



Université Mohamed Khider de Biskra  
Faculté des sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie  
Département des Sciences de la matière

# MÉMOIRE DE MASTER

Domaine de Sciences de la matière  
Filière de chimie  
Chimie des matériaux  
Réf. :

---

Présenté et soutenu par :

**Sayah Yamina et Zeghdoud Nadjeh**

## **Synthèse et caractérisation physico-chimique de l'oxyde mixte $\text{Bi}_{1-x}\text{M}_x\text{FeO}_3$ (M= Na)**

---

**Jury :**

Mme Abba Malika	M.C.A	Université Mohamed khider Biskra	Président
Mme Djoudi Lynda	M.C.B	Université Mohamed khider Biskra	Rapporteur
Mme Farhati Samiha	M.A.A	Université Mohamed khider Biskra	Examineur

Année universitaire : **2019/2020**

## **Remerciement**

*Nous remercions **ALLAH** tout puissant de nous avoir donnée la force et le courage pour réaliser ce travail.*

*Nos plus vifs remerciements s'adressent à Madame **DJOUDI LYNDA** (M.C.B à l'université de Biskra), qui nous a assurées l'encadrement avec compétence et responsabilité, ainsi que pour la confiance qu'elle nous a accordées et pour son soutien.*

*On tient à remercier également les membres du jury **Madame Abba Malika** et **Madame Farhati Samiha** pour avoir accepté d'évaluer et de juger ce modeste travail et de l'enrichir par leurs propositions.*

*Nous associons à ces remerciements l'ensemble de personnel des laboratoires de chimie, pour l'aide matérielle et moyens qu'ils ont mis à notre disposition, pour mener à bien ce travail de recherche.*

*A tous pour tout merci*

# ***DEDICACE***

*On dédie ce travail*

*A nos chers parents*

*Pour leurs sacrifices, encouragement, et soutien tout du long  
de nos études*

*Que Dieu les bénisse*

*A nos chers frères, sœurs, et amis*

*Pour leur soutien et leur amour infini*

*Que Dieu nous garde si tendres et unifiés*

## *Sommaire*

### *LISTE DES FIGURES*

### *LISTE DES TABLEAUX*

*Introduction générale*.....1

### **CHAPITRE I : Étude Bibliographique**

I.1. Généralités sur les oxydes mixtes.....3

I.2. Généralités sur la structure pérovskite .....4

    I.2.1. Description générale de la structure pérovskite.....4

    I.2.2. La structure pérovskite idéale.....4

    I.2.3. Aspects stœchiométriques de la structure pérovskite.....5

    I.2.4. Facteurs de stabilité de structure pérovskite.....6

        I.2.4.1. Ionicité des liaisons anions-cations .....6

        I.2.4.2. Facteur de tolérance de Goldschmidt.....7

I.3. Type de pérovskite.....8

    I.3. 1. Pérovskite tétragonale ..... 8

    I.3. 2. Pérovskite Rhomboédrique .....8

    I.3. 3. Pérovskite Orthorhombique .....9

    I.3. 4. Pérovskite monoclinique et triclinique .....9

    I.3. 5. Polymorphisme .....9

I.4. Propriétés des pérovskites .....9

    I.4.1. Propriétés électriques des pérovskites.....10

    I.4.2. Propriétés catalytiques des pérovskites .....10

    I.4.3. Propriétés photocatalytique des pérovskites.....10

I.5. Composé  $\text{BiFeO}_3$  (BFO).....11

    I.5.1. Structure du  $\text{BiFeO}_3$  (BFO)..... 11

    I.5.2. Travaux antérieures sur la synthèse des poudres du  $\text{BiFeO}_3$  pures et dopées....12

## **CHPITRE II : Méthodes de synthèse et techniques de caractérisation**

II.1. Les méthodes de synthèse.....	15
II.1.1. La méthode sol-gel.....	15
II.1.1.1. Généralités.....	15
II.1.1.2. Le principe de la méthode sol-gel.....	16
II.1.1.3. Les étapes de la réaction sol-gel.....	17
II.1.1.4. Le séchage .....	18
II.1.1.5. Techniques sol-gel.....	19
II.1.1.6. Les avantages et les inconvénients de la méthode sol-gel.....	20
II.1.1.6.1. Les avantages.....	20
II.1.1.6.2. Les inconvénients.....	21
II.2. Les méthodes de caractérisations.....	21
II.2. 1. Diffraction des rayons X (DRX).....	21
II.2. 1.1. Principe.....	21
II.2. 1.2. Détermination de la taille moyenne des cristallites.....	22
II.2. 2. Microscopie électronique à balayage.....	23
II.2. 2.1. Principe.....	23

## **CHAPITRE III : Synthèse et caractérisation de $Bi_{1-x}Na_xFeO_3$ $0 \leq x \leq 0,3$**

III.1. Introduction.....	24
III.2. Protocole de synthèse .....	25
III.2.1. Synthèse de nanoparticules pures et dopées de $BiFeO_3$ .....	26
par la méthode pichini	
III.2.1. 1. Synthèse de nanoparticules pures $BiFeO_3$ .....	26

III.2.1.2. Synthèse de nanoparticules $\text{Bi}_{1-x}\text{Na}_x\text{FeO}_3$ ( $0 \leq x \leq 0.3$ ).....	27
III.3. Caractérisation par diffractométrie de rayon X (DRX).....	29
III.3.1. Identification de la structure.....	29
III.3.2. Détermination de la taille des cristallites.....	33
III.4. Caractérisation par microscopie électronique à balayage(MEB).....	34
Conclusion générale.....	36
Références bibliographiques.....	37
Résumé.....	46
Abstract.....	46
ملخص .....	46

## *Liste des figures*

### *Chapitre I*

---

<u>N°</u>	<u>Figure</u>	<u>Page</u>
I.1	Tableau périodique montrant les éléments occupant les positions cationiques du site A ou B dans la structure pérovskite	4
I.2	Représentation de la structure pérovskite cubique $ABO_3$	5
I.3	Aspect stœchiométrique de la structure pérovskite	6
I.4	(a) pérovskites cubique, (b) pérovskite tétragonale orientation [001]	8
I.6	Représentation schématique de la structure cristalline rhomboédrique $BiFeO_3$	12

### *Chapitre II*

---

II.1	Description schématique du processus de polymérisation sol-gel	16
II.2	Le procédé sol-gel	17
II.3	Développement de matériau de propriétés distinctes par différentes méthodes de séchage	19
II.4	processus sol-gel dans la méthode de Pechini	20
II.5	Schéma de diffraction des rayons X par un réseau périodique	22
II.6	Représentation schématique d'une raie de diffraction	22
II.8	Principe d'un microscope Électronique à Balayage	23

### *Chapitre III*

---

III.1	Organigramme résumant la méthode d'élaboration des poudres d'oxyde $Bi_{1-x}Na_xFeO_3$ ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) par la méthode Pichini.	28
III.2	Spectres de DRX des échantillons de $Bi_{1-x}Na_xFeO_3$ ( $x = 0.0-0.3$ ) calcinés à $700C^\circ$ pendant 5h.	30
III.3	Diffractogrammes présentés sur une plage d'angle $2\theta$ réduite (de $31^\circ$ à $33^\circ$ )	31
III.4	Évolution des paramètres de maille et du volume en fonction des taux de substitution en sodium pour la solution solide $Bi_{1-x}Na_xFeO_3$ ( $0 \leq x \leq 0.3$ ).	32
III.5	Évolution de la taille des cristallites en fonction du taux de sodium(x)	34

III.6 Micrographies MEB des poudres .....35

$\text{Bi}_{1-x}\text{Na}_x\text{FeO}_3$ : (a)  $x = 0$ , (b)  $x = 0.1$ , (c)  $x = 0.2$ , (d)  $x = 0.3$ , calcinés à  $700^\circ\text{C}$  pendant 5h.



## *Liste des tableaux*

### *Chapitre I*

---

<u><i>N°</i></u>	<u><i>Tableaux</i></u>	<u><i>page</i></u>
I.1	Evolution des structures cristallines en fonction de $t$ .....	7

### *Chapitre III*

---

III.1	Caractéristiques des produits de départs .....	25
III.2	Quantités des produits de départs pour élaborer 6 g d'oxyde.....	25
III.3	Volumes de l'eau distillée et l'acide nitrique pour dissoudre les sels..... précurseurs de nitrates et l'acide citrique (AC) ainsi que le volume de l'éthylène glycol (EG) ajoutée pour la synthèse de 6 g d'oxyde	26
III.4	Récapitulatif des facteurs de tolérance pour les oxydes $\text{Bi}_{1-x}\text{Na}_x\text{FeO}_3$ .....	29
III.5	Résultats de l'affinement CELREF pour les différentes pérovskites .....	31
	substituées de formule $\text{Bi}_{1-x}\text{Na}_x\text{FeO}_3$	
III.6	Tailles moyennes des cristallites des oxydes $\text{Bi}_{1-x}\text{Na}_x\text{FeO}_3$ $0 \leq x \leq 0.3$ .....	33
III.7	Tailles moyennes des grains des oxydes $\text{Bi}_{1-x}\text{Na}_x\text{FeO}_3$ $0 \leq x \leq 0.3$ .....	34

# *Introduction générale*

### *Introduction générale*

Depuis des années, de nombreux travaux de recherche ont été consacrés à l'étude des matériaux de structure pérovskite  $ABO_3$  ; ceux-ci possèdent des propriétés intéressantes en raison de cette structure cristalline : propriétés ferroélectriques (mémoires non-volatiles), permittivités importantes (condensateurs), larges effets piézoélectriques (capteurs, actionneurs...), coefficient pyroélectrique important (détecteurs infrarouges).

L'un des très rares matériaux multiferroïques, le ferrite de bismuth  $BiFeO_3$  a attiré une attention particulière, pour une large gamme d'applications potentielles dans le stockage des données, les capteurs, les dispositifs spintroniques,...etc. Des recherches récentes ont attiré l'attention aussi sur l'activité photocatalytique de  $BiFeO_3$ , comme le fractionnement photocatalytique des molécules d'eau et la dégradation des composés organiques grâce à sa bande interdite étroite, son excellente stabilité chimique et son faible coût.

Ces dernières années, de nombreuses recherches ont été réalisées sur la synthèse de matériaux  $BiFeO_3$  à faibles dimensions mettant en évidence les défis à relever notamment au niveau du contrôle de la morphologie de ces nanostructures monocristallines

Dans ce contexte l'objectif de ce travail est de synthétiser des nanoparticules de ferrite de bismuth  $Bi_{1-x}Na_xFeO_3$  ( $x= 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) par le procédé sol-gel, méthode Pichini et d'étudier l'effet de La substitution dans le sous réseau A sur les caractéristiques structurales et morphologiques de la pérovskite.

Notre manuscrit est subdivisé en trois chapitres:

Le premier chapitre présentera une étude bibliographique répertoriant des généralités sur les structures des pérovskites de type  $ABO_3$  et sur leurs propriétés associées .Il comportera ensuite une synthèse de la littérature relative au composé  $BiFeO_3$

## *Introduction générale*

---

Le deuxième chapitre sera scindé en deux parties, dans la première nous détaillerons la méthode expérimentale de préparation des oxydes type pérovskites par voie humide qui comporte la technique sol-gel dite (pichini).

Dans la seconde nous décrirons les différentes techniques physico-chimiques utilisées dans la caractérisation des poudres élaborées à savoir ; la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

Le troisième chapitre présentera le protocole de synthèse des oxydes type perovskite de formulation  $\text{Bi}_{1-x}\text{Na}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0.0-0.3$ ) par le procédé sol-gel, méthode pichini. Les résultats obtenus seront discutés et interprétés dans ce chapitre.

Enfin une conclusion générale résume l'essentiel de notre travail.

# **Chapitre I**

## ***Étude Bibliographique***

Le premier chapitre de ce manuscrit permet d'introduire les notions essentielles qui seront nécessaires à l'étude des nanoparticules de ferrite de bismuth, qui est à l'heure actuelle un matériau intéressant et prometteur pour ses propriétés et ces applications.

## I.1. Généralités sur les oxydes mixtes

Les oxydes mixtes sont des phases solides homogènes qui contiennent plusieurs types de cations métalliques de différents états d'oxydations. Ces cations se combinent avec les ions oxydes  $O^{2-}$  donnant une structure cristallographique bien définie. Ainsi, les méthodes de préparations, la nature chimique, la composition chimique de ces oxydes ont une importance évidente.

La variation des propriétés physiques comme la structure cristallographique, la conductivité électrique et la surface spécifique, avec des modifications importantes du comportement électrochimique de ces matériaux sont due aux ces cations. [1]

Ils existent trois familles des oxydes mixtes qui sont comme suit :

- **Les pérovskites** : cette famille contient des composés de formule  $ABO_3$  ou A est un gros cation et B est un petit cation d'un métal de transition, par exemple :  $CaTiO_3$ ,  $SrTiO_3$ ,  $BiFeO_3$ .
- **Les spinelles** : cette famille contient des oxydes de formules  $AB_2O_4$  ou A et B sont généralement des éléments appartenant aux métaux de transition. Il existe encore deux formes de spinelles qui sont : spinelles formés des cations  $A^{+2}$  et  $B^{+3}$  cas de ( $MgAl_2O_4$ ) et spinelles formés des cations  $A^{+4}$  et  $B^{+2}$  ( $MnCo_2O_4$ ).
- **Les pyrophores** : cette famille contient des composés de formule  $A_2B_2O_7$  où A est un cation de degré d'oxydation +3 et B de degré d'oxydation +4, par exemple :  $Bi_2Ru_2O_7$ ,  $La_2Zr_2O_7$ . [2]

Ces oxydes sont devenus un puissant concurrent des catalyseurs de métaux nobles dans la caractéristique d'activité catalytique, d'un prix de revient plus faible, et d'une utilisation à haute température. Parmi les matériaux qui ont ces caractéristiques est le ferrite de bismuth  $BiFeO_3$ . Les recherches ont indiqué que l'activité catalytique de ces solides est une fonction de plusieurs caractéristiques physico-chimiques. [3]

## I.2. Généralités sur la structure pérovskite

### I.2.1. Description générale de la structure pérovskite

Le terme pérovskite revient à l'année **1830** par le minéralogiste Gustav Rose à partir d'échantillons provenant de l'Oural ramenés par Lev Alexeïevitch Perovski ou ce composé a été associé au minéral  $\text{CaTiO}_3$  au départ. Par la suite, ce terme a été généralisé à un nombre extrêmement important de composés qui possèdent la même structure cristalline. [4]

La forme générale de la structure pérovskite est  $\text{ABX}_3$  qui rassemble à la structure de minéral d'origine ou l'anion X peut être :  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  et  $\text{Br}^-$ . Le tableau périodique ci-dessous donne les éléments qui occupent généralement les sites cationiques des sites A ou B. [5]

IA	A-Site Cation																0	
H	IIA												III B	IV B	V B	VI B	VII B	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg	III A	IV A	V A	VIA	VII A	VIII		IB	IIB	Al	Si	P	S	Cl	Ar		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Tc	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac																
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

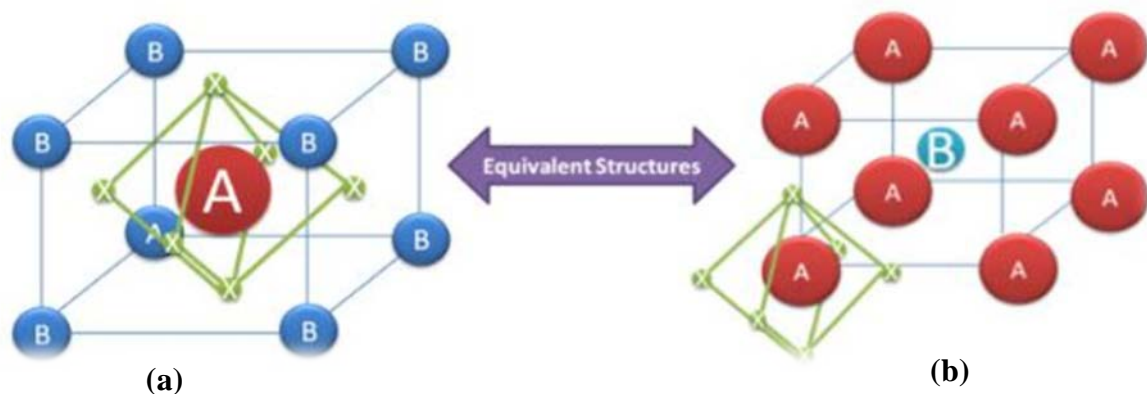
**Figure I.1** : Tableau périodique montrant les éléments occupant les positions cationiques du site A ou B dans la structure pérovskite.

### I.2.2. La structure pérovskite idéale

Il existe de nombreuses façons de représenter la pérovskite; parmi eux, l'idéale qui considérerait la plus simple. Sa maille consiste d'une seule molécule  $\text{ABO}_3$  où **A** représente un cation de grand rayon avec un nombre de coordination 12 (par exemple : Ba, Pb, Sr, K...) et **B** un cation de rayon plus faible, de charge plus importante avec un nombre de coordination 6 (ex : Ti, Sn, Zr, Ta, ...) et **O** qui est l'ion d'oxygène. La structure pérovskite idéale est

caractérisée par une maille cubique de groupe d'espace **Pm3m** où les atomes **A** occupent les sommets de la maille, les atomes **B** occupent le centre et les atomes d'oxygène occupent les centres des faces. [6]

En fonction du choix de l'origine, deux façons équivalentes de présenter une structure pérovskite idéale ont été utilisées. La figure I.2 (a) représente la première façon où **A** se trouve à l'origine, dans la position  $(0, 0, 0)$ , **B** se trouve au centre du cube, dans la position  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  et les oxygènes se trouvent au milieu de chaque arête, dans la position  $(0, 0, \frac{1}{2})$ . La Figure I.2 (b) représente la deuxième façon, l'origine est déplacée d'un vecteur  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ , ce qui amène **A** à occuper la position  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ , **B** la position  $(0, 0, 0)$  et les oxygènes se trouvent au milieu de chaque face, dans la position  $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ . [7]



**Figure I.2 :** Représentation de la structure pérovskite cubique  $ABO_3$ .

Ils existent deux types de pérovskite grâce à la fonction de positionnement en sites **A** et **B** qu'ils sont :

- **Les pérovskites simples :** sont des pérovskites dont les sites A et B sont occupés d'un seul type d'ions:  $PbTiO_3$ ,  $KNbO_3$ .
- **Les pérovskites complexes :** sont des pérovskites dont les sites A ou B sont occupés par deux ou plusieurs ions différents comme :  $La_{0,8}Sr_{0,2}CoO_3$ ,  $PbMg_{0,33}Nb_{0,67}O_3$ . [8]

### I.2.3. Aspects stœchiométriques de la structure pérovskite

Les systèmes de pérovskite peuvent cristalliser dans une variété de compositions. Il peut avoir des combinaisons différentes de cations comme  $A^+ B^{5+}$ ,  $A^{2+}$ ,  $B^{4+}$ ,  $A^{3+}$ ,  $B^{3+}$  et une multitude de compositions de défauts dans  $ABX_3$  systèmes. La somme des états de valence des cations A et B doit être égale à +6 pour préserver la neutralité électrique. La Figure I.3 représente l'organigramme avec des exemples illustrant ce concept. [5]



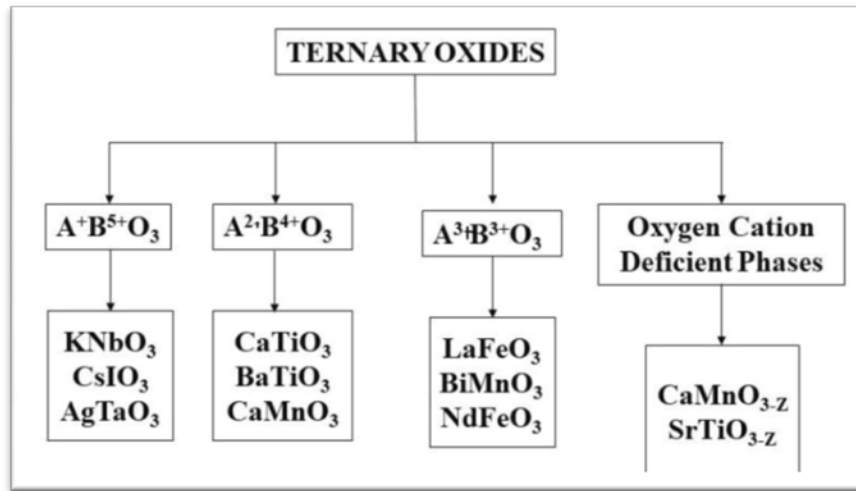


Figure I.3 : Aspect stœchiométrique de la structure pérovskite.

#### I.2.4. Facteurs de stabilité de la structure pérovskite

Dans la structure pérovskite idéale, les octaèdres BO<sub>6</sub> forment un réseau 3D non déformé. La structure cristalline peut voir sa symétrie abaissée ou bien être distordue suivant la nature des cations A et B. Deux facteurs influent essentiellement sur la stabilité de la structure pérovskite : l'ionicité des liaisons anion-cation et le facteur de tolérance de Goldschmidt. [9]

##### I.2.4.1. Ionicité des liaisons anions-cations

La différence d'électronégativité entre les différents ions joue un rôle primordial sur la stabilité de la structure pérovskite. Le caractère ionique de cette structure peut être déterminé à partir de la différence d'électronégativité moyenne, d'après l'échelle de Pauling [10] :

$$\delta = \chi_{A-O} + \chi_{B-O} / 2 \quad (I.1)$$

Où :  $\chi_{A-O}$  et  $\chi_{B-O}$  représentent les différences d'électronégativité entre A et O, d'une part, et B et O, d'autre part.

### I.2.4. 2. Facteur de tolérance de Goldschmidt ( $t$ )

Le facteur de **Goldschmidt** [9], permet de quantifier et d'expliquer d'une manière globale la compacité, la stabilité, l'existence des distorsions dans la structure pérovskite ainsi que la stabilité de la structure cristalline pour différentes valeurs relatives des rayons ioniques.

Ce facteur de tolérance ( $t$ ) est exprimé par la relation suivante :

$$(R_A + R_O) = t\sqrt{2} (R_B + R_O) \quad (I.2)$$

$R_A$ ,  $R_B$  et  $R_O$  représentent, respectivement, les rayons ioniques des cations A, B et de l'ion oxygène.

Normalement, dans la structure pérovskite cubique idéale  $t$  vaut 1. Ainsi, tout écart à cette valeur implique une déformation de la maille. En fonction de la valeur du facteur de tolérance, on peut distinguer plusieurs situations, schématisées dans le tableau suivant :

**Tableau I.1** : Evolution des structures cristallines en fonction de  $t$  [11].

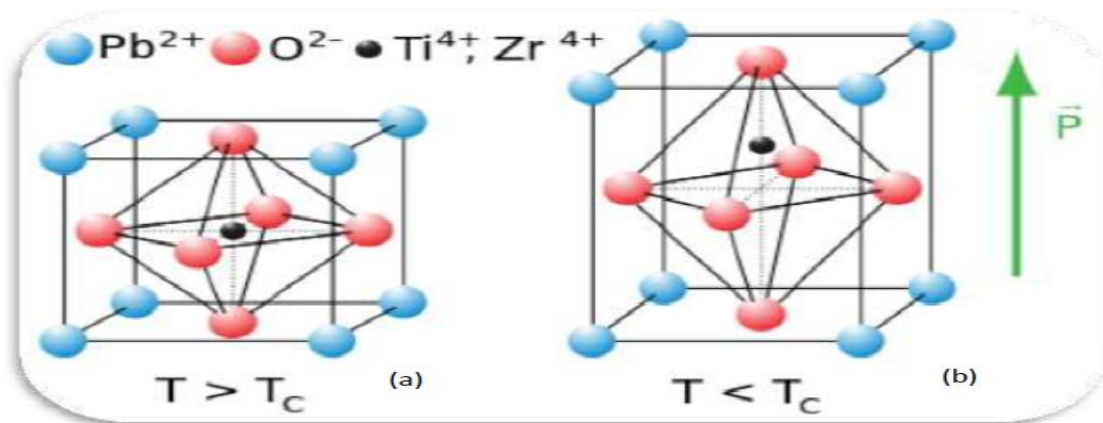
		0.75 < t < 1.06			
		pérovskite			
		0.75 < t < 0.95	0.96 < t < 0.99	0.99 < t < 1.06	t > 1.06
t < 0.75	<b>Ilménite</b>	<b>Distorsion</b>	<b>Distorsion</b>	<b>Cubique</b>	<b>Hexagonal</b>
		<b>Orthorombique</b> (CaTiO <sub>3</sub> , GdFeO <sub>3</sub> )	<b>Rhomboédrique</b> (Na <sub>0.5</sub> Bi <sub>0.5</sub> TiO <sub>3</sub> , BiFeO <sub>3</sub> )	(SrTiO <sub>3</sub> , BaZrO <sub>3</sub> )	(BaTiO <sub>3</sub> , NaNbO <sub>3</sub> )

En pratique, il est assez rare de trouver un matériau présentant la structure pérovskite idéale cubique. Celle-ci est le plus souvent distordue suite à une déformation vers une nouvelle symétrie du réseau cristallin (décentrage du cation B, changement de paramètre de maille...) ou une rotation des octaèdres BO<sub>6</sub>. [12]

### I.3. Types de Pérovskite

#### I.3.1. Pérovskite tétragonale

L'exemple le plus connu d'une pérovskite tétragonale est probablement la forme du  $\text{BaTiO}_3$  ferroélectrique à la température ambiante, avec  $a = 3.994 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.038 \text{ \AA}$  et  $Z = 1$ . Dans ce cas les octaèdres  $\text{TiO}_6$  sont légèrement distordus (une liaison Ti-O à  $1.86 \text{ \AA}$ , quatre oxygène à  $2.00 \text{ \AA}$  et une plus longue à  $2.17 \text{ \AA}$ ). Le baryum est coordonné, par quatre



**Figure I.4 :** (a) pérovskites cubique, (b) pérovskite tétragonale orientation [001].

oxygènes à  $2.80 \text{ \AA}$ , quatre à  $2.83 \text{ \AA}$  et quatre autres à  $2.88 \text{ \AA}$ . Dans l'iso-type  $\text{PbTiO}_3$ , les polyèdres  $\text{TiO}_6$  sont plus tordus que dans  $\text{BaTiO}_3$ , cela peut être lié à la plus grande puissance de polarisation et le rayon ionique du Pb (II), ceci a été souvent discuté dans les systèmes contenant ce cation. [13]

#### I.3.2. Pérovskite Rhomboédrique

En plusieurs matériaux, la maille cubique peut avoir une petite déformation à la symétrie rhomboédrique. Si cette déformation n'élargit pas la maille unitaire, il est possible de l'indexer à la maille unitaire contenant une ou deux formules unitaire respectivement avec les angles rhomboédriques  $\alpha \sim 90^\circ$  ou  $\alpha \sim 60^\circ$ . Cependant, les anions sont généralement déplacés Comme l'exige la maille de plus grande unité avec  $\alpha \sim 60^\circ$ . Les exemples des pérovskites Rhomboédriques sont  $\text{LaAlO}_3$ ,  $\text{LaNiO}_3$  et  $\text{BiFeO}_3$ .

### I.3.3. Pérovskite Orthorhombique

La structure  $\text{GdFeO}_3$  est probablement la plus illustrative de toutes les pérovskites Orthorhombiques distordues. Son groupe d'espace est  $Pbnm$  et les paramètres de mailles sont:  $a = 5.346 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.616 \text{ \AA}$  et  $c = 7.666 \text{ \AA}$  avec  $Z = 4$ . Ces paramètres sont liés au pseudo maille cubique  $a'$  par :  $a \sim b \sim \sqrt{2}a'$  et  $c \sim 2a$  [14].

Dans cette structure les octaèdres de  $\text{FeO}_6$  sont distordus et inclinés. En outre le polyèdre  $\text{GdO}_{12}$  est sévèrement distordu, montrant des coordinations. D'autres matériaux adoptant cette structure orthorhombique-distordue sont  $\text{NaUO}_3$ ,  $\text{NaMgF}_3$ ,  $\text{LaYbO}_3$  et un grand nombre de composés de lanthanide de type  $\text{LnCrO}_3$ ,  $\text{LnGaO}_3$ ,  $\text{LnFeO}_3$ ,  $\text{LnMnO}_3$ ,  $\text{LnRhO}_3$ , ...etc.

### I.3.4. Pérovskite monoclinique et triclinique

Les mailles unitaires ( $\text{BiMnO}_3$ ,  $\text{BiScO}_3$ ) monocliniques ou ( $\text{AgCuF}_3$ ,  $\text{CsPbI}_3$ ,  $\text{PbSnO}_3$ ,  $\text{BiCrO}_3$ , etc.) Tricliniques ont été rapportées dans plusieurs cas. Cependant, dans beaucoup des cas, ces mailles se sont avérées être des pseudo-mailles d'une vraie maille multiple. Par exemple : les phases de-type  $\text{GdFeO}_3$  ont été fréquemment classées sur les bases d'une pseudo-maille monoclinique avec  $a \sim b \sim a'$  et  $\beta \sim 90^\circ$  [15].

### I.3.5. Polymorphisme

Comme indiqué précédemment, un grand nombre de matériaux type pérovskite présentent plusieurs modifications polymorphes. Certaines d'entre elles sont très importantes pour les propriétés physiques et à leurs applications.

Par exemple, dans  $\text{BaTiO}_3$  et  $\text{KNbO}_3$  on observe les transformations suivantes avec l'augmentation des températures :

**Rhomboédrique  $\leftrightarrow$  orthorhombique  $\leftrightarrow$  tétragonale  $\leftrightarrow$  cubique**

Ces changements de phase sont réversibles et toutes ces formes polymorphes possèdent une maille unitaire pseudo cubique avec  $a' \sim 4 \text{ \AA}$ . Il convient de noter que les trois formes sont ferroélectriques à plus basse température [16].

## I.4. Propriétés des pérovskites

Ces dernières années, les matériaux de type pérovskite sont de plus en plus intéressants et importants en raison de la structure cristalline particulière qui influe sur les propriétés physiques, tels que la ferroélectricité, diélectrique, piézoélectrique, magnétorésistance, supraconductivité, l'activité catalytique et photocatalytique.

### **I.4.1. Propriétés électriques des pérovskites**

Les pérovskites jouent un rôle important dans l'électronique moderne. Elles sont utilisées dans les mémoires, les condensateurs, les appareils à micro-ondes, les manomètres et l'électronique ultrarapide ; (train à sustentation magnétique).

Elles sont supraconductrices à des températures relativement élevées, elles transforment la pression mécanique ou la chaleur en électricité (piézoélectricité), accélèrent les réactions chimiques (catalyseurs) et changent soudainement leur résistance électrique lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique (magnétorésistance).

### **I.4.2. Propriétés catalytiques des pérovskites**

Les pérovskites ont été largement étudiées ces dernières années, leurs propriétés catalytiques permettant également un domaine d'utilisation très large en catalyse hétérogène [17], notamment, comme des électro catalyseurs dans les piles à combustibles [18]. Plusieurs études électrochimiques concernant l'évolution et la réduction de l'oxygène sur des électrodes à base de ces oxydes ont été effectuées en milieu aqueux alcalin [19,20]. Elles ont révélé un comportement électro catalytique très important vis-à-vis de dégagement et de la réduction de l'oxygène moléculaire à température ambiante. Notons que ces travaux ont signalé que l'activité catalytique des pérovskites est liée principalement à la méthode de synthèse, la composition du matériau d'électrode et aux propriétés électriques du métal de transition dans ces oxydes.

### **I.4.3. Propriétés photocatalytique des pérovskites**

Les oxydes pérovskites parmi les nombreux matériaux photocatalytiques qui se sont révélés très prometteurs et efficaces comme photocatalyseurs sous irradiation de la lumière visible, à cause de leurs structures cristallines et des propriétés électroniques. En outre, la distorsion de réseau dans les composés pérovskites influe fortement sur la séparation des porteurs de charge photogénérés. Plusieurs travaux de recherches ont été menés sur les matériaux de pérovskites tels que les titanates [21,22], les tantalates [23,24], les pérovskites à base de vanadium et de niobium [25,26], et les ferrites [27,28] ont montré une excellente activité photocatalytique sous irradiation UV-Vis.

## I.5. Composé BiFeO<sub>3</sub> (BFO)

Le ferrite de bismuth BiFeO<sub>3</sub> (BFO) fait partie des quelques matériaux multiferroïques monophasés à température ambiante les plus prometteurs. Il présente à la fois des propriétés ferroélectriques et antiferromagnétiques, ce qui a été un point focal de recherche pour le développement de dispositifs multifonctionnels, en raison de ses propriétés distinctives, température élevée de ferroélectricité de Currie ( $T_C \sim 1103$  K), température élevée de Néel de antiferromagnétisme ( $T_N \sim 643$  K), piézoélectricité sans plomb et photoélectrique remarquable dans la gamme du visible [29-31]. Ces caractéristiques rendent BiFeO<sub>3</sub> particulièrement applicable dans les domaines de la ferroélectrique, de la magnétique, de la piézoélectrique et des dispositifs photovoltaïques. De plus, le couplage de ces propriétés pourrait doter les appareils électroniques de prochaine génération de multiples fonctionnalités.

Il fut synthétisé pour la première fois en 1957 par Royen et Swars [32]. De nombreuses études ont par la suite été réalisées sur ce composé, principalement sur les céramiques, motivées par l'intérêt d'un possible fort couplage magnétoélectrique au sein de ce matériau.

Toutefois, depuis de nombreuses années, les propriétés physiques et structurales du BiFeO<sub>3</sub> restent un sujet de discussion et de contestation entre les différents groupes de recherches et laboratoires.

### I.5.1. Structure du BiFeO<sub>3</sub> (BFO)

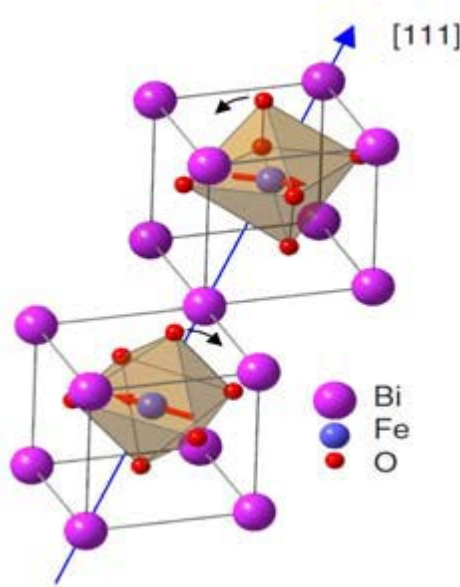
La structure du BiFeO<sub>3</sub> fut déterminée par Michel et al [33], en 1969. À l'issue d'interprétations de mesures de diffraction des rayons X sur un monocristal et de mesures de diffraction de neutrons sur des poudres. Puis, en 1990, Kubel et Schmid [34] ont effectué une étude précise de diffraction des rayons X sur des monocristaux BiFeO<sub>3</sub>.

Le composé BiFeO<sub>3</sub> présente à température ambiante une structure de type pérovskite avec une distorsion rhomboédrique de la maille cubique idéale de groupe d'espace R3c [34,35]. En effet, ses paramètres de maille calculés dans la maille hexagonale multiple sont :  $a_H = 5,57874$  Å ;  $c_H = 13,8688$  Å [34]. De plus, l'angle de rotation des octaèdres est plus important, tout comme le déplacement des cations au sein de leurs cavités (**Figure I.6**).

Le ferrite de bismuth (BFO) conserve la symétrie rhomboédrique, jusqu'à ce qu'il se décompose vers 780°C [36]. Cependant, cette décomposition est lente et on peut observer une

transition de phase vers 830°C [36]. Une étude récente menée par spectrométrie Raman [37] a montré que cette transition s'effectuait de la symétrie rhomboédrique  $R3c$  vers la symétrie cubique prototype à cette température. Celle-ci correspond donc à la température de Curie de ce composé. Ainsi, BFO est ferroélectrique jusqu'à 830°C et paraélectrique au-delà.

De nombreuses études détaillées sur la structure, les paramètres de maille et les déplacements atomiques peuvent se trouver dans la littérature [34,38, 39].



**Figure I.6:** Représentation schématique de la structure cristalline rhomboédrique  $\text{BiFeO}_3$  [40].

### I.5.2. Travaux antérieurs sur la synthèse des poudres du $\text{BiFeO}_3$ purs et dopés.

Ces dernières années, de nombreuses recherches ont été réalisées sur la synthèse de matériaux  $\text{BiFeO}_3$  à faibles dimensions mettant en évidence les défis à relever notamment au niveau du contrôle de la morphologie de ces nanostructures monocristallines.

La synthèse de  $\text{BiFeO}_3$  est difficile à réaliser. Deux approches principales ont été utilisées pour synthétiser la phase pure  $\text{BiFeO}_3$ , l'un est la technique traditionnelle de la réaction à l'état solide dans  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sont utilisés comme réactifs primaires. Cela présente l'inconvénient d'une température de cristallisation élevée de 800 °C ou supérieur, ce qui entraîne la formation des phases secondaires, nécessitant éventuellement deux processus principaux, un processus de lixiviation afin d'obtenir une phase pure de  $\text{BiFeO}_3$  [41,42] et l'autre processus implique un frittage rapide en phase liquide. [43,44]. La deuxième approche est la méthode chimique par voie humide, qui s'est avérée efficace dans la synthèse de  $\text{BiFeO}_3$  monophasé [45]. Une grande variété de méthodes chimiques alternatives ont été développées

pour synthétiser des nanoparticules de  $\text{BiFeO}_3$  [46,47] comme les méthodes de combustion des nitrates avec plusieurs combustibles Glycine [48,49], acide tartrique [49,50] et Saccarose [51]; la méthode sol-gel [52-59], la méthode Pechini traditionnel [60], La méthode Pechini modifié où l'acide citrique a été remplacée par l'acide tartrique et l'acide maléique [61,62], la synthèse hydrothermale traditionnel [63-66], la méthode hydrothermale assistée par micro-onde [67-71] et la technique de microémulsion [72,73]...etc. Cependant, il existe des rapports où l'utilisation de la même méthode entraîne des résultats différents [74,75].

La distorsion structurale dans le  $\text{BiFeO}_3$  peut être induite par l'application d'une pression élevée [76] ou par le dopage [77], qui influe à son tour sur les propriétés multiferroïques. Afin d'obtenir des propriétés améliorées dans le  $\text{BiFeO}_3$ , le dopage s'avère le moyen le plus simple. Les éléments alcalins ou lanthanides sont généralement préférés pour les dopants en site **A** et les métaux de transition (Co, Ni, Mn, Cu, Zr, etc.) pour les dopants en site **B**.

$\text{BiFeO}_3$  a été dopé sur le site A, le site B, ou le site A-B avec une variété d'ions de terres rares, les ions des éléments de transition, les ions alcalins et alcalino-terreux, selon les propriétés souhaitées. Traditionnellement, les ions de terres rares et alcalino-terreux se substituent au bismuth dans la structure [78], tandis que les ions de métaux de transition se substituent au fer [79]. Le dopage au site A affecte la centrosymétrie des octaèdres de  $\text{FeO}_6$ , crée des lacunes d'oxygène et conduit à modifier les propriétés multiferroïques de  $\text{BiFeO}_3$  [80,81].

Des investigations ont été effectuées par A. F. Hegab et al [82] sur des échantillons de  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$   $x=0,2-0,4$  qui ont été synthétisés par la méthode de réaction à l'état solide où se forme principalement une seule phase de pérovskite cubique sans traces considérables de deuxième phase à partir de  $x = 0,3-0,4$  comme il a été vérifié par diffraction des rayons X en utilisant un rayonnement synchrotron. Jiang et al. [83] ont préparé du  $\text{BiFeO}_3$  dopé au La par la méthode de Pechini puis frittage conventionnel. Le facteur de dissipation est réduit à 1%, ce qui est très souhaitable pour les applications potentielles. Cependant, la valeur de polarisation rapportée était très faible et la microstructure a révélé une porosité appréciable.

Sunil Chauhan et al [84] ont synthétisé des nanoparticules  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  ( $x=0-0.2$ ) par voie sol-gel à base d'acide tartrique. Les études de diffraction des rayons X et de microscopie électronique révèlent la pureté de la phase pour les différentes compositions calcinées à température  $600^\circ\text{C}$  pendant 2h, la taille des cristallites entre (45–90 nm) outre une transition structurale induite par la substitution d'ions Ca à partir de rhomboédrique (groupe d'espace



R3c) à la symétrie orthorhombique (Pnma). Des poudres de ferrite du bismuth dopées au baryum à différentes concentrations (5, 7,5, 10 et 12,5%) ont été synthétisés avec succès par la méthode sol gel avec cinq solvants différents, La l'acide citrique, l'éthylène glycol, l'acide tartrique, L'alcool polyvinylique et le complexant EDTA par G. Rojas-George et al [85]. En outre, Hong Zhang et al [86] ont réussi à synthétiser Les nanoparticules  $\text{Bi}_{1-x}\text{Na}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0, 0.01, 0.03, 0.05$ ) par la méthode sol-gel. Les études de diffraction des rayons X ont révélé la pureté de la phase pour les différentes compositions calcinées à température 550°C pendant 2h ou les nanoparticules  $\text{Bi}_{1-x}\text{Na}_x\text{FeO}_3$  cristallisent dans le système rhomboédrique de groupe d'espace R3c et la taille des cristallites entre (50–60 nm).

# Chapitre II

*Méthodes de synthèse et techniques  
de caractérisation*

Ce chapitre traite d'une part la description des méthodes de synthèse et d'autre part les techniques de caractérisation.

## **II.1. Les méthodes de synthèse**

Dans la préparation des oxydes mixtes (spinelles, pérovskites, pyrochlores, etc.), différentes méthodes de préparation physico-chimiques et électro catalytiques sont utilisées. Les propriétés de ces oxydes dépendent du mode et des conditions de préparation, ainsi que de la température de synthèse. Le but est également d'augmenter leurs surfaces spécifiques par effet géométrique, ce qui leur confère une plus grande activité catalytique. Différents procédés de synthèse d'oxydes mixtes sont connus: par voie solide, ou par voie liquide comme la méthode sol-gel, la coprécipitation, la combustion, la microémulsion, l'hydrolyse à la flamme, etc. [87]

### **II.1.1. La méthode sol-gel**

#### **II.1.1.1. Généralités**

Le mot sol-gel se compose de "sol" qui signifie une suspension de particules colloïdales dans un liquide; les particules ont généralement un diamètre de 1 à 100 nm et le mot "gel" signifie un solide semi-rigide où le solvant est piégé dans le réseau solide qui peut être colloïdal (sol concentré) ou un polymère. Cette technique consiste à obtenir des précurseurs organiques permettant d'obtenir des oxydes après calcination. Pour ce processus, le mélange pour la création d'un solide est effectué au niveau atomique, les éléments métalliques des substances souhaitées sont présents dans la stœchiométrie appropriée. [2]

Avant que l'état de gel ne soit atteint, le système est dans l'état liquide : il est constitué d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules ainsi que, selon le degré d'avancement de la réaction de polymérisation, de différents monomères partiellement hydrolysés. Cette dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide est appelée « sol ». La taille des particules solides, plus denses que le liquide, doit être suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion ne soient pas surpassées par la gravitation. Le temps qu'il faut pour que le «sol» devienne «gel» est appelé temps de gel (ou point de gel). [88]

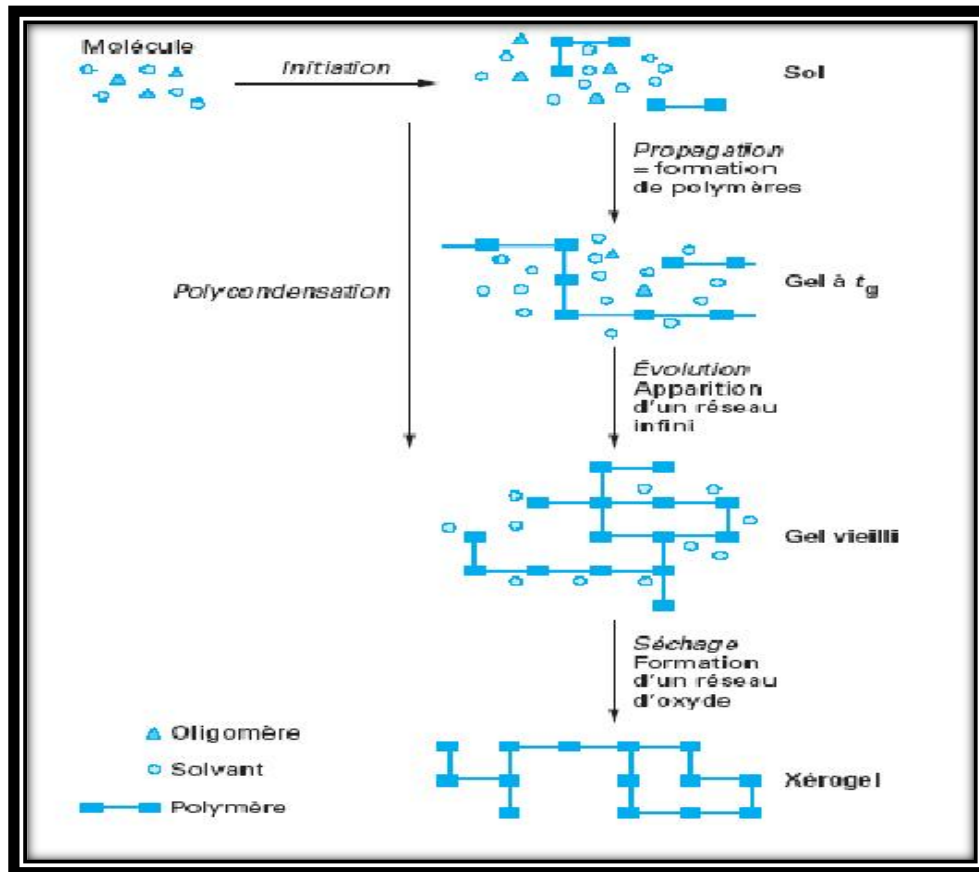


Figure II.1 : Description schématique du processus de polymérisation sol-gel [88].

### II.1.1.2. Le principe de la méthode sol-gel

A priori, la méthode sol-gel est très simple, correspondant à l'abréviation «solution-gélification», utilisée par les chimistes dans la fabrication d'un matériau polymérique (polymérisation). Cette polymérisation est basée sur la transformation en phase solide d'une solution liquide contenant des précurseurs.

#### ► Le précurseur

Le précurseur est considéré comme un réactif chimique permettant d'amorcer la réaction: c'est soit un alcool (formule alcool M (OR)  $n$ : où M est un métal, par exemple Si ou Zr, et R un groupement alkyle organique ( $C_nH_{n-1}$ ) ou un sel métallique. Il existe deux façons de la synthèse sol-gel qui sont:

- **Voie inorganique ou colloïdale:** Construit à partir d'une solution aqueuse de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures). Cette voie est peu coûteuse mais

difficile à contrôler, elle est donc rarement utilisée. Par conséquent, c'est la méthode préférée pour obtenir des matériaux céramiques.

- **Voie métallo-organique ou polymérique** : obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Ce chemin est relativement coûteux mais permet d'un contrôle assez facile de la taille des particules (La granulométrie). [89]

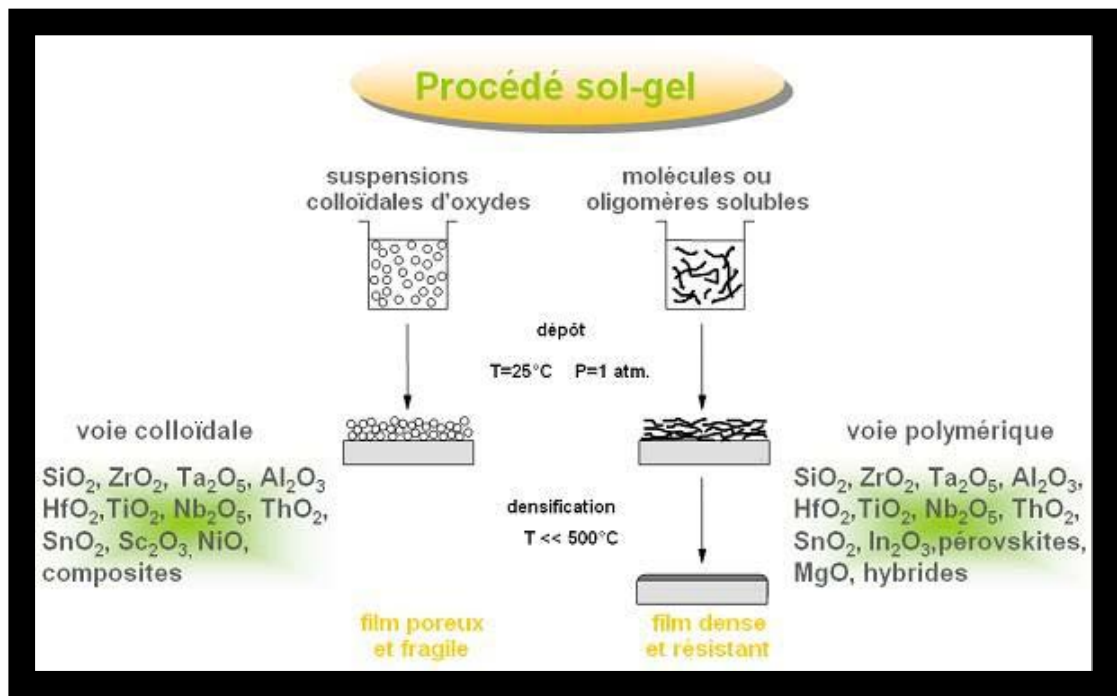


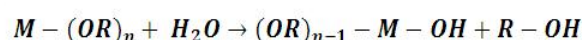
Figure II.2 : Le procédé sol-gel [88].

### II.1.1.3. Les étapes de la réaction Sol-Gel

#### ➤ La synthèse du « sol »

Le sol est une dispersion stable de particules colloïdales dans un liquide. A température ambiante, ce "sol" est synthétisé en ajoutant de l'eau à une solution organique acidulée ou basique qui contient des précurseurs, c'est la réaction d'hydrolyse. Il se développera ensuite en un réseau tridimensionnel de viscosité infinie appelé «gel» par des réactions de condensation.

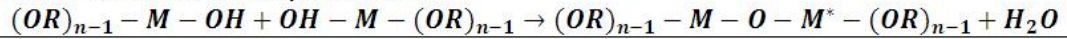
Réaction d'hydrolyse :



➤ **La formation du « gel »**

Un gel est défini comme un système diphasique (biphasé) dans lequel un réseau solide piège les molécules de solvant (eau, alcool). Si le liquide est de l'eau, nous parlons d'un aqua-gel ou d'un hydrogel, si c'est de l'alcool on parle d'alcoolgel.

Réaction de Condensation-polymérisation

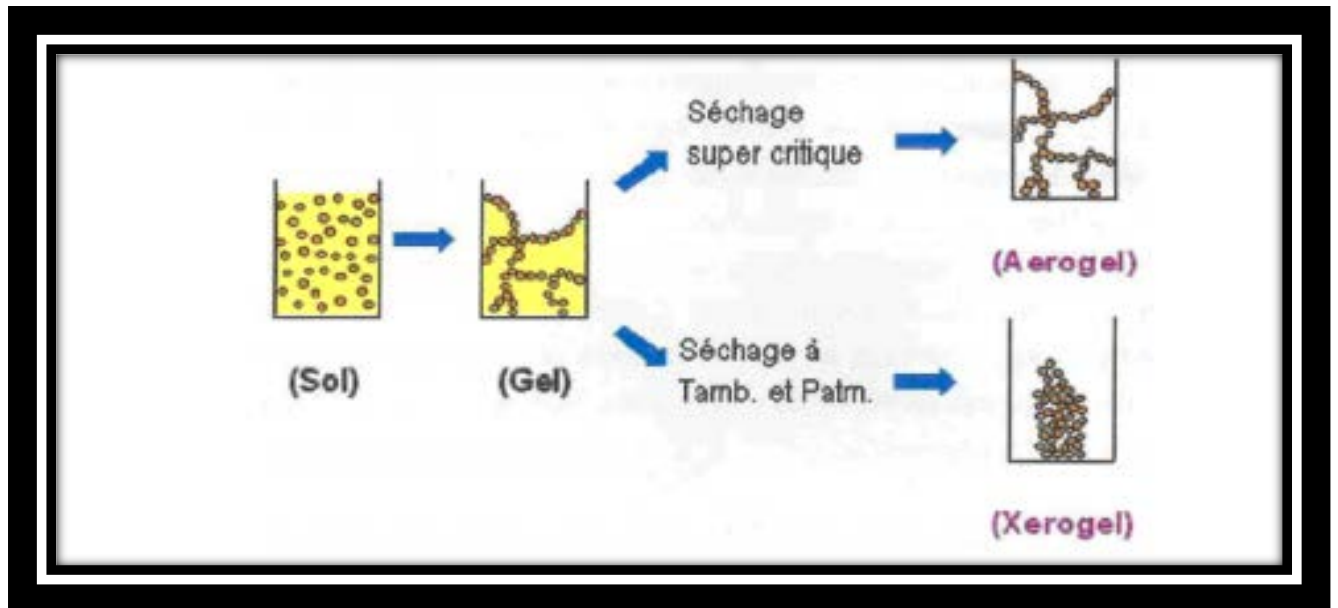


#### II.1.1.4. Le séchage

Le fait d'avoir un matériau à partir du gel, passe par un processus de séchage qui comprend l'extraction du solvant à l'extérieur du réseau polymère. Ce séchage pourrait entraîner un rétrécissement du volume. Quand le gel se solidifie, il faut que l'alcool ou l'eau s'échappe au même temps. Le mécanisme d'évaporation est dû aux trous et canaux dans le matériau sol-gel poreux. Pour obtenir différents types de produits, il existe de nombreuses méthodes de séchage :

- **Xérogel** : c'est un séchage classique (évaporation normale) conduit à une réduction de volume de 5 à 10%.
- **Aérogel** : Séchage dans des conditions supercritiques (sous haute pression dans un autoclave) provoquant peu ou pas de retrait de volume.

Le matériau final prend des formes très différentes à partir de la même solution et en fonction du mode de séchage du gel. Le gel donne un aérogel, une structure très ouverte avec une grande macroporosité, pour un séchage supercritique. Dans le cas d'un séchage conventionnel, les liquides résiduels provoquent des forces capillaires très importantes qui conduisent à la destruction de la macroporosité et finalement à la production de structure vitreuse. De cette façon, nous obtenons un "xérogel" [89].



**Figure II.3 :** Développement de matériau de propriétés distinctes par différentes méthodes de séchage [90].

### II.1.1. 5. Techniques sol-gel

Les techniques sol-gel permettent aux nanomatériaux de se développer à partir de solutions d'alcoxyde ou de solutions colloïdales. Sous forme de monolithes, de nano pigments cristallisés ou de couches minces, les matériaux sont produits. Ce sont des techniques basées sur des réactions de polymérisation inorganiques. Il existe trois types de processus: sol-gel à base de silice, oxyde métallique et type Pechini. [91]

#### ✚ La méthode de Péchini

La méthode de Péchini permet la synthèse d'oxydes, avec un très bon contrôle de la stoechiométrie des réactifs et des produits de réaction. Parmi les avantages de cette méthode : une bonne homogénéité et une reproductibilité élevée du mélange réactionnel. Cette méthode est appelée aussi « la méthode des précurseurs polymères» ou «la méthode des liquides mélangés», son principe de base consiste à former du chélate par la réaction de différents cations introduits dans le système sous forme de sels solubles (les nitrates sont couramment utilisés) avec un acide carboxylique (le plus souvent de l'acide citrique).

Les solutions aqueuses résultantes contenant de l'acide citrique et des sels métalliques lorsqu'elles sont mélangées avec un polyol souhaité (le plus souvent de l'éthylène glycol) et chauffées à 80 - 100 ° C, donnent une solution limpide. En chauffant davantage entre 150 et 250 ° C, une réaction de condensation se produit impliquant les groupes COOH et OH,

conduisant à la formation d'une «résine» polyester, dans laquelle les cations métalliques sont répartis uniformément dans la masse de résine [92].

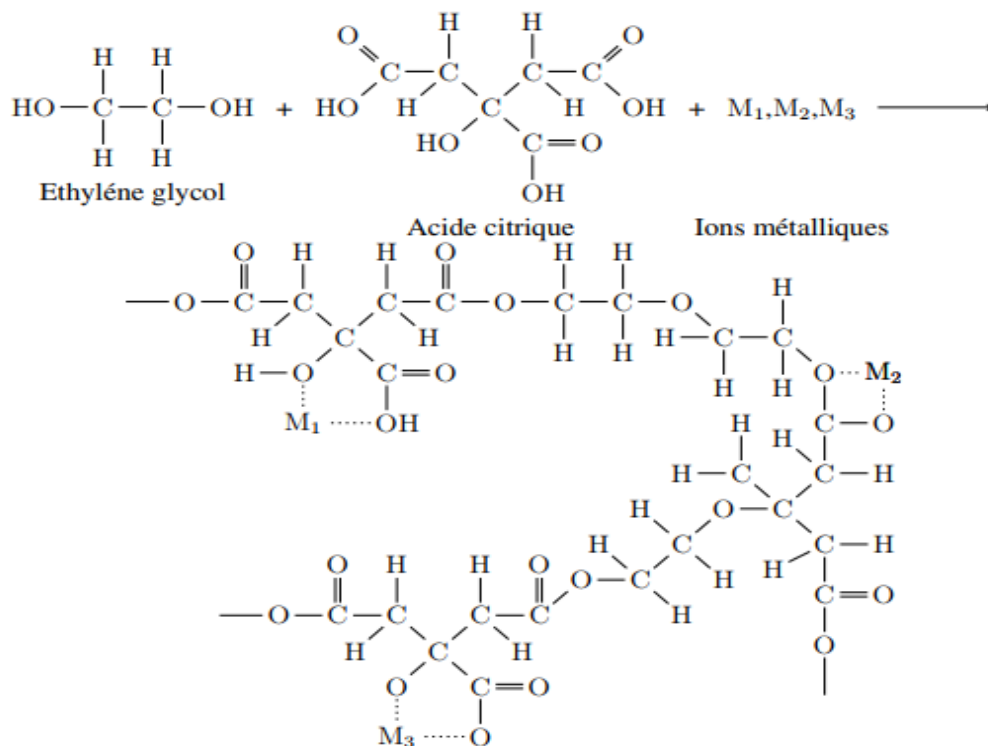


Figure II.4 : Le processus sol-gel dans la méthode de Pechini [93].

### II.1.1.6. Les avantages et les inconvénients de la méthode sol-gel

#### II.1.1.6.1. Les avantages

Parmi les avantages et les inconvénients de la méthode sol-gel [94,95] :

- Obtention des poudres fines.
- La synthèse des matériaux se fait à des températures relativement basses en comparant à la méthode par voie solide, d'où une économie d'énergie thermique.
- Contrôle de la structure et de la composition à l'échelle moléculaire.
- La haute pureté
- L'homogénéité des produits finaux (car les réactifs sont mélangés aux niveaux moléculaire).
- La fabrication des matériaux à différentes formes physiques.
- Possibilité de dopage relativement simple en phase sol.



### II.1.1.6.2. Les inconvénients

- Le cout élevé pour la majorité des précurseurs.
- Le temps du procédé est long (la durée d'obtention des gels peut varier d'heures à des jours).
- La production est volatile
- Un retrait du gel important lors du séchage.

## II.2. Les méthodes de caractérisations

De nombreuses techniques physico-chimiques sont utilisées dans la caractérisation des oxydes mixtes. Dans notre travail, nous avons utilisé les méthodes suivantes :

### II.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

#### II.2.1.1. Principe

L'analyse par diffraction des rayons X permet de connaître la structure du matériau, d'estimer la qualité de sa cristallisation et de déterminer la taille moyenne des cristallites. En outre, elle permet l'identification des phases présentes dans le composé par comparaison avec les diagrammes répertoriés dans les fichiers J.C.P.D.F.

Son principe consiste en l'enregistrement des rayons diffractés par un échantillon (réflexion des plans de l'indice de Miller hkl) parallèle au support, en fonction de l'angle entre le rayonnement incident et l'échantillon (figure (II.3)). Un faisceau de rayons est diffracté sur un réseau de plans cristallins selon la loi de BRAGG (équation (1)) [96].

$$2 \cdot d_{(hkl)} \cdot \sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

$d$  (hkl) : distance inter-réticulaire (distance séparant les plans cristallins d'indices (hkl) ;

$\lambda$  : longueur d'onde du faisceau des rayons X ;

$n$  : ordre de la diffraction;

$\theta$  : angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié;

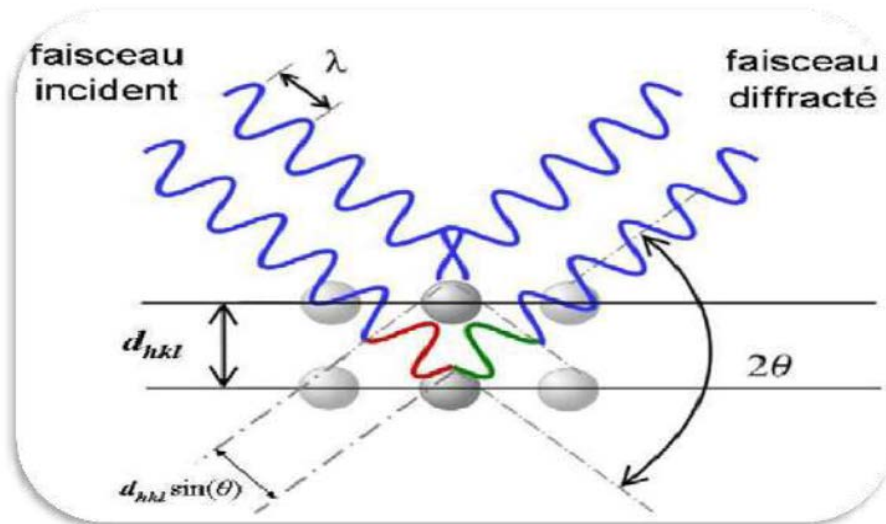


Figure II.5 : Schéma de diffraction des rayons X par un réseau périodique.

**II.2.1.2. Détermination de la taille moyenne des cristallites**

Le calcul de la taille moyenne des grains se fait grâce à l'équation de Scherrer (équation (2)) basée sur l'élargissement des pics de diffraction lié à la taille des cristallites. [97]

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

D : diamètre moyen des cristallites ;

λ: longueur d'onde des rayons X ;

β: largeur du pic à mi-hauteur ;

θ: angle de diffraction de la raie (hkl).

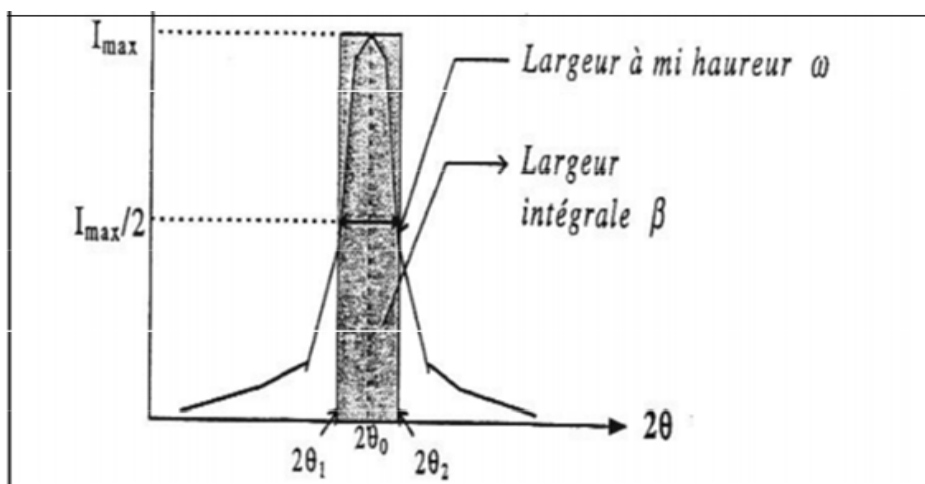


Figure II.6 : Représentation schématique d'une raie de diffraction.

## II.2.2. Microscopie électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB) est une technique d'imagerie employée pour connaître la morphologie (forme, dimension, arrangement de particules, etc.), la topologie de surface (relief, texture, etc.), la composition chimique (ratios relatifs d'éléments chimiques) et fournir de précieuses informations cristallographiques (structure atomique). Cette technique permet d'analyser d'une multitude d'échantillons de toutes formes, compositions et tailles. Il permet aussi d'obtenir des images à fort grossissement et à haute résolution. [98]

### II.2.2.1. Principe

Dans un microscope Électronique à Balayage, un faisceau électronique balaye la surface d'un échantillon. L'interaction électron-matière génère alors plusieurs types d'émissions, comme le montre le schéma simplifié ci-contre. Les électrons secondaires permettent d'imager la surface de l'échantillon, avec un contraste topographique. Les électrons rétrodiffusés donnent une image avec un contraste chimique sur une surface plane. Les photons X rendent possible l'analyse chimique en Spectroscopie à Dispersion d'Énergie (EDS). [99]

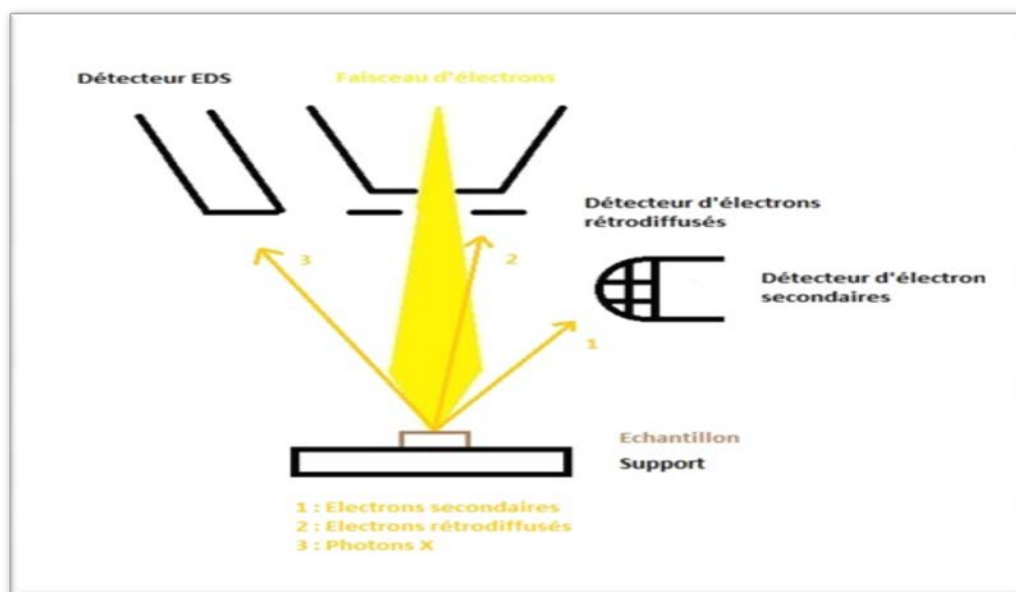


Figure II.8 : Principe d'un microscope Électronique à Balayage [99].

# Chapitre III

*Synthèse et caractérisation de*

*$Bi_{1-x}Na_xFeO_3$   $0 \leq x \leq 0,3$*

Ce chapitre est consacré à la présentation du protocole de l'élaboration utilisé dans la synthèse des solutions solide ainsi la discussion et l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus.

### III.1. Introduction

Le dopage ou la substitution cationique dans le réseau cristallin est une technique qui a été largement décrite comme une méthode pour améliorer les propriétés multiferroïques du  $\text{BiFeO}_3$ , ce qui se traduit par une observation nette de l'aimantation, l'amélioration du comportement ferroélectrique, la résistivité et la réduction du courant de fuite. [100,101]

La substitution par le dopant isovalent en site **Bi**, conduit à des changements structuraux et un déséquilibre de la paire libre d'électron  $6s^2$  qui affectent le comportement ferroélectrique du  $\text{BiFeO}_3$  et modérément le magnétisme. En revanche, la substitution en site **Fe** affecte directement le comportement magnétique sans ou faiblement affectant le comportement ferroélectrique du matériau [102-104]. Cependant, la substitution aliovalente ou non isovalente au niveau des sites cationiques (**Bi** ou **Fe**) est très peu reporté dans la littérature [105-113]. D'ailleurs le dopage aliovalent conduit soit à des variations de la valence cationique, soit au remplissage des lacunes intrinsèques d'oxygène, soit à la création de lacunes cationiques [102, 114,115]. Ainsi, il a été observé que le dopage aliovalent améliore considérablement les propriétés multiferroïques du  $\text{BiFeO}_3$ .

En fait, il a été rapporté que la substitution de L'élément alcalin Na peut améliorer efficacement les propriétés physiques pour d'autres matériaux de types pérovskite  $\text{ABO}_3$ , tels que l'amélioration des propriétés piézoélectriques des céramiques  $\text{KNbO}_3$  modifiées par Na.

Dans cette étude, nous avons sélectionné, le cation  $\text{Na}^+$  comme dopant fortement aliovalent par rapport au cation  $\text{Bi}^{3+}$  pour réaliser un dopage aliovalent au sodium en site Bi de composé à structure pérovskite  $\text{BiFeO}_3$  et l'élaboration des nanoparticules  $\text{Bi}_{1-x}\text{Na}_x\text{FeO}_3$  ( $x= 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) par la voie sol-gel, méthode Pichini. Ensuite on a étudié l'effet de la substitution du bismuth par du sodium jusqu'à 30% en taux x de Na ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) sur les caractéristiques structurales et

morphologiques de la pérovskite. Les solides obtenus ont été caractérisés par La diffraction des rayons X (DRX) et microscope à balayage électronique (MEB).

### III.2. Protocole de synthèse

Pour la préparation d'oxyde mixte de type pérovskite  $\text{Bi}_{1-x}\text{Na}_x\text{FeO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ), on a utilisé le procédé sol-gel (la méthode Pichini)

Les réactifs utilisés dans la synthèse ainsi leurs puretés et producteurs sont regroupés dans le tableau ci- dessous:

**Tableau III.1:** Caractéristiques des produits de départs.

Produits commercialisés	Masse molaire (g/mol)	Pureté(%)	Fournisseur
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	485.11	99.0	Biochem chemopharm
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	404	99.0	Biochem chemopharm
$\text{NaNO}_3$	84 .99	99.0	Panreac
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	192 .12	99.0	W.S.P
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	62.07	98.0	Prolabo
$\text{HNO}_3$	63 .01	53.0	Panreac

Les quantités des réactifs et les volumes des solvants pour préparer 6g d'oxyde sont résumées dans le tableau III.2.et III.3.

**Tableau.III.2:** Quantités des produits de départs pour élaborer 6 g d'oxyde.

		Les masses en grammes			
	Oxydes	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{NaNO}_3$	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$
<b>X=0</b>	$\text{BiFeO}_3$	9.304	7.748	/	7.369
<b>X=0.1</b>	$\text{Bi}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{FeO}_3$	8.903	8.238	0 .173	7.835
<b>X=0.2</b>	$\text{Bi}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{FeO}_3$	8.448	8.794	0.370	8.364
<b>X=0.3</b>	$\text{Bi}_{0.7}\text{Na}_{0.3}\text{FeO}_3$	7.927	9.430	0.595	8.969

**Tableau.III.3 :** Volumes de l'eau distillée et l'acide nitrique pour dissoudre les sels précurseurs de nitrates et l'acide citrique (AC) ainsi que le volume de l'éthylène glycol (EG) ajoutée pour la synthèse de 6 g d'oxyde.

Oxydes	Volumes l'acide nitrique (ml)	Volumes l'eau distillée (ml)			Volumes de l'éthylène glycol (ml)
	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{NaNO}_3$	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	
$\text{BiFeO}_3$	10ml acide nitrique dans 20ml d'eau distillé.	38.74	/	36.845	2.38
$\text{Bi}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{FeO}_3$	9ml acide nitrique dans 18 ml d'eau distillé	41.19	0.866	39.177	2.5
$\text{Bi}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{FeO}_3$	8ml acide nitrique dans 16 ml d'eau distillé.	43.97	1.85	41.82	2.7
$\text{Bi}_{0.7}\text{Na}_{0.3}\text{FeO}_3$	7ml acide nitrique dans 14 ml d'eau distillé.	47.15	2.97	44.84	2.89

### III.2.1. Synthèse des nanoparticules pures et dopées de $\text{BiFeO}_3$ par la méthode Pichini

Pour la préparation des nanoparticules pures et dopées  $\text{Bi}_{1-x}\text{Na}_x\text{FeO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ), on a procédé la méthode Pichini.

#### III.2.1.1. Synthèse des nanoparticules pures $\text{BiFeO}_3$

Dans un bécher on dissout des nitrates de bismuth  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  dans l'acide nitrique dilué avec une agitation magnétique à température ambiante. Après une agitation continue pendant 20 min, on y ajoute la solution des nitrates de fer  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  qui a été au préalable dissoute dans le solvant approprié l'eau distillée. Une fois la solution est homogène, on y introduit l'acide citrique (agent chélatant) qui a été dissout dans l'eau distillée puis on met de l'éthylène glycol (agent polymérisant) en goutte dans la solution. Enfin, le rapport molaire des ions métalliques, AC et EG dans la solution doit être maintenu à  $(\text{Bi}^{3+} + \text{Fe}^{3+})$ : AC: EG = 1: 1: 1. L'addition d'une quantité équimolaire d'éthylène glycol par rapport aux acides carboxyliques conduit à la phase  $\text{BiFeO}_3$  pure. En raison de l'existence d'un groupe OH dans l'éthylène glycol, il peut réagir avec le groupe à terminaison hydroxyle de l'acide l'acide citrique [116].

Lorsque les réactifs en solution sont complètement homogènes, le bécher est ensuite plongé dans un bain marie dont la température est maintenu  $80^\circ\text{C}$  sous agitation continue pour assurer la complexation des cations, jusqu'à ce que le solvant se soit

évaporer complètement, et en même temps le mélange deviendra visqueux durant quatre heures environ.

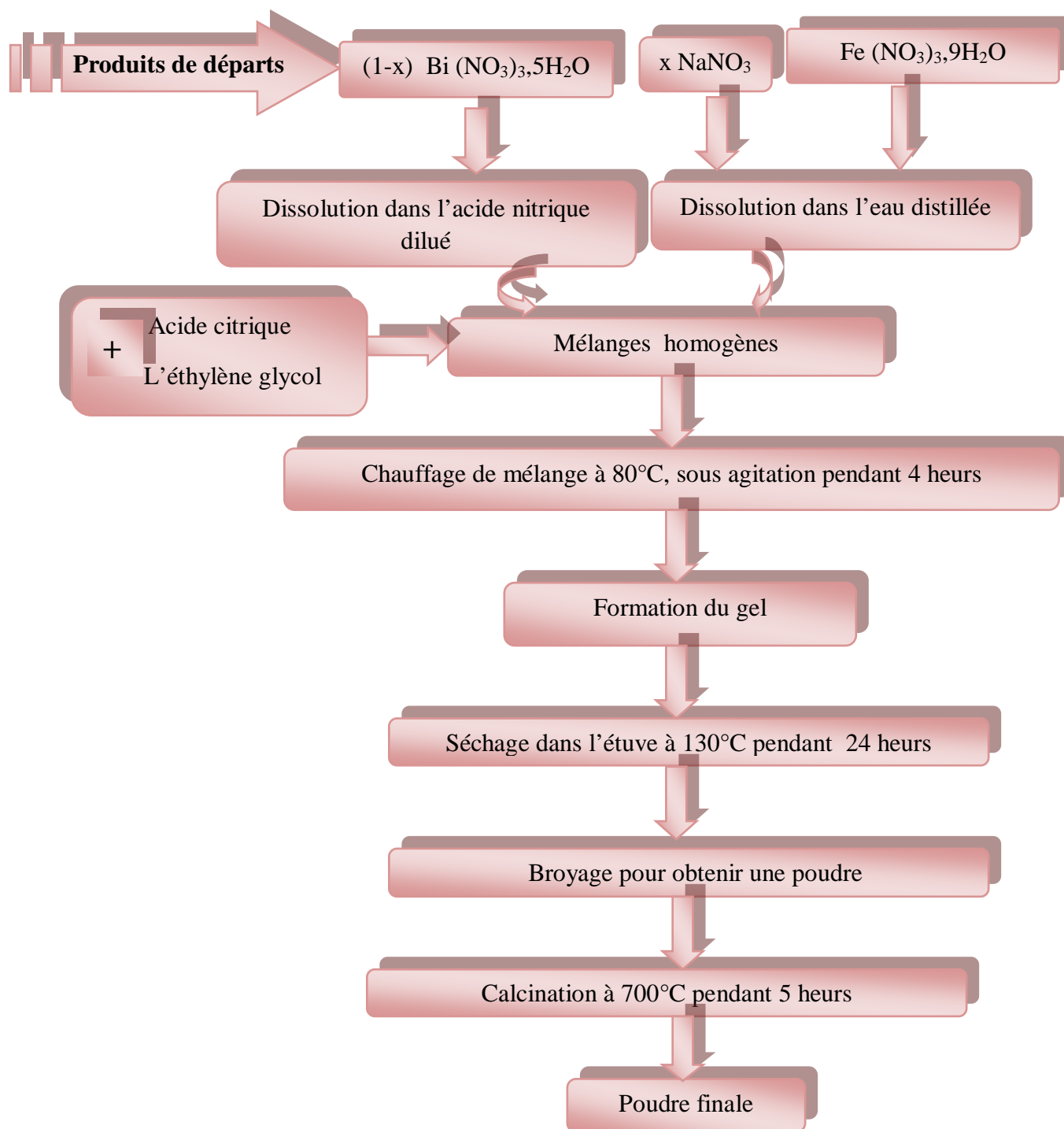
À la fin de la réaction, le gel obtenu est transféré dans une étuve réglée à  $130^\circ\text{C}$  pendant une nuit pour qu'il soit finalement transformé en un précurseur polymère sec. Une fois le précurseur complètement séché, il a été broyé soigneusement à l'aide d'un mortier jusqu'à l'obtention d'une poudre fine bien dispersée. Les poudres de précurseurs broyées ont été calcinées dans un four à moufle porté à  $700^\circ\text{C}$  pendant 5 heures avec une vitesse de chauffage de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . Le schéma de la voie de synthèse de  $\text{BiFeO}_3$  est présenté sur la figure III.1.

### III.2.1.2. Synthèse des nanoparticules $\text{Bi}_{1-x}\text{Na}_x\text{FeO}_3$ ( $0 \leq x \leq 0.3$ )

Des nanoparticules de  $\text{BiFeO}_3$  dopées en site A du sodium (Na) avec un taux de dopage différent (10%, 20%, 30%) ont été synthétisés en utilisant le même protocole de synthèse de l'échantillon  $\text{BiFeO}_3$  ou les masses appropriées de nitrates de bismuth  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , nitrates de fer  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  et celle de nitrates sodium  $\text{NaNO}_3$  ainsi que l'acide nitrique, l'acide citrique et l'éthylène glycol qui sont calculées d'une manière à avoir la valeur de  $x$  égale à 10, 20 et 30%. En outre, un programme de température similaire est utilisé pendant le processus de synthèse. Pour obtenir un échantillon de haute qualité, le rapport molaire des ions métalliques, AC et EG dans la solution doit être maintenu à (ions dopants  $\text{Bi}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$ ): AC: EG = 1: 1: 1. Pour la suite de la synthèse, on a effectué les mêmes étapes que celles réalisées dans l'élaboration de  $\text{BiFeO}_3$ .

L'ensemble du processus utilisé pour l'élaboration des poudres  $\text{Bi}_{1-x}\text{Na}_x\text{FeO}_3$  est représenté sur la figure III.1.





**Figure III.1 :** Organigramme résumant la méthode d'élaboration des poudres d'oxyde  $\text{Bi}_{1-x}\text{Na}_x\text{FeO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) par la méthode Pichini.

Avant toute présentation des résultats de caractérisation, il apparaît nécessaire de rappeler le paramètre essentiel : le facteur de tolérance. Rappelons que le facteur de tolérance  $t$  permet de prévoir si la structure pérovskite peut être effectivement obtenue. Le tableau III.4 ci-dessous regroupe les valeurs obtenues pour les différentes compositions étudiées :

**Tableau.III.4** : Récapitulatif des facteurs de tolérance pour les oxydes  $\text{Bi}_{1-x}\text{Na}_x\text{FeO}_3$

Composition	Facteur de tolérance
$\text{BiFeO}_3$	0.9613
$\text{Bi}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{FeO}_3$	0.9617
$\text{Bi}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{FeO}_3$	0.9620
$\text{Bi}_{0.7}\text{Na}_{0.3}\text{FeO}_3$	0.9624

Les valeurs du facteur de tolérance, calculées à partir des rayons ioniques de Shannon [117] indiquent que les différentes pérovskites envisagées peuvent être obtenues.

### III.3. Caractérisation par diffractométrie de rayon X (DRX)

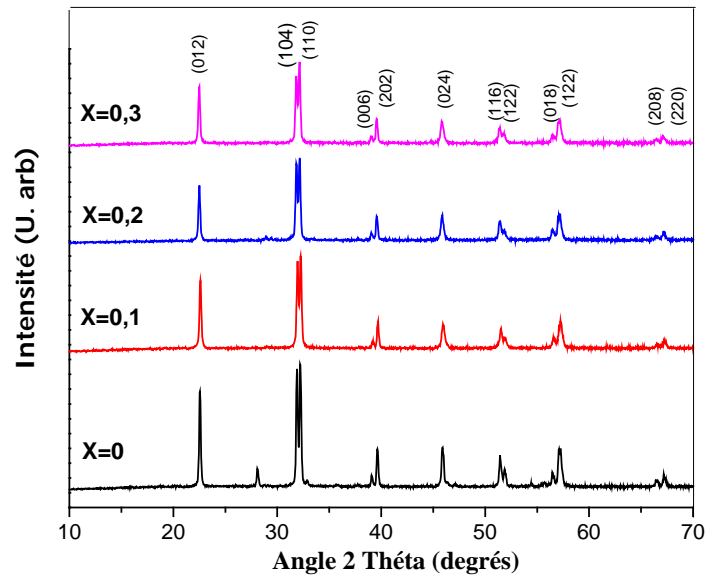
#### III.3.1. Identification de la structure

Les spectres de diffraction de rayon X ont été obtenus par une radiation de  $\text{CuK}\alpha$  ( $1.54 \text{ \AA}$ ) d'un diffractomètre de type D8 Advance- Bruker, l'analyse des spectres de diffraction a été faite à l'aide d'un logiciel X'Pert Highscore qui nous permet de calculer la taille moyenne des cristallites ainsi que les informations de structure, le balayage est dans la gamme :  $2\theta = 00-70^\circ$  d'où le pas est  $0.03^\circ/\text{min}$ .

Après calcination sous  $700 \text{ C}^\circ$  pendant 5h pour chaque échantillon de la pérovskite  $\text{Bi}_{1-x}\text{Na}_x\text{FeO}_3$  d'où ( $x= 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) on a obtenu les spectres qui sont représentés sur la (**Figure III.2**).

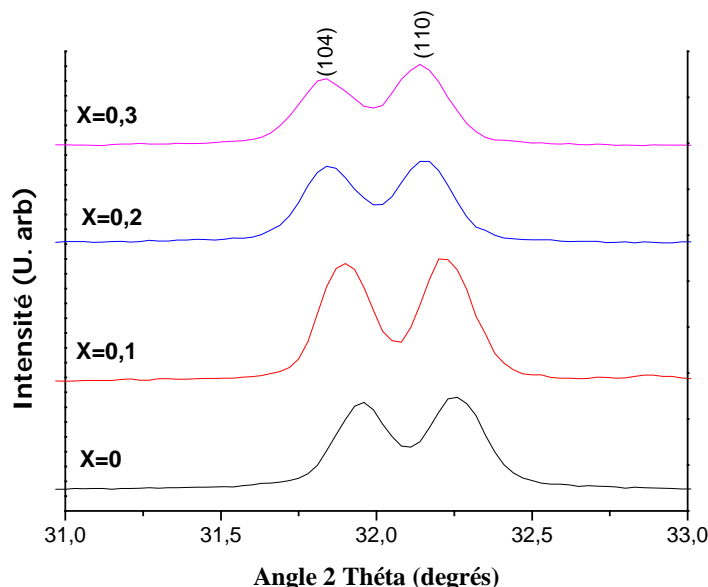
L'examen de la (**Figure III.2**) montre un caractère monophasé des ferrites de bismuth  $\text{Bi}_{1-x}\text{Na}_x\text{FeO}_3$  sur une gamme de taux de substitution  $x$  allant de 0-0.3, sans phase secondaire détectable. Les raies de la phase type perovskite obtenues sont indexées sur la base d'une maille rhomboédrique de groupe d'espace  $R3C(161)$  en excellent accord avec la fiche ASTM (carte JCPDS 01-086-1518). Cela montre

l'incorporation et la dispersion appropriées des ions  $\text{Na}^+$  dans la matrice  $\text{BiFeO}_3$  jusqu'à une concentration de dopage de 30 %.



**Figure .III.2 :** Spectres de DRX des échantillons de  $\text{Bi}_{1-x}\text{Na}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0.0-0.3$ ) calcinés à  $700^\circ\text{C}$  pendant 5h.

Autrement un zoom dans le domaine angulaire  $[31^\circ - 33 (2\theta)]$  autour des pics (104) et (110) dans le Diagramme DRX est représenté sur la figure **III.3**, montre un déplacement progressif de la position des raies vers les faibles angles de diffraction  $2\theta$  lorsque le taux de substitution  $x$  augmente par rapport aux raies de diffraction caractéristiques de la phase rhomboédrique de la perovskite  $\text{BiFeO}_3$  (carte JCPDS 01-086-1518) qui entraînent une modification de la structure de  $\text{BiFeO}_3$  pure lequel pourrait impliquer la présence d'une solution solide  $\text{Bi}_{1-x}\text{Na}_x\text{FeO}_3$



**Figure III.3 :** Diffractogrammes présentés sur une plage d'angle  $2\theta$  réduite (de  $31^\circ$  à  $33^\circ$ ).

Pour mettre en évidence l'influence du sodium sur l'état structural de  $\text{BiFeO}_3$ , nous avons calculé les paramètres de maille des composés  $\text{Bi}_{1-x}\text{Na}_x\text{FeO}_3$  à partir du programme Celref version 3.0. Les valeurs de ces paramètres sont reportées dans le **tableau.III.5**.

**Le tableau III.5:** Résultats de l'affinement CELREF pour les différentes pérovskites substituées de formule  $\text{Bi}_{1-x}\text{Na}_x\text{FeO}_3$ .

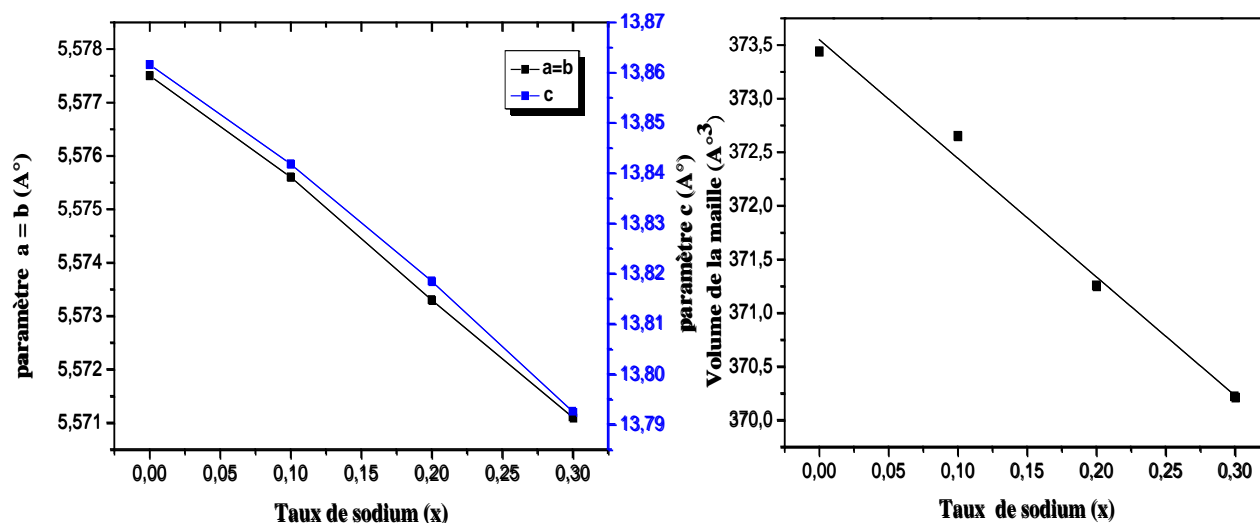
Composition	Système cristallographique	Groupe d'espace	a=b (Å)	c(Å)	Volume(Å <sup>3</sup> )
$\text{BiFeO}_3$	rhomboédrique	R3C	5.5775	13.8616	373.44
$\text{Bi}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{FeO}_3$	rhomboédrique	R3C	5.5756	13.8418	372.652
$\text{Bi}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{FeO}_3$	rhomboédrique	R3C	5.5733	13.8185	371.254
$\text{Bi}_{0.7}\text{Na}_{0.3}\text{FeO}_3$	rhomboédrique	R3C	5.5711	13.7925	370.218

Nous avons fait l'étude de la variation des paramètres de la maille élémentaire en fonction du taux de substitution  $x$  pour les compositions  $\text{Bi}_{1-x}\text{Na}_x\text{FeO}_3$  ainsi que du volume. Les variations des paramètres de maille et de volume en fonction du taux de sodium substitué sont représentées sur la (**Figure III.4**).

Les paramètres de maille déterminées en considérant les différentes raies (hkl) de l'échantillon  $\text{BiFeO}_3$  sont raisonnablement proches des valeurs rapportées dans la littérature [118, 119,120]. En revanche, des changements drastiques ont été observés

dans les paramètres structuraux après dopage par Na dans  $\text{BiFeO}_3$  (voir tableau III.5 et figure III.5). Les paramètres de réseau a et c ont été diminués par rapport à ceux du  $\text{BiFeO}_3$  non dopé, une diminution linéaire de a et c. Ceci s'explique que le réseau  $\text{BiFeO}_3$  subit une grande distorsion structurale qui pourrait être attribuée à la forte aliovalence de Na par rapport à Bi.

Par conséquent, une réduction du volume de la maille élémentaire lorsque la concentration de dopage par Na augmente. Une diminution linéaire du volume de la maille cristalline en fonction de la teneur en sodium est observée sur la figure III.5. Elle obéit à la loi de Vegard, ce qui confirme la formation de solutions solides entre ces systèmes ternaires dans toute la gamme des compositions étudiées. Par ailleurs les travaux de Hong Zhang et al [86] sur les nanoparticules  $\text{Bi}_{1-x}\text{Na}_x\text{FeO}_3$  synthétisés à une faible concentration de dopage ( $x = 0, 0.01, 0.03, 0.05$ ) par la méthode sol-gel montrent une diminution non linéaire des paramètres de réseau a et c et du volume. Cette différence étant à attribuer aux conditions de synthèse.



**Figure III.4:** Évolution des paramètres de maille et du volume en fonction des taux de substitutions en sodium pour la solution solide  $\text{Bi}_{1-x}\text{Na}_x\text{FeO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ).

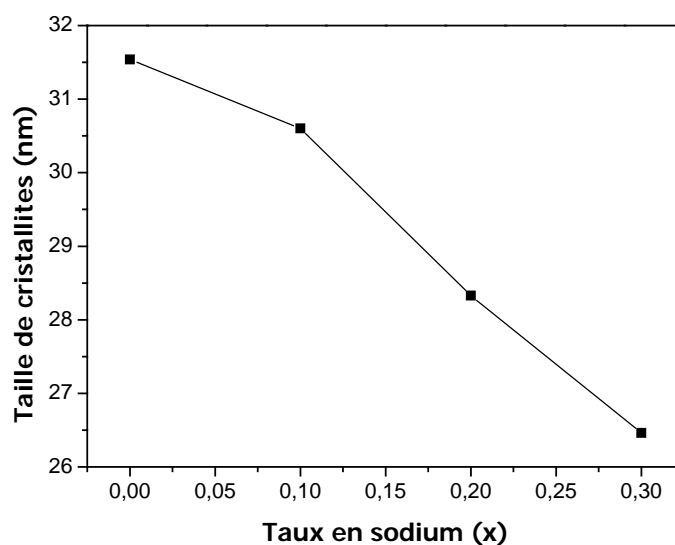
### III.3.2. Détermination de la taille des cristallites

Le tableau III.6, montre la taille moyenne des cristallites calculée en utilisant la formule de Debye-Scherrer.

**Tableau III.6 :** Tailles moyennes des cristallites des oxydes  $\text{Bi}_{1-x}\text{Na}_x\text{FeO}_3$   $0 \leq x \leq 0.3$ .

Oxydes	Taille moyenne des Cristallites D (nm)
$\text{BiFeO}_3$	31.54
$\text{Bi}_{0,9}\text{Na}_{0,1}\text{FeO}_3$	30.60
$\text{Bi}_{0,8}\text{Na}_{0,2}\text{FeO}_3$	28.33
$\text{Bi}_{0,7}\text{Na}_{0,3}\text{FeO}_3$	26.46

L'effet de la substitution de bismuth par le sodium sur la taille des cristallites obtenue à partir de modèles de diffraction des rayons X est présenté dans la Figure III.5. Les oxydes présentent une taille moyenne de cristallites dans la gamme de 31.54 à 26.46 nm. On observe que la taille des cristallites diminue avec l'augmentation de la teneur en sodium. Ceci est probablement dû à l'incorporation de  $\text{Na}^+$  dans le réseau  $\text{BiFeO}_3$ , ce qui conduit à la diminution des cristallites. Ce résultat est en accord avec les travaux antérieurs sur les systèmes  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$  [121] et  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_3$  [122].



**Figure III.5:** Évolution de la taille des cristallites en fonction du taux de sodium(x)

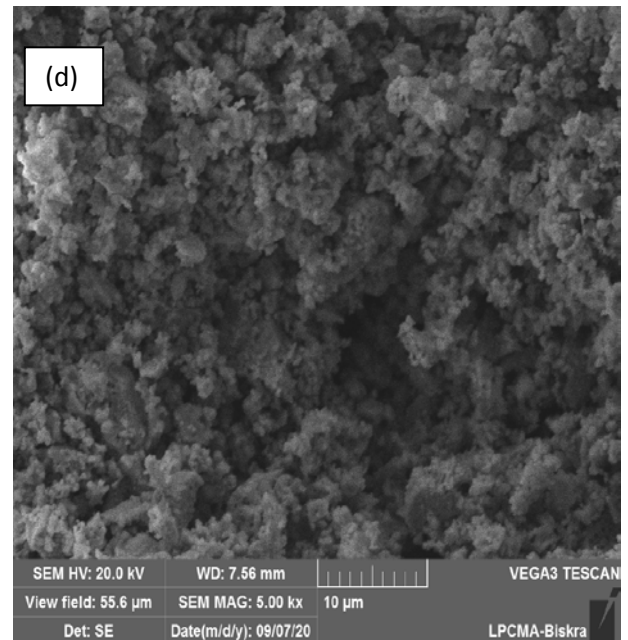
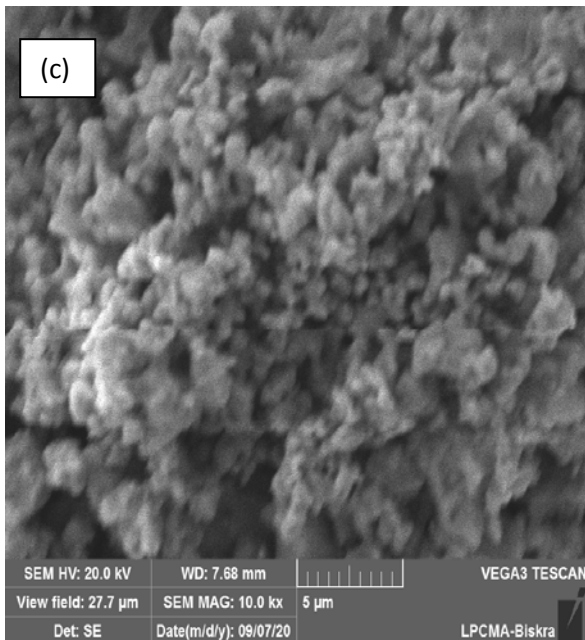
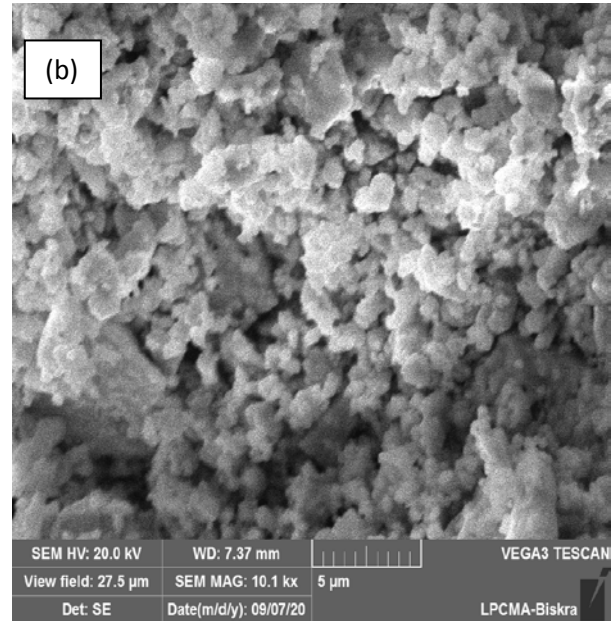
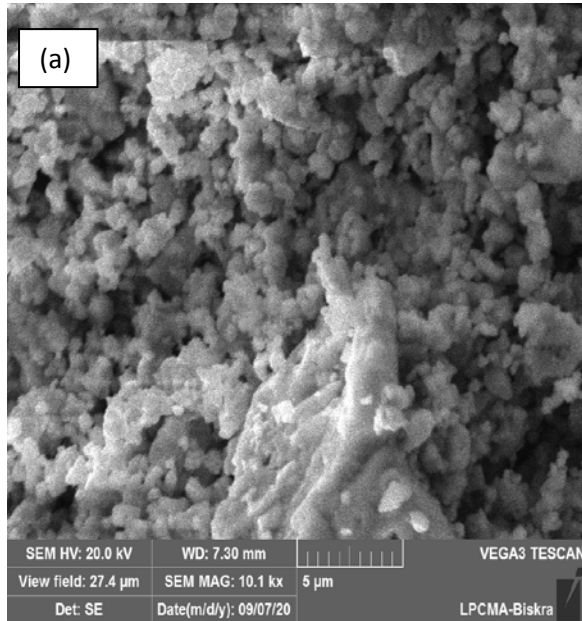
### III.4. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les micrographies MEB des composés  $\text{Bi}_{1-x}\text{Na}_x\text{FeO}_3$  sont présentées sur la figure III. 6. Les micrographies montrent clairement que les particules des échantillons sont à peu près de forme sphérique. Cependant, en raison de la plus petite taille des particules, une agglomération a été observée, c'est-à-dire que les nanoparticules sont agglomérées pour donner une apparence de grain plus gros ou il existe une forte interconnexion entre les grains [123], ce qui peut être vu sur la figure III.6 et la taille des grains n'est pas uniforme, ce qui est estimé à environ 0,21-0,42  $\mu\text{m}$ . La granulométrie moyenne pour tous les échantillons est donnée dans le tableau III.7.

Ces résultats ne sont pas similaires avec ceux obtenus par la diffraction aux rayons X, même constatation a été rapportée pour le système  $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$  [124] qui est synthétisé par la voie sol-gel.

**Tableau III.7 :** Tailles moyennes des grains des oxydes  $\text{Bi}_{1-x}\text{Na}_x\text{FeO}_3$   $0 \leq x \leq 0.3$ .

Oxydes	Taille moyenne des grains ( $\mu\text{m}$ )
$\text{BiFeO}_3$	0.42
$\text{Bi}_{0,9}\text{Na}_{0,1}\text{FeO}_3$	0.35
$\text{Bi}_{0,8}\text{Na}_{0,2}\text{FeO}_3$	0.27
$\text{Bi}_{0,7}\text{Na}_{0,3}\text{FeO}_3$	0.21



**Figure III.6 :** Micrographies MEB des poudres  $\text{Bi}_{1-x}\text{Na}_x\text{FeO}_3$ : (a)  $x = 0$ , (b)  $x = 0.1$ , (c)  $x = 0.2$ , (d)  $x = 0.3$ , calcinés à  $700^\circ\text{C}$  pendant 5h.



# *Conclusion générale*

### *Conclusion générale*

L'objectif majeur de ce travail était de synthétiser des oxydes mixtes de type perovskite de formule  $\text{Bi}_{1-x}\text{Na}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0.0-0.3$ ) par la voie sol-gel, méthode Pichini et d'étudier l'effet de La substitution dans le sous réseau A sur les caractéristiques structurales et morphologiques de la pérovskite. Les échantillons ont été caractérisés par DRX et MEB. Les différents résultats obtenus nous ont permis d'arriver aux conclusions suivantes :

- L'étude par diffraction des rayons X , nous a permis d'identifier la formation d'une phase pérovskite pure avec une structure rhomboédrique pour les solides calcinés à la température  $700^\circ\text{C}$  pendant 5h sur une gamme de taux de substitution  $x$  allant de 0-0.3 sans phase secondaire détectable et d'estimer la taille des cristallites.
- Les paramètres de maille  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et le volume montrent une variation intéressante avec la teneur en sodium, avec une diminution approximativement linéaire.
- la taille moyenne des cristallites diminue progressivement lorsque le taux de dopant de sodium augmente.
- La morphologie des oxydes est visualisée par la microscopie électronique a balayage montre que les oxydes présentent des tailles moyennes des grains variées entre  $0.21-0.42\mu\text{m}$  environ .les tailles moyennes des grains diminuent avec l'augmentation de la teneur en sodium.

# **Références Bibliographiques**

### Références bibliographiques

- [1] Benaïcha A. Synthèse et propriétés des oxydes  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ . Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider -Biskra(2018).
- [2] Djenhi R, Chouikh, F. Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes de type Ruddesden-Popper  $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_2\text{O}_7$  en vue de les utiliser comme electrocatalyseur. Mémoire de Magister, Université de Jijel (2007).
- [3] Khelifi T. Synthèse et caractérisation des nanoparticules à base de  $\text{Bi}_{1-x}\text{Al}_x\text{FeO}_3$ . Application: capteur d'humidité. Mémoire de Master, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou(2017).
- [4] Marlec, F. Nouveaux matériaux pérovskites ferroélectriques: céramiques et couches minces issues de la solution solide  $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{100-x}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$ . Thèse de doctorat, université de Rennes1 (2018).
- [5] Viswanathan, B., Suryakumar, V.S., Venugopal, B., Roshna, S., & Hariprasad, N. Perovskite Materials-An introduction. National centre for Catalysis Research Department Of Chemistry Indian Institute of Technology Madras (2019).
- [6] O. Ben Mya. Synthèse et Caractérisation de la pérovskite  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ . Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider -Biskra(2015).
- [7] Perca, C. Structure cristalline et magnétique de pérovskites  $\text{RBaMn}_2\text{O}_{6-d}$  (où  $d=0$  et  $0.5$ ). Thèse de doctorat, Université Paris Sud - Paris XI(2005).
- [8] Adaïka, K. Synthèse et caractérisation physicochimique des oxydes.  $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ . Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider –Biskra(2015).
- [9] V. M. Goldschmit, *Geochem, Vert. Elem.* pp.7, 8 (1927).
- [10] Pauling, *The nature of chemical bonds*. Cornell University Press, New- York, p. 267 (1967).
- [11] Philipp, J.B., et al. Structural and doping effects in the half-metallic double perovskite  $\text{A}_2\text{CrWO}_6$  ( $A=\text{Sr}$ ,  $\text{Ba}$ , and  $\text{Ca}$ ). *Physical Review B*. 68 (14) (2003) p. 144431

## Références bibliographiques

---

- [12] J.B. Goodenough, J.L., Crystallographic and Magnetic Properties of Perovskite and Perovskite-Related Compounds. Landolt-Bornstein Tabellen Serie III/4a, Springer-Verlag, Berlin, (1970).
- [13] M.T. Tlili, M. Bejar, E. Dhahri, M. Sajieddine, M.A. Valente, E.K. Hlil, Materials Characterization 6 2 (2011) 243.
- [14] J. Park, S. Lee and Park J-G Phys. Rev. B 62 (2000) 13848.
- [15] H M. Ibrahim, O A. Yassin, P F. de Chatel and S N. Bhatia) Solid State Commun 134 (2005) 695,
- [16] J. Deisenhofer, D. Braak, H-K A. rug von Nidda, J . Hemberger, RM .Eremina, V A. Ivanshin, AM. Balbashov, G. Jug, A .Loidl, Kimura T and Tokura Y . Phys. Rev. Lett. 95 (2005). 257202
- [17] Lioz Etgar, Hole Conductor Free Perovskite-based Solar Cells. SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology (2016).
- [18] C. Jin, X. Cao, L. Zhang, C. Zhang, and R. Yang, J. Power Sources 241(2013) 225.
- [19] W. S. Kim, G. Anoop, H. J. Lee, S. S. Lee, J. H. Kwak, H. J. Lee, and J. Y. Jo, J. Catal. 344 (2016) 578.
- [20] R. K. Nath, M. F. M. Zain, and A. A. H. Kadhum, Adv. Nat. Appl. Sci. 6 (2012) 1030
- [21] L. Ni, M. Tanabe, and H. Irie, Chem. Commun. 49 (2013) 10094.
- [22] X. Liu, J. Lv, S. Wang, X. Li, J. Lang, Y. Su, Z. Chai, and X. Wang, J. Alloys Compd. 622 (2015) 894 .
- [23] J. W. Liu, G. Chen, Z. H. Li, and Z. G. Zhang, Int. J. Hydrog. Energy 32 (2007) 2269.
- [24] Y. Sang, L. Kuai, C. Chen, Z. Fang, and B. Geng, ACS Appl. Mater. Interfaces 6(2014) 5061.
- [25] K. M. Parida, K. H. Reddy, S. Martha, D. P. Das, and N. Biswal, Int. J. Hydrog. Energy 35(2010) 12161.
- [26] Y.-N. Feng, H.-C. Wang, Y.-D. Luo, Y. Shen, and Y.-H. Lin, Ferromagnetic and Photocatalytic Behaviors Observed in Ca-Doped BiFeO<sub>3</sub> Nanofibres. Journal of Applied Physics 113(2013) 146101.
- [27] D. Q. Fei, T. Hudaya, and A. A. Adesina, Catal. Commun. 6 (2005) 253.
- [28] M. Misono, in Stud. Surf. Sci. Catal. Elsevier (2013) 97–155
- [29] J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig, and R. Ramesh, Epitaxial BiFeO<sub>3</sub> Multiferroic Thin Film Heterostructures.

## Références bibliographiques

---

- Science 299 (2003) 1719.
- [30] G. Catalan and J. F. Scott, Physics and Applications of Bismuth Ferrite. *Advanced Materials* 21(2009) 2463.
- [31] F. Zavaliche, S. Yang, T. Zhao, Y. Chu, M. Cruz, C. Eom, and R. Ramesh, Multiferroic BiFeO<sub>3</sub> films: Domain structure and polarization dynamics. *Journal Phase Transitions* 79 (2006) 991.
- [32] Royen, P. et K. Swars.. « Das System Wismutoxyd-Eisenoxyd im Bereich von 0 bis 55 Mol% Eisenoxyd ». *Angewandte Chemie* 69 (1957) (24) 779.
- [33] Michel, Christian et al. « The atomic structure of BiFeO<sub>3</sub> ». *Solid State Communications* 7 (9) 701-704.
- [34] F. Kubel and H. Schmid, Structure of a ferroelectric and ferroelastic monodomain crystal of the perovskite BiFeO<sub>3</sub>. *Acta Crystallographica Section B* (1990) 46, 698-702.
- [35] Moreau, J.-M., et al., Ferroelectric BiFeO<sub>3</sub> X-ray and neutron diffraction study. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 32 (1971) 1315-1320.
- [36] Wang, Y.P., et al., Electrical and magnetic properties of single-phased and highly resistive ferroelectromagnet BiFeO<sub>3</sub>. *Journal of Physics D: Applied Physics* 39(2006) 2019-2023.
- [37] Haumont, R., et al., Phonon anomalies and the ferroelectric phase transition in multiferroic BiFeO<sub>3</sub>. *Physical Review B* 73 (2006) 132101.
- [38] Jacobson, A. J. et B. E. F. Fender.. « A neutron diffraction study of the nuclear and magnetic structure of BiFeO<sub>3</sub> ». *Journal of Physics C: Solid State Physics* 8 (6) (1975) 844-850.
- [39] Fischer, P. Et al. « Temperature dependence of the crystal and magnetic structures of BiFeO<sub>3</sub> ». *Journal of Physics C: Solid State Physics* 13 (10) (1980), 1931-1940.
- [40] Ederer, Claude et Nicola A. Spaldin. 2005. «Weak ferromagnetism and magnetoelectric coupling in bismuth ferrite ». *Physical Review B* 71 (6) (2005), 060401, 4p.
- [41] M.M. Kumar, V.R. Palkar, K. Srinivas, S.V. Suryanarayana, “Ferroelectricity in a pure BiFeO<sub>3</sub> ceramic”, *Appl. Phys. Lett.*, 76 (2000) 2764–2766.
- [42] Z. Dai, Y. Akishige, *J. Phys. D Appl. Phys.* 43 (2010) 445403.
- [43] Y.P. Wang, L. Zhou, M.F. Zhang, X.Y. Chen, J.M. Liu, Z.G. Liu, “Room-

## Références bibliographiques

---

- temperature saturated ferroelectric polarization in BiFeO<sub>3</sub> ceramics synthesized by rapid liquid phase sintering”, *Appl. Phys. Lett.*, 84 (2004) 1731–1734.
- [44] A.K. Pradhan, K. Zhang, D. Hunter, J.B. Dadson, G.B. Loutts, P. Bhattacharya, R. Katiyar, J. Zhang, U. N. Roy, Y. Cui, A. Burger, “Magnetic and electrical properties of single-phase multiferroic BiFeO<sub>3</sub>”, *J. Appl. Phys.*, 97 (2005) 093903–093906.
- [45] S. Ghosh, S. Dasgupta, A. Sen, H.S. Maiti, *Mater. Res. Bull.* 40 (12) (2005) 2073.
- [46] A.Z. Simões, F.G. Garcia, C.S. Riccardi, *Mater. Chem. Phys.* 116 (2) (2009) 305.
- [47] B.C. Luo, C.L. Chen, Z. Xu, Q. Xie, *Phys. Lett. A* 374 (41) (2010) 4265.
- [48] Vijayanad S, Potdar H and Pattayil J *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 182507.
- [49] José O, David D, Inti Z, Humberto A, Israel B, Patricia S and Noel N *Inorg. Chem.* 52 (2013) 10306-10317.
- [50] Xuelian Y and Xiaoqiang A *Solid Stat. Comm.* 149 (2009) 711.
- [51] Farhadi S, Zaidi M and J *Mol Catal. A-Chem.* 299 (2009) 18.
- [52] J.K. Kim, S.S. Kim, W.J. Kim, Sol-gel synthesis and properties of multiferroic BiFeO<sub>3</sub>, *Mater. Lett.* 59 (2005) 4006–4009.
- [53] S. Ghosh, S. Dasgupta, A. Sen, H.S. Maiti, Low-temperature Synthesis of nanosized bismuth ferrite by soft chemical route, *J. Am. Ceram. Soc.* 88 (2005) 1349–1352.
- [54] Ting L, Yebin X and Jingyuan Z *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 3637-3641.
- [55] (a) A. Hardy, S. Gielis, H. Van Den Rul, J. D’Haen, M.K. Van Bael, J. Mullens, Effects of precursor chemistry and thermal treatment conditions on obtaining phase pure bismuth ferrite from aqueous gel precursors, *J. Euro. Ceram. Soc.* 29 (2009) 3007–3013;  
(b) Y.M. Hu, L.F. Fei, Y.L. Zhang, J.K. Yuan, H.S. Gu, Y. Wang, Synthesis of bismuth ferrite nanoparticles via a wet chemical route at low temperature, *J. Nanomater.* (2011) (ID797639).
- [56] (a) S.M. Selbach, M.A. Einarsrud, T. Tybell, T. Grande, Synthesis of BiFeO<sub>3</sub> by wet chemical methods, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 3430–3434;  
(b) X.L. Yu, Y. Wang, Y.M. Hu, C.B. Cao, H.L.W. Chan, Gas-sensing properties of perovskite BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles, *J. Am. Ceram. Soc.* 92 (2009) 3105–3107.
- [57] (a) T.J. Park, G.C. Papaefthymiou, A.J. Viescas, A.R. Moodenbaugh, S.S. Wong, Size-dependent magnetic properties of single-crystalline multiferroic BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles, *Nano Lett.* 7 (2007) 766–772.

## Références bibliographiques

---

- (b) F. Gao, X. Chen, K. Yin, S. Dong, Z. Ren, F. Yuan, T. Yu, Z. Zou, J.M. Liu, Visible-light photocatalytic properties of weak magnetic BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles, *Adv. Mater.* 19 (2007) 2889–2892.
- [58] T. Liu, Y. Xu, J. Zhao, Low-temperature synthesis of BiFeO<sub>3</sub> via PVA sol–gel route, *J. Am. Ceram. Soc.* (2010), <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03945x>.
- [59] (a) J. Wei, D. Xue, Temperature synthesis of BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles by Ethylenediaminetetraacetic Acid complexing sol–gel process, *Mater. Res. Bull.* 43 (2008) 3368–3373;
- (b) T. Xian, H. Yang, X. Shen, J.L. Jiang, Z.Q. Wei, W.J. Feng, Preparation of highquality BiFeO<sub>3</sub> nanopowders via a polyacrylamide gel route, *J. Alloys Comp.* 480 (2009) 889–894.
- [60] Elidia A, Vetter F, Ivair A, Eduardo R, Rafaelle B and Emerson G *J. Braz. Chem. Soc.* 19 (2008) 1153-57
- [61] S. Shetty, V. R. Palkar, and R. Pinto, “Size Effect Study in Magnetoelectric BiFeO<sub>3</sub> System,” *Pramana*, 58 (2002) 1027–30.
- [62] M. Popa, D. Crespo, J.M. Calderon-Moreno, S. preda, V. Fruth, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (9) (2007) 2723.
- [63] C. Chen, J. Cheng, S. Yu, L. Che, Z. Meng, “Hydrothermal synthesis of perovskite bismuth ferrite crystallites”, *J. Crystal Growth.*, 291 (2006) 135–139.
- [64] J.-T. Han, Y.-H. Huang, X.-J. Wu, C.-L. Wu, W. Wei, B. Peng, W. Huang, J.B. Goodenough, “Tunable synthesis of bismuth ferrites with various morphologies”, *Adv. Mater.*, 18 (2006) 2145–2148.
- [65] X.-Z. Chen, Z.-C. Qui, J.-P. Zhou, G. Zhu, X.-B. Bian, P. Liu, Large-scale growth and shape evolution of bismuth ferrite particles with a hydrothermal method, *Mater. Chem. Phys.* 126 (2011) 560–567.
- [66] Yang X, Xu G, Ren Z, et al. The hydrothermal synthesis and formation mechanism of singlecrystalline perovskite BiFeO<sub>3</sub> microplates with dominant (012) facets. *Cryst Eng Comm.* 16 (2014) 4176\_4182.
- [67] S. Komarneni, V.C. Menon, Q.H. Li, R. Roy, F. Ainger, Microwave-hydrothermal processing of BiFeO<sub>3</sub> and CsAl<sub>2</sub>PO<sub>6</sub>, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 1409–1412.
- [68] U.A. Joshi, J.S. Jang, P.H. Borse, J.S. Lee, Microwave synthesis of singlecrystalline perovskite BiFeO<sub>3</sub> nanocubes for photoelectrode and photocatalytic applications,



## Références bibliographiques

---

- Appl. Phys. Lett. 92 (2008) 242106.
- [69] X. Zhu, Q. Hang, Z. Xing, Y. Yang, J. Zhu, Z. Liu, N. Ming, P. Zhou, Y. Song, Z. Li, T. Yu, Z. Zou, Microwave hydrothermal synthesis, structural characterization, and visible-light photocatalytic activities of single-crystalline bismuth ferric nanocrystals, *J. Am. Ceram. Soc.* (2011) 1–6.
- [70] G. Biasotto et al. / A novel synthesis of perovskite bismuth ferrite nanoparticles *Processing and Application of Ceramics* 5(3) (2011) 171–179
- [71] C. Ponzoni et al. / Optimization of BFO microwave-hydrothermal synthesis: Influence of process parameters *Journal of Alloys and Compounds* 558 (2013) 150–159.
- [72] H. Fathi, J.P. Kelly, V.R. Vasquez, O.A. Graeve, *Langmuir* 28 (25) (2012) 9267.
- [73] O.A. Graeve, J.O. Corral, *Opt. Mater.* 29 (1) (2006) 24.
- [74] S. Chauhan, M. Arora, P.C. Sati, S. Chhoker, S.C. Katyal, M. Kumar, *Ceram. Int.* 39 (2013) 6399.
- [75] C. Yang, J.S. Jiang, F.Z. Qian, D.M. Jiang, C.M. Wang, W.G. Zhang, *J. Alloys Compd.* 507 (1) (2010) 29.
- [76] Gavriluk AGe, Struzhkin V, Lyubutin ISe, et al. Phase transition with suppression of magnetism in BiFeO<sub>3</sub> at high pressure. *J Exp Theor Phys Lett.* 82(2005)224-227.
- [77] Yang C-H, Kan D, Takeuchi I, et al. Doping BiFeO<sub>3</sub>: approaches and enhanced functionality. *Phys Chem Chem Phys.* 14 (2012)15953\_15962.
- [78] I. Sosnowska, R. Przeniosto, P. Fischer, V.A. Murashov, *J. Magn. Magn. Mater.* 160 (1996) 384.
- [79] V.R. Palkar, C.K. Darshan, S.K. Malik, *J. Appl. Phys.* 93 (7) (2003) 4337.
- [80] V.A. Khomchenko, D.A. Kiselev, E.K. Selezneva, J.M. Vieira, A.M.L. Lopes, Y.G. Pogorelov, J.P. Araujo, A.L. Kholkin, *Mater. Lett.* 62(2008)1927–1929.
- [81] A.R. Makhdoom, M.J. Akhtar, M.A. Rafiq, M.M. Hassan, *Ceram. Int.* 38(2012) 3829–3834.
- [82] A. F. Hegab et al Role of Sr doping on transport and magnetic properties of bismuth ferrite in correlation with defect formation . *J Mater Sci: Mater Electron* 28(2017) 14460–14470.
- [83] Q.-H. Jiang, C.-W. Nan, Z.-J. Shen, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 2123.
- [84] Sunil Chauhan et al. Substitution driven structural and magnetic transformation in Ca-doped BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles. *Journal Royal Society of Chemistry Advances*

## Références bibliographiques

---

- 6(2016) 43080–43090.
- [85] G. Rojas-George et al. /Modifications in the rhombohedral degree of distortion and magnetic properties of Ba-doped BiFeO<sub>3</sub> as a function of synthesis methodology Materials Chemistry and Physics xxx (2014) 1-9.
- [86] Hong Zhang et al .Novel behaviors of multiferroic properties in Na-Doped BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles. Journal .Royal Society of Chemistry Nanoscale 6 (2014)10831–10838.
- [87] Lebid, M Etude de l'influence des conditions de synthèses sur les propriétés physicochimiques du système LaFeO<sub>3</sub>.Thèse de doctorat, Université Mohamed khider –Biskra (2012).
- [88] <https://rescoll.fr/wp-content/uploads/2009/04/dossier-technique-sol-gelblog/rescoll1.pdf> .
- [89] <https://veillechimie.imist.ma/index.php/produits-technologies/technologies-procedes/304-sol-gel-un-procede-issu-de-la-chimie-douce>.
- [90] [https://elearning.univannaba.dz/pluginfile.php/41371/mod\\_resource/content/1/cours\\_Elaboration%20des%20mat%C3%A9riaux\\_Partie\\_3.pdf](https://elearning.univannaba.dz/pluginfile.php/41371/mod_resource/content/1/cours_Elaboration%20des%20mat%C3%A9riaux_Partie_3.pdf).
- [91] [https://www.memoireonline.com/11/12/6461/m\\_Methodes-de-synthese-des-nanomateriaux3.html](https://www.memoireonline.com/11/12/6461/m_Methodes-de-synthese-des-nanomateriaux3.html) .
- [92] [https://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/70548/6/06\\_chapter%201%20introduction%20to%20perovskite%20oxides%20and%20their%20properties.pdf](https://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/70548/6/06_chapter%201%20introduction%20to%20perovskite%20oxides%20and%20their%20properties.pdf).
- [93] Aouissi, M. LÉlaboration, caractérisation et étude catalytique de nouvelles phases de matériaux mixtes à base de cérium .Mémoire de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra (2014).
- [94] Benchouk, A. CEpoxydation du cyclohexne par le 2% T iO<sub>2</sub>- SiO<sub>2</sub>.Mémoire de master, Université Abou -Bakr Belkaid – Tlemcen. (2008).
- [95] Hassanine, G. Hassani, ASynthèse, caractérisation et propriétés Photo- catalytique d'un composite à base de Fer et Bismuth BiFeO<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider-Biskra(2018).
- [96] S. Menakh, « Contribution à l'étude des propriétés de films ZnO», Mémoire de magister, Université Mentouri-Constantine (2010).
- [97] M.M. Hassana and al. Influence of Cr incorporation on structural, dielectric and optical properties of ZnO nanoparticles ». Journal of Industrial and Engineering Chemistry 21 (2015) 283–291.
- [98] <https://www.fsg.ulaval.ca/recherche/lab-en-ligne/equipements/microscope->

## Références bibliographiques

---

[electronique-a-balayage-meb-ou-scanning-electron-microscope-sem/](#)

- [99] <https://mea.edu.umontpellier.fr/meb/>
- [100] J. Bielecki, P. Svedlindh, D. T. Tibebe, S. Cai, S.-G. Eriksson, L. Borjesson and C. S. Knee, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys* 86 (2012) 184422.
- [101] D. P. Dutta, B. P. Mandal, R. Naik, G. Lawes and A. K. Tyagi, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 2382–2389.
- [102] J. Zhao, X. Zhang, S. Liu, W. Zhang and Z. Liu, *J. Alloys Compd* 557(2013) 120–123.
- [103] R. Das, T. Sarkar and K. Mandal, *J. Phys. D: Appl. Phys* ( 2012) 45, 455002.
- [104] G. S. Lotey and N. K. Verma, *J. Nanopart. Res* (2012)14, 742.
- [105] C.-H. Yang, D. Kan, I. Takeuchi, V. Nagarajan and J. Seidel, *Phys. Chem. Chem. Phys* (2012)14, 15953–15962.
- [106] D. P. Dutta, O. D. Jayakumar, A. K. Tyagi, K. G. Girija, C. G. S. Pillai and G. Sharma, *Nanoscale* (2010) 2, 1149– 1154.
- [107] H. Singh and K. L. Yadav, *J. Phys.: Condens. Matter* (2011) 23, 385901.
- [108] B. Yu, M. Li, J. Liu, D. Guo, L. Pei and X. Zhao, *J. Phys. D: Appl. Phys*( 2008) 41, 065003.
- [109] M. S. Bernardo, T. Jardiel, M. Peiteado, F. J. Mompean, M. G. Hernandez, M. A. Garcia, M. Villegas and A. C. Caballero, *Chem. Mater* (2013) 25, 1533–1541.
- [110] J. Wei, R. Haumont, R. Jarrier, P. Berhtet and B. Dkhil, *Appl. Phys. Lett*( 2010)
- [111] X. Qi, J. Dho, R. Tomov, M. G. Blamire and J. L. MacManus- Driscoll, *Appl. Phys. Lett*( 2005) 86, 062903.
- [112] D. Kothari, V. R. Reddy, A. Gupta, V. Sathe, A. Banerjee, S. M. Gupta and A. M. Awasthi, *Appl. Phys. Lett* (2007) 91, 202505.
- [113] C. H. Yang, J. Seidel, S. Y. Kim, P. B. Rossen, P. Yu, M. Gajek, Y. H. Chu, L. W. Martin, M. B. Holcomb, Q. He, P. Maksymovych, N. Balke, S. V. Kalinin, A. P. Baddorf, S. R. Basu, M. L. Scullin and R. Ramesh, *Nat. Mater* (2009) 8, 485–493.
- [114] A. A. Belik, A. M. Abakumov, A. A. Tsirlin, J. Hadermann, J. Kim, G. V. Tendeloo and E. T. Muromachi, *Chem. Mater* ( 2011) 23, 4505–4514.
- [115] P. Mandal, A. Iyo, Y. Tanaka, A. Sundaresan and C. N. R. Rao, *J. Mater. Chem.*, (2010) 20, 1646–1650.
- [116] Ivanda, M.; Musić, S.; Popović, S.; Gotić, M., *Xrd, Raman and Ft-Ir Spectroscopic*

## Références bibliographiques

---

- Observations of Nanosized  $\text{TiO}_2$  Synthesized by the Sol-Gel Method Based on an Esterification Reaction. *Journal of Molecular structure* (1999) 480, 645-649.
- [117] R.D. Shannon Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides *Acta Cryst. A*32 (1976) 751-767
- [118] Wang, X., Lin, Y., Zhang, Z.C., Bian, J.Y., b. Photocatalytic activities of multiferroic bismuth ferrite nanoparticles prepared by glycol-based sol-gel process. *J. Sol. Gel Sci. Technol* 60 (2011) 1-5.
- [119] Soltani, T., Entezari, M.H., Solar-Fenton catalytic degradation of phenolic compounds by impure bismuth ferrite nanoparticles synthesized via ultrasound. *Chem. Eng. J.* 251(2014) 207-216.
- [120] Hu, Z., Chen, D., Wang, S., Zhang, N., Qin, L., Huang, Y., Facile synthesis of Sm doped  $\text{BiFeO}_3$  nanoparticles for enhanced visible light photocatalytic performance. *Mater. Sci. Eng. B* (2017) 220, 1-12.
- [121] M.M. El-Desoky, M.S.Ayoua, M.M.Mostafa, M.A.Ahmed Multiferroic properties of nanostructured barium doped bismuth ferrite *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 404 (2016) 68-73.
- [122] M. M. Shirolkar, C. Hao, X. Dong, T. Guo, L. Zhang, M. Li and H. Wang. Tunable multiferroic and bistable/complementary resistive switching properties of dilutely Li-doped  $\text{BiFeO}_3$  nanoparticles: an effect of aliovalent substitution. *Nanoscale* (2014) 6, 4735.
- [123] Bellakki M, Manivannan V. *J Sol-Gel Sci Technol* (2010)53:184-92.
- [124] Ning Zhang, Da Chen, Feng Niu, Sen Wang, Laishun Qin & Yuexiang Huang. Enhanced visible light photocatalytic activity of Gd doped  $\text{BiFeO}_3$  nanoparticles and mechanism insight. *Scientific Reports* (2016) 6,26467 DOI: 10.1038/srep26467

### Résumé :

Dans ce travail, notre contribution a porté sur la synthèse des oxydes mixtes de type perovskite de formule  $\text{Bi}_{1-x}\text{Na}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0.0-0.3$ ) par la voie sol-gel, méthode Pichini et d'étudier l'effet de La substitution dans le sous réseau A sur les caractéristiques structurales et morphologiques de la pérovskite. Les caractérisations physico-chimiques ont été examinées par diffraction des rayons X et microscope à balayage électronique. L'étude par diffraction des rayons X, nous a permis d'identifier la formation d'une phase pérovskite pure avec une structure rhomboédrique pour les nanoparticules  $\text{Bi}_{1-x}\text{Na}_x\text{FeO}_3$ , calcinés à la température  $700^\circ\text{C}$  pendant 5h sur une gamme de taux de substitution  $x$  allant de 0-0.3 sans phase secondaire détectable. La morphologie des oxydes est visualisée par la microscopie électronique à balayage montre que les oxydes présentent des tailles moyennes des grains variées entre  $0.21-0.42\mu\text{m}$  environ. Les tailles moyennes des grains diminuent avec l'augmentation de la teneur en sodium.

**Mots clés :** oxydes mixtes, perovskite, sol-gel, rhomboédrique.

### Abstract :

In this work, our contribution focused on the synthesis of mixed oxides of perovskite type of formula  $\text{Bi}_{1-x}\text{Na}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0.0-0.3$ ) by the sol-gel route, Pichini method and to study the effect of substitution in the sub-network A on the structural and morphological characteristics of perovskite. The physico-chemical characterizations were examined by X-ray diffraction and scanning electron microscope. The study by X-ray diffraction, allowed us to identify the formation of a pure perovskite phase with a rhombohedral structure for the nanoparticles.  $\text{Bi}_{1-x}\text{Na}_x\text{FeO}_3$ , calcined at a temperature of  $700^\circ\text{C}$  for 5 h over a range of substitution rates  $x$  ranging from 0-0.3 without detectable secondary phase. The morphology of the oxides is visualized by scanning electron microscopy showing that the oxides have average grain sizes varying between approximately  $0.21-0.42\mu\text{m}$ . The average grain sizes decrease with increasing sodium content.

**Keys words:** mixed oxides, perovskite, sol-gel, rhombohedral.

**ملخص :** ركزت مساهمتنا في هذا العمل على تحضير أكاسيد مختلطة من نوع البيروفسكيت للصيغة  $\text{Bi}_{1-x}\text{Na}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0.0-0.3$ ) بطريقة صول جيل (بيثيني) ودراسة تأثير الاستبدال في الشبكة الفرعية أ حول الخصائص الهيكلية والمورفولوجية للبيروفسكيت. تم فحص الخصائص الفيزيائية والكيميائية بواسطة حيود الأشعة السينية ومسح المجهر الإلكتروني. وقد مكنت هذه الدراسة بالأشعة السينية على التعرف على تشكل طور البيروفسكيت النقي ذو منشور سداسي منتظم للجسيمات النانوية  $\text{Bi}_{1-x}\text{Na}_x\text{FeO}_3$  المكلسنة عند  $700^\circ\text{C}$  مدة 5 ساعات عبر مجموعة من معدلات الاستبدال  $x$  تتراوح بين 0-0.3، دون ظهور طور ثنائي أثناء تشكل البيروفسكيت. يتم تصور شكل الأكاسيد عن طريق المسح المجهر الإلكتروني الذي يوضح أن متوسط أحجام الحبيبات يتراوح بين  $0.21-0.42$  ميكرومتر تقريباً، ويتناقص متوسط أحجام الحبيبات مع زيادة محتوى الصوديوم

**الكلمات المفتاحية :** أكاسيد مختلطة، بيروفسكيت، صول جيل، منشور سداسي منتظم