

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

# Étude et caractérisation de la phase $\text{Bi}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{FeO}_3$ en utilisant la spectroscopie Laser Raman

Présenté par :

Bouhbel Amel

Le 27-06-2024

Devant le jury :

S. Ouilia	MCB	Univ. De Skikda	Présidente
C. Benhamideche	Pr	Univ. De Skikda	Rapportrice
Y. Bouaoud	MCB	Univ. De Skikda	Rapportrice
W.yahia	MCA	Univ. De Skikda	Examinatrice

Année Universitaire : 2023/2024

# Remerciements

*En préambule à ce mémoire, je remercie ALLAH qui m'a donné la patience et le courage durant ces longues années d'étude.*

" الحمد لله "

*J'adresse mes sincères remerciements et ma gratitude à ma directrice le professeur C. Benhamideche pour avoir accepté de diriger mon travail, ses conseils et ses remarques si pertinents qui m'ont guidé dans l'élaboration de ce travail.*

*Je remercie particulièrement le Docteur Y. Bouaoud co-directrice de mon mémoire pour tous ces efforts fournis qui m'ont apporté son aide et qui a contribué à la réalisation de ce mémoire.*

*Je tiens également à remercier le docteur S. Ouillia pour l'honneur qu'elle m'a fait de présider le jury de mon mémoire et le docteur W.yahia d'avoir acceptée d'examiner et de juger ce travail, je lui adresse l'expression de mon profond respect.*

*Je tiens à témoigner mon respect et ma reconnaissance aux membres du laboratoire de département de chimie de l'université 20 Aout 1955 - Skikda et L'Unité de Recherche Chimie de l'Environnement Et Moléculaire Structurale, Université des frères Mentouri-Constantine 1 pour avoir mis à mon disposition tous les moyens nécessaires à la réalisation de ce travail*

*Je souhaite également remercier mes enseignants qui ont participé à ma formation, qui m'ont donné les bases de la science et qui m'ont suivi par leurs valeureux conseils.*

*Je tiens à adresser mes sincères remerciements à tous ceux qui ont contribué directement ou indirectement, de près ou de loin d'accomplir ce travail de recherche.*

*A tout Merci beaucoup*

*Amel*

# Dédicaces

حبي إليهم لا يضاهاى ما عدا حبي لربي والنبى محمدا

أبويا لوجادوا علينا بالرضا يكن الطريق إلى الجنان مُمهدا...

*À* qui m'adresse au ciel les vœux les plus ardents pour

*La conservation de leur santé et de leur vie.*

*À* mon très cher père (*Ferhat*) !

*À* la plus belle créature que Dieu a créée sur terre,,,

*À* cette source de tendresse, de patience et de générosité,

*À* ma mère (*Farida*) !

*À* mes chères sœurs (*Ilhem, Meriem, Assila, Rahma et Amani*) et mon unique frère (*Amine*) !

*À* mes cousines (*Aya, youssra*) et a toute ma famille !

*À* tous mes amis (*Hadil, Roukia, Rawnek, Aya*) et collègues (*Ikram, Roumaissa, Amira, Chaima, Amal, Farah*) !

*À* tous ceux qui, par un mot, m'ont donné la force de continuer ...

*Amel*

# SOMMAIRE

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

## Chapitre I : *Revue bibliographique sur la technique de spectroscopie*

I. 1. Introduction.....	3
I. 2. Définition.....	3
I.3.Principe.....	4
I.4.Avantages.....	7
I.5.Principale Applications.....	7
I.6.Appareillage.....	7
I.6.a. Source excitatrice.....	8
I.6.b. le porte échantillon.....	8
I.6.c. L'optique de collection de la lumière diffusée.....	9
I.6.d. Le spectromètre.....	9
I.6.e. Le détecteur de rayonnement.....	10
I.6.f. Une électronique d'acquisition.....	10
I.7. Acquisition et traitement des données .....	10
I.8.Fonctionnement.....	11
I.9. Conclusion .....	14

## Préambule

1. Analyse par diffraction des rayons X .....	15
1.1 Généralités.....	15
1.2. Appareillage .....	16
2. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	17
2.1. Appareillage.....	17
2.2. Fonctionnement.....	18
2.3. Principe.....	19
3. Analyse de spectroscopie Raman.....	19

## Chapitre II : Élaboration et caractérisation de la phase $\text{Bi}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{FeO}_3$

II.1. Introduction.....	21
II.2. Procédure Processus de développement de nos échantillons.....	21
II.2.a. Pesés et mélangeage.....	21
I.2.b. Étuvage.....	26
I.2.c. Broyage.....	26
I.2.d. Pastillage.....	26
I.2.e. Calcination .....	26
II.3.1. Analyse.....	28
II. 3.1. L'analyse thermogravimétrique (ATG).....	28
II.3.2. L'analyse par diffraction des rayons X .....	29
II. 3. 3. L'analyse par spectroscopie Raman.....	32
II.4. Conclusion .....	37

# Liste des figures

## Chapitre I : Revue bibliographique sur la technique de spectroscopie

Figure (I. 1) : Différents phénomènes d'interaction lumière-matière.....	4
Figure (I. 2) : Les mécanismes de diffusion en spectroscopie RAMAN.....	5
Figure (I. 3) : Spectre (théorique) de diffusion Rayleigh et Raman (Stokes et anti-Stokes).....	6
Figure (I. 4) : Schéma d'un dispositif de spectrométrie Raman, (b) Spectromètre HR-800.....	8
Figure (I. 5): Exemple de visualisation à l'aide d'une caméra vidéo.....	12
Figure (I. 6) : enregistrement des données.....	13
Figure (I. 7) : Exemple d'un spectre obtenu par LabSpec6.....	14

## Préambule

Figure. (1). Diffractogramme de <i>BBFO</i> .....	15
Figure (2). Schéma du fonctionnement d'un diffractomètre pour poudre.....	16
Figure. (3). Appareil de l'analyse thermogravimétrique (ATG).....	18
Figure. (4). : Principe de l'analyse thermogravimétrique (ATG).....	19
Figure. (5): Spectromètre Raman HR800 .....	20

## Chapitre II : Élaboration et caractérisation de la phase $\text{Bi}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{FeO}_3$

Figure (II. 1) : Spectre de DRX et fichier (JCPDS-ICDD) de l'oxyde de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).....	21
Figure (II. 2) : Spectre de Raman de l'oxyde de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).....	22
Figure (II. :3): Spectre de DRX et fichier (JCPDS-ICDD) de l'oxyde de bismuth (III).....	23
Figure (II. 4): Spectre de Raman de l'oxyde de bismuth (III).....	23
Figure (II. 5) : Spectre de DRX et fichier (JCPDS-ICDD) de Carbonate de baryum .....	24
Figure (II. 6) : Spectre de Raman de Carbonate de baryum .....	25
Figure (II. 7): Schéma du cycle de calcination.....	26
Figure (II.8): thermogramme ATG de $\text{Bi}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{FeO}_3$ .....	28

Figure (II.9): Spectre de DRX du mélange $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_3$ à la température ambiante.....	29
Figure (II.10): spectres DRX de $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_3$ à $T=300^\circ\text{C}$ , $T=390^\circ\text{C}$ , $T=540^\circ\text{C}$ et $T=710^\circ\text{C}$ .....	31
Figure ( II. 11): Spectres Raman de $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_3$ .....	32
Figure (II. 12) : spectres Raman de $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_3$ à $T = 300^\circ\text{C}$ et $T = 390^\circ\text{C}$ .....	33
Figure (II.13) : spectre Raman de $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_3$ à $T = 540^\circ\text{C}$ .....	34
Figure (II.14) : spectres Raman de $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_3$ à $T = 710^\circ\text{C}$ et $800^\circ\text{C}$ .....	35

## *Liste des tableaux*

Tableau (II.1): Propriétés physicochimie de L'oxyde de fer (III) ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) .....	22
Tableau (II.2): Propriétés physicochimique du L'oxyde de bismuth (III) ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) .....	24
Tableau (II.3): Propriétés physicochimique du carbonate de baryum ( $\text{BaCO}_3$ ) .....	25
Tableau (II.4): Modes Raman de. $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ et de $\text{BaO}$ .....	34
Tableau (II. 5): Modes Raman de $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_3$ à $T = 710^\circ \text{C}$ et $800^\circ\text{C}$ .....	36

## *Liste des symboles et abréviation*

<b>Symbole</b>	<b>Abréviation</b>
<b>DRX</b>	Diffraction des rayons X
<b>HR</b>	Haute résolution
<b>SLR</b>	Spectroscopie laser Raman
<b>CCD</b>	Charge Coupled Device
<b>RTD</b>	Rapid Transfer Device
<b>ATG</b>	Analyse thermogravimétrique
<b>Bi</b>	Bismuth
<b>Ba</b>	Baryum
<b>Fe</b>	Fer
<b>O</b>	Oxygène
<b>C</b>	Carbone
<b>PDF</b>	POWDER DIFFRACTION FILE
<b>ASTM</b>	American Society for Testing and Materials
<b>JCPDS</b>	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
<b>ICDD</b>	International Classification for Data Diseases
<b>µm</b>	Micromètre
<b>d<sub>(hkl)</sub></b>	Distance inter-réticulaire (la distance séparant les plans cristallins d'indices (hkl))
<b>θ</b>	Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié;

<b>n</b>	Ordre de la diffraction;
$\lambda$	Longueur d'onde du faisceau des rayons X
<b>2D</b>	Deux dimensions

# *Introduction générale*

Tout un arsenal de méthodes et de techniques est actuellement mis à la disposition des scientifiques qui désirent entreprendre un travail de recherche sur les structures moléculaires. La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN), la résonance paramagnétique électronique (RPE), la spectroscopie d'absorption X (EXAFS, XANES), la microscopie à effet tunnel, la diffraction des rayons X [1] ...etc.

On fonde beaucoup sur les techniques d'analyse spectroscopiques. Ces dernières, sont très diverses néanmoins, elles sont toutes basées sur l'interaction des atomes, des molécules ou des ions qui composent l'échantillon à analyser avec un rayonnement électromagnétique. Cette interaction se traduit par l'absorption ou l'émission des photons.

En fonction des particules qui forment le signal analytique, il existe des méthodes de spectroscopie atomique et de spectroscopie moléculaire [2] qui sont largement appliquées pour fournir des informations sur les compositions et les structures chimiques des substances couvrant la recherche et le développement de nouveaux matériaux, céramiques...etc.

En fait, l'élaboration des céramiques a attiré l'attention de nombreux chercheurs et connaît un développement extraordinaire du fait des potentialités offertes par la chimie de ces matériaux. Elles ont donné un vaste champ de recherche des phases à compositions variées.

L'intérêt conventionnel pour cette approche s'est fait avec la découverte et la caractérisation de leurs structures moléculaires. Les travaux que nous décrivons dans ce mémoire s'inscrivent dans cette démarche.

Cette approche a fait des progrès considérables grâce à la rénovation technologique dans diverses parties impliquées : Au développement des méthodes d'élaboration, au développement de nombreux logiciels de traitement, aux perfectionnements apportés aux méthodes de caractérisation (DRX) et aux techniques d'analyse de spectroscopie de diffusion vibrationnelle (sources des rayonnements, détecteurs, automatisation etc...).

Conjointement, la chimie de ces matériaux est devenue une source privilégiée de nombreux sujets d'étude.

Dans ce travail, notre choix s'est porté sur les phases céramiques ferroélectriques vue leurs activités dans le domaine médical, industriel...etc.

Notre étude a été concentrée sur l'élaboration de la phase ( $\text{Bi}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{FeO}_3$ ) et le suivi de son mécanisme réactionnel par différentes analyses : La diffraction des rayons (DRX), la thermogravimétrie (ATG) et la spectroscopie Raman.

L'aspect important de cette étude est la connaissance de la phase de ce modèle, pour lesquelles la diffraction des rayons X apporte constamment de réponse.

Ce travail de master s'attachera ainsi exclusivement à l'élaboration et au suivi du mécanisme réactionnel. Dans cette perspective, le manuscrit du travail ainsi présenté sera structuré en deux chapitres en plus d'un préambule.

**Le premier chapitre** est appelé « *Revue bibliographique sur la spectroscopie Raman* ». Cette entrée générale fera un point de départ à notre manuscrit, suivi par un préambule présentant un très bref survol de la littérature sur les différentes analyses effectuées au cours de ce travail.

Cependant, **le deuxième chapitre** aborde l'expérimental et la discussion des résultats obtenus. Rappelons que, ce travail fera l'objet d'une publication dans la revue « **Journal of Advanced Dielectrics** ».

Au début de ce manuscrit, une **introduction générale** est donnée en plus de la division de ce manuscrit. Enfin, ce mémoire est achevé par une **conclusion générale** suivie par quelques **perspectives** qui seront apportées au terme de ce travail dans lesquelles, nous discuterons quelques éléments de réflexion ainsi que quelques perspectives envisageables qui découlent de ce travail.

# *Chapitre I : Revue*

*bibliographique sur la spectroscopie*

*Raman*

## I. 1. Introduction

La spectroscopie Raman est une méthode non destructive d'observation et de caractérisation de la composition moléculaire et de la structure d'un matériau, qui exploite le phénomène physique selon lequel un milieu modifie légèrement la fréquence de la lumière y circulant. Ce décalage en fréquence correspondant à un échange d'énergie entre le rayon lumineux et le milieu est dit l'effet Raman, phénomène optique découvert en 1928, par les physiciens Chandrashekhara Venkata Raman. Cet effet est observé dans la lumière diffusée par l'échantillon et non dans le spectre d'absorption de la lumière par l'échantillon. Par conséquent, la spectroscopie Raman ne nécessite pas de préparation spéciale de l'échantillon et est insensible aux bandes d'absorption. Cette propriété facilite les mesures directes dans les milieux solides, liquides et gazeux ainsi que les mesures à travers des matériaux transparents, tels que le verre, le quartz et le plastique [3].

## I. 2. Définition

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse puissante et polyvalente, qui s'appuie sur l'interaction d'un rayonnement électromagnétique avec la matière se traduisant par l'absorption ou l'émission de photons pour identifier et quantifier les substances. En fonction des particules qui forment le signal analytique, elle se décline en deux branches principales : La spectroscopie atomique et la spectroscopie moléculaire.

En spectroscopie atomique, nous parlons de la détermination qualitative et quantitative des éléments chimiques dans différentes substances et gammes de concentration et cela comprend les méthodes d'absorption et d'émission atomique, et de fluorescence X.

Cependant, les méthodes de spectroscopie moléculaire permettent d'obtenir des informations sur la composition et les caractéristiques de la matière étudiée par des modèles spectraux caractéristiques [4]. Ces informations résultent d'un processus de diffusion Raman de la lumière permettant d'obtenir des informations sur les vibrations intra- et intermoléculaires.

Les vibrations intramoléculaires fournissent un spectre caractéristique des vibrations spécifiques des atomes dans une molécule « empreinte moléculaire ». Elles s'avèrent précieuses pour identifier une substance, une forme et une structure moléculaire.

Les vibrations intermoléculaires fournissent des informations sur les modes de basses fréquences, qui reflètent la structure du réseau cristallin et la forme polymorphique.

En conséquence, elle permet d'obtenir des informations supplémentaires sur les modes de fréquence inférieurs et sur les vibrations caractéristiques des réseaux cristallins et des structures moléculaires. De même, elle peut fournir des données complémentaires pour mieux comprendre la réaction [5].

Le rayonnement électromagnétique, qui peut être assimilé soit à un faisceau de photons soit à une onde, peut interagir avec les molécules d'un échantillon trois phénomènes d'interaction : l'absorption, l'émission et la diffusion (Raman) [6] (figure I.1).

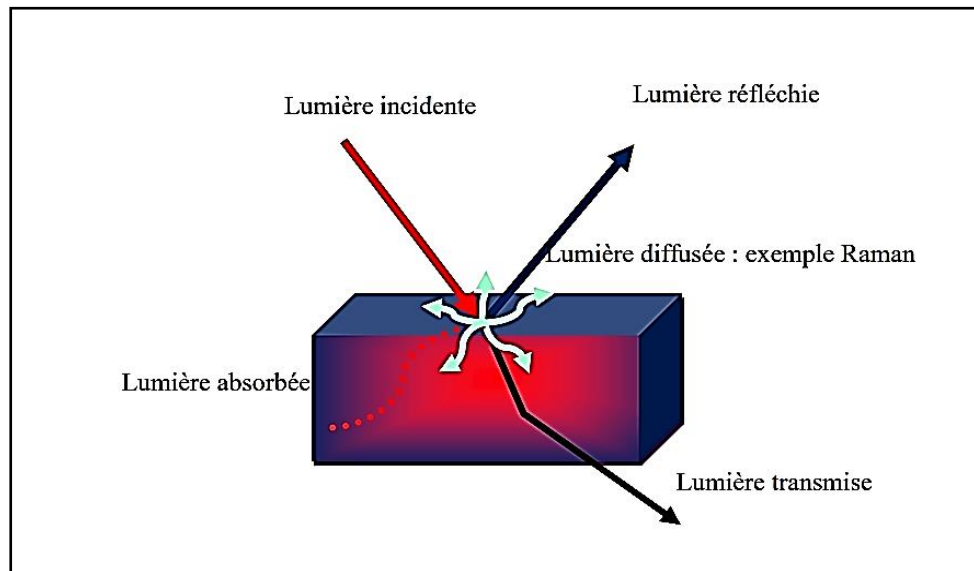


Figure (I. 1) : Différents phénomènes d'interaction lumière-matière

### I. 3. Principe

Selon les principes de la mécanique quantique, lorsque les photons d'un faisceau laser de haute intensité heurtent la matière, le processus de diffusion Raman se déclenche par l'interaction des photons avec chaque molécule de la matière, entraînant une hausse virtuelle de son potentiel énergétique. Ce niveau énergétique développé peut avoir diverses conséquences.

La molécule passe à un niveau d'énergie vibratoire différent de son niveau de départ, produisant un photon d'énergie différente. La différence énergétique entre le photon exciteur et le photon diffusé est appelée la dérive Raman.

Une grande partie de ces photons diffusés ne changent pas de longueur d'onde, ils gardent la même énergie et les molécules excitées retombent dans leur état vibrationnel initial. Par conséquent la diffusion est dite élastique et la longueur d'onde du photon diffusé n'est pas décalée. Ce phénomène est appelé diffusion Rayleigh [7].

Cependant, un autre phénomène apparaît qui concerne une petite partie des photons, qui est diffusée avec une longueur d'onde différente [6]. Les molécules excitées retombent dans un état vibrationnel différent de leur état initial, car un certain nombre de photons (un sur  $10^7$ ) interagissent avec la matière. C'est la diffusion Raman.

La raie émise a une longueur d'onde différente de celle du faisceau incident absorbe ou cède de l'énergie aux photons incidents produisant les radiations Stokes lorsque l'énergie transmise au photon diffusé est inférieure à celle du photon exciteur.

Lorsque leur niveau énergétique virtuel augmente, elles subissent une relaxation énergétique et reviennent à un niveau énergétique inférieur à l'état d'excitation initial. Cet effet est appelé diffusion anti-Stokes [5]. On parle alors de diffusion inélastique. A la figure (I. 2) sont représentées les différentes raies de diffusion.

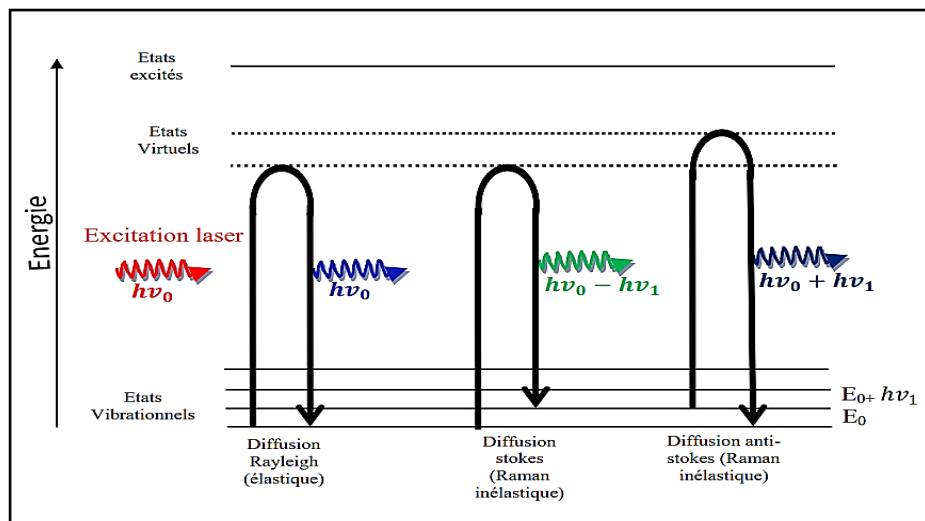


Figure (I. 2) : Les mécanismes de diffusion en spectroscopie RAMAN

Il est à noter que la diffusion Raman est environ de dix millions de fois moins intense que la diffusion Rayleigh. Par conséquent, pour obtenir des spectres Raman, il est nécessaire d'empêcher la diffusion de Rayleigh de dominer la diffusion Raman [8], en associant un filtre dit « Notch » ou un prisme.

De même, l'intensité des raies Stokes et plus importante que celles des raies anti-Stokes. Les spectres Raman sont donc généralement étudiés dans la région des raies Stokes et présentent l'intensité Raman diffusée en fonction de la différence de fréquence entre photon incident et photon diffusé [9].

Notant que, les photons Raman sont émis lors de l'illumination d'un échantillon par une source de laser (Proche IR - Visible et UV) par l'intermédiaire du phénomène de diffusion inélastique de la lumière. [7].

Dans les spectres résultants, l'axe vertical représente l'intensité de la lumière diffusée et l'axe horizontal indique le nombre d'onde du décalage Raman ( $\text{cm}^{-1}$ ). Un spectre théorique de diffusion Rayleigh et Raman (Stokes et anti-Stokes) est donné à la figure (I. 3).

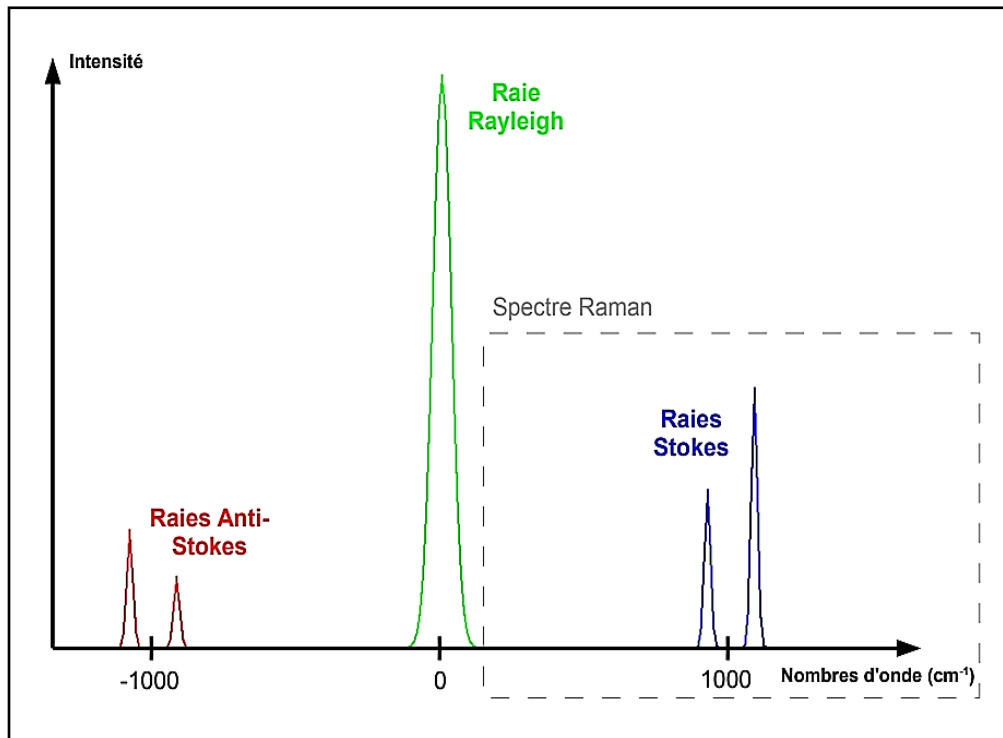


Figure (I. 3) : Spectre (théorique) de diffusion Rayleigh et Raman (Stokes et anti-Stokes)

## I. 4. Avantages

La spectroscopie Raman présente plusieurs avantages majeurs par rapport à d'autres méthodes de spectroscopie vibrationnelle, telles que la spectroscopie IR de Fourier et la spectroscopie proche de l'IR. Ces avantages sont la conséquence du fait que l'effet Raman est observé dans la lumière diffusée par l'échantillon et non dans le spectre d'absorption de la lumière par l'échantillon [3] ce qui permet d'obtenir des informations sur les vibrations caractéristiques des structures moléculaires et des réseaux cristallins (vibrations intra- et intermoléculaires).

Elle permet d'obtenir des informations supplémentaires sur les modes de fréquence inférieurs et est insensible aux bandes d'absorption. De même, elle facilite les mesures directes dans les milieux solides, liquides et gazeux. Par conséquent, la spectroscopie Raman ne nécessite pas de préparation spéciale de l'échantillon [3]. Elle est utilisable sur des échantillons de très petite taille (jusqu'à  $10^{-18}$  m<sup>3</sup>) et ne nécessite qu'une faible quantité de l'échantillon (1mg). De même, elle permet de travailler en milieu « hostile », notamment à haute température, en présence de phénomènes radioactifs ou sous atmosphère contrôlée et dans le cas d'analyses des films très fins pour lesquels les méthodes de diffraction sont parfois difficiles à réaliser [10].

## I. 5. Principales applications

Les informations apportées par la spectroscopie Raman sont relativement étendues. Quelques-unes sont :

- L'identification des phases ou des composés chimiques.
- La caractérisation des matériaux.
- La détermination de la structure moléculaire.
- L'étude des systèmes amorphes et cristallins.
- Le fournit des informations de natures différentes.
- La caractérisation aussi bien d'ordre à courte, qu'à moyenne ou grande distance.
- Le type de liaison d'un composé et sa structure cristalline [10].

## I. 6. Appareillage

L'installation de spectrométrie Raman, figure (I, 4) consiste en :

- **Une source excitatrice (laser).**
- **Un porte-échantillon.**

- Une optique de collection de la lumière diffusée.
- Un spectromètre.
- Un détecteur de lumière CCD.
- Une électronique d'acquisition et de traitement des données spectrales.

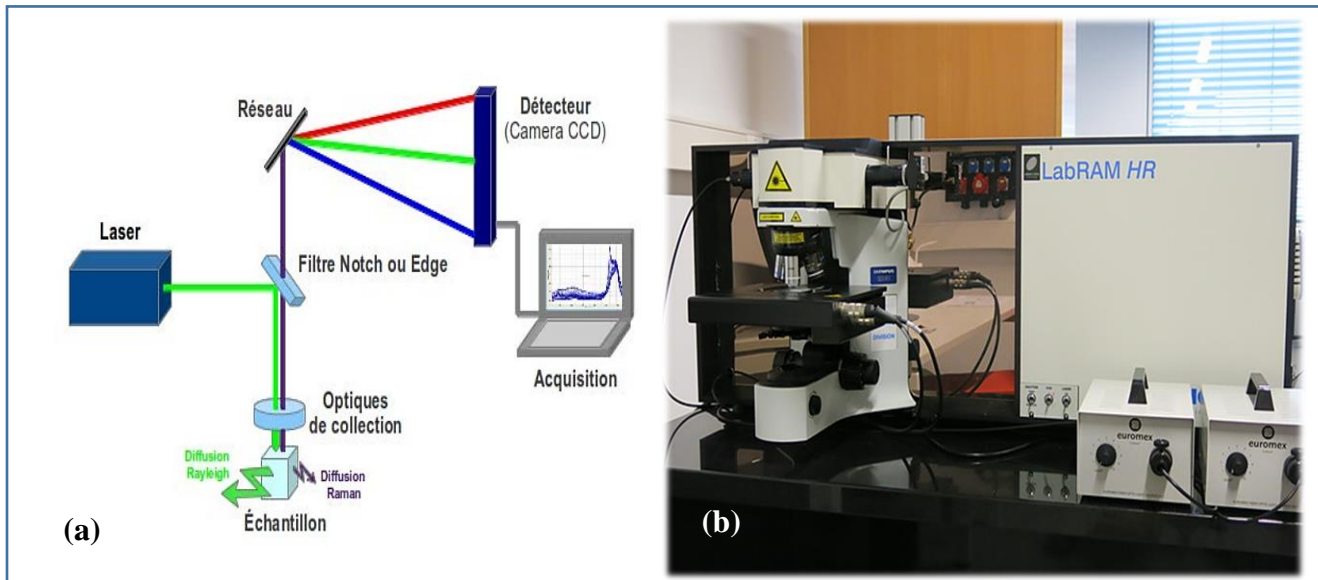


Figure (I. 4) : (a) Schéma d'un dispositif de spectrométrie Raman, (b) Spectromètre HR-800

### I. 6. a. La source excitatrice

En spectrométrie Raman, la source est généralement un faisceau de laser. C'est un élément très important, car l'intensité du signal dépend de la longueur d'onde choisi en fonction du type de matériau étudié [11]. Cette lumière incidente d'excitation de haute intensité et de fréquence stable est nécessaire pour obtenir suffisamment de signaux Raman pour la détection. Elle fournit une radiation monochromatique à l'aide d'un pré-monochromateur ou filtre interférentiel situé juste après la source.

### I. 6. b. Le porte-échantillon

Ce dispositif est une platine souvent motorisée en (X-Y) permettant de réaliser l'imagerie Raman de toute la surface de l'échantillon [12].

### **I. 6. c. L'optique de collection de la lumière diffusée**

Cette partie est composée d'un microscope optique permettant de focaliser la source de laser sur la surface de l'échantillon à analyser par un jeu d'optiques (lentilles, miroirs) ou par fibre optique. Le faisceau collecté après l'excitation du matériau passera ensuite, à travers un filtre optique dit « Notch » qui supprimera l'émission correspondant à la diffusion Rayleigh. Un réseau ou un prisme peut aussi être utilisé pour éliminer cette émission. Il est donc possible de se libérer des contributions d'imperfection en profondeur ou à la surface du matériau étudié [12].

De plus, le volume de mesure est défini par la géométrie du faisceau qui dépend du choix de l'optique et de la longueur d'onde. Selon l'angle de collection, plusieurs configurations optiques existent afin de récolter la lumière diffusée par l'échantillon. Le montage le plus courant est celui dit en " Rétrodiffusion " où, la lumière est récoltée par la même optique que celle ayant servi à amener le laser sur l'échantillon. D'autres configurations permettant de récolter la lumière sous un angle de 90° ou en transmission sont possibles et présentent chacune divers avantages (analyses volumiques, polarisation etc... [11].

La lumière produite est recueillie par un capteur, puis acheminé dans une fibre optique jusqu'au séparateur [6].

### **I. 6. d. Le spectromètre**

Le spectromètre Raman est un système d'analyse spectrale qui permet de séparer les différentes composantes de la lumière diffusée par l'échantillon. Il est composé de plusieurs éléments. Le plus souvent, on trouve un réseau de diffraction qui permet de séparer les différentes longueurs d'onde de la lumière diffusée par l'échantillon et un détecteur qui permet de convertir la lumière diffractée en signal électrique. L'ensemble est piloté par un micro-ordinateur [12].

Lorsque le spectromètre est muni d'un système confocal, le rayonnement lumineux collecté traverse les fentes d'écartement réglable ce qui permet d'améliorer la résolution spatiale en profondeur [12].

Par suite, le couplage avec un microscope confocal offre la possibilité d'imager un échantillon en 2D avec une résolution spatiale de l'ordre de  $\mu\text{m}^2$  et en 3D pour les échantillons transparents de l'ordre de quelques  $\mu\text{m}^3$ .

D'autres éléments optiques peuvent être également insérés comme divers filtres de densité optique, des polariseurs, des trous confocaux pour améliorer la résolution spatiale ...etc.

Rappelons qu'il existe plusieurs systèmes de spectrométrie Raman, de laboratoires, transportables, portables...etc. On trouve des systèmes avec des performances différentes dans la résolution spatiale et spectrale, la confocalité, la rapidité, la distance de mesure...etc. De même, il existe des spectromètres adaptés à des utilisations particulières (mesures rapides, en polarisation, cartographies, mesures industrielles...etc.).

Il est donc important de choisir le bon spectromètre adapté à l'étude que l'on souhaite mener. Dans notre cas, nous avons utilisé le spectromètre LabRAM HR800. C'est un spectromètre à réseau de haute résolution spectrale (focale de 800 mm) qui permet de mesurer des décalages Raman avec une précision de  $0,1 \text{ cm}^{-1}$  ce qui permet de fournir une meilleure caractérisation de la position et de la forme de la bande. Il est aussi couplé à un microscope confocal ce qui lui permet d'obtenir les spectres Raman de micro et de macro-échantillons.

#### **I. 6. e. Le détecteur de rayonnement**

C'est un dispositif à transfert de charges permettant d'obtenir des spectres Raman représentant l'intensité de la lumière en fonction de la longueur d'onde. C'est un détecteur multicanal photoélectrique CCD « Charge Coupled Device » très sensible avec un réseau rectangulaire de pixels sur lesquelles les spectres Raman sont imagés et convertis en signaux électroniques [13]. Il permet de recueillir en une acquisition simultanément, les informations spatiales et spectrales concernant l'échantillon analysé puis les envois à un ordinateur pour les traitées [14].

#### **I. 6. f. Une électronique d'acquisition**

Cette dernière, consiste en un système informatique permettant d'enregistrer et de traiter les données spectrales. Lors de l'acquisition des données sur une grande gamme spectrale, le réseau se déplace pour effectuer l'acquisition des spectres sur chaque fraction de la gamme. Les spectres sont alors enregistrés successivement puis raccordés [12].

#### **I. 7. Acquisition et traitement des données**

Une fois la lumière récoltée et filtrée par l'optique de collection, elle est envoyée vers le spectromètre. Selon le pas du réseau choisi exprimé en traits/mm, la lumière est ensuite diffractée sur le détecteur selon une certaine plage de longueurs d'onde et avec une résolution spectrale déterminée. Le nombre de traits qui compose le réseau de diffraction définit sa dispersion. Plus le nombre est élevé, plus la bande spectrale analysée est faible et plus grande la résolution spectrale[9].

En fait, la lumière diffusée sortant de la fente de sortie du spectromètre est reçue par un photomultiplicateur refroidi à l'aide d'un réfrigérateur à effet Peltier. Ce détecteur est associé à un système de comptage de photons.

Les informations qualitatives et quantitatives fournies par une raie Raman sont :

- La position des raies renseigne sur les espèces chimiques en présence dans l'échantillon.
- La largeur des pics à mi-hauteur fournit des informations sur la structure de l'échantillon.
- L'intensité d'un pic peut être reliée à la concentration de l'espèce.
- Le déplacement des pics et la fonction de l'état de contrainte et/ou de la température [15].

Dans cette étude, des spectres Raman ont été enregistrés afin de déterminer l'évolution du mécanisme réactionnel et de la composition chimique de la particule.

Dans notre travail, le logiciel « **LabSpec 6 (Horiba)** » a été utilisé pour traiter les spectres Raman. Qui est un logiciel complet pour l'acquisition et le traitement de données spectroscopiques. Il offre un large éventail de fonctionnalités pour analyser les données spectrales et d'imagerie.

## **I. 8. Fonctionnement [16]**

Les spectres sont collectés en selon les étapes suivantes :

**Étape 1 :** Placer l'échantillon sur la platine du microscope ou dans la chambre macro. En fonction du système, la taille de l'échantillon peut être macro ou microscopique.

**Étape 2 :** Utiliser un appareil de visualisation pour positionner correctement les échantillons microscopiques. Au minimum, les lentilles optiques binoculaires du microscope doivent être utilisées. Une caméra vidéo en option peut être ajoutée pour augmenter considérablement la précision du positionnement et la facilité d'utilisation.

Si une caméra vidéo est liée à l'ordinateur pilote, il faut utiliser la procédure illustrée à la figure (I. 5) qui montre l'échantillon éclairé par un faisceau laser.

Ensuite, suivre la procédure d'action suivante:

- **Marqueur 1 :** Passer à l'onglet « **Données vidéo** ». L'image de la caméra vidéo s'affiche dans la fenêtre principale. Selon le système utilisé, l'échantillon et/ou le faisceau laser sont visibles.
- **Marqueur 2 :** Le panneau de « **contrôle d'acquisition** » est activé. Ceci est fait pour contrôler les paramètres d'acquisition, en particulier la section « **Acquisition > Vidéo** ».

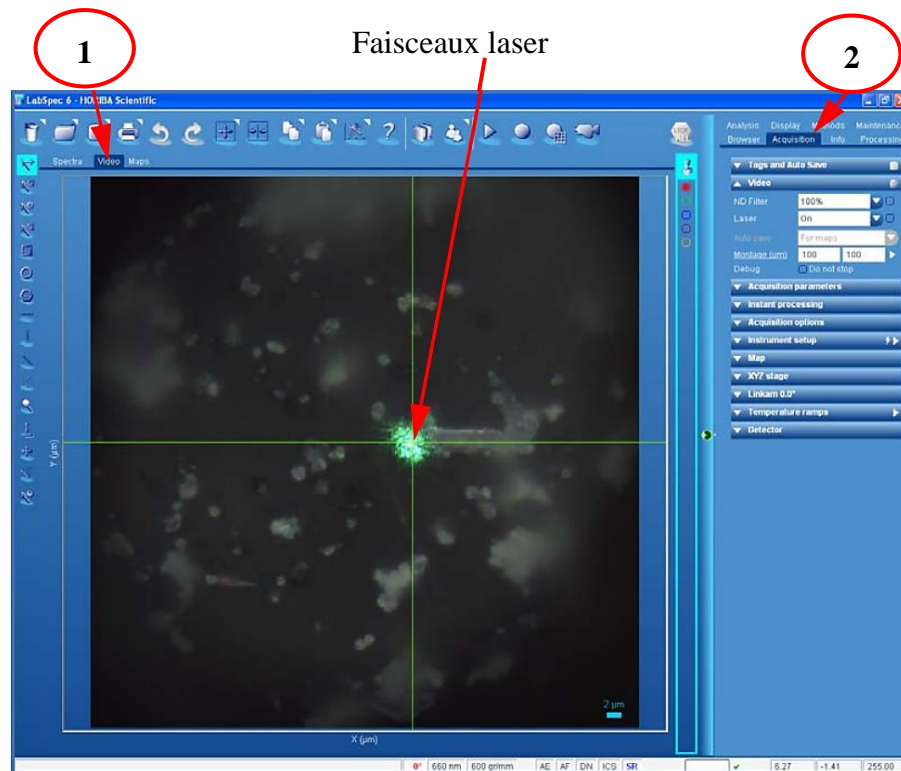


Figure (I. 5) : Exemple de visualisation à l'aide d'une caméra vidéo

**Étape 3 :** L'échantillon est visible à travers la caméra vidéo ou les lentilles binoculaires du microscope. A l'aide de la platine d'échantillonnage (manuelle ou automatique), déplacer l'échantillon pour sélectionner la position d'analyse. Si une Macro Chambre est utilisée, le réglage de l'échantillon s'effectue à vue.

**Étape 4 :** Une fois le réglage de l'échantillon est effectué, arrêter la vidéo en appuyant sur le bouton « **Stop all** ». Si cette fonction n'est pas automatisée, supprimer l'optique de visualisation.

**Étape 5 :** Sélectionner « **Spectra** » dans le menu de l'onglet des données, puis appuyer sur le bouton « **Play** » pour lancer l'affichage en temps réel.

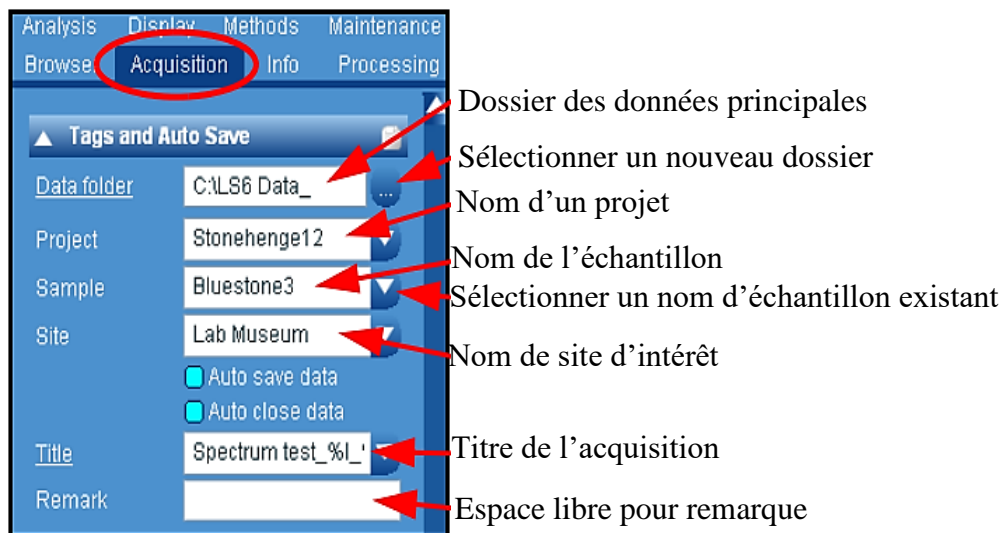
Selon les paramètres sélectionnés, les spectres acquis en temps réel seront affichés en continu. Cela aidera à améliorer les paramètres de positionnement ou d'acquisition de l'échantillon, tels que le(s) temps(s) d'acquisition et d'autres paramètres du système.

**Étape 6 :** Une fois l'optimisation est terminée grâce à l'acquisition de l'affichage en temps réel, cliquer sur l'icône « **Stop all** » All pour arrêter le **RTD** (Rapid Transfer Device).

L'acquisition finale peut être réalisée, mais avant de la lancer, il faut définir le projet de travail au niveau du dossier des données principales. La figure (I. 6) montre les étiquettes qui seront ajoutées du dossier racine au nom de l'échantillon. Si la case « **Enregistrement automatique des données** » n'est pas cochée, ces balises de projet seront simplement ajoutées au shell d'informations sur les données.

**Étape 7 :** Si la case « **Enregistrement automatique des données** » est cochée et active, les données seront automatiquement enregistrées. (Dans la structure du dossier correspondante)

**Étape 8 :** Si la case « **Enregistrement automatique des données** » n'est pas cochée et non active, aller à l'icône « **Acquisition** » pour ouvrir le dossier des données. Celui-ci, comprenant les icônes du projet de travail, l'échantillon et le site « **Données \ Projet \ Échantillon \ Site** ».



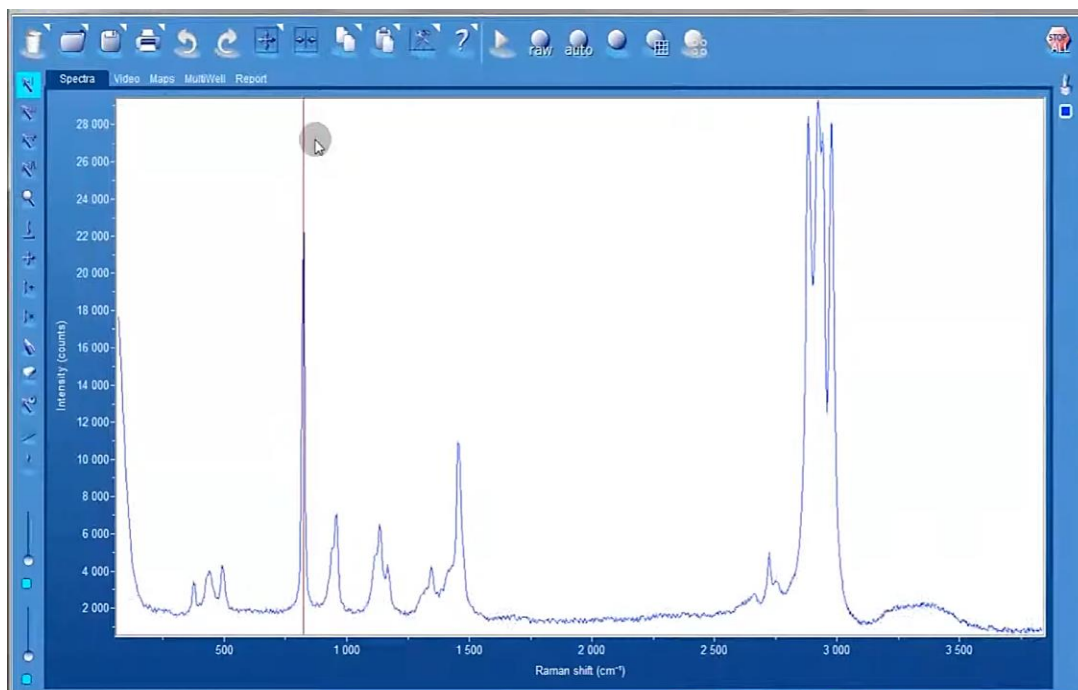
**Figure (I. 6) : Enregistrement des données**

**Étape 9 :** Dans cette étape, il faut appuyer sur le bouton de l'icône « **Spectrum Acquisition** » pour lancer l'acquisition qui s'effectue via le logiciel « **Labspec** » fourni par le constructeur. Ses opérations et fonctionnalités sont :

- L'enregistrement d'une image en lumière blanche par une carte d'acquisition vidéo.
- Le pas d'échantillonnage ou de balayage spatial de l'échantillon.
- Le contrôle du déplacement de la platine.
- L'acquisition du signal et le contrôle du paramétrage du détecteur.
- La représentation des données spectrales et d'imagerie.

- Le traitement de ces données et
- Le contrôle des filtres de densité, fentes, trous, réseaux [16].

Si la case « **Sauvegarde automatique** » des données est activée, les résultats seront automatiquement affichés et les données seront enregistrées sur le disque dur.



*Figure (I. 7) : Exemple d'un spectre obtenu par LabSpec6*

## I.9. Conclusion

Vu que l'objectif de notre travail était l'élaboration et la caractérisation du produit obtenu, nous avons choisi la technique de spectroscopie Raman car, la détection d'une molécule dépend de son caractère diffuseur Raman par rapport à celui d'autres molécules présentes à ses côtés mais également, d'une éventuelle résonance des autres molécules [17]. C'est pourquoi, nous avons essayé d'exposer les grands traits et les points les plus essentiels concernant cette analyse. Ainsi, nous avons interprété le principe de cette dernière en donnant une description de l'appareil. Également, nous avons donné les conditions d'enregistrement et les différentes étapes à suivre pour effectuer une analyse.

# *Préambule*

# Analyses

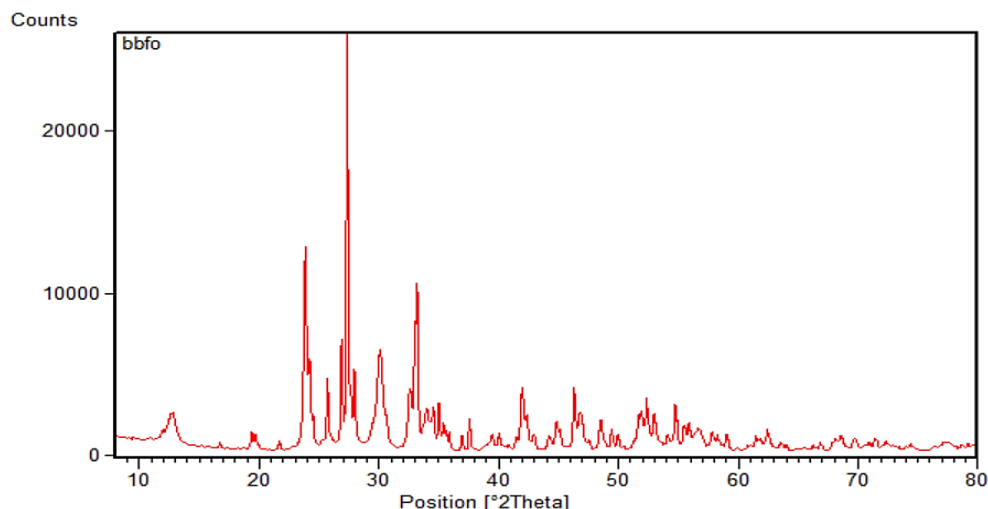
## De diffraction des rayons X, de thermogravimétrie et de spectroscopie Raman

### 1. Analyse par diffraction des rayons X

#### 1. 1. Généralités

La diffractométrie de rayons X sur poudre est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X par la matière. La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon en poudre avec des rayons X et à analyser l'intensité des rayons X diffusée selon l'orientation dans l'espace suivant la loi de Bragg. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maxima dans certaines directions, on parle de phénomène de « diffraction » [19].

L'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation  $2\theta$  du faisceau, forme ce qu'on appelle le diffractogramme [20]. Cette technique permet de démontrer la nature d'une poudre ainsi qu'à en déterminer les différentes phases cristallines figure (1).



**Figure (1) : Diffractogramme de  $Bi_{0.8}Ba_{0.2}FeO_3$**

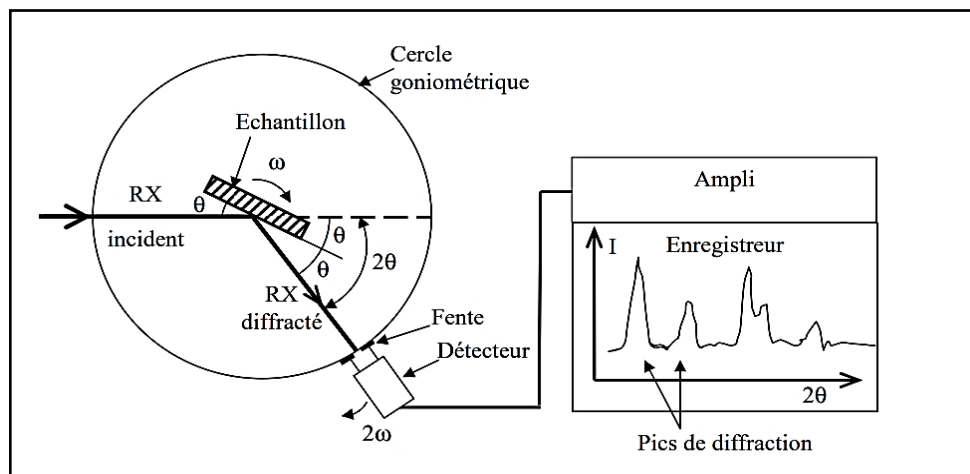
En fait, ce diffractogramme de rayons X (diagramme de diffraction) est obtenu à partir des données collectées par un détecteur. Pour chaque échantillon microcristallin, les interférences constructives sont observées sous forme de pics de diffraction.

Une phase cristalline donnée génère des pics de diffraction toujours dans les mêmes directions, constituant une véritable signature qui permet son identification [21].

Les pics de diffraction peuvent ensuite être identifiés en les comparant avec les fiches des composés référencés dans la base de données, sous forme de PDF « Powder Diffraction File » anciennement, Joint Committee for Powder Diffraction Standards (JCPDS). Ces fiches listent pour chaque phase la distance inter-réticulaire (calculée à partir de la position  $2\theta$  par la loi de Bragg) et l'intensité relative de chaque pic par rapport au pic le plus intense.

## 1. 2. Appareillage

Un diffractomètre de Rayons X est principalement constitué de quatre éléments : Un tube à rayons X, un porte-échantillon, un détecteur CCD et un Goniomètre. Le système mécanique d'un diffractomètre de rayons X est conçu pour que l'échantillon tourne dans le trajet du faisceau de rayons X collimaté selon un angle, alors que le détecteur de rayons X est lui monté sur un bras pour collecter les rayons X diffractés, soit en tournant avec un angle de  $2\theta$  figure (2) [22].



*Figure (2) : Schéma du fonctionnement d'un diffractomètre pour poudre*

Les rayons X incidents sont diffractés par l'échantillon et récoltés par le détecteur de photons X, ce détecteur compte le nombre de photons reçus en fonction de l'angle  $2\theta$  formé entre le détecteur et le faisceau de rayons X incident. On obtient ainsi des diagrammes de diffraction

nous donnant l'intensité de photons diffractés (nombre coups) en fonction de  $2\theta$  [23]. Différentes phases cristallines produisent des figures de diffraction différentes.

L'identification de phase peut être effectuée en comparant les figures de diffraction des rayons X obtenues à partir d'échantillons inconnus aux figures des bases de données de référence.

La base de données des composés la plus complète est gérée par l'ICDD (International Center of Diffraction Data, Centre international de données de diffraction). Les forces relatives des figures de différentes phases dans un mélange composé de plusieurs phases sont utilisées pour déterminer la composition complète d'un échantillon.

Notant que, les diagrammes de DRX de notre échantillon ont été enregistrés sur un diffractomètre automatique de l'université Mentouri de Constantine 1. Les radiations utilisées sont celles d'une anticathode de cuivre  $K\alpha_1$  de longueur d'onde  $\lambda = 1,54053 \text{ \AA}$ .

## 2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) ou thermogravimétrie est une technique d'analyse thermique qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps, pour une température ou un profil de température donné [24].

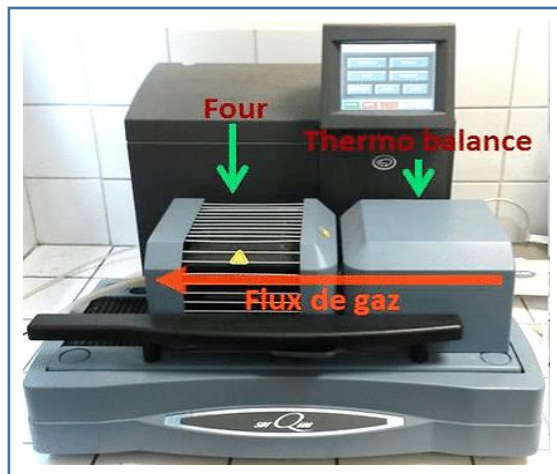
Elle a pour objectif la caractérisation des matériaux par mesure directe de leur masse en fonction de la température et (où) du temps. Elle peut être appliquée à tout type d'échantillon qui subit une variation de masse au cours du temps sous l'effet de la température dans une atmosphère donnée, pour un profil de température donné [25].

### 2. 1. Appareillage

L'appareil se compose typiquement d'une enceinte étanche permettant de maîtriser l'atmosphère de l'échantillon, d'un four permettant de gérer la température, d'un module de pesée (microbalance), d'un thermocouple pour mesurer la température et d'un ordinateur permettant de piloter l'ensemble et d'enregistrer les données, figure (3). De plus, l'appareil dispose d'un système de refroidissement, habituellement à circulation d'eau, afin de limiter les parties chaudes [26]. Les mesures s'effectuent à l'aide d'une thermo-balance qui comporte trois parties fondamentales :

- La balance pour la pesée.
- Le four pour gérer la température.

- Le dispositif d'enregistrement.



*Figure (3) : Appareil d'analyse thermogravimétrique (ATG)*

## 2. 2. Fonctionnement

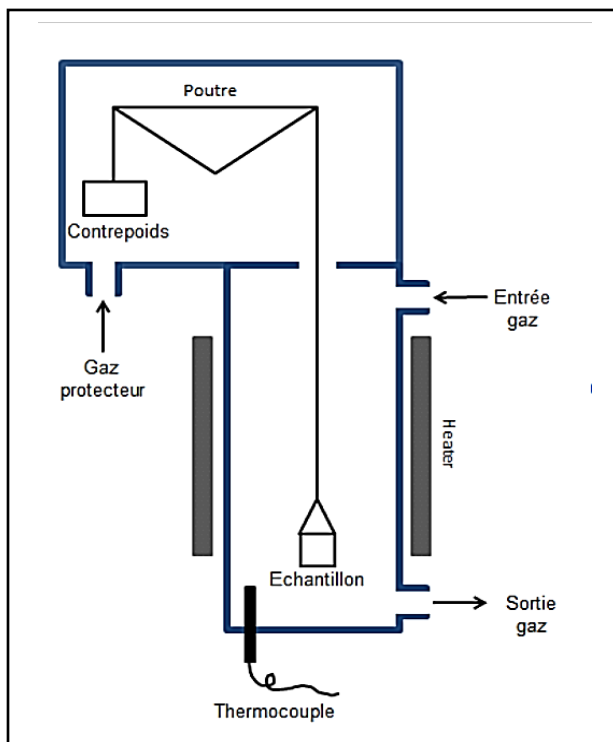
Dans l'analyse thermogravimétrique (ATG), un échantillon est continuellement pesé pendant le chauffage, lorsqu'une atmosphère de gaz inerte passe dessus. De nombreux solides subissent des réactions qui dégagent des sous-produits gazeux. En ATG, ces sous-produits gazeux sont éliminés et les modifications de la masse restante de l'échantillon sont enregistrées. Trois variantes sont couramment utilisées :

- **L'ATG dynamique** : La température continue à augmenter avec le temps et la mesure de la masse est enregistrée. Cela permet une identification simultanée de la quantité de gaz éliminée et de la température à laquelle elle se produit.
- **L'ATG statique** : La température est maintenue constante lorsque la masse est mesurée. Cela peut être utilisé pour obtenir plus d'informations sur une décomposition qui se produit à une certaine température ou pour étudier la capacité d'un matériau à résister à une température donnée.
- **L'ATG quasistatique** : L'échantillon est chauffé à plusieurs intervalles de température et maintenu à ces intervalles pendant un certain temps, souvent jusqu'à ce que la masse se stabilise. C'est idéal pour étudier les substances connues pour se décomposer de différentes manières à différentes températures et mieux caractériser la manière dont elles se décomposent.

Si l'atmosphère réactive utilisée est corrosive, on peut ajouter une « sur-enceinte », en général en silice, afin de réduire encore le risque de reflux de l'atmosphère réactive dans le module de pesée.

### 2. 3. Principe

La figure (4) résume le principe de l'analyse thermogravimétrique.



*Figure (4) : Principe de l'analyse thermogravimétrique (ATG)*

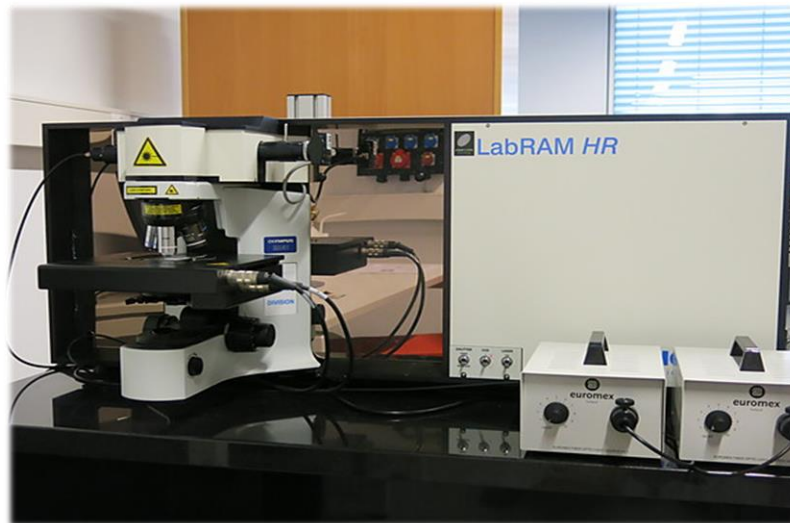
### 3. Analyse de spectroscopie Raman

Les spectres Raman de nos échantillons ont été enregistrés à des températures variables à l'aide du spectromètre Raman HR800, du laboratoire des matériaux ferroélectriques (LMF) de l'Université de SFAX (Tunisie).

Dans son montage, le faisceau du laser Hélium polarisé de longueur d'onde  $\lambda = 632,81\text{nm}$  (rouge) est focalisé sur l'échantillon grâce à un microscope. La lumière diffusée est collectée par le même objectif (il s'agit donc d'une rétrodiffusion) puis transmise à travers la lame séparatrice du microscope vers l'entrée du spectromètre. Ce spectromètre (HR800) possède un filtre Notch ( $50\text{cm}^{-1}$ ).

Pour la dispersion de lumière rétrodiffusée, nous avons utilisé le réseau plan de 600 traits/mm. La détection du signal est assurée par un Capteur CCD (Charged Coupled Device), Dispositif à transfert de charges. La lumière diffusée sortant de la fente de sortie du spectromètre est reçue par un photomultiplicateur. L'enregistrement est réalisé dans le domaine des nombres d'onde compris entre 50 et 1500  $\text{cm}^{-1}$ .

Une description détaillée du spectromètre Raman HR800 figure (4) est donnée dans le chapitre I de ce mémoire.



**Figure (5) : Spectromètre Raman HR800**

*Chapitre II*  
*Élaboration et*  
*caractérisation de la phase*  
 *$\text{Bi}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{FeO}_3$*

## II. 1. Introduction

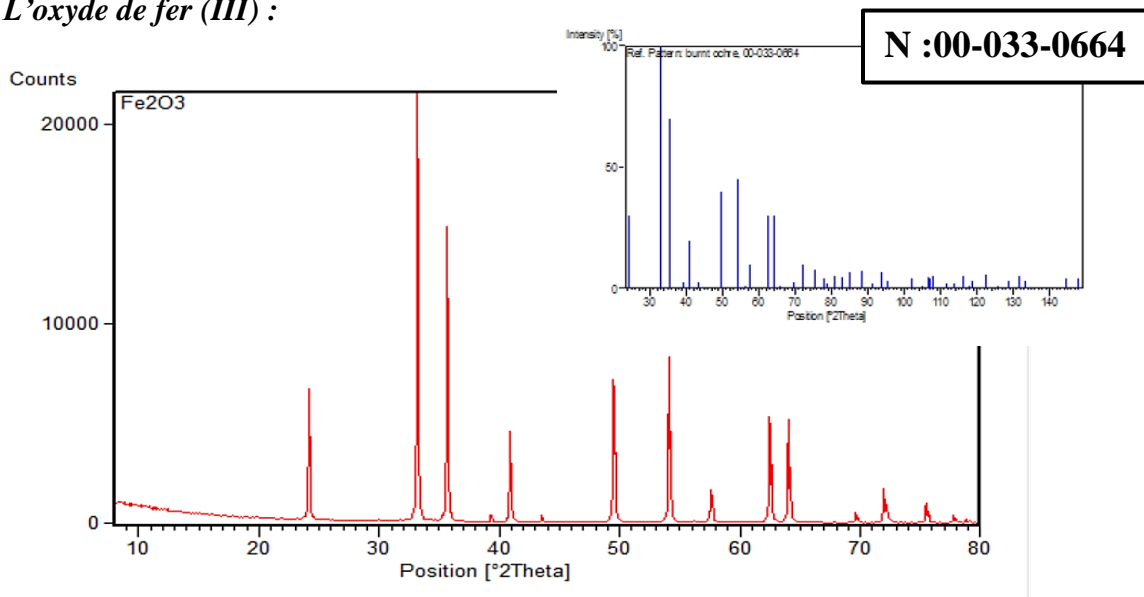
Dans notre démarche de détermination de nouvelles céramiques, une nouvelle phase a été mise en évidence. Il s'agit de la céramique ferroélectrique ( $\text{Bi}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{FeO}_3$ ). Cette phase a été préparé par le procédé conventionnel de la réaction à l'état solide, la méthode la plus communément utilisée pour préparer les céramiques. L'objectif de notre travail a été atteint, les analyses : De diffraction des rayons X, thermogravimétrique et de Raman ont été effectuées et rapportées dans ce chapitre.

## II. 2. Processus de développement de nos échantillons

### II. 2. a. Pesée et mélangeage

Au cours de cette opération, nous avons préparé une répartition uniforme des précurseurs. Ensuite, 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 en est de même pour leurs spectres de Raman et leurs propriétés physico-chimiques. Les résultats obtenus sont comme suit.

#### ❖ *L'oxyde de fer (III) :*



**Figure (II. 1) : Spectre de DRX et fichier (JCPDS-ICDD) de l'oxyde de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )**

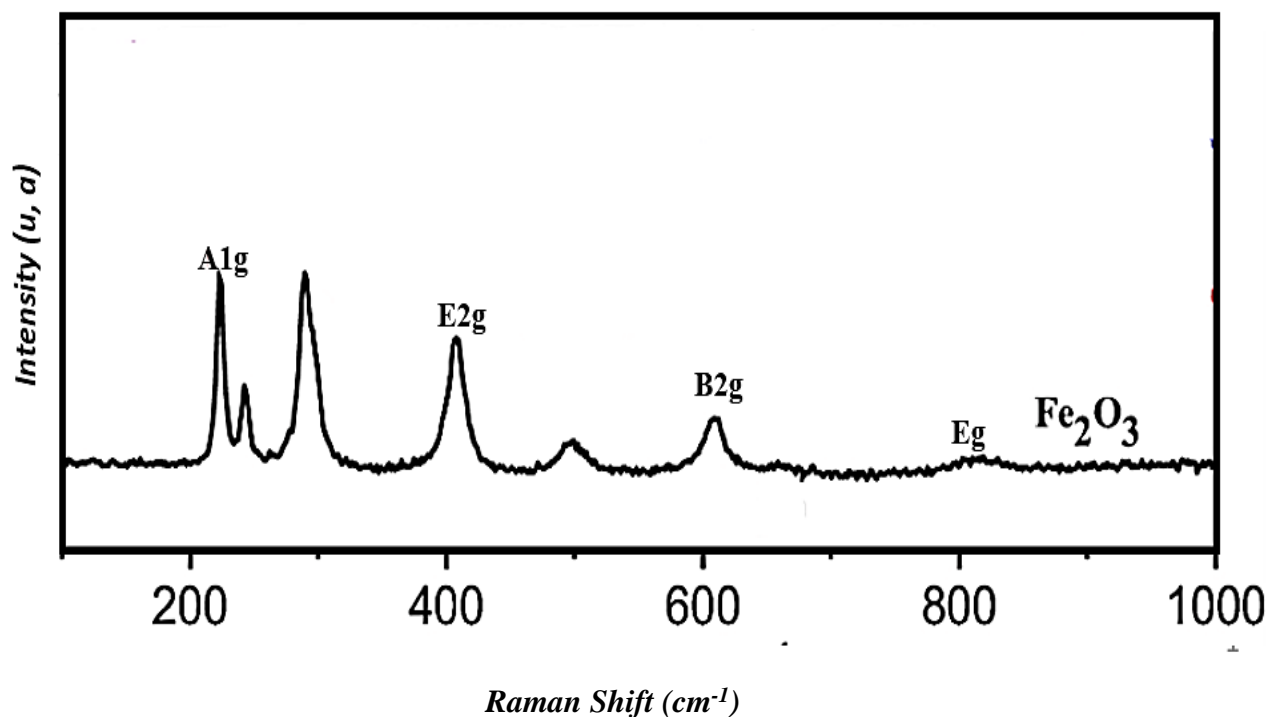


Figure (II. 2) : Spectre de Raman de l'oxyde de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )

Tableau (II. 1) : Propriétés physico-chimiques de l'oxyde de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )

**L'Oxyde de fer (III) :**

**Formule brute :**  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

**Forme :** poudre rouge-brun

**Masse molaire :** 159,688g/mol

**Densité :** 5.24 g/cm<sup>3</sup>

**Solubilité :** dans l'eau, nulle

**Point de fusion :** 1 565 °C

**Point d'ébullition :** 1987°C



❖ *L'oxyde de bismuth (III) :*

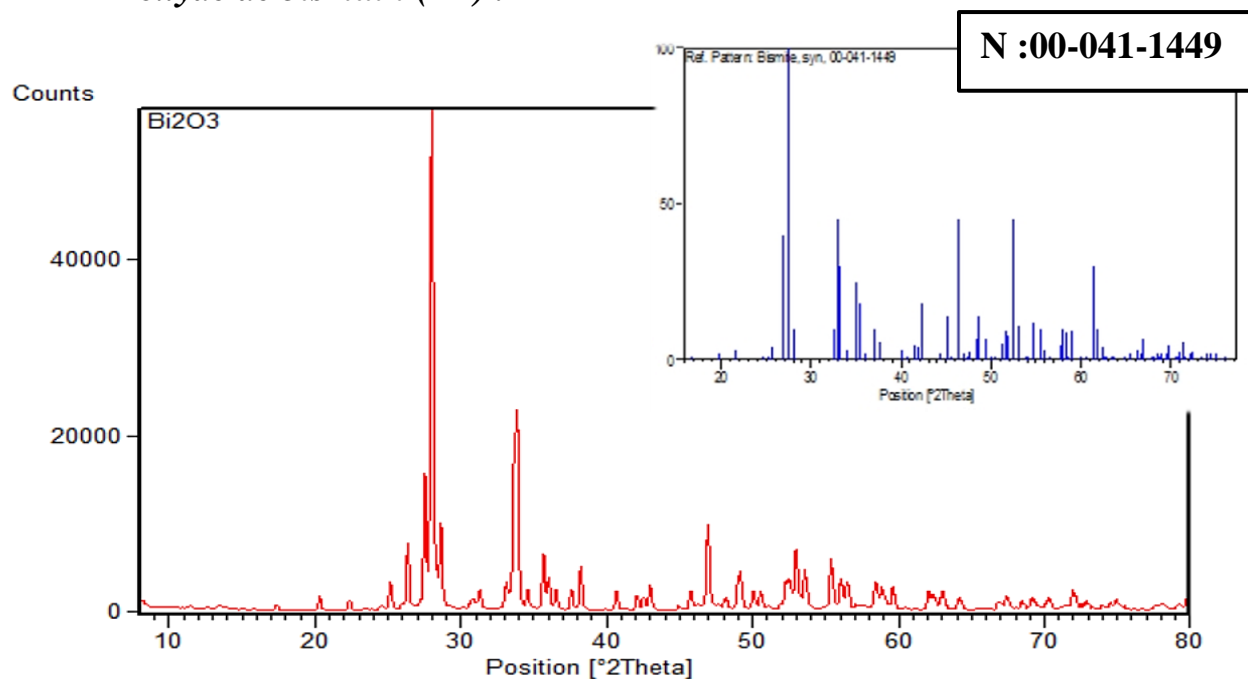


Figure (II. 3) : Spectre de DRX et fichier (JCPDS-ICDD) de l'oxyde de bismuth (III)

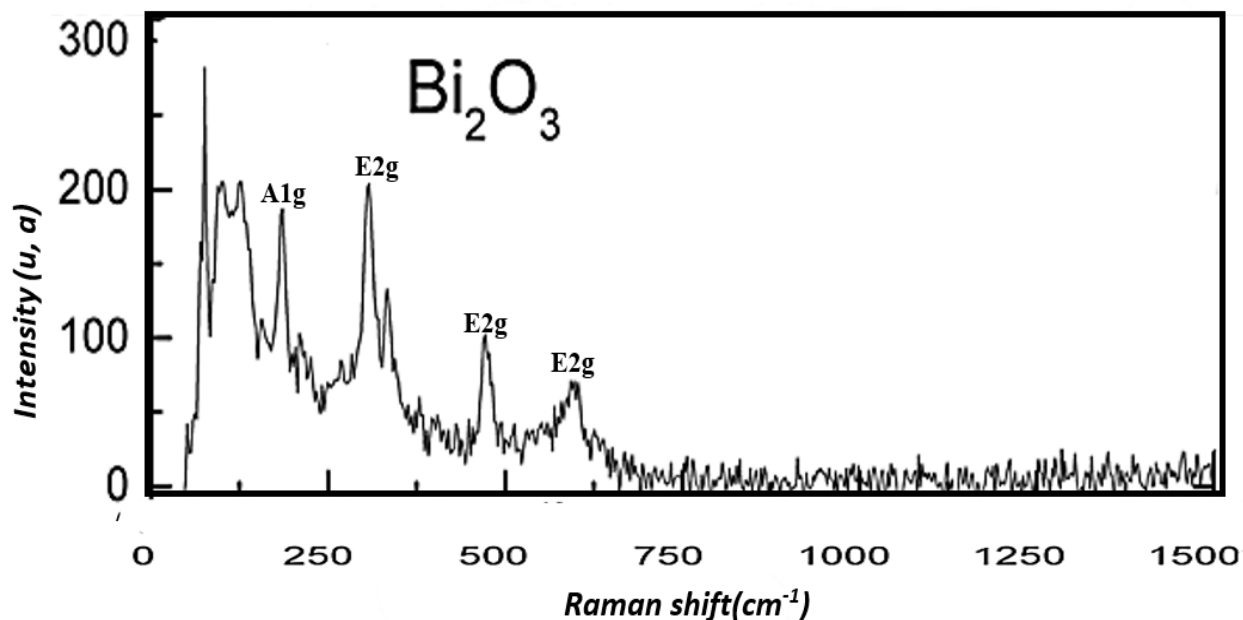



Figure (II. 4) : Spectre de Raman de l'oxyde de bismuth (III)

Tableau (II. 2): Propriétés physico-chimiques de l'oxyde de bismuth (III)

<p><b><u>L'oxyde de bismuth (III)</u></b></p> <p><b><u>Formule brute</u></b> : <math>\text{Bi}_2\text{O}_3</math>,</p> <p><b><u>Forme</u></b>: poudre jaune</p> <p><b><u>Densité</u></b> : <math>8.9 \text{ g/cm}^3</math></p> <p><b><u>Masse molaire</u></b> : <math>465.96 \text{ g/mol}</math></p> <p><b><u>Solubilité</u></b> : insoluble dans l'eau</p> <p><b><u>Point fusion</u></b> : <math>817^\circ \text{ C}</math></p> <p><b><u>Point d'ébullitions</u></b> : <math>1890^\circ \text{ C}</math></p>	
--	--

❖ Carbonate de baryum :

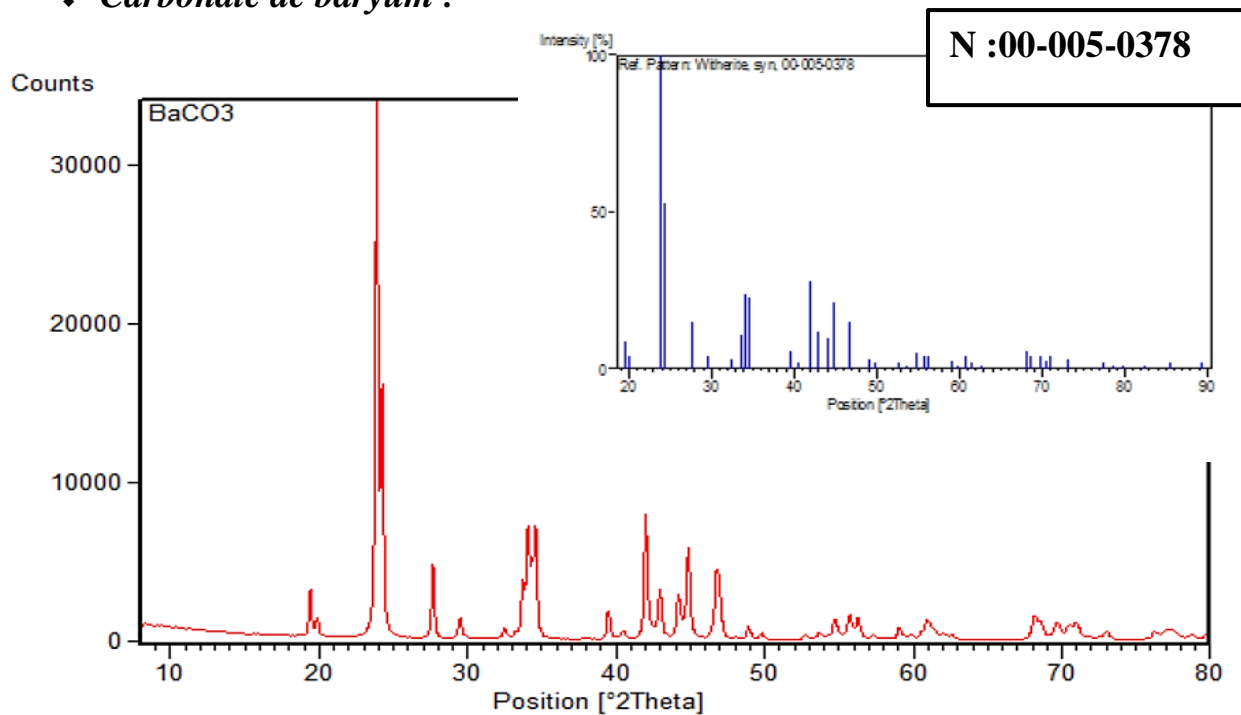


Figure (II. 5) : Spectre de DRX et fichier (JCPDS-ICDD) du Carbonate de baryum

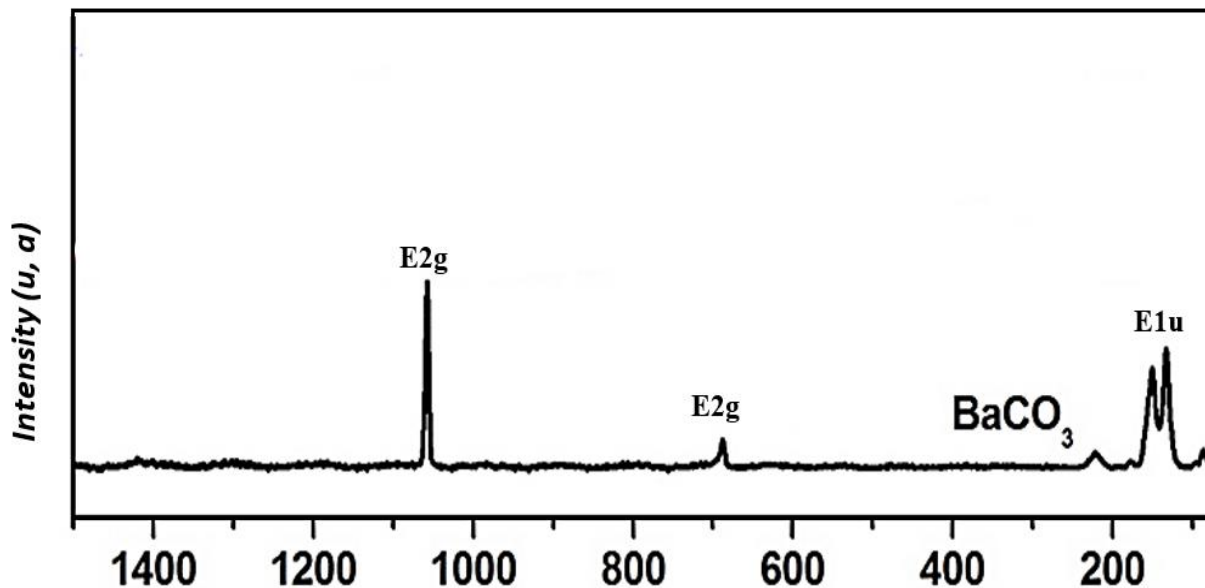


Figure (II. 6) : Spectre de Raman de Carbonate de baryum

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

<p><b><u>Carbonate de baryum</u></b></p> <p><b><u>Formule brute</u></b> : <math>\text{BaCO}_3</math></p> <p><b><u>Forme</u></b> : poudre blanche</p> <p><b><u>Densité</u></b> : <math>4.286 \text{ g/cm}^3</math></p> <p><b><u>Masse molaire</u></b> : <math>197.34 \text{ g/mol}</math></p> <p><b><u>Solubilité</u></b> : faible solubilité dans l'eau</p> <p><b><u>Point de fusion</u></b> : <math>811 \text{ }^\circ\text{C}</math></p> <p><b><u>Point d'ébullition</u></b> : <math>1450 \text{ } 1720 \text{ }^\circ\text{C}</math></p>	
---	--

Les poudres des oxydes de bismuth et de fer ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ainsi que celle du carbonate de baryum ( $\text{BaCO}_3$ ) sont pesées suivant les quantités stœchiométriques prévues par l'équation de réaction. Ensuite, homogénéisée à l'aide d'un agitateur magnétique pendant six heures en présence de l'acétone.

### II. 2. b. Étuvage

Cette étape consiste à sécher le mélange obtenu dans une étuve à une température de  $80^\circ\text{C}$  pendant 2 heures afin d'évaporer l'acétone.

### II. 2. c. Broyage

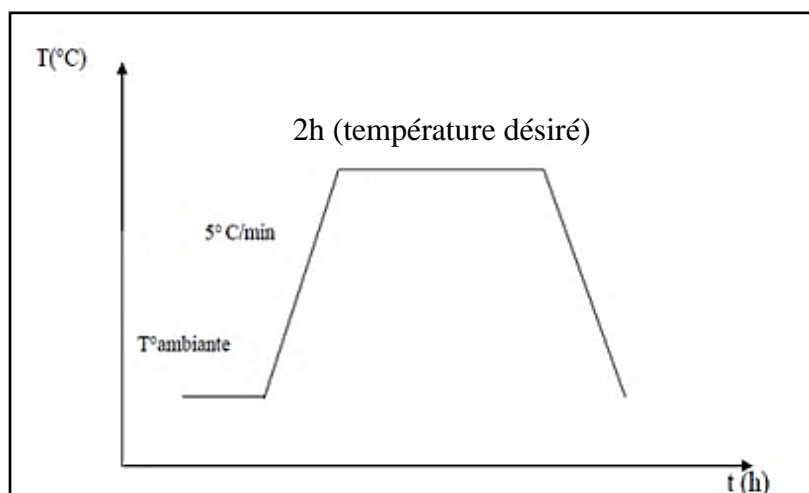
Pour obtenir une poudre homogène et afin d'assurer une répartition uniforme de tous les produits, le mélange est ensuite broyé finement pendant 24 heures. Ce qui permet l'obtention d'une distribution granulaire optimale très étroite. Le broyage est ensuite répété plusieurs fois.

### II. 2. d. Pastillage

À l'aide d'un moule et d'une presse hydrostatique, la poudre broyée est ensuite compactée sous forme de pastille. Pour éviter un relâchement brutal des contraintes internes susceptibles de provoquer la dégradation de la futur céramique, cette opération se résume en une montée contrôlée en pression jusqu'à  $3,5 \text{ T/cm}^2$  et une descente de pression qui se fait lentement.

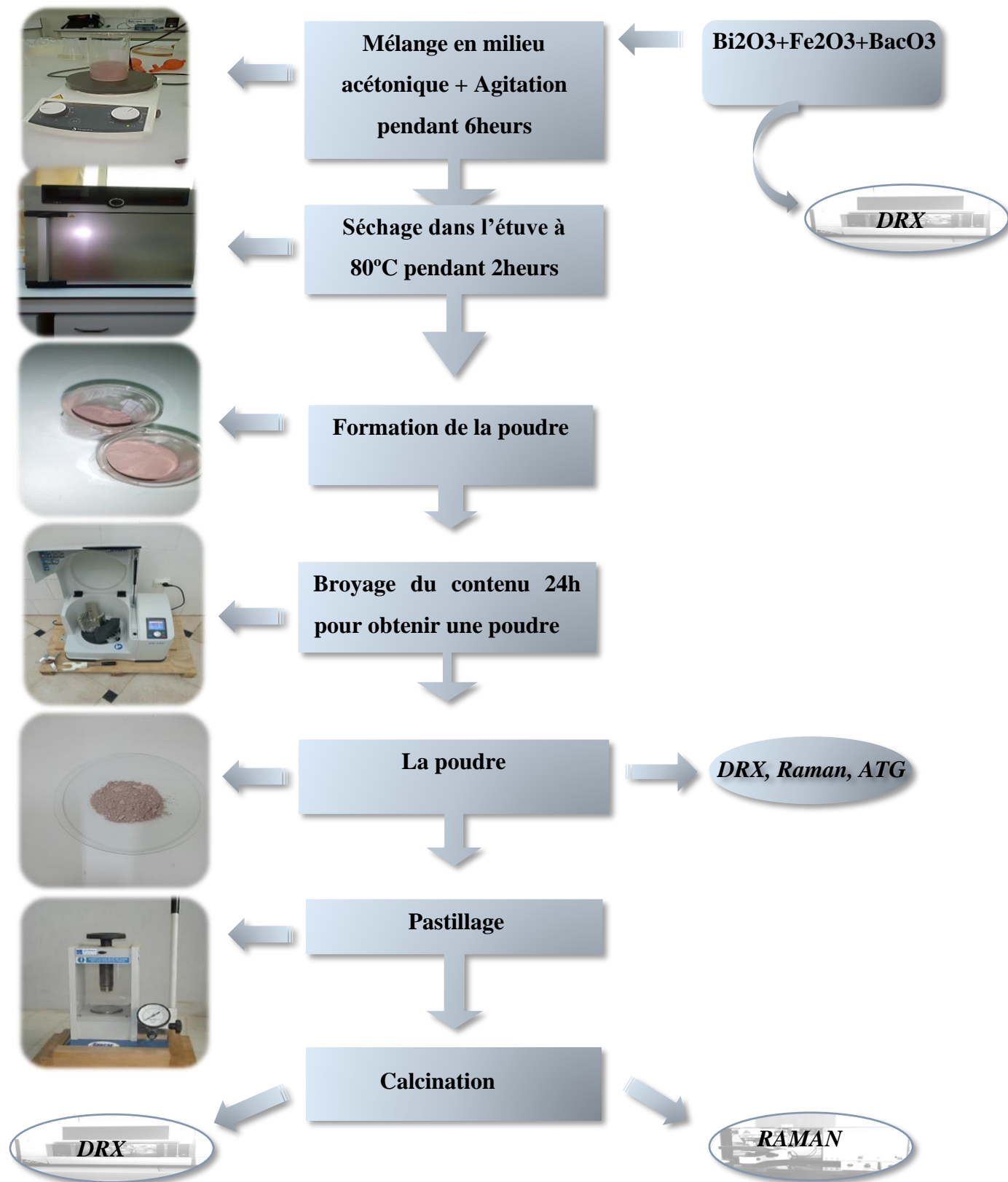
### II. 2. e. Calcination

Les pastilles obtenues sont ensuite soumises à un cycle de calcination thermique figure (II.7) au cours duquel ils vont réagir et former la phase recherchée, par des phénomènes de diffusion en phase solide.



**Figure (II. 7) : Schéma du cycle de calcination**

L'organigramme suivant résume le procédé d'élaboration de la céramique :



## II. 3 Analyses

L'intérêt principal des caractérisations physicochimiques est de suivre l'évolution de la phase au cours de la réaction avant et après calcination. Car, les propriétés structurales sont fortement liées aux conditions de préparation. C'est pourquoi, le composé élaboré a été examiné avant et après calcination par trois différentes analyses : L'analyse par diffraction des rayons X, l'analyse thermogravimétrique (ATG) et l'analyse de spectroscopie Raman.

### II. 3. 1. L'analyse thermogravimétrique (ATG)

Pour suivre le comportement thermique de notre échantillon, une analyse thermogravimétrique a été effectuée. La courbe d'analyse thermogravimétrique indique principalement quatre étapes de perte de masse de 96,89% allant jusqu'à 850°C figure (II. 8).

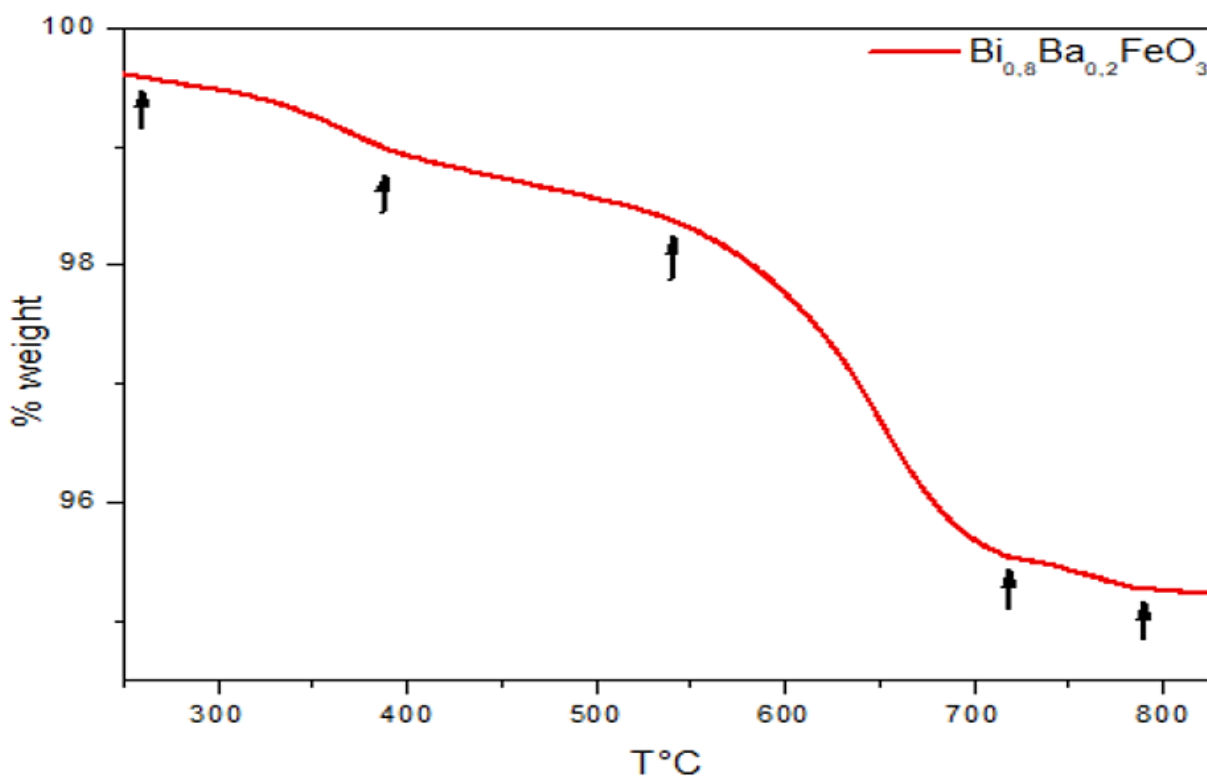
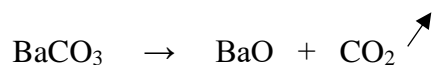


Figure (II. 8): Thermogramme ATG de la phase ( $\text{Bi}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{FeO}_3$ )

Durant les trois premières étapes, l'absence du carbonate a été observé. Cette absence, est expliquée par la décomposition du carbonate de baryum selon le phénomène de la réaction suivante:



Tandis que, la dernière étape représente une perte de masse à la température  $T = 800^\circ\text{C}$ . Cette perte de 96,89% est attribuée à la formation de la phase ( $\text{Bi}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{FeO}_3$ ).

### II. 3.2. L'analyse par diffraction des rayons X

Dans une première étape, nous avons procédé à l'identification par diffraction des rayons X les pics caractéristiques des produits de base, en vue d'une comparaison avec ceux observés pour le mélange à la température ambiante, figure (II. 9). Cette analyse nous a permis de déterminer les composants principaux présents dans le mélange.

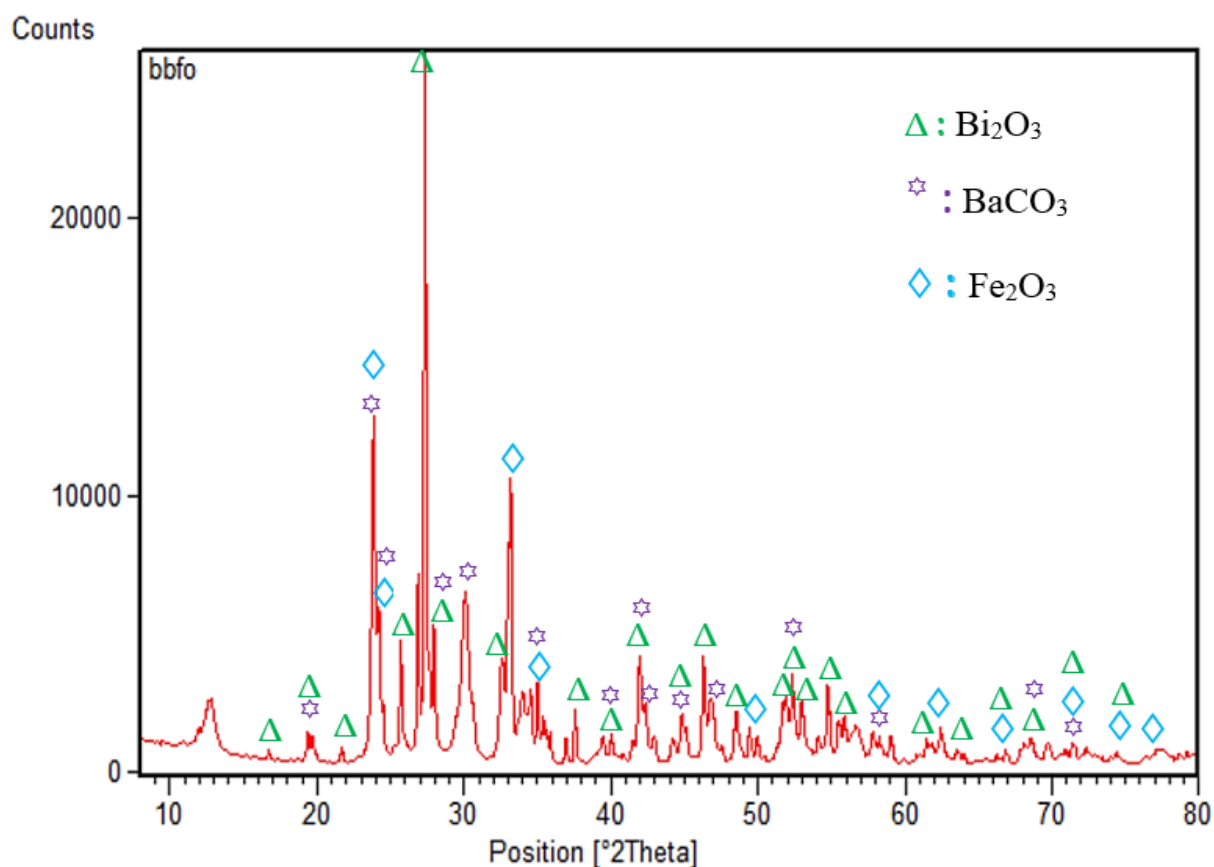


Figure (II.9) : Spectre de DRX de la phase ( $\text{Bi}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{FeO}_3$ ) à la température ambiante

Une étude comparative a été menée en faisant varier les températures de calcination. On observe alors deux comportements distincts. D'une part, on note une diminution progressive de l'intensité de certains pics caractéristiques sur les diagrammes de diffraction des rayons X. D'autre part, on constate la disparition complète de ces pics et l'apparition de formation d'une phase cristalline différente.

Cette évolution des phases cristallines en fonction de la température de traitement thermique traduit les transformations structurales subies par les composants du mélange initial, figure (II. 10).

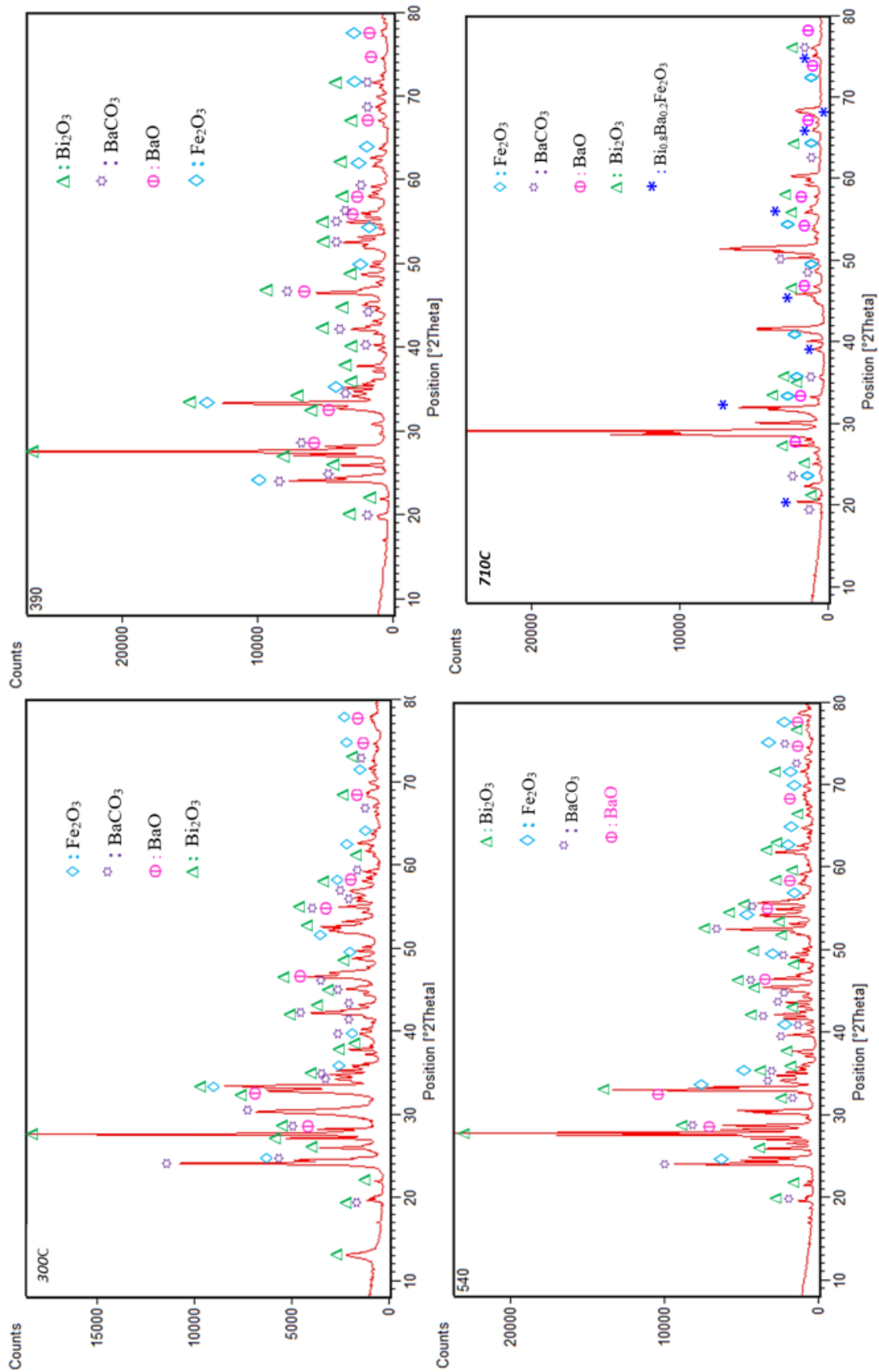


Figure (II. 10) : Spectres de DRX de la phase ( $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_3$ ) à  $T = 3000^\circ\text{C}$ ,  $T = 390^\circ\text{C}$ ,  $T = 540^\circ\text{C}$  et  $T = 710^\circ\text{C}$

### II. 3. 3. L'analyse par spectroscopie Raman

Pour déterminer les informations sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration des molécules de notre échantillon, ce dernier a été également caractérisé par spectroscopie Raman. figure (II. 11).

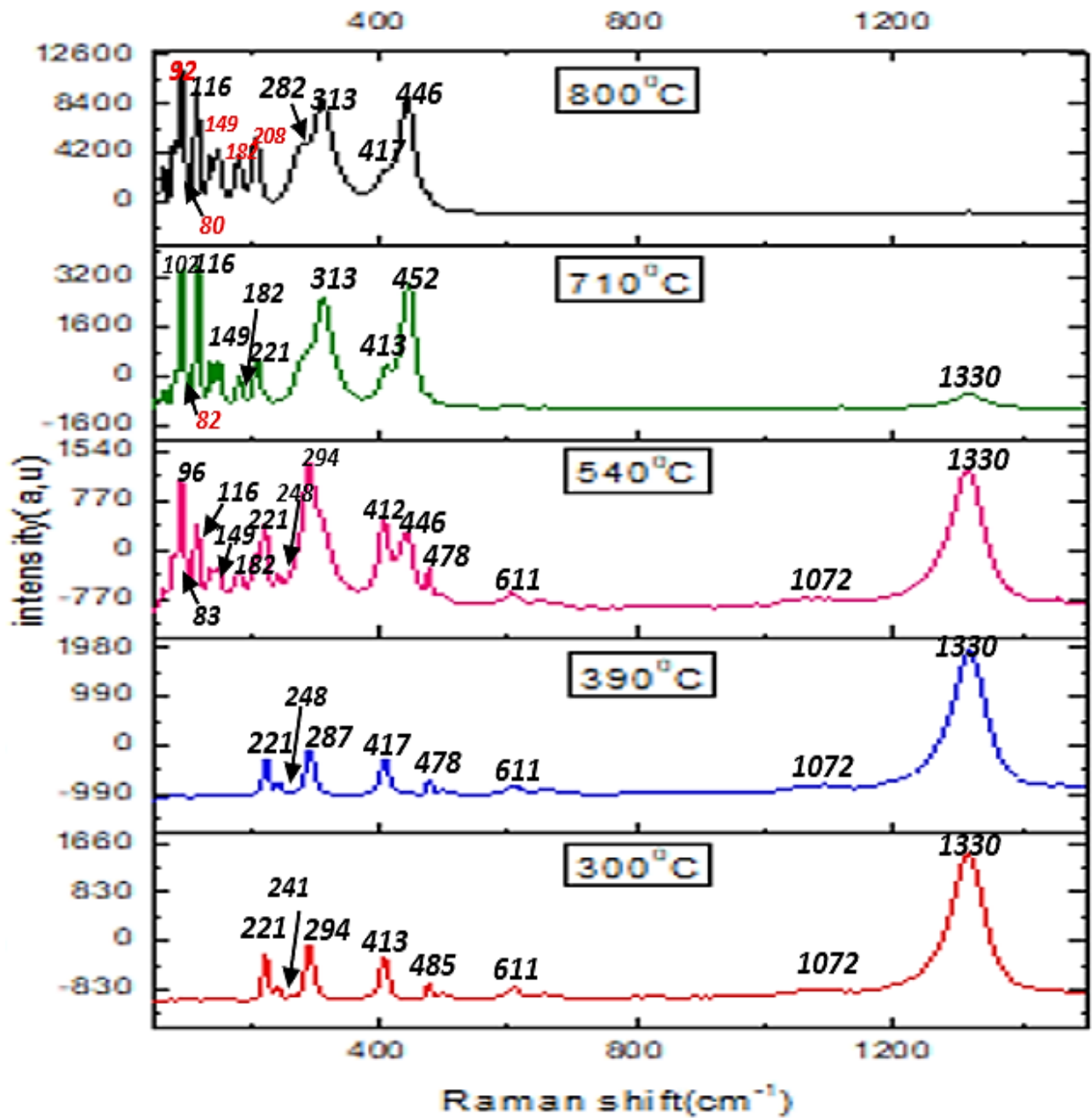


Figure (II. 11) : Spectres Raman de  $(\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_3)$

Les modes de vibrations caractéristiques du groupe  $\text{CO}_3$  dans le carbonate de baryum présente :

- Une bande observée à  $1330\text{ cm}^{-1}$ , attribuée à la déformation asymétrique des liaisons entre l'atome de carbone et les atomes d'oxygène.
- Une bande observée à  $1086\text{ cm}^{-1}$ , attribuée à la déformation symétrique des liaisons entre l'atome de carbone et les atomes d'oxygène.
- Une bande observée à  $611\text{ cm}^{-1}$  indique la vibration de déformation des liaisons C-O.

Le traitement thermique des échantillons a permis de diminuer l'intensité des pics de carbonates, qui ont complètement disparu à  $800^\circ\text{C}$ . Ce résultat est en accord avec ceux obtenus par l'analyse (ATG).

Un mélange de phase composé de  $\text{BiO}$ ,  $\text{BaO}$  et  $\text{FeO}$ , observé par la (DRX) pour les échantillons calcinés à  $300^\circ\text{C}$  et à  $390^\circ\text{C}$ , figure (II. 12) est confirmé par l'analyse (SLR) par les pics localisés de  $200$  à  $500\text{ cm}^{-1}$ .

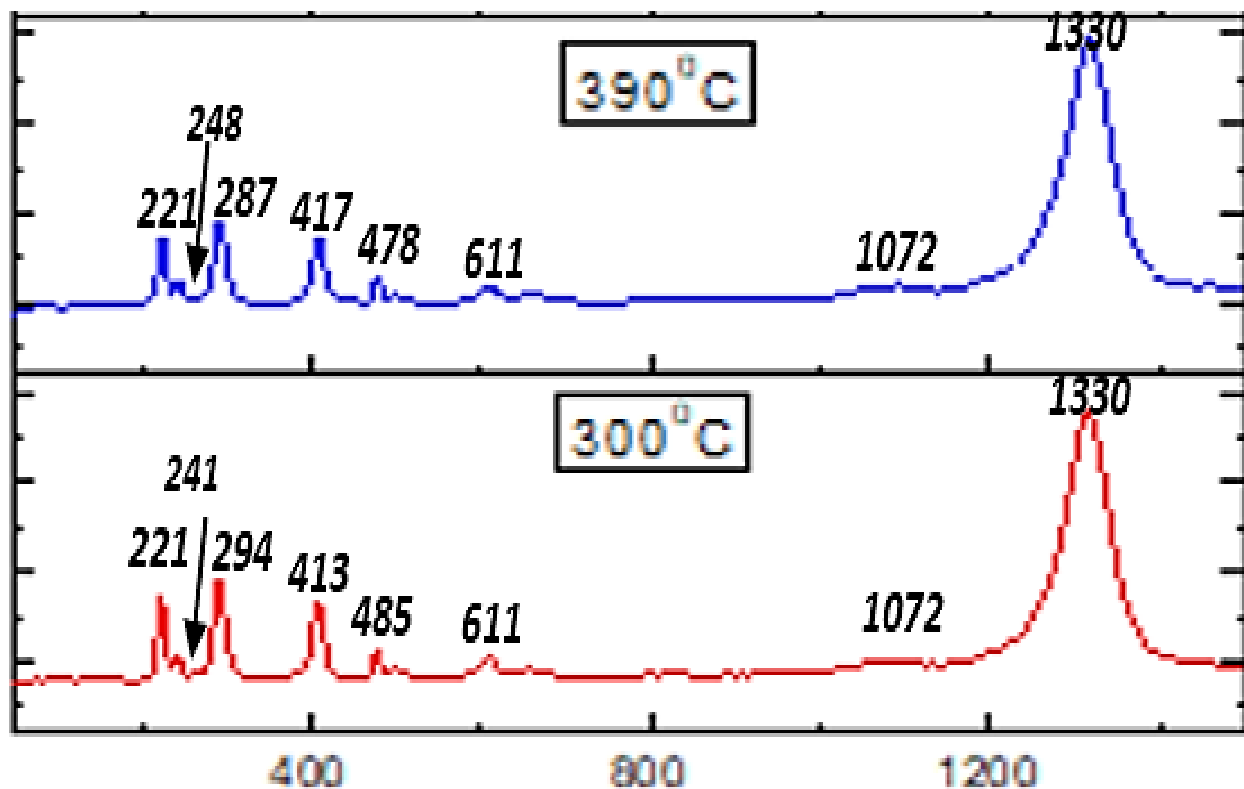


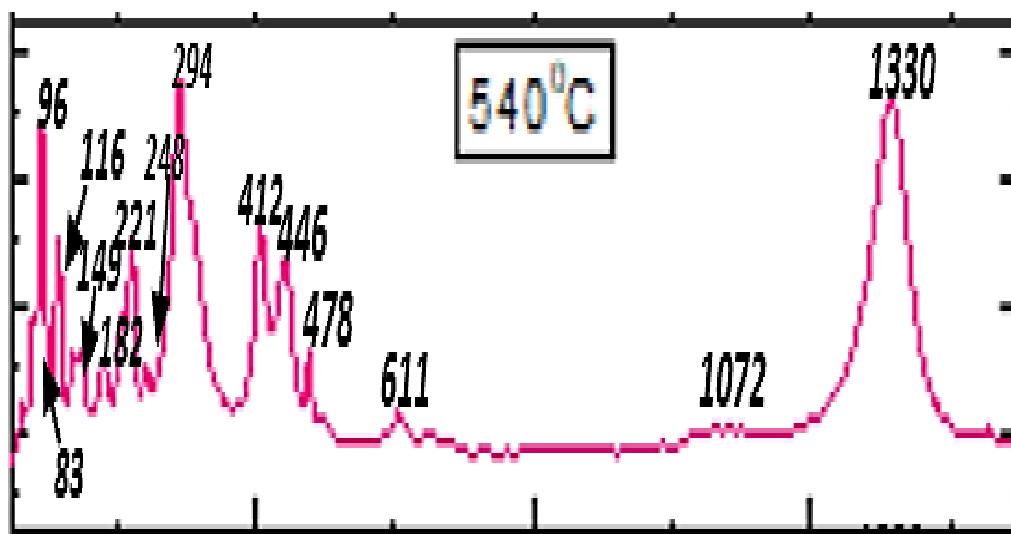
Figure (II. 12) : Spectres Raman de la phase  $(\text{Bi}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_3)$  à  $T = 300^\circ\text{C}$  et  $T = 390^\circ\text{C}$

Le tableau (II.4) regroupe les différentes bandes observées avec leurs attributions possibles

**Tableau (II. 4): Modes Raman de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et de  $\text{BaO}$**

Le composé	Bande Raman ( $\text{cm}^{-1}$ )	Attribution	Référence
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	221 $\text{cm}^{-1}$	A1g (vibration symétrique)	[18]
	294 $\text{cm}^{-1}$	Eg (vibration antisymétrique)	
	413 $\text{cm}^{-1}$	Vibration symétrique (métal-oxygène)	
$\text{Bi}_2\text{O}_3$	485 $\text{cm}^{-1}$	Eg (associé aux vibrations d'oxygène dans $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )	[18]
	294 $\text{cm}^{-1}$	B1g	
BaO	241 $\text{cm}^{-1}$	Vibration de d'élongation	[18]

Pour l'échantillon calcinés à  $540^\circ\text{C}$  un mélange de phase composé de  $\text{Bi}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{FeO}$ ,  $\text{BiO}$   $\text{BaO}$  est observé figure (II, 13).



**Figure (II. 13) : Spectre Raman de la phase ( $\text{Bi}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) à  $T = 540^\circ\text{C}$**

On note que la présence de la phase  $\text{Bi}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_3$  est identifiées par les bandes de vibration localisées de 50 à  $600 \text{ cm}^{-1}$ .

Les bandes de faible intensité de 241, 294 et de  $478\text{ cm}^{-1}$  peuvent être attribuées à la présence de FeO, BaO, BiO qui n'ont pas encore réagi.

Les spectres Raman pour l'échantillon calciné à 710 et à  $800^\circ\text{C}$  sont présents sur la figure (II. 14).

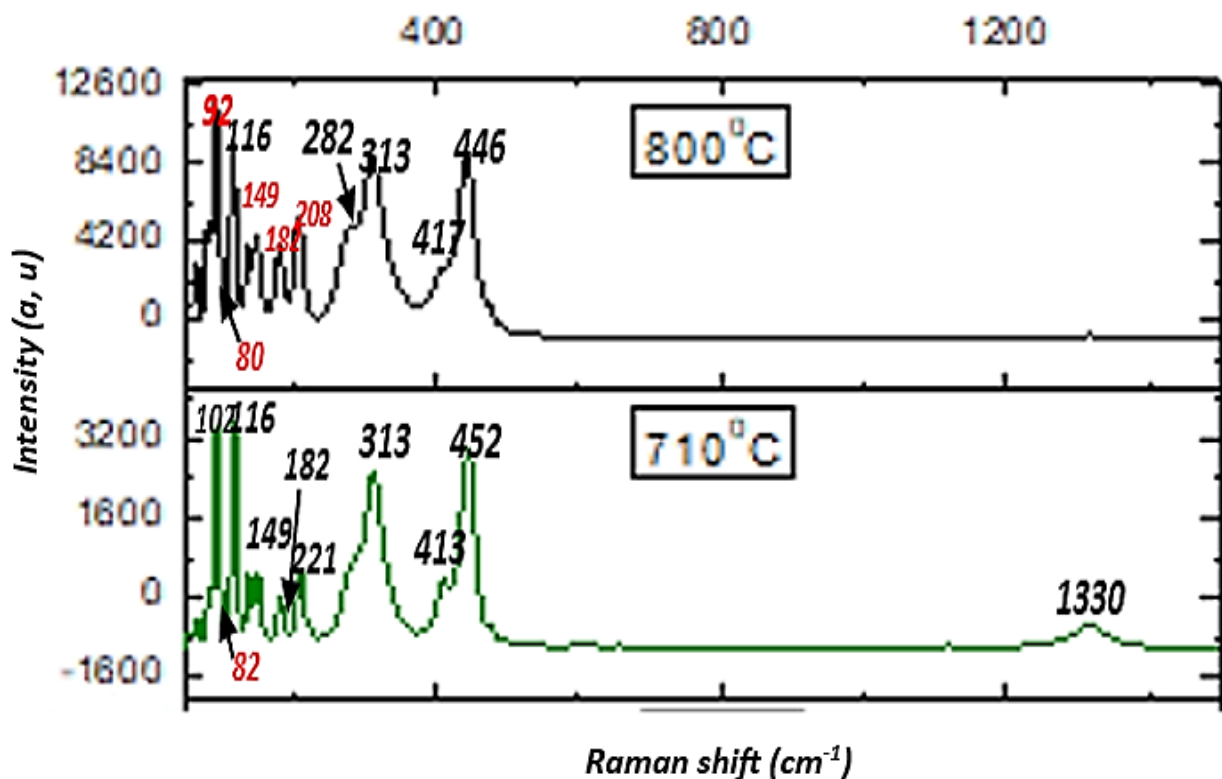


Figure (II. 14): Spectres Raman de la phase ( $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) à  $T = 710^\circ\text{C}$  et à  $800^\circ\text{C}$

La formation de la phase dans les échantillons calcinés à 710 et à  $800^\circ\text{C}$  est confirmée dans la région spectrale ( $50\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ ) avec l'augmentation des intensités des pics caractéristiques de la phase. À des températures plus élevées, la distribution des énergies des états quantiques devient plus large en raison de l'agitation thermique. Cela peut conduire à des élargissements des pics Raman. Les résultats Raman sont en très bon accord avec ceux de la littérature, tableau (II. 5).

Tableau (II. 5): Modes Raman de  $\text{Bi}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_3$  à  $T = 710^\circ\text{C}$  et  $800^\circ\text{C}$ .

Mode	Hlinka et al.[27]	Graphe 800°C	Graphe 710°C
E(TO1)	74	66	67
E(LO1)	81	82	83
E(TO2)	132	136	138
A1(TO1)	149	148	151
E(LO2)	175	-	-
A1(LO1)	178	182	183
A1(TO2)	223	208	223
A1(LO2)	229	-	-
E(TO3)	240	-	-
E(LO3)	242	-	245
E(TO4)	265	-	-
E(LO4)	276	-	-
E(TO5)	278	279	279
A1(TO3)	310	313	282
E(LO5)	346	-	-
E(TO6)	351	-	-
E(LO6)	368	-	-
E(TO7)	374	-	-
E(LO7)	430	410	411
E(TO8)	441	443	446
E(LO8)	468	477	477
A1(LO3)	502	-	-
E(TO9)	523	529	529
A1(TO4)	557	-	551
A1(LO4)	591	-	-
E(LO9)	616	-	613

D'après le tableau on peut distinguer trois types de vibration :

- Vibration de réseau : Modes actifs en Raman autour de  $183\text{ cm}^{-1}$ ,  $223\text{ cm}^{-1}$  et  $282\text{ cm}^{-1}$  correspondant à des vibrations du réseau cristallin impliquant les atomes de bismuth et de fer.
- Vibrations des groupements  $\text{FeO}_6$ .
  - Modes aux alentours de  $311\text{ cm}^{-1}$  et  $470\text{ cm}^{-1}$ , attribués aux vibrations de déformation des octaèdres  $\text{FeO}_6$ .
  - Mode vers  $613\text{ cm}^{-1}$ , correspondant à l'étirement symétrique des liaisons Fe-O dans les octaèdres.
- Vibrations des groupements  $\text{BiO}_6$ .

- Mode vers 83 cm<sup>-1</sup>, associé aux vibrations de translation des octaèdres BiO<sub>6</sub>.
- Modes vers 138 cm<sup>-1</sup> et 151 cm<sup>-1</sup>, correspondant aux vibrations de déformation des octaèdres BiO<sub>6</sub>.
- Mode vers 446 cm<sup>-1</sup>, attribué à l'étirement symétrique des liaisons Bi-O

## **II. 4. Conclusion**

En conclusion, nous pouvons dire que la méthode utilisée pour l'élaboration de la phase céramique ferroélectrique de formule générale (Bi<sub>0,8</sub>Ba<sub>0,2</sub>FeO<sub>3</sub>) a été très concluante. Pour confirmer le résultat obtenu, il nous a appa  t nécessaire de fonder sur les grands traits caractéristiques de cette phase en appliquant la technique de diffraction des rayons X. Pour suivre le comportement thermique, nous avons effectuée une analyse thermogravimétrique. Et pour accomplir le travail, nous avons confirmé notre résultat par la technique de spectroscopie Raman.

# *Conclusion générale*

## Conclusion générale et perspectives

Au terme de ce mémoire consacré à un travail de bibliographie, de synthèse et de caractérisation dans le cadre d'une thématique qui inspire la mise au point de nouvelles phases céramiques, nous pouvons rappeler les principaux résultats :

Dans un premier chapitre appelé « *Revue bibliographique sur la spectroscopie Raman* », nous avons préparé une entrée générale comme un point de départ à notre manuscrit.

En préambule, nous avons présenté un très bref survol de la littérature sur les différentes analyses effectuées au cours de ce travail.

Cependant, dans le chapitre qui suit sont abordés les résultats expérimentaux obtenus. Il s'agit des différentes analyses qui ont permis d'apporter des précisions sur la nouvelle phase céramique ferroélectrique ( $\text{Bi}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{FeO}_3$ ) élaborée.

Bien que restant préliminaire et incomplète, cette étude a conduit à un certain nombre de résultats non négligeables. Elle nous a permis de tirer un certain nombre de conclusions intéressantes sur le plan chimique.

Ces dernières, ouvrent des perspectives et modifient l'approche que l'on pourrait avoir du mécanisme de la réaction dans ce type de composés et laissent présager des applications prometteuses. Par ailleurs, les propriétés physicochimiques pourront servir de base à d'autres études fondamentales.

Ainsi, au cours de ce travail, nous avons cherché à franchir le chemin qui sépare la recherche fondamentale de l'application, en espérant de percer sur la mise au point de ce type de composés. Notamment, dans le domaine industriel. Ce qui n'a pas été possible, en raison du cours temps de travail.

*Références*

*bibliographiques*

- [1] L. Benmenni, Thèse de Doctorat, Université d'AIX-MARSEILLE III (1994).
- [2] Svanberg, Sune. Atomic and molecular spectroscopy: basic aspects and practical applications. Vol. 6. Springer Science & Business Media, 2012.
- [3] Schrötter, H. W., and H. W. Klöckner. "Raman scattering cross sections in gases and Liquids" "Raman spectroscopy of gases and liquids. Springer, Berlin, Heidelberg, 1979. 123-166
- [4] Schrader, B. "Infrared and Raman spectroscopy: Methods and applications VCH Publishers" Inc., New York, USA (1995)
- [5][https://www.mt.com/be/fr/home/applications/L1\\_AutoChem\\_Applications/Raman-Spectroscopy.html](https://www.mt.com/be/fr/home/applications/L1_AutoChem_Applications/Raman-Spectroscopy.html) 10-06-2024.
- [6] Siham Drissi et Ismail Anajar, " Spectroscopie Raman", faculté poly disciplinaire de Ouarzazate Science de la Matière Physique, 22/05/2017, p17
- [7]<https://www.bruker.com/fr/products-and-solutions/infrared-and-raman/raman-spectrometers/what-is-raman-spectroscopy.html>-24/03/2024.
- [8] <https://www.jascofrance.fr/spectroscopie/raman> 12.4.2024
- [9][https://www.mt.com/be/fr/home/applications/L1\\_AutoChem\\_Applications/Raman-Spectroscopy/raman-vs-ir-spectroscopy.html](https://www.mt.com/be/fr/home/applications/L1_AutoChem_Applications/Raman-Spectroscopy/raman-vs-ir-spectroscopy.html) 10-06-2024
- [10] Tahereh T. Makiabadi, Etude de Surfaces nanostructurées, thèse doctorat, Université de Nantes,2010.
- [11] Thomas H. KAUFFMANN, Étude métrologique de solutions ioniques par spectrométrie Raman et analyses statistiques., l'Université de Lorraine, : Physique - Optoélectronique et Photonique,12 /12/2016, p20-21.
- [12] Benoit BAUDRILLART," Etude du procédé de croissance de films de diamant nanocristallin par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma microonde distribué, à basse température et basse pression, L'UNIVERSITE PARIS XIII, Génie des Procédés, 8/12/ 2017, p69
- [13]<https://www.edinst.com/us/products/rm5-raman-microscope> 04.05.2024
- [14]<http://elearning.univbiskra.dz/moodle2019/pluginfile.php/122537.pdf>.26.04.2024

- [15] Zelikha NECIRA, Étude de système quaternaire  $x\text{PbZrO}_3\text{-yPbTiO}_3\text{-zPb (Mg}_{1/3}, \text{Nb}_{2/3})_{1/2}\text{O}_3\text{-zPb (Ni}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{1/2}\text{O}_3$  près de la frontière morphotropique de phase(FPM), Université Mohamed Khider-Biskra, Sciences des Matériaux, 16 / 12 / 2018.
- [16] Labspec6 spectroscopy suite, manuel de référence, version 6,3, N°1131 089 151.
- [17] Laetitia Heudt et Laurent Lepot, Les indices colorées, L'appui de la spectroscopie Raman, n° 378-379, p62,2013.
- [18] A.C.Vieira,R.L.Moreira,A.Dias.J.Phys.Cem.C.113(2009)133358-133368
- [19][https://fr.wikipedia.org/wiki/Cristallographie\\_aux\\_rayons\\_X#Identification\\_de\\_phases\\_cristallines](https://fr.wikipedia.org/wiki/Cristallographie_aux_rayons_X#Identification_de_phases_cristallines)
- [20] M. Zater, Synthèse, Caractérisation et Etude Structurale par Diffraction des RX des. Oxalates mixtes à base de cuivre, de titane et de plomb, Mémoires de magistère, université Mentouri de Constantine, (2007)
- [21] Faculté des sciences de Meknès, [https://www.fs-umi.ac.ma > uploads > 2020/10](https://www.fs-umi.ac.ma/uploads/2020/10)
- [22] <https://www.google.com/search?client=firefox-b-d&q=manuel+DRX+POUDRE>
- [23] Kevin LAURENT, thèse "Etude expérimentale de la microstructure et des propriétés électriques et optiques de couches minces et de nanofils d'oxydes métalliques (d-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et ZnO) synthétisés par voie électrochimique," l'Université Paris-Est, Sciences des Matériaux le 08/07/2008, p33.
- [24] A. W. Coats et J. P. Redfern, « *Thermogravimetric Analysis: A Review* », [Analyst](#), vol. 88 n° 1053, 1963, p. 906–924
- [25][https://staff.univ,batna2.dz/sites/default/files/bouzeghaia,nora/files/chapitre\\_1\\_analyse\\_thermique](https://staff.univ,batna2.dz/sites/default/files/bouzeghaia,nora/files/chapitre_1_analyse_thermique)
- [26][https://fr.wikipedia.org/wiki/Analyse\\_thermogravim%C3%A9trique#Constitution\\_d'un\\_appareil](https://fr.wikipedia.org/wiki/Analyse_thermogravim%C3%A9trique#Constitution_d'un_appareil)
- [27] J. Hlinka, J. Pokorný, S. Karimi, and I. M. Reaney, 'Angular dispersion of oblique phonon modes in BiFeO<sub>3</sub> from micro-Raman scattering', *Phys. Rev. B*, vol. 83, no. 2, p. 020101, Jan 2011.

# *Résumés*

## Résumé

Ce mémoire s'inscrit dans le cadre de fin d'études, dans le but d'obtenir le titre de Diplôme de Master II en chimie des matériaux au sein de l'Université 20 Aout 1955, Skikda.

Le manuscrit de ce mémoire est divisé en deux parties, un préambule et une conclusion générale. Il a pour objet d'une part, l'élaboration d'une nouvelle phase céramique et d'autre part, sa caractérisation par différentes analyses.

Dans la première partie de ce manuscrit, nous avons présenté une revue bibliographique sur la l'analyse de spectrographie Raman.

En préambule, nous avons donné un bref rappel sur les analyses : de diffraction des rayons X, de thermogravimétrie et de spectroscopie Raman.

La deuxième partie a été consacrée à l'élaboration et à la caractérisation de la nouvelle phase céramique ferroélectrique ( $\text{Bi}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{FeO}_3$ ).

**Mots clé :** Céramique, Ferroélectrique, Rayons X, Raman, Thermogravimétrie.

## **Abstract**

This dissertation is part of the final year of studies for a Master II degree in materials chemistry at the Université 20 Aout 1955, Skikda.

The manuscript of this thesis is divided into two parts, a preamble and a general conclusion. Firstly, the development of a new ceramic phase and secondly, its characterization by various analyses.

In the first part of this manuscript, we presented a literature review on Raman spectrographic analysis.

As a preamble, we gave a brief review of analyses: X-ray diffraction, thermogravimetry and Raman spectroscopy.

The second part was devoted to the development and characterization of the new ferroelectric ceramic phase ( $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_3$ ).

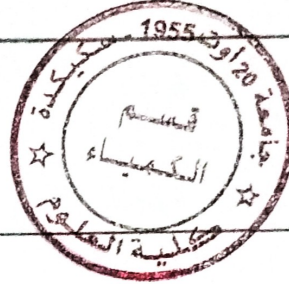
Key words: Ceramic, Ferroelectric, X-ray, Raman, Thermogravimetry.

## ملخص

تدخل هذه الأطروحة في إطار الدراسات النهائية بهدف الحصول على درجة الماجستير 2 دبلوم في كيمياء المواد بجامعة 20 أوت 1955 بسكيكدة وقد قسمت هذه الأطروحة إلى قسمين , تمهيد وخاتمة عامة. والغرض منه، من ناحية، هو تطوير مرحلة خزفية جديدة، ومن ناحية أخرى، توصيفها من خلال تحليلات مختلفة .

في التمهيد، قدمنا تذكيرًا موجزًا بالتحليلات: حيود الأشعة السينية، وقياس الجاذبية الحرارية، ومطياف رامان في الجزء الأول من هذه المخطوطة، قدمنا مراجعة للأدبيات المتعلقة بتحليل طيف رامان أما الجزء الثاني فقد خصص لتطوير وتوصيف الطور الخزفي الكهروضوئي الجديد.

الكلمات المفتاحية: السيراميك، الكهروضوئية، الأشعة السينية، رامان، قياس الحراري



سكيكدة فري 20 أوت 2024

## بطاقة معلومات خاصة بذاكرة التخرج

رقم التسجيل :

2019.3601.55.27.....\*

اسم و لقب الطالب :

.....\*  
.....\*  
.....\*  
.....\*

اسم و لقب المشرف على الذاكرة : .. بن محمد بن ش... شهر زاد... بوعود... ياسين

عنوان الذاكرة : Etude... du... mécanisme... réactionnel...

... de... la... phase...  $SiO_2$ ...  $BaO$ ...  $FeO_3$ ... en... utilisant... la... spectroscopie... Raman... laser

القسم : كيمياء

المستوى : ت.ا. في.م.م.

التخصص : كيمياء الجوامد

University Of 20 August 1955 Skikda		جامعة 20 اوت 1955 - سكيكدة
Faculty of science		كلية العلوم
department of chemistry		قسم الكيمياء



e: 03.1.07.20.24

## Autorisation de dépôt de Mémoire de Master

Je soussigne : ..... Benhamidiche chahrazad .....

Certifier que l'étudiant (e) :


..... Bouhbel Amel .....

Spécialité : ..... chimie des matériaux .....

Intitulé :

..... Etude du mécanisme réactionnel de la phase  
 $Ba_{0.8}Ba_{0.2}FeO_3$  en utilisant la spectroscopie laser  
Raman .....

A apporté les corrections relatives à son travail de mémoire de Master.

Pr. C. Benhamidiche  


Visa de L'encadrant