion	27
IV.1 Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre	27
IV.1.1. La caractérisation des échantillons synthétisés « en changement la température de réaction »	27
IV.1.2 La caractérisation des échantillons synthétisés « en changeant »	28
IV.1.3 La caractérisation des échantillons synthétisés « en changeant la concentration de KOH »	29
IV.1.4 La caractérisation des échantillons synthétisés « en présence de carbonate de sodium »	30
IV.1.5 La caractérisation des échantillons synthétisés « en changeant le temps de traitement »	31

IV.2 Calcule de la taille des particules « formule de <i>Scherrer</i> »	32
IV.3 Caractérisation par FTIR	34
IV.3.1 Condition de l'analyse FTIR	34
IV.3.2 Les spectres FTIR de différents échantillons	34

Conclusion Générale

V. Conclusion générale	37
-------------------------------------	-----------

Références Bibliographiques

VI. Références bibliographiques	39
--	-----------

INTRODUCTION GÉNÉRALE

I. Introduction générale :

La science des matériaux est l'étude des relations qui existent entre leur structure et leurs propriétés générales. Avant d'étudier la structure d'un matériau, ses propriétés et son comportement, il est cependant nécessaire de savoir comment élaborer. Actuellement, la demande pour l'élaboration de matériaux innovants et particulièrement à l'échelle nanométrique est croissante dans de nombreux secteurs d'activités comme la santé, l'énergie, l'électronique ou encore le cosmétique. La recherche s'oriente vers l'amélioration des propriétés des nanomatériaux, qui revêtent une importance croissante, ainsi que sur le développement de nouvelles méthodes de synthèse [1].

Les nouvelles propriétés des matériaux à l'échelle nanométrique diffèrent significativement de celles à l'échelle macroscopique et sont à l'origine du développement de ce qu'il est convenu d'appeler les « nanosciences », au croisement de la physique, de la chimie, et même de la biologie [2].

Les « nanotechnologies » en constituent la branche la plus appliquée, elles s'intéressent à la conception, la caractérisation, la production et l'application de structures et de dispositifs obtenus par un contrôle de la forme et de la taille à l'échelle nanométrique. Les particules dont la taille est comprise entre 1 et 100 nm possèdent des propriétés physico-chimiques particulières [3].

Les nanomatériaux trouvent déjà ou devraient trouver de nombreuses applications dans des domaines variés, tels que l'industrie céramique, la métallurgie (alliages à haute performance, composites céramique-métal), les matériaux magnétiques, l'électrotechnique, l'optique, la photographie, les peintures, la médecine (vecteurs de médicaments), la catalyse...[4]. Un intérêt tout particulier est porté à l'utilisation de ces nanomatériaux puisqu'il est possible de moduler leurs propriétés (physico-chimiques ou mécaniques) en interagissant sur leurs tailles. Concevoir des procédés permettant de contrôler la morphologie, la taille et la distribution de tailles des nanoparticules lors de leur élaboration est ainsi nécessaire. Ces procédés doivent également être respectueux de l'environnement tout en permettant la production à grande échelle d'une large gamme de nanomatériaux pour répondre à la demande des différents secteurs d'activités [5].

La maîtrise des méthodes de synthèse et le progrès dans les techniques de caractérisation telles que le microscope à force atomique **AFM**, le microscope électronique à balayage **MEB** (**figure (I.1)**) et la microscopie électronique à transmission **MET** ont permis l'émergence des nanomatériaux. Dans ces matériaux la proportion des atomes de surface devient non négligeable devant celle des atomes de cœur, ce qui leur confère de nouvelles propriétés chimiques, électriques, mécaniques et optiques « par exemple, l'Or est totalement inactif à l'échelle micrométrique alors

qu'il devient un excellent catalyseur de réaction chimique lorsqu'il prend des dimensions nanométriques » [6].

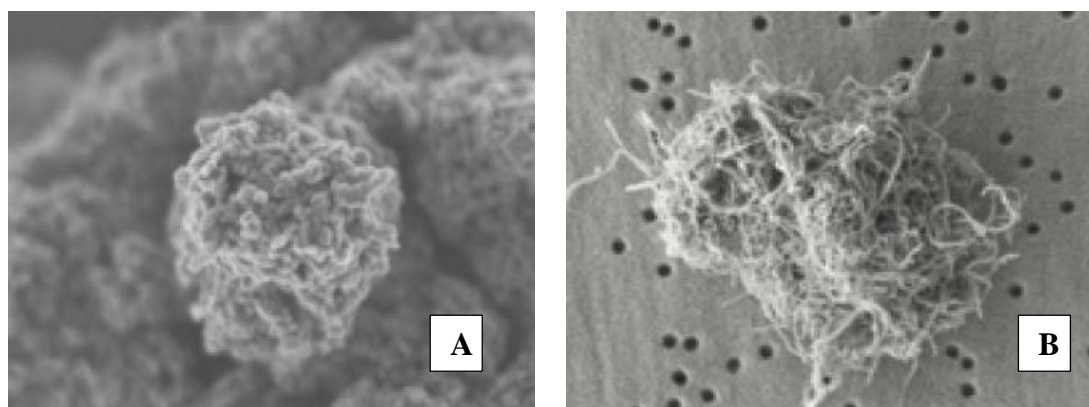


Figure I.1 : Images de MEB « **A** : nanoparticules de dioxyde de Titane, **B** : nanotubes de carbone ».

Notre travail présent dans ce mémoire de master porte essentiellement sur la synthèse et la caractérisation de quelques oxydes nanométriques « ont des propriétés différentes » comme les *Sillénites*. Leurs propriétés en optique non linéaire et en piézoélectricité, entre autres, présentent aujourd'hui une grande importance dans la recherche scientifique.

Les oxydes nanométriques de type *Sillénite* $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$, où $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti} \dots$ ($\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20} \dots$) cristallisent dans le système *cubique* avec un groupe spatial pseudo-*I23*. Ils ont un certain nombre de propriétés intéressantes, piézoélectrique, électro-optique, optique non linéaire ainsi que la photoconductivité [7]. A cause de ces spécificités, la synthèse et la caractérisation des matériaux *nanostuctures* de type *Sillénite* peut être délicate et exige le plus souvent de coupler des techniques de caractérisation variées.

D'autre part, en raison de ses propriétés, *les sillénites* sont utiles pour de nombreuses applications avancées et potentiellement prometteuses, telles que les supports d'enregistrement réversibles pour l'holographie en temps réel ou les applications de traitement d'images [8]. A titre d'exemple le sillénite à base de titane, $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (BTO) présente certains avantages pratiques en termes de $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (BSO) et $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (BGO) isomorphes, notamment une activité optique plus faible, un coefficient électro-optique plus élevé et une sensibilité accrue à la lumière rouge [9].

Par ailleurs, le sillénite $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ a l'avantage d'être un matériau « intermédiaire » entre les ferroélectriques et les semi-conducteurs en raison des valeurs de son coefficient électro-optique, de son temps de réponse ainsi que de sa durée de stockage [10].

Les nanomatériaux tels que les sillénites, peuvent être synthétisés selon deux approches différentes (**figure (I.2)**). Ils convient ainsi de différencier la méthode dite « *ascendante* » (en anglais *bottom-up*) de la méthode dite « *descendante* » (en anglais *top-down*).

La première approche « ascendante » vient des laboratoires de recherche, elle consiste à construire les nanomatériaux atome par atome, molécule par molécule ou agrégat par agrégat. L'assemblage des atomes s'effectue de façon précise, contrôlée et exceptionnelle permettant ainsi la préparation de matériaux fonctionnelle dont la structure est complètement maîtrisée [11]. Elle fait appel à des procédés d'élaborations chimiques et physiques comme : les réactions en phase vapeur (l'hydrothermale par exemple), sol-gel, micro-ondes, etc.

La deuxième approche « descendante » consiste à réduire les systèmes actuels (généralement des matériaux microstructures) en optimisant les technologies industrielles existantes. Les structures sont ainsi graduellement sous-dimensionnées ou fractionnées jusqu'à atteindre des dimensions nanométriques [11]. Elle induit principalement, l'utilisation de procédés mécaniques comme : la mécano-synthèse, forte déformation par torsion, etc.

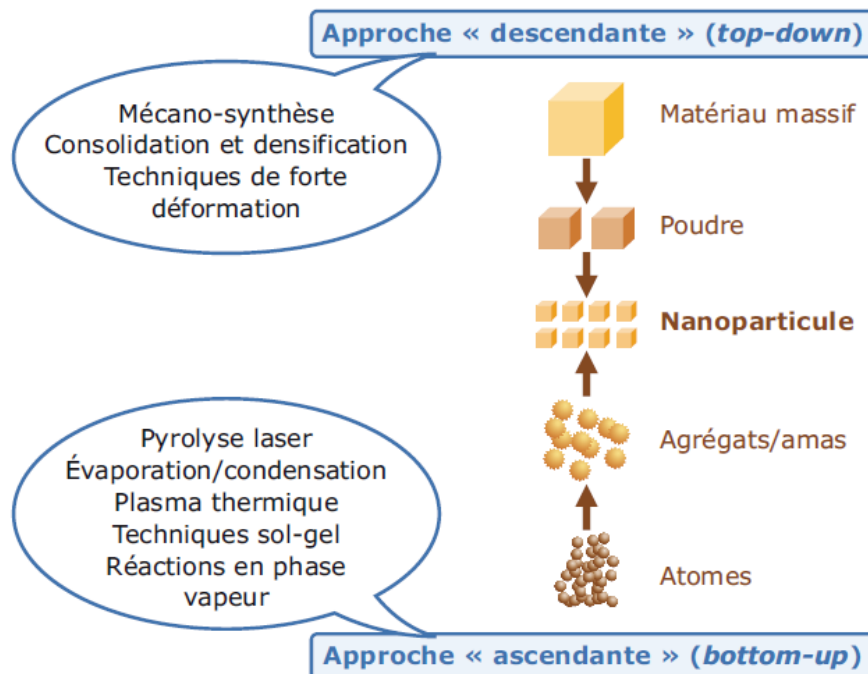


Figure I.2 : les deux approches d'élaboration des nanomatériaux.

Les composés connus sous le nom de sillénite 'représentés conventionnellement sous la formule chimique $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ ', du nom de *Sillen*, qui a découvert cette classe spéciale de matériaux en **1937** ont une structure stable, sa maille cubique contient deux types de sites différents (**figure (I.3)**):

- Des sites tétraédriques situés aux sommets et au centre du cube. Ils ont une symétrie tétraédrique. Les tétraèdres sont formés de quatre oxygènes et sont occupés par les ions M^{4+} . A titre d'exemple dans la structure de **BGO**, la longueur des liaisons **Ge-O** est de 1.758Å [12].

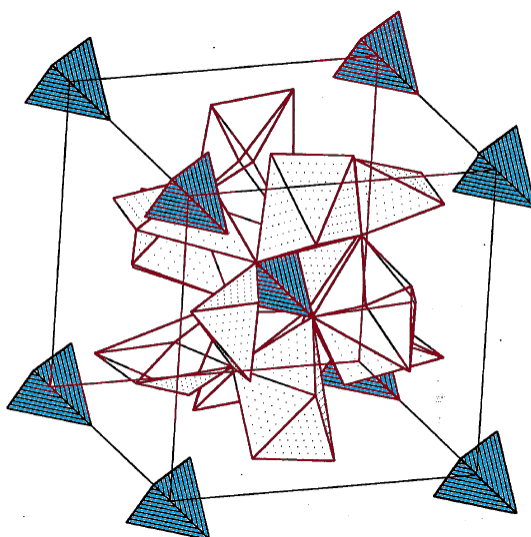


Figure I.3 : Structure de **Bi₁₂GeO₂₀**.

- Des sites pseudo-octaédriques occupés par les ions **Bi³⁺**. Le polyèdre de coordination autour des ions **Bi³⁺** est formé du doublet non engagé $6s^2$ de l'ion et de cinq atomes d'oxygène (**BiO₅**). Généralement, Les liaisons **Bi-O** ont une longueur qui varie entre 2.069 et 2.623Å [12].

Au fur et à mesure que l'objectif de notre travail est élaboré des nanoparticules de type *sillénite* comme le BGO (Bi₁₂GeO₂₀), on a besoin d'améliorer nos connaissances sur les méthodes de synthèse ainsi que les conditions favorables pour les préparer. Mais dans notre cas :

- ✎ Premièrement, nous préférons utiliser seulement la synthèse *solvo-thermale* pour préparer les nanoparticules de BGO. Actuellement, cette méthode est la plus utilisée "elle nous permet bien de contrôler la taille ainsi que la morphologie de ces nanoparticules".
- ✎ Deuxièmement, On étudié l'effet de la température de traitement, le temps d'agitation, la concentration du milieu réactionnel (KOH) et l'addition d'un minéraliseur comme le carbonate de sodium (Na₂CO₃) sur la pureté et la taille des nanoparticules synthétisés.
- ✎ La vérification de composés désirés par la caractérisation de diffraction des rayons X « DRX » et des analyses FTIR, nous permet de confirmer la pureté et de bien identifier notre phase BGO ainsi que de calculer les tailles des particules en utilisant la formule de Scherrer.

Notre mémoire donc vise notamment à faire une étude expérimentale sur la synthèse et la caractérisation de nanoparticules de type *sillénite* en choisissant le **Bi₁₂GeO₂₀** comme matériaux désirés. Sous forme d'un article, notre manuscrit est divisé en Cinq parties :

- ✍ Matériels et méthodes, mise en évidence sur les matériels utilisés et les méthodes de caractérisation.
- ✍ Protocole expérimental, faire la mise au point sur le mode opératoire ainsi que les conditions expérimentales de synthèse.
- ✍ Résultats et discussions, présentant les résultats en les discutant de manière comparative.
- ✍ Conclusion générale et perspectives.

MATÉRIELS

ET

MÉTHODES

II. Matériels et méthodes :

II .1. Méthode de synthèse :

Dans ces dernières années, Plusieurs méthodes de synthèse des nanoparticules ont été rapportées dans la littérature ‘la synthèse solvo-thermale l’une de ces méthodes’. Sous conditions très précises, nous avons utilisé cette méthode pour élaborer les nanoparticules BGO de type sillénite. La synthèse solvo-thermale est basée en principe sur une réaction chimique hétérogène en présence d’un solvant aqueux ayant lieu à une température proche ou supérieure de la température d’ébullition du solvant.

Le qualificatif « hydrothermal » fut utilisé pour la première fois par Sir Roderick Murchison (géologue anglais, 1792-1871) au milieu du 19^{ème} siècle et le terme de « bombe hydrothermale » serait apparu en 1881 lorsque M.M. Friedel et Sarasin ont utilisé les hautes pressions pour leurs expérimentations. A la suite de ces premières études, les premiers autoclaves en métal apparurent en 1882 ainsi que la première publication sur la recherche hydrothermale fut quant à elle rédigée en 1845 par K.F.E. Schafthaul [13].

Cela a pour conséquence de générer une pression généralement supérieure à une atmosphère dans un système fermé. Cette technique se révèle efficace pour la production de poudre de haute pureté, de haute cristallinité et de distribution de taille . Ces caractéristiques sont notamment influencées par le temps de réaction. Les réactifs sont introduits dans la chemise en téflon ce qui est ensuite inséré dans un corps en acier inoxydable (**Figures II.1 et II.2**). La chemise en téflon est utilisée car celui-ci est inerte et stable chimiquement ; en outre, il résiste aux hautes températures et hautes pressions. L’autoclave est fermé hermétiquement et placé dans une étuve à la température désirée.

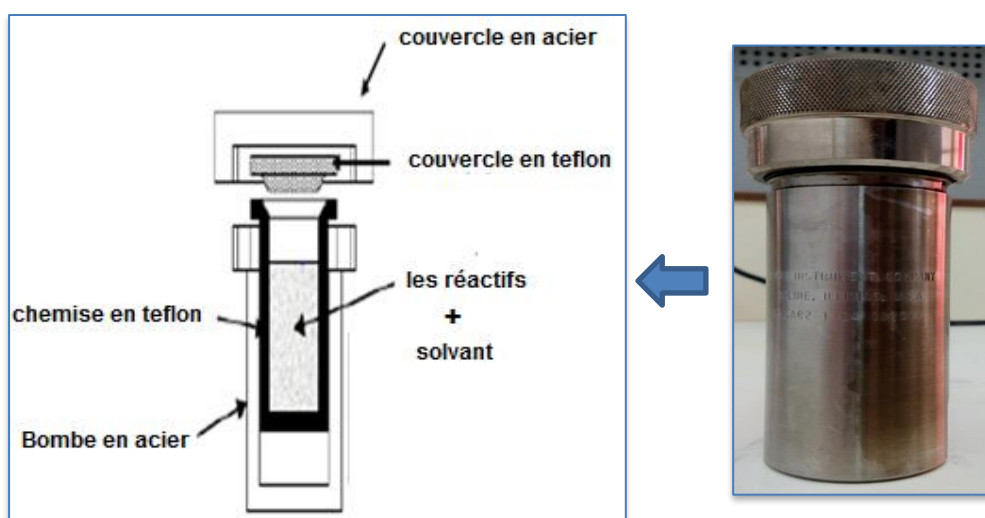


Figure II .1 : Schéma en coupe du dispositif d’un autoclave.

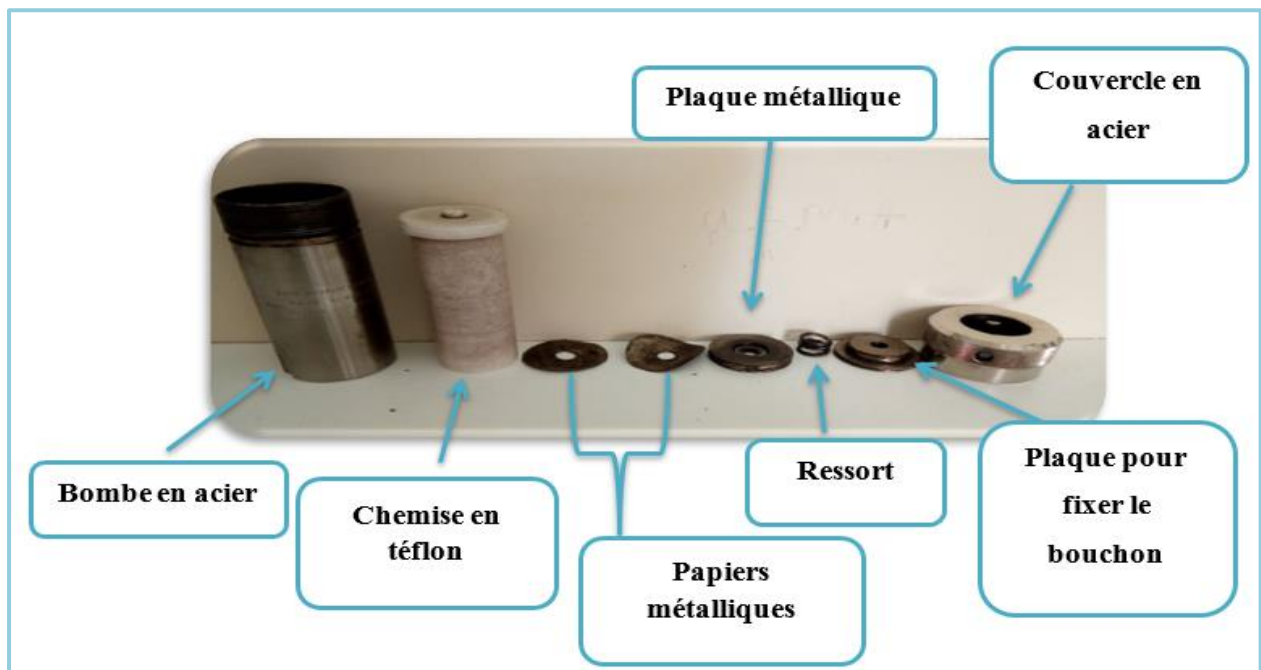


Figure II .2 : Photo du dispositif d'autoclave.

- La méthode solvo-thermale présente de nombreux avantages [13] :
 - ✗ La production de poudre de haute pureté.
 - ✗ 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.
 - ✗ Température de synthèse faible.
 - ✗ Pas d'étape de calcination.
 - ✗ Pas d'étape de broyage (pas de pollution).
 - ✗ Ces caractéristiques sont notamment influencées par le temps de réaction.

II.2 Méthodes de caractérisation :

II.2.1 La diffraction des rayons X sur poudre :

On s'intéresse dans cette section à la méthode de diffraction sur poudre pour faire la caractérisation de nos poudres. Il s'agit d'une méthode d'analyse de phases non destructive. Elle

est donc très largement utilisée dans de nombreux domaines tels que la minéralogie, la biologie, l'archéologie et la pharmacologie [14].

Cette méthode existe en plusieurs variantes qui peuvent être classées en deux familles [14]:

- Méthodes utilisant les chambres photographiques. Tel est le cas de la méthode de Debye-Scherrer.
- Méthodes utilisant le balayage du domaine angulaire avec détecteurs d'intensité. Tel est le cas de la diffractométrie sur poudres en mode Θ , 2Θ .

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 θ_{hkl} de chaque raie, on tire la distance inter réticulaire de la famille de plan (hkl) correspondante (Relation de Bragg). Le spectre de diffraction X d'un composé cristallisé a les caractéristiques suivantes [14]:

- 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).

II.2.1. a) L'appareillage :

Un diffractomètre *XPERT-PRO* (figure (II.3)) « laboratoire des sciences et génie des matériaux USTHB » muni d'un compteur à mode $\theta/2\theta$ 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 \AA et caractérisé par [15] :

- Un générateur de rayons X.
- Le spectromètre qui réalise mécaniquement les conditions de Bragg.
- L'informatique de commande.
- L'ensemble générateur + spectromètre est à l'intérieur d'un caisson de protection contre les rayons X (verres au plomb).
- Le pilotage de l'appareil s'effectue à partir d'un micro-ordinateur (PC) extérieur au caisson.

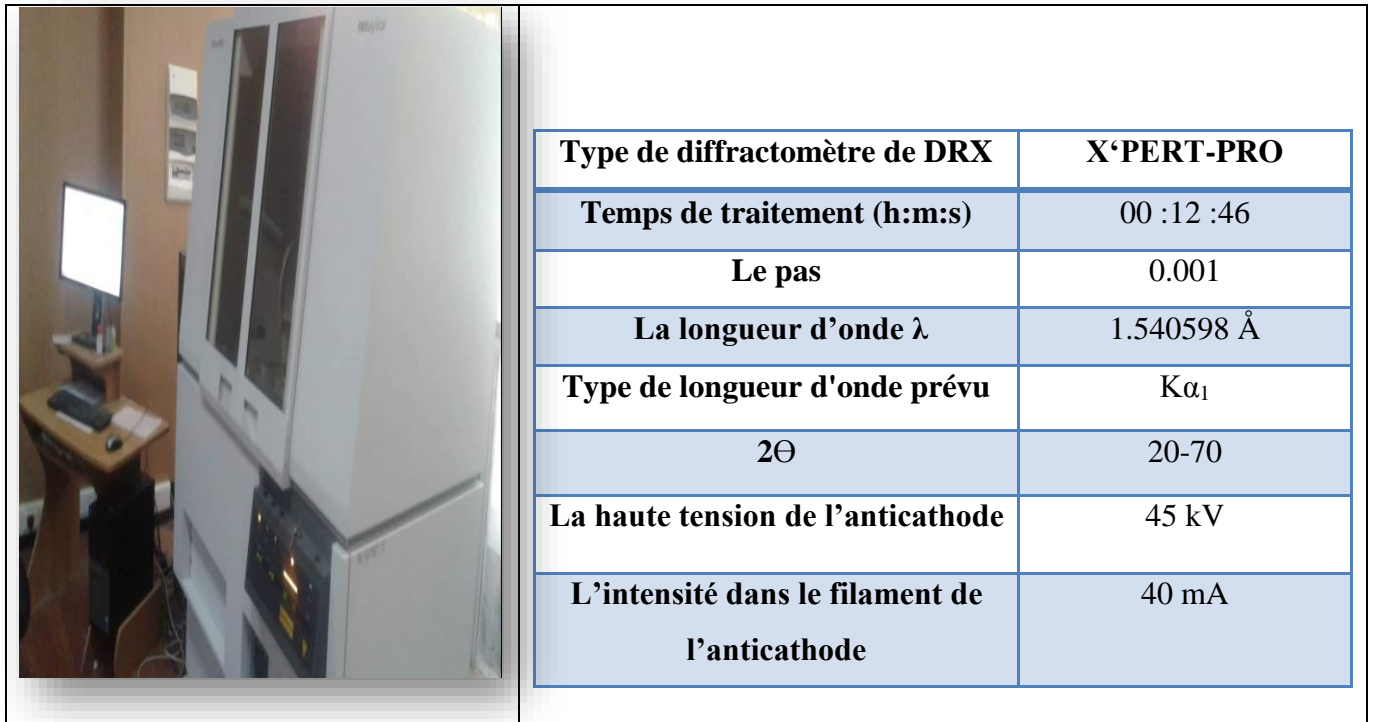


Figure II.3 : Diffractomètre X'PERT-PRO (*laboratoire des sciences et génie des matériaux USTHB*)

✚ Le spectromètre de poudres :

Le spectromètre (**figure (II.4)**) est constitué:

- L'anticathode qui délivre un faisceau de rayons X faisant un angle Θ avec le plan de l'échantillon.
- Le porte-échantillon qui tourne dans son plan en restant toujours horizontal.
- Le détecteur reçoit le faisceau diffracté par l'échantillon en faisant le même angle Θ avec le plan de l'échantillon (l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté est donc de 2Θ).



Figure II.4 : Le spectromètre de poudres (*laboratoire des sciences et génie des matériaux USTHB*).

✚ Préparation des échantillons :

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 (**figure (II.5)**). La mesure sera alors moins sensible aux orientations du matériau.

Dans notre cas, Le porte-échantillon est un passeur : on charge plusieurs échantillons, et ceux-ci sont mesurés successivement, ce qui permet de mesurer plusieurs échantillons sans avoir besoin d'intervenir pour les changer (**figure (II.6)**).

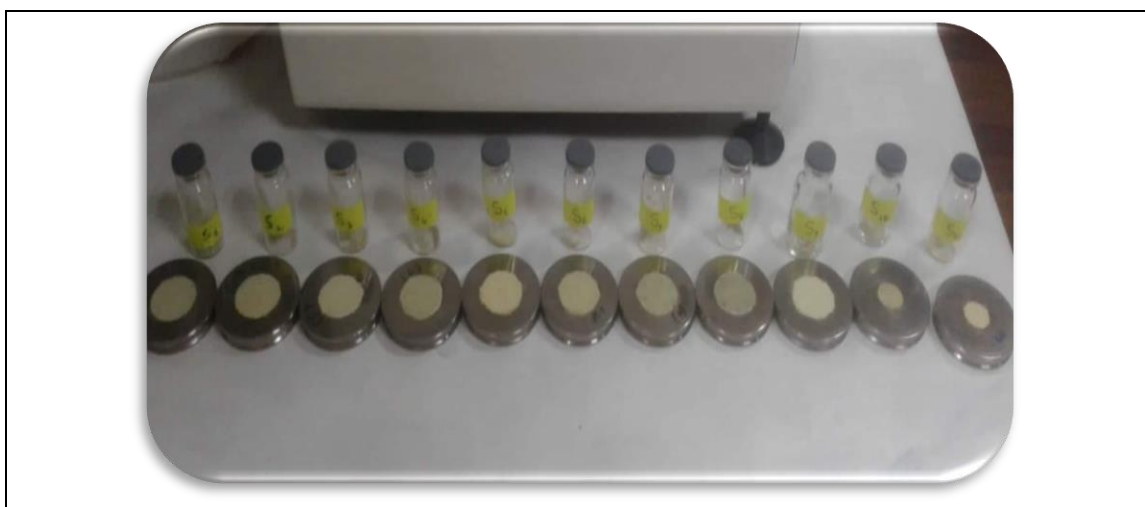


Figure II.5 : Nos échantillons placés sur différentes portes d'échantillons.



Figure II.6 : Un passeur de différents portes échantillons.

II 2.1. b) Identification des phases :

L'identification des phases par la diffraction des rayons X repose principalement sur les positions des raies dans un profil de diffraction et dans une certaine mesure sur les intensités relatives de ces raies. Les formes des raies, cependant, contiennent des informations supplémentaires et souvent précieuses. La forme en particulier la largeur de la raie est une mesure de l'amplitude des oscillations thermiques des atomes dans leurs sites du réseau régulier. La diminution de la taille des cristallites peut aussi causer l'élargissement de la raie. L'équation bien connue de *Scherrer* explique l'élargissement de la raie en termes de divergence du faisceau incident, ce qui permet de satisfaire la condition de *Bragg* pour les plans de diffraction non-adjacents. Une fois les effets instrumentaux sont exclus, la taille des cristallites est aisément calculée en fonction de la largeur de la raie (*spécifiée comme la largeur à mi-hauteur de l'intensité maximale de la raie*), sa position et la longueur d'onde des RX utilisée (**figure (II.7)**) [16].

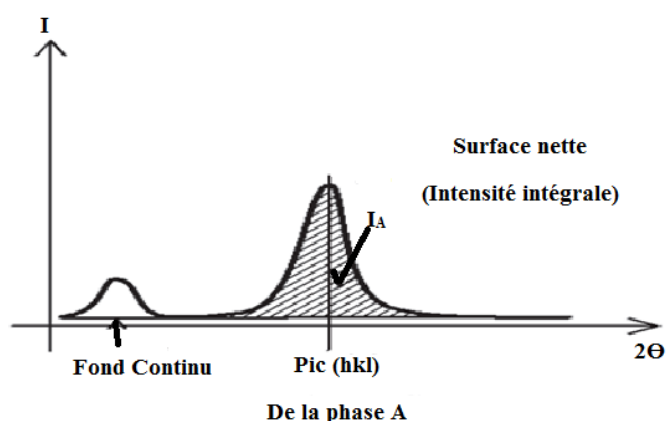


Figure II.7: Surface nette (intensité intégrale) d'un pic

II.2.2 La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ou spectroscopie *IRTF* (ou encore *FTIR* de l'anglais *Fourier Transform InfraRed spectroscopy*) est une technique utilisée pour obtenir le spectre d'absorption, d'émission et la photoconductivité ou la diffusion Raman dans l'infrarouge d'un échantillon solide, liquide ou gazeux .

Un spectromètre FTIR permet de collecter simultanément les données spectrales sur un spectre large. Ceci lui confère un avantage significatif sur les spectromètres à dispersion qui ne peuvent mesurer l'intensité que dans une gamme réduite de longueurs d'onde à un instant donné.

Le terme « *spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier* » vient du fait qu'il est nécessaire de passer par une transformation de Fourier pour convertir les données brutes en réel résultat spectral [17].

II.2.2.a) Principe de FTIR:

Le principe de la spectroscopie par transformée de Fourier est une façon moins intuitive d'obtenir la même information. Plutôt que d'illuminer l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique. Cette technique utilise un faisceau contenant une combinaison de multiples fréquences de la lumière, et on mesure l'absorption par l'échantillon. Le faisceau est ensuite modifié pour contenir une combinaison de fréquences différentes, on mesure de nouveau l'absorption par l'échantillon, et l'opération est répétée de nouveau, de multiples fois. Une fois toutes les données acquises, un ordinateur prend toutes ces données et calcule à rebours pour en déduire l'absorption à chaque longueur d'onde [17].

- Dans notre travail, les analyses FTIR de nos échantillons ont été effectuées au sein de *laboratoire physico-chimie des matériaux LPCM*. L'appareillage utilisé « de spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier FTIR » montre dans la figure suivante :



Figure II.8: L'appareillage de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR (LPCM université de Laghouat).

II.2.2.b) Préparation des échantillons :

L'analyse réalisée selon les étapes suivantes :

 <p>1</p>	 <p>2</p>	 <p>3</p>	 <p>3</p>
<p>Broyage pour homogénéiser Le mélange à l'aide d'un mortier (2/3KBr + 1/3 Echantillon)</p>	<p>Moule pour l'insertion (pastilleuse) Pour préparer la pastille</p>	<p>Compresser à pression de 60-80 atm (exercée sur le moule)</p>	<p>Formation des pastilles</p>
 <p>6</p>	 <p>4</p>		
<p>Le pilotage de l'appareil s'effectue à partir d'un micro-ordinateur</p>	<p>Fixation de la pastille sur un support</p>		
<p>(pour enregistrer le spectre)</p>	 <p>5</p> <p>Mettre le support au spectromètre</p>		

Figure II.9: Les étapes de la préparation des échantillons pour l'analyse FTIR.

II.3 Méthode d'analyse cristallographique (base de données et logiciels utilisés) :

A la suite de la caractérisation par la diffraction des rayons X, une analyse cristallographique complète notre étude dans le but de faire l'identification de notre phase BGO ainsi que la vérification de la cristallinité et de la pureté de poudres préparées.

Dans ce travail, plusieurs logiciels d'exploitation ont été utilisés dans l'analyse cristallographique, **FINDIT**, **POUDRIX**, **H-SCORE**. Donc pour bien décrire l'identification d'une phase ou la cristallinité d'un composé il faut utiliser les logiciels premièrement pour tracer les courbes de diffraction puis pour vérifier la pureté afin bien d'identifier les phases désirées ainsi que de calculer la taille des particules par la suite.

II.3.1 FINDIT :

L'**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 un tableau dans la conception et permet la recherche dans quatre catégories générales de Chimie, Crystal données, Celle qui réduit la Symétrie 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. Une entrée typique comprend entre autre, 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, composée de deux sorties par an qui doivent être renouvelés afin de poursuivre l'utilisation [18].

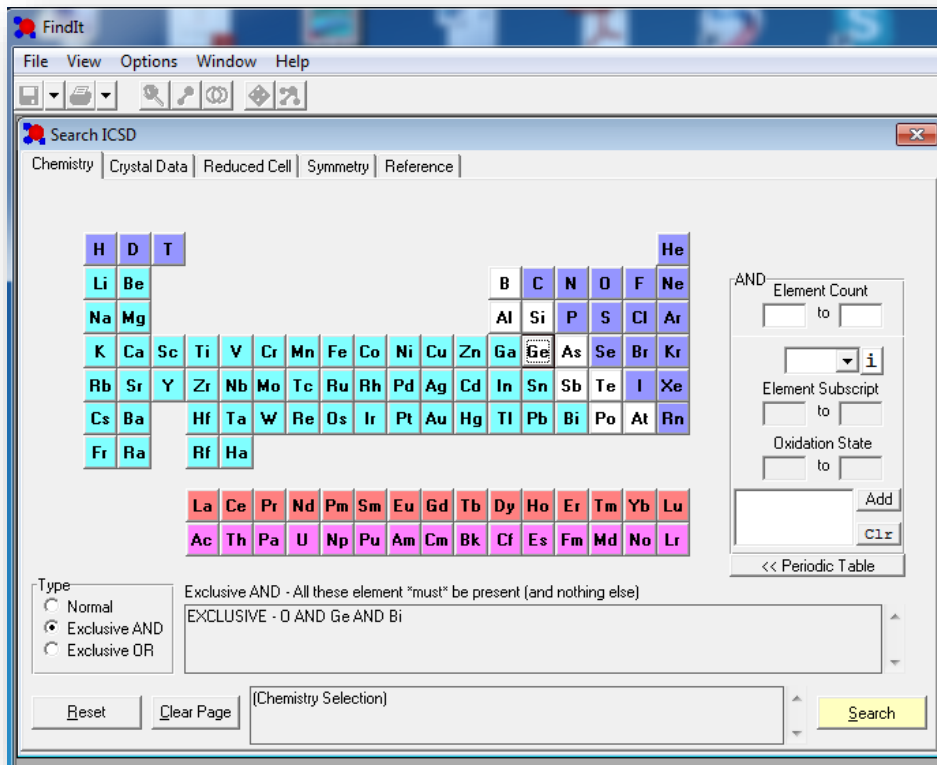


Figure II.10: Image de la capture d'écran de la base de données FINDIT.

II 3.2 High-SCORE:

HighScore avec l'option Plus est un outil complet d'analyse de poudre. Ce progiciel combine l'identification de phase, la manipulation d'une grande variété de données de diffraction, l'analyse cristallographique, l'analyse illimitée de groupes, les ajustements de profil et les ajustements de *Rietveld / structure* à partir de l'option *Plus* dans un package logiciel sous une interface utilisateur commune. Les formats de fichier de numérisation XRDML, ASCII et binaire de tous les principaux fournisseurs sont pris en charge [19].

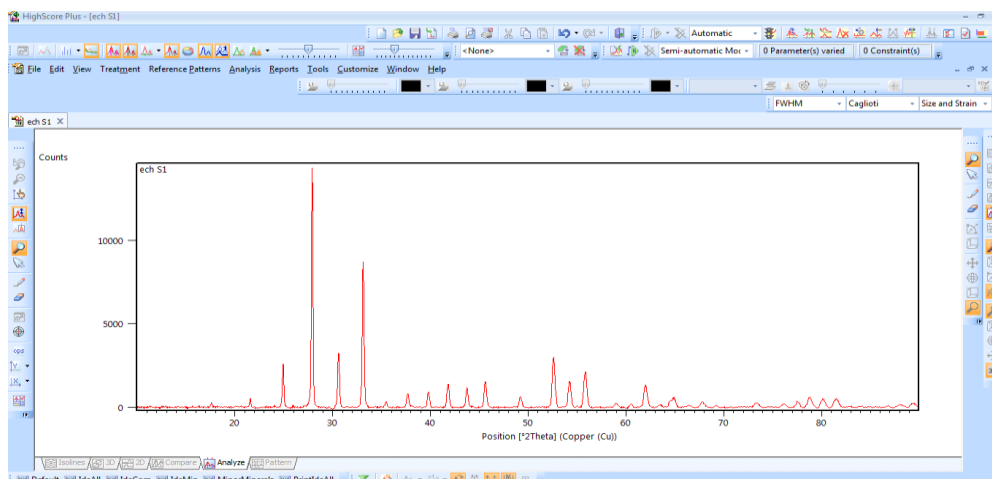


Figure II.11 : Image de la capture d'écran de logiciel H-SCORE.

II .4 Méthode de calcul:

II 4.1 Calcule de la taille des cristallites (formule de *Scherrer*) :

La méthode de *Scherrer* permet d'estimer la taille moyenne des cristallites dans le domaine **2-100 nm**. Dans de nombreux cas, cette méthode approchée est suffisante. De plus, elle est simple et rapide à mettre en œuvre [20].

L'application de la formule de *Scherrer* à plusieurs raies de diffraction (dans la mesure du possible) permet d'obtenir des informations sur la morphologie des particules. La formule de *Scherrer* s'écrit :

$$L = K \frac{\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Où :

- ✎ **L** : taille moyenne des cristallites dans la direction perpendiculaire aux plans (hkl),
- ✎ **λ**:est la longueur d'onde du rayonnement incident,
- ✎ **θ** : l'angle de Bragg,
- ✎ **β** : la contribution de la taille à l'élargissement de la raie à mi-hauteur (surface de la raie divisée par l'intensité de la raie au maximum), plutôt que la largeur à mi-hauteur **FWHM** « en anglais : *Full Width at Half Maximum* ».
- ✎ **K** : une constante choisie égale à **0,9** et **1** la dimension moyenne des cristallites suivant la direction de la rangée [hkl].

La mesure de l'intensité relative et de la largeur des raies nous renseigne respectivement sur l'orientation et la taille des cristallites. En effet, la formule de *Scherrer* permet de calculer la hauteur d'empilement des plans correspondant à la raie choisie. La position en **2 θ** d'un pic est imposée par la structure cristallographique. La surface nette du pic est imposée par la proportion de phase dans l'échantillon, l'absorption des rayons X par l'échantillon, et l'orientation des cristallites.

Mais pour une surface donnée, un pic peut être plus ou moins large (étalé), donc plus ou moins haut. On caractérise la largeur d'un pic par sa largeur à mi-hauteur **H** (FWHM), c.-à-d. la largeur du pic à mi-chemin entre la ligne de fond continue et le sommet du pic [20].

- ✎ **Plus les cristallites sont petites, plus les pics sont larges. Cet effet devient visible pour les cristallites faisant moins de 1µm de diamètre.**

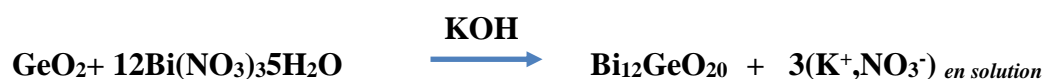
PROTOCOL EXPÉRIMENTAL

III. Protocole expérimental :

Dans cette partie « protocole expérimental », on s'intéresse à la synthèse des nanoparticules de type Sillénite de formule $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, ainsi qu'à la possibilité de la préparation de cette phase lorsque on change les conditions expérimentales.

III.1 Synthèse de *Sillénite* $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$:

Dans notre travail, les nanoparticules de $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ ont été préparées par la Synthèse **Solvo-thermale** et sont bien adaptées à une synthèse contrôlée de nano-poudres en présence d'un solvant aqueux comme l'hydroxyde de potassium **KOH**. Ce type de synthèse permet d'atteindre des hautes pressions et des hautes températures grâce à un autoclave fermé et selon les conditions choisies. La synthèse a été faite selon la réaction suivante :



III.1.1 Produits et matériels utilisés :

Les tableaux (III.1) et (III.2) illustrent tous les produits et les matériels utilisés dans notre travail.

Tableau III.1 : Les produits utilisés dans la synthèse.



Produits	
<ul style="list-style-type: none">▪ Hydroxyde de Potassium KOH (différent concentration) P(85%).▪ Le nitrate de bismuth $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 485.07g/mol, P (98%).▪ Dioxyde de germanium GeO_2 (104.64g/mol);▪ P(99%).▪ Carbonate de sodium Na_2CO_3(105.99g/mol).	
<ul style="list-style-type: none">▪ L'éthanol et l'eau distillée pour le lavage des nano-poudres.	

Tableau III.2 : Les matériels utilisés.

Matériels

Balance électrique.
Agitateur magnétique
Une bombe hydrothermale
(DIGESTIONBOMB TYPE
4744; capacité 45ml)
Etuve.
Centrifugeuse.



III.1.2 Mode Opérateur :

Suivant les étapes :

- ✂ On prend la masse d'oxyde de germanium GeO_2 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 30 ml de solution alcaline d'hydroxyde de potassium **KOH**.
- ✂ On ajoute les quantités de précurseurs à la solution alcaline de **KOH** et on laisse le mélange sous l'agitation magnétique.
- ✂ Transférer le mélange dans un autoclave en téflon de volume **45ml** (on respecte le taux de remplissage qu'il ne faut pas dépasser **2/3**).
- ✂ Placer la bombe hydrothermale dans l'étuve pour le traitement thermique à des conditions précises.
- ✂ A la fin, on récupère les poudres finales pour faire le lavage plusieurs fois par l'eau distillée et l'éthanol puis le séchage à une température de **74°C**.
 - La figure suivante illustre l'organigramme qui présente toutes les étapes montrées précédemment de notre synthèse :

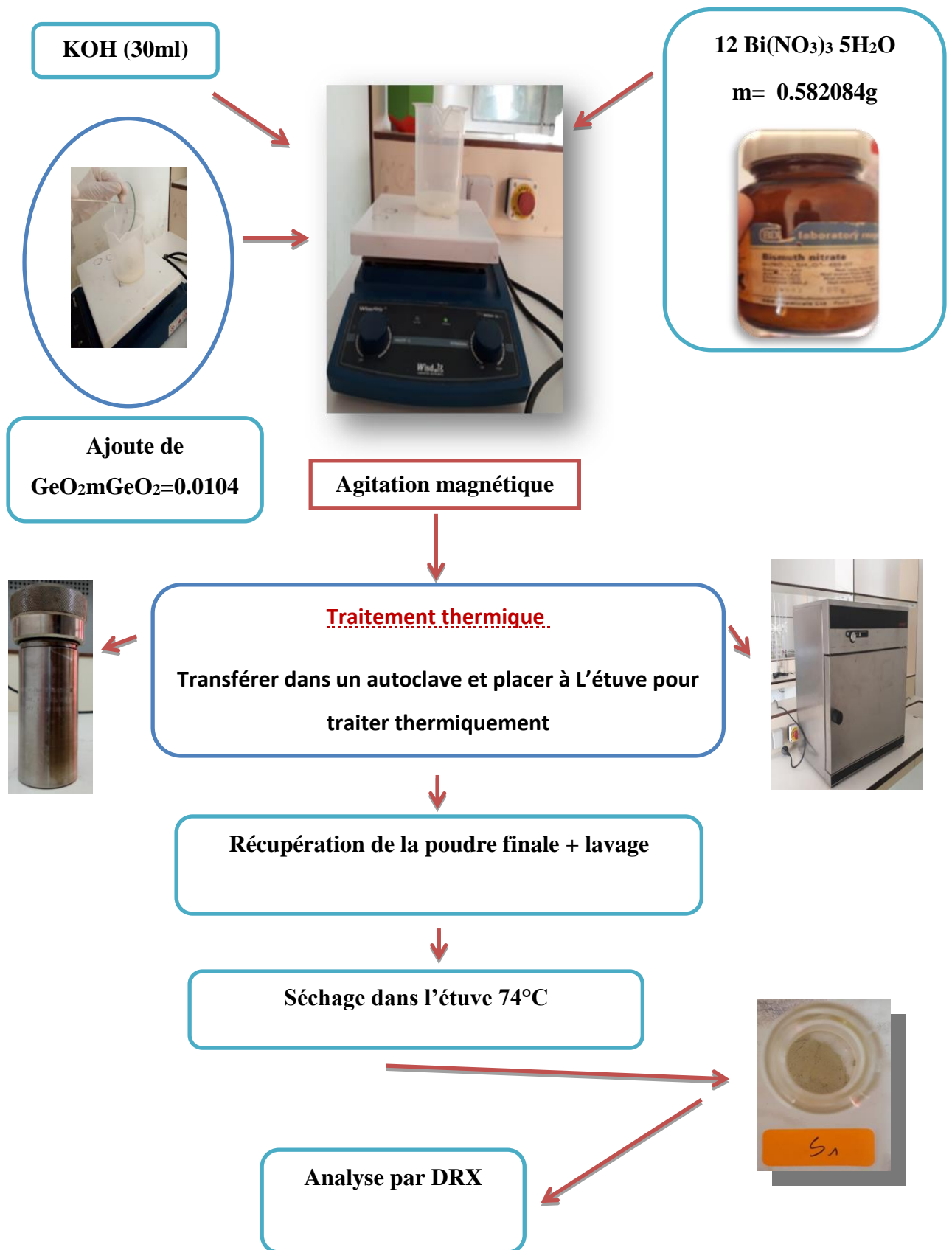


Figure III.1 : L'organigramme de protocole de la synthèse de **Bi₁₂GeO₂₀**.

III.1.3 Conditions de traitement thermique :

Le traitement thermique implique l'utilisation du chauffage ou du refroidissement, normalement à des températures extrêmes, pour obtenir le résultat souhaité, tel que la modification de la friabilité, de la dureté, de la ductilité, de la fragilité, de la plasticité, de l'élasticité ou de la résistance mécanique des matériaux [21].

Le mélange de $\text{GeO}_2\text{-KOH-Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ subi à un traitement thermique pour favoriser les conditions requis de la réaction hydrothermale et pour avoir formé des nanoparticules bien cristallisées. Les conditions de traitement sont les suites :

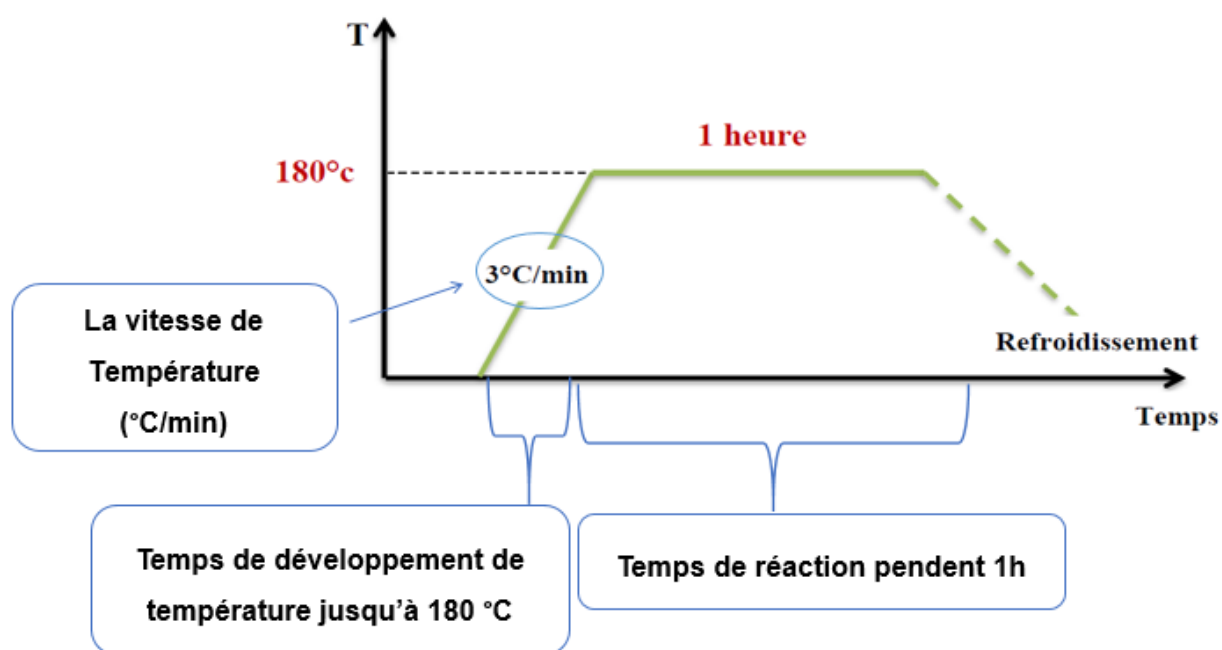


Figure III.2 : Diagramme de traitement thermique.

Les deux tableaux suivants illustrent les différentes expériences suivant la variation de la concentration de KOH et la température et le temps d'agitation. Ainsi que les différents produits obtenus :

III.2 Changements des conditions de synthèse :

Un intérêt tout particulier est porté à l'utilisation de ces nanoparticules de type *sillénite* puisqu'il est possible de moduler leurs propriétés (piézoélectrique et optique non linéaire) en interagissant sur leurs tailles. Le changement de conditions de synthèse permettant la possibilité de contrôler la morphologie, la taille et la distribution de tailles des nanoparticules lors de leur élaboration est ainsi nécessaire [5].

Dans ce contexte, cette partie de travail va être surtout consacré à l'effet de changement de conditions de synthèse sur la cristallinité, la morphologie, la distribution de tailles et particulièrement sur l'évolution de taille des nanoparticules. Les tableaux III.3 et III.4 présentent les différentes expériences effectuées ainsi que le changement de conditions de synthèse.

Tableau III.3: Les différentes expériences suivant la variation de : **la température et le temps d'agitation.**

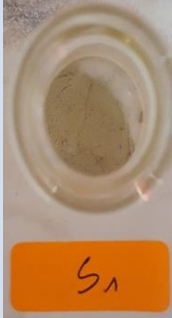








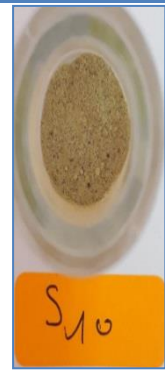

Concentration de KOH	4M					
La masse de nitrate de bismuth (g)	0.582084					
La masse de GeO₂(g)	0.010463					
Les échantillons	S₁	S₂	S₃	S₄	S₅	S₆
Temps d'agitation	2h	2h	2h	1h	1h	1h
Température de l'étuve (au traitement) (°C)	180	160	200	180	180	180
Temps de Traitement	1h	1h	1h	1h	45min	1h30min
Photos de produits						

Tableau III.4: Les différentes expériences suivant la variation de : **concentration de KOH, la présence de carbonate de sodium et le temps d'agitation.**

Les échantillons	S7	S8	S9	S10	S11
Concentration de KOH	4M	4M	1M	8M	4M
La masse de nitrate de bismuth (g)	0.582084				
La masse de GeO ₂ (g)	0.010463				
La masse de Na ₂ CO ₃ (g)	1.6428	/	/	/	/
Temps d'Agitation	1h	30min	1h	1h	2h
Température de l'étuve (°C)	180				
Temps de traitement	1h				
Photos De Produits					

RÉSULTATS ET DISCUSSION

IV. Résultats et discussion :

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

Afin de vérifier la Cristallinité des nanoparticules de $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ « type *sillénite* », on a pour suit l'analyse par diffraction de rayons X sur poudre selon les conditions de diffraction illustrés dans le tableau suivant :

IV.1.1. La caractérisation des échantillons synthétisés « en changeant la température de réaction » :

Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre des échantillons S_1 ($T^{\text{ure}} = 180^\circ\text{C}$), S_2 ($T^{\text{ure}} = 160^\circ\text{C}$) et S_3 ($T^{\text{ure}} = 200^\circ\text{C}$) sont présentés dans la figure (IV.1). La comparaison entre les trois diagrammes et à l'aide du logiciel *HighScore Plus*, montre une grande analogie ce qui est indiqué la cristallisation de notre phase pure de nano poudre de type *sillénite* a base Germanium $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$.

D'autre part, La comparaison entre ces trois diagrammes avec le diagramme calculé à partir du modèle structural de la fiche XRD standard du $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (ICSD n° 39611) de groupe d'espace pseudocubique $I23$ et paramètre de maille $a = 10.148 \text{ \AA}$ [22], montre que les quatre diagrammes sont en parfait accord. Donc notre phase a été bien identifiée comme étant le $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (voir la figure IV.2)

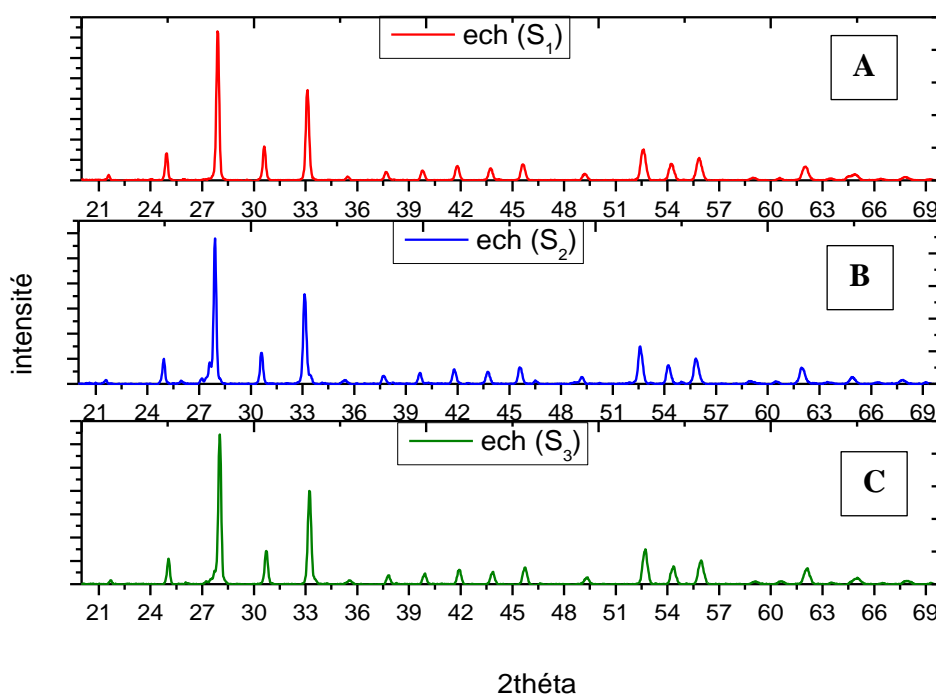


Figure IV.1 : Diffractogrammes des poudres des échantillons S_1 et S_2 et S_3 respectivement

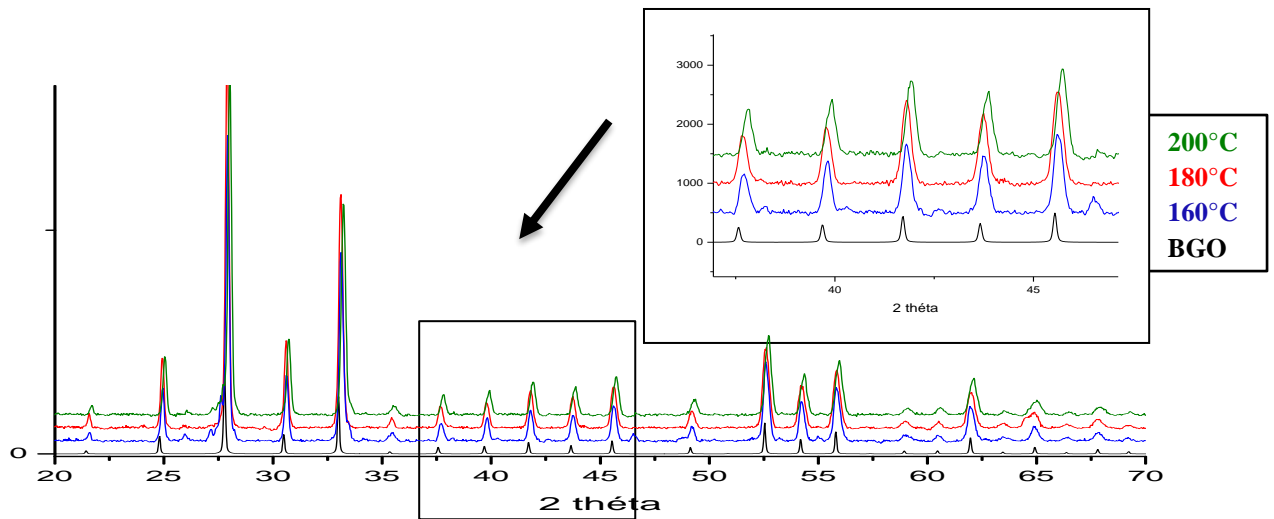


Figure IV.2 : La comparaison de diffractogrammes des poudres des échantillons S_1 et S_2 et S_3 avec le diagramme théorique.

- La présence d'un pic parasite dans le spectre **B** de l'échantillon S_2 ($T_{ure} = 160^\circ C$) $2\theta = 27.3^\circ$ indique l'existence des traces de la phase $\alpha-Bi_2O_3$ dans la poudre finale. La phase $\alpha-Bi_2O_3$ est la phase stable à Température ambiante de trioxyde de Bismuth (III).

IV.1.2 La caractérisation des échantillons synthétisés « en changeant le temps d'agitation »:

La comparaison de spectre **D** de l'échantillon S_1 (temps d'agitation=2h) avec le spectre **E** de l'échantillon S_4 (temps d'agitation=1h) et le spectre **F** de l'échantillon S_8 (temps d'agitation=30min) montre dans la figure **IV.3**.

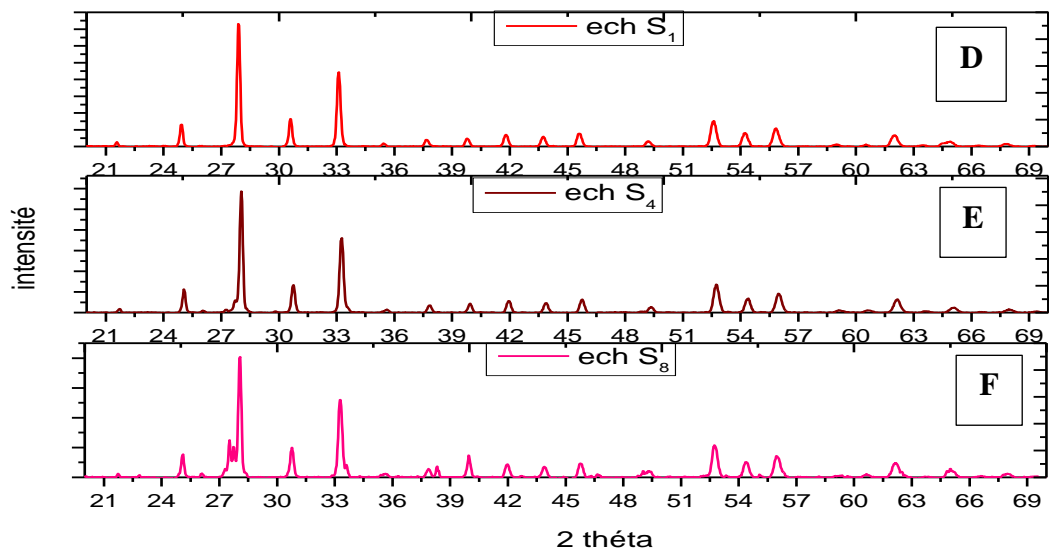


Figure IV.3 : Diffractogrammes des poudres **D**, **E** et **F** des échantillons S_1 et S_4 et S_8 respectivement.

Les deux échantillons **S₁** (temps d'agitation=2h) et **S₄** (temps d'agitation=1h) ont des spectres de diffractions forts et nettes et montrent une grande analogie ce qui est indiqué la cristallisation de la même phase. Cette phase a une bonne cristallinité de nano poudre de type *sillénite* a base Germanium **Bi₁₂GeO₂₀**. Par contre le spectre **F** de l'échantillon **S₈** (temps d'agitation=30min) en remarque la présence de quelques pics parasites indique l'existence des traces de la phase **α -Bi₂O₃** dans la poudre finale.

IV.1.3 La caractérisation des échantillons synthétisés « en changeant la concentration de KOH » :

La comparaison de spectre **G** de l'échantillon **S₁** (Concentration =4M) avec le spectre **H** de l'échantillon **S₉** (Concentration = 1M) et le spectre **I** de l'échantillon **S₁₀** (Concentration = 8M) illustré dans la figure IV.4.

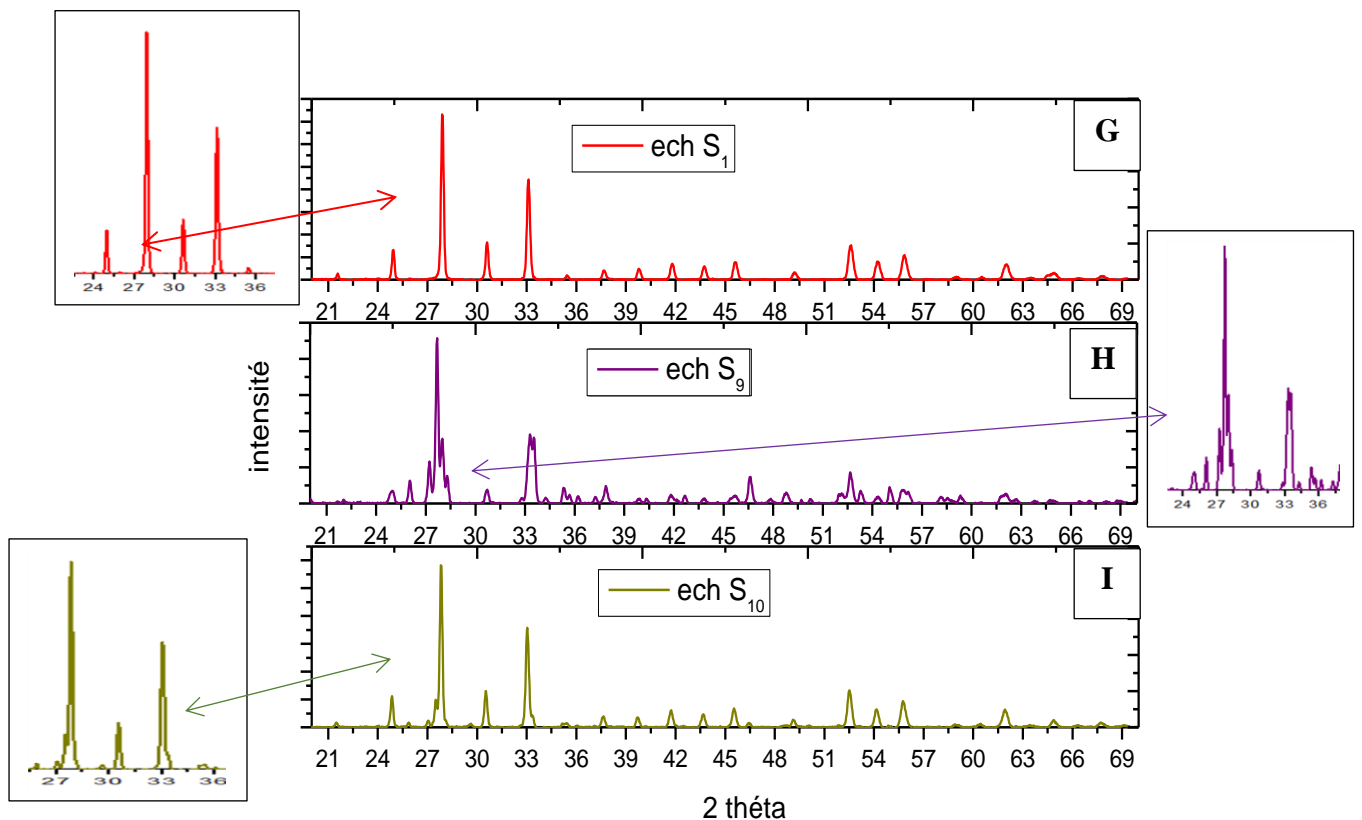


Figure IV.4: Diffractogrammes des poudres **G**, **H** et **I** des échantillons **S₁** et **S₉** et **S₁₀** respectivement.

Le spectre **G** de l'échantillon **S₁** (Concentration =4M) est nette ce qui implique une bonne cristallinité de nano poudre de sillénite **BGO**. Par ailleurs, dans les spectres : **H** de l'échantillon **S₉** (Concentration = 1M) et **I** de l'échantillon **S₁₀** (Concentration = 8M) on remarque la présence

de quelques pics parasites montrent l'existence des traces de la phase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ dans la poudre finale.

IV.1.4 La caractérisation des échantillons synthétisés « en présence de carbonate de sodium » :

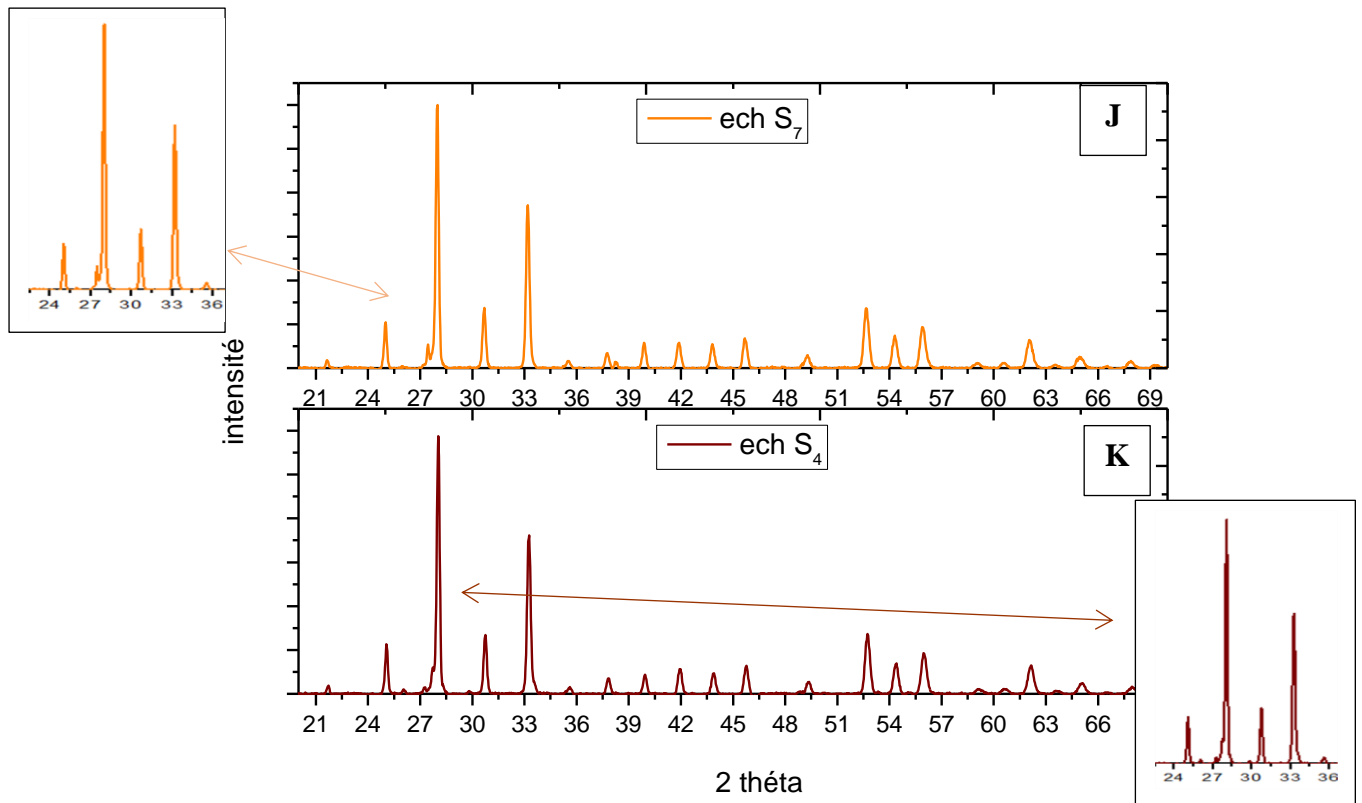


Figure IV.5: Diffractogrammes des poudres **J**, **K** des échantillons **S7** et **S4** respectivement.

- La comparaison de spectre **J** de l'échantillon **S7** synthétisé à concentration de **4M** (avec carbonate de sodium Na_2CO_3) avec le spectre **K** de l'échantillon **S4** synthétisé dans les mêmes conditions (sans carbonate de sodium Na_2CO_3) dans la figure **IV.5**.
- La présence d'un pic parasite dans les deux échantillons à $2\theta=27.3^\circ$ indique l'existence des traces de la phase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ dans la poudre finale.
- La grande analogie entre les deux spectres des échantillons **S7** et **S4** montre que le carbonate de sodium ne présente aucun effet sur la cristallinité de la phase **BGO**.

IV.1.5 La caractérisation des échantillons synthétisés « en changeant le temps de traitement » :

La comparaison de spectre l'échantillon **S₄** (temps de traitement **1h**) avec le spectre de l'échantillon **S₆** (temps de traitement **1h30min**) et le spectre de l'échantillon **S₅** (temps de traitement **45min**) montré dans la figure IV.6.

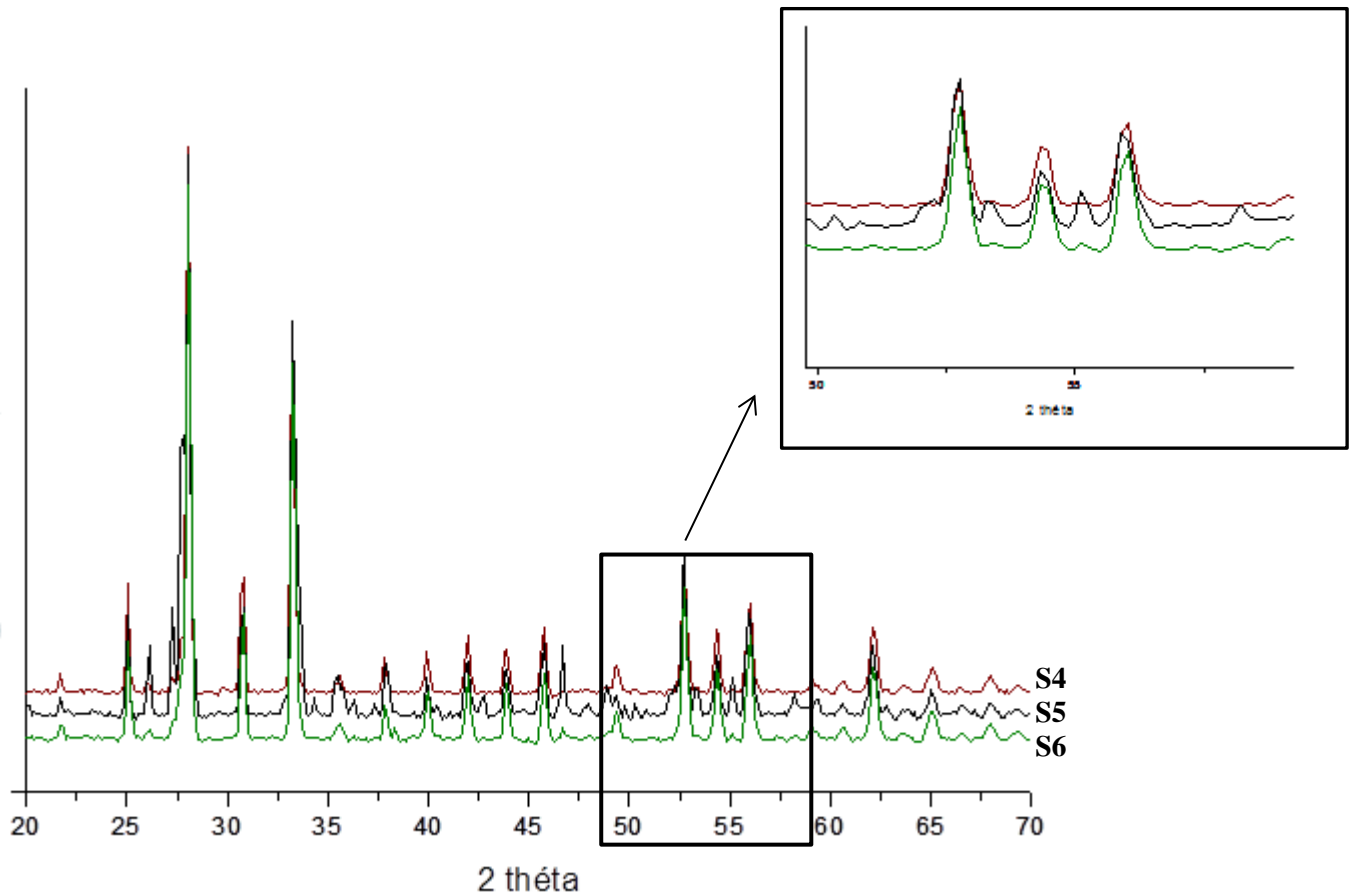


Figure IV.6: Diffractogrammes des poudres des échantillons **S₄**, **S₅** et **S₆** de temps de traitement **1h**, **45min** et **1h30min** respectivement.

- ✎ La comparaison entre les spectres de **S₄** et **S₆** avec un temps de traitement **1h** et **1h30min** respectivement montre une grande analogie et une bonne cristallinité de la phase **BGO**, par contre la comparaison de ces deux spectres avec le spectre de **S₅** (temps de traitement **45min**) présente la différence de ce dernier. La présence des pics parasites de la phase **α-Bi₂O₃** montre l'effet de temps de traitement sur la cristallinité de la phase BGO (le de 45min est insuffisant pour la réaction soit complète).

IV.2 Calcule de la taille des particules « formule de Scherrer » :

Afin de calculer les tailles des particules pour les différents échantillons synthétisés à différentes conditions, la formule de « *Scherrer* » a été utilisée. Cette formule permet de déterminer la taille des particules nanométriques tenant compte des différentes largeurs à mi-hauteur *FWHM* des pics dans le spectre expérimental.

Tableau IV.1 : Différentes tailles des nanoparticules **BGO** synthétisées à différentes conditions (les échantillons S₁, S₂, S₃, S₄, S₅).

SAMPLE					
BGO S1	lamda	2 Θ (°)	Largeur (°) FWHM	Taille(nm)	Taille moyenne de cristallites (nm)
	1,5405	27,887	0,6876	13,59	68.77
	1,5405	33,099	0,1666	205,2272	
	1,5405	52,592	0,3172	42,1076	
	1,5405	54,238	0,3514	41,9564	
	1,5405	62,004	0,4051	41,0310	
BGO S2	lamda	2 Θ (°)	Largeur (°)	Taille(nm) avec FWHM	Taille moyenne de cristallites (nm)
	1,5405	27,905	0,1221	222,84	99.2
	1,5405	33,134	0,2005	111,5304	
	1,5405	52,598	0,2640	56,3386	
	1,5405	54,25	0,3096	52,2048	
	1,5405	62,002	0,3537	53,1093	
BGO S3	lamda	2 Θ (°)	Largeur (°)	Taille(nm) avec FWHM	Taille moyenne de cristallites (nm)
	1,5405	33,219	0,1423	145,81	69.20
	1,5405	52,709	0,2920	53,4659	
	1,5405	54,326	0,3079	44,3806	
	1,5405	55,951	0,3342	46,0023	
	1,5405	62,089	0,3437	56,3841	
BGO S4	lamda	2 Θ (°)	Largeur (°)	Taille(nm) avec FWHM	Taille moyenne de cristallites (nm)
	1,5405	28,024	0,1114	315,48	112.12
	1,5405	33,248	0,2044	106,0681	
	1,5405	52,737	0,3032	45,1347	
	1,5405	54,38	0,3139	50,9682	
	1,5405	62,143	0,3948	43,0188	
BGO S5	lamda	2 Θ (°)	Largeur (°)	Taille(nm) avec FWHM	Taille moyenne de cristallites (nm)
	1,5405	28,043	0,1900	78,32	63.06
	1,5405	33,306	0,2693	57,9463	
	1,5405	52,72	0,2349	69,1760	
	1,5405	55,958	0,3385	45,0049	
	1,5405	62,096	0,3221	64,8992	

Tableau IV.2 : Différentes tailles des nanoparticules **BGO** synthétisées à différentes conditions
(les échantillons S₆, S₇, S₈, S₉, S₁₀).

SAMPLE					
BGO S6	lamda	2Θ (°)	Largeur (°) FWHM	Taille(nm)	Taille moyenne de cristallites (nm)
	1,5405	28,062	0,2070	67,37	57.29
	1,5405	33,298	0,2150	93,3607	
	1,5405	52,762	0,3082	44,0169	
	1,5405	54,394	0,2960	56,7529	
	1,5405	56,001	0,5393	24,9887	
BGO S7	lamda	2Θ (°)	Largeur (°)	Taille(nm) avec FWHM	Taille moyenne de cristallites (nm)
	1,5405	27,992	0,1128	298,99	94.05
	1,5405	52,674	0,3209	45,5303	
	1,5405	54,312	0,3217	41,5214	
	1,5405	55,926	0,3470	43,1543	
	1,5405	62,074	0,4049	41,0751	
BGO S8	lamda	2Θ (°)	Largeur (°)	Taille(nm) avec FWHM	Taille moyenne de cristallites (nm)
	1,5405	28,049	0,1473	132,38	72.58
	1,5405	33,298	0,2088	100,3797	
	1,5405	52,762	0,3237	40,8684	
	1,5405	54,396	0,3267	47,4892	
	1,5405	56,01	0,3942	41,8576	
BGO S9	lamda	2Θ (°)	Largeur (°)	Taille(nm) avec FWHM	Taille moyenne de cristallites (nm)
	1,5405	27,687	0,1767	89,61	54.134
	1,5405	33,382	0,5535	19,4088	
	1,5405	52,696	0,1831	115,9995	
	1,5405	54,325	0,4138	32,4517	
	1,5405	55,97	0,8594	13,2252	
BGO S10	lamda	2Θ (°)	Largeur (°)	Taille(nm) avec FWHM	Taille moyenne de cristallites (nm)
	1,5405	27,825	0,1624	106,27	86.48
	1,5405	33,052	0,1765	164,6020	
	1,5405	52,529	0,2732	53,2126	
	1,5405	54,158	0,3244	48,0234	
	1,5405	55,775	0,3282	60,3432	

- ✎ Par la comparaison des tailles des nanoparticules pour S1, S2, S3 ; on remarque que lorsque la température prend les valeurs 180°C pour S1 et 200°C pour S3 les tailles des particules (68.77 à 69.20nm) sont très proches et augmentent lorsque la température de traitement prend à 160 °C ceci montre l'effet de la température de traitement sur la taille des nanoparticules.
- ✎ La comparaison des taille des particules des échantillons S1, S4 et S8 montre que le temps d'agitation possède un faible effet sur la taille des particules.
- ✎ La comparaison des tailles des nanoparticules des échantillons S1, S9, S10 (**4M**, **1M** et **8M** respectivement) marque que lorsque la concentration de milieu réactionnel **KOH** devient faibles, la taille des particules diminue. Ceci montre l'effet de la concentration de **KOH** sur la taille de nanoparticules.
- ✎ La présence de carbonate de sodium ne présente aucun effet sur la taille des particules, leur seul rôle est de minéralier le milieu réactionnel.

IV.3 Caractérisation par FTIR :

IV.3.1 Condition de l'analyse FTIR :

L'analyse infrarouge de différentes poudres de la phase *Sillénite* $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (dans des conditions différentes) a été effectuée sur un spectromètre *Jasco FT/IR-4200* dans un domaine spectral compris entre 4000 et 400 cm^{-1} , en utilisant la technique de FTIR. Les conditions de l'analyse montrent dans le tableau suivant :

IV.3.2 Les spectres FTIR de différents échantillons :

Les spectres ainsi obtenus des échantillons **S1**, **S4**, **S6**, **S7**, **S9** et **S10** sont montrés dans la figure **IV.7**. La figure montre l'existence de quelques bonds dans l'intervalle de **400 cm^{-1}** à **750 cm^{-1}** pour tous les échantillons.

On observe donc, dans les 6 expériences la présence de deux bonds l'un intense et large ver **400-450 cm^{-1}** et l'autre plus intense ver **680 cm^{-1}** liée à l'ensemble des différentes vibrations des groupements **GeO₄** [23]. Les bandes apparaissant ver **530 cm^{-1}** et **570 cm^{-1}** correspondent aux modes de vibration **Bi-O**, caractéristiques de *sillénites* [23].

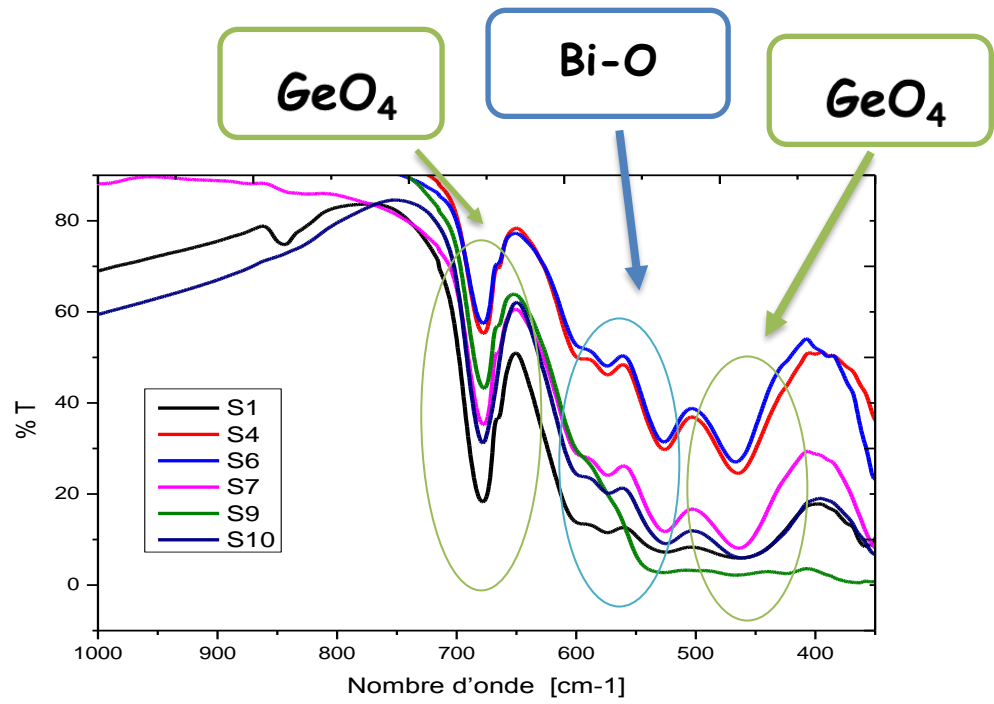


Figure IV.7 : Spectre FTIR des poudres BGO des échantillons S1, S4, S6, S7, S9 et S10.

CONCLUSION GÉNÉRALE

V. Conclusion générale :

La chimie des matériaux a toujours déterminé le niveau de développement de notre civilisation. Généralement, les nanomatériaux et spécialement les inorganiques jouent aujourd'hui un rôle décisif dans tous les changements technologiques (médecine, l'énergie renouvelable, techniques de l'information et de la communication...). Plusieurs recherches scientifiques ont été consacrées de préparer et développer une nouvelle génération des matériaux inorganiques de propriétés multifonctionnels comme la piézoélectricité et la ferroélectricité à l'échelle nanométrique.

Le travail présenté dans ce mémoire de master porte sur la synthèse et la caractérisation de nanoparticules de type *Sillénite* à base de germanium ($\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$). Ces nanoparticules sont synthétisées par la méthode solvo-thermale et caractérisées par diffractions des rayons X sur poudre et l'infrarouge « FTIR ». Le calcul de tailles des cristallites a été par la suite réalisée par l'utilisation de la formule de *Scherrer* afin de corréliser l'effet de changement des conditions de synthèse sur l'évolution des tailles des nanoparticules.

Les résultats obtenus montrent que :

- ✎ Les pluparts des diffractogrammes de nanoparticules synthétisées ont une grande analogie ce qui est indiqué la cristallisation de phase BGO presque pure (type *sillénite*).
- ✎ La cristallinité de la phase BGO synthétisée varie avec le changement des conditions de synthèse et spécialement le temps d'agitation ainsi que le temps de traitement thermique.
- ✎ l'effet de la température de traitement sur la taille des nanoparticules.
- ✎ l'effet de la concentration de KOH sur la taille de nanoparticules.
- ✎ L'ajoute de carbonate, le changement de temps d'agitation, le changement de temps de traitement présentent un faible effet sur l'évolution des tailles des particules.

A la fin de ce travail, on recommande :

- De refaire la synthèse on changeant des autres conditions comme : les précurseur, le solvant...etc.
- De faire des images MEB de tous les échantillons pour étudier la morphologie et la taille des nanoparticules de façon plus précise.

Références Bibliographiques

VI. Références bibliographiques:

- [1] Romain Piolet. Synthèse hydrothermale de nanoparticules de ZnO au-delà du point critique : compréhension des étapes de germination et de croissance. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université de Bourgogne, **2014**. Français. Page 3.
- [2] Salem Marhaba. Influence de la morphologie sur les propriétés optiques de nano-objets métalliques uniques. Thèse de Doctorat. Université Claude Bernard - Lyon I, **2008**. Français. Page 11.
- [3] Mina Ider. Elaboration et caractérisation des nanomatériaux à base de métaux nobles. Thèse de doctorat. Université du Maine, **2017**. Français. Page 12.
- [4] Sylvie Bégin-Colin, Gérard Le Caër, Thierry Girot. Les nanomateriaux : une caractérisation difficile. Article. Université de Rennes. **2002**
- [5] Omar. Bajjou, méthode de synthèse des nanomatériaux; mémoire de Magister; faculté de Fès.
- [6] Salem Marhaba, influence de la morphologie sur les propriétés optiques de nano-objets métalliques uniques ; thèse de doctorat ; université CLAUDE Bernard, Lyon I , **2008** ; la France ; P 11.
- [7] K. Buse; Appl. Phys.B; V **64**.; **1997** P. 273;
- [8] Faiza Boukazouha. Conception, Réalisation, Modélisation et Caractérisation Expérimentale d'un Transformateur de Tension de Type Rosen. Thèse de doctorat. Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène **2016** ; Page 13.
- [9] Arizmendi, L.; Cabrera, J.M.; Agulló-López, F. Internat. J. Optoelectronics, v. 7, p. 149, 1992. [10] G. Roosen, G. Le Saux, G. Pauliat, M. Allain, J. M. C. Jonathan et A. Brun. Effet photoréfractif dans les cristaux d'oxyde de bismuth et de silicium (Bi₁₂SiO₂₀) ou de germanium (Bi₁₂GeO₂₀). Article. P 1253-1254 ; **1987**.
- [11] Yannick Mugnier ; De la synthèse de nanocristaux non-centrosymétriques, aux nanocomposites et à la nanomédecine ; thèse d'habilitation ; **2014** ; **30-53**.
- [12] **Z. Wan, G. Zhang** Controlled synthesis and visible light photocatalytic activity of Bi₁₂GeO₂₀ uniform microcrystals; Scientific Reports 4; **2014**.

- [13] Abdelhamid Benhaoued. Synthèse des matériaux magnétiques. Mémoire de Magister. UNIVERSITE KASDI MERBAH-OUARGLA. **2011**.Page 21.
- [14] Said Maabed ; Méthodes physiques pour la caractérisation des Matériaux (Document). Université Amar Telidji Laghouat. 07-11-**2017**.
- [15] La diffractométrie X sur poudres Université **USTHB**, Faculté des Sciences, laboratoire des sciences et génie des matériaux ; **2019**.
- [16] Abdelhakim BENAICHA. synthèse et propriétés des oxydes ; Thèse de doctorat . Université Mohamed Khider-Biskra. **2018** ; Page 74-75.
- [17] Griffiths et J.A. de Hasseth, Fourier Transform Infrared Spectrometry, Wiley-Blackwell, **2007**.
- [18] Findit (base des données),WWW.NIST.com
- [19] X'pert HighScore Plus; version 3.0; Panalytical BV; **2012**.
- [20] F. DUTAULT ; J. Lahaye ; relation entre les propriétés chimique, cristallographiques et électronique de films de sulfure de cadmium préparés par pulvérisation réactive ; Revue Phys. Appl. 15 ; **1980** ; P 579-584.
- [21] Dominique Ghiglione, Claude Leroux, Christian Tournier, « Pratique des traitements thermochimiques », Éditions techniques de l'ingénieur, traité Matériaux métalliques.
- [22] S. F. Radaev, V. I. Simonov, Structure of sillenites and atomic mechanism of isomorphous displacements in them, Kristallografiya., 37, 914-941; **1992**.
- [23] M. DEVALETTE, J. DARRIET, Caracterisation physique de l'environnement tetraedrique des cations A et B dans les phases de structure sillenite ; JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY 43, 45-50 ; **1982**.

ملخص:

يهدف هذا العمل الى تحضير مركبات نانوية لا عضوية من نوع سيلينيت ذات الأساس جيرمانيوم. هذه المواد لديها خصائص كهروضغطية وضوئية خطية جد مهمة. تحضير هذه المواد "السيلينيت" $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ تم باستعمال الطريقة الهيدروحرارية وذلك تحت شروط وهي: درجة حرارة ومدة تفاعل ووسط تفاعلي قلوي KOH ومدة خلط معينة وتراكيز معينة. تحليل المساحيق الناتجة تم باستعمال تقنية حيود الاشعة $(\text{DRX}) \text{ X}$, الاشعة تحت الحمراء (FTIR) بالإضافة الى حساب احجام المساحيق بطريقة شيرر. في النهاية, دراسة تبلور المركب $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ تمت باستخدام برامج مختلفة أهمها, HighScor , FINDIT , POUDRIX

الكلمات المفتاحية: السيلينيت، الهيدروحرارية، المساحيق النانوية، DRX

Résumé :

Ce travail de mémoire s'inscrit essentiellement sur la synthèse des nanoparticules de type sillénite à base Germanium. Ces nanomatériaux portent des propriétés piézoélectrique et optique non-linéaire très remarquables. La synthèse de ces nanoparticules « sillénite » $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ a été faite par la méthode solvo-thermal selon des conditions : température et temps de réaction, temps d'agitation et concentration spécifique de KOH . La caractérisation de poudres finales à été faite par la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie infrarouge FTIR , ainsi que le calcul des tailles des particules par l'utilisation de la formule de SCHERRER. A la fin l'étude de la cristallinité de la phase $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ et de l'évolution des tailles de particules en fonction de la variation de conditions a été bien détaillée en utilisant le logiciel HighScor ; FINDIT et POUDRIX .

Mots clés : Bismuth ,Sillénite, la synthèse solvo-thermale, les nano-poudres, DRX ,

Abstract :

This work is essentially based on the synthesis of nanoparticles "Sillénite type" based on germanium. These nano-materials have very remarkable non-linear piezoelectric and optical properties. The synthesis of these nanoparticles « sillénite » $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ was made by the solvo-thermal method according to conditions: temperature and reaction time, concentration of KOH . The characterization of final powders was done by X ray diffraction (XRD) and RI-FT as well as the particle size calculation with using the SCHERRER formula. In the end, a description of the particles sizes of $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ was detailed using two software HighScor ; FINDIT et POUDRIX .

Key word: Bismuth , Sillénite, solvo -thermal synthesis , nano- powder, XRD.