

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 تليدجي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT
كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES
قسم علوم المادة
DEPARTEMENT Sciences de la Matière



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Chimie

Option : Chimie inorganique

Par :

ELHAMEL Mebark

THEME

**Synthèse et caractérisation de solution solide
à base (Bi,Si,Ge)**

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

M^r.TAOUTI Mohamed Ben Abdallah

Maitre de conférences A

Président

M^{me}. HEBBOUL Zoulikha

Maître de conférences A

Examinatrice

M^{elle}. BEN ARRACH Souad

Maitre assistante A

Examinatrice

M^{elle}. MOUATTAH Dalila

Maître-assistante A

Rapporteur

Année Universitaire : 2018- 2019

Remerciements

Les travaux de recherche qui font l'objet de ce mémoire ont été réalisés au sein de trois laboratoires , le laboratoire physico-chimie des matériaux (LPCM) dirigé par Monsieur Mohamed Ben Abdallah Taouti maître de conférences à l'Université de Laghouat et Laboratoire Science et Génie des Matériaux dirigé par Madame KHENFER Khadidja maître de conférence à l'université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene d'Alger . et le laboratoire pédagogie de département de science de la matière dirigé par Madame Ben Hamid Ben moulaï Sara .

On tiens tout d'abord à remercier notre directrice de thèse Melle MOUATTAH DALILA maître-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 Taouti maître de conférences 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 Madame Benmoulaï Hebboul Zoulikha Maître de conférence B à l'université Amar Telidji de Laghouat et Madame Ben arrach Souad Maître de conférence École Normale Supérieure 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 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 Sans d'études en licence et Master .

Dédicaces

Je remercie mon DIEU pour tout absolument tout.

Je dédie ce travail :

*A ma chère mère et mon cher père pour leur soutien et leurs sacrifices
durant mes études et dans toute ma vie.*

*A mes chers frères Abd Elrrahman, ElJilali, Karim, ElMokhtar et
Belgacem et ma Chère sœur Saïda*

*Je dédie ce travail A tous les enseignants du département
de science de la matiere*

*Surtout Mouattah Dalila , Yousfi Mohamed ,Hebboul Zoulikha
, Hamdi Ahmed et Maabed Saïd Pour les aider et les encourager
incessants*

*A mes confidentes groupe Sur tout Domin Belgacem, Mokhtari Taher,
Domin Abd Elkhalek ,Tounsi youcef Tfyeché , Belgacemi Kaddour
et Zegaou Belgacem*

*Et puis à tous mes collègues dans département de sciences de la matière
un par un. Et tous qui aiment Mebarck*



ELHAMEL Mebarck



SOMMAIRE

I. Introduction générale.....	2
-------------------------------	---

MATERIELS ET METHODES

II. Matériels et méthodes.....	6
II.1. Matériels et produits utilisés.....	7
II. 2 Méthode de Synthèse.....	8
II. 3 Méthodes de caractérisation.....	9
II.3.1 Diffraction de rayons X sur poudre.....	9
II.3.1.a) Principe de la méthode.....	10
II.3.1.b) L'appareillage	10
II.3.1.d) Identification des phases	10
II.3.2 Méthodes d'analyse cristallographique (logiciels utilisés)	11
II.3.2.a) FINDIT.....	11
II.3.2.c) X'pert HighScore Plus	12
II.3.3 Spectroscopie infrarouge.....	14

PROTOCOLE EXPERIMENTALE

III. Protocole expérimental.....	15
III.1 Synthèse de la solution solide $\text{Bi}_{12}\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{20}$	16
III.1.1 Mode opératoire.....	16
III.1.2 Conditions de traitement thermique.....	18
III.1.3 changement de conditions de synthèse.....	18
III.1.3. a) Sans carbonate de sodium (Na_2CO_3)	18
III.1.3. b) Avec carbonate de sodium (Na_2CO_3).....	19

III.1.3. c) changement de concentration et de temps de traitement.....	20
--	----

RESULTATS ET DISCUSSION

IV. Résultats et discussion.....	22
IV.1 Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre.....	22
IV.1. 1 La caractérisation des échantillons synthétisés sans carbonate de sodium Na ₂ CO ₃	22
IV.1. 2 La caractérisation des échantillons synthétisés avec carbonate de sodium Na ₂ CO ₃	26
IV.1. 3 La caractérisation des échantillons synthétisés avec un changement de temps de traitement.....	28
IV.1 Caractérisation par FTIR.....	29

CONCLUSION GÉNÉRALE

V. Conclusion générale.....	32
-----------------------------	----

REFERANCES BIBLIOGRAPHIQUE

VI. Références bibliographique	33
--------------------------------------	----

Liste des abréviations

ICDD	International Centre for Diffraction Data
JCPDS	Joint committee for powder diffraction standards
d_{hkl}	distances interarticulaires
CIF	fichiers des informations cristallographiques
DRX	diffraction des rayons X
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
BSO	$\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$
BGO	$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$
ICSD	Inorganique Crystal structure database

Liste des figures

La figure	Le titre de figure	La page
I.1	Différents types de solutions solides, (A) solution solide de substitution et (B) solution solide d'insertion.	3
II.2	Le corps en acier inoxydable et la chemise en téflon du l'autoclave.	8
II.3	Image de la capture d'écran de la base de données FINDIT.	12
II.4	Image de la capture d'écran de logiciel <i>X'pert HighScore Plus</i> .	13
II.5	Schéma représentant les principaux éléments d'un spectromètre IRTF.	14
III.6	L'organigramme de protocole de la synthèse de $\text{Bi}_{12}\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{20}$.	17
III.7	Diagramme de traitement thermique.	18
IV.8	Les diffractogrammes des différentes fractions de la solution solide (sans carbonate), Zone A : Agrandissement de la zone 24° - 26° et Zone B : agrandissement de la zone 39° - 40.6° .	23
IV.9	Comparaison des diffractogrammes de poudre de $x=0.20$ et $x=0.8$ avec le diffractogramme théorique de la phase BGO.	24
IV.10	Les diffractogrammes des différentes fractions de la solution solide (avec carbonate), Zone A : Agrandissement de la zone 32° - 45° et Zone B : agrandissement de la zone 59° - 67° .	26
IV.11	Les diffractogrammes de la solution solide $\text{Bi}_{12}\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{O}_{20}$ (avec changement de temps de traitement).	28
IV.12	Diffractogrammes de poudre des deux échantillons synthétisés à 19h et 24h respectivement.	29
IV.13	Spectre infra rouge (FTIR) des échantillons : 1 et 5 (sans carbonate), 6,8 et 9 (avec carbonate).	32

Liste des tableaux

Le tableau	Le titre de tableau	La page
II.1	Les matériels utilisés pour la synthèse et la caractérisation.	7
II.2	Les produits utilisés pour la synthèse.	8
II.3	Les avantages et les inconvénients de la synthèse solvo-thermale.	9
II.4	Les conditions de traitement par DRX.	10
III.5	différentes quantités prises pour la synthèse des solutions solides Bi₁₂Ge_{1-x}Si_xO₂₀ sans carbonate de sodium.	19
III.6	différentes quantités prises pour la synthèse des solutions solides Bi₁₂Ge_{1-x}Si_xO₂₀ avec la présence de carbonate de sodium.	19
III.7	différentes conditions changées pour la synthèse de solution solide Bi₁₂Ge_{0.5}Si_{0.5}O₂₀ sans la présence de carbonate de sodium.	20
IV.8	les analyses DRX et FTIR des échantillons.	22
IV.9	Positions 2θ (°), indices de Miller (hkl), la distance interécartulaire, l'intensité relatif de la solution solide (de la fraction x=0.25).	25
IV.10	Positions 2θ (°), indices de Miller (hkl), la distance interécartulaire, l'intensité relatif de la solution solide (de la fraction x=0.5).	27

Introduction générale

I. Introduction générale :

La chimie des matériaux a toujours déterminé le niveau de développement de notre civilisation. Généralement, les matériaux 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 micrométrique ainsi que à l'échelle nanométrique [1].

Entre autres, les matériaux piézoélectriques et ferroélectriques sont présents tout autour de nous et font partie intégrante de nos vies quotidiennes, 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 présentent dans nos disques durs et nos *clés USB*. Nous communiquons à l'aide de « *smartphones* » 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 [2].

A travers toutes ces applications sont apparues des contraintes technologiques et économiques qui ont poussé les constructeurs à simplifier 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 des nanomatériaux [2].

Actuellement, les oxydes à base métallique comme *les pérovskites* ABO_3 , *les pyrochlores* $A_2B_2O_7$ ou encore *les sillénites* $Bi_{12}AO_{20}$ constituent les meilleures familles de matériaux piézoélectriques et ferroélectriques. Dans ce travail de mémoire de Master, on a consacré sur les matériaux de type *sillénites* mais sous forme de solutions solides $Bi_{12}A_{1-x}B_xO_{20}$. La synthèse et la caractérisation d'une solution solide à base de Bismuth 'Bi', Silicium 'Si' et Germanium 'Ge' type *sillénite*, nous permettent de bien cultiver sur la méthode d'élaboration et de caractérisation de ces matériaux à fin d'obtenir de microparticules ou encore nanoparticules de bonne pureté, bonne qualité de morphologie et en quantité suffisante.

notion de solution solide est une notion thermodynamique, c'est un mélange de corps purs, simple ou complexe formant un solide homogène, on peut ajouter un matériau « métal » à un autre ou le remplacer par un autre sans modifier la structure, c'est-à-dire que les deux métaux vont entrer en *solution solide* totale formant une phase [3].

Solution solide cristallin se fait par deux mécanismes (**Figure (1)**) : par *la substitution* forme *une solution solide désordonnée* où la substitution d'un atome par un autre se fait au hasard dans les sites quelconques de la structure, par *L'insertion* forme *une solution solide ordonnée* et les sites atomiques ne sont plus équivalents [4].

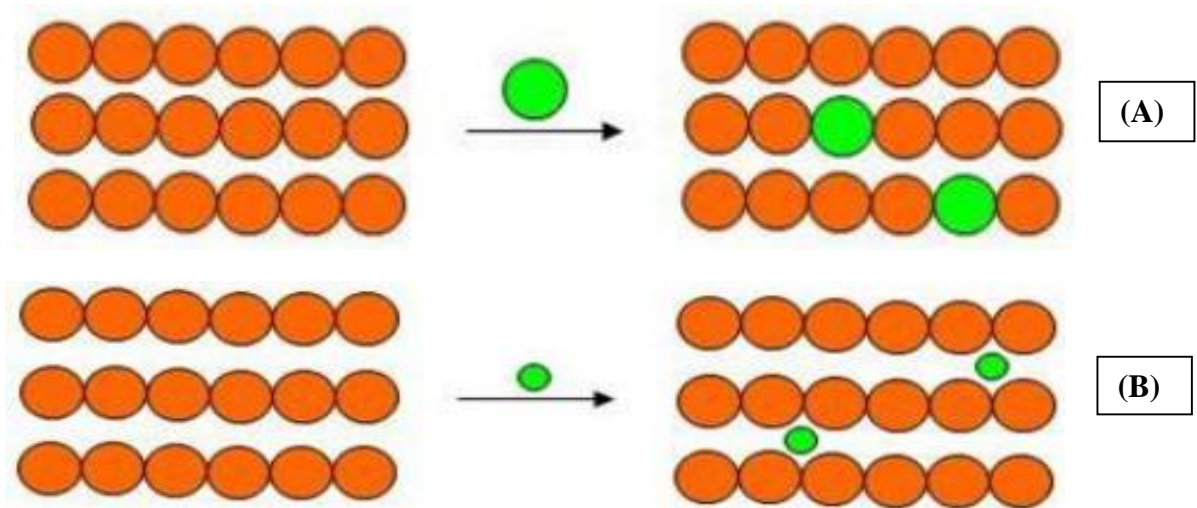


Figure (1): Différents types de solutions solides, (A) solution solide de substitution et (B) solution solide d'insertion.

Donc il existe deux catégories principales de solutions solides [5]:

- ✓ *Solutions solides interstitielles*, les atomes du soluté **B** ont tendance à s'installer dans les interstices, mais pour avoir cela une condition doit être assurée, il faut que le diamètre des atomes de **B** soit négligeable devant les cavités disponibles dans le réseau cristallin du solvant **A**.
- ✓ *Solutions solides par substitution*, les atomes de **B** remplaçant les atomes de **A** dans son réseau cristallin, mais cette disposition n'est pas toujours réalisable. L'expérience avait montré que pour avoir une miscibilité mutuelle complète de **A** dans **B** et **B** dans **A**, il faut qu'au moins l'une de ces conditions soit vérifiée:
 - rayons ioniques quasiment identiques.
 - **A** et **B** se cristallisent dans le même réseau cristallin.
 - Les valences de **A** et **B** semblables.
 - La coordinance

D'autre part, La cristalochimie des composés désirés oxygénés de bismuth (solutions solides de type *sillénite*) suscite beaucoup d'intérêt en raison de leur forte tendance à la non stœchiométrie caractérisée par la présence d'un grand nombre de structures déficitaires en

oxygène. Elle conduit à l'obtention de plusieurs matériaux présentant des propriétés physiques variées. A titre d'exemple, l'oxyde de bismuth Bi_2O_3 , dopé avec d'autres oxydes divalents par exemple SiO_2 et GeO_2 , forme de nombreuses phases lacunaires en anions ; ces phases manifestent le plus souvent d'intéressantes propriétés de conduction anionique [6].

Les *Sillénites* à base de germanium (**BGO**) et ceux à base de silicium (**BSO**) cristallisent dans une structure cubique centrée du groupe de l'espace **I23**. Le paramètre de la maille vaut 10,145 Å (10,104 Å pour le **BSO**). L'étude aux diffraction de rayons X et l'existence de l'activité optique de $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ « malgré que la structure est Centro-symétrique », et le faible taux de recombinaison des paires électron-trou est associé à des défauts intrinsèques du réseau cristallin [6].

La structure générale de $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ peut être décrite comme un polyèdre **Bi** coordonné à sept oxygènes, qui partage des angles avec un autre polyèdre **Bi** identique et avec le tétraèdre **SiO₄**. Les cristaux **BSO** et **BGO** est appelé des cristaux photo-réfractifs ont une énergie de bande interdite voisine de 3,2 eV. 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. 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 (*Sillénites*) [7].

Dans ces dernier années les propriétés de solutions solides de type de *sillénites* ont été largement étudié, ces propriétés électro-optiques, piézo-électriques et optiques non linéaire sont particulièrement intéressantes avec des propriétés mécaniques et électriques couples. Dans ce contexte, elles rendent idéal pour de nombreuses applications avancées et prometteuses, telles que le traitement optique des images, le stockage de l'information, dans l'application de nanomédecine et biomédicale dans le domaine de radiothérapie, des applications potentielles dans des dispositifs acoustiques des capteurs en milieu liquide, biologique ou biométriques [8].

Donc, notre travail concerne la synthèse et la caractérisation d'une solution solide de type *sillénite* $\text{Bi}_{12}\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_{20}$ a l'objectif de présenter la synthèse 'solvo-thermale' de ces matériaux en variant les conditions telles que la concentration de milieu réactionnel ainsi que le coefficient stœchiométrique **X** puis favoriser la caractérisation par la diffraction de rayons X et le FTIR à fin de vérifier la cristallinité et la pureté de composés synthétisés.

Le manuscrit s'articule sous la forme d'un article autour de cinq parties :

- ✎ La première partie, Matériels et méthodes présente les diverses techniques expérimentales et voies de synthèse utilisées pour la préparation de solution solide « type *sillénite* ».
- ✎ La deuxième partie, Protocole expérimentale est dédié à l'élaboration de solution solide $\text{Bi}_{12}\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_{20}$ à base de Silicium 'Si' et de Germanium 'Ge'.
- ✎ La troisième partie, Résultats et discussion présente les résultats de synthèse et de caractérisation en discutant la cristallinités des phases préparées.
- ✎ Enfin, une conclusion dressera le bilan de cette étude et s'ouvrira sur les perspectives suscitées par ces travaux.

Matériels et Méthodes

II. Matériels et méthodes:

Les scientifiques des matériaux mènent des recherches pour développer de nouveaux matériaux avec de meilleures propriétés, plus de fonctionnalités et un coût inférieur à celui existant. Plusieurs méthodes physiques et chimiques ont été développées pour améliorer les performances des poudres ou des nano-poudres présentant des propriétés multifonctionnelles dans le but de mieux contrôler la taille et la distribution des particules [9]. Dans cette partie, on s'intéresse à la présentation des matériels et méthodes utilisées pour la synthèse et la caractérisation de solution solide de type *sillénite*.

II.1. Matériels et produits utilisés:

Les matériels et les produits utilisés dans ce travail présentés dans les tableaux (1) et (2) respectivement:

Tableau (1) : Les matériels utilisés pour la synthèse et la caractérisation.




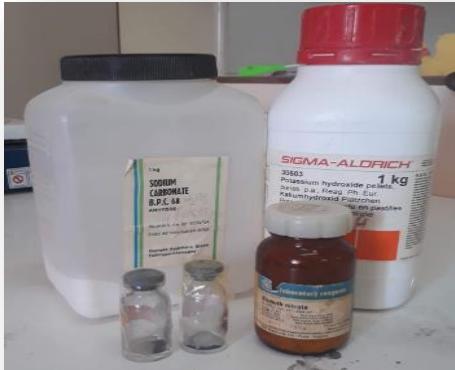
Les matériels	
(1) Une bombe hydrothermale : DIGESTION BOMB TYPE 4744; capacité 45ml	
(2) Etuve	
(3) Agitateur magnétique	

Tableau (2) : Les produits utilisés pour la synthèse.

Les produits	
1) Nitrate de bismuth $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (485,07 g/mol) et la pureté (98%)	
2) le dioxyde de silicium SiO_2 (60,08 g/mol) et la pureté 99%	
3) hydroxyde de potassium KOH (56,11 g/mol) et la pureté 85%	
4) le dioxyde de germanium GeO_2 (104,6388 g/mol) et la pureté 99%	
5) Le carbonate de sodium Na_2CO_3 (105,99 g/mol)	

II. 2 Méthode de Synthèse :

Dans notre travail et pour l'objectif de préparer une solution solide de type *sillénite* à base de Silicium, de Germanium et de bismuth, nous préférons d'utiliser la solvo-thermale comme méthode de synthèse. 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 (L'autoclave se compose principalement d'un corps en acier inoxydable et d'une chemise en téflon (**figure (2)**) supportant les conditions solvo-thermale [10].



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

➤ **Les avantages et les inconvénients de la méthode de solvo-thermale:**

Tableau (3) : Les avantages et les inconvénients de la synthèse solvo-thermale.

Les avantages	Les inconvénients
<ol style="list-style-type: none">1. Synthèse de nouvelles phases2. Préparation de matériaux avec une taille et une morphologie définies.3. Très bonne cristallinité.4. Très bonne homogénéité chimique.5. Grande pureté chimique.6. Température de synthèse faible.7. Pas d'étape de calcination.8. Pas d'étape de broyage.	<ol style="list-style-type: none">1. La cinétique des réactions2. Le traitement thermique (des conditions spécifiques), ne peuvent pas changer3. Température de synthèse faible (pour quelques réactions).

II. 3 Méthodes de caractérisation :

II.3.1 Diffraction de rayons X sur poudre :

La méthode de diffraction sur poudre a été inventée en **1916** par *Debye* et *Scherrer* en Allemagne, et en **1917** par *Hull* aux Etats-Unis .c'est une technique de base de la caractérisation des matériaux, qui permet la détermination et l'identification de phases inconnues (organique ou inorganique), micro et poly-cristallines des matériaux. Elle a été utilisée pour des applications traditionnelles comme la détermination des paramètres de maille, la taille des cristallites et la détermination de la pureté de l'échantillon [11].

II.3.1.a) Principe de la méthode :

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 interréticulaire de la famille de plan (**hkl**) correspondante (Relation de Bragg) [11]. 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).

II.3.1.b) L'appareillage :

Dans notre travail les enregistrements des diagrammes des échantillons sous forme de poudre ont été réalisés de manière systématique, avec un diffractomètre X'Pert PHILIPS « *laboratoire des sciences et génie des matériaux USTHB* » et diffractomètre de poudres à mode $\theta/2\theta$, équipé d'une anticathode en cuivre en utilisant la raie $K\alpha$ d'une longueur d'onde $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$, (Annexe-1).

- Les conditions de traitement par DRX dans le tableau suivant :

Tableau (5) : Les conditions de traitement par DRX.

Temps de traitement (h,min,s)	00:21:00
L'anticathode utilise	Cuivre
Type de longueur d'onde prévu: $K\alpha 1$	1.540598
[θ-2θ]	[20-70]
Le pas	0.001
La haute tension de l'anticathode	45 (Kv)

II.3.1.d) Identification des phases :

La méthode de diffraction sur poudre permet l'identification de chaque phase cristalline des spectres de diffraction caractéristiques de la structure par les distances interréticulaires $d(hkl)$ et intensités réfléchies $I(hkl)$.

La méthode de poudre permet également l'identification de substances dépend à un diffractomètre actuel sont souvent associé à un micro-ordinateur et il contient une banque de données **ICDD** (International Centre for Diffraction Data), chacune des plus de 120000 fiches actuellement enregistrées contient au moins l'ensemble des couples (d, I) pour chaque pic connu. Des modèles standards des substances cristallines sont donnés dans le dossier de la diffraction de poudre, le dossier de **JCPDS** (Joint committee for powder diffraction standards) [11].

Un diagramme de référence quelconque du fichier peut ainsi être superposé sur le diagramme expérimental. La procédure d'identification des phases est réalisée en comparant le diffractogramme enregistré avec ceux de substances connues enregistrés dans un fichier de références **Powder Diffraction File 2** ou (**PDF2** matériaux inorganiques).

II.3.2 Méthodes d'analyse cristallographique (logiciels utilisés) :

Les logiciels (dans ce travail) **FindIt, X'pert HighScore Plus** exploité pour faire l'analyse cristallographique des matériaux désirés. Donc pour identifier les phases et vérifier leur cristallinité, il faut être bien utilisé ces logiciels.

II.3.2.a) FINDIT :

La base de données de structure inorganique (**ICSD**), et est une collection complète des données sur la structure cristalline de composés inorganiques contenant plus de 120.000 entrée et couvrant la littérature de **1913** à nos jours. La base des 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 des données, une structure doit être entièrement caractérisée, les coordonnées atomiques déterminées et la composition entièrement spécifique. Une entrée typique comprend entre autres, le nom chimique, la formule, la cellule de l'unité, le groupe d'espace, les paramètres atomiques complets, facteur d'occupation du site, le titre, les auteurs et la littérature citation. En plus des données publiées, 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 [12].

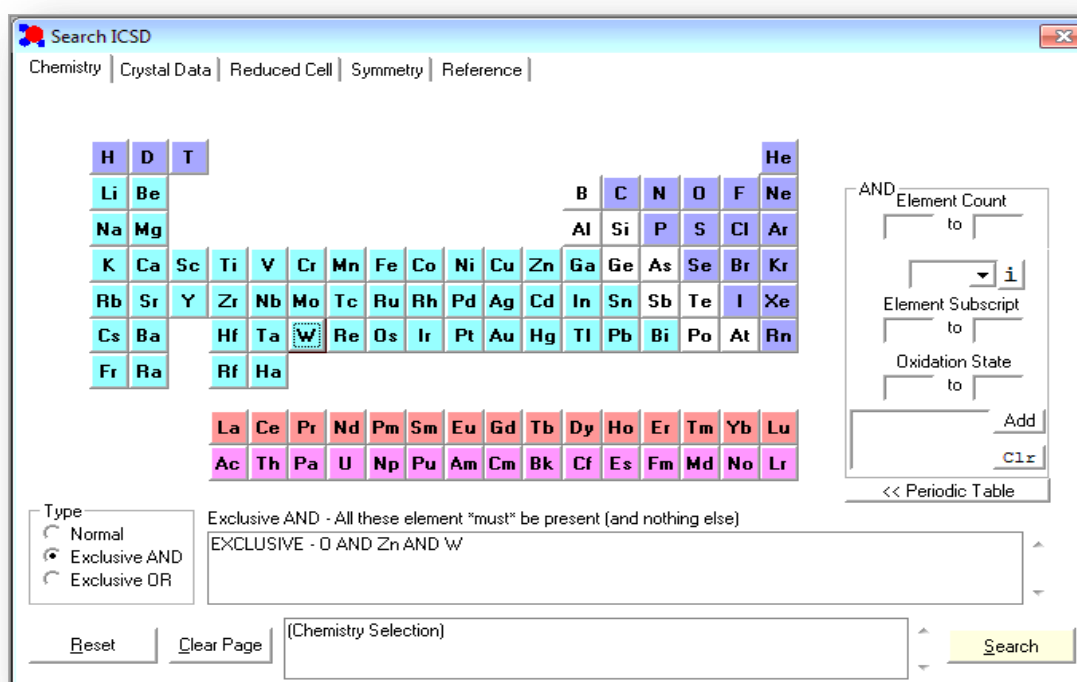


Figure (3) : Image de la capture d'écran de la base de données FINDIT.

II.3.2.b) X'pert HighScore PLus :

Ce programme est préféré par de nombreux chercheurs dans le domaine de la diffraction des rayons X un programme fourni par *Panalytical*, une société néerlandaise spécialisée dans les appareils et programmes de laboratoire et industriels, en particulier les appareils à rayons X.

La plupart des paquets *HighScore* et *HighScore Plus* contiennent les mêmes fonctionnalités. Toutefois, le package "Plus" prend également en charge les analyses de *Rietveld*, *Pawley*, *LeBail* et les analyses cristallographiques. Utilisation de plusieurs bases de données de référence dans une tâche de recherche / correspondance, (Code, Color, Reference Database, Index , Reference Code.....) et stocke un nombre quelconque de modèles de référence utilisateur dans des bases de données de référence utilisateur.

Il permet de lire les données cristallographiques à partir des fichiers de type XRD measurement (*.XRDML) ,PHILIPS binary scan (*.RD) (*.SD) (*.FP) ,PHILIPS ASCII scan (*.UDF) (*.LIS), BRUKER binary scan (*.RAW) (*.LIS) (*.UXD), Crystallographic Information file (*.CIF) ,JCAMP ASCII(*.JDX) ,ISCD structures (*.CRY) ,All files (*.*)[14].

➤ Les faits saillants de *HighScore* comprennent [14]:

- 1) Un algorithme de recherche de correspondance de troisième génération travaillant sur les données de profil et / ou les données de crête, comprenant une recherche automatique de résidus et une identification automatique de phase, améliorant considérablement l'analyse de phase.
- 2) Possibilité de regrouper les modèles de candidats pour une meilleure vue d'ensemble des candidats probablement correspondants.
- 3) Une interface intégrée et un logiciel de récupération rapide pour les bases de données de référence ICDD, les formats de fichiers plats et les bases de données relationnelles.
- 4) Une fonction d'ajustement de profil de pointe pour les fonctions de profil VOIGT, pseudo-VOIGT et PEARSON-7 en mode non partagé, simple partage et double partage.
- 5) Analyse de profil de ligne basée sur la largeur intégrale et la forme universelle, adaptée aux trois fonctions de profil et appliquée aux pics simples ainsi qu'à tous les pics d'un graphique de WILLIAMSON-HALL.
- 6) Les lots et les jeux de paramètres définis par l'utilisateur ainsi qu'une interface de ligne de commande permettent l'automatisation complète de l'analyse de phase.

7) L'analyse de groupe trie automatiquement les analyses étroitement liées d'une expérience dans des groupes distincts

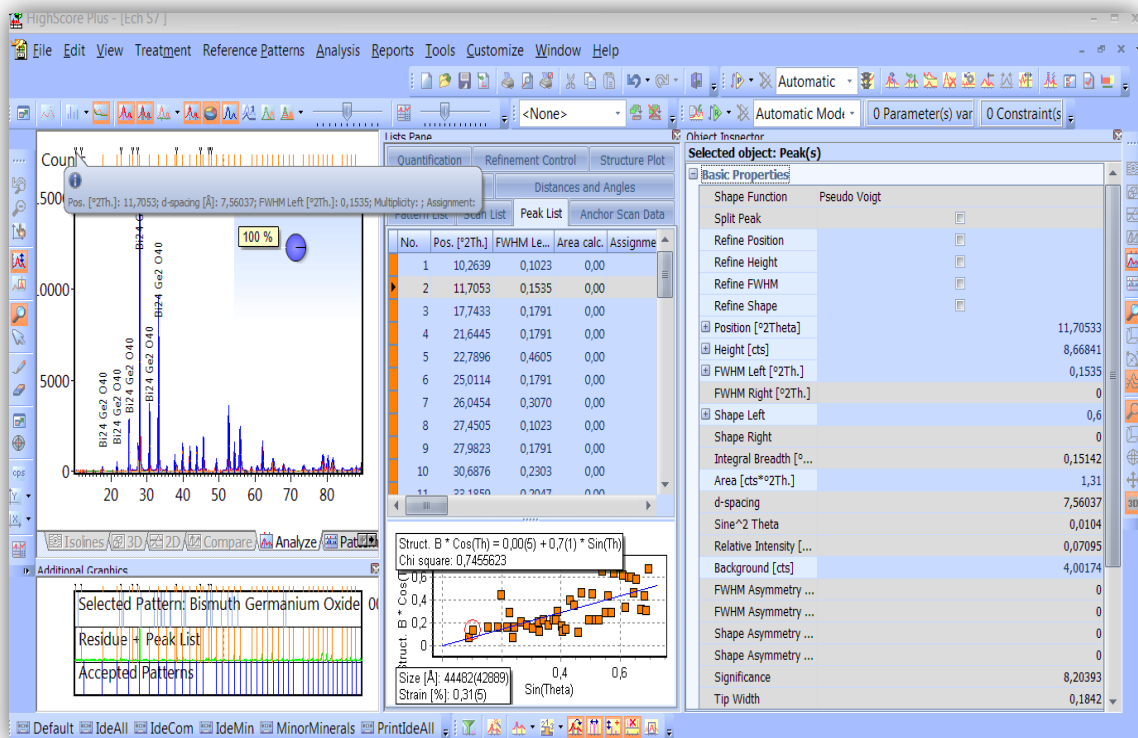


Figure (4): Image de la capture d'écran de logiciel X'pert HighScore Plus.

II.3.3 Spectroscopie infrarouge :

La technique de **F.T.I.R** (Infrarouge à Transformée de Fourier) (**Tableau (4)**), est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. C'est une méthode directe .cette technique donc permet d'observer exclusivement les déférentes bonde d'absorption des produits étudié [15].

II.3.3.a) Principe de la méthode :

La technique de **F.T.I.R** (Infrarouge à Transformée de Fourier) (**Annexe-1**), est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. C'est une méthode directe .cette technique donc permet d'observer exclusivement les déférentes bonde d'absorption des produits étudié (**figure (5)**) [15].

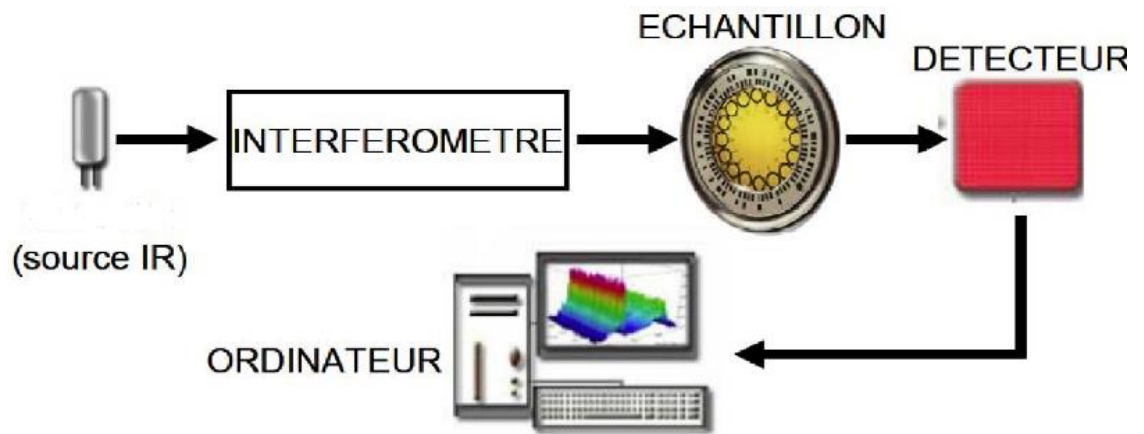


Figure (5) : Schéma représentant les principaux éléments d'un spectromètre IRTF.

Protocole Expérimental

III. Protocole expérimental :

Lorsque les applications technologiques des matériaux « à l'échelle *micrométrique* et *nanométrique* » dépendent de manière significative sur leur qualité, différents techniques sont largement appliquées pour l'obtention de ces composés sous la forme de micro- ou nanoparticules soit unique (par exemple la méthode sol-gel, la synthèse en phase solide et la synthèse hydrothermale).

Dans ce contexte, cette partie va être essentiellement consacrée à la synthèse de solution solide à base de Bismuth, de Silicium et de Germanium $\text{Bi}_{12}\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{20}$ par la méthode *solvo-thermale*. Donc on va essayer de synthétiser cette solution solide à base de Silicium **Si** et de Germanium **Ge** qui appartiennent à la même colonne de tableau périodique (**IVA**), possèdent des rayons ioniques très proches et même valence (**+IV**) (pour le **Si (40 Pm)** et pour le **Ge (53 Pm)**).

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

Comme les éléments silicium et germanium sont dans la même colonne de tableau périodique et ont des rayons ioniques proches ainsi que la même valence (**+IV**), donc l'obtention de solution solide type *sillénite* $\text{Bi}_{12}\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{20}$ sera peut être possible.

En particulier, les précurseurs utilisés dans cette synthèse en quantités molaires sont le nitrate de bismuth $\text{Bi}(\text{NO})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, le dioxyde de germanium (GeO_2) et le dioxyde de silicium (SiO_2) dans une solution alcaline de **KOH**. La synthèse se fait selon ce schéma réactionnel :



III.1.1 Mode opératoire :

Se fait selon les étapes suivantes :

- 1) On prépare **30ml** d'une solution d'hydroxyde de potassium **KOH** avec concentration de **6M**.
- 2) On prend les masses de : dioxyde de germanium (GeO_2), dioxyde de silicium (SiO_2) et nitrate de bismuth $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ suivant les rapports molaires **1/12** avec $x = 0, 0.2, 0.22, 0.25, 0.5, 0.75 \dots, 1$.
- 3) On ajoute les trois précurseurs à la solution alcaline de **KOH** et laisse le mélange sous l'agitation magnétique pendant **1** heure.

- 4) Transférer la solution finale à un autoclave en téflon de volume **45ml** (on respecte le taux de remplissage qu'il ne faut pas dépasser **2/3**).
- 5) placer la bombe hydrothermale dans l'étuve pour suivre le traitement thermique (**figure (11)**).
- 6) Après le traitement, la récupération des poudres finales, le lavage par l'eau distillé et l'éthanol et le séchage à température de **70°C** se fait successivement pour l'obtention des poudres fines et bien préparées (**figure (11)**).

☞ L'organigramme suivant montre le protocole général de cette synthèse de solution solide « type *Sillénite* » par la méthode solvo-thermale :

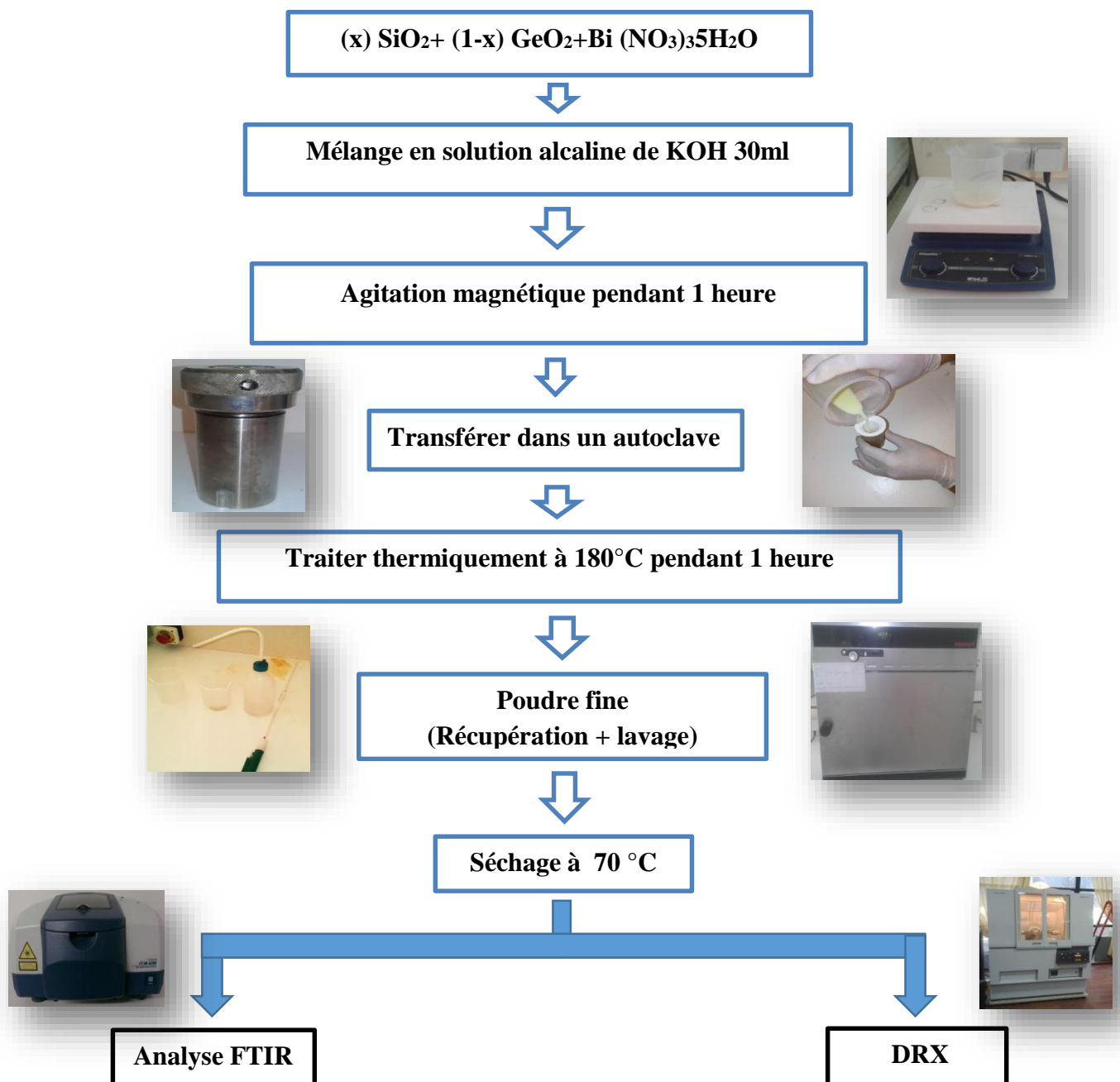


Figure (6): L'organigramme de protocole de la synthèse de $\text{Bi}_{12}\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{20}$.

III.1.2 Conditions de traitement thermique :

Dans l'objectif de préparer des composés bien cristallisés à partir de mélange **Si-Ge-KOH-Bi**, un montage de traitement thermique a été fait dans conditions très précises. Les conditions sont montrées dans la figure suivante :

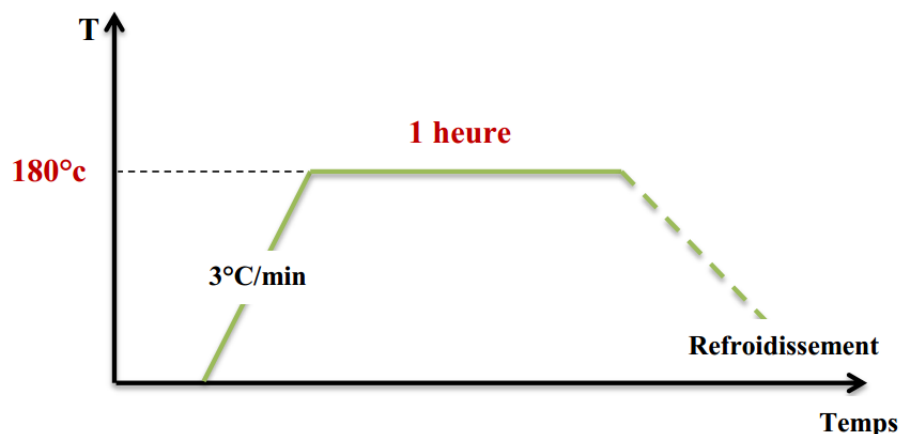


Figure (7): diagramme de traitement thermique.

III.1.3 changement de conditions de synthèse:

Suivant le même protocole expérimental présenté précédemment, on modifie quelques conditions dans le but de voir l'effet de ce changement sur la cristallinité des phases obtenues.

III.1.3. a) Sans carbonate de sodium (Na_2CO_3) :

Pour la première partie de notre travail, les mêmes conditions expérimentales ont été suivies (KOH 6M, agitation pendant 1 heure et traitement thermique à 180°C pendant 1 heure) en changeant seulement la valeur de x qui dépend du rapport **Ge/Si** utilisé.

- **Le tableau (5)** rassemble les différentes quantités molaires employées dans chaque réaction.

Tableau (5) : différentes quantités prises pour la synthèse des solutions solides

$\text{Bi}_{12}\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{20}$ sans carbonate de sodium.

Réaction	Rapport (Ge/Si)	X	GeO ₂ (10 ⁻⁴ mol)	SiO ₂ (10 ⁻⁴ mol)	Bi(NO ₃) ₃ 5H ₂ O 12 (10 ⁻⁴ mol)	Résultats théoriques
1	1/4	0.8	0.2 10 ⁻⁴	0.8 10 ⁻⁴	12 10 ⁻⁴	$\text{Bi}_{12}\text{Ge}_{0.2}\text{Si}_{0.8}\text{O}_{20}$.
2	1/3	0.75	0.25 10 ⁻⁴	0.75 10 ⁻⁴		$\text{Bi}_{12}\text{Ge}_{0.25}\text{Si}_{0.75}\text{O}_{20}$
3	1	0.5	0.5 10 ⁻⁴	0.5 10 ⁻⁴		$\text{Bi}_{12}\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{O}_{20}$
4	3	0.25	0.75 10 ⁻⁴	0.25 10 ⁻⁴		$\text{Bi}_{12}\text{Ge}_{0.75}\text{Si}_{0.25}\text{O}_{20}$
5	4	0.2	0.8 10 ⁻⁴	0.2 10 ⁻⁴		$\text{Bi}_{12}\text{Ge}_{0.8}\text{Si}_{0.2}\text{O}_{20}$

III.1.3. b) Avec carbonate de sodium (Na₂CO₃) :

Dans cette deuxième partie de notre travail, également les mêmes conditions expérimentales ont été suivies (KOH 6M, agitation pendant 1 heure et traitement thermique à 180°C pendant 1 heure) mais dans la présence de carbonate de sodium Na₂CO₃ avec une proportion molaire de 1/8 (carbonate/KOH) et en changeant aussi la valeur de x qui dépend du rapport Ge/Si utilisé (tableau (6)).

Tableau (6) : différentes quantités prises pour la synthèse des solutions solides

$\text{Bi}_{12}\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{20}$ avec la présence de carbonate de sodium.

Réaction	Rapport (Ge/Si)	X	GeO ₂ (10 ⁻⁴ mol)	SiO ₂ (10 ⁻⁴ mol)	Na ₂ CO ₃ 0.75M	Bi(NO ₃) ₃ 5H ₂ O 12 (10 ⁻⁴ mol)	Résultats théoriques
6	1/4	0.8	0.2 10 ⁻⁴	0.8 10 ⁻⁴	0.75M	12 10 ⁻⁴	$\text{Bi}_{12}\text{Ge}_{0.2}\text{Si}_{0.8}\text{O}_{20}$.
7	1/3	0.75	0.25 10 ⁻⁴	0.75 10 ⁻⁴			$\text{Bi}_{12}\text{Ge}_{0.25}\text{Si}_{0.75}\text{O}_{20}$
8	1	0.5	0.5 10 ⁻⁴	0.5 10 ⁻⁴			$\text{Bi}_{12}\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{O}_{20}$
9	3	0.25	0.75 10 ⁻⁴	0.25 10 ⁻⁴			$\text{Bi}_{12}\text{Ge}_{0.75}\text{Si}_{0.25}\text{O}_{20}$
10	4	0.2	0.8 10 ⁻⁴	0.2 10 ⁻⁴			$\text{Bi}_{12}\text{Ge}_{0.8}\text{Si}_{0.2}\text{O}_{20}$

III.1.3. c) changement de temps de traitement:

Par contre, dans la troisième partie de notre travail on fixant la valeur de x soit : $x = 0.5$ et la concentration de **KOH 4M** avec l'augmentation de temps de traitement thermique d'une heure à **19 et 24 heures** et pour les autres conditions expérimentales sont les mêmes (sans carbonate de sodium).

➤ **Le tableau (7)** rassemble les différentes conditions changées dans la réaction.

Le tableau (7) : différentes conditions changées pour la synthèse de solution solide $\text{Bi}_{12}\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{O}_{20}$ sans la présence de carbonate de sodium.

$12\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 0.5 \text{GeO}_2 + 0.5 \text{SiO}_2 \longrightarrow \text{Bi}_{12}\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{O}_{20}$			
Echantillon	11	12	13
X	0.5	0.5	0.5
[KOH] (M)	4	4	4
Traitement thermique à 180°C	1h	19h	24h

Résultats et discussion

IV. Résultats et discussion :

Afin de vérifier la cristallinité et la pureté de nos échantillons nous préférons de faire l'analyse qualitativement par la diffraction de rayons X et le FTIR. Le tableau suivant rassemble les différentes analyses effectuées sur nos échantillons.

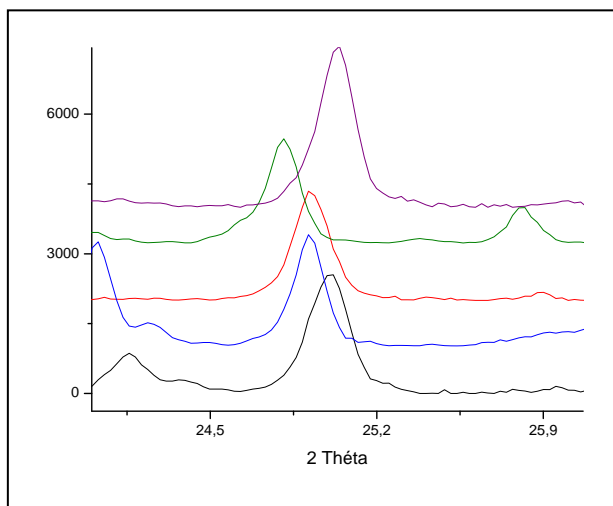
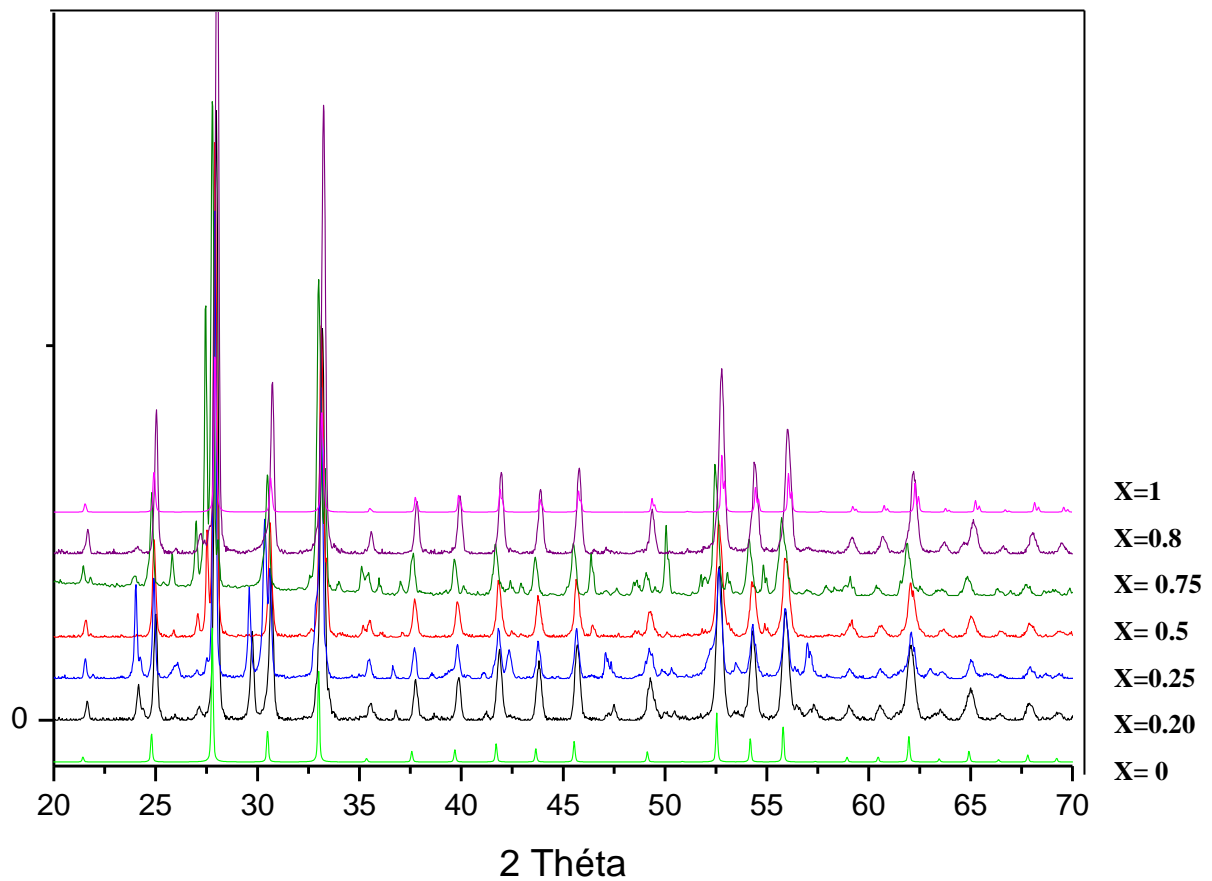
Tableau (8) : les analyses **DRX** et **FTIR** des échantillons.

échantillons		La phase	DRX	FTIR	
1	Sans carbonate	$\text{Bi}_{12}\text{Ge}_{0.2}\text{Si}_{0.8}\text{O}_{20}$	✓	✓	
2		$\text{Bi}_{12}\text{Ge}_{0.25}\text{Si}_{0.75}\text{O}_{20}$	✓	/	
3		$\text{Bi}_{12}\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{O}_{20}$	✓	/	
4		$\text{Bi}_{12}\text{Ge}_{0.75}\text{Si}_{0.25}\text{O}_{20}$	✓	/	
5		$\text{Bi}_{12}\text{Ge}_{0.8}\text{Si}_{0.2}\text{O}_{20}$	✓	✓	
6	Avec carbonate	$\text{Bi}_{12}\text{Ge}_{0.2}\text{Si}_{0.8}\text{O}_{20}$	✓	✓	
7		$\text{Bi}_{12}\text{Ge}_{0.25}\text{Si}_{0.75}\text{O}_{20}$	✓	/	
8		$\text{Bi}_{12}\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{O}_{20}$	✓	✓	
9		$\text{Bi}_{12}\text{Ge}_{0.75}\text{Si}_{0.25}\text{O}_{20}$	✓	✓	
10		$\text{Bi}_{12}\text{Ge}_{0.8}\text{Si}_{0.2}\text{O}_{20}$	✓	/	
11	KOH 4M	1h	$\text{Bi}_{12}\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{O}_{20}$	✓	/
12		19h	$\text{Bi}_{12}\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{O}_{20}$	✓	/
13		24h	$\text{Bi}_{12}\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{O}_{20}$	✓	/

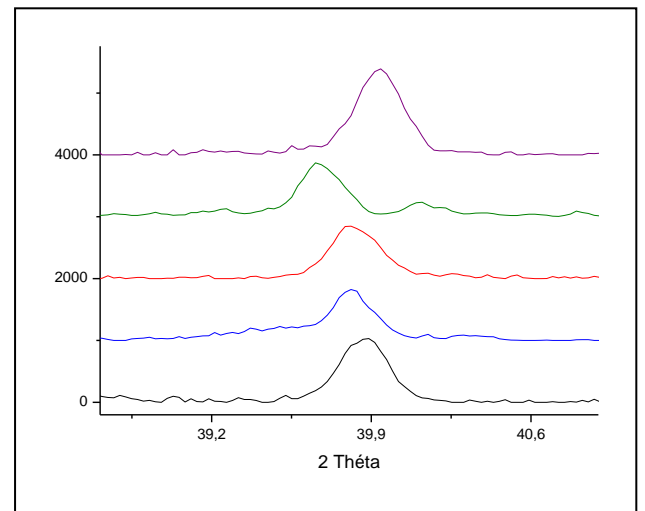
IV.1 Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre :

IV.1. 1 La caractérisation des échantillons synthétisés sans carbonate de sodium Na_2CO_3 :

Les composés des différentes compositions obtenues ont été tous analysés par diffraction de rayons X. **La figure (8)** montre l'évolution de ces diffractogrammes de poudre en fonction de la valeur de x . Cette évolution permet de penser qu'il a bien été obtenu des solutions solides malgré de l'existence des traces d'une phase d'impureté ($\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$).



Zone A



Zone B

Figure (8) : Les diffractogrammes des différentes fractions de la solution solide (sans carbonate), **Zone A :** Agrandissement de la zone 24°-26° et **Zone B :** agrandissement de la zone 39°- 40.6°.

- Dans une première approximation, lorsque la valeur de x devient **0.8** on remarque le décalage des pics vers la position opposée ce qui peut être semblé marquer comme une limite.
- Dans une deuxième approximation et comme le montre **la figure (9)**, la comparaison entre les phases de solution solide synthétisées pour les valeurs de $x=0.2$ et $x=0.8$ et la fiche XRD standard du $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (ICSD n ° 39611) de groupe d'espace cubique **I23** et paramètre de maille $a=10.148 \text{ \AA}$ [16], indique la cristallinité des phases de solutions solides type *Sillénite* avec des paramètres de maille très proches à celles de la fiche standard de **BGO**.

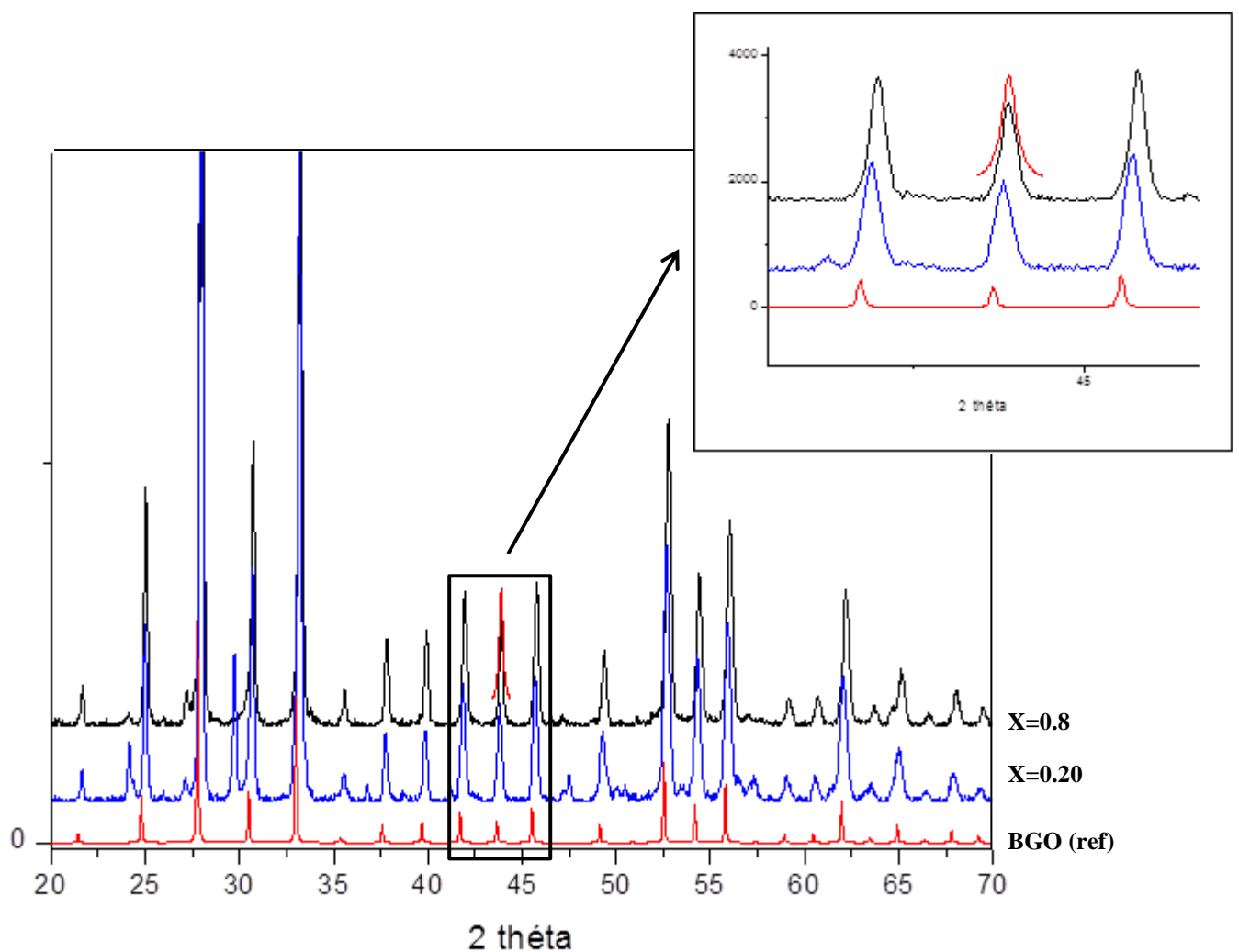


Figure (9) : Comparaison des diffractogrammes de poudre de $x=0.20$ et $x=0.8$ avec le diffractogramme théorique de la phase BGO.

- Les figures (13) et (14) montrent l'existence des pics parasites, essentiellement dans les spectres de $X=0,75$ et $X = 0,80$. Ces pics identifiés comme étant la phase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. La présence de cette phase dans les poudres finales dû à la sursaturation de notre solution.
- A titre d'exemple le tableau suivant montre les différents données de diffraction pour le spectre de notre phase de solution solide à $x=0.25$.

Tableau (9) : positions $2\theta(^{\circ})$, indices de Miller (hkl), la distance interréticulaire, l'intensité relatif de la solution solide (de la fraction $x=0.25$).

No	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	2	1	1	4,14188	21,436	3,9
2	2	2	0	3,58698	24,802	20,7
3	3	1	0	3,20829	27,785	100,0
4	2	2	2	2,92875	30,498	22,2
5	3	2	1	2,71150	33,008	63,7
6	4	0	0	2,53638	35,360	2,5
7	4	1	1	2,39132	37,583	7,3
8	0	2	4	2,26860	39,699	8,2
9	3	3	2	2,16303	41,724	11,9
10	4	2	2	2,07094	43,673	8,6
11	1	3	4	1,98970	45,554	12,6
12	5	2	1	1,85231	49,147	6,2
13	4	4	0	1,79349	50,871	0,4
14	0	3	5	1,73994	52,555	28,6
15	6	0	0	1,69092	54,201	13,6
16	5	3	2	1,64582	55,814	20,2
17	6	2	0	1,60414	57,396	0,3
18	5	4	1	1,56548	58,951	2,7
19	6	2	2	1,52949	60,481	2,8
20	6	3	1	1,49587	61,988	14,6
21	4	4	4	1,46438	63,474	1,6
22	7	1	0	1,43479	64,942	5,6
23	0	4	6	1,40693	66,392	1,2
24	7	2	1	1,38063	67,826	3,8

IV.1. 2 La caractérisation des échantillons synthétisés avec carbonate de sodium Na_2CO_3 :

Les diagrammes de diffraction de rayons X sur poudre des phases préparés avec la présence de carbonate de sodium Na_2CO_3 . Comparé aux Diffractogramme présentés précédemment des solutions solides (synthétisés sans carbonate), les composés ont été bien identifiés comme étant les solutions solides $\text{Bi}_{12}\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{20}$ avec $x = 0.2, 0.25, 0.5, 0.75$ et 0.80 .

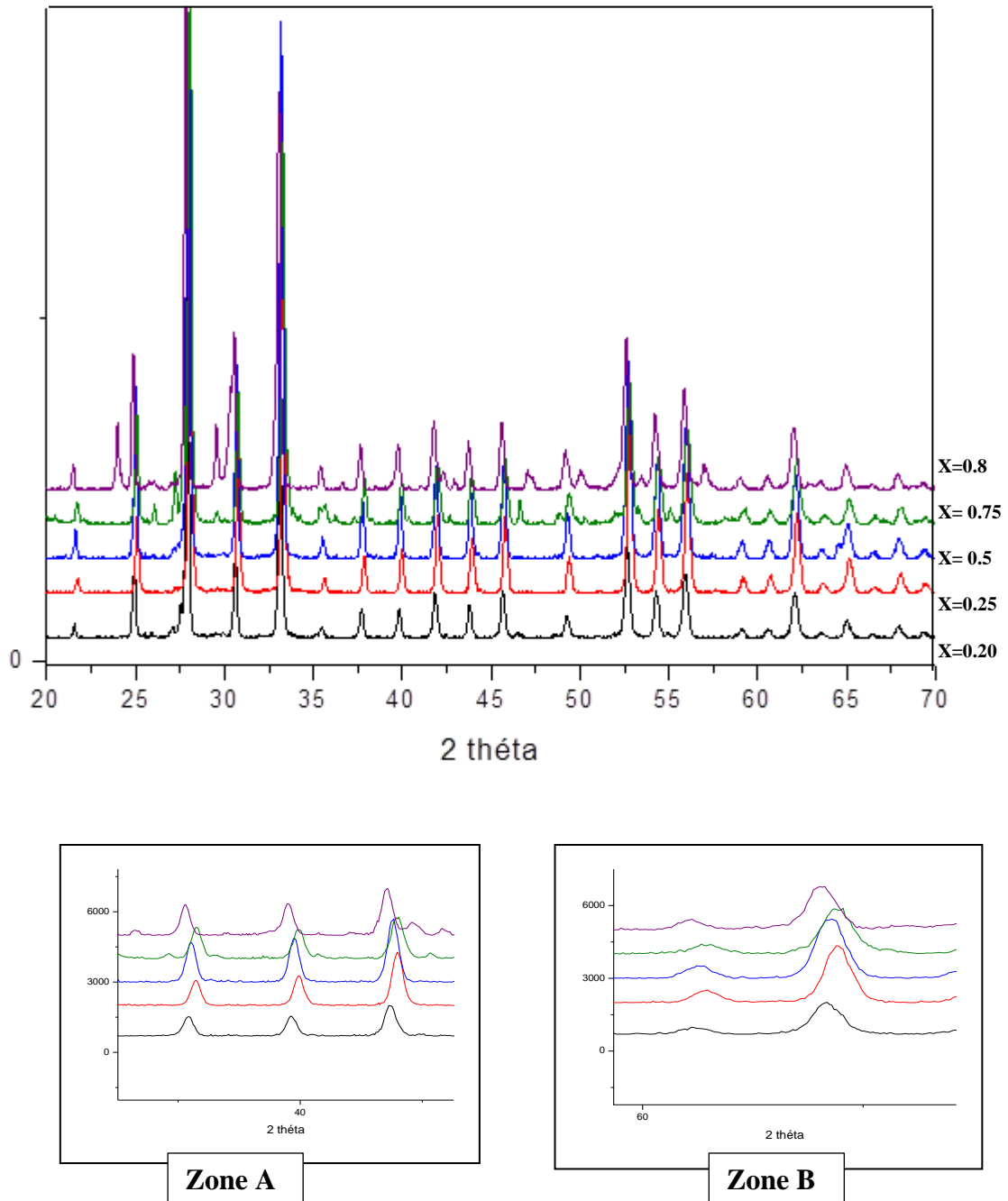


Figure (10) : Les diffractogrammes des différentes fractions de la solution solide (avec carbonate), **Zone A** : Agrandissement de la zone 32°-45° et **Zone B** : agrandissement de la zone 59°- 67°.

✍ L'addition d'un minéraliseur de carbonate de sodium ne présente aucun effet sur la cristallinité de notre phase pour les différents échantillons (voir **figure (10)**).

✍ **Et comme l'indique la loi de Vegard :**

Lorsqu'un atome étranger pénètre dans un réseau d'un composé pur, il provoque en général une variation des paramètres cristallins selon le réseau étudié, qui se traduit par une expansion ou une contraction du réseau cristallin, fonction de la taille des atomes. On dit que la variation obéit à la loi de **Vegard** si elle est linéaire avec le taux de la substitution x . Cependant cette loi n'est pas toujours respectée et on assiste à des variations positives ou négatives par rapport à la droite de **Vegard** [17].

Nos résultats montrent bien un certain décalage des pics (**voir la figure (15) : zone A et zone B**), varie linéairement avec le taux de substitution, x ceci montre donc la variation des paramètres de maille. On dit que la variation obéit à la loi de **Vegard**. Le tableau suivant montre les données de diffraction de solution solide *sillénite* à $x=0.5$.

Tableau (10) : positions $2\theta(^{\circ})$, indices de Miller (**hkl**), la distance interréticulaire, l'intensité relatif de la solution solide (de la fraction $x=0.5$).

No	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	2	1	1	4,12870	21,506	5,7
2	2	2	0	3,57556	24,882	24,4
3	3	1	0	3,19807	27,875	100,0
4	2	2	2	2,91943	30,598	22,0
4	3	2	1	2,70287	33,117	62,6
5	4	0	0	2,52830	35,477	2,2
6	4	1	1	2,38370	37,707	8,9
7	0	2	4	2,26138	39,831	9,8
8	3	3	2	2,15614	41,864	13,4
9	4	2	2	2,06435	43,819	7,4
10	5	1	0	1,98336	45,708	12,5
11	5	2	1	1,84641	49,314	7,5
12	4	4	0	1,78778	51,046	0,5
13	0	3	5	1,73440	52,735	29,2
14	6	0	0	1,68553	54,388	12,9
15	5	3	2	1,64058	56,007	19,6
16	6	2	0	1,59904	57,596	0,5
17	5	4	1	1,56050	59,158	3,2
18	6	2	2	1,52462	60,695	3,3
19	6	3	1	1,49111	62,208	14,2
20	4	4	4	1,45971	63,701	1,9
21	7	1	0	1,43022	65,175	5,2
22	0	4	6	1,40245	66,632	1,1
23	7	2	1	1,37623	68,073	4,3
24	6	4	2	1,35143	69,499	2,2

IV.1. 3 La caractérisation des échantillons synthétisés avec un changement de temps de traitement :

La figure (11) représente les diagrammes de poudre de la solution solide $\text{Bi}_{12}\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{O}_{20}$ synthétisés avec variation de temps de traitement de **1 heure**, **19 heures** et **24 heures**.

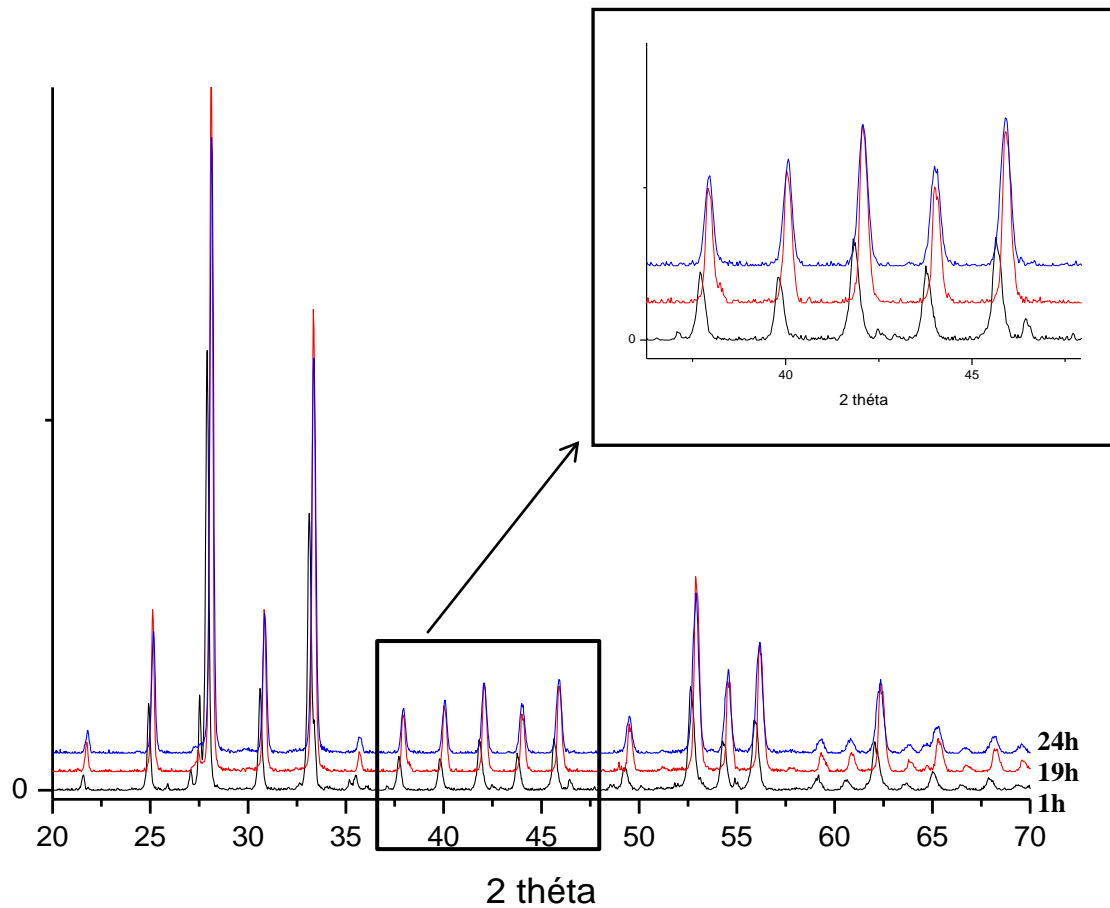


Figure (11) : Les diffractogrammes de la solution solide $\text{Bi}_{12}\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{O}_{20}$ (avec changement de temps de traitement).

➤ Les diagrammes de diffraction des rayons X de deux échantillons préparés à **19h** et **24h** sans Na_2CO_3 illustrés dans la figure suivante :

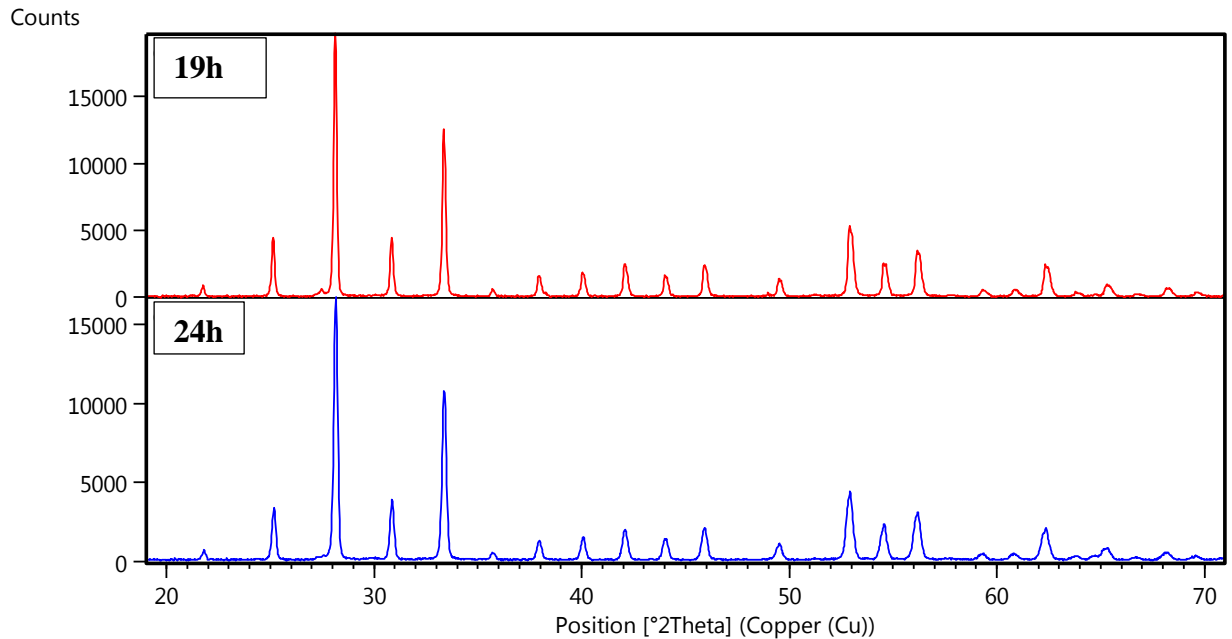


Figure (12) : Diffractogrammes de poudre des deux échantillons synthétisés à 19h et 24h respectivement.

- ✎ D'une part, la comparaison entre les deux diffractogrammes de **19** heure et **24** heures (**voir la figure (12)**) montre leur cristallinité et une bonne qualité des spectres de cette phase pure à **19h** et à **24h** ainsi que la stabilisation des pics (pas décalage).
- ✎ Par contre la comparaison entre ces deux spectres (19h et 24h) avec celle de 1h (**voir la figure (11)**) montre un certain décalage des pics ce qui indique l'effet de temps de traitement sur la variation de paramètres de la maille.

IV.1 Caractérisation par FTIR :

L'analyse infrarouge de différentes poudres de la solution solide type *Sillénite* $\text{Be}_{12}\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{20}$ ($x= 0.2, 0.25, 0.5, 0.75, 0.80$) 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 spectres ainsi obtenus des échantillons : **1, 5, 6, 8 et 9** sont présentés dans la figure **18**. La figure montre l'existence de quelques bonds dans l'intervalle de 400 cm^{-1} à 900 cm^{-1} pour tous les échantillons.

On observe donc, dans les **5** échantillons la présence de deux bonds l'un large vers 450 cm^{-1} et l'autre plus intense vers 680 cm^{-1} liée à l'ensemble des différentes vibrations des groupements GeO_4 [18]. Les bandes apparaissant vers 530 cm^{-1} et 570 cm^{-1} correspondent aux modes de vibration **Bi-O**, caractéristiques de *sillénites* [19].

Une bande forte et intense vers 830 cm^{-1} peut être associée à l'élongation symétrique des liaisons Bi-O ou l'absorption de CO_2 de l'environnement. Et finalement une bande moins intense à 880 cm^{-1} liée à la mode de vibration des groupements SiO_4 [18].

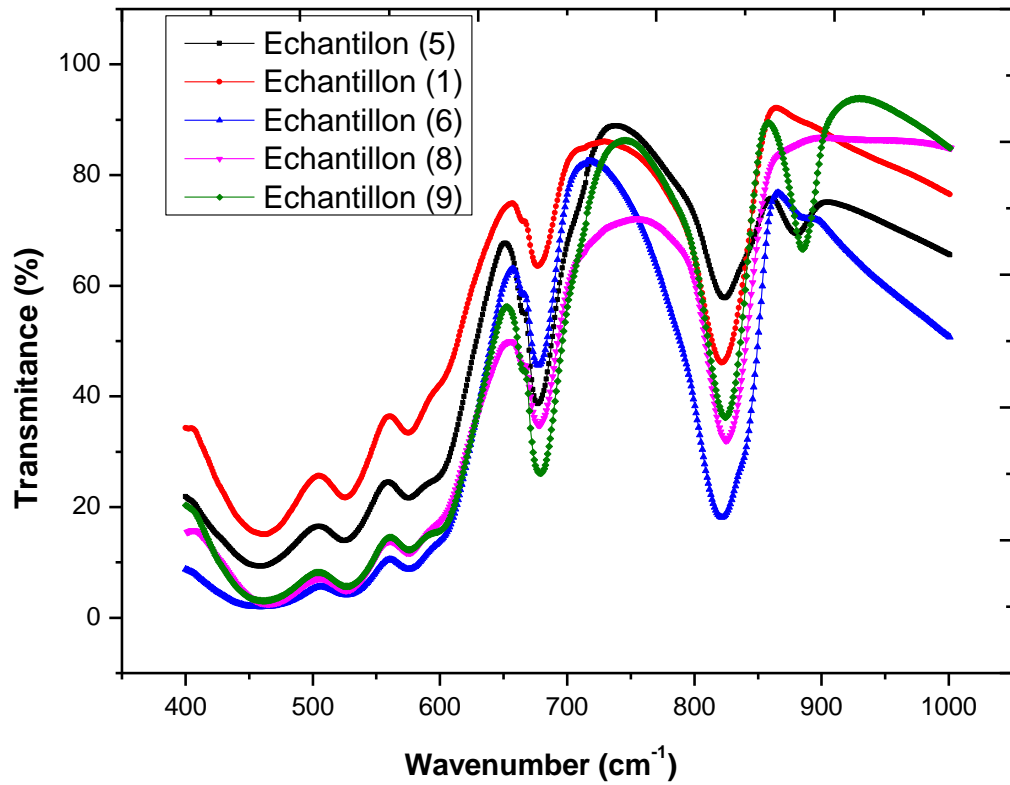


Figure (13) : Spectre infra rouge (FTIR) des échantillons : 1 et 5 (-sans carbonate), 6,8 et 9 (avec carbonate).

Conclusion générale

V. Conclusion générale :

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 est croissante dans de nombreux secteurs d'activités comme la santé, l'énergie, l'électronique ou encore les cosmétiques. La recherche s'oriente vers l'amélioration des propriétés des matériaux, qui revêtent une importance croissante, ainsi que sur le développement de nouvelles méthodes de synthèse.

Notre travail port essentiellement sur la synthèse et la caractérisation de solutions solides de type *Sillénite* à base de germanium et de silicium ($\text{Bi}_{12}\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{20}$). Ces phases de solution solide sont synthétisées par la méthode solvo-thermale et caractérisées par diffractions des rayons X sur poudre et l'infrarouge « FTIR ». L'étude de changement de valeur de x a été par la suite réalisée pour vérifier la cristallinité et la pureté des phases synthétisées ainsi que la variation de paramètres de maille en fonction de x (loi de *Vegard*).

Dans le cadre de ce mémoire de Master, nous ont permis d'arriver aux conclusions suivantes:

- ✓ l'évolution de diffractogrammes de poudre en fonction de la valeur de x , permet de penser qu'il a bien été obtenu des solutions solides malgré de l'existence des traces d'une phase d'impureté ($\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$).
- ✓ lorsque la valeur de x devient **0.8** on remarquant le décalage des pics vers la position opposée ce qui peut être semble marquer comme une limite.
- ✓ Nos résultats montrent bien un certain décalage des pics, varie avec le taux de substitution x , ceci montre donc la variation des paramètres de maille c'est-à-dire la variation obéit à la loi de *Vegard*.
- ✓ les deux diffractogrammes de 19 heure et 24 heures montre une bonne qualité des spectres de cette phase pure à 19h et à 24h ainsi que la stabilisation des pics (pas décalage) malgré l'augmentation de temps de traitement.

En fin de ce travail, on recommande :

- ✎ de changer les conditions de synthèse en vérifiant la cristallinité de solution solide et la variation de paramètres de maille en fonction de X .
- ✎ Calculer les tailles des particules et étudier leur évolution en fonction de x .

Références bibliographique

VI. Références bibliographiques :

- [1] B.Jik Jeong, Mi-Ri Joung; Microstructure and microwave dielectric properties of $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ ceramics; Materials Research Bulletin ; 47; P: 4510–4513; **2012**.
- [2] J. Florian ; thèse de doctorat ; université de LIMOGES ; P : 1-10 ; **2013**.
- [3] P.G.de Gennes ; Amas accidentels dans les solutions solides désordonnées ; Journal of Physics and Chemistry of Solids ; Volume 11, Issues 1–2, , P : 105-110 ; **1959**.
- [4] Benazouz. Chaouki ; Etude des réactions à l'état solide aux interfaces des couches minces Cu/Au/Si et Pd/Au/Si ; thèse de doctorat ; Université Mentouri – Constantine ; P : 1-30 ; **2007**.
- [5] Mark Pollard, A. et Carl. Heron, Archaeological Chemistry, The Royal Society of Chemistry, London, England, **1996**.
- [6] J. F. Scott; Applications of Modern ferroelectrics, Science, 315; P: 954-959; **2007**.
- [7] D. Staedler, T. Magouroux; Harmonic Nano-crystals for Biolabeling; A Survey of Optical Properties and Biocompatibility; ACS Nano. 6, P: 2542-2549; **2012**.
- [8] 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. Springer Berlin Heidelberg, P:157-177; **2008**.
- [9] S. Shibata, K. Aoki, T. Yano, M. Yamane; Journal of sol gel science and Technology, 11; 279; **1998**.
- [10] M. Wassim, Synthèse, caractérisations physicochimiques et structurales, propriétés et structures magnétiques séléniates et molybdates basiques de métaux de transition, thèse de doctorat, Université de Strasbourg, P 06-08 ; **2011**.
- [11] J. Jacques Rousseau, Cristallographie Géométrique et Radiocristallographie, 3^{ème} édition, Dunod ; Parie ; **2007**.
- [12] Findit (base des données), WWW.NIST.com.
- [13] POUDRIX (logiciel), J. Laugier, B. Bochu, LMGP Grenoble-France **2000**.
- [14] X'pert HighScore Plus; version 3.0; Panalytical BV; **2012**.
- [15] S. Mukamel; *Annual Review of Physics and Chemistry*, vol. 51; P. 691; **2000**.
- [16] S. F. Radaev, V. I. Simonov, Structure of sillenites and atomic mechanism of isomorphous displacements in them, Kristallografiya., 37, 914-941; **1992**.
- [17] Gérard Fournet; Étude de la loi de Vegard ; J. Phys. Radium, 14 (6); P.374-380; **1953**.

[18] 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**.

[19] R. Skiker, A. Ammuri, K. Ziat; Bi₁₂TiO₂₀/BiFeO₃ Hétérostructures : Synthèse et étude des propriétés photocatalytiques (Bi₁₂TiO₂₀/BiFeO₃ Heterostructures : Synthesis and study of photocatalytic properties) ; *J. Mater. Environ. Sci.* 6 (8) ; P : 2114-2119 ; **2015**.

Annexe

1-Diffraction de rayons x et spectroscopie infrarouge (FTIR) :

(1) Diffractomètre PHILIPS X'Pert

- Un générateur de rayons X (45 kV, 40 mA).
- Goniomètre = PW3050 / 60 (thêta / thêta).
- Minimale du pas 2Theta: 0.001.
- Phase d'échantillonnage = Réflexion-Transmission.
- Système de diffractomètre = XPERT-PRO.
- Anticathode en cuivre.
- la radiation $K\alpha_1$ du cuivre monochromatique ($\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$).
- La base de données utilise 2016



(2) spectroscopie infrarouge FTIR :

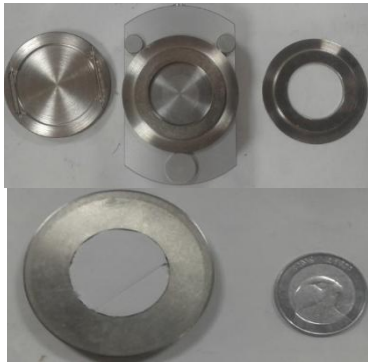
Spectromètre JascoFT/ IR-4200 dans le domaine $4000-400 \text{ cm}^{-1}$. Cet appareil est disponible au Laboratoire physico-chimie des matériaux (*LPCM*) à l'université de Laghouat Amar Telidji .



2- Préparation des échantillons pour l'analyse DRX:

Pour obtenir de beaux diagrammes de diffraction DRX, 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.

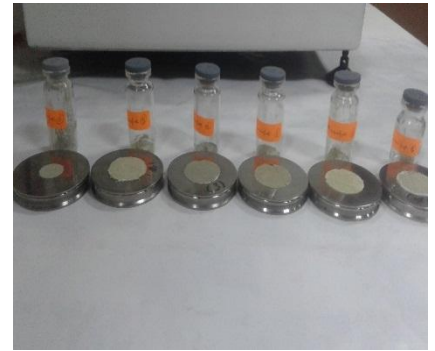
les étapes de préparation des échantillons sont montres dans la figure suivant .



1



2



3



4



5

- (1) Porte échantillon et Plaque de diffraction.
- (2) Déposition de la poudre sur le porte d'échantillon.
- (3) La poudre sur la plaque de diffraction (par ordre précise)
- (4) Placée les différents portes d'échantillons dans un passeur adapté au diffractomètre.
- (5) Le spectre de diffraction est enregistré en suivant les instructions sur l'appareille de DRX.

3-Préparation des échantillons pour FTIR :

Un mélange de poudre bien broyé (1/3 échantillon – 2/3KBr) a été réalisé à l'aide d'un mortier en Agathe, puis placé dans une pastilleuse et mené à une pression **60 bar** pendant **2 min.** la pastille en suit placée dans un support adapté au spectromètre et le spectre est enregistré en suivant les instructions sur l'appareille de FTIR.



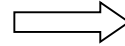
KBr

+



Echantillons

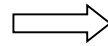
**Mélangé le KBr et
l'échantillon**



Broyage



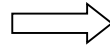
Placer notre poudre dans le moule



Compression (60 -80 atm)



Placer la pastille dans le support



placer le support dans l'appareil FTIR et lire spectre

ملخص:

يهدف هذا العمل إلى تحضير محاليل صلبة لا عضوية من نوع سيلينيت ذات الأساس البزموت و السليسيوم و الجرمانيوم. هذه المواد لديها خصائص كهروضغطية و ضوئية لا خطية جد مهمة. تم تحضير هذه المحاليل الصلبة " السيلينيت " $\text{Bi}_{12}\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{20}$ باستعمال الطريقة الهيدروحرارية و ذلك تحت شروط محددة في درجة حرارة 180°C ، مدة التفاعل متغيرة ووسط تفاعلي قلوي KOH بتركيز مختلفة (4,6) مولاري. تحليل المساحيق الناتجة تم باستعمال تقنية حيو الأشعة (DRX) X وتقنية تحويل فورييه للطيف بالأشعة تحت الحمراء (FTIR). في النهاية، دراسة بنية هذه المحاليل الصلبة $\text{Bi}_{12}\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{20}$ و التحقق من تبلورها ونقاوتها تمت باستخدام برامج مختلفة POUDRIX، FINDIT و X'pert HighScore Plus

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

Résumé :

Ce travail de mémoire s'inscrit essentiellement sur la synthèse des solutions solides de type Sillénite à base de Bismuth, Silicium et de Germanium. Ces matériaux portent des propriétés piézoélectriques et optiques non-linéaire très remarquables. La synthèse de ces solutions solides « Sillénite » $\text{Bi}_{12}\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{20}$ a été faite par la méthode solvo-thermale selon des conditions très précises : à température de 180°C , le temps de réaction varie et dans un milieu alcalin KOH à des concentrations différents (4,6)M. La caractérisation de poudres finales a été faite par la diffraction des rayons X (DRX) et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) . A la fin, la vérification de la cristallisation et de la pureté de ces solutions solides $\text{Bi}_{12}\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{20}$, ont été effectuées à l'aide de différents programmes POUDRIX, FINDIT et X'pert HighScore Plus.

Mots-clés: sillénite, solutions solides, RX, étude structurale, la synthèse solvo-thermale.

Abstract:

This work of memory is essentially based on the synthesis of solid solutions of Sillénite type based on Bismuth, Silicon and Germanium. These materials have very remarkable non-linear piezoelectric and optical properties. The synthesis of these solid solutions "Sillénite" $\text{Bi}_{12}\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{20}$ was made by the solvo-thermal method according to very precise conditions: at a temperature of 180°C , the reaction time varies and in an alkaline medium KOH at different concentrations (4.6) M. Characterization of final powders was made by X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). In the end, the verification of crystallization and purity of these solid solutions $\text{Bi}_{12}\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{20}$, were made using various programs POUDRIX, FINDIT and X'pert HighScore Plus.

Mots-clés: sillénite, solid solutions, RX, structurale study, solvo-thermale synthesis.