

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE



Université 20 Août 1955- Skikda
Faculté des Sciences
Département de Chimie

Mémoire de MASTER

Filière : Chimie -Spécialité : Chimie des Matériaux

Synthèse, caractérisation et propriétés de la phase céramique



Présenté par :

Melle : Nedjar Khaoula

Et

Melle : Rihia Inès

Le 30/06/2025

Devant le jury

C. Benhamideche	Professeur	Univ. De Skikda	Présidente
Y. Bouaoud	MCB	Univ. De Skikda	Encadreur
S. Ouilia	MCB	Univ. De Skikda	Examinatrice

Année Universitaire : 2024/2025



Remerciements

*Tout d'abord, nous tenons à remercier **Dieu** le tout puissant, de nous avoir permis d'arriver à ce niveau d'études, et aussi pour nous avoir donné beaucoup de patience et de courage*

*Nous tenons à adresser nos sincères remerciements à notre encadrant, le **Dr. Y. Bouaoud**, pour avoir accepté d'encadrer ce mémoire et pour les précieux conseils qu'elle nous a prodigués ainsi que pour son aide et ses orientations constructives.*

*Nous tenons à remercier la Présidente du Jury, le Professeur **C. Benhamideche** et l'examinatrice le **Dr. S. Ouilia** pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de juger ce travail.*

Nous tenons également à remercier les membres du Département de chimie de l'Université 20 Août 1955 – Skikda et L'Unité de Recherche Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale de l'Université des frères Mentouri-Constantine 1, pour avoir mis à nos disposition tous les moyens nécessaires à la réalisation de ce travail et tous les professeurs qui nous ont enseigné pendant la période d'étude.

*Nous remercions également l'ingénieur du laboratoire **N. Nouri** pour son aide, son soutien et ses conseils durant notre travail en laboratoire.*

Enfin, nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail. Ce modeste projet, fruit de plusieurs mois d'efforts et de persévérance, marque la fin d'un parcours académique, mais également le début d'une nouvelle étape pleine de promesses. Qu'il soit le reflet de notre reconnaissance envers ceux qui nous ont soutenues, encadrées et inspirées. À vous tous, nous dédions ce travail avec respect et considération.

Inès et Khaoula





Dédicaces

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ قَالَ

تَعَالَى:

يَرْفَعُ اللَّهُ الْهَدِيْنَ اٰمَنُوْا مِنْكُمْ وَالَّذِيْنَ اُوْتُوا الْعِلْمَ دَرَجَاتٍ

*À mon ange pure et ma force après Dieu, mon premier et éternel soutien, **ma mère***

*À ceux qui m'ont soutenu sans limites et m'ont donné sans rien attendre en retour, **mon père.***

*À mes frères **Salim et Hamza** et à mes sœurs **Leila, Sara et Souraya** vous avez été ma force silencieuse, mon refuge dans les moments de doute et mes complices dans les éclats de rire.*

Merci pour votre amour, votre patience et votre présence constante.

*À mes neveux, **Ayoub, Djad, Rassim, Anas Sadjed, Teïm et Yazan.***

*À mes amies qui ont su rendre cette aventure plus belle, plus légère et inoubliable **Khaoula, Fadoua, Nour, Salima, Aya et Hasna***

Je vous dédie cet humble travail et que Dieu nous en fasse bénéficier, à moi et à vous.

وأخيرا من قال أنا لها "نالها" وأنا لها رُغما عنها اتيت بها الحمد لله

Inès





Dédicaces

Je dédie ce travail :

Ames cheres parents

Mais aucune dédicace ne serait témoin de mon profond amour, mon immense gratitude et mon plus grand respect, car je ne pourrais jamais oublier la tendresse et l'amour dévoué par lesquels ils m'ont toujours entouré depuis mon enfance.

Je dédie aussi ce modeste travail :

A mes sœurs Soumya, Dalel, Amani, Yousra, et mon frère Abderrahmane qui m'ont prodigué des encouragements et se sont donnés la peine de me soutenir durant ces longues années d'étude.

A tous mes amis est mes camarades Inès, Aya, Fadoua, Nour, Salima, et Hasna.

Sans oublier tous les professeurs que ce soit du primaire, du moyen, du secondaire ou de l'enseignement supérieur.

A eux tous, je souhaite un avenir plein de joie, de bonheur et de succès.

Khaoula



Sommaire

SOMMAIRE

Introduction générale	1
-----------------------------	---

Chapitre I : Revue bibliographique sur la technique de spectroscopie

I. 1. Introduction.....	3
I. 2. Définition.....	3
I. 3. Application.....	4
I. 4. Utilisation.....	4
I. 5. Appareillage.....	5
I. 5. 1. Le canon électronique.....	6
I. 5. 2. Les lentilles électroniques.....	6
I. 5. 3. Les bobines de balayage	8
I. 5. 4. La chambre d'échantillon	8
I. 5. 5. Les détecteurs	9
I. 6. Principe	11
I. 7. Qu'est –ce qu'il ne peut pas faire ?.....	12
I. 7. 1. Image des échantillons humides	12
I. 7. 2. Image des échantillons non conducteurs	12
I. 7. 3. Images en couleur	12
I. 7. 4. Mesure précise de la hauteur	13
I. 7. 5. Imagerie en sous-surface	13
I. 8. Comment obtenir une bonne image ?.....	13
I. 8. 1. Préparation de l'échantillon	13
a. Compatibilité avec le vide.....	13
b. Conductibilité électrique.....	14
c. La tenue au faisceau d'électron.....	14
I. 8. 2. Montage de l'échantillon.....	14

I. 8. 3. Insertion de l'échantillon	15
I. 8. 4. Evacuation	15
I. 9. Fonctionnement	15
I. 10. Conclusion	16

Préambule

1. Analyse par diffraction des rayons X	
1.1 Introduction.....	17
1.2 Principe.....	17
1.3 Appareillage	18
2. Spectroscopie de dispersion d'énergie des rayons X	
2. 1. Définition	20
2. 2. Principe	20
2. 3. Processus d'analyse (EDX).....	20
2. 4. Fonctionnement	20
2. 5. Étapes de fonctionnement.....	20
3. Analyse par la spectroscopie visible	
3.1 Introduction.....	22
3.2 Principe.....	23
3.3 Détermination de l'énergie de gap E_g	23

Chapitre II : élaboration et caractérisation de la phase $Bi_{0.8}Ba_{0.2}Fe_2O_3$

II .1. Introduction	24
II. 2. Processus d'évolution de nos échantillons	24
II .2. 1. Calculs et pesées	24
II .2. 2. Vérification des produits de départ.....	24

II. 2. 3. Mélange des précurseurs	28
II. 2. 4. Séchage du produit obtenu	28
II. 2. 5. Broyage mécanique	28
II. 2. 6. Pastillage	28
II. 2. 7. Calcination	28
II. 2. 8. Calcul de la densité	28
II. 2. 9. Le deuxième broyage	29
II. 2. 10. Frittage	29
II. 3. Résultats et Discussion	31
II. 3. 1. Analyse par la diffraction des rayons x	31
II. 3. 1. a. Analyse des diffractogrammes.....	31
II. 3. 1. b. Discussion.....	32
II. 3. 2. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	35
II. 3. 3. Analyse microscopie par dispersion des rayons X (EDX)	36
II. 3. 4. Analyse optique par spectroscopie UV –Vis	37
II. 3. 4. a. Interprétation de la courbe d'absorptions UV Vis	38
II. 4. Conclusion.....	40
Conclusion générale	
Référence	
Annexe	
Résumé	

Liste des figures

Chapitre I : Revue bibliographique sur la technique de spectroscopie

Figure (I, 1) : Photo du microscope électronique à balayage (MEB).....	4
Figure (I, 2) : Photo et schéma représentatifs d'un microscope électronique à balaya.....	5
Figure (I, 3) : Schéma du principe d'un canon à émission thermoélectronique	6
Figure (I, 4) : Schéma du canon à émission thermoélectronique	6
Figure (I, 5) : Représentation d'une lentille électronique	7
Figure (I, 6) : Schéma représente lentilles condenseurs	7
Figure (I, 7) : Schéma des lentilles objectives	8
Figure (I, 8) : Schéma représentatif de la formation d'image	8
Figure (I, 9) : Schéma représentatif de la détection des électrons secondaires	10
Figure (I, 10) : Schéma représentatif de l'émission rétrodiffusée et secondaire d'un échantillon et de la détection des électrons secondaires par introduction d'un champ électrique.....	10
Figure (I, 11) : Répartition des particules émises sous l'impact du faisceau (Poire de diffusion).....	12

Préambule

Figure 1 : Schéma du fonctionnement d'un diffractomètre pour poudre	18
---	----

Chapitre II : élaboration et caractérisation de la phase $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_3$

Figure (II, 1) : Spectre de DRX et fichier (JCPDS-ICDD) de l'oxyde de bismuth (III).....	25
Figure (II, 2) : Spectre de DRX et fichier (JCPDS-ICDD) du Carbonate de baryum.....	26
Figure (II, 3) : Spectre de DRX et fichier (JCPDS-ICDD) de l'oxyde de fer (Fe_2O_3).....	27
Figure (II, 4) : Organigramme de préparation de la phase ($\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_3$).....	30
Figure (II, 5) : Diffractogramme de la DRX des deux compositions calcinées (a) et frittées (b)	31
Figure (II, 6) : Structure cristalline de la pérovskite (ABO_3).....	32
Figure (II, 7) : Image du composé ($\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_3$) après frittage par microscopie électronique à balayage (MEB).....	35
Figure (II, 8) : Spectre (EDX) du composé ($\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_3$).....	37
Figure (II, 9) : Spectre de Transmittance (T%) en fonction de la longueur d'onde	38
Figure (II, 10) : Courbe de Tauc de la phase ($\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_3$)	39

Liste des tableaux

Tableau (II, 1) : Propriétés physico-chimiques de l'oxyde de bismuth (III)	25
Tableau (II, 2) : Propriétés physico-chimiques du Carbonate de baryum.....	26
Tableau (II, 3) : Propriétés physico-chimiques de l'oxyde de fer (Fe_2O_3)	27
Tableau (II, 4) : Les paramètres du réseau, la densité, porosité et taille des grains pour BBFO fritté à 850 °C.....	33
Tableau (II, 5) : Composition élémentaire du composé ($\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_3$) obtenue par analyse (EDX)	36

Liste d'abréviation

Symbole	Abréviation
MEB	microscope électronique à balayage
CL	cathode luminescence
LaB6	hexa borure de Lanthane
Uo	Potentiel standard
SEI	L'imagerie des électrons secondaires
SE	électrons secondaires
BSD	détecteur Backscattered Electrons
BSE	Détecteur d'électrons rétrodiffusés
SiLi	le silicium dopé au lithium
SDD	le détecteur à dérive de silicium
SED	Le détecteur d'électrons secondaires
EDS	Spectroscopie de Dispersion d'Énergie.
3D	Trois dimensionnelle
FIB	faisceau d'ions focalisés
Au	Or
Pd	Palladium
Pt	Platine
Cr	Chrome
Ir	Iridium
Os	Osmium
DRX	diffraction des rayons X
J.C.P.D.S	Joint Committee Powder Diffraction Standard
n	l'ordre de la diffraction

λ	la longueur d'onde
d	la distance entre deux plans réticulaires
θ	l'angle d'incidence des rayons X.
Bi	Bismuth
Ba	Baryum
Fe	Fer
O	Oxygène
C	Carbone
PDF	POWDER DIFFRACTION FILE
ASTM	American Society For Testing and Materials
ICDD	International Classification for Data Diseases
ρ	La densité
m	La masse
V	Le volume
d	Diamètre
h	l'épaisseur
UV	ultraviolette
vis	Visible
T	la Transmittance
A	L'absorbance
I	L'intensité
Eg	L'énergie de gap
EDX	Microscopie dispersion des rayons
BBFO	$\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_3$

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

La chimie est une science expérimentale interdisciplinaire, elle recouvre des disciplines aussi diverses que la physique. En tant que science, elle structure par les théories de nos connaissances sur la nature et regroupe une multitude d'observation et d'expériences concernant les transformations de la matière en ensembles, dont les éléments sont unis par des lois de type explicatif.

Par son caractère expérimental, la chimie est une technique qui vise à maîtriser la nature et à la modifier. Pour cela, elle analyse et synthétise des corps. D'une part, ceux que la nature produit elle-même d'autre part, que les lois de la nature rendent possibles.

Actuellement, c'est une véritable science qui se consacre à l'étude des substances cristallines à l'échelle atomique, basée sur les principes de la mécanique chimique et sur les connaissances concernant la matière solide : Céramiques et ciments, minéraux et minerais, métaux et alliages et les différents matériaux. Pratiquement tous les produits chimiques inorganiques et organiques et leurs transformations, où l'arrangement spatial des atomes est étroitement lié à ses propriétés.

Les matériaux multi-ferroïques font partie. Ils présentent à la fois des propriétés ferroélectriques, magnétiques et parfois optiques et suscitent depuis plusieurs années un intérêt croissant en raison de leurs applications potentielles dans les dispositifs multifonctionnels, tels que les mémoires à haute densité, les capteurs, les actionneurs et les cellules photovoltaïques.

Parmi ces matériaux, le ferrite de bismuth (BiFeO_3) qui se distingue par sa structure de type pérovskite rhomboédrique, par sa température de Curie élevée (~ 830 °C) et par ses propriétés multi-ferroïques à température ambiante. Néanmoins, ce composé présente certaines limitations, notamment la présence d'impuretés secondaires (phases parasites) et des fuites de courant élevées dues aux défauts d'oxygène et à la volatilité du bismuth à haute température. Pour surmonter ces inconvénients, plusieurs approches ont été proposées, notamment la substitution ionique sur les sites A ou B de la maille cristalline de type pérovskite.

Dans ce contexte, notre travail s'inscrit dans le cadre de l'étude de l'effet de la substitution partielle du bismuth (Bi^{3+}) par le baryum (Ba^{2+}) dans le composé, suivi par un traitement thermique à 850 °C.

L'objectif est donc d'évaluer l'impact de cette modification chimique sur les propriétés structurales et optiques du matériau élaboré.

Pour ce faire, le matériau a été synthétisé par la méthode de réaction à l'état solide et caractérisé par plusieurs techniques, notamment la diffraction des rayons X (DRX). Simultanément, la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie par dispersion d'énergie des rayons X (EDX) et la spectroscopie UV-visible, constituant un substratum commun sont aussi utilisés.

Dans ce cadre, nous avons mis en évidence une nouvelle phase céramique de symétrie hexagonale-rhomboédrique (R3c), de type BiFeO_3 et de formule chimique $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ ($x=0.2\%$). Bien sûr, après avoir défini les conditions de son obtention et sa synthèse.

Dans ce contexte, nous présenterons les caractéristiques spécifiques liées à la synthèse et à la caractérisation par différentes techniques d'analyse de cette phase. Ceci sera réalisé dans *le deuxième chapitre*.

Cependant, *le premier chapitre* traitera d'une manière large la technique microscopique à balayage (MEB).

En préambule, nous présenterons les techniques d'analyses effectuées au cours de ce travail. La diffraction des rayons X (poudre) et la spectroscopie (UV-visible), qui nous ont servi de point de départ à notre étude.

Au début, *une introduction générale* sera donnée en plus de la division de ce manuscrit. Enfin, notre manuscrit sera achevé par *une conclusion générale* qui sera apportée au terme de ce travail dans laquelle, nous discuterons quelques éléments de réflexion ainsi que quelques perspectives envisageables qui découlent de ce travail.

*Chapitre I : Revue bibliographie sur le
microscope électronique à balayage
(MEB)*

I. 1. Introduction

Etudier un matériau c'est avant tout définir ses propriétés physico-chimiques, qui deviennent indirectement accessibles suivant différents protocoles à l'échelle macroscopiques, en donnant des informations très importantes sur l'évolution de la durabilité au cours du temps. Cependant, l'étude microscopique permettant de comprendre la microstructure du matériau et la relation entre la composition chimique et la structure interne est fondamentale. Pour cela, tout un arsenal de techniques et d'analyses est actuellement mis à la disposition des scientifiques qui désirent entreprendre un travail de recherche sur les structures internes et externes des matériaux : La spectroscopie (UV visible), l'analyse par diffractométrie des rayons X (DRX) [1] ...etc. On fonde beaucoup sur la microscopie photonique (optique) dont la résolution est de l'ordre de 200 nm. Quoiqu'il en soit de l'avancement de ces méthodes, l'analyse au microscope électronique à balayage (MEB) des surfaces des matériaux, notamment les céramiques, reste encore l'analyse la plus appropriée pour prédire leurs propriétés physiques et leurs performances dans divers conditions et applications. Une technique qui effectue l'analyse d'un matériau par un fin faisceau d'électrons qui balaye la surface de celui-ci sans le détruire. Compte tenu de l'importance croissante de l'étude microscopique dans notre travail, ce chapitre mettra en avant un aspect spécifique sur la microscopie électronique à balayage (MEB).

I. 2. Définition

Le microscope électronique à balayage désigné sous l'acronyme (MEB) ou Scanning Electron Microscopy (SEM) est apparu sur le marché vers les années 1970. Son principe en était connu depuis 1938 (M. Von Ardenne). Mais, il a fallu attendre les progrès techniques des détecteurs pour sa mise en œuvre. Actuellement, cet outil d'expertise et de recherche est largement présent dans la plupart des laboratoires de recherche et de l'industrie [2]. Sa technique est extrêmement polyvalente, elle est utilisée pour obtenir des images à haute résolution et des informations détaillées sur la surface des échantillons, dont la résolution de ses instruments peut varier de moins de un à plusieurs nanomètres. C'est un type de microscopie qui utilise un faisceau d'électrons focalisé pour balayer la surface d'un spécimen et générer des images avec une résolution bien supérieure à celle de la microscopie optique. Elle utilise des lentilles optiques pour former l'image en contrôlant le faisceau lumineux et ce pour illuminer l'échantillon, dont les grossissements sont limités à 2000 fois [3]. La figure (I, 1) ci-dessous, représente la photo du microscope électronique à balayage (MEB) utilisé dans notre travail.



Figure (I, 1) : Photo du microscope électronique à balayage (MEB)

I. 3. Application

Le (MEB) est un instrument essentiel utilisé dans divers domaines tels que la recherche fondamentale, l'assurance de qualité et l'analyse des défaillances. Il est particulièrement adapté pour l'étude des métaux, alliages, céramiques, polymères et matériaux biologiques. Il contribue de manière significative à de nombreuses recherches actuelles, notamment celles portant sur les nanotubes, les nanofibres, les supraconducteurs à haute température, les structures mésoporeuses et la résistance des alliages. De nombreux progrès dans des secteurs comme l'aérospatiale, l'électronique, l'énergie, la catalyse, l'environnement, la photonique et la chimie seraient rendus impossibles sans les informations cruciales fournies par cet outil [3]. Comme on peut l'utiliser dans la science biologique et les sciences médico-légales.

I. 4. Utilisation

La microscopie électronique à balayage est une technique particulièrement polyvalente. Il permet d' :

- Observer la morphologie des échantillons.
- Observer les différences de composition et certaines liaisons grâce au contraste et à l'utilisation des électrons rétrodiffusés.
- Observer des sondes moléculaires en utilisant des sondes métalliques et fluorescentes dans des échantillons biologiques.
- Effectuer des opérations de micro et nano-lithographie.
- Chauffer ou refroidir les échantillons pendant leur observation (cela nécessite un type spécifique de support).
- Observer des échantillons humides et secs (uniquement dans un MEB environnemental).
- Étudier le comportement optoélectronique des semi-conducteurs (nécessitant un détecteur de cathode luminescence [CL]).

Chapitre I : Revue bibliographique sur le microscope électronique à balayage (MEB)

- Observer des matériaux congelés à l'aide d'un support cryogénique.
- Observer/cartographier l'orientation des grains, l'orientation cristallographique et étudier des informations connexes telles que l'hétérogénéité et la micro contrainte dans des échantillons plats [3].

I. 5. Appareillage

Un microscope électronique à balayage est composé d' :

1. Un canon qui génère un faisceau d'électrons.
2. Une colonne électronique qui réduit la taille du faisceau et assure sa focalisation sur l'échantillon.
3. Un ensemble de bobines de balayage qui assure la déviation du faisceau sur l'échantillon en synchronisme avec le balayage sur un tube cathodique.
4. Plusieurs détecteurs qui captent les signaux provenant de l'échantillon pour assurer la formation d'une image par modulation de la brillance du spot sur le tube cathodique en fonction de l'intensité détectée.
5. Une chambre d'échantillon contenant une platine qui permet des déplacements mécaniques de l'échantillon.
6. Une lentille électronique. Et
7. Un générateur de balayage, figure (I. 2).

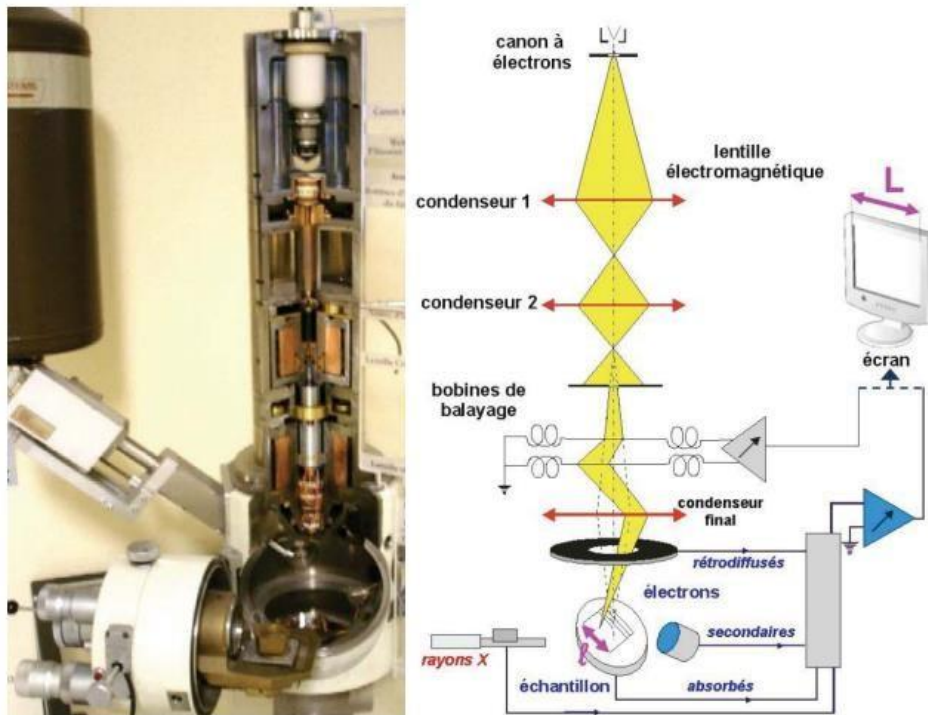


Figure (I, 2) : Photo et schéma représentatifs d'un microscope électronique à balayage

I. 5. 1. Le canon électronique

Le faisceau d'électrons est généré, soit suivant un principe d'émission thermoélectronique, soit par émission du champ ou soit par une combinaison des deux. Le canon de type thermoélectronique est constitué d'une cathode (filament), d'un Wehnelt et d'une anode. Le filament est chauffé de manière à extraire les électrons. La température de chauffage se situe autour de 2700 K pour un filament de tungstène et de 1800 K pour un filament d'hexa borure de Lanthane (LaB₆). Les électrons sont ensuite accélérés par l'application d'une différence de potentiel (U_0) entre l'anode et la cathode. Le Wehnelt localise l'émission vers la pointe du filament et réalise une première focalisation du faisceau. Cet endroit, de taille minimum est appelé « cross over » qui est en fait la source virtuelle. Ce type de canon est le plus utilisé (coût et facilité de réglage). Il est bien adapté pour les applications de type métallurgique [2]. Les figures (I, 3) et (I, 4) représentent les schemas : Du principe d'un canon à émission thermoélectronique [3] et du Canon à émission thermoélectronique [2], respectivement.

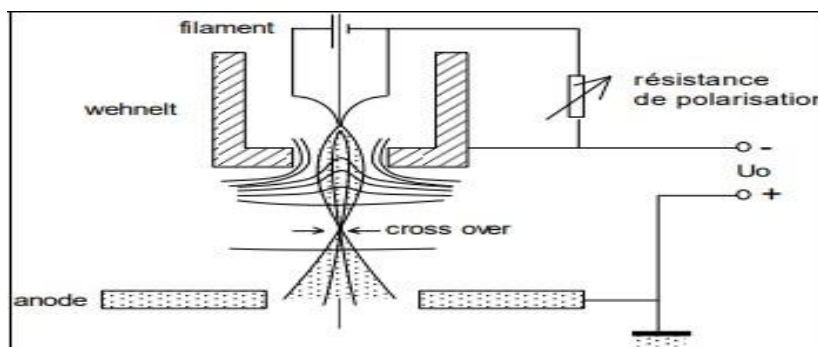


Figure (I, 3) : Schéma du principe d'un canon à émission thermoélectronique

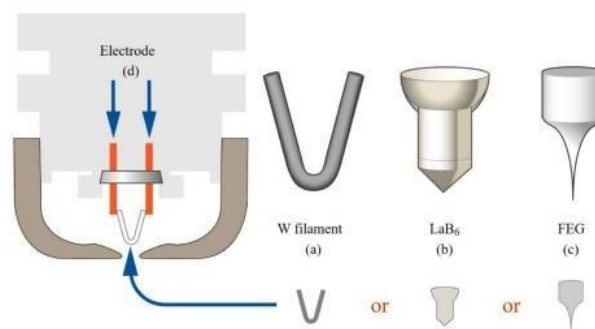


Figure (I, 4) : Schéma du canon à émission thermoélectronique

I. 5. 2. Les lentilles électroniques

La taille du faisceau au niveau du « cross-over » est de l'ordre de quelques micromètres. Le rôle des lentilles électromagnétiques est donc de réduire la taille du faisceau électronique (jusqu'à 10 000 fois) pour obtenir une résolution de l'ordre de 5 à 10 nm et de focaliser le faisceau sur l'échantillon [2], figure (I, 5) [3].

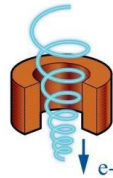


Figure (I, 5) : Représentation d'une lentille électronique

Il existe deux groupes de lentilles :

➤ **Les lentilles condenseurs**

La convergence initiale peut se produire à différentes hauteurs, c'est-à-dire près de la lentille ou plus loin. Plus elle est proche de la lentille, plus le diamètre du point de convergence est petit. Plus elle est éloignée, plus le diamètre de ce point est grand. Ainsi, le courant de la lentille condensatrice contrôle la taille initiale du spot et est appelé contrôle de la taille du spot. Le diamètre de cette convergence initiale (également appelée point de croisement) influence le diamètre final du spot que le faisceau forme sur l'échantillon. La lentille condensatrice contrôle l'intensité du faisceau d'électrons atteignant l'échantillon [3].

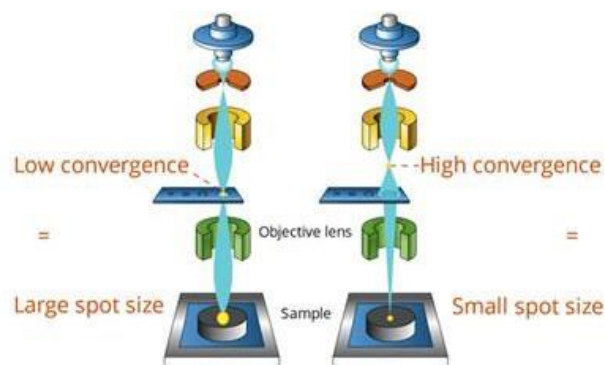


Figure (I, 6) : Schéma représente lentilles condenseurs

➤ **La lentille objective**

La lentille d'objectif a pour principale fonction de focaliser le faisceau sur l'échantillon. Elle a également une certaine influence sur le diamètre du spot du faisceau d'électrons sur la surface de l'échantillon. Si la lentille condensatrice n'est pas correctement alignée, la lentille d'objectif ne peut pas obtenir les meilleurs résultats. Un faisceau focalisé produit un spot plus petit sur la surface par rapport à un faisceau sous-focalisé ou sur-focalisé. Cela signifie que la résolution sera plus élevée [3], figure (I, 7).

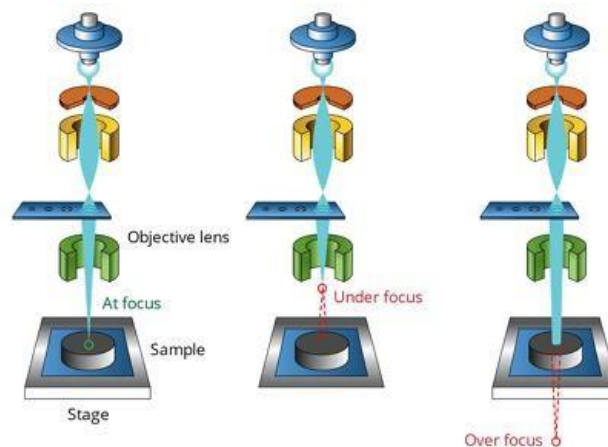


Figure (I, 7) : Schéma des lentilles objectives

Les lentilles sont constituées d'une bobine solénoïde entourée d'un noyau de fer ou d'acier doux, dont l'entrefer interne est un matériau non magnétique (cuivre-laiton) Les lentilles électroniques ont des propriétés similaires à celles des lentilles optiques. Ce sont des lentilles convergentes. Elles présentent des aberrations : Sphérique, chromatique, astigmat, des distorsions...etc. Certaines d'entre elles peuvent être compensées, c'est le cas de l'astigmatisme. D'autres seront seulement limitées par un choix judicieux des caractéristiques des lentilles et par leur mode d'excitation (aberration sphérique et chromatique) [2].

I. 5. 3. Les bobines de balayage

L'image est obtenue par le balayage de la surface de l'échantillon par le faisceau d'électrons. Ce dernier, est réalisé par deux couples de bobines qui dévient en x et en y le faisceau électronique. L'angle de déflexion va définir la taille de surface balayée donc le grandissement [2], figure (I, 8) ci-dessous.

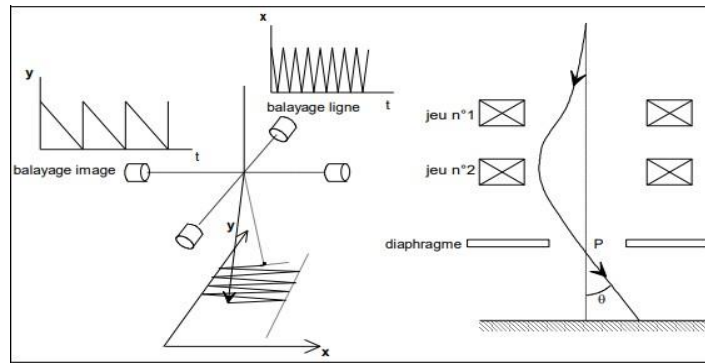


Figure (I, 8) : Schéma représentatif de la formation d'image

I. 5. 4. La chambre d'échantillon

La chambre d'échantillon d'un (MEB) est de taille variable, elle permet d'introduire les pièces de forme quelconque de l'ordre de quelques centimètres, jusqu'à 10 cm. L'introduction de l'objet s'effectue soit en ouvrant totalement la chambre soit par l'intermédiaire d'un sas. Il est disposé sur une platine goniométrique ou eucentrique assurant des déplacements de translation (X-Y-Z), rotation et inclinaison. En cas d'échantillons volumineux, les déplacements seront limités ainsi que la zone d'observation. Les objets ne doivent pas être trop lourds de manière à ne pas détériorer le mécanisme de la platine [2].

I. 5. 5. Les détecteurs

Les détecteurs les plus couramment installés dans un (MEB) sont les détecteurs d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés et de rayons X [2].

➤ Détecteur d'électrons secondaires

L'imagerie des électrons secondaires (SEI) est idéale pour enregistrer des informations topographiques. Les électrons secondaires (SE) ont des énergies faibles (environ de 2 à 50 eV). Ils sont éjectés uniquement depuis les régions proches de la surface de l'échantillon.

Pour attirer (collecter) ces électrons de faible énergie, une petite polarisation (généralement autour de +200 à 300 V) est appliquée à l'extrémité avant le détecteur pour attirer les électrons négatifs vers le détecteur. Un type de courant de détecteur d'électrons secondaires est le détecteur Everhart- Thornley, qui a pour rôle de convertir les électrons secondaires émis par l'échantillon en un signal électrique qui peut être utilisé pour former une image, figure (I, 9) ci-dessous [3].

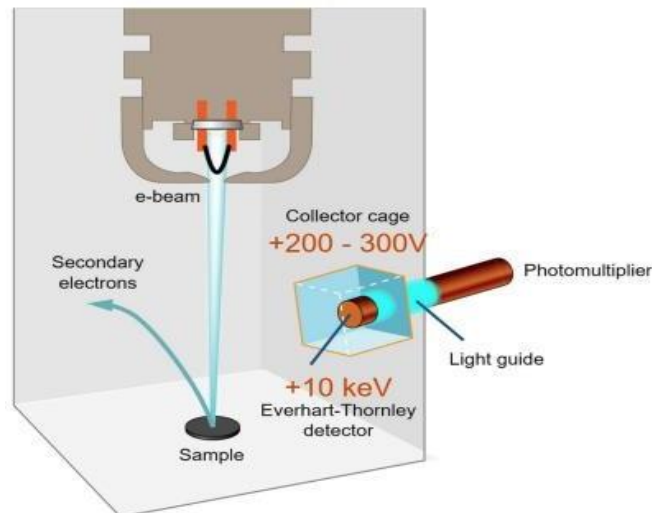


Figure (I, 9) : Schéma représentatif de la détection des électrons secondaires

➤ **Détecteur d'électrons rétrodiffusés (BSD)**

Le détecteur d'électrons rétrodiffusés (BSD) est monté sous la pièce polaire de la lentille d'objectif et centré autour de l'axe optique. Les électrons rétrodiffusés (BSE) sont générés lorsque la surface de l'échantillon est balayée par le faisceau d'électrons incidents. Le rendement est contrôlé par les caractéristiques topographiques, physiques et chimiques de l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés ont des énergies plus élevées que les électrons secondaires et peuvent nous fournir des informations provenant de la sous surface de l'échantillon [3], figure (I, 10) [2].

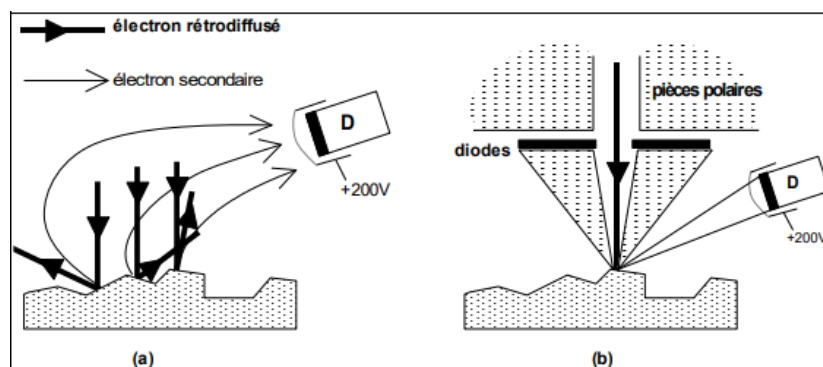


Figure (I, 10) : Schéma représentatif de l'émission rétrodiffusée et secondaire d'un échantillon et de la détection des électrons secondaires par introduction d'un champ électrique

- a) Position du détecteur d'électrons secondaires
- b) Détecteur d'électrons rétrodiffusés (diodes)

➤ **Détecteurs de rayons X**

Lorsque le faisceau d'électrons interagit avec l'échantillon, les rayons X sont émis. L'énergie de ces derniers dépend des éléments présents dans l'échantillon. Le système le plus courant pour détecter les rayons X émis par l'échantillon est la microscopie par dispersion d'énergie des rayons X (EDX). Le détecteur (EDS) est basé sur un cristal semi-conducteur. Les deux types les plus courants sont le silicium dopé au lithium (SiLi) et le détecteur à dérive de silicium (SDD) [1].

I. 6. Principe

Sous l'impact d'un faisceau d'électrons, le microscope électronique à balayage (MEB) projette et balaye un flux d'électrons focalisé sur la surface d'un échantillon. Ces électrons sont produits par effet thermoélectronique à partir d'un filament de tungstène ou de lanthanum hexaboride (LaB6) porté à haute température [5].

Sous cet impact, se produisent des interactions détectées par un capteur qui contrôle la brillance d'un oscilloscope cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau d'électrons. Il y aura donc une rétro diffusion d'électrons du faisceau incident, une émission d'électrons secondaires de faible énergie provenant de l'ionisation des atomes de l'échantillon et de l'émission d'électrons Auger, en plus d'émission de rayons X caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon [1].

Les différents signaux produits sont recueillis à l'aide de trois détecteurs : Le détecteur d'électrons secondaires (SED), le détecteur d'électrons rétrodiffusés (BSD) et le détecteur de spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS).

Notant que, sont les deux premiers types de détecteurs sont les plus couramment utilisés pour l'imagerie à haute résolution dans un (MEB). Cependant, le détecteur (EDS) assure la microanalyse de la composition de la surface.

Les électrons du faisceau interagissent avec les atomes de l'échantillon, produisant ainsi divers signaux qui peuvent être utilisés pour obtenir des informations sur la topographie et la composition de la surface. Il permet ainsi de réaliser des observations morphologiques détaillées de l'ordre du centième de nanomètre, ce qui permet de rétablir l'image de la surface.

Grâce à la profondeur du champ d'électrons, dont les images qui résultent ont une qualité de définition tridimensionnelle [4].

Chapitre I : Revue bibliographique sur le microscope électronique à balayage (MEB)

Ces dernières, sont visualisées en temps réel sur un moniteur externe à l'aide d'un logiciel qui corrèle la position du faisceau avec l'intensité des électrons acquis par les détecteurs. La configuration unique du (MEB) déterminera en fin de compte sa résolution et ses modes d'imagerie disponibles [5]. La figure (I, 11) ci-dessous, représente la répartition des particules émises sous l'impact du faisceau (Poire de diffusion) [2].

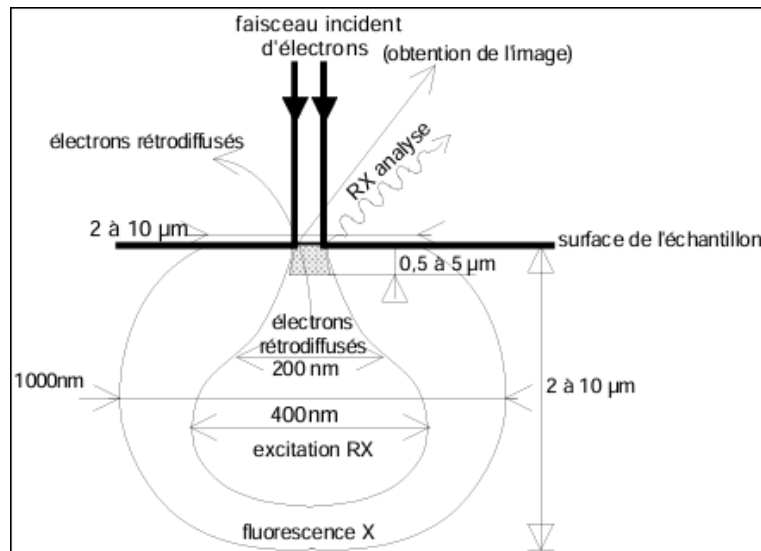


Figure (I, 11) : Répartition des particules émises sous l'impact du faisceau (Poire de diffusion) [2]

I. 7. Qu'est-ce qu'il ne peut pas faire ?

I. 7. 1. Image des échantillons humides

L'énergie du faisceau d'électrons dissipée en chaleur risque de fusion, de recristallisation, de modification, de destruction de l'échantillon et de pollution du microscope par dégazage. Soulignant la nécessité de conditions limites de tension et du courant pour les matériaux sensibles comme les polymères, échantillons biologiques, zéolites et amorphes [3].

I. 7. 2. Image des échantillons non conducteurs

Un échantillon non conducteur ne permet pas l'imagerie (MEB), car l'accumulation de charge négative due au faisceau d'électrons provoque sa répulsion. Un revêtement conducteur (métal ou carbone) est donc nécessaire pour la plupart des échantillons non conducteurs afin de permettre l'imagerie [3].

I. 7. 3. Images en couleur

Les images (MEB) sont monochromes (niveaux de gris) en raison de la faible longueur d'onde des électrons, contrairement aux images couleur obtenues par post-traitement. Les images d'électrons secondaires (MEB) sont des cartes d'intensité où la luminosité représente le nombre d'électrons collectés, affichés numériquement en niveaux de gris, du noir (faible intensité) au blanc (forte intensité) [3].

I. 7. 4. Mesure précise de la hauteur

Le (MEB) n'est pas idéal pour mesurer la rugosité de surface à des échelles très petites. La microscopie à force atomique (ou microscopie à sonde à balayage) est plus appropriée pour ce type de mesure. En effet, les mesures de hauteur (axe z) ne peuvent pas être obtenues directement avec le (MEB). Pour ce faire, il faut réaliser deux images prises sous des angles différents afin de créer une représentation en 3D, accompagnée d'un logiciel spécialisé pour le traitement des données [3].

I. 7. 5. Imagerie en sous-surface

Le (MEB) ne permet pas d'observer les couches situées sous la surface de l'échantillon en raison de l'interaction limitée entre le faisceau d'électrons et le matériau. Pour analyser les structures en profondeur, il est nécessaire de préparer une coupe transversale de l'échantillon. Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour cela, comme l'utilisation d'un faisceau d'ions focalisés (FIB) [3].

I. 8. Comment obtenir une bonne image

I. 8. 1. Préparation de l'échantillon

L'échantillon va participer activement au processus de formation de l'image. Sa nature chimique et son numéro atomique déterminent le résultat de l'interaction avec le faisceau incident. Mais le microscope impose ses conditions préalables.

Les échantillons doivent respecter :

- a) La compatibilité avec le vide.
- b) La conductibilité électrique. Et
- c) La tenue au faisceau d'électrons [6].

a) Compatibilité avec le vide

L'échantillon doit supporter ce vide sans se dégrader ni le dégrader. Traditionnellement, les échantillons contenant de l'eau doivent être déshydratés de manière contrôlée, rincés à l'acétone, étuvés (éventuellement sous vide) ou desséchés sous vide. Les échantillons contenant des hydrocarbures doivent être nettoyés avant l'observation, pour éviter le noircissement de la zone observée par le cracking de ces hydrocarbures par le faisceau d'électron et la contamination du microscope [6].

b) Conductibilité électrique

Pour l'écoulement des charges superficielles au (MEB), les métaux sont généralement suffisants, sauf en cas d'oxydation (alliages légers, basse tension). Les isolants nécessitent une fine couche conductrice (Au, Au-Pd, Pt, Cr, Ir par pulvérisation cathodique pour un bon contrôle de l'épaisseur, sans ombrage ni échauffement). Pour la microanalyse X, une couche de carbone par évaporation thermique est préférée, mais l'image est souvent médiocre si la conduction est juste suffisante. Pour les isolants poreux ou de grande surface, il est conseillé de masquer les zones inutiles avec de l'aluminium et d'assurer de bonnes liaisons électriques. Une métallisation soignée (Cr, Ir, Os amorphe avec des évaporateurs complexes) est nécessaire pour observer la surface réelle de l'échantillon.

L'essentiel de l'énergie du faisceau d'électrons est dissipé en chaleur dans l'échantillon. Il y a donc un risque de fusion ou de recristallisation locale selon la tension d'accélération et/ou le courant. Ceci peut modifier, voire détruire l'échantillon, aussi bien que polluer le microscope par le dégazage. Il s'agit donc de trouver les conditions limites de tension et de courant pour chaque échantillon. Les matériaux sensibles sont les polymères, les échantillons biologiques, certaines espèces minérales (zéolites), certains amorphes [6].

c) La tenue au faisceau d'électrons

Étant donné que l'énergie du faisceau d'électrons se transforme principalement en chaleur au sein de l'échantillon, il existe un risque de fusion ou de recristallisation locale. Ce phénomène est directement influencé par la tension et le courant d'accélération. Il est donc crucial de déterminer les seuils limites de ces paramètres (tension et courant) pour chaque type d'échantillon afin d'éviter ces modifications thermiques indésirables [6].

I. 8. 2. Montage de l'échantillon

Le microscope du MEB est équipé d'une **platine (porte-échantillon)** offrant généralement **cinq degrés de liberté** pour le positionnement précis de l'échantillon : Translation selon les axes X, Y et Z, rotation sur son axe et inclinaison vers les détecteurs. La **stabilité mécanique et thermique** de cette platine est cruciale pour minimiser les vibrations et la dérive de l'image, particulièrement à forts grossissements [7].

Les mouvements de la platine sont conçus pour être **excentriques**, assurant que le point d'intérêt sur l'échantillon reste au foyer lors des rotations ou des basculements [8].

Bien qu'une **excentricité mécanique** soit préférable, une **motorisation associée à un système informatique** permet également d'obtenir une excentricité par un logiciel [9]. La motorisation facilite la **mémorisation des positions** sur l'échantillon et l'**automatisation des observations**, notamment pour les analyses [10].

I. 8. 3. Insertion de l'échantillon

L'introduction d'un échantillon dans le (MEB) requiert d'abord la ventilation de la chambre d'échantillonnage sous vide pour permettre son ouverture et l'emplacement de l'échantillon sur la platine. Certains (MEB) possèdent une chambre d'échantillonnage annexe ventilée. Le maintien du vide dans la chambre principale est crucial pour sa propreté et la qualité du vide, car un vide insuffisant rallonge le temps de pompage et favorise la contamination interne [3].

I. 8. 4. Évacuation

Après avoir introduit l'échantillon dans la chambre, l'air doit être retiré par un pompage. Une fois le vide requis est atteint (variable selon l'appareil), le faisceau d'électrons peut être activé [3].

I. 9. Fonctionnement

Pour obtenir une bonne image à partir d'un (MEB), on doit suivre les étapes suivantes [11] :

Étape 1 : Préparation de l'échantillon et navigation initiale

Chapitre I : Revue bibliographique sur le microscope électronique à balayage (MEB)

Étape 2 : Démarrage de la tâche et création du vide

Étape 3 : Navigation et réglage de la platine motorisée

Étape 4 : Mise en service du filament et imagerie

Étape 5 : Réglage du faisceau et des détecteurs

Étape 6 : Manipulation avancée et capture d'image

Étape 7 : Utilisation du détecteur BSD (Backscattered Electrons)

Étape 8 : Sauvegarde des réglages et annotations

Étape 9 : Ajustements fins et modes avancés

I. 10. Conclusion

Vue l'importance croissante de l'analyse au microscope électronique à balayage (MEB), dans ce chapitre, nous avons essayé d'exposer les grands traits et les points les plus essentiels concernant cette analyse. En premier lieu, une description détaillée du microscope électronique à balayage (MEB) a été donnée. Ainsi, nous avons particulièrement interprété son principe de travail ainsi que les différentes étapes de son protocole. Pareillement, un portrait du processus de son fonctionnement est donné ainsi que les différents paramètres impliqués comme les conditions de travail.

Préambule

1. Analyse par diffraction des rayons X

1.1. Introduction

La technique de diffraction des rayons X reste toujours la première source d'information sur la structure tridimensionnelle des molécules. Car, elle permet d'identifier les phases cristallines présentes dans les matériaux analysés et offre la possibilité d'établir leur composition chimique. Elle permet aussi d'évaluer leur degré de cristallinité et de mettre en évidence la morphologie des cristallites qui les constituent [12]. Par conséquent, les expériences de diffraction des rayons X sont systématiquement effectuées avec des échantillons monocristallins ou en poudre. Dans le cas où l'échantillon est monocristallin, cette technique repose sur l'enregistrement des intensités diffractées par un monocristal soumis à un rayonnement et ce pour déterminer la structure tridimensionnelle des molécules à l'échelle atomique [13].

Dans le cas de la diffraction des rayons X en poudre, l'analyse est utilisée pour identifier et caractériser les phases cristallines présentes dans un échantillon poly cristallin (une poudre fine). Elle repose sur la diffraction des rayons X par les plans réticulaires des cristallites constituant la poudre, donnant un diagramme de diffraction unique pour chaque phase cristalline. L'analyse de ce diagramme permet d'obtenir les informations qualitatives (identification des phases) et quantitatives (proportion des phases) ainsi que des paramètres structuraux (taille des cristallites, contraintes internes...etc).

1.2. Principe

Un faisceau de rayons X monochromatique pénètre dans un échantillon préparé sous forme, soit monocristalline ou bien poly cristalline (poudre) ou en couches minces, il en résulte de cette interaction des faisceaux diffractés dans une direction donnée par chacune des familles de plans réticulaires à chaque fois que la condition de diffraction est satisfaite exprimée par la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d.\sin(\theta)$$

Où n est l'ordre de la diffraction, λ la longueur d'onde du faisceau de rayons X, d la distance entre deux plans réticulaires et θ l'angle d'incidence des rayons X.

Les faisceaux diffractés donnent soit les taches de diffraction (Cas du monocristal) ou bien un diffractogramme (Cas de la poudre) qui constitue une empreinte caractéristique de la structure des substances cristallines analysées.

Le dépouillement des diffractogramme (Le cas de l'objet de notre travail) fournit une véritable carte d'identité des espèces analysées. L'identification des phases cristallisées est effectuée par comparaison avec un fichier de référence J.C.P.D.S (Joint Committee Powder Diffraction Standard) réactualisé annuellement et comportant actuellement les données de plus de 69500 composés [14].

1.3. Appareillage

Le diffractomètre poudre est un équipement entièrement automatisé comprenant :

- **Une source de rayons X.**
- **Un porte-échantillon pour la poudre.**
- **Un goniomètre pour faire varier l'angle d'incidence et de détection des rayons X.**
- **Un détecteur.**
- **Des logiciels d'analyse de données pour l'identification de phases et l'affinement des paramètres de maille [15].**

Il permet l'enregistrement quantitatif des spectres de diffraction $I(\theta)$ des échantillons polycristallins. Le détecteur se déplace le long du cercle goniométrique, tandis que l'échantillon tourne avec une vitesse angulaire moitié, figure 1.

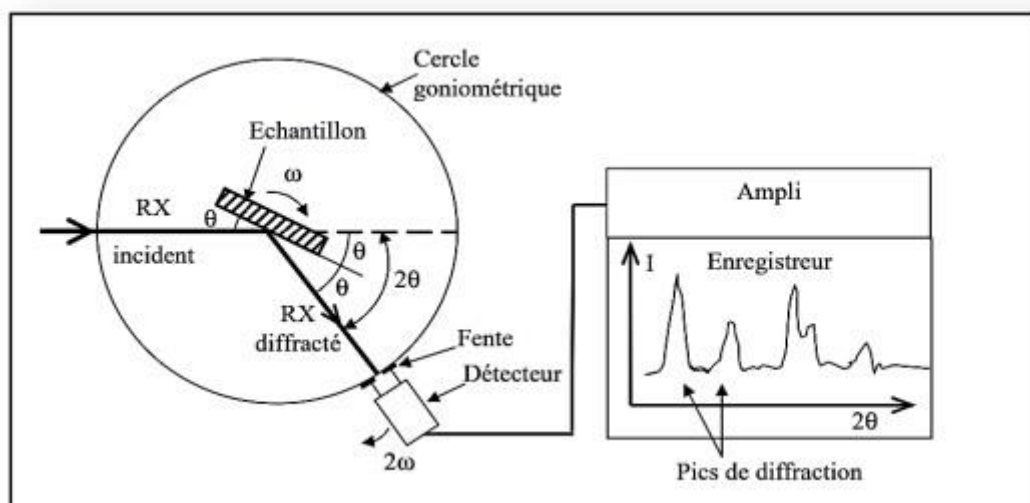


Figure 1 : Schéma du fonctionnement d'un diffractomètre pour poudre.

Au cours de ce travail, les poudres obtenues ont été examinés à température ambiante par l'analyse de diffraction des rayons X sur un diffractomètre automatique de l'université Mentouri de Constantine 1

Cet appareillage est piloté à l'aide d'un PC fonctionnant sous le système Linux. Son détecteur est un capteur CCD de haute sensibilité mesurant sur une zone active de 62 mm^2 et avec des distances poudre - détecteur pouvant être réduites.

2. Spectroscopie de dispersion d'énergie des rayons X

2. 1. Définition

La spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS, également abrégée EDX ou XEDS) est une spectroscopie des rayons X. C'est une technique d'analyse élémentaire des matériaux qui permet de déterminer la composition chimique d'un échantillon. Elle permet l'observation de structures et de caractériser à des échelles très fines et est donc essentielle pour la détection des défauts, la mesure de la taille et de la forme des composants, ainsi que pour la recherche de contaminants. C'est une spectroscopie des rayons X dans laquelle l'énergie des photons individuels est mesurée par un détecteur parallèle et utilisée pour établir un histogramme représentant la distribution des rayons X en fonction de l'énergie.

2. 2. Principe

Cette analyse repose sur l'excitation des atomes de l'échantillon par un faisceau d'électrons, ce qui provoque l'émission de rayons X caractéristiques de chaque élément présent. En mesurant l'énergie de ces rayons X, on peut identifier et quantifier les éléments dans l'échantillon. Son principe de base est la génération de rayons X à partir d'un échantillon par le biais d'un faisceau d'électrons. Les rayons X sont générés en fonction des caractéristiques et de la nature des éléments présents dans l'échantillon. Cette technique permet donc également de mesurer l'énergie des rayons X émis.

2. 3. Processus d'analyse EDX

Le processus d'analyse EDX commence par le placement de l'échantillon dans la chambre d'un microscope électronique. Les électrons émis par l'échantillon passent ensuite à travers un filtre énergétique pour produire des rayons X secondaires qui sont détectés par le détecteur (EDX).

2. 4. Fonctionnement

L'analyse (EDX) fonctionne comme suit : Le faisceau d'électrons frappe la couche interne d'un atome, en arrachant un électron de la couche, tout en laissant un trou électronique chargé positivement. Lorsque l'électron est déplacé, il attire un autre électron de la couche externe pour combler la lacune.

2. 5. Étapes de fonctionnement :

Le fonctionnement de la spectroscopie de dispersion d'énergie des rayons X se résume dans les cinq étapes suivantes :

- 1. Excitation des atomes :** Un faisceau d'électrons de haute énergie est dirigé sur l'échantillon.
- 2. Émission des rayons X :** Les électrons du faisceau interagissent avec les atomes de l'échantillon en éjectant des électrons internes et créant des lacunes électroniques.
- 3. Transition électronique et émission des rayons X :** Des électrons de niveaux d'énergie supérieurs se désexcitent pour combler ces lacunes, émettant des rayons X caractéristiques d'une énergie spécifique à chaque élément.
- 4. Détection et analyse des rayons X :** Un détecteur enregistre les rayons X émis et un analyseur mesure leur énergie.
- 5. Identification et quantification :** Les pics d'énergie caractéristiques des rayons X permettent d'identifier les éléments présents et l'intensité de ces pics est liée à la concentration de chaque élément dans l'échantillon.

En résumé, l'analyse (EDX) permet de réaliser une analyse élémentaire de l'échantillon en mesurant l'énergie des rayons X émis lors de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la matière. Cette technique est couramment utilisée en combinaison avec la microscopie électronique à balayage (MEB) pour obtenir une analyse élémentaire spatialement résolue.

3. Spectroscopie UV visible

3.1 .Introduction

La spectroscopie d'absorption UV-visible est une méthode analytique polyvalente utilisée pour mesurer l'absorbance de la lumière dans les régions ultraviolette et visible [16]. C'est une méthode très commune dans les laboratoires. Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée [17]. Elle nous renseigne sur certaines propriétés optiques du matériau tel que le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, le gap optique et l'indice de réfraction. Elle peut aussi nous renseigner dans certains cas sur l'épaisseur de l'échantillon [18]. Elle comprend des techniques telles que la spectrophotométrie à simple faisceau et à double faisceau et trouve des applications dans l'analyse quantitative et qualitative des composés, le suivi de la cinétique réactionnelle et la caractérisation des matériaux [19].

Elle est utilisée pour mesurer l'absorbance de la lumière par un échantillon dans les régions ultraviolette (UV) et visible (Vis) du spectre électromagnétique. Cette technique est basée sur le principe que différentes substances absorbent la lumière à des longueurs d'onde spécifiques. En analysant l'absorbance à ces longueurs d'onde, on peut obtenir des informations précieuses sur la concentration et les propriétés de la substance étudiée [19].

Généralement elle fournit peu de renseignements sur la structure chimique d'un matériau, mais elle nous renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon comme la transmission et l'absorption de la lumière ainsi que l'estimation de gap optique [20].

Les mêmes principes qui régissent les échantillons en phase solution s'appliquent également aux substances à l'état solide, cependant il existe quelques différences majeures entre les deux types d'échantillons qui doivent être prises en compte lors du travail avec des échantillons solides [21].

3.2 . Principe

Le principe du spectrophotomètre consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-Visible. Un monochromateur permet de sélectionner les longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme spectrale en déplaçant ce monochromateur.

Le faisceau de photons de longueur d'onde sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur puis le faisceau traverse l'échantillon à analyser et l'échantillon de référence. Et enfin, un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par rapport à l'intensité d'émission [22].

3.3 . Détermination de l'énergie de gap E_g

L'énergie de gap E_g est la quantité d'énergie nécessaire à un électron pour passer de la bande de valence à la bande de conduction lorsque celui-ci est soumis à une excitation [20].

La bande interdite d'un semi-conducteur correspond à l'énergie minimale entraînant le phénomène d'absorption de photon. Elle est déterminée graphiquement à partir de la courbe $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ donnée par l'équation de Trauc.

$$\alpha h\nu = (h\nu - E_g)n$$

Constante de Planck (6.626×10^{-34}).

λ : Fréquence de radiation ($\nu = c/\lambda$).

A : Absorbance.

$n=1/2$, avec $c=3.108 \text{ m/s}$; pour les semi-conducteurs de bande interdite direct.

$h\nu = E$ Energie du photon (ev).

*Chapitre II : Synthèse et caractérisation
et propriétés de la phase céramique*

($\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_3$)

II .1. Introduction

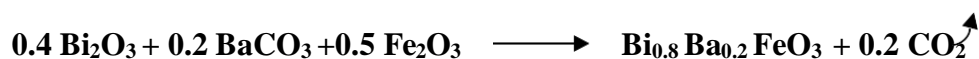
L'investigation de la phase céramique de formule chimique **Bi_{1-x}Ba_xFeO₃** (x=0.2%), désignée par l'acronyme (BBFO) et de structure de type pérovskite (ABO₃) a été entreprise dans le cadre de l'étude de l'effet de la substitution partielle du bismuth par le barium dans la phase, suivi par un traitement thermique à 850°C, afin d'apercevoir son incidence sur la géométrie de la phase et sur ses propriétés. Et ce, pour comprendre sa réactivité envers les différentes phases. Pour y parvenir, nous avons suivi la méthode de synthèse à l'état solide.

Notant que, cette méthode a été très concluante et la phase a été synthétisée, pour évaluer l'effet de la substitution et l'effet du frittage sur notre produit. Ce dernier, a été caractérisé par plusieurs techniques : La diffraction des rayons X (DRX) pour l'analyse structurale, la microscopie électronique à balayage (MEB) pour l'étude morphologique et chimique, l'analyse microscopique par dispersion d'énergie des rayons X (EDX) pour la composition élémentaire et la spectroscopie ultra-violet (UV-visible) pour la caractérisation optique.

II .2. Processus d'évolution de nos échantillons

II .2. 1. Calculs et pesées

Après avoir répartie uniformément nos précurseurs, nous avons procédé aux calculs des quantités nécessaires : Le carbonate de baryum (BaCO₃), l'oxyde de bismuth (Bi₂O₃) et l'oxyde de fer (Fe₂O₃). Toutes les mesures ont été effectuées sur une balance précise, suivant les quantités stoechiométriques prévues par l'équation de réaction suivante :





II .2. 2. Vérification des produits de départ

Dans cette étape, nous avons procédé à la vérification de nos produits de départ par rapport aux fichiers de diffraction de poudre, en utilisant le fichier PDF (POWDER DIFFRACTION FILE) Les produits sont ensuite justifiés par la méthode de l'expert High score basée sur la comparaison des spectres de diffraction des rayons X avec leurs fichiers ASTM (American Society For Testing and Materials), en utilisant la base des données PDF – 2003. Il est de même pour les propriétés physico-chimiques de tous les produits utilisés. Ces dernières, sont consignées dans les tableaux : (II, 1), (II, 2) et (II, 3) ci-dessous, suivis par leurs diffractogrammes et accompagnés par leurs fichiers ASTM, figures : (II, 1), (II, 2) et (II, 3) ci-dessous.

➤ **L'oxyde de bismuth (III)**

Tableau (II, 1) : Propriétés physico-chimiques de l'oxyde de bismuth (III)

<p align="center"><u>L'oxyde de bismuth (III)</u></p> <p>Formule brute : Bi₂O₃</p> <p>Masse molaire : 465.96 g/mol</p> <p>Apparence : Poudre et cristaux jaunes</p> <p>T° fusion : 817°C</p> <p>T° d'ébullition : 1890°C</p> <p>Solubilité : insoluble dans l'eau, soluble dans les acides</p> <p>Densité : 8.9g/cm³</p> <p>Dureté : 4.5-5 sur l'échelle de Mohs</p> <p>Structure cristalline : Monoclinique (forme α à température ambiante), diverses phases à haute température (β, δ)</p> <p>Magnétisme : Diamagnétique</p> <p>Toxicité : Non toxique</p>		
--	--	---

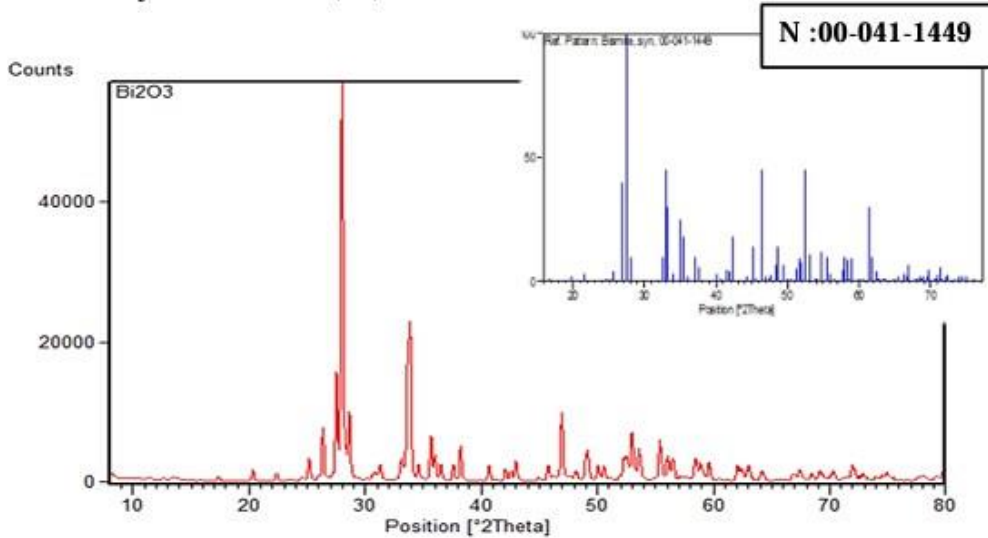




Figure (II, 1) : Spectre de DRX et fichier (JCPDS-ICDD) de l'oxyde de bismuth (III)

➤ Carbonate de baryum

Tableau (II, 2) : Propriétés physico-chimiques du Carbonate de baryum

<p><u>Carbonate de baryum</u></p> <p>Formule brute : BaCO_3</p> <p>Masse molaire : 197.34 g/mol</p> <p>Apparence : Poudre cristalline blanche</p> <p>T° fusion : 811°C</p> <p>T° d'ébullition : 1450 - 1720 °C</p> <p>Solubilité : Très faible dans l'eau</p> <p>Masse volumique : 4.43 g m⁻³</p> <p>Densité : 4.286 g/cm³</p> <p>Dureté : 3- 3.5 (échelle de Mohs)</p> <p>Structure cristalline : Orthorhombique</p> <p>Magnétisme : Paramagnétique</p> <p>Toxicité : Toxique par ingestion</p>		
---	--	---

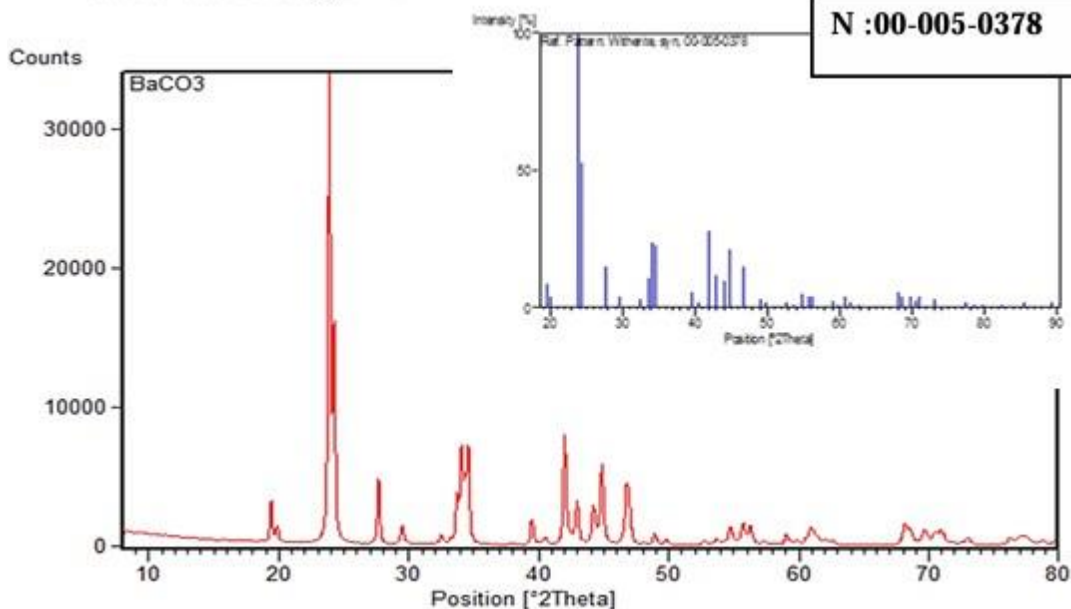




Figure (II, 2) : Spectre de DRX et fichier (JCPDS-ICDD) du Carbonate de baryum

➤ **L'oxyde de fer (III)**

Tableau (II, 3) : Propriétés physico-chimiques de l'oxyde de fer (Fe₂O₃)

<p align="center"><u>L'Oxyde de fer (III)</u></p> <p>Formule brute : Fe₂O₃</p> <p>Masse molaire : 159.688g/mol</p> <p>Apparence : Cristaux rougeâtres bruns à noire ou poudre</p> <p>T° fusion : 1565°C</p> <p>T° d'ébullition : 1987°C</p> <p>Solubilité : Insoluble dans l'eau</p> <p>Masse volumique : 5240Kg m⁻³</p> <p>Densité : 5.24g/cm³</p> <p>Dureté : 5.5-6.5 (échelle de Mohs)</p> <p>Structure cristalline : Rhomboédrique</p> <p>Magnétisme : Paramagnétique</p> <p>Toxicité : Non toxique</p>		
--	---	--

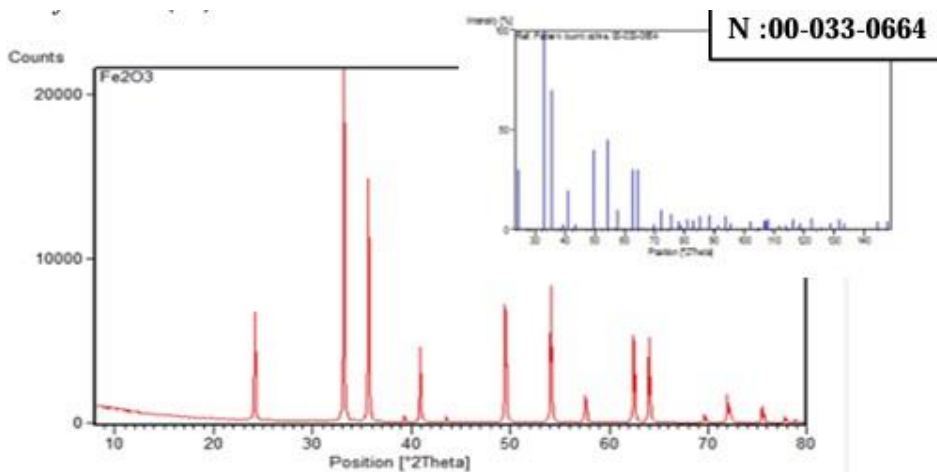


Figure (II, 3) : Spectre de DRX et fichier (JCPDS-ICDD) de l'oxyde de fer (Fe₂O₃)

II. 2. 3. Mélange des précurseurs

Dans un bécher, nous avons introduit nos pesées ensuite, nous avons ajouté une quantité suffisante d'acétone.

II. 2. 4. Séchage du produit obtenu

Pour obtenir une poudre sèche prête pour le broyage, le bécher contenant la solution obtenue est mis dans l'étuve à une température de 80°C, jusqu'à la vaporisation complète de l'acétone.

II. 2. 5. Broyage mécanique

La poudre sèche obtenue est ensuite mise en agitation magnétique pendant 24 heures. Le but de cette opération est de broyer cette dernière, à l'aide d'un broyeur mécanique (broyeur à bille) et d'homogénéiser les précurseurs à l'échelle moléculaire et ce pour réduire la taille des agrégats formés pendant le séchage, ce qui permet l'obtention d'une distribution granulaire optimale très étroite et pour augmenter la surface de contact entre les particules et ce pour favoriser la réaction (solide-solide) uniforme pendant la calcination.

II. 2. 6. Pastillage

Pour permettre la formation d'un corps solide compact et pour donner une forme et des dimensions spécifiques, cette étape a pour but la formation de pastilles de dimensions mesurables. Cette étape est conçue pour prélever une petite quantité de poudre et la presser à l'aide d'une presse hydrostatique. La pression appliquée est de 4 T/cm².

II. 2. 7. Calcination

Dans cette étape, la pastille est portée dans un creuset réfractaire. Ce dernier, est ensuite placé dans un four à haute température, d'environ 700°C, pendant 2 heures, ce qui permet de provoquer la réaction (solide-solide) entre les précurseurs pour la formation de la phase céramique (Bi_{0.8}Ba_{0.2}FeO₃) et de se débarrasser des substances indésirables qui pourraient être présentes dans les poudres de départ ou formées pendant le mélange.

II. 2. 8. Calcul de la densité

Dans le but de déterminer la qualité de la céramique et l'indicateur de sa compacité, nous avons calculé la densité apparente de la pastille céramique en utilisant la relation :

$$\rho = m/v$$

**Chapitre II : Synthèse, Caractérisation et propriétés de la phase céramique
($\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_3$)**

Pour calculer le volume, nous avons mesuré de diamètre (d) et l'épaisseur (h) de la pastille avec précision, en utilisant un pied à coulisse. Cependant, la mesure de la masse de la pastille a été effectuée à l'aide d'une balance précise, donnant un résultat de :

$$\rho = 7.52\text{g/cm}^3$$

II .2. 9. Le deuxième broyage

Pour réduire à nouveau la taille des particules de la phase ($\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_3$) et pour obtenir une poudre plus fine, le broyage a été ensuite répété encore une fois.

II. 2. 10. Pastillage

Pour passer à l'étape de frittage, la poudre obtenue a été ensuite compressée sous forme de pastille compacte. Et ce, pour éviter le relâchement brutal des contraintes internes susceptibles de provoquer la dégradation de la future céramique. Cette opération se résume en une montée contrôlée en pression jusqu'à 4 T/cm^2 , suivie d'une lente descente.

II. 2. 11. Frittage

Dans cette dernière étape, la pastille a été placée dans un creuset réfractaire à une température 850°C pendant 2 heures. Cette opération est faite pour densifier la pastille, réduire sa porosité et augmenter la cohésion entre les grains, ce qui améliore les propriétés mécaniques et la performance de notre phase céramique. Notant que, la température et la durée de frittage sont critiques, pour obtenir une microstructure dense sans décomposition de la phase.

Les différentes étapes de préparation de la phase ($\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_3$) sont consignées sous forme d'un organigramme dans le tableau (II, 4), ci-dessous.

*Chapitre II : Synthèse, Caractérisation et propriétés de la phase céramique
($Bi_{0.8}Ba_{0.2}FeO_3$)*

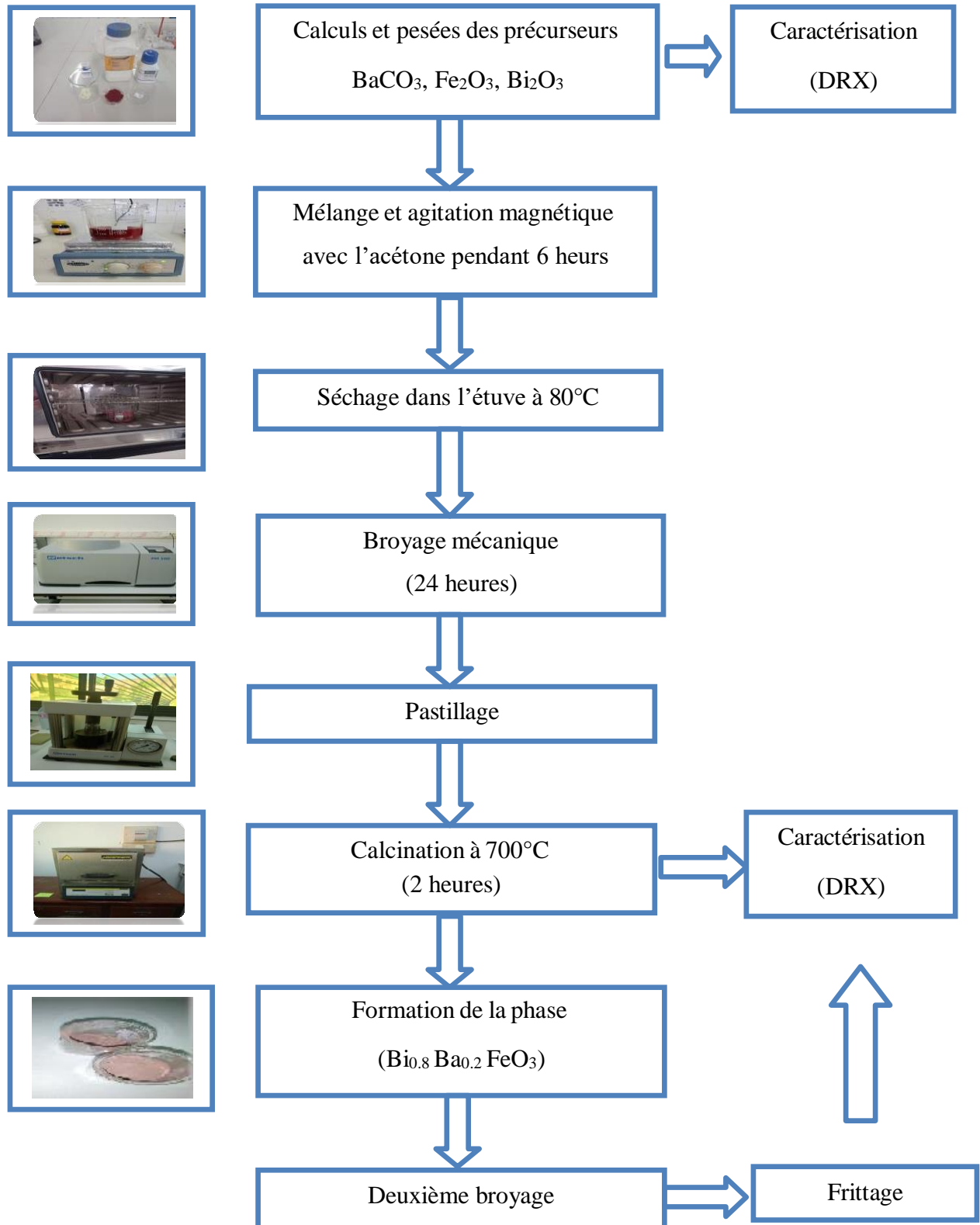


Figure (II, 4) : Organigramme de préparation de la phase ($Bi_{0.8}Ba_{0.2}FeO_3$)

II. 3. Analyses et discussions

II. 3. 1. Analyse par la diffraction des rayons x

Afin d'identifier la phase cristalline (BBFO) et de déterminer ses paramètres de maille, une analyse par diffraction des rayons X (DRX - poudre) a été réalisée dans deux étapes distinctes : Après la calcination et après le frittage. Les deux diffractogrammes obtenus sont représentés sur la figure (II, 5)

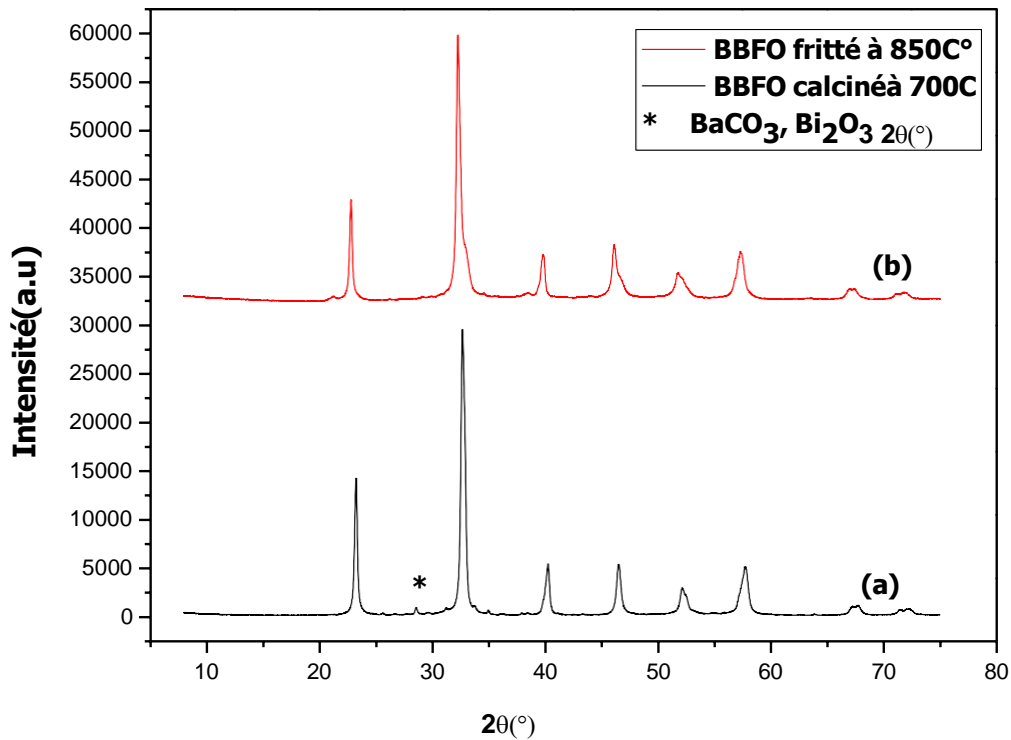


Figure (II, 5) : Diffractogrammes de la DRX des deux compositions calcinées (a) et Frittées (b)

II. 3. 1. a. Analyse des diffractogrammes

Le diffractogramme obtenu après la calcination à 700°C (a) montre la présence de pics peu intenses et relativement larges, témoignant d'un début de la cristallisation du matériau. Par ailleurs, les pics secondaires qui observés sont attribués à des phases résiduelles non réagies. Notamment, le Bi₂O₃ et le BaCO₃. Ce qui confirme que, la réaction solide n'est pas encore complètement achevée dans cette étape.

**Chapitre II : Synthèse, Caractérisation et propriétés de la phase céramique
($\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_3$)**

En revanche, le diffractogramme du matériau fritté à 850°C (**b**) révèle des pics plus intenses, plus nets et bien définis, indiquant une cristallinité améliorée ainsi qu'une croissance des grains cristallins.

L'analyse du diffractogramme de la composition frittée montre la disparition des pics secondaires indiquant la formation presque complète de la phase pérovskite souhaitée. Les positions et les intensités des pics correspondent à une structure cristalline proche du système rhomboédrique, caractéristique du BiFeO_3 . Ce qui nous permet de conclure que les pics indexés appartiennent à la phase $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_3$ de symétrie hexagonale-rhomboédrique avec un groupe d'espace ($R3c$) typique des composés de type BiFeO_3 . D'où, ce résultat met en évidence l'importance de l'étape de frittage dans l'obtention d'une phase pure et bien cristallisée.

D'autre part, l'introduction partielle du Ba^{2+} à la place du Bi^{3+} dans le site A de la structure pérovskite s'est révélée bénéfique, figure (II, 6).

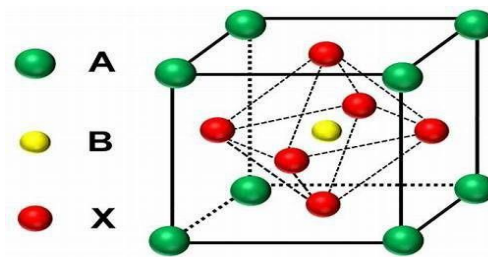


Figure (II, 6) : Structure cristalline de la pérovskite (ABO_3)

En effet, la différence de valence et de rayon ionique entre le Ba^{2+} de 1,42 Å et le Bi^{3+} de 1,17 Å induit une légère distorsion de la maille cristalline, ce qui favorise la stabilité structurale et limite la formation de phases secondaires BaCO_3 et Bi_2O_3 . Ce dopage permet également de réduire les défauts internes en améliorant ainsi la qualité cristalline globale de la phase. Ces résultats confirment donc que la substitution du Bi^{3+} par le Ba^{2+} est une approche efficace pour optimiser la formation de la phase pérovskite stable et bien cristallisée.

II. 3. 1. b. Discussion

La combinaison de la substitution partielle du Bi^{3+} par le Ba^{2+} à 20 % et du frittage à 850 °C, nous a permis d'obtenir un matériau bien cristallisé, monophasé et avec une structure rhomboédrique de type hexagonal ($R3c$) avec une absence totale des phases secondaires. D'où, les conditions de l'élaboration optimisées, confirment l'efficacité de la stratégie de dopage choisie pour améliorer la stabilité structurale et la pureté de notre phase (BBFO).

**Chapitre II : Synthèse, Caractérisation et propriétés de la phase céramique
(Bi_{0.8}Ba_{0.2}FeO₃)**

Les paramètres de maille calculés à partir des résultats de l'analyse (DRX) et du raffinement structural du composé (BBFO) sont consignés dans le tableau (II, 5).

Tableau (II, 4) : Les paramètres du réseau, la densité, porosité et taille des grains pour BBFO fritté à 850 °

	a (Å)	c (Å)	c /a	V (Å ³)	P	ρ th	ρ exp	Taux de densification	D (nm)
Type de maille	R3c	R3c	R3c	R3c	R3c	R3c	R3c	R3c	R3c
BBFO	5.5152	13.4934	2.446	354.2	10.37	8.39	7.52	89.63%	20

Du tableau (II, 5) nous remarquons une égalité entre les paramètres linéaires a et b, associée à une valeur de 5.5152 Å plus grande que la valeur du paramètre c de 13.4934 Å, ce qui confirme que le réseau cristallin possède une symétrie hexagonale apparente, souvent adoptée pour décrire la maille rhomboédrique dans les composés de type pérovskites distordus.

De même, nous remarquons que l'introduction partielle de l'ion Ba²⁺ par substitution du Bi³⁺ entraîne une légère diminution du volume de la maille de valeur égale à 354.2 Å³, en raison de la valeur la plus grande du rayon ionique du Ba²⁺ (1,42 Å pour Ba²⁺ contre 1,17 Å pour Bi³⁺), tableau (II, 5).

Cette diminution observée et associée à une réduction des distorsions structurales dues au doublet non liant du Bi³⁺, peut être interprétée comme un effet bénéfique, indiquant une structure cristalline plus compacte. Le réseau devient ainsi plus dense et plus stable, ce qui est favorable à l'amélioration des propriétés fonctionnelles, notamment les performances diélectriques et optiques du matériau.

Ce remplacement induit une distorsion structurale contrôlée, qui permet d'améliorer la stabilité de la phase principale tout en réduisant les défauts cristallins.

De plus, la densité théorique calculée à partir des paramètres de maille de 8.39 g/cm³ différente de la densité expérimentale mesurée de 7.52 g/cm³, ce qui nous montre une augmentation du taux de densification de 89,63 %.

Cette augmentation indique une bonne compacité du matériau après le frittage à 850°C, ce qui confirme l'efficacité de la synthèse par la méthode de réaction à l'état solide.

Chapitre II : Synthèse, Caractérisation et propriétés de la phase céramique (Bi_{0.8}Ba_{0.2}FeO₃)

Similairement, le taux de densification supérieur à 85% est généralement considéré comme optimal pour améliorer les propriétés électriques et optiques des matériaux multiferroïques.

Conjointement, la porosité estimée à 10,37 % reste modéré et confirme que la microstructure est suffisamment dense avec peu de vides internes. Ces résultats convergents montrent que l'introduction de 20 % de Ba²⁺ en substitution de Bi³⁺, a non seulement stabilisé la phase cristalline, mais aussi a permis d'obtenir une céramique homogène, compacte et prometteuse pour des applications fonctionnelles.

Finalement, la taille moyenne des cristallites obtenue à partir des quatre pics les plus intenses du spectre (DRX) de 20 nm, indique clairement une structure nanocristalline. Ce résultat est cohérent avec les matériaux multiferroïques à base de (BiFeO₃) synthétisés à des températures modérées (~800 °C), où la substitution partielle de Bi³⁺ par Ba²⁺ peut entraîner une modification de la croissance cristalline. En effet, la taille réduite des cristallites est souvent attribuée à :

- La perturbation du réseau cristallin due à l'introduction de l'ion (Ba²⁺) de taille différente.
- Au frittage contrôlé qui limite la croissance des grains.
- Et à une cristallisation incomplète typique des matériaux dopés à une température modérée.

D'un autre point de vu, la taille nanométrique des grains peut avoir un effet significatif sur les propriétés optiques et diélectriques du matériau, notamment en favorisant un effet de confinement quantique et en augmentant la surface spécifique.

En conséquence, les résultats de la diffraction des rayons X ont révélé une structure cristalline bien définie de type hexagonale-rhomboédrique, sans phase secondaire détectée, ce qui témoigne une bonne pureté de la phase.

En plus, le calcul de la taille des cristallites selon la formule de Scherrer, appliquée aux quatre pics les plus intenses, a donné une valeur moyenne de 20 nm, confirmant que le matériau est nanocristallin.

Cette taille réduite peut avoir un impact direct sur les propriétés optiques, notamment par l'apparition d'un effet de confinement quantique.

**Chapitre II : Synthèse, Caractérisation et propriétés de la phase céramique
($\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_3$)**

Ce phénomène se traduit souvent par un élargissement de la bande interdite optique, comme observé dans le spectre (UV-Vis), où la bande interdite a été estimée à 3.95 eV.

Cette valeur est significativement plus élevée que celle du (BiFeO_3) pur (~2,2–2,8 eV), ce qui confirme que la taille nanométrique des grains, combinée à la substitution de Bi^{3+} par Ba^{2+} , modifie profondément la structure électronique du matériau.

II. 3. 2. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

L'image obtenue par microscopie électronique à balayage (MEB) à un grossissement de $\times 10\,000$, figure (II, 7) révèle une microstructure homogène composée de grains de forme quasi-sphérique légèrement annulaire, bien agglomérés et avec une taille de grain estimée dans la gamme submicronique (inférieure à 1 μm). La structure observée montre également une bonne cohésion entre les grains, ce qui est en accord avec le taux de densification élevé (89,63 %) et la faible porosité (~10.85 %) déterminés précédemment.

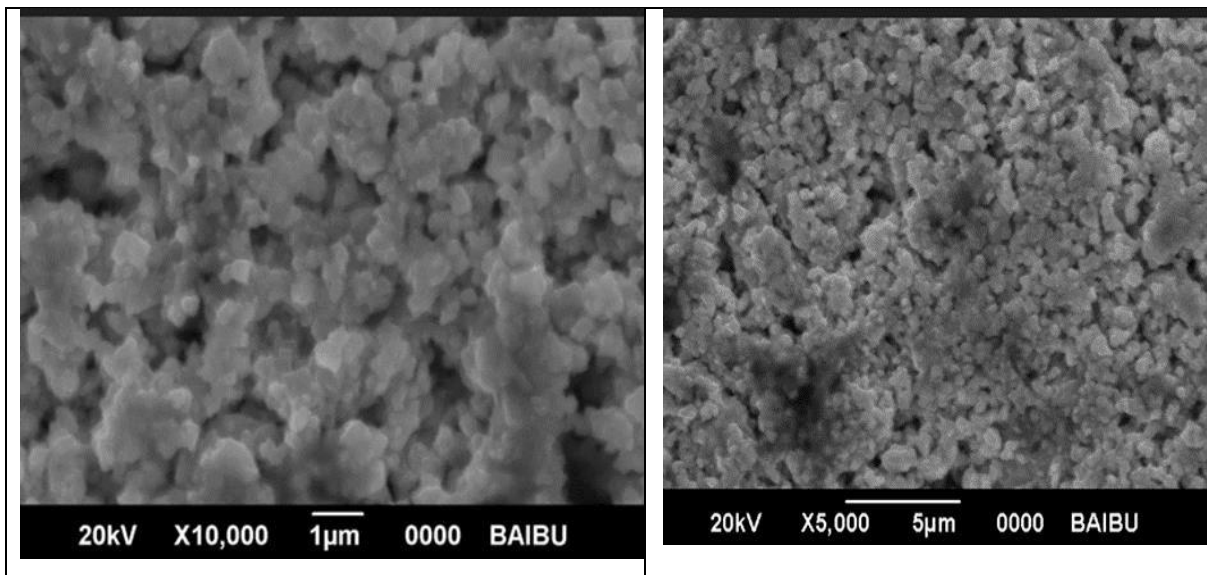


Figure (II, 7) : Image du composé ($\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_3$) après frittage par microscopie électronique à balayage (MEB)

II. 3. 3. Analyse microscopie par dispersion d'énergie des rayons X (EDX)

L'analyse microscopique par dispersion d'énergie des rayons X (EDX) réalisée sur notre échantillon, confirme l'homogénéité des éléments constitutifs du composé, à savoir :

**Chapitre II : Synthèse, Caractérisation et propriétés de la phase céramique
($\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_3$)**

Le Bi à 50,86 ; le Fe à 16,90 ; le Ba à 11,80 et l'O à 20,43, en pourcentage massique, tableau (II, 4).

Tableau (II, 5) : Composition élémentaire du composé ($\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_3$) obtenue par analyse (EDX)

Elément	Line	Intensité (c/s)	Erreur (2-sig)	Concentration (% massique)	unité	
O	Ka	16.48	1.284	20.439	Wt.%	
Fe	Ka	42.31	2.057	16.904	Wt.%	
Ba	La	10.05	1.002	11.801	Wt.%	
Bi	La	7.28	0.853	50.857	Wt.%	
				100.000	Wt.%	Total

Parallèlement, la composition élémentaire est globalement proche de la stœchiométrie attendue, ce qui valide la qualité de la synthèse et l'efficacité du traitement thermique utilisé.

De plus, l'absence des contaminants ou d'éléments étrangers confirment la pureté chimique de la phase. Ce qui montre la cohérence des résultats avec ceux de la diffraction des rayons X qui n'ont révélé aucune phase secondaire.

On peut donc dire que, l'ensemble de ces observations montre que l'introduction de 20 % de Ba^{2+} en substitution de Bi^{3+} suivi par un frittage adéquat ont permis d'obtenir une céramique bien structurée, homogène et chimiquement stable, figure (II, 8) ci-dessous.

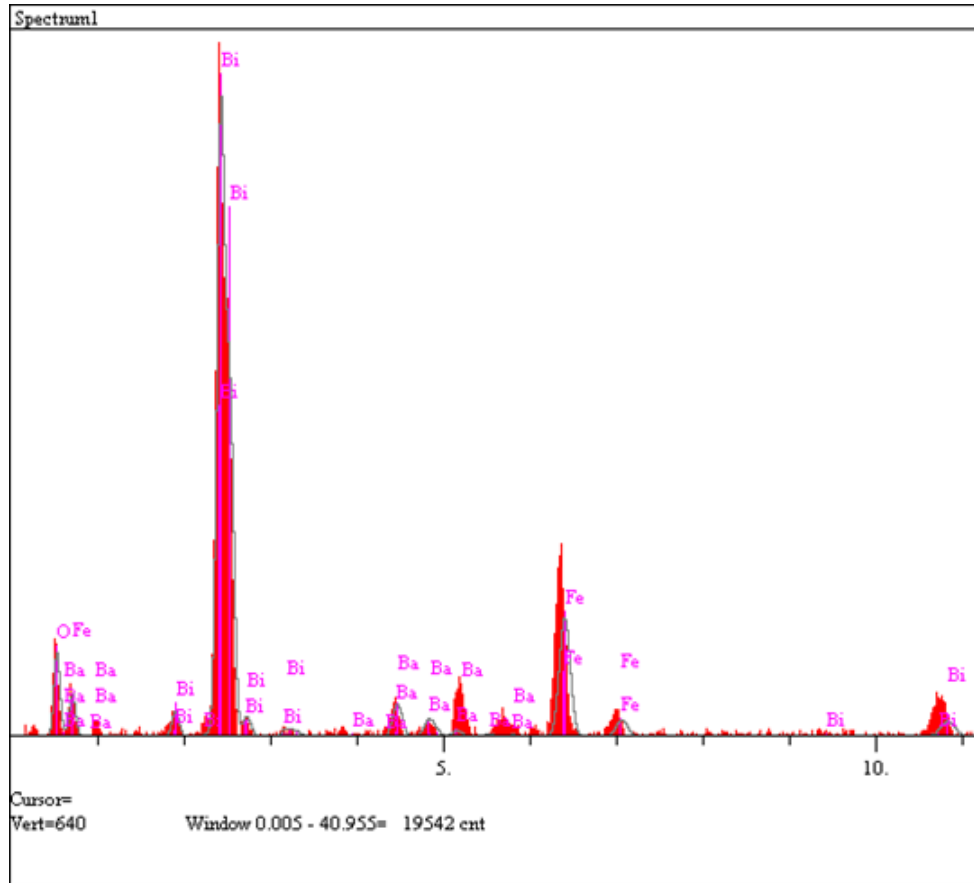


Figure (II, 8) : Spectre (EDX) du composé ($\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_3$)

II .3 .4 . Analyse optique par spectroscopie (UV –Vis)

II .3 .4 . a. Interprétation de la courbe d'absorption (UV –Vis)

Le spectre de Transmittance (UV-Vis) de l'échantillon montre une faible transmission dans la région de l'ultraviolet (200–300) nm, ce qui indique une forte absorption des photons de haute énergie. Cette absorption intense traduit la présence d'une bande large, caractéristique des matériaux semi-conducteurs à transition directe.

Cependant, dès environ (300–350) nm, la Transmittance commence à augmenter progressivement, indiquant que le matériau devient partiellement transparent dans la région visible. Parallèlement, la bande d'absorption observée aux alentours de 310 nm, correspond à l'énergie minimale nécessaire pour exciter un électron de la bande de valence à celle de conduction et confirme les résultats obtenus par la courbe de Tauc, figure (II, 9) ci-dessous.

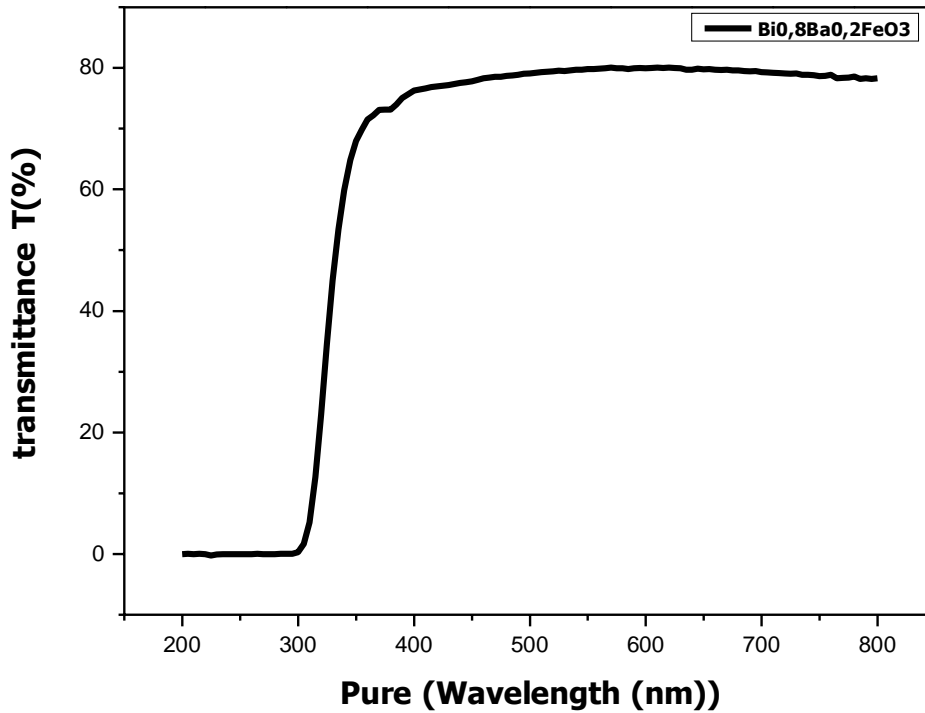


Figure (II, 9) : Spectre de Transmittance (T%) en fonction de la longueur d'onde

II .3 .4 . b. Interprétation de la bande interdite via la courbe de Tauc

En supposant une transition directe autorisée, l'analyse (UV-Vis) de l'échantillon réalisée à partir du spectre de Transmittance optique, a permis de tracer la courbe de Tauc.

La transformation des données de Transmittance en absorbance et le calcul de l'énergie minimale du phénomène d'absorption en fonction de l'énergie photonique :

$$(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$$

ont conduit à une estimation de la bande interdite à environ 3,95 eV. Cette valeur relativement élevée, comparée aux valeurs classiques entre 2,2 et 2,8 eV de la phase (BiFeO_3), peut être justifiée par :

- La substitution partielle du Bi^{3+} par le Ba^{2+} en modifiant l'interaction (Fe–O) et le largement de la bande interdite.

**Chapitre II : Synthèse, Caractérisation et propriétés de la phase céramique
($Bi_{0.8}Ba_{0.2}FeO_3$)**

- La cristallinité élevée de l'échantillon et la faible taille cristalline (~20nm) augmentée par effet quantique de confinement, induisant une absence des majeurs défauts structuraux.
- L'utilisation de la Transmittance au lieu de l'absorbance directe, qui peut conduire à une surestimation.
- Le recours aux données de Transmittance qui peut également induire une légère surestimation de l'énergie de la bande interdite.

En conséquence, ces résultats indiquent que notre phase présente une absorption dominante dans l'ultraviolet qui pourra être utilisé dans des dispositifs optiques spécialisés, en plus d'un comportement optique actif dans l'ultraviolet, ce qui peut être exploité dans des dispositifs de filtrage (UV) ou dans des cellules photovoltaïques à large bande.

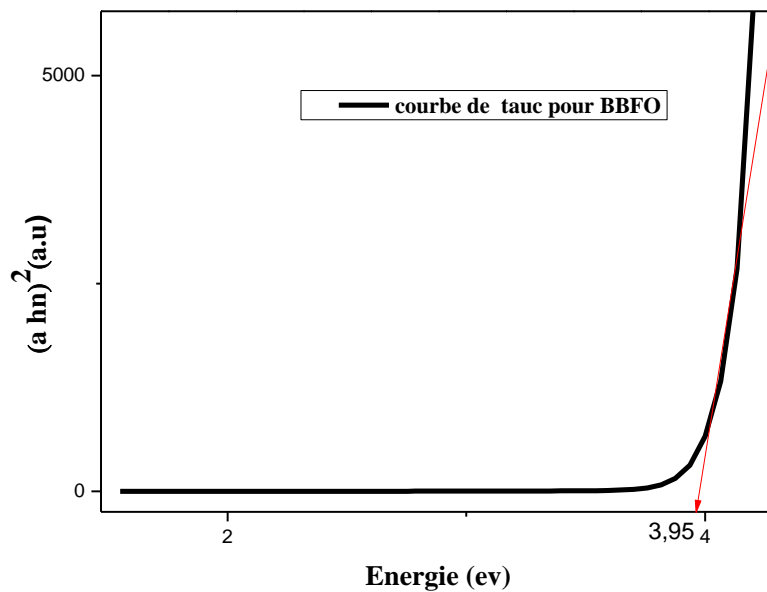


Figure (II, 10) : Courbe de Tauc de la phase ($Bi_{0.8}Ba_{0.2}FeO_3$)

En conclusion, l'analyse croisée (DRX/UV-Vis) a mis en évidence une corrélation entre la nano structuration du matériau et ses propriétés optiques améliorées, en ouvrant la voie à des applications potentielles dans les domaines des filtres (UV) des couches optiques actives et des capteurs photoniques. Rappelons enfin que, la taille moyenne des cristallites est d'environ 20 nm.

II. 4. Conclusion

Pour conclure, nous pouvons dire que les résultats obtenus par les différentes techniques d'analyses ont permis de démontrer l'effet notable de la substitution partielle de l'ion Bi³⁺ par l'ion Ba²⁺ suivie par un frittage à 850 °C sur les propriétés du composé (Bi_{0.2}Ba_{0.8}FeO₃).

En effet, l'analyse de (DRX) a confirmé la formation d'une seule phase à structure rhomboédrique de type hexagonal (R3c), sans apparition de phases secondaires. Les paramètres de maille, la densité théorique, la densité expérimentale, la porosité, le taux de densification et la taille des grains témoignent une bonne qualité cristalline et une microstructure compacte.

Egalement, les observations (MEB) ont révélé une morphologie homogène avec des grains bien agglomérés, tandis que l'analyse (EDX) a validé la présence homogène des éléments attendus.

Pareillement, l'étude optique par la spectroscopie (UV-Vis) a permis d'estimer une bande interdite dans la gamme des matériaux semi-conducteurs, ce qui suggère un potentiel intéressant pour des applications optoélectroniques ou photovoltaïques.

En conclusion, ces résultats confirment l'efficacité de la stratégie d'ingénierie chimique adoptée pour améliorer la qualité structurale et les performances optiques de notre échantillon.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans le cadre d'une thématique inspirant la mise au point de nouvelles phases à base de Bismuth et de Baryum, de formule chimique (Bi_{1-x}Ba_xFeO₃) avec (x=0.2) par la méthode de réaction à l'état solide, suivi par un frittage à 850 °C. Et dans le but d'étudier l'effet de la substitution partielle du Bi³⁺ par le Ba²⁺ sur la géométrie de la phase et les propriétés du matériau, nous pouvons rappeler les principales conclusions relatives au terme de ce mémoire, consacré à un travail de bibliographie, de synthèse et de caractérisation. Où, les résultats obtenus ont confirmé la réussite de la synthèse. En effet :

→ L'analyse par (DRX) a révélé une structure cristalline de type hexagonale Rhomboédrique avec le groupe d'espace (R3c), sans phases secondaires.

→ Le calcul des paramètres de maille, de la densité ainsi que de la porosité ont montré une amélioration de la qualité cristallographique et de la compacité du matériau.

→ Le calcul de la taille des cristallites selon la formule de Scherrer, appliquée aux quatre pics les plus intenses, a donné une valeur moyenne de 20 nm, confirmant que le matériau est nanocristallin. Cette taille réduite peut avoir un effet direct sur les propriétés optiques, notamment par l'apparition d'un effet de confinement quantique. Ce phénomène se traduit souvent par un élargissement de la bande interdite optique, comme observé dans le spectre (UV-Vis), où la bande interdite a été estimée.

→ L'analyse morphologique (MEB) a mis en évidence une microstructure homogène à grains bien agglomérés, tandis que l'analyse chimique (EDX) a confirmé la composition attendue.

→ L'analyse croisée (DRX/UV-Vis) a mis en évidence une corrélation entre la nanostructuration du matériau et ses propriétés optiques améliorées, ouvrant la voie à des applications potentielles dans les domaines des filtres (UV), des couches optiques actives et des capteurs photoniques.

→ Les résultats de la spectroscopie (UV-Vis) ont révélé une absorption marquée dans l'ultraviolet profond avec une bande d'absorption située autour de 310 nm, correspondant à une bande interdite optique estimée à environ 3,95 eV. Cette valeur relativement élevée confirme la nature nanocristalline du matériau ainsi que l'effet de la substitution du bismuth par le baryum qui a modifié la structure électronique du composé.

Conclusion générale

En conclusion, la substitution partielle du Bi^{3+} par le Ba^{2+} s'est révélée efficace pour améliorer les propriétés structurales et optiques du (BiFeO_3), tout en maintenant la stabilité de sa phase cristalline. Ces résultats mettent en évidence l'influence positive de la modification chimique sur la qualité du matériau élaboré.

Des travaux futurs pourraient explorer l'utilisation d'autres ions substituants ou l'optimisation des paramètres de synthèse pour affiner davantage les performances du matériau.

Bien que restant préliminaire et incomplète, cette étude a conduit à un certain nombre de résultats non négligeables, certaines sont intéressantes sur le plan chimique.

Ces derniers, ouvrent des perspectives de développement du sujet pour la période à venir et conservent l'approche que l'on pourra avoir du mécanisme de la réaction dans ce type de composés.

Ainsi, ces résultats laissent présager des applications prometteuses. Par ailleurs, leurs propriétés physico-chimiques pourront servir de base à d'autres études fondamentales.

Notons enfin, que ce travail nous a permis de nous transmettre une expérience avec la synthèse, la caractérisation en utilisant quatre techniques d'analyse tels que : La microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie par dispersion d'énergie des rayons X (EDX) et la spectroscopie (UV-Vis).

Références bibliographique

- [1] : Dr. Salim Guettala, Méthodes Expérimentales (cours, TP) Technique Expérimentale d' Analyse P physique et C chimique des Matériaux (Étude Microscopique), PDF, consulter sur <https://Fr.scribd.com>
- [2] : M. LAMOTHE; Renault S.A, Direction des études des matériaux) Extrait de le revue Traitement Thermique N°280 (Mars 1995).
- [3]: Dakiri. W, Mechioukhi.A, Rapport: Microscopie Electronique à Balayage (MEB) Scanning Electronic Microscopy (SEM), MASTER IPMA, Université HASSAN II Casablanca (2023-2024), consulté sur <https://www.researchgate.net/publication/380165752>
- [4] : <https://www.britannica.com> 14-juin-2025
- [5] : Éric MORTIER MCU-PH, département d'OC-Endodontie, Faculté d'odontologie de Nancy, 96, avenue de Lattre de Tassigny, BP 50208, 54004 Nancy cedex. Article publié par EDP Sciences et disponible sur le site <http://www.aos-journal.org><http://dx.doi.org/10.1051/aos/2011305>
- [6] : MESSAD L, ALLEM K, Contribution de la microscopie électronique dans l'étude des matériaux, Mémoire de fin d'étude, UNIVERSITE AKLI MOHAND OULHADJ-BOUIRA, (2019/2020).
- [7]: *Reimer, L. (1998). Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis. Springer.*
- [8]: Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Joy, D. C., Lyman, C. E., Echlin, P., Lifshin, E., Sawyer, L., & Michael, J. R. (2003). *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis.* ¹ Springer.
- [9]: Oatley, C. W. (1972). *The Scanning Electron Microscope: Part 1. The Instrument.* Cambridge University Press.
- [10]: Jeol Ltd. - documentation technique MEB
- [11]: présentation du microscope électronique à balayage ZEISS EVO (2025,14juin), [vidéo], <https://youtu.be/wa6QacZa02c?si=-DLcrCbIsX2el4QD>
- [12] : Mr Abderrahmane CHAIEB, 2009, Etude structurale par diffraction X et optique linéaire et non linéaire de composites à base de nano cristaux semi-conducteurs (CdSe, ZnSe) dispersés dans des matrices hôtes organique (PMMA) et minérale (KBr, KCl), THESE DE DOCTORAT, Spécialité: Physique, Université d'Angers, consulter sur HAL Id: tel-00480577 <https://theses.hal.science/tel-00480577v1>
- [13]: <https://www.icmmo.universite-paris-sacl> + DATE DE PRISE
- [14]: GHARBI Brahim, 2021-2022, Elaboration et caractérisation de films minces d'oxydes transparents conducteurs (TCO), Thèse Présentée pour obtenir le Diplôme de Doctorat de Sciences en Physique Spécialité : Sciences des Matériaux, Université Kasdi Merbah – OUARGLA
- [15]: <https://www.google.com/search?client=firefox-b-d&q=manuel+DRX+POUDRE>
- [16]: YAHIOUCHE O, HAMMOUDA Z, 2018, Synthèse des matériaux semi-conducteurs à base de soufre : Application en photocatalyse solaire, Mémoire MASTER ACADEMIQUE, UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA.

[17] : Mme Wassila DERAFA, 2016, Synthèse et caractérisation de ligands bases de Schiff et leurs complexes de métaux de transition – Etude électrochimique, élaboration d'électrodes modifiées et tests d'efficacité électro catalytiques, THESE DOCTORAT EN SCIENCES, Chimie appliquée, UNIVERSITE FERHAT ABBAS –SETIF-1.

[18] : Ben Nouh N, Saidi A, 2021, Développement de films minces d'oxydes transparents conducteurs, Mémoire Master Académique, Physique Des Matériaux, Université Kasdi Merbah Ouargla.

[19] : Dubey R, Kumar A, and Gupta B K, (2024), A REVIEW OF UV-VISIBLE SPECTROSCOPY: TECHNIQUES AND APPLICATIONS, international journal of Novel Research and Development (IJNRD),9(10),2456-4184.

[20] : INGRACHEN D, 2022, Synthèse par voie semi-solide d'un composite CeO₂-x%FC : caractérisation et application comme capteur d'humidité, mémoire master, CHIMIE PHYSIQUE, UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU.

[21] : 2023 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved. All trademarks are the property of Thermo Fisher Scientific and its subsidiaries unless otherwise specified. AN54650_E 08/23M.

[22] : Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry, Edit. FrankA. Settle, Edit. Prentice Hall, U.S.A, (1997).

Annexe

Méthodes de calcul des paramètres physiques : Densité théorique, densité expérimentale, porosité, taux de densification (%), volume et taille des grains

1. Densité théorique

❖ **Formule :**

$$\rho_{th} = \frac{Z \cdot M}{N_A \cdot V}$$

Où:

- Z = nombre de formules unitaires dans la maille (pour la structure hexagonale R3c, (Z = 6))

❖ M = masse molaire du composé (g/mol)

- N_A = constante d'Avogadro = $6.022 \cdot 10^{23}$ mol
- V = volume de la maille (en cm^3)
- $V = 354,2 \text{ \AA}^3 = 354,2 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$

❖ **Calcul de la masse molaire**

Elément	Fraction molaire	Masse molaire (g/mol)	contribution
Bi	0.8	208.98	167.18
Ba	0.2	137.33	27.466
Fe	1	55.845	55.845
O3	3	16.00	48.00
Total	-	-	298.49 g/cm^3

$$\rho_{th} = \frac{6 \cdot 298.49}{6.022 \cdot 10^{23} \cdot 354.2 \cdot 10^{-24}} = 8.39 \text{ g/cm}^3$$

2. Densité expérimentale

❖ **Formule :** $\rho_{exp} = \frac{m}{V_{\text{échantillon}}}$

m = masse mesurée de l'échantillon (g)

V =, volume géométrique (par exemple cylindre : $V = \pi r^2 h$)

h) $\rho_{exp} = 7.52 \text{ g/cm}^3$

3. Porosité (%)

❖ **Formule**

$$P = (1 - \frac{\rho_{exp}}{\rho_{th}}) \cdot 100$$

$$P = (1 - \frac{7.52}{8.39}) \cdot 100 = 10.37\%$$

4. Taux de densification (%)

❖ **Formule :**

$$\text{Taux de densification} = (\rho_{\text{exp}} / \rho_{\text{th}}) \cdot 100$$

$$\text{Taux de densification} = (7.52 / 8.39) \cdot 100 = 89.63\%$$

4. la taille des grains

❖ **Principe général**

La taille moyenne des cristallites (D) peut être estimée à partir des données de diffraction des rayons X (DRX), en utilisant l'équation de Scherrer :

$$D = K \cdot \lambda / \beta \cdot \cos\theta$$

D : taille moyenne des cristallites (en nanomètres, nm)

K : constante de forme (valeur typique : 0,9)

λ : longueur d'onde du rayonnement X (par exemple, Cu-K α = 1,5406 Å)

β : largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic de diffraction, exprimée en radians.

θ : demi-angle de diffraction correspondant au pic choisi, en radians

❖ **Étapes de calcul**

1. Identifier les pic de diffraction le plus intense dans le diffractogramme
2. Déterminer la valeur FWHM du pic
3. Convertir β en radians

$$D_{\text{moyenne}} = (27.09 + 17.97 + 20.19 + 14.61) / 4 \approx 20 \text{ nm}$$

$2\theta(^{\circ})$	FWHM($^{\circ}$)	D(nm)
22.7973	0.299164	27.09
32.2926	0.460155	17.97
39.9493	0.41862	20.19
46.0866	0.590881	14.61

Résumé

RESUME

Le présent mémoire s'inscrit dans le cadre de fin d'étude de Master II, dans le but d'obtenir le titre de Diplôme de Master II en chimie, option chimie des matériaux au sein de l'Université 20 Août 1955, Skikda.

En fait, le travail est divisé en deux chapitres, un préambule et une conclusion générale. Il a pour objet la recherche d'une nouvelle phase céramique à base de Bismuth et de Barium d'une part et sa caractérisation par quatre techniques d'analyse, d'autre part.

Dans le premier chapitre, nous avons présenté une revue bibliographique sur la microscopie électronique à balayage (MEB).

En préambule, nous avons rappelé quelques généralités et propriétés des différentes techniques de caractérisation utilisées.

Cependant, le deuxième chapitre a été consacré à la synthèse de la phase céramique de formule chimique $(\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_3)$ et son identification par la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie par dispersion des rayons X (EDX) et par spectroscopie (UV-Vis).

Le principal but de ce travail était donc de mener les investigations systématiques sur de nouveaux composés de formule $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3)$, afin de préparer de nouvelles phases céramiques doués de propriétés intéressantes associées à ce type de composé.

Mots clé : Céramique, (MEB), (DRX), (EDX) et (UV-Vis).

Abstract

Abstract

This thesis is a part of the Master II program, with the aim of obtaining the title of Master II Diploma in Chemistry, with a specialization in Materials Chemistry, at the 20 Août 1955 University, Skikda.

The work is divided into two chapters, a preamble and a general conclusion. Its purpose is the search for a new ceramic phase based on Bismuth and Barium, on the one hand, and its characterization using four analytical techniques, on the other.

In the first chapter, we presented a literature review on scanning electron microscopy (SEM). As a preamble, we reviewed some generalities and properties of the different characterization techniques used. However, the second chapter focused on the synthesis of the ceramic phase with the chemical formula ($\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_3$) and its identification using scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), X-ray scattering microscopy (EDX) and UV-Vis spectroscopy.

The main objective of this work was therefore to conduct systematic investigations on new compounds with the formula ($\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$) in order to prepare new ceramic phases with interesting properties associated with this type of compound.

Keywords: Ceramic, (XRD), (EDX) and (UV-Vis).

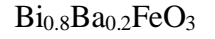
المخلص

ملخص

هذه الأطروحة جزء من برنامج السنة النهائية للماستر الثاني بهدف الحصول على دبلوم الماستر الثاني في الكيمياء تخصص كيمياء المواد من جامعة 20 اوت 1955، سكيكدة. في الواقع ينقسم العمل إلى فصلين تمهيد وخاتمة عامة. يهدف البحث إلى البحث عن طور سيراميك جديد يعتمد على اليزميت والباريوم من جهة ، وتوصيفه باستخدام أربع تقنيات تحليلية من جهة أخرى.

في الفصل الاول قدمنا مراجعة للأدبيات المتعلقة بالمجهر الالكتروني الماسح

كتمهيد استعرضنا بعض المفاهيم المستخدمة اما الفصل الثاني فقد خصت لتركيب طور السيراميك ذي الصيغة الكيميائية



و التعرف عليه باستخدام المجهر الالكتروني الماسح و حيود الأشعة السينية و مجهر تشتت الأشعة السينية و التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية و كان الهدف الرئيسي من هذا العمل اجراء دراسات منهجية على مركبات جديدة ذات الصيغة



بهدف تحضير أطوار سيراميك جديدة ذات خصائص مميزة مرتبطة بهذا النوع من المركبات