



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 :

Ben chaira Hayet

Le : 18/06/2023

Préparation, caractérisation et propriétés optique des pérovskites $\text{BiFe}_{1-x}(\text{Cr}_{x/2}\text{Al}_{x/2})\text{O}_3$

Jury :

| | | | | |
|-----|---------------|-------|----------------------------------|-------------|
| Mr | Omari Mahmoud | Pr | Université Mohamed khider Biskra | Président |
| Mme | Djoudi Lynda | M.C.B | Université Mohamed khider Biskra | Rapportrice |
| Mr | Boukraa Issam | M.C.B | Université Mohamed khider Biskra | Examineur |

Année universitaire : **2022/2023**

Remerciements

*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** maître de conférences de classe 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 **Monsieur Omari Mahmoud** et **Monsieur Boukraa Aissam** pour avoir accepté d'évaluer et de juger ce modeste travail et de l'enrichir par leurs propositions.*

Un grand merci à tous les enseignants et les ingénieurs de laboratoire de Département des Sciences de la Matière filière 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



Dédicace

*Je dédie ce modeste travail à celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite,
à ma mère*

*« **Rachida Bahaz** »*

A mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie e et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, que dieu te préserver et t'accorder santé, longue vie à toi mon père

*« **Omar Ben Chaira** »*

*A Mes sœurs : **Fatiha, Souad, Siham, Zohra***

*A Mes frères : **Mohammed Lamine, Younes, Hicham***

Un avenir plein de joie, de réussite et de bonheur

*A Tous mes proche amie : **Samah, Serine, Roumaissa***

A tous ceux que j'aime

*A toute la promo de 2éme année master chimie des matériaux
2023.*



Liste des figures

Chapitre I

| <u><i>N°</i></u> | <u><i>Figure</i></u> | <u><i>page</i></u> |
|------------------|--|--------------------|
| I.1 | La structure cristalline des pyrochlores..... | 5 |
| I.2 | Structure cristalline de type spinelle..... | 6 |
| I.3 | Structure pérovskite ABO_3 | 6 |
| I.4 | Le minéral pérovskite $CaTiO_3$ | 7 |
| I.5 | Les éléments chimiques qui peuvent occuper les sites A et..... B de la structure pérovskite ABX_3 . | 7 |
| I.6 | Représentations de la structure pérovskite..... | 9 |
| I.7 | Cristallographie de substitution multiple des ions dans..... la pérovskite | 10 |
| I.8 | (a) pérovskites cubique, (b) pérovskite tétragonale orientation..... [001] | 12 |
| I.9 | la structure rhomboédrique..... | 13 |
| I.10 | Pnma, structure orthorhombique..... | 14 |
| I.11 | Les changements cristallographiques de l'oxyde $BaTiO_3$ | 15 |
| I.12 | Structure des bandes d'énergie dans un isolant, un..... semi-conducteur et un conducteur | 16 |
| I.13 | Les applications des pérovskites..... | 18 |
| I.14 | $BiFeO_3$ dans la structure pérovskite..... | 19 |
| I.15 | Représentation schématique de la structure..... cristalline rhomboédrique $BiFeO_3$ | 20 |

Chapitre II

| | | |
|------|---|----|
| II.1 | Etapes suivies durant le procédé sol-gel..... | 32 |
| II.2 | Schéma représente Les deux voies de synthèse dans le procédé.... sol-gel | 33 |
| II.3 | Mécanisme d'hydrolyse des alcoxydes métalliques $M(OR)_n$ | 35 |
| II.4 | Schéma de principe d'un spectromètre FT-IR..... | 38 |
| II.5 | Schéma du principe de la spectroscopie UV-Vis..... | 39 |
| II.6 | Absorption optique bande à bande entre la bande de valence..... | 40 |

| | | |
|------|---|----|
| | occupée et la bande de conduction inoccupée | |
| II.7 | Structure de bande d'un semi-conducteur à gap: a) direct,..... b) indirect | 41 |
| II.8 | Représentation de la méthode de détermination de l'énergie..... de gap | 42 |

Chapitre III

| | | |
|-------|--|----|
| III.1 | Les étapes de préparation des précurseurs..... | 49 |
| III.2 | Les étapes de la synthèse de $\text{BiFe}_{0.9}(\text{Cr}_{0.05}\text{Al}_{0.05})\text{O}_3$ par..... la méthode citrate | 50 |
| III.3 | Organigramme résumant la méthode d'élaboration..... des poudres d'oxyde $\text{BiFe}_{1-x}(\text{Cr}_{x/2}\text{Al}_{x/2})\text{O}_3$, par la méthode citrate. | 51 |
| III.4 | Spectres IRTF pour les compositions BiFeO_3 ,..... $\text{BiFe}_{0.8}(\text{Cr}_{0.1}\text{Al}_{0.1})\text{O}_3$, $\text{BiFe}_{0.7}(\text{Cr}_{0.15}\text{Al}_{0.15})\text{O}_3$ et $\text{BiFe}_{0.6}(\text{Cr}_{0.2}\text{Al}_{0.2})\text{O}_3$. | 53 |
| III.5 | Spectres IRTF de l'oxyde $\text{BiFe}_{1-x}(\text{Cr}_{x/2}\text{Al}_{x/2})\text{O}_3$ ($x=0,0.2,0.3,0.4$)... | 54 |
| III.6 | Spectres d'absorptions UV-Visible pour les compositions..... BiFeO_3 , $\text{BiFe}_{0.8}(\text{Cr}_{0.1}\text{Al}_{0.1})\text{O}_3$, $\text{BiFe}_{0.7}(\text{Cr}_{0.15}\text{Al}_{0.15})\text{O}_3$ et $\text{BiFe}_{0.6}(\text{Cr}_{0.2}\text{Al}_{0.2})\text{O}_3$. | 55 |
| III.7 | Spectres d'absorptions UV-Visible de l'oxyde $\text{BiFe}_{1-x}(\text{Cr}_{x/2}\text{Al}_{x/2})\text{O}_3$ ($x=0,0.2, 0.3, 0.4$). | 56 |
| III.8 | Courbe $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ pour les composition BiFeO_3 ,..... $\text{BiFe}_{0.8}(\text{Cr}_{0.1}\text{Al}_{0.1})\text{O}_3$, $\text{BiFe}_{0.7}(\text{Cr}_{0.15}\text{Al}_{0.15})\text{O}_3$ et $\text{BiFe}_{0.6}(\text{Cr}_{0.2}\text{Al}_{0.2})\text{O}_3$. | 58 |
| III.9 | La variation de l'énergie de gap E_g en fonction de..... la teneur du dopage x dans $\text{BiFe}_{1-x}(\text{Cr}_{x/2}\text{Al}_{x/2})\text{O}_3$. | 59 |

Liste des tableaux

Chapitre I

| <u>N°</u> | <u>Tableaux</u> | <u>page</u> |
|-----------|--|-------------|
| I.1 | Evolution des structures cristallines en fonction de t..... | 11 |
| I.2 | Propriétés, Application de quelques oxydes de type pérovskite..... | 17 |

Chapitre III

| | | |
|-------|---|----|
| III.1 | Caractéristiques des produits de départs..... | 46 |
| III.2 | Quantités des produits de départs pour élaborer 7 g d'oxyde..... | 47 |
| III.3 | Volumes de l'eau distillée et l'acide nitrique pour dissoudre..... les sels précurseurs de nitrates et l'acide citrique (AC) ajoutée pour la synthèse de 7 g d'oxyde. | 48 |

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

Table des matières

Introduction générale

1

Chapitre I

Étude bibliographique

| | | |
|----------|--|----|
| I.1. | Généralités sur les oxydes mixtes..... | 5 |
| I.2. | Généralités sur la structure pérovskite..... | 6 |
| I.2.1. | Description générale de la structure pérovskite..... | 6 |
| I.2.2. | Structure pérovskite idéale..... | 8 |
| I.2.3. | La valence des cations A et B..... | 9 |
| I.2.4. | Conditions de stabilité de la structure pérovskite..... | 10 |
| I.2.4.1. | Facteur de tolérance t..... | 10 |
| I.2.4.2. | L'ionicité des liaisons anions-cations..... | 12 |
| I.3. | Types de Pérovskite..... | 12 |
| I.3.1. | Pérovskite tétragonale..... | 12 |
| I.3.2. | Pérovskite Rhomboédrique..... | 13 |
| I.3.3. | Pérovskite Orthorhombique..... | 13 |
| I.3.4. | Pérovskite monoclinique et triclinique..... | 14 |
| I.3.5. | Polymorphisme..... | 14 |
| I.4. | Propriétés des oxydes pérovskites et leurs applications..... | 15 |
| I.4.1. | Propriétés électriques..... | 15 |
| I.4.2. | Propriétés catalytiques..... | 16 |
| I.4.3. | Propriétés photocatalytique..... | 17 |
| I.5. | Composé ferrite de bismuth BiFeO_3 | 18 |
| I.5.1. | Structure du BiFeO_3 (BFO)..... | 19 |
| I.5.2. | Propriétés de BiFeO_3 | 20 |
| I.5.2.1. | Propriétés optiques..... | 20 |
| I.5.2.2. | Propriétés multiferroïque..... | 20 |
| I.5.2.3. | Propriétés électriques..... | 21 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| I.5.3. | Applications de la ferrite de bismuth (BFO)..... | 21 |
| I.5.3.1. | Stockage de données..... | 21 |
| I.5.3.2. | Appareils optoélectroniques..... | 21 |
| I.5.3.3 | Les applications photocatalytiques de BFO..... | 21 |
| I.5.4. | Travaux antérieurs sur la synthèse des nanomatériaux BiFeO ₃ pures et dopés. | 22 |
| | Référence bibliographique..... | 24 |

Chapitre II

Méthode de synthèse et techniques de caractérisation

| | | |
|-------------|---|-----------|
| II.1. | La méthode sol-gel..... | 30 |
| II.1.1. | Historique..... | 30 |
| II.1.2. | Définition..... | 31 |
| II.1.3. | Principe..... | 31 |
| II.1.4. | Les voies de procédé sol-gel..... | 32 |
| II.1.5. | Les étapes importantes dans le procédé sol-gel..... | 33 |
| II.1.6. | Etape physico-chimique..... | 34 |
| II.1.7. | Les paramètres influençant la synthèse sol-gel..... | 36 |
| II.1.8. | Avantages et inconvénients du procédé sol-gel..... | 36 |
| II.2. | Les méthodes de caractérisations..... | 37 |
| II.2.1. | Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)..... | 37 |
| II.2.1.1. | Principe..... | 37 |
| II.2.1.2. | Appareillage..... | 38 |
| II.2.2. | Spectroscopie d'absorption UV-Visible..... | 38 |
| II.2.2.1. | Domaine spectral..... | 39 |
| II.2.2.2. | Principe..... | 39 |
| II.2.2.3. | Absorption optique UV-visible..... | 40 |
| II.2.2.3.1. | Principe..... | 40 |
| II.2.2.3.2. | Mesure du gap optique..... | 40 |
| | Références bibliographiques | 43 |

Chapitre III

Étude des composés $\text{BiFe}_{1-x}(\text{Cr}_{x/2}\text{Al}_{x/2})\text{O}_3$

| | | |
|----------|--|-----------|
| III.1. | Introduction..... | 45 |
| III.2. | Protocole de synthèse..... | 45 |
| III.2.1. | Synthèse des poudres du BiFeO_3 non dopé et dopé..... | 48 |
| III.3. | Caractérisation par Spectres infrarouges à transformée de..... Fourier (FTIR) | 52 |
| III.4. | Caractérisation par spectromètre ultraviolet –visible..... | 54 |
| III.4.1. | Analyse des spectres UV-Visible | 54 |
| III.4.2. | Estimation de l'énergie de gap (E_g)..... | 57 |
| | Références bibliographiques..... | 60 |
| | Conclusion générale..... | 61 |
| | Résumé | 63 |
| | Abstract..... | 63 |

Introduction générale

Introduction générale

L'énergie solaire, en tant qu'une source d'énergie renouvelable, a remplacé progressivement certains combustibles fossiles traditionnels ou sources d'énergie polluantes grâce à l'abondance de ses ressources, sa disponibilité généralisée et sa nature respectueuse de l'environnement [1].

À l'heure actuelle, les chercheurs mènent de nombreuses études pour trouver des matériaux capables de convertir le rayonnement solaire en énergie électrique. Ce processus implique le développement de divers types de cellules solaires, y compris celles basées sur le silicium, les composés semi-conducteurs et les technologies émergentes [2].

Les cellules solaires à base de la pérovskite ont attiré une attention particulière pour leurs propriétés, concernant l'efficacité élevée de la conversion énergétique en raison d'une absorption élevée de la lumière, d'une mobilité élevée des porteurs et d'un faible coût de production. Cependant, ces cellules présentent également plusieurs problèmes, tels que leur instabilité et leur toxicité, qui sont encore à l'étude [3].

Actuellement, les efforts de recherche se concentrent sur le développement de matériaux à faible toxicité et à haute stabilité, notamment des matériaux photoferroélectriques, tels que la ferrite de bismuth (BiFeO_3).

Pour améliorer les propriétés du BiFeO_3 , différentes techniques ont été développées. Celles-ci incluent la modulation de la bande interdite en contrôlant la taille des particules [5] ; optimiser les performances grâce au recuit dans différentes atmosphères pour diminuer la densité de courant de fuite [6] ; et le dopage [7] avec des éléments tels que Cr [8], Mn [9], Gd [10], Nd [11], terres rares [12] et autres [13]. Ces techniques peuvent également améliorer la conduction multiferroïque [14]. Cependant, aucun processus unique ne peut encore garantir le meilleur résultat [15–17].

L'une des méthodes les plus couramment utilisées pour la synthèse de BiFeO_3 est la méthode sol-gel [18-20], qui permet d'obtenir des phases pures et de contrôler la taille des particules, ainsi que d'abaisser son coût.

Introduction générale

Le présent travail s'inscrit dans l'objectif d'élaborer des poudres d'oxydes BiFeO_3 pure et dopé dans le site B par deux éléments le chrome et l'aluminium avec différentes teneurs via la méthode sol-gel et d'étudier l'influence du dopage sur les propriétés structurales et optiques.

Ce mémoire est subdivisé en trois chapitres:

- Le premier chapitre comportera une étude bibliographique répertoriant des généralités sur les structures des pérovskites de type ABO_3 et sur leurs propriétés associées. Il présentera l'état de l'art sur le composé ferrite de bismuth BiFeO_3
- Le deuxième chapitre détaillera la méthode expérimentale de préparation des oxydes type pérovskites par voie humide qui comporte la technique sol-gel et les différentes techniques physico-chimiques utilisées dans la caractérisation des poudres élaborées à savoir l'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la spectroscopie UV-visible.
- ♦ Le troisième chapitre exposera le procédé de synthèse des oxydes élaborés par la voie sol-gel, ainsi que la caractérisation des échantillons par la spectroscopie infrarouge et spectroscopie UV-visible. Les résultats ont été bien évidemment discutés dans ce chapitre.

Une conclusion générale résume l'essentiel de notre travail.

Références bibliographiques

- [1] T. Kåberger, *Global Energy Interconnection*,1, (2018) 48-52.
- [2] T. Ibn-Mohammed, S.C.L. Koh, I.M. Reaney, A. Acquaye, G. Schileo, K.B. Mustapha, R. Greenough, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 80,(2017) 1321-1344.
- [3] Li, P. F., Y. Y. Tang, W.Q. Liao, Ye, H. Y., Y. Zhang, Fu, D. W., R.G. Xiong, *NPG Asia Materials*, 9,(2017) 342-342.
- [4] F. Zheng, Y. Xin, W. Huang, J. Zhang, X. Wang, M. Shen, J. Hao, *Journal of Materials Chemistry A*, 2, (2014) 1363-1368.
- [5] P.S. Mocherla, C. Karthik, R. N. A. R. Ubig, M. S. Ramachandra Rao, C. Sudakar, *Applied Physics Letters*, 103, (2013) 22910.
- [6] J. Li, N. Sha, Z. Zhao, *Applied Surface Science*, 454, (2018) 233-238.
- [7] E. Djatoubai, M. S. Khan, S. ul Haq, P. Guo, S. Shen, *Applied Catalysis A: General*, 643, (2022) 118737.
- [8] H. Renuka, P. Joshna, B. H. Venkataraman, K. Ramaswamy, S. Kundu, *Solar Energy*, 207, (2020) 767-776.
- [9] T. L. Yan, B. Chen, G. Liu, R. P. Niu, J. Shang, S. Gao, R. W. Li, *Chinese Physics B*, 26, (2017) 67702.
- [10] A. K. Vishwakarma, P. Tripathi, A. Srivastava, A. S. K. Sinha, O. N. Srivastava, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, (2017) 22677-22686.
- [11] J. Zhang, P. Ma, T. Shi, X. Shao, *Thin Solid Films*, 698, (2020)137852.
- [12] Y. Yao, W. Liu, Y. Chan, C. Leung, C. Mak, B. Ploss, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 8, (2011) 1246-1253.
- [13] J. Silva, A. Reyes, H. Esparza, H. Camacho, L. Fuentes, *Integrated Ferroelectrics*, 126, (2011) 47-59.
- [14] C. H. Yang, J. Seidel, S.Y. Kim, P. B. Rossen, P. Yu, M. Gajek, R. Ramesh, *Nature materials*, 8, (2009) 485-493.
- [15] D. Feng, B. Huang, L. Li, X. Li, Y. Gu, W. Hu, Z. Zhang, *Journal of Materials Science & Technology*, 106, (2022) 49-55.
- [16] T. Yang, J. Wei, Z. Sun, Y. Li, Z. Liu, Y. Xu, Z. Cheng, *Applied Surface Science*, 575, (2022) 151713.
- [17] C. Tablero, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 171, (2017) 161-165.
- [18] J. K. Kim, S. S Kim, W. J. Kim, *Materials Letters*, 59, (2005) 4006-4009.

[19] S. A. Khakhomov, V. E Gaishun, D. L. Kovalenko, A. V. Semchenko, V. V. Sidsky, W. Strek, D. V. Karpinsky, In Recent Advances in Technology Research and Education: Proceedings of the 17th International Conference on Global Research and Education Inter-Academia–2018, Springer International Publishing, 17,(2019) 43-48.

[20] Y. Wang, Q. H. Jiang, H. C. He, C. W. Nan, Applied Physics Letters, 88, (2006) 142503.

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 (appelés aussi oxydes métalliques ou matériaux inorganiques) sont des substances d'une grande importance pratique, ils constituent de nombreux minerais, ils interviennent dans de nombreuses réactions, et un certain nombre d'entre eux sont produits par l'industrie pour pouvoir utiliser certaines de leurs propriétés (oxydes réfractaires, pigments, propriétés catalytiques, acides, basiques,...etc.).

Les oxydes métalliques sont des phases solides homogènes comportant plusieurs types de cations métalliques d'états d'oxydation différents. Les cations se combinent avec les ions oxydes O^{2-} pour donner des structures cristallographiques bien définies. Les méthodes de préparation, la nature chimique des cations ainsi que la composition chimique de ces oxydes sont d'une importance fondamentale.

Ces cations entraînent la variation des propriétés physiques telles que la structure cristallographique, la conductivité électrique et la surface spécifique, induisant ainsi des modifications importantes du comportement électrochimique de ces matériaux [1].

Les oxydes mixtes sont classés en trois familles :

- ✓ **Les pyrochlores** : de formule $A_2B_2O_7$ où A est un cation du degré d'oxydation +3 et B au degré d'oxydation +4, par exemple : $Bi_2Ru_2O_7$, $La_2Zr_2O_7$. Il s'agit, le plus souvent, de composés à base de terres rares et de cations tétravalents.

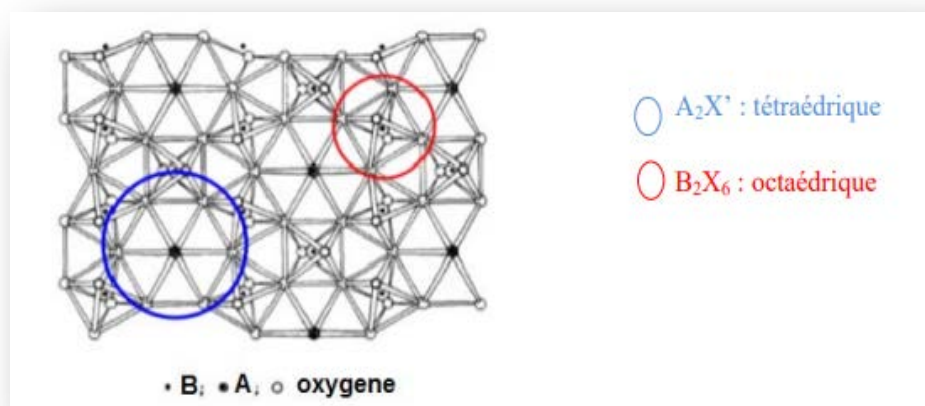


Figure I.1: La structure cristalline des pyrochlores [2].

- ✓ **Les spinelles:** Les spinelles de formule générale AB_2O_4 où A désigne un cation divalent et B un cation trivalent, tirent leur nom du minéral ($CoAl_2O_4$). Il existe à ce jour une centaine de composés synthétiques ayant une structure spinelle AB_2X_4 [3].

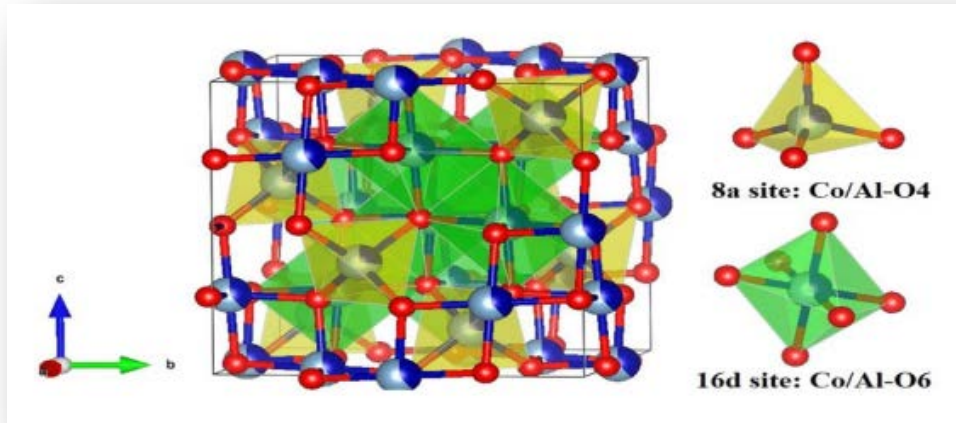


Figure I.2 : Structure cristalline de type spinelle [4].

- ✓ **Les pérovskites :** des oxydes de formule ABO_3 où A est un gros cation et B est un petit cation d'un métal de transition ex : $CaTiO_3$, $SrTiO_3$ [5].

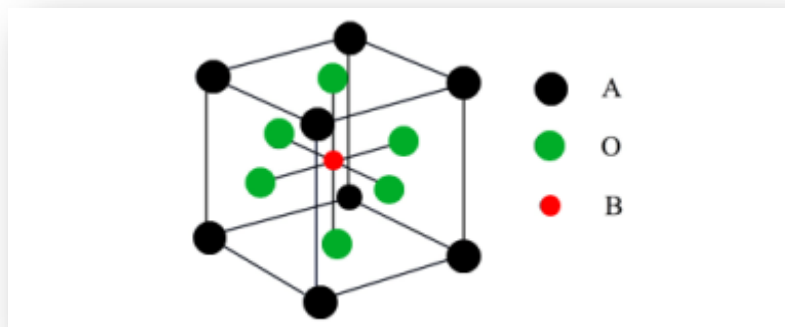


Figure I.3 : Structure pérovskite ABO_3 [6].

I.2. Généralités sur la structure pérovskite

I.2.1. Description générale de la structure pérovskite

Le minéral pérovskite a été découvert par le géologue Gustav Rose en 1830 à partir des échantillons obtenus dans les montagnes de l'Oural. Il a pris son nom du minéralogiste russe, le comte Lev Aleksevich Von Perovski [7]. Le premier minéral, correspondant à la structure spécifique des pérovskites, est l'oxyde mixte de titane et de calcium de formule $CaTiO_3$ avec une structure cubique simple, par Goldschmidt (1926) de l'Université d'Oslo (Norvège) [8, 5, 7].

I.2.2. Structure pérovskite idéale

La structure pérovskite idéale est une structure cubique [12]. On désigne sous la dénomination pérovskite oxyde un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique ABO_3 [5].

- ✓ A, un cation de grand rayon ionique (ex : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K,) avec douze anions d'oxygène comme proches voisins (coordination égal à 12).
- ✓ B, un cation de rayon ionique plus faible (ex : Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta, ...), de valence plus grande entourée par six anions d'oxygène comme proches voisins (coordination égale à 6).
- ✓ est l'ion d'oxygène, possédant dans cette structure six proches voisins (4 cations du type A et 2 du type B) [13].

La structure pérovskite idéale présente une maille cubique simple dans le groupe de symétrie $m\bar{3}m$ où:

- ✓ Les atomes A occupent les sommets des cubes.
- ✓ Les atomes B occupent les centres des cubes.
- ✓ Les atomes d'oxygène O occupent les faces des cubes [14].

La pérovskite de la forme ABO_3 de nature cubique selon l'origine de la maille et les positions de Wyckoff correspondantes, mais les chercheurs ont trouvé que cette structure cubique n'est pas adoptée par tous les composés ABO_3 car on peut retrouver aussi d'autres structures cristallines (par exemple $LiNbO_3$, $YMnO_3$ ou $BaThO_3$) comme la structure hexagonale ou orthorhombique. La représentation structurale de la pérovskite peut-être effectuée en plaçant l'origine sur un des deux cations A ou B qui correspond principalement à la représentation de Miller et Love. L'atome A se trouve au milieu de huit octaèdres d'oxygènes, que l'on appelle cavité cuboctaédrique, avec douze oxygènes comme premiers voisins, et l'atome B a comme premiers voisins six oxygènes qui forment un octaèdre autour de lui, que l'on appelle cavité octaédrique BO_6 . Lorsque le centre des charges positives coïncide, statistiquement, avec le centre des charges négatives, c'est-à-dire avec le centre de l'octaèdre, le matériau est piézoélectrique (PE) [15].

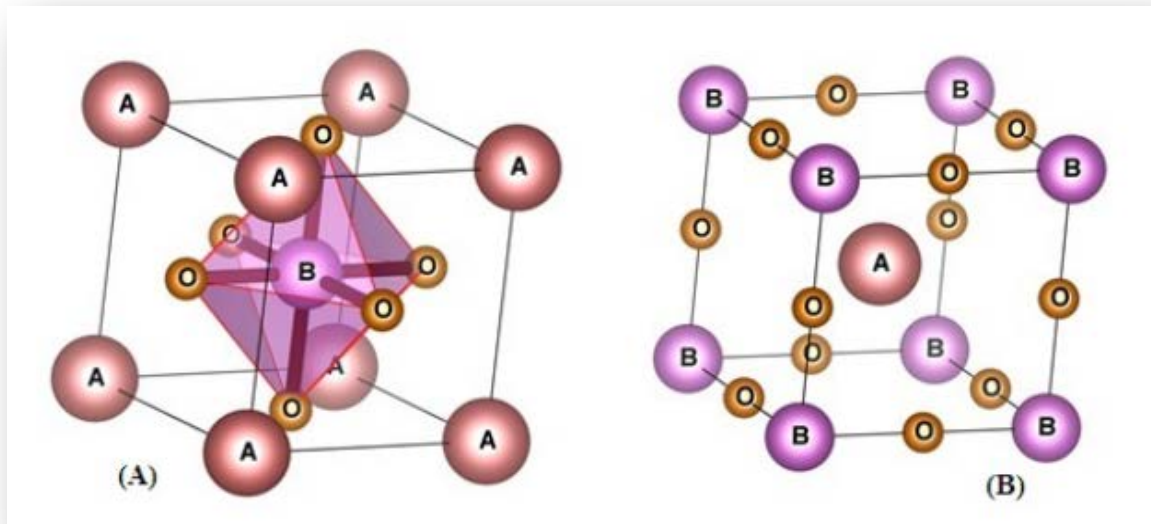


Figure I.6 : représentations de la structure pérovskite [15].

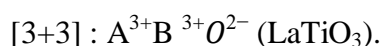
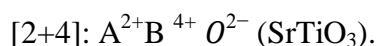
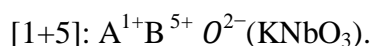
Ils existent deux types de pérovskite grâce à la fonction de positionnement en sites A et B qu'ils sont :

1. Les structures pérovskites simples : Ce sont les structures ABO_3 dont les sites A et B sont occupés respectivement par un seul type de cation ($BaTiO_3$, $KNbO_3$, $NaTaO_3$, $CaTiO_3$, $PbTiO_3$, $BaMnO_3$, $KNbO_3$).

2. Les structures pérovskites complexes : Ce sont les structures dont l'un des sites A ou B est occupé par différents types de cations ($PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$, $PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$, $Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$, $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$, $PbMg_{0.33}Nb_{0.67}O_3$, $PbCo_{0.25}Mn_{0.75}O_3$...) [7].

I.2.3. La valence des cations A et B

L'électro-neutralité de la structure est un facteur fondamental à prendre en considération, c.à.d. que la somme de valence des cations A et B (+6 trous) doit compenser la charge des anions O^{2-} (-6 électrons). L'état de valence des cations A et B pourra différer d'une pérovskite à l'autre et donne lieu, par exemple, aux configurations suivantes :



La présence d'un faible déséquilibre de charge peut être compensée soit par changement de valence de cations soit par des lacunes d'oxygène. En revanche, le réseau pérovskite est un ensemble très compact qui ne permet pas la formation des compositions interstitiel. En revanche, de nombreuses substitutions sont possibles sur les sites A ou B :

$A_{1-x} A_xBO_3$, $AB_{1-x} B_xO_3$ [16]. Dans la figure I.7 on donne, comme exemple, des substitutions multiples des ions de la pérovskite $BaTiO_3$.

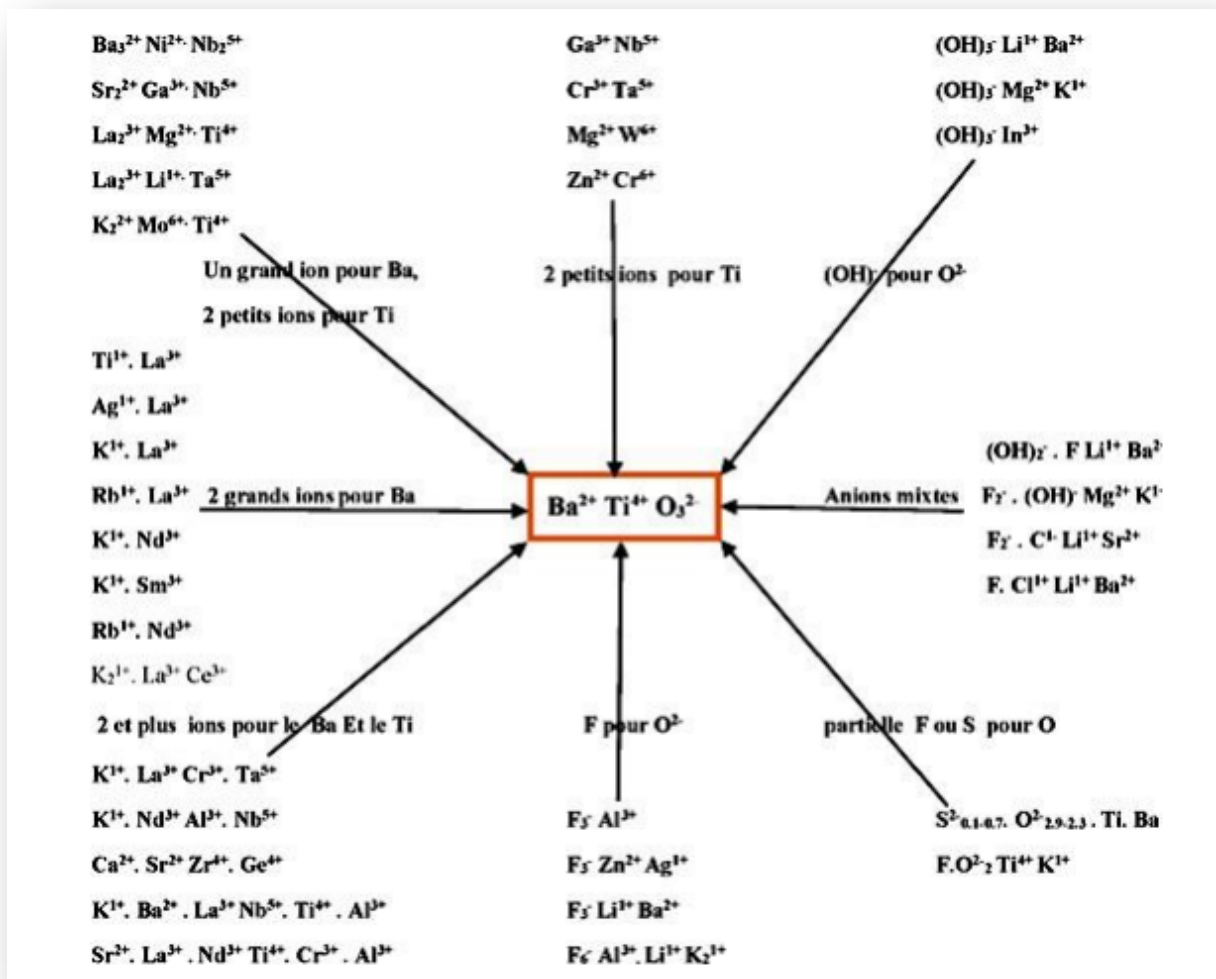


Figure I.7 : Cristalochimie de substitution multiple des ions dans la pérovskite [17].

I.2.4. Conditions de stabilité de la structure pérovskite

Dans le cas de la structure idéale, ou structure prototype, tous les ions sont tangents entre eux. Les octaèdres BO_6 sont donc parfaitement réguliers et forment un réseau tridimensionnel cubique sans déformation. Cependant, le degré de symétrie de la structure pérovskite peut être abaissé en fonction des ions constitutifs. Dans cette étude, l'anion utilisé sera toujours O^{2-} et ce sont donc les cations A et B qui vont avoir un impact sur la symétrie de la structure. Ainsi, la stabilité de la pérovskite dépend de deux facteurs : [18]

I.2.4.1. Facteur de tolérance t

Gold Schmidt en 1926 [19]. a défini un critère dimensionnel, appelé facteur de tolérance qui tient compte de la taille des ions pour caractériser les différentes structures dérivées de la structure pérovskite:

La symétrie cubique de la structure pérovskite idéale peut être abaissée selon la nature chimique des cations A et B. La stabilité de ce type de structure est gouvernée par l'inégalité : $0,75 \leq t \leq 1$ où le facteur de tolérance de Goldschmidt t est défini par :

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} * (r_B + r_O)}$$

Pour le facteur de tolérance t en utilisant les rayons ioniques donnés par Shannon et coll. Où r_A , r_B et r_O sont respectivement les rayons ioniques des cations A, B et de l'oxygène, $d(A-O)$ et $d(B-O)$ les distances cation -oxygène D'après ce critère, la structure cubique est observée pour t très proche de 1, les limites de stabilité de la phase pérovskite (plus ou moins distordue) étant définies par t compris entre 0,75 et 1,06 [20].

En fonction de la valeur du facteur de tolérance, on peut distinguer plusieurs situations, schématisées dans le tableau I.1

Tableau I.1 : Evolution des structures cristallines en fonction de t [21]

| $t < 0.75$ Ilménite | $0.75 < t < 1.06$ Pérovskite | | | |
|-------------------------------|---|--|---|--|
| | $0.75 < t < 0.95$ Distorsion Orthorhombique (CaTiO ₃ , GdFeO ₃) | $0.96 < t < 0.99$ Distorsion Rhomboédrique (Na _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ , BiFeO ₃) | $0.99 < t < 1.06$ Cubique (SrTiO ₃ , BaZrO ₃) | $t > 1.06$ Hexagonal (BaTiO ₃ , NaNbO ₃) |

Remarque

- ✓ La structure idéale est rarement rencontrée. Le plus souvent, on trouve des formes distordues, dans lesquelles la symétrie est abaissée par la rotation des octaèdres BO₆.
- ✓ Pour la valeur idéale $t=1$, la structure pérovskite adopte une symétrie cubique. Un motif ABO₃ par maille suffit alors pour décrire l'arrangement structural. Le paramètre de maille, noté a_p , est proche de 4Å et correspond à la distance B-O- B. Toutefois, beaucoup de pérovskites présentent une symétrie moins élevée qui nécessite parfois le choix d'une maille plus grande, multiple de la maille cubique idéale. Ainsi, de nombreuses pérovskites présentent des transitions structurales qui s'accompagnent d'un abaissement de symétrie [20].

I.2.4.2. L'ionicité des liaisons anions-cations

La différence d'électronégativité entre les ions d'une structure pérovskite ABO_3 permet d'avoir un aperçu de la stabilité de la structure. Les structures pérovskites seront d'autant plus stables thermiquement que le caractère ionique des liaisons cation-anion sera prononcé. L'ionicité des liaisons peut se calculer par la formule suivante :

$$\delta = \frac{X_{A-O} - X_{B-O}}{2}$$

X_{A-O} : la différence d'électronégativité entre A et O.

X_{B-O} : la différence d'électronégativité entre B et O [22].

I.3. Types de Pérovskite

La structure idéale est rarement rencontrée. Le plus souvent, on trouve des formes distordues, dans lesquelles la symétrie est abaissée par la rotation des octaèdres BO_6 , leurs mailles présentent alors de légères déformations de type quadratique, rhomboédrique ou orthorhombique dues à une très faible modification des paramètres de la maille cubique [9].

I.3.1. Pérovskite tétragonale

L'exemple le plus connu d'une pérovskite tétragonale est probablement la forme du $BaTiO_3$ ferroélectrique à la température ambiante, avec $a = 3.994 \text{ \AA}$, $c = 4.038 \text{ \AA}$ et $Z = 1$. Dans ce cas les octaèdres TiO_6 sont légèrement distordus (une liaison Ti-O à 1.86 \AA , quatre à 2.00 \AA et une plus longue à 2.17 \AA). Le baryum est coordonné, par quatre oxygènes à 2.80 \AA , quatre à 2.83 \AA et quatre autres à 2.88 \AA . Dans l'iso type $PbTiO_3$, les polyèdres TiO_6 sont plus tordus que dans $BaTiO_3$, cela peut être lié à la puissance plus grande de polarisation et le rayon ionique du Pb (II), ceci a été souvent discuté dans les systèmes contenant ce cation[23].

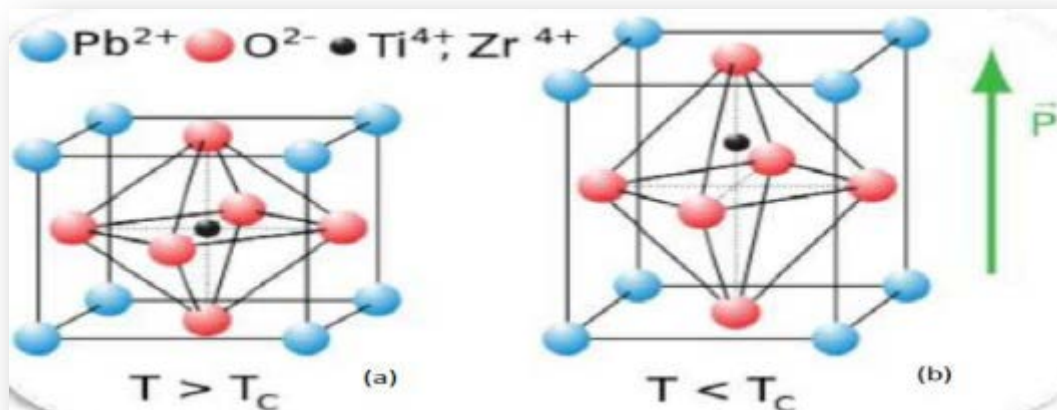


Figure I.8 : (a) pérovskites cubique, (b) pérovskite tétragonale orientation [001] [23].

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 LaAlO_3 , LaNiO_3 et LaCoO_3 .

LaCoO_3 a la structure rhomboédrique à la température ambiante, mais à températures élevées, il subit deux transitions de phase intéressantes se transformant à une autre phase rhomboédrique (R3c à R3), où le cobalt trivalent est ordonné de telle manière à avoir une alternance des plans (111) avec haut-spin et bas-spin des ions Co (III). Au-dessus de 937°C , une deuxième transition se produit, dans laquelle le groupe d'espace R3 est maintenu mais l'angle change abruptement de 60.4 à 60.0° [24].

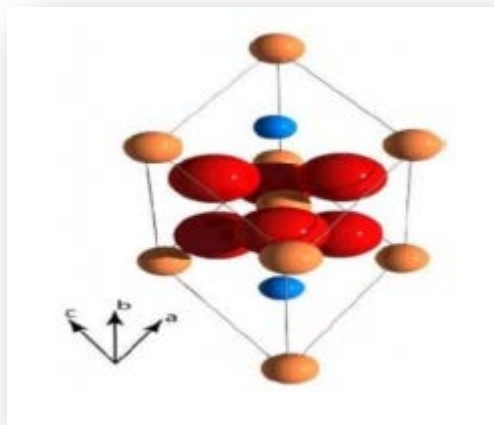


Figure I.9 : la structure rhomboédrique [24].

I.3.3. Pérovskite Orthorhombique

La structure 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 $c \sim 2a'$ [23].

Dans cette structure les octaèdres de FeO_6 sont distordus et inclinés. En outre le polyèdre GdO_{12} est sévèrement distordu.

D'autres matériaux adoptant cette structure orthorhombique-distordue sont NaUO_3 , NaMgF_3 , LaYbO_3 et un grand nombre de composés de lanthanide de type LnCrO_3 , LnGaO_3 , LnFeO_3 , LnMnO_3 , LnRhO_3 , etc... [25].

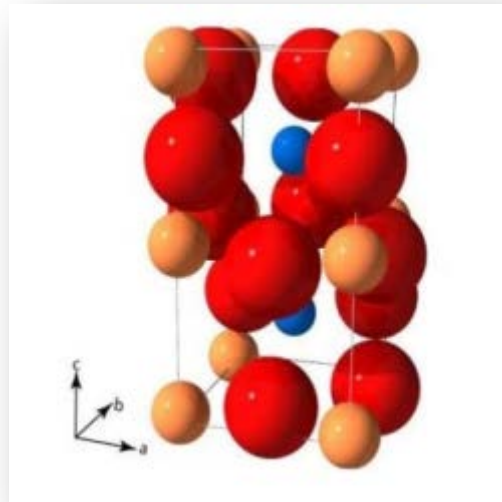


Figure I.10 : Pnma, structure orthorhombique [26].

I.3.4. Pérovskite monoclinique et triclinique

Les mailles unitaires (BiMnO_3 , BiScO_3) monocliniques ou (AgCuF_3 et CsPbI_3 , PbSnO_3 , BiCrO_3 , etc.) tricliniques ont été rapportées dans plusieurs cas. Cependant, dans beaucoup de cas, ces mailles se sont avérées être des pseudo mailles d'une vraie maille multiple. Par exemple ; les phases de-type GdFeO_3 ont été fréquemment classées sur les bases d'un pseudo maille monoclinique avec $a \sim b \sim a'$ et $\beta \sim 90^\circ$ [27].

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 par rapport à ces propriétés physiques et à leurs applications. Par exemple, dans BaTiO_3 et KNbO_3 on observe les transformations suivantes avec l'augmentation des températures :



Ces changements de phase sont réversibles et toutes ces formes polymorphes possèdent une maille unitaire pseudocubique avec $a' \sim 4 \text{ \AA}$. Il convient de noter que les trois formes sont ferroélectriques à plus basse température [28].

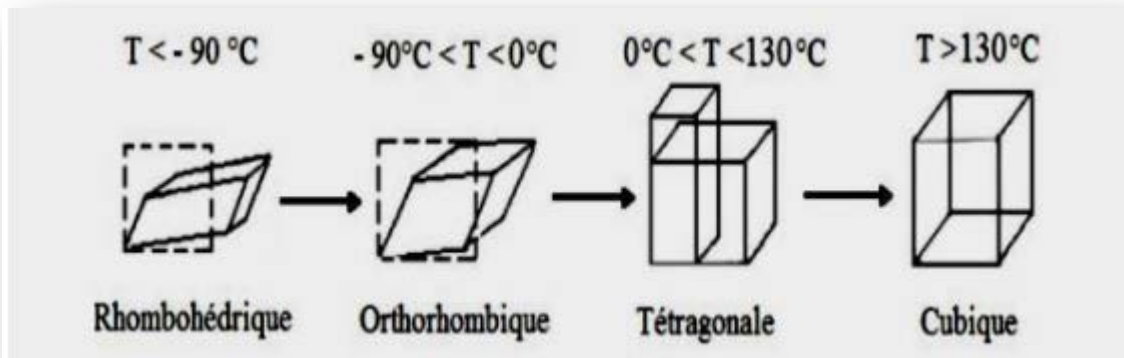


Figure I.11 : Les changements cristallographiques de l'oxyde BaTiO₃ [28].

I.4. Propriétés des oxydes pérovskites et leurs applications

Les pérovskites idéales sont des isolants électriques car tous les sites cristallins sont occupés et les fortes liaisons ioniques, c'est-à-dire les forces attractives entre les cations et les anions, immobilisent les atomes et leurs électrons. De ce fait, les électrons ne se propagent qu'avec difficulté dans le réseau cristallin [29].

Les pérovskites isolantes sont généralement décrites comme diélectriques, piézoélectriques, pyroélectriques et ferroélectriques. Ces noms décrivent la réponse du matériau, qui est toujours une polarisation électrique, à un stimulus externe appliqué.

I.4.1. Propriétés électriques

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). Ces matériaux très prometteurs trouvent de plus en plus des applications dans les céramiques transparentes, les colorants non polluants, les cellules photovoltaïques ou les piles à combustible. Les pérovskites ont des possibilités d'utilisation quasi universelles car il est possible de faire varier dans des limites très larges leurs propriétés. C'est aussi la raison pour laquelle on les appelle aussi les caméléons chimiques [30].

Un semi-conducteur électrique est un corps dont la conductivité électrique croît avec la température. La semi-conductrice des oxydes mixtes résulte de leur écart à la stœchiométrie qui se manifeste par l'apparition de divers types de défaut (lacunes anioniques, cationiques). On peut classer les semi-conducteurs comme:

- **Semi-conducteurs de type n**: les porteurs de charge majoritaires sont des électrons.
- **Semi-conducteurs de type p**: la conductivité électrique est assurée par les trous positifs qui correspondent physiquement à des lacunes électriques.

Les oxydes mixtes des métaux de transition sont susceptibles de présenter des propriétés semi-conductrices soit de type p, soit de type n. De nombreuses études électrochimiques sur les électrodes à base de ces oxydes ont été effectuées en milieu aqueux [31].

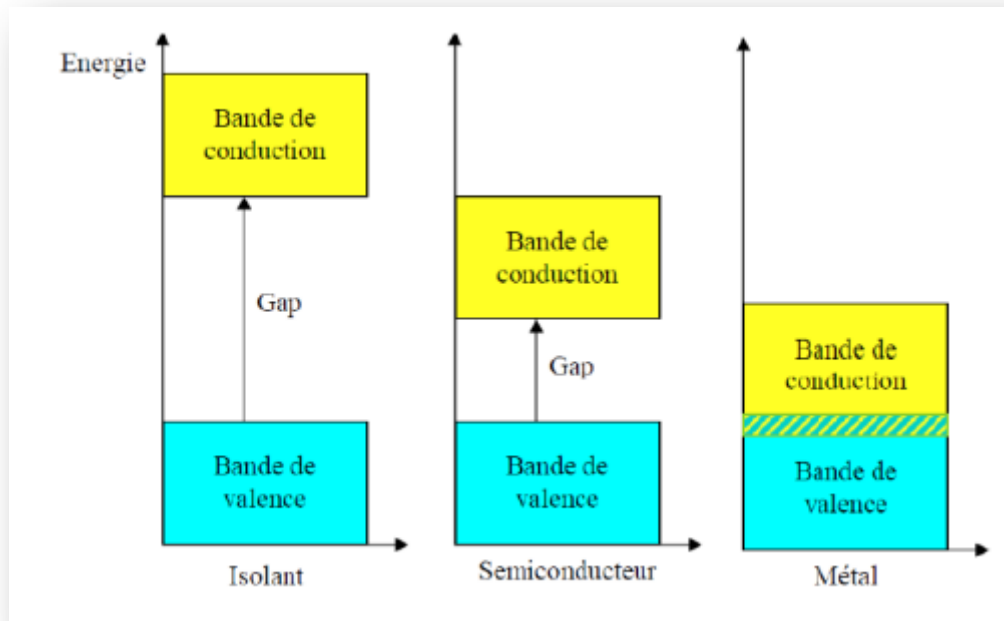


Figure I.12 : Structure des bandes d'énergie dans un isolant, un semi-conducteur et un conducteur [32].

I.4.2. Propriétés catalytiques

Les pérovskites ont été largement étudiées ces dernières années, leurs propriétés catalytiques permettant également un domaine d'utilisation très large en catalyse hétérogène, notamment, comme des électro catalyseurs dans les piles à combustibles. 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. 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 [33].

I.4.3. Propriétés photocatalytique

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, les tantalates, les pérovskites à base de vanadium et de niobium, et les ferrites ont montré une excellente activité photocatalytique sous irradiation UV-Vis [33].

Tableau I.2 : Propriétés, Application de quelques oxydes de type pérovskite [34].

| Matériaux | Propriétés | Applications |
|--|--|---|
| BaTiO ₃ | Diélectrique | condensateur, capteur |
| (Ba, Sr)TiO ₃ | Pyroélectrique | Pyrodétecteur |
| PbTiO ₃ | Pyroélectrique | Pyrodétecteur transducteur acoustique |
| Pb(Zr, Ti)O ₃ | Pyroélectrique Diélectrique électro-optique Piézoélectrique | une mémoire non volatile pyrodétecteur dispositif à ondes acoustiques de surface dispositif de guide d'ondes |
| (Pb, La) (Zr, Ti)O ₃ | Pyroélectrique électro-optique | Pyrodétecteur dispositif de guide d'ondes, affichage à mémoire optique. |
| LiNbO ₃ | Piézoélectrique | pyrodétecteur, dispositif à ondes acoustiques de surface. |
| (LiNbO ₃ /Ti) | électro-optique | dispositif de guide d'onde, modulateur optique. |
| K(Ta, Nb)O ₃ | Pyroélectrique électro-optique | pyrodétecteur dispositif de guide d'ondes, doubleur de fréquence. |
| Pb(Mg _{1/3} , Nb _{2/3})O ₃ | Diélectrique | mémoire, condensateur. |

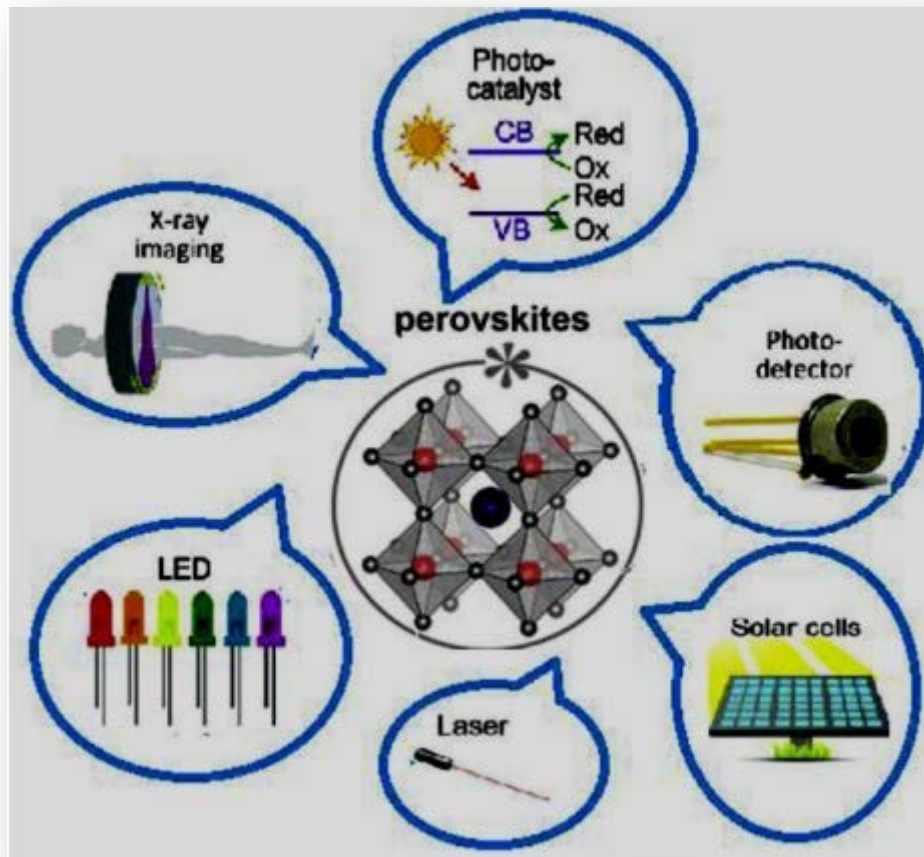


Figure I.13 : Les applications des pérovskites [34].

I.5. Composé ferrite de bismuth BiFeO_3

La ferrite de bismuth BiFeO_3 (nommé BFO) est l'un des matériaux multiferroïques monophasiques les plus prometteurs à température ambiante. Il possède à la fois des propriétés ferroélectronique et antiferromagnétiques, ce qui en fait un pôle de recherche pour le développement de dispositifs multifonctionnels. Ces propriétés comprennent une ferroélectricité Currie élevée ($T_C \sim 1103 \text{ K}$), un antiferromagnétisme Néel élevé ($T_N \sim 643 \text{ K}$), une piézoélectricité sans plomb et une photoélectricité exceptionnelle dans le domaine visible [35,36].

En raison de ces propriétés, BiFeO_3 est particulièrement utile dans les domaines de la ferroélectronique, du magnétisme, de la piézoélectronique et des dispositifs photovoltaïques. De plus, la combinaison de ces propriétés pourrait priver les appareils électroniques de multiples fonctions dans la prochaine génération. Royen et Swars [37] en ont fait la synthèse pour la première fois en 1957.

De nombreuses études ont été réalisées par la suite sur ce composé, principalement sur les céramiques, motivées par l'intérêt d'un possible fort couplage magnétoélectrique au sein de ce matériau. Pendant de nombreuses années, les propriétés physiques et structurales de BiFeO_3 ont été une source de débats et de controverses parmi divers groupes de recherche et de laboratoire [38].

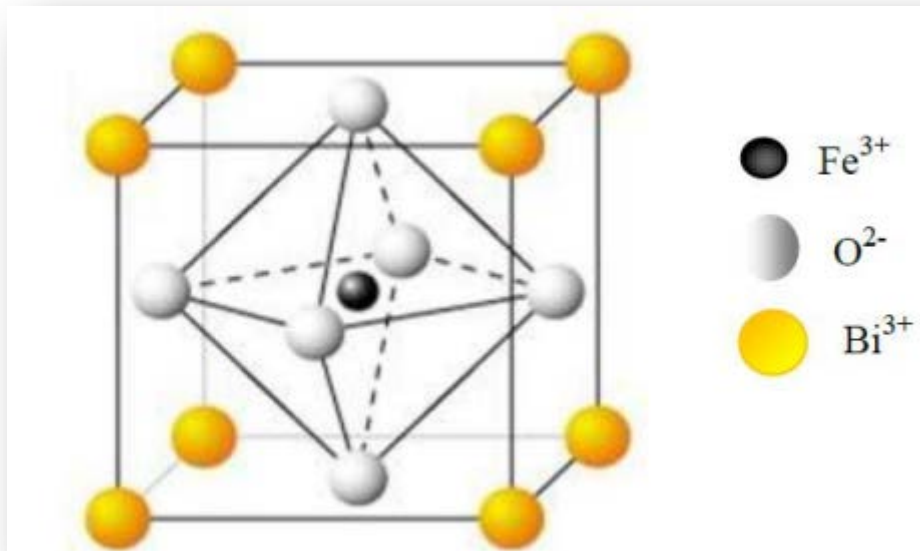


Figure I.14 : BiFeO_3 dans la structure pérovskite [39].

I.5.1. Structure du BiFeO_3 (BFO)

La structure du BiFeO_3 fut déterminée par Michel et al [40], 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 [41] ont effectué une étude précise de diffraction des rayons X sur des monocristaux BiFeO_3 .

Le composé BiFeO_3 présente à température ambiante une structure de type pérovskite avec une distorsion rhomboédrique de la maille cubique idéale de groupe d'espace $R3c$ [41,42]. En effet, ses paramètres de maille calculés dans la maille hexagonale multiple sont : $a_H=5,57874 \text{ \AA}$; $c_H = 13,8688 \text{ \AA}$ [41]. De plus, l'angle de rotation des octaèdres est plus important, tout comme le déplacement des cations au sein de leurs cavités Figure I.15.

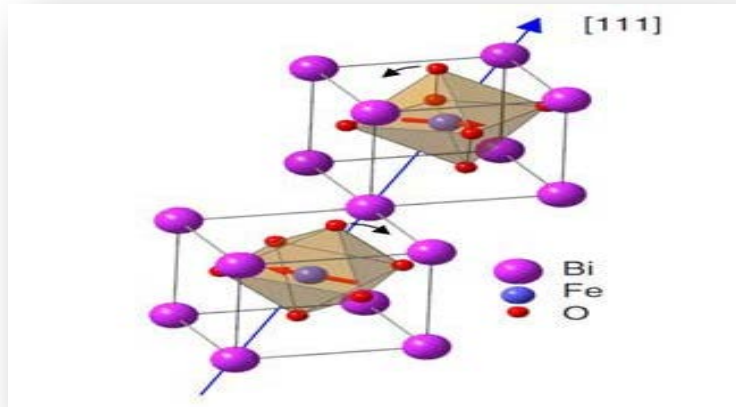


Figure I.15 : Représentation schématique de la structure cristalline rhomboédrique BiFeO_3 [43].

Le ferrite de bismuth (BFO) conserve la symétrie rhomboédrique, jusqu'à ce qu'il se décompose vers 780°C [44]. Cependant, cette décomposition est lente et on peut observer une transition de phase vers 830°C [45]. Une étude récente menée par spectrométrie Raman [46] 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 cette température [41, 47, 48].

I.5.2. Propriétés de BiFeO_3

I.5.2.1. Propriétés optiques

Les propriétés optiques de ce matériau font état d'absorption dans le domaine du visible. Celle-ci est liée à une énergie de bande interdite de 1.8 eV à température ambiante correspondant à l'absorption théorique des longueurs d'onde inférieures à 443 nm. Cette caractéristique confère au BFO une couleur allant du jaune au brun selon la pureté des cristaux [49].

I.5.2.2. Propriétés multiferroïque

La ferrite de bismuth (BFO) est un bon matériau pour l'étude des multiferroïque car c'est l'un des rares oxydes dans lesquels les ordres ferroélectrique et magnétique coexistent à température ambiante. La ferroélectricité du BFO est due à la distorsion pseudo-cubique de la structure pérovskite, entraînant un déplacement des cations Bi^{3+} et Fe^{3+} et une déformation des octaèdres d'oxygène. Ce déplacement est à l'origine de la séparation des barycentres des charges positives et négatives, impliquant une polarisation spontanée [50].

I.5.2.3. Propriétés électriques

Selon les mesures de conductivité, le BiFeO_3 , présente bien un comportement semi conducteur thermiquement actif. De plus sa conductivité augmente avec le pouvoir oxydant de gaz du recuit réalisé. Cela induit la réaction de défaut pour les plus fortes pressions d'oxygène, ce qui facilite la conduction suite à l'augmentation de nombre de porteurs de charges (électron ou trous électronique) [49].

I.5.3. Applications de la ferrite de bismuth (BFO)

Il existe de nombreuses applications potentielles dans le domaine des communications, le domaine des dispositifs optoélectroniques, micro-électromécaniques, ultra-rapides, la résonance ferromagnétique contrôlée par un champ électrique [51,52] et des cellules photoélectrochimiques [53]. On cite quelques applications potentielles de BFO :

I.5.3.1. Stockage de données

Le couplage magnétoélectrique de BiFeO_3 à température ambiante nous offre une chance de l'utiliser dans des mémoires magnétoélectriques à accès aléatoire. Le BiFeO_3 a non seulement une couche active magnétoélectrique, mais aussi il peut servir à forger la barrière. Dans les mémoires magnétoélectriques à accès aléatoire, le couplage magnéto-électrique fournit un champ électrique qui contrôle l'échange de couplage aux interfaces du ferromagnétique avec le multiferroïque [54].

I.5.3.2. Appareils optoélectroniques

Selon la théorie fonctionnelle de la densité d'échange filtrée, l'écart de bande de BiFeO_3 est calculé comme 1.8 eV qui est en région visible [55]. Les résultats expérimentaux montrent que BiFeO_3 a non seulement un écart de bande dans la région visible, mais il a également le potentiel d'afficher une réponse photo significative qui augmente avec l'augmentation des défauts comme les vacants en oxygène [56]. Donc, il est idéal de l'utiliser dans l'application de LED, car il peut également être syntonisé en augmentant ou en diminuant la densité des sites vacants d'oxygène et l'état d'oxydation du fer qui peut améliorer ses propriétés optiques [56].

I.7.3.3. Les applications photocatalytiques de BFO

Des études récentes démontrent que les nanoparticules BFO présentent de bonnes activités photocatalytiques dans la région de la lumière visible, qui peut être utilisée comme nouvelle lumière visible ou et comme photocatalyseurs réactifs pour la dégradation des composés organiques. Zhu et al [57] ont synthétisé des nanoparticules sphériques de BFO monocristallines de type pérovskite avec diamètres de 10 à 50 nm par voie hydrothermique à micro-ondes, qui présentait une activité photocatalytique efficace pour la dégradation de

rhodamine B en solution aqueuse sous irradiation à la lumière visible. Gao et al [58] ont également synthétisé des nanoparticules de BFO, qui ont favorisé le taux de dégradation de l'orange méthylique à un niveau élevé sous irradiation à la lumière visible. En outre, Yu et al. [59] ont rapporté que les nanoparticules de BiFeO₃ de la structure pérovskite présentaient également d'excellentes propriétés de détection des gaz, ce qui était potentiellement utile pour les capteurs de gaz de haute qualité [60].

I.5.4. Travaux antérieurs sur la synthèse des nanomatériaux BiFeO₃ purs et dopés

Ces dernières années, de nombreuses recherches ont été réalisées sur la synthèse de nanomatériaux BiFeO₃, mettant en évidence les défis à relever notamment au niveau du contrôle de la morphologie de ces nanostructures monocristallines.

La synthèse de BiFeO₃ est difficile à réaliser. Deux approches principales ont été utilisées pour synthétiser la phase pure BiFeO₃, l'une est la technique traditionnelle de la réaction à l'état solide dans Bi₂O₃ et Fe₂O₃ sont utilisés comme réactifs primaires [33]. 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 BiFeO₃ [61, 62] et l'autre processus implique un frittage rapide en phase liquide [63]. La deuxième approche est la méthode chimique par voie humide, qui s'est avérée efficace dans la synthèse de BiFeO₃ monophasé [64]. Une grande variété de méthodes chimiques alternatives ont été développées pour synthétiser des nanoparticules de BiFeO₃ [65] comme la méthode Pechini [66], la méthode sol-gel[67], La méthode Pechini modifié où l'acide citrique a été remplacée par l'acide tartrique et l'acide maléique [68,69], la synthèse hydrothermale traditionnel [68,70], la méthode hydrothermale assistée par micro-onde [71] et la technique de microémulsion [72]...etc. Cependant, il existe des rapports où l'utilisation de la même méthode entraîne des résultats différents [73].

De plus, en raison de la formation de phase secondaire et d'impuretés au cours du processus de synthèse, le BFO a une grande densité de courant de fuite (en raison des divers états d'oxydation de l'ion Fe et de l'existence de lacunes d'oxygène) [74-77].

De nombreuses études théoriques et expérimentales sur la ferrite de bismuth ont été menées pour élargir les applications et résoudre les problèmes entravant l'utilisation pratique du BFO [78-80]. Pour surmonter ces obstacles, parallèlement à la synthèse de nanoparticules de BFO avec différentes méthodes [81-84], il a été rapporté que la substitution du site A ou du site B dans la structure de la ferrite de bismuth est la stratégie la plus efficace pour réduire les phases d'impuretés et propriétés multiferroïques améliorées [85-93].

De nombreux rapports ont été effectués sur la substitution chimique au site A [94-103], au site B [104] ou au site A-B [104, 105] de BiFeO_3 avec les métaux alcalino-terreux [106], les métaux de transition [104] et les métaux des terres rares [95-103, 107].

Samar Layek et al [108], ont préparé par le procédé de combustion des nanoparticules de $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x = 0,0, 0,05, 0,1$ et $0,15$), Les résultats XRD montrent que les particules sont de nature monophasée et cristallisent dans la structure perovskite déformée avec une taille moyenne de particule d'environ 40 nm, encore A.K.Sinha et al[109] ont synthétisé des nanoparticules de ferrite de bismuth multiferroïque dopées au chrome $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 00, 0, 01, 0, 03, 0, 05$ et $0, 07$) par voie sol-gel à base d'éthylène glycol et recuites à une température relativement basse de 550°C . La diffraction des rayons X (DRX) a confirmé la pureté de la phase BiFeO_3 et BiFeO_3 dopées au Cr à 1 %. Cependant, une légère phase d'impureté a commencé à apparaître dans le BFO dopé au Cr à 3%, qui est devenue significative dans les échantillons dopés au Cr à 5% et 7%. Les tailles de cristallites déterminées par l'équation de Scherrer se sont avérées être respectivement de 46 nm, 44 nm, 39 nm, 37 nm et 34 nm pour BiFeO_3 , $\text{BiFe}_{0.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_3$, $\text{BiFe}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_3$, $\text{BiFe}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$ et $\text{BiFe}_{0.93}\text{Cr}_{0.07}\text{O}_3$. La bande interdite du BFO pur est de 2, 15 eV et pour les BFO dopés au Cr à 1% et 3%, la bande interdite s'est avérée être de 2, 28 eV et 2, 33 eV, respectivement.

Des nanoparticules de $\text{BiFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ avec $x = 0, 0,025, 0,05$ et $0,1$, ont été préparées via la voie hydrothermale par Turghunjan Gholam et al [110]. Les effets de la substitution Al sur les propriétés structurales, électriques et optiques des échantillons $\text{BiFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ont été étudiés. Il a été constaté que la substitution des ions Al au site B de BiFeO_3 n'a pas provoqué de changement structurel et qu'il conserve toujours la structure pérovskite rhomboédrique avec une symétrie $R3c$, ce qui a été confirmé par la diffraction des rayons X (XRD) et les mesures Raman. Les résultats de la spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis) montrent que le $\text{BiFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ pourrait être un matériau photocatalytique de lumière visible approprié.

Outre ces substitutions, le dopage d'ions binaires ou le co-dopage, comme Ca-Mn, Sr-Ti, La-Mn, Dy-Cr aux sites A et B a également été expérimenté. Il a été constaté que les substitutions amélioreraient les propriétés ferroélectriques [111-113]. La substitution sur le site A par un ion de terre rare (RE) et le site B par un métal de transition (MT) a amélioré les propriétés électriques et magnétiques et elle a diminué le courant de fuite dans le BFO [114,115].

Références bibliographiques

- [1] Kamel. R, Synthèse, caractérisation et propriétés catalytiques des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$ (M=Sr et Ce). Thèse de Doctorat, Université Mentouri- Constantine(2008).
- [2] Yakoubi. R, Mehennef. N, Effet de dopage dans la synthèse des composés pour pile à combustible caractérisé par diffraction des rayons X, microscope électronique à balayage (MEB) et EDAX. Mémoire de Master, Université Mohamed Seddik Ben Yahia- Jijel(2021).
- [3] Benaouad. A, Etude Des Propriétés Electroniques Et Optiques Du Matériaux De Groupe Spinelle (Galaxite). Mémoire de Fin d'Etude, université- Mostaganem(2018).
- [4] Lucile. C, Matériaux X-Chromo-luminescents de type spinelle et epsomite : relation structure-propriétés. Thèse de Doctorat, Université- Bordeaux(2015).
- [5] Ben Abdallah. S, Etude physico-chimique d'un oxyde mixte. Mémoire de Master, Université Mohamed Khider- Biskra(2019).
- [6] Abou Dargham. S, Films piézoélectriques sans plomb par une approche sol gel et applications potentielles dans les MEMS. Thèse de Doctorat, Université- Libanaise (2016).
- [7] R. H. Mitchell, Thunder Bay: Almaz Press, 7, (2002)100-101.
- [8] 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-Tizi-ouzou(2017).
- [9] Adjal. M, Hourri. N, Les structures pérovskites en feuillets. Mémoire de Master, Université Mohamed Khider- Biskra(2022).
- [10] Lamouri Chaima, Etude des propriétés photocatalytique de MBiO_3 avec (M=Ce, Fe) synthétisés par voie Sol-Gel. Mémoire de Master, université Ibn Khaldoun- Tiaret (2022).
- [11] M. Petrović, V. Chellappan, S. Ramakrishna, Solar Energy, 122, (2015) 678-699.
- [12] Lebid. M, Etude de l'influence des conditions de synthèses sur les propriétés physicochimiques du système LaFeO_3 . Mémoire de Magistère, Université Mohammed Khider- Biskra(2012).
- [13] Madoui. N, Synthèse et caractérisation d'oxydes par précipitation des sels précurseurs. Thèse de Doctorat, Université Mohammed Khider- Biskra(2017).
- [14] kharief. A, Synthèse, caractérisations et étude structural des céramiques PZT de type pérovskite $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_z\text{Ca}_x [(\text{Zr}_Y\text{Ti}_{1-Y})_{0.75}(\text{Sb})_{0.25}]\text{O}_3$. Mémoire de Magistère, université Mentouri-Constantine(2012).
- [15] Benaissa. Y, Structures Magnétiques des Pérovskites de type ABC_3 Etude du premier principe. Thèse de Doctorat, Université- Mostaganem(2018).

- [16] T. Kimura, *Advances in Ceramics Synthesis and Characterization, Processing and Specific Applications*, (2011) 75-100.
- [17] Bellifa. A, Synthèses, caractérisations et étude de l'acido-basicité d'oxydes mixtes MO_x/TiO_2 et MO_x/Al_2O_3 (M= Cr, V). Thèse de Doctorat, Université-Tlemcen(2009).
- [18] E. C. Subbarao, *Ferroelectrics*, 5, (1973) 276.
- [19] V. M. Goldschmidt, *Naturwissenschaften*, 14, (1926) 477–485.
- [20] Boueddene. S, Cheddad. S, Etude générale de méthodes d'élaboration et de caractérisation des oxydes mixtes. Mémoire de Master, Université Mohamed Seddik Ben Yahia- Jijel (2020).
- [21] J. B. Philipp, P. Majewski, L. Alff, A. Erb, R. Gross, T. Graf, D. D. Sarma, *Physical Review B*. 68 (2003) 144431.
- [22] Jérôme Lelièvre, Nouveaux matériaux sans plomb à base de bismuth : vers des composés de type $(A,A')(B)O_3$ et $(A,A')(BB')O_3$. Thèse de Doctorat, Université- Limoges(2017).
- [23] E .J. Baran, P. J. Amnion, Baran, *Asociación Química Argentina*, 56, (1968) 11.
- [24] Bedjaoui. H, Djemai. N, synthèse et caractérisation physicochimique d'oxyde mixte de type pérovskite. Mémoire de Master, Université Mohamed Khider –Biskra(2022).
- [25] S. Geller, E.A. Wood, *Acta Crystallography*, 9, (1956) 563-568.
- [26] G. J. McCarthy, P. V. Gallagher, C. Sipe, *Materials Research Bulletin*, 8, (1973) 1277-1284.
- [27] Haliouche. A, Effet de la substitution du potassium sur les propriétés des oxydes $LaCo_{0.9}Fe_{0.1}O_3$. Thèse de Magister, Université Mohamed Khider- Biskra(2015).
- [28] J. Deisenhofer, *Physical review letters*, 95, (2005) 257202.
- [29] Cheriti. M, Synthèse et étude du comportement électrochimique de la pérovskite $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ et des doubles pérovskites Sr_2BMO_6 (B = Fe, Co) vis-à-vis de la réduction de l'oxygène. Thèse de Doctorat, université- Sétif 1(2014).
- [30] M. V. Patrakeev, J. A. Bahteeva, E. B. Mitberg, I. A. Leonidov, V. L. Kozhevnikov, K. R. Poeppelmeier, *Solid State Chemistry*, 172, (2003) 219-231.
- [31] R. Zhang, B. Jiang, W. Cao, *Applied Physics*, 90, (2001) 3471-3475.
- [32] Baghdadi. W, Structure de bandes électroniques et propriétés dérivées des quasibinaires $(InSb)_{1-x}(CdTe)_x$. Mémoire de Master, Université Mohamed Boudiaf- M'sila(2019).
- [33] Sayah. Y, Zeghdoud N, Synthèse et caractérisation physico-chimique de l'oxyde mixte $Bi_{1-x}M_xFeO_3$ (M= Na). Mémoire de Master, Université Mohamed Khider – Biskra (2019).
- [34] Y. Mao, H. Zhou, S. S Wong, *Material Matters*, 5, (2010) 50.

- [35] J. B. N. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, R. Ramesh, *Science*, 299, (2003) 1719-1722.
- [36] F. Zavaliche, S. Y. Yang, T. Zhao, Y. H. Chu, M. P. Cruz, C. B. Eom, R. Ramesh, *Phase transitions*, 79, (2006) 991-1017.
- [37] P. Royen, K. Swars, *Angewandte Chemie*, 69, (1957) 779-779.
- [38] Biswal. A. K. Synthesis and characterization of Co-doped BiFeO₃. Thèse de Doctorat (2010).
- [39] Guerra. K, L'effet de la température sur les propriétés électroniques et optiques des semi-conducteurs III-V. Mémoire de Master, université Mohamed Boudiaf - M'Sila (2016).
- [40] C. Michel, J. M. Moreau, G. D. Achenbach, R. Gerson, W. J. James, *Solid State Communications*, 7, (1969) 701-704.
- [41] F. Kubel, H. Schmid, *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 46, (1990) 698- 702.
- [42] J. M. Moreau, C. Michel, R. Gerson, W. J. James, *Physics and Chemistry of Solids*, 32, (1971) 1315-1320.
- [43] C. Ederer, N. A. Spaldin, *Physical Review B*, 71, (2005) 60401.
- [44] Y. P. Wang, G. L. Yuan, X. Y. Chen, J. M. Liu, Z. G. Liu, *Physics D: Applied Physics*, 39, (2006) 2019-2023.
- [45] R. Haumont, J. Kreisel, P. Bouvier, F. Hippert, *Physical Review B*, 73, (2006) 132101.
- [46] K. S. Chan, J. Ma, S. Jaenicke, G. K. Chuah, J. Y. Lee, *Applied Catalysis A: General*, 107, (1994) 201-227.
- [47] A. J. Jacobson, B. E. F. Fender, *Physics C: Solid State Physics*, 8, (1975) 844-850.
- [48] P. Fischer, M. Polomska, I. Sosnowska, M. Szymanski, *Physics C: Solid State Physics*, 13, (1980) 1931-1940.
- [49] Gheraba. k, Abbes w, Formation de la phase pérovskite des céramiques multiferroïques à base de BiFeO₃-BaTiO₃. Mémoire de Master, Université- Guelma(2019).
- [50] Joulaud. C, Caractérisation par diffusion de second harmonique de nanocristaux pour l'imagerie biomédicale. Thèse de Doctorat, Université de Grenoble(2013).
- [51] Saitzek. S, Systemes multifonctionels de materiaux à base d'oxydes de cerium ou vanadium: capteur gaz ou émetteurs IR. Thèse de Doctorat, université- Sud Toulon-Var (2005).
- [52] Z. Quan, H. Hu, S. Xu, W. Liu, G. Fang, M. Li, X. Zhao, *sol-gel science and technology*, 48, (2008) 261-266.
- [53] Q. Ke, X. Lou, Y. Wang, J. Wang, *Physical Review B*, 82, (2010) 024102.

- [54] F. G. Garcia, C. S. Riccardi, A. Z. Simões, *Alloys and Compounds*, 501, (2010) 25-29.
- [55] M. Bibes, A. Barthélémy, *Nature materials*, 7, (2008) 425- 426.
- [56] S. J. Clark, J. Robertson, *Applied physics letters*, 90, (2007) 132903.
- [57] S. R. Basu, L. W. Martin, Y. H. Chu, M. Gajek, R. Ramesh, R. C. Rai, J. L. Musfeldt, *Applied Physics Letters*, 92, (2008) 091905.
- [58] X. H. Zhu, *the American Ceramic Society*, 94, (2011) 2688–2693.
- [59] F. Gao, X. Y. Chen, K. B. Yin, S. Dong, Z. F. Ren, F. Yuan, J. M. Liu, *Advanced Materials*, 19, (2007) 2889-2892.
- [60] X. L. Yu, Y. Wang, Y. M. Hu, C. B. Cao, H. L. W. Chan, *the American Ceramic Society*, 92, (2009) 3105-3107.
- [61] M. M. Kumar, *Applied physics letters*, 76, (2000) 2764–2766.
- [62] Z. Dai, Y. Akishige, *Physics D: Applied physics*, 43, (2010) 445403.
- [63] Y. P. Wang, L. Zhou, M. F. Zhang, X. Y. Chen, J. M. Liu, Z. G. Liu, *Applied physics letters*, 84, (2004) 1731–1734.
- [64] S. Ghosh, S. Dasgupta, A. Sen, H. S. Maiti, *Materials Research bulletin*, 40, (2005) 2073- 2079.
- [65] B. C. Luo, C. L. Chen, Z. Xu, Q. Xie, *Applied physics letters A*, 374, (2010) 4265-4268.
- [66] A. Elidia, F. Vetter, A. Ivair, R. Eduardo, B. Rafaele, G. Emerson, *Braz. Chem. Soc*, 19, (2008) 1153-1157.
- [67] J. K. Kim, S. S. Kim, W. J. Kim, *Materials Letters*, 59, (2005) 4006–4009.
- [68] S. Shetty, V. R. Palkar, R. Pinto, *Pramana*, 58, (2002) 1027–1030.
- [69] M. Popa, D. Crespo, J. M. Calderon-Moreno, S. preda, V. Fruth, *the American Ceramic Society*, 90, (2007) 2723-2727.
- [70] C. Chen, J. Cheng, S. Yu, L. Che, Z. Meng, *Crystal Growth*, 291, (2006) 135–139.
- [71] S. Komarneni, V. C. Menon, Q. H. Li, R. Roy, F. Ainger, *the American Ceramic Society*, 79, (1996) 1409–1412.
- [72] O. A. Graeve, J. O. Corral, *Optical Materials*, 29, (2006) 24-30.
- [73] S. Chauhan. M. Arora, P. C. Sati, S. Chhoker, S. C. Katyay, M. Kumar, *M. Ceramics International*, 39, (2013) 6399-4605.
- [74] 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, R. Ramesh, *Science (New York, N.Y.)*, 299, (2003) 1719.
- [75] F. Huang, X. Lu, W. Lin, X. Wu, Y. Kan, J. Zhu, *Applied Physics Letters*, 89, (2006) 242914.

- [76] Y.P. Wang, L. Zhou, M.F. Zhang, X.Y. Chen, J.-M. Liu, Z.G. Liu, *Applied Physics Letters*, 84, (2004) 1731.
- [77] J. H. Xu, H. Ke, D. C. Jia, W. Wang, Y. Zhou, *Alloys and Compounds*, 472, (2009) 473-477.
- [78] J.B. Neaton, C. Ederer, U. V. Waghmare, N.A. Spaldin, K. M. Rabe, *Physical Review B*, 71, (2005) 14113.
- [79] T. Zhao, A. Scholl, F. Zavaliche, K. Lee, M. Barry, A. Doran, M.P. Cruz, Y.H. Chu, C. Ederer, N.A. Spaldin, R.R. Das, D.M. Kim, S.H. Baek, C. B. Eom, R. Ramesh, *Nature Materials*, 5, (2006) 823-829.
- [80] D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget, M. Viret, P. Bonville, J. F. Marucco, S. Fusil, *Physical Review B*, 76, (2007) 24116.
- [81] H. Maleki, M. Haselpour, R. Fathi, *Materials Science: Materials in Electronics*, 29, (2018) 4320-4326.
- [82] R. Safi, H. Shokrollahi, *Progress in Solid State Chemistry*, 40, (2012) 6-15.
- [83] J. Silva, A. Reyes, H. Esparza, H. Camacho, L. Fuentes, *Integrated Ferroelectrics*, 126, (2011) 47-59.
- [84] D. Varshney, A. Kumar, K. Verma, *Alloys and Compounds*, 509, (2011) 8421-8426.
- [85] H. Singh, K. L. Yadav, *Physics: Condensed Matter*, 23, (2011) 385901.
- [86] Y. H. Lee, J. M. Wu, C. H. Lai, *Applied Physics Letters*, 88, (2006) 42903.
- [87] F.Z. Li, H.W. Zheng, M.S. Zhu, X.A. Zhang, G.L. Yuan, Z.S. Xie, X.H. Li, G.T. Yue, W.F. Zhang, *Materials Chemistry C*, 5, (2017) 10615-10623.
- [88] T. Durga Rao, S. Asthana, *Applied Physics*, 116, (2014) 164102.
- [89] X. Qi, J. Dho, R. Tomov, M. G. Blamire, J.L. MacManus-Driscoll, *Applied Physics Letters*, 86, (2005) 62903.
- [90] X. Zhang, Y. Sui, X. Wang, Y. Wang, Z. Wang, *Alloys and Compounds*, 507, (2010) 157-161.
- [91] Q.R. Yao, Y.H. Shen, P.C. Yang, H.Y. Zhou, G.H. Rao, Z.M. Wang, J.Q. Deng, *Ceramics International*, 42, (2016) 6100-6106.
- [92] B. Yotburut, P. Thongbai, T. Yamwong, S. Maensiri, *Ceramics International*, 43, (2017) 5616-5627.
- [93] M. Rangi, S. Sanghi, S. Jangra, K. Kaswan, S. Khasa, A. Agarwal, *Ceramics International*, 43, (2017) 12095-12101.
- [94] S. K. Srivastav, N. S. Gajbhiye, *the American Ceramic Society*, 95, (2012) 3678-3682.
- [95] G.S. Lotey, N. K. Verma, *Nanoparticle Research*, 14, (2012) 1-11.

- [96] G.S. Lotey, N. K. Verma, *Superlattices and Microstructures*, 53, (2012) 184.
- [97] G.S. Lotey, N. K. Verma, *nanoparticle research*, 15, (2013) 1-14.
- [98] P. Uniyal, K. L. Yadav, *Materials Letters*, 62, (2008) 2858-2861.
- [99] P. Uniyal, K. L. Yadav, *alloys and compounds*, 511, (2012) 149-153.
- [100] P. Uniyal, K. L. Yadav, *Applied Physics*, 105, (2009) 7-914.
- [101] F.Z. Qian, J. S. Jiang, D.M. Jiang, W.G. Zhang, J.H. Liu, *Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 43, (2010) 025403.
- [102] J. Liu, L. Fang, F. Zheng, S. Ju, M. Shen, *Applied Physics Letters*, 95, (2009) 022511.
- [103] Y. Wang, C.W. Nan, *Applied Physics*, 103, (2008) 024103.
- [104] D. P. Dutta, O. D. Jayakumar, A. K. Tyagi, K. G. Girija, C. G. S. Pillai, G. Sharm, *Nanoscale*, 2, (2010) 1149-1154.
- [105] K. Chakrabarti, K. Das, B. Sarkar, S. Ghosh, S. K. De, G. Sinha, J. Lahtinen, *Applied Physics Letters*, 101, (2012) 42401.
- [106] S. K. Mandal, T. Rakshit, S. K. Ray, S. K. Mishra, P. S .R. Krishna, A. Chandra, *Physics: Condensed Matter*, 25, (2013) 55303.
- [107] Y. H. Tang, T. C. Han, H.L. Liu, J. G. Lin, 25, (2012) 2753-2755.
- [108] S. Layek, S. Saha, H. C. Verma, *AIP Advances*, 3, (2013) 32140.
- [109] A. K. Sinh, B. Bhushan, R. K. Sharma, S. Sen, B. P. Mandal, S. S. Meena, S. C. Gadkari, *Results in Physics*, 13, (2019) 102299.
- [110] T. Gholam, L. R. Zheng, J. O. Wang, H. J. Qian, R. Wu, H. Q. Wang, *Powders Nanoscale Research Letters*, 14, (2019) 1-12.
- [111] B. Li, C. Wang, G. Dou, Z. Wang, *RSC Advances*, 4, (2014) 55889–55896.
- [112] J. Z. Huang, Y. Shen, M. Li, C. W. Nan, *Applied Physics*, 110, (2011) 094106.
- [113] W. Mao, X. Wang, L. Chu, Y. Zhu, Q. Wang, J. Zhang, J. Yang, Xing’ao Li and W. Huang, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18, (2016) 6399-6405.
- [114] S. K. Singh, H. Ishiwara, *Applied Physics Letters*, 88, (2006)262908.
- [115] S. K. Singh, H. Ishiwara, K. Sato, K. Maruyama, *Applied Physics*, 102, (2007) 094109.

Chapitre II

Méthode de synthèse et techniques de caractérisation

Ce chapitre est consacré à la description de la méthode de synthèse adoptée dans ce travail, le procédé sol-gel, ainsi que les techniques de caractérisation physico-chimiques réalisées seront présentées.

II.1. Le procédé sol-gel

L'amélioration des propriétés des matériaux nécessite un contrôle précis de leur microstructure. Un tel contrôle peut être réalisé en optimisant les paramètres de synthèse. La technique sol-gel est attrayante car elle permet de synthétiser des oxydes mixtes à basse température, que celles des voies classiques de chimie du solide en garantissant un contrôle rigoureux de la stœchiométrie. [1]

II.1.1. Historique

La méthode sol-gel est connue depuis plus de 150 ans ; la première synthèse par ce procédé d'un verre de silice a été décrite par un chimiste français, Jacques-Joseph Ebelmen qui décrivit dès 1845, selon ses observations, « sous l'action d'une atmosphère humide un éther silicique se transforme progressivement en une masse solide transparente qui n'est autre que de la silice comparable au cristal de roche le plus limpide ». Le procédé sol-gel était né cependant, il a fallu attendre près d'un siècle pour que cette idée soit reprise par l'industrie verrière [2].

Le premier brevet Sol-Gel a été déposé en 1939 en Allemagne par Schott Glaswerke pour la réalisation de rétroviseurs d'automobiles. Plusieurs autres brevets ont suivis pour la production d'autres produits, en particulier des revêtements permettant d'accroître le contraste optique des écrans cathodiques. L'intérêt scientifique a été beaucoup plus tardif et le premier congrès international « Glass and Glass Ceramics from Gels » ne s'est tenu qu'en 1981 à Padoue [2].

Le procédé sol-gel est une technologie d'élaboration de matériaux inorganiques ou hybrides en voie humide et à basse température (typiquement en dessous de 100°C avant une éventuelle étape de calcination). Ce type de synthèse appartient à la famille des procédés dits de « chimie douce ».

Cette technique sol-gel présente des avantages certains. En effet, en fonction de l'application visée, il est possible de modifier la composition et la structure du matériau tout en maîtrisant son homogénéité à l'échelle nanométrique grâce au contrôle des paramètres de réaction (pH, solvant, viscosité, température, temps...). De plus, comme la synthèse de matériaux par voie sol-gel s'effectue en voie humide, de nombreuses étapes en voie sèche

peuvent être évitées tout comme la manipulation de poudres très volatiles qui peuvent s'avérer toxiques. Finalement, travailler à basse température facilite grandement la faisabilité de certains procédés et diminue les risques et les coûts liés à l'utilisation d'une température élevée.

Utilisé dans de nombreux domaines tels que la catalyse, la séparation sur phase solide, l'optique, l'électronique ou les matériaux pour la biologie [3].

I.1.2. Définition

Le terme sol-gel correspond à l'abréviation «solution-gélification». Brièvement.

Un sol est une suspension ou une dispersion homogène et stable de particules colloïdales au sein d'un liquide. La taille des particules solides, plus denses que le liquide, doit être suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion (mouvement brownien, interaction de Vander Waals), ne soient pas surpassées par la gravitation.

Un gel est un solide polymérique ou colloïdal présentant une structure en réseau dans laquelle se trouve piégé un fluide. Si le réseau solide est constitué de particules colloïdales, le gel est dit colloïdal. Si le réseau solide est constitué d'unités chimiques sub-colloïdales (macromolécules), le gel est appelé polymérique. L'utilisation de la méthode sol-gel est donc fonction de l'aptitude des précurseurs à former un sol ou un gel [4, 5].

II.1.3. Principe

Le principe d'une réaction sol-gel est le suivant : des précurseurs métalliques (sous forme alcoxydes ou sous forme de sels) sont dissous au sein d'un solvant (aqueux ou non). La transition sol-gel du système provient alors d'un déclenchement de réactions d'hydrolyse puis de condensation qui vont permettre la formation de ponts hydroxos (M-OH-M) ou oxos (M-O-M) entre les atomes métalliques M et ainsi mettre en place un réseau tridimensionnel gonflé de solvant que l'on appelle gel. Pour obtenir le matériau final, il s'ensuit finalement des étapes de séchage du gel (élimination de la phase liquide), de mise en forme éventuelle (poudre, revêtement, monolithe...) ainsi que différents traitements thermiques adaptés à la nature du matériau (calcination et frittage) voir la figure II.1 [6, 4].

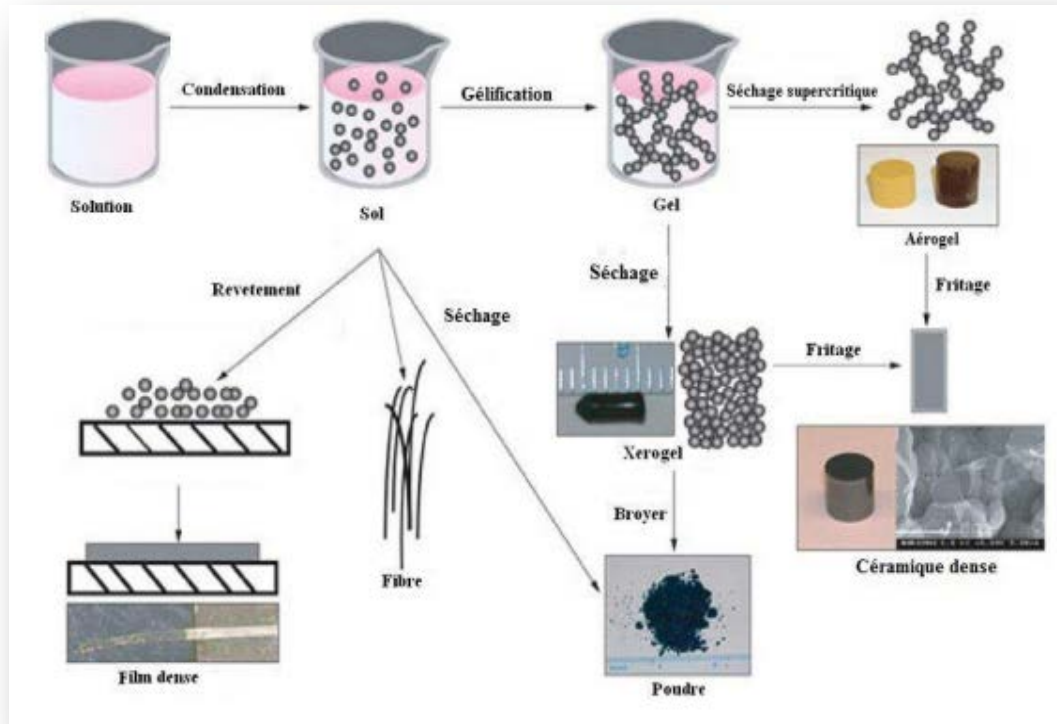


Figure II.1 : Etapes suivies durant le procédé sol-gel [7].

II.1. 4. Les voies de procédé sol-gel [8]

Il existe deux voies de procédé sol-gel qui est :

1. Voie inorganique ou colloïdale : obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures.....) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois, c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.

2. Voie métallo-organique ou polymérique : obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie.

Dans les deux cas voir la figure II.2, la réaction est initiée par hydrolyse (ajout d'eau pour la voie alcoxy et changement de pH pour former des hydroxydes pour la voie inorganique) permettant la formation de groupes M-OH puis intervient la condensation permettant la formation de liaisons M-O-M.

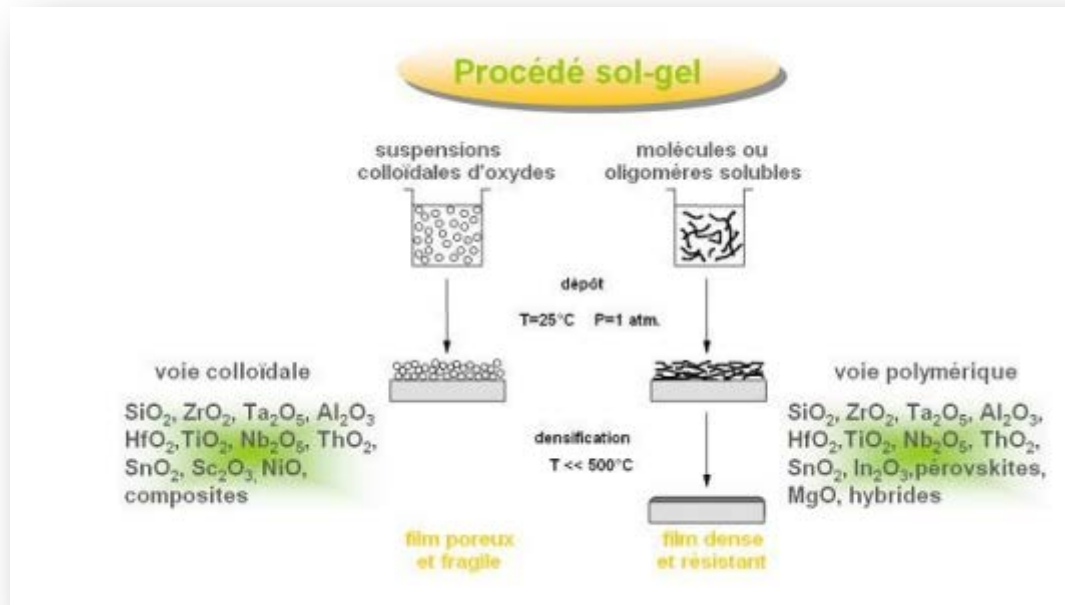


Figure II.2 : schéma représente Les deux voies de synthèse dans le procédé sol-gel.

II.1.5. Les étapes importantes dans le procédé sol-gel

En général les étapes importantes dans procédé sol-gel sont comme suit : [9]

- 1. Hydrolyse :** Le processus d'hydrolyse peut démarrer avec un mélange d'alcoolates métalliques et de l'eau dans un solvant (généralement de l'alcool) à une température ambiante ou légèrement élevée. Des catalyseurs acides ou de basiques sont ajoutés pour accélérer la réaction.
- 2. Polymérisation :** Cette étape consiste à la condensation des molécules adjacentes où H_2O et ROH sont éliminés et les liaisons d'oxydes métalliques sont formées. Les réseaux polymériques atteignent les dimensions colloïdales à l'état liquide (sol).
- 3. Gélification :** Dans cette étape, les réseaux polymères se lient pour former un réseau tridimensionnel dans le liquide. Le système devient un peu rigide, caractéristique d'un gel. Le solvant ainsi que l'eau et l'alcool restent à l'intérieur des pores du gel. L'agrégation des plus petites unités de polymères en réseau principal se poursuit progressivement avec le vieillissement du gel.
- 4. Séchage :** Ici, l'eau et l'alcool sont éliminés à une température modérée (inférieure à 20°C), laissant un oxyde métallique hydroxylé avec un contenu résiduel organique. Si l'objectif est de préparer une grande surface de poudre d'aérogel avec une faible densité apparente, le solvant est éliminé de façon supercritique.

Il existe plusieurs types de séchage permettant d'obtenir des types de matériaux différents:

- ✓ **Les Xérogels :** Ce type de matériau est obtenu lorsque le sol subit un séchage à pression atmosphérique et à température ambiante ou légèrement supérieure. Le produit ainsi préparé, présente une texture poreuse. Cette méthode a la caractéristique principale de générer un possible effondrement de la texture lors de l'évaporation des solvants.
- ✓ **Les Aérogels :** Pour remédier au problème de contraction du matériau lors du séchage à température ambiante et à pression atmosphérique, il est possible de contourner le point critique du solvant. L'aérogel fabriqué par cette méthode est caractérisé par une très grande porosité pouvant atteindre 90% d'où une densité très faible. De plus la structure du réseau du gel est conservée. Cette méthode oblige à travailler avec des températures et des pressions élevées. La figure ci-dessous montre les différentes méthodes de séchage de gel.

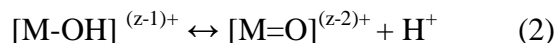
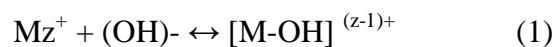
5. Déshydratation : Cette étape est effectuée entre 400 et 800°C pour chasser les résidus organiques et l'eau chimiquement liée, produisant un oxyde métallique vitreux ayant jusqu'à 20%-30% de microporosité.

6. La densification : Des températures supérieures à 1000°C sont utilisées pour former le produit dense d'oxyde. Dans cette étape on utilise un four spécifique.

II.1. 6. Etape physico-chimique

1) Solution à base d'un précurseur inorganique

On utilise une solution aqueuse d'un sel minéral. Dans cette solution, les cations M^{2+} sont captés par des molécules polaires H_2O . Une liaison $(M-OH)^{(z-1)+}$ se forme lorsqu'un électron d'une orbitale saturée σ est transféré vers une orbitale de plus basse énergie de non saturée. Ceci se traduit en fait par les deux réactions partielles suivantes :



Nous avons que selon les réactions susmentionnées qu'en milieu acide, par augmentation du PH de la solution, il peut se former un des deux types de ligands suivants :

Ligand hydroxo $[M-OH]^{(z-1)+}$.

Un ligand Oxo $[M=O]^{(z-2)+}$.

Les réactions de condensation impliquant les ligands hydroxo $[M-OH]^{(z-1)+}$ conduisent à la formation des liaisons $(M-OH-M)$ ou $(M-O-M)$. Notons cependant, que des solutions colloïdales et des gels stables peuvent être obtenus en gardant le PH constant. Cette voie est surtout utilisée dans les procédés industriels de fabrication des poudres [10].

2) Solution à base d'un précurseur organique :

Les précurseurs organiques les plus utilisés sont des alcoxydes métalliques de formule générique $M(OR)_z$ où M désigne un métal de valence Z et R un radical d'une chaîne alkyle (C_nH_{2n+1}). Les alcoxydes métalliques doivent être d'une grande pureté et présenter une solubilité élevée dans une grande variété de solvants. Cette condition de grande solubilité ne peut généralement être réalisée que dans des solvants organiques.

Le principale avantage de l'utilisation des précurseurs organiques, est de permettre un mélange moléculaire homogène et intime de différents précurseurs afin de produit des verres et céramiques à plusieurs composants.

La réaction chimique comprend deux étapes : **l'hydrolyse et la condensation** [11].

1. La réaction d'hydrolyse

C'est une réaction chimique où un groupement hydroxyle (OH^-) se lie à une molécule $M(OR)_z$ de l'alcoxyde métallique pour former une liaison $HO-M(OR)_{z-1}$.

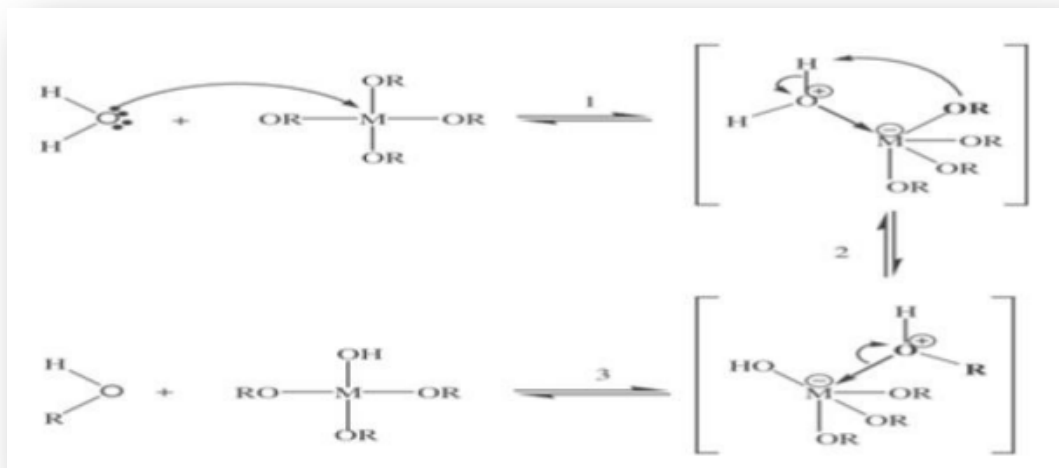
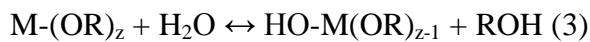


Figure II.3 : Mécanisme d'hydrolyse des alcoxydes métalliques $M(OR)_n$.

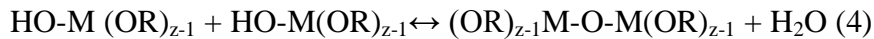
Le mécanisme réactionnel est une substitution nucléophile de type SN_2 d'un ligand $-OR$ à un ligand $-OH$ montre les étapes l'hydrolyse pour un alcoxyde métallique : une substitution nucléophile (étape1) sur l'atome métallique avec transfert de proton (étape2) et départ de groupe partant ROH (étape3) la vitesse de la substitution nucléophile dépend d'une part de l'instauration de coordination de centre métallique M dans alcoxyde qui est la différence entre le nombre maximum de coordination N dans l'atome métallique dans l'oxyde et son état oxydation z . plus $(n-z)$ est élevé, plus l'énergie d'activation associées à l'addition nucléophile

de (l'étape1) est faible, plus grande est la capacité du proton à être transféré dans (l'étape2). Plus le proton est acide plus l'énergie d'activation liée à ce transfert sera faible [11].

2. La réaction de condensation

Durant cette phase, les groupements actifs HO-M(OR)_{z-1} générés au cours de la réaction d'hydrolyse réagissent soit entre eux en donnant une molécule d'eau, soit avec une molécule de l'alkoxyde M(OR)_z en donnant une molécule d'alcool, formant ainsi une liaison

M(OR)_{z-1}-M(OR)_{z-1} selon les réactions :



Dans la majorité des alcoxydes métalliques, les réactions d'hydrolyse mènent rapidement à la condensation des particules d'oxydes et d'hydroxydes insolubles, ce qui fait que la solution ne peut pas être utilisée pour déposer des couches minces. Pour éviter cette humidifiée ou soit en y ajoutant l'eau sous la forme d'une solution alcoolique [12].

II.1.7. Les paramètres influençant la synthèse sol-gel [13]

1. la nature du métal (coordination, charge).
2. la nature du solvant.
3. la nature de l'atmosphère réactionnelle.
4. la catalyse acido-basique.
5. la température de réaction.
6. le temps de réaction.

II.1.8. Avantages et inconvénients du procédé sol-gel [13,5]

➤ Les avantages

- Elaboration des matériaux à basse température.
- contrôle possible des cinétiques de réaction, donc des structures, des compositions et des propriétés.
- Matériaux de grande pureté.
- Homogénéité des produits finaux.
- Elaboration de matériaux de différentes formes.

➤ Les inconvénients

- coût élevé des alcoxydes.
- difficile à contrôler.
- changement volumique important durant la synthèse.
- la grande porosité résiduelle.

- Précurseurs Couteux et le temps de réaction trop long.
- C'est une chimie assez complexe.
- Manipulation d'une quantité importante de solvants.

II.2. Les méthodes de caractérisations

II.2.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infra Red spectroscopy) est une méthode d'identification basée sur l'absorption par l'échantillon du rayon IR. Cette technique peut donner des renseignements sur des particularités des structures puisque la fréquence de vibration cation-oxygène dépend de la masse du cation, de la forme de la liaison cation-oxygène et du paramètre de maille. Les liaisons vont donc vibrer à des fréquences différentes, une création de tables d'absorption s'effectue. En observant cette absorption pour une fréquence donnée, on est capable d'en déduire la nature de la liaison. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre à un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau [14].

Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones [15] :

- ✓ proche infrarouge : $\lambda = 0.8$ à 2.5mm (ou $\nu = 4000$ à 12500 cm^{-1}).
- ✓ moyen infrarouge : $\lambda = 2.5$ à 25 mm (ou $\nu = 400$ à 4000 cm^{-1}).
- ✓ lointain infrarouge : $\lambda = 25$ à 1000 mm (ou $\nu = 10$ à 400cm^{-1}).

II.2.1.1.Principe

Un faisceau de lumière IR traverse l'échantillon à analyser, la lumière transmise par la cellule qui le contient est dispersée par un prisme ou réseau, qui est l'élément essentiel du monochromateur. Grâce à un détecteur qui transforme le rayonnement en signal électrique, il est ensuite amplifié à l'aide d'un amplificateur. Le spectre IR peut être obtenu à partir d'une substance quelle que soit sa nature physique.

L'apparition de spectromètre à transformé de fourrier relativement peu coûteux au cours de la dernière décennie a étendu le champ d'application de l'infrarouge moyen. Ce développement accru est la conséquence logique de l'amélioration du rapport signal/bruit et des limites de détections qui sont l'apanage des appareils interférométriques. Avant l'apparition de ce type d'appareil, le domaine de l'infrarouge moyen était réservé à l'analyse qualitative organique et à la détermination de structure, toutes deux basées sur les spectres

d'absorption. Actuellement, l'infrarouge moyen commence à être exploité dans l'analyse quantitative d'échantillons complexes, à la fois par spectrométrie d'absorption et d'émission [16].

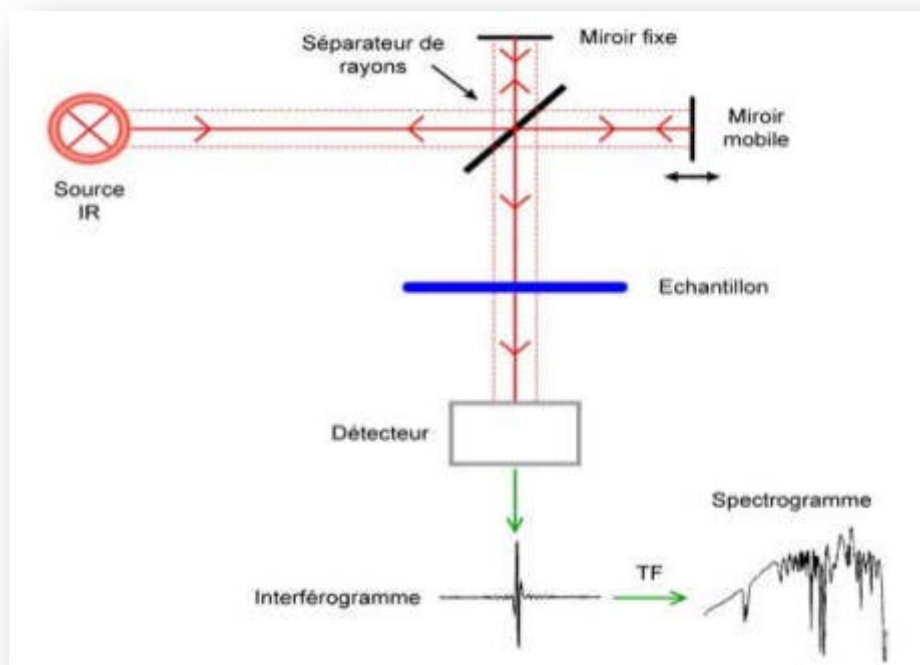


Figure II.4 : Schéma de principe d'un spectromètre FT-IR [17].

II.2.1.2. Appareillage

Les mesures ont été effectuées en réflexion diffuse. L'échantillon est mélangé avec KBr pour atténuer les pertes en énergie. La radiation pénètre à l'intérieur de l'échantillon, subit des effets de réflexion, réfraction, diffusion et absorption puis est réémise dans toutes les directions d'un espace hémisphérique. Les spectres d'absorption ont été réalisés dans le domaine du moyen infrarouge, correspondant à des nombres d'onde ($\bar{\nu} = 1/\lambda$) compris entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} [18].

L'appareil utilisé est spectromètre infrarouge à transformé de Fourier.

II.2.2. Spectroscopie d'absorption UV-Visible

La spectroscopie d'absorption dans l'UV et le visible est une méthode de caractérisation très commune dans Les laboratoires. Elle est basée sur la propriété de la matière et plus particulièrement certains matériaux, d'absorber certaines longueurs d'ondes du spectre UV Visible, où l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules [19].

II.2.2.1. Domaine spectral [20]

Le domaine UV-visible s'étend environ de 400 à 800 nm. Il est divisé en trois parties:

- ✓ Le visible : 400 nm - 800 nm.
- ✓ L'UV-proche : 200 nm - 400 nm.
- ✓ L'UV-lointain : 10 nm - 200 nm.

II.2.2.2. Principe [21]

Le principe de cette technique repose sur l'interaction lumière-matière dans le domaine de longueur d'onde compris entre 180 et 1100 nm.

Elle s'intéresse aux transitions électroniques de l'état fondamental (σ , p ou π) vers un état excité (anti liante σ^* ou π^*) provoquées par l'absorption de la lumière. Elle consiste à mesurer l'atténuation d'un rayonnement incident d'intensité I_0 en fonction de la longueur d'onde, lorsque celui-ci traverse un milieu homogène d'épaisseur L .

L'intensité du rayonnement transmis I est donnée par la loi de Beer-Lambert selon l'équation (1).

$$A = -\text{Log} \left(\frac{I}{I_0} \right) = -\text{Log} T \quad (1)$$

I_0 : l'intensité incidente

I : l'intensité transmise

T : transmittance.

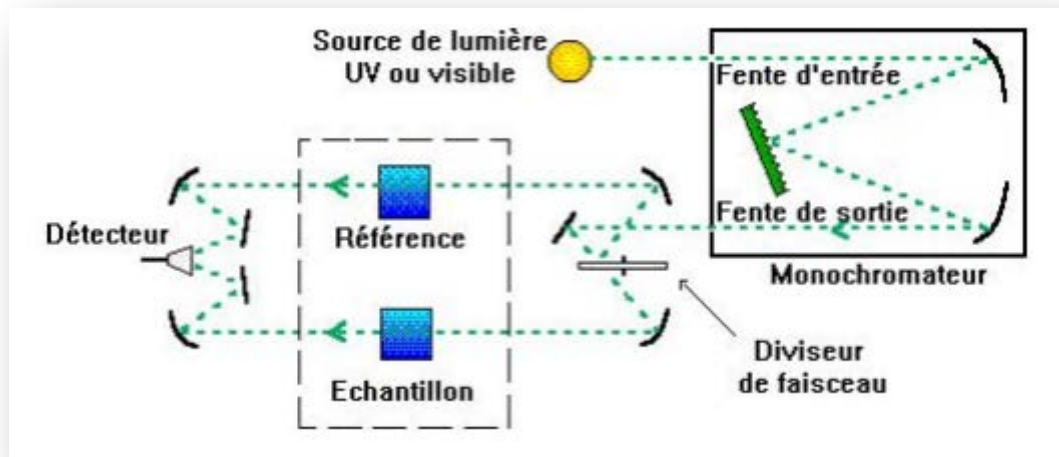


Figure II.5 : Schéma du principe de la spectroscopie UV-Vis [22].

II.2.2.3 Absorption optique UV-visible

II.2.2.3.1. Principe

Lors de l'absorption optique, l'énergie du photon absorbé est donnée à un électron, qui est ainsi transféré de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC). L'énergie entre la partie inférieure de la BC et la partie supérieure de la BV est l'énergie de bande interdite, appelée souvent énergie du gap, E_g . L'absorption ne peut avoir lieu que si l'énergie du photon $h\nu$ soit supérieure à E_g (Figure II.6).

En pratique, le principe de la technique consiste à exciter l'échantillon avec une source de lumière blanche et à recueillir l'intensité transmise par l'échantillon en fonction de la longueur d'onde. Les photons, dont l'énergie correspond à une transition optiquement permise par l'échantillon, sont absorbés. Celui-ci donne lieu à un minimum de transmission. Le maximum d'absorbance est obtenu pour une longueur d'onde qui correspond à l'énergie de transition bande à bande c'est-à-dire de la haute orbitale moléculaire occupée vers la basse orbitale moléculaire vacante "HOMO-LUMO" [23].

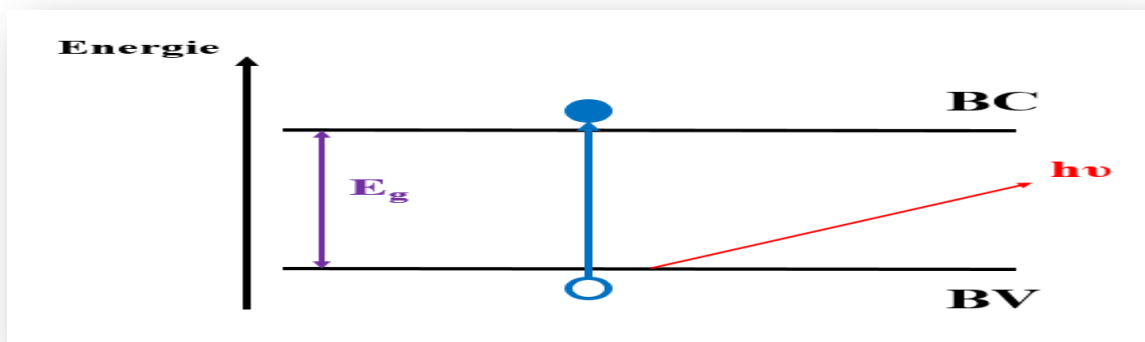


Figure II.6 : Absorption optique bande à bande entre la bande de valence occupée et la bande de conduction inoccupée[23].

II.2.2.3.2. Mesure du gap optique

La notion de gap direct et indirect est liée à la représentation de la dispersion énergétique d'un semi-conducteur:

Diagramme E (énergie) – k (vecteur d'onde). Ce diagramme permet de définir spatialement les bandes de conduction et de valence [24].

On parle de gap direct (bande interdite), lorsque le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont face à face (même valeur de k) (Figure II.7.a). La nature du gap joue un rôle essentiel dans l'interaction rayonnement matière, et donc dans le fonctionnement des composants utilisés en optoélectronique. Dans un semi-conducteur à gap

direct, on peut dire qu'un électron du haut de la bande de valence qui acquière une énergie E_g passe dans la bande de conduction sans changer de quantité de mouvement [25]. Alors que pour le gap indirect, le maximum de la bande de valence n'est pas en face du minimum de la bande de conduction (différents vecteurs d'onde k) (Figure II.7.b). A basse température, ou il y a peu de phonons dans le cristal, la transition n'est possible que si l'énergie du photon est suffisante pour exciter un électron de la bande de valence vers la bande de conduction [25].

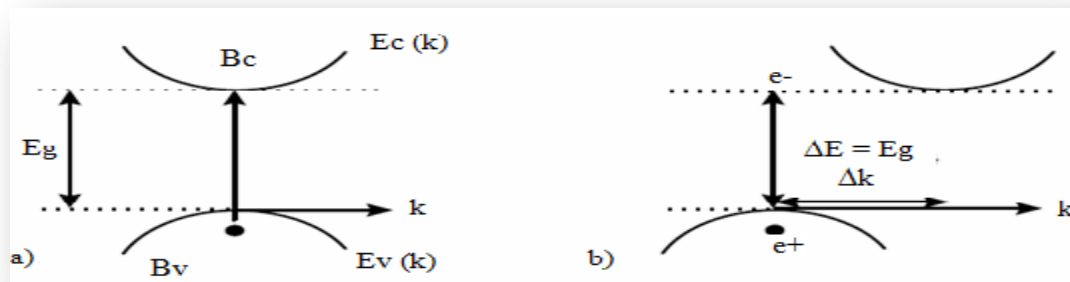


Figure II.7: Structure de bande d'un semi-conducteur à gap: **a)** direct, **b)** indirect[24].

Le gap optique est calculé à partir du modèle de Tauc dans la région de forte absorption :

$$(\alpha h\nu) = A[h\nu - E_g]^n \quad (1)$$

Où n est un entier dépendant de la nature de transition ; dans le cas d'un gap direct, $n=1/2$ et alors que pour un gap indirect, $n=2$, h est la constante de Planck, ν est la fréquence, A est une constante qui dépend des propriétés du matériau et (α) est le coefficient d'absorption déterminé à partir des mesures expérimentales de l'absorbance (A) suivant la relation [26]:

$$\alpha = \frac{2,3026A}{d} \quad (2)$$

Où d est l'épaisseur de l'échantillon.

En extrapolant la courbe à ordonnée nulle c'est-à-dire pour $(\alpha h\nu)^n = 0$, nous en déduisons la valeur expérimentale du gap optique E_g figure II.8.

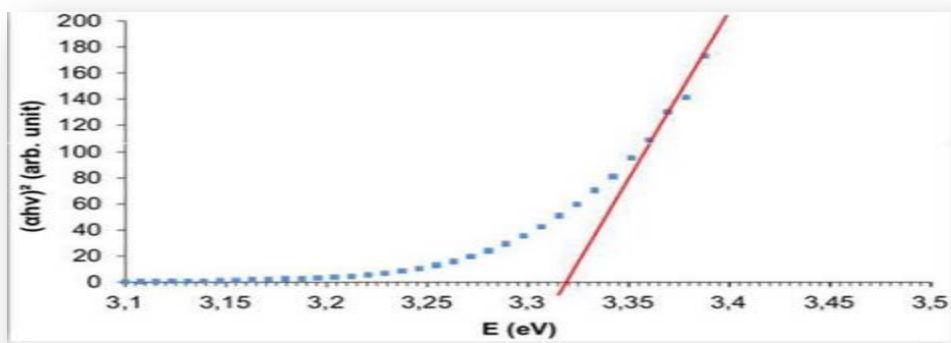


Figure II.8 : Représentation de la méthode de détermination de l'énergie de gap [27].

Références bibliographiques

- [1] Wael Hamd. Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de SnO₂. Thèse de Doctorat, Université - Limoges France(2009).
- [2] J. Livage, Revue du verre, 6, (2000) 5-206.
- [3] Alban Gossard, Synthèse d'oxydes par voie sol-gel colloïdale : Application aux précurseurs de combustibles nucléaires, Thèse de Doctorat, l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier France(2014).
- [4] C. Brinker, G.W. Scherer, Academic Press, (1990).
- [5] A. C. Pierre, Ed. Septima, Paris, 45, (1992).
- [6] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, Progress in Solid State Chemistry, 18, (1988) 259-341.
- [7] C. Teichert, Physics Reports, 365, (2002) 335-432.
- [8] Mehenni. KH, Aleiat. I, L'effet des températures du traitement thermique sur les caractéristiques des couches minces TiO₂ super-hydrophilique élaboré par voie sol gel (Dip coating). Mémoire Master, Université Mohamed Khider - Biskra (2019).
- [9] Zouaoui. S, Zine. K, synthèse par voie Sol-gel et caractérisation de l'oxyde SrCo_{1-x}Fe_xO₃ (x=0, 0.2, 0.3). Mémoire de Master, Université Mohamed Khider – Biskra(2019).
- [10] Kadi Allah. I, Synthèse par voie Sol-gel et caractérisation des solutions solides de type pyrochlore (Bi, X)_{1.5}Sb_{1.5}(Cu, Y)_{O_{7±δ}} avec X, Y : Cation mono-bi-tritétravalent. Mémoire de Magister (2015).
- [11] M. Bathat, Microcavités optiques élaborées par voie sol-gel : applications aux ions terre rare d'Eu³⁺ et aux nanocristaux semi conducteurs de Cd Se. Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard- Lyon (2003).
- [12] R. Pohle, F. D. Oosterholtz, G. Krupa, H. P. Ishida, New York (1985).
- [13] Bahmani. A, Synthèse, caractérisation et propriétés électriques d'oxydes mixtes dans les systèmes Sr-Ca-Bi-O et Sr-Sn-Ti-O, Thèse de Doctorat, université d'ORAN- Mohamed Boudiaf (2012).
- [14] Chebil. L, acylation des flavonoïdes par les lipases de candida antarctica et de pseudomonas cepacia: études cinétique, structurale et conformationnelle, institut national polytechnique de lorraine. Thèse de Doctorat, INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE (2006).
- [15] A. Örnek, M. Özacar, I. A. Şengil, Biochemical engineering, 37, (2007) 192-200.
- [16] V. L. Snoyink, J. W. Weber, Environmental Science & Technology, 1, (1967) 228-234.

- [17] Ben Meziane. K, Lehllali. S, Etude de phénomène d'adsorption de bleu de méthylène sur les coquilles des amandes. Mémoire de mestre, Université A.MIRA- Bejaia (2017).
- [18] Makhoukhi. B, Modification de bentonite par divers sels organiques-applications à la décoloration des huiles et à l'adsorption des colorants textiles [ressource textuelle, sauf manuscrits]. Thèse doctorat, université Abou Bekr Belkaid –Tlemcen (2008).
- [19]Yarik. S, Moussous. L, Dégradation des polluants organiques par des catalyseurs de type pérovskite/TiO₂. Mémoire de Master, Université de Bejaïa (2016).
- [20] V. A. Sakkas, M. A. Islam, C. Stalikas, T. A. Albanis, hazardous materials, 175, (2010) 33-44.
- [21]Khelifi. T, Synthèse et caractérisation des nanoparticules à base de Bi_{1-x}Al_xFeO₃. Application : capteur d'humidité. Mémoire de Master, université mouloud Mammeri – Tizi ouzou (2017).
- [22] Hammachi. S, Couches minces nanocristallines et texturées d'oxyde de Zinc préparées par Sol-Gel. Mémoire de Master, Université M'hamed Bougara - Boumerdès (2017).
- [23] M. Aymen Yangui, Etude des propriétés optiques et structurales des matériaux hybrides organiques-inorganiques à base de Plomb : émission de lumière blanche, Thèse de Doctorat Université Paris-Saclay et Université de Sfax (2016).
- [24] Alima MEBREK, Elaboration et caractérisation de céramiques ZnO–TiO₂. Thèse de Doctorat, Université Badji mokhtar- Annaba (2018).
- [25] Chovet. A, Masson. P, Physique des semi-conducteurs. Ecole Polytechnique, Universitaire de Marseille (2004).
- [26] H. M. Pathan, J. D. Desai et C. D. Lokhande, Applied Surface Science, 202, (2002) 47–56.
- [27] A. Rousset, Actualité chimique, 4, (2000) 27-34.

Chapitre III

Étude des composés



Ce chapitre est consacré à la description du protocole de synthèse des solutions solides élaborées par la méthode sol-gel voie citrate ainsi la discussion et l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus.

III.1. Introduction

Les matériaux multiferroïques de ferrite de bismuth (BiFeO_3) ont été attirés par les chercheurs en raison de leurs caractéristiques physiques, chimiques, magnétiques et électriques polyvalentes [1–5]. Le potentiel de ces matériaux est utilisé pour de nombreuses applications.

Diverses mesures et stratégies ont été prises pour modifier la structure et augmenter l'efficacité de ferrite de bismuth, parmi lesquelles l'incorporation des éléments comme dopants.

Dans ce travail, bismuth de ferrite (BiFeO_3) non dopé et les compositions $\text{BiFe}_{1-x}(\text{Cr}_{x/2}\text{Al}_{x/2})\text{O}_3$ avec $x = 0, 0.2, 0.3$ et 0.4 ont été synthétisés par voie sol-gel via la méthode citrate. L'accent est mis sur l'étude de l'effet du dopage par Cr et Al au site B sur les propriétés structurales et optiques du BiFeO_3 .

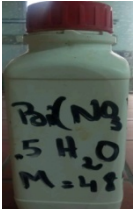




Les échantillons obtenus ont été caractérisés par l'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la spectroscopie UV-Visible.

III.2. Protocole de synthèse

Le procédé sol-gel voie citrate est adopté pour l'élaboration des solutions solides de type pérovskite du formule $\text{BiFe}_{1-x}(\text{Cr}_{x/2}\text{Al}_{x/2})\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$).

Les caractéristiques des réactifs de départ utilisés pour la synthèse sont regroupées dans le tableau III. 1

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 |
|  | $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | 404.00 | 99.0 | Biochem chemopharm |
|  | $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | 400.15 | 99.0 | Biochem chemopharm |
|  | $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | 375.13 | 99.0 | Biochem chemopharm |
|  | $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 210.14 | 99.5 | Biochem chemopharm |
|  | HNO_3 | 63 | 69.0 | Biochem chemopharm |

Pour synthétiser les oxydes mixtes de différentes compositions, des quantités stœchiométriques des réactifs ont été pesées avec un volume d'eau distillée et de l'acide nitrique pour dissoudre les sels précurseurs de nitrates et l'acide citrique sont résumées dans le tableau III.2 et le tableau III.3.

Tableau III.2: Quantités des produits de départs.

| | | Les masses en grammes | | | | |
|--------------|---|---|---|---|---|--|
| | Oxydes | $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3, 5\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Al}(\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O}$ | $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7, \text{H}_2\text{O}$ |
| X=0 | BiFeO_3 | 10.8550 | 9.0400 | / | / | 9.4043 |
| X=0.1 | $\text{BiFe}_{0.9}(\text{Cr}_{0.05}\text{Al}_{0.05})\text{O}_3$ | 10.9121 | 8.1788 | 0.4500 | 0.4219 | 9.4538 |
| X=0.2 | $\text{BiFe}_{0.8}(\text{Cr}_{0.1}\text{Al}_{0.1})\text{O}_3$ | 10.9697 | 7.3085 | 0.9048 | 0.8483 | 9.5037 |
| X=0.3 | $\text{BiFe}_{0.7}(\text{Cr}_{0.15}\text{Al}_{0.15})\text{O}_3$ | 11.0280 | 6.4289 | 1.3645 | 1.2792 | 9.5542 |
| X=0.4 | $\text{BiFe}_{0.6}(\text{Cr}_{0.2}\text{Al}_{0.2})\text{O}_3$ | 11.0869 | 5.5399 | 1.8290 | 1.7147 | 9.6053 |

Tableau III.3 : Volumes de l'eau distillée et l'acide nitrique pour dissoudre les sels précurseurs de nitrates et l'acide citrique (AC).

| | Volumes l'acide nitrique(ml) | Volumes l'eau distillée (ml) | | | |
|---|---|---|---|---|--|
| Oxydes | $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3, 5\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Al}(\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O}$ | $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7, \text{H}_2\text{O}$ |
| BiFeO_3 | 10ml acide nitrique dans 20ml d'eau distillé. | 45.2000 | / | / | 47.0215 |
| $\text{BiFe}_{0.9}(\text{Cr}_{0.05}\text{Al}_{0.05})\text{O}_3$ | 10ml acide nitrique dans 20ml d'eau distillé. | 40.8940 | 2.2500 | 2.1095 | 47.2690 |
| $\text{BiFe}_{0.8}(\text{Cr}_{0.1}\text{Al}_{0.1})\text{O}_3$ | 10ml acide nitrique dans 20ml d'eau distillé. | 36.5425 | 4.5240 | 4.2415 | 47.5185 |
| $\text{BiFe}_{0.7}(\text{Cr}_{0.15}\text{Al}_{0.15})\text{O}_3$ | 10ml acide nitrique dans 20ml d'eau distillé. | 32.1445 | 6.8225 | 6.3960 | 47.7710 |
| $\text{BiFe}_{0.6}(\text{Cr}_{0.2}\text{Al}_{0.2})\text{O}_3$ | 10ml acide nitrique dans 20ml d'eau distillé. | 27.6995 | 9.1450 | 8.5735 | 48.0265 |

III.2.1. Synthèse des poudres du BiFeO_3 non dopé et dopé

La synthèse de la ferrite de bismuth par la méthode sol-gel voie citrate est réalisée selon le protocole suivant : Le précurseur, nitrate de bismuth $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ est dissous dans l'acide nitrique dilué sous agitation magnétique pendant 20 min à température ambiante. Après la dissolution complète de précurseur, on y ajoute, la solution nitrate de fer $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ qui a été dissoute dans le solvant approprié l'eau distillée, puis le mélange est mis sous agitation magnétique durant 30min .Une fois le mélange est homogène, on y introduit le complexant l'acide citrique agent chélatant dissout dans l'eau distillée au préalable goutte à goutte sous agitation magnétique. Lorsque les réactifs en solution sont complètement homogènes, le bécher est ensuite plongé dans un bain marie dont la température est maintenu à 80°C sous agitation magnétique rigoureuse pour assurer la complexation des cations, jusqu'à l'obtention d'un liquide visqueux formé par évaporation de l'eau durant quatre heures environ.

Le gel obtenu est alors séché à l'étuve à 110°C pendant une nuit, afin d'éliminer l'eau résiduelle, menant à la formation d'un soufflet. Le soufflet obtenu est ensuite broyé soigneusement à l'aide d'un mortier jusqu'à l'obtention d'une poudre fine bien dispersée, calcinée dans un four à moufle porté à 750°C sous air pendant 6 heures avec une montée en température de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

Le même protocole de la synthèse du BiFeO_3 non dopé a été adopté pour La synthèse des composés $\text{BiFe}_{0.9}(\text{Cr}_{0.05}\text{Al}_{0.05}) \text{O}_3$, $\text{BiFe}_{0.8}(\text{Cr}_{0.1}\text{Al}_{0.1}) \text{O}_3$, $\text{BiFe}_{0.7}(\text{Cr}_{0.15}\text{Al}_{0.15}) \text{O}_3$ et $\text{BiFe}_{0.6}(\text{Cr}_{0.2}\text{Al}_{0.2}) \text{O}_3$.

Les étapes de la synthèse de $\text{BiFe}_{0.9}(\text{Cr}_{0.05}\text{Al}_{0.05}) \text{O}_3$, sont illustrées sur la figure III.1 et la figure III.2.











| Réactifs | Préparation des précurseurs |
|--|---|
| Nitrates de Bismuth $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3, 5\text{H}_2\text{O}$  |  <p>10,9121 g dans 20 ml de l'eau distillé et 10 ml d'acide nitrique.</p> |
| Nitrates de fer $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O}$  |  <p>8,1788 g dans 40,8940 ml de l'eau distillée.</p> |
| Nitrates de Chrome $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O}$  |  <p>0,4500 g dans 2,2500 ml de l'eau distillée.</p> |
| Nitrates de Aluminium $\text{Al}(\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O}$  |  <p>0,4219 g dans 2.1095 ml de l'eau distillée.</p> |
| Acide citrique $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7, \text{H}_2\text{O}$  |  <p>9,4538 g dans 47,2690 ml de l'eau distillée.</p> |

Figure III.1. Les étapes de préparation des précurseurs.









| | |
|---|---|
|  <p>1) Les précurseurs en solution</p> |  <p>2) Agitation sous chauffage à 80°C</p> |
|  <p>3) Formation du gel</p> |  <p>4) Séchage pendant une nuit à 110 °C</p> |
|  <p>5) Obtention du soufflet après le séchage</p> |  <p>6) Broyage une heure</p> |
|  <p>7) Calcination à 750 °C (6h)</p> |  <p>8) Produit final</p> |

Figure III.2. Les étapes de la synthèse de $\text{BiFe}_{0.9}(\text{Cr}_{0.05}\text{Al}_{0.05})\text{O}_3$ par la méthode citrate.

Le processus utilisé pour l'élaboration des poudres $\text{BiFe}_{1-x}(\text{Cr}_{x/2}\text{Al}_{x/2})\text{O}_3$ est représenté sur la figure III.3.

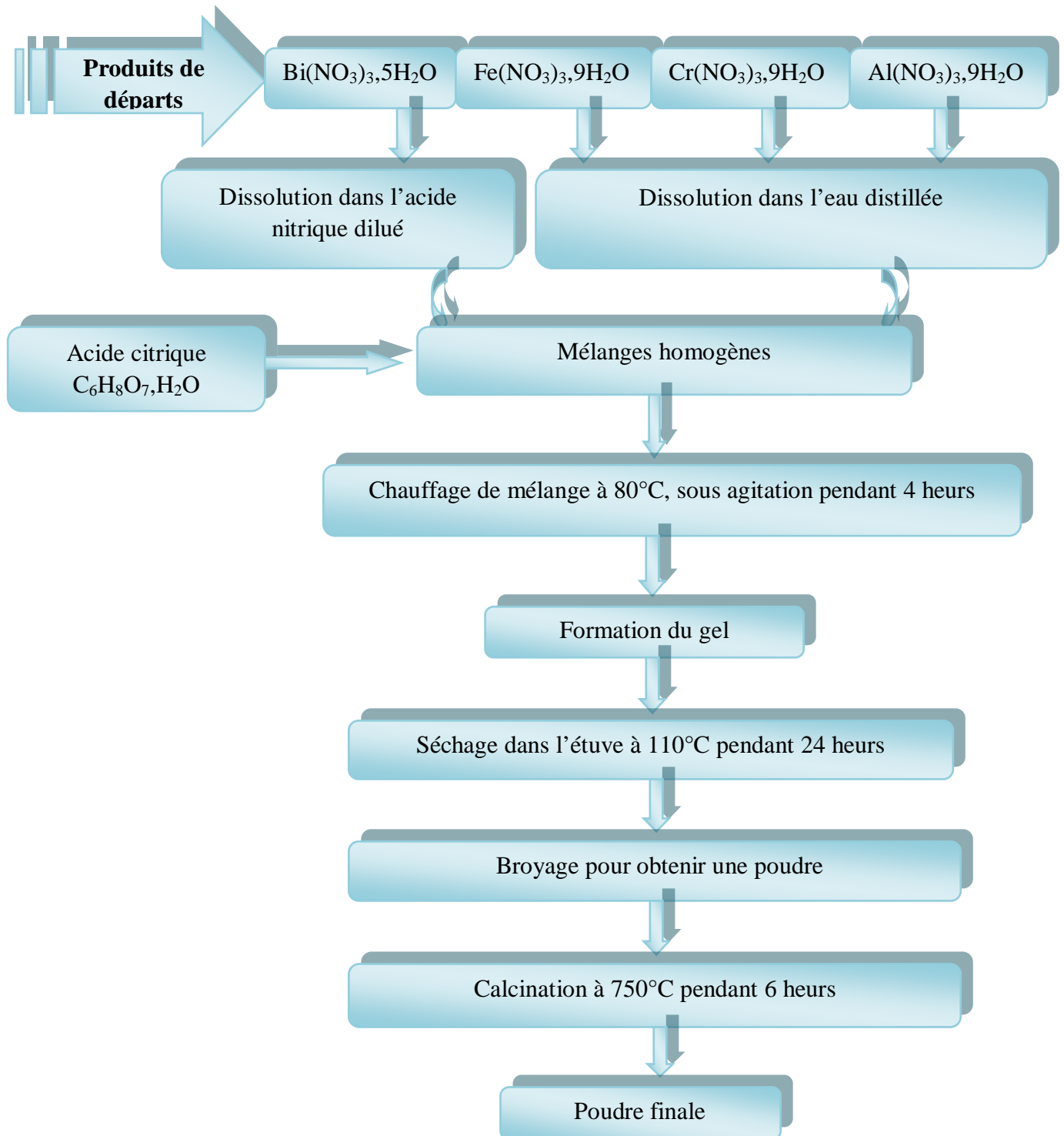


Figure III.3 : Organigramme résumant la méthode d'élaboration des poudres d'oxyde $\text{BiFe}_{1-x}(\text{Cr}_{x/2}\text{Al}_{x/2})\text{O}_3$, par la méthode sol-gel.

III.3. Caractérisation par spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR)

L'analyse spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) vérifie la formation de la structure pérovskite dans les échantillons de BiFeO_3 non dopés et dopés au Cr et Al.

La figure III.4 et figure III.5 représentent les spectres de transmission infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) enregistrés dans La gamme de nombres d'onde 4000-400 cm^{-1} à température ambiante, relatifs aux compositions $\text{BiFe}_{1-x}(\text{Cr}_{x/2}\text{Al}_{x/2})\text{O}_3$ ($x=0,0.2,0.3,0.4$) obtenus après calcination à 750°C pendant 6h.

Le spectre d'absorption FTIR de la composition BiFeO_3 (Figure III.4), révèle deux bandes fortes dans la région de 400 -550 cm^{-1} . Les bandes vers 542 cm^{-1} et 424 cm^{-1} ont été attribués respectivement aux vibrations d'élongation Fe-O et de déformation O-Fe-O de l'octaèdre FeO_6 dans la structure pérovskite [6]. Les pics spécifiques de résidus inorganiques n'ont pas été observés, ce qui suggère la grande pureté de la poudre BiFeO_3 .

Les spectres FTIR pour les échantillons $\text{BiFe}_{0.8}(\text{Cr}_{0.1}\text{Al}_{0.1})\text{O}_3$, $\text{BiFe}_{0.7}(\text{Cr}_{0.15}\text{Al}_{0.15})\text{O}_3$ et $\text{BiFe}_{0.6}(\text{Cr}_{0.2}\text{Al}_{0.2})\text{O}_3$ (Figure III.4) montrent deux bandes fortes entre 400 et 650 cm^{-1} . Les bandes de fréquence plus élevée d'environ 601 cm^{-1} , 622 cm^{-1} , 642 cm^{-1} ont été attribuées à la vibration d'élongation M-O (Fe-O, Cr-O, Al-O, Bi-O) et les bandes de fréquences inférieurs d'environ 450 cm^{-1} , 466 cm^{-1} et 483 cm^{-1} correspondant au mode de déformation qui est sensible à la variation d'angle de liaison M-O-M (M = Fe, Cr, Al, Bi). Ces bandes sont liées à l'environnement entourant l'octaèdre MO_6 dans la pérovskite ABO_3 [6]. Pour l'ensemble des échantillons de la série $\text{BiFe}_{1-x}(\text{Cr}_{x/2}\text{Al}_{x/2})\text{O}_3$, l'apparition d'une bande d'absorption autour de 837 cm^{-1} , 843 cm^{-1} , 854 cm^{-1} respectivement pour $\text{BiFe}_{0.8}(\text{Cr}_{0.1}\text{Al}_{0.1})\text{O}_3$, $\text{BiFe}_{0.7}(\text{Cr}_{0.15}\text{Al}_{0.15})\text{O}_3$ et $\text{BiFe}_{0.6}(\text{Cr}_{0.2}\text{Al}_{0.2})\text{O}_3$. Cette bande peut être attribuée aux nitrates qui peuvent être restés dans les échantillons [7, 8].

L'influence du dopant Cr et Al sur le composé BiFeO_3 est illustrée sur la figure III.5. On constate que l'augmentation du dopant Cr /Al a engendré un déplacement de la bande d'absorption liée aux vibrations Fe-O vers les nombres d'onde plus élevés. Cependant, l'augmentation du taux Cr / Al a augmenté également la quantité de NO_3^- piégé dans les structures, ce qui est le résultat du résidu de réactif [8].

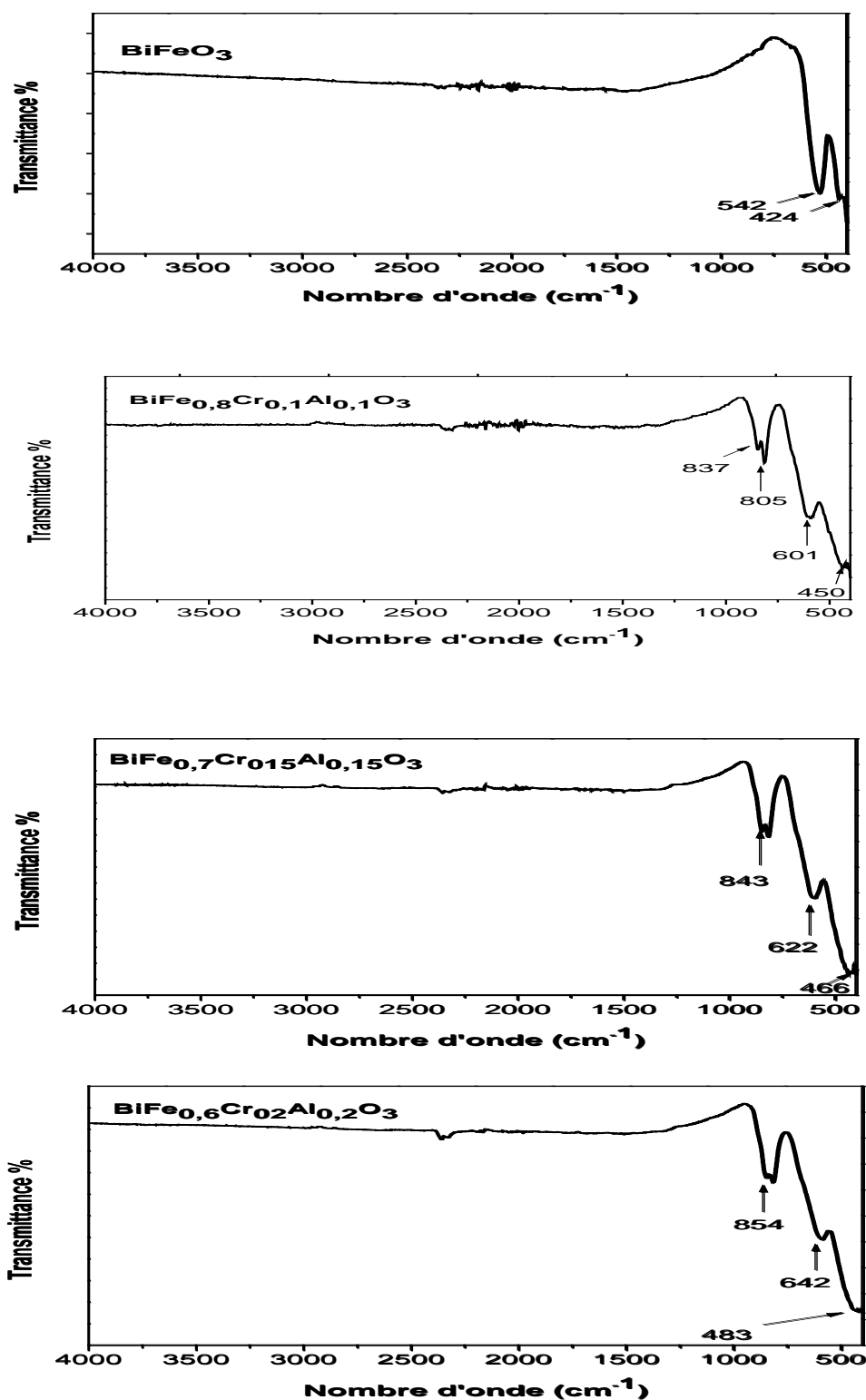


Figure III.4 : Spectres IRTF pour les compositions BiFeO_3 , $\text{BiFe}_{0,8}(\text{Cr}_{0,1} \text{Al}_{0,1})\text{O}_3$, $\text{BiFe}_{0,7}(\text{Cr}_{0,15} \text{Al}_{0,15})\text{O}_3$ et $\text{BiFe}_{0,6}(\text{Cr}_{0,2} \text{Al}_{0,2})\text{O}_3$.

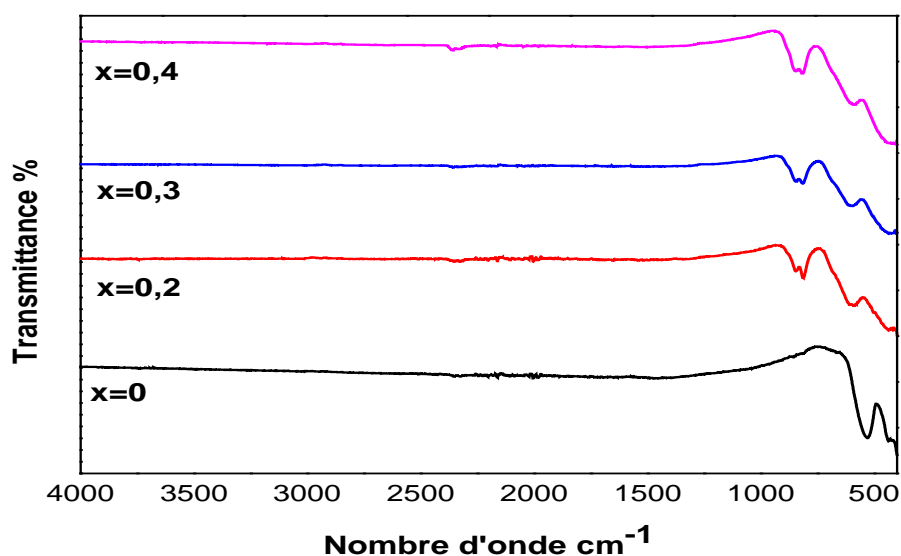


Figure III.5 : Spectres IRTF de l'oxyde $\text{BiFe}_{1-x}(\text{Cr}_{x/2}\text{Al}_{x/2})\text{O}_3$ ($x=0,0.2,0.3,0.4$).

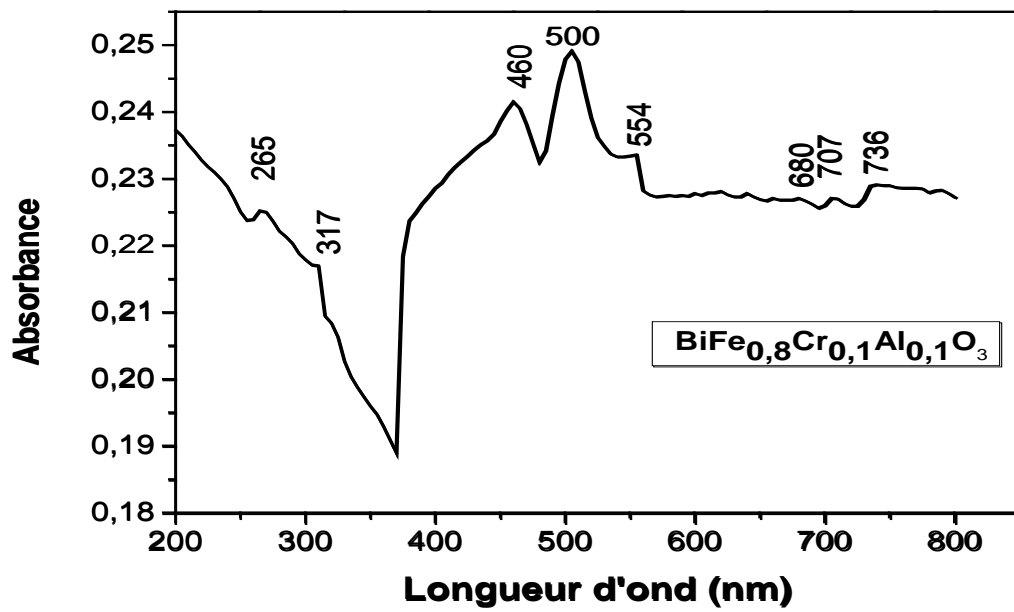
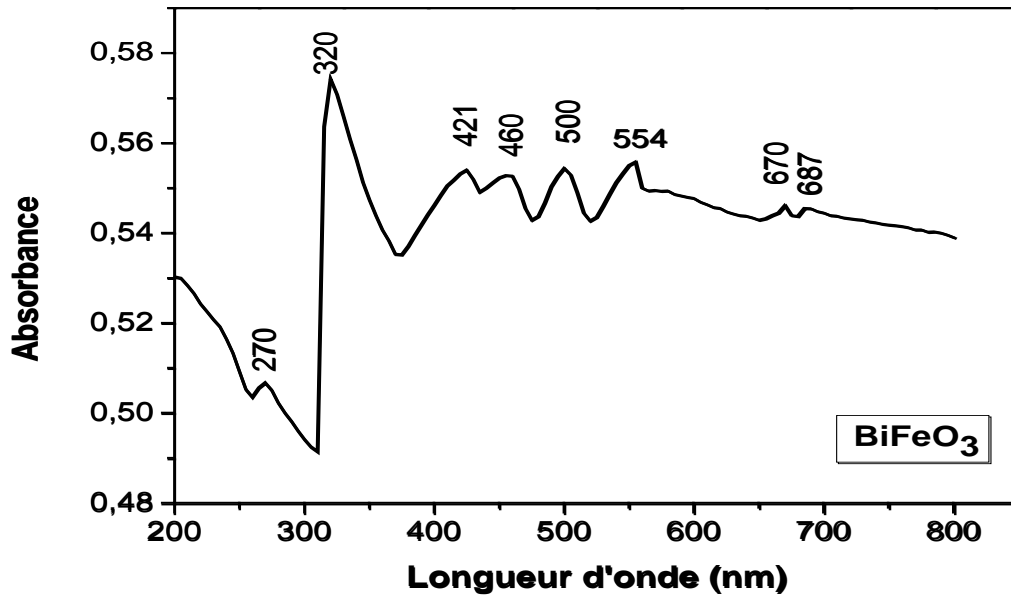
III.4. Caractérisation par spectromètre ultraviolet -visible

III.4.1. Analyse des spectres UV-Visible

Les mesures d'absorption optique ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre UV-visible-NIR de type **Perkin Elmer Lambda 950** à partir des données du spectre d'absorption UV-Visible dans la gamme spectrale (200-800 nm).

L'effet du dopage par les dopants Cr et Al sur les propriétés optiques de BiFeO_3 a été étudié à température ambiante en enregistrant leurs spectres UV-Vis, comme le montre la figure III.6 et figure III.7

La figure III.6 montre pour l'ensemble des échantillons, des bandes d'absorption dans la région UV à environ 260-270 et 320 nm sont attribuées au transfert de charge de la bande de valence par les orbitales $2p$ des O^{2-} vers la bande de conduction par les orbitales $6s$ des Bi^{3+} ainsi que la bande autour de 460 nm est attribuée au transfert de charge O^{2-} à Fe^{3+} [9]. De plus on observe deux bandes d'absorption importante vers 500 nm et 554 nm avec une faible bande d'absorption autour de 670 nm et 680 nm pour toutes les compositions. Ces bandes sont attribuées à la transition métal-métal [10-13]. En revanche on peut voir dans la figure III.7, le spectre d'absorption de l'échantillon $x = 0,4$ présente une augmentation significative de l'absorbance comparativement aux autres compositions.



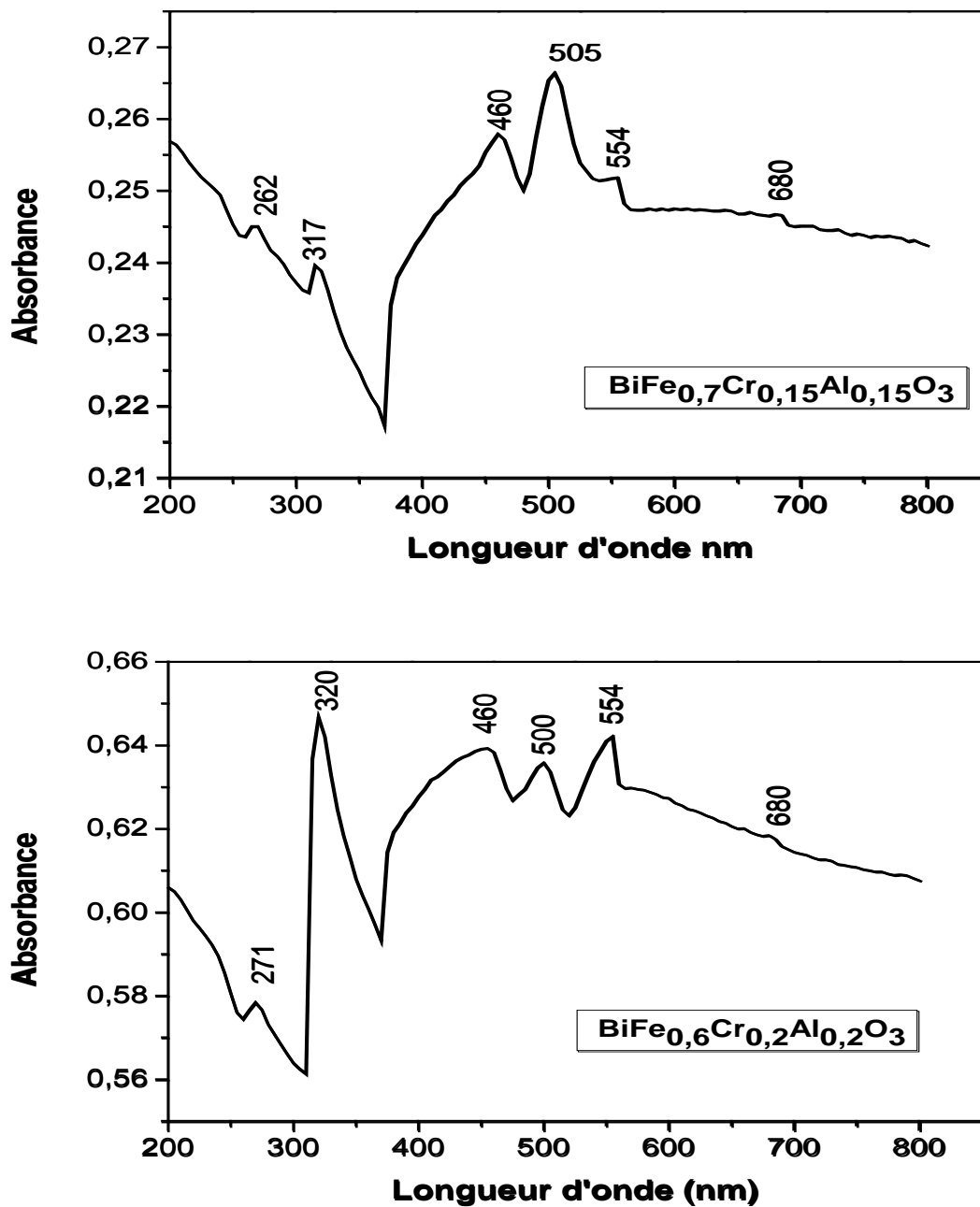


Figure III.6 : Spectres d'absorptions UV-Visible pour les compositions BiFeO_3 , $\text{BiFe}_{0,8}(\text{Cr}_{0,1} \text{Al}_{0,1})\text{O}_3$, $\text{BiFe}_{0,7}(\text{Cr}_{0,15} \text{Al}_{0,15})\text{O}_3$ et $\text{BiFe}_{0,6}(\text{Cr}_{0,2} \text{Al}_{0,2})\text{O}_3$.

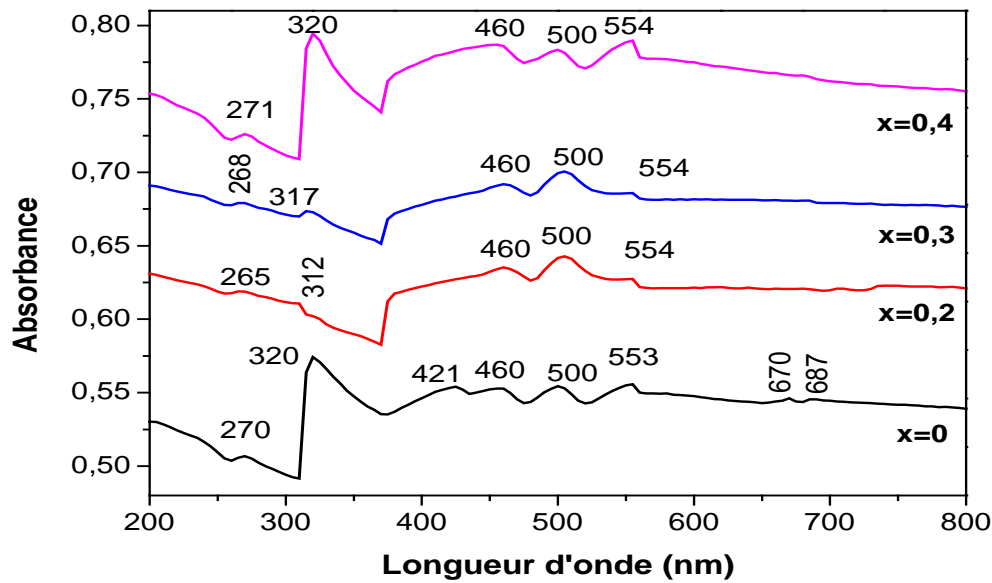


Figure III.7 : Spectres d'absorptions UV-Visible de l'oxyde $\text{BiFe}_{1-x}(\text{Cr}_{x/2}\text{Al}_{x/2})\text{O}_3$ ($x=0,0.2,0.3,0.4$).

III.4.2. Estimation de l'énergie de gap (E_g)

L'estimation du gap optique des composés élaborés $\text{BiFe}_{1-x}(\text{Cr}_{x/2}\text{Al}_{x/2})\text{O}_3$ ($x=0,0.2,0.3,0.4$), a été calculé en appliquant la relation de Tauc [14] (Eq1) pour un gap direct du composé BiFeO_3

$$(\alpha h\nu) = A[h\nu - E_g]^{1/2} \quad \text{Eq1}$$

La valeur estimée de E_g est déduite par extrapolation de la partie linéaire de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ sur l'axe des abscisses ($h\nu$), comme le montre la figure III.8.

Les valeurs calculées de la bande interdite E_g des échantillons $\text{BiFe}_{1-x}(\text{Cr}_{x/2}\text{Al}_{x/2})\text{O}_3$ sont 2.17 eV, 2.12 eV, 2 eV et 1,98 eV pour $x = 0$, $x = 0.2$, $x = 0.3$ et $x = 0.4$ respectivement. (voir figure III.8). La bande interdite a tendance à diminuer en augmentant le taux de substitution, comme le montre la figure III.9. La diminution de la bande interdite est attribuée à l'effet de dopage.

La valeur de bande interdite directe de BiFeO_3 non dopé est d'environ 2.17 eV, ce qui est cohérent avec plusieurs travaux antérieurs dans la littérature [15,16].

Ces résultats indiquent que l'oxyde $\text{BiFe}_{0.6}(\text{Cr}_{0.2}\text{Al}_{0.2})\text{O}_3$ pourrait être utilisé dans des applications optiques, par exemple, les cellules solaires, la photocatalyse, etc.

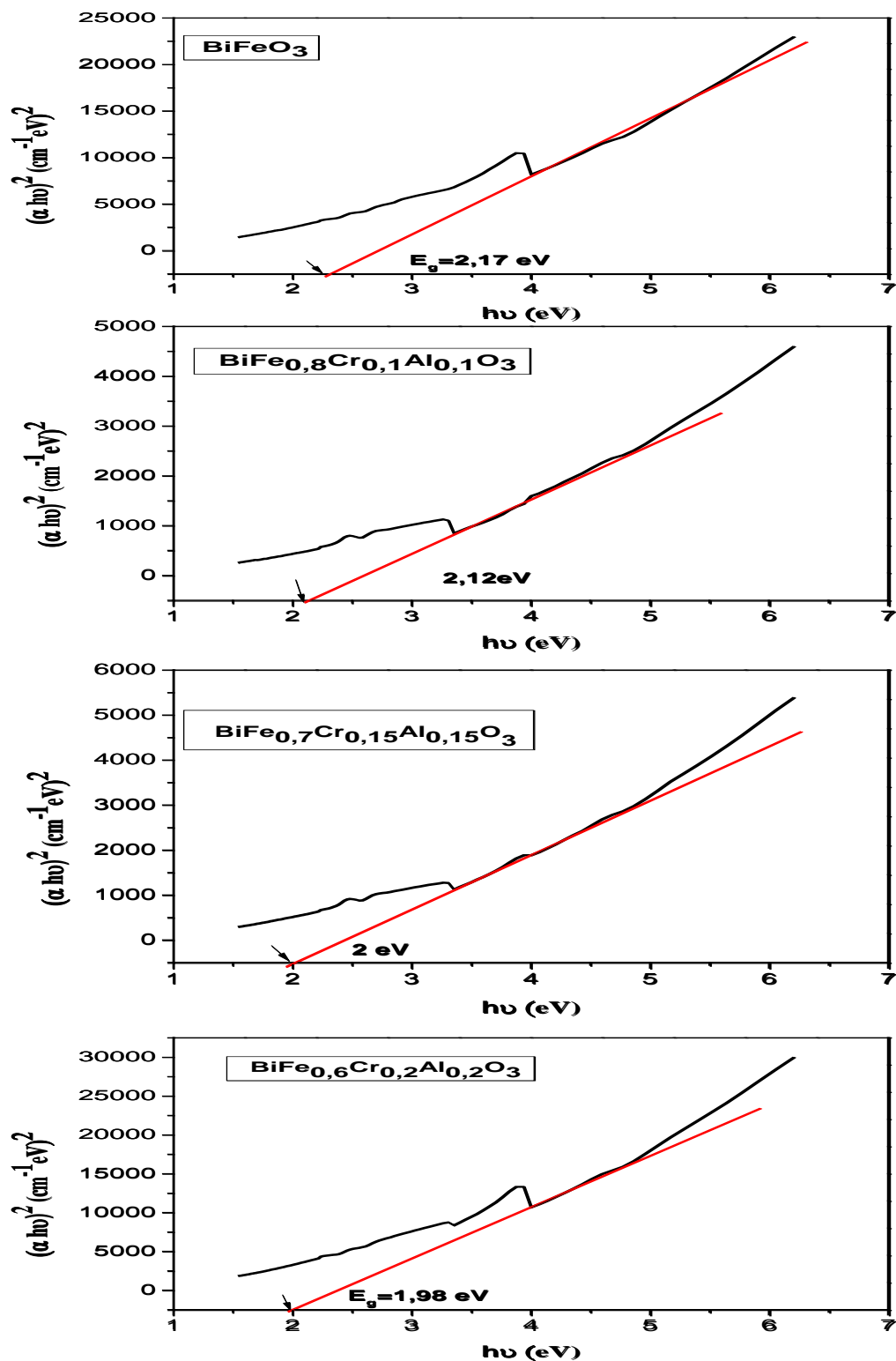


Figure III.8 : Courbe $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ pour les compositions BiFeO_3 , $\text{BiFe}_{0,8}(\text{Cr}_{0,1}\text{Al}_{0,1})\text{O}_3$, $\text{BiFe}_{0,7}(\text{Cr}_{0,15}\text{Al}_{0,15})\text{O}_3$ et $\text{BiFe}_{0,6}(\text{Cr}_{0,2}\text{Al}_{0,2})\text{O}_3$.

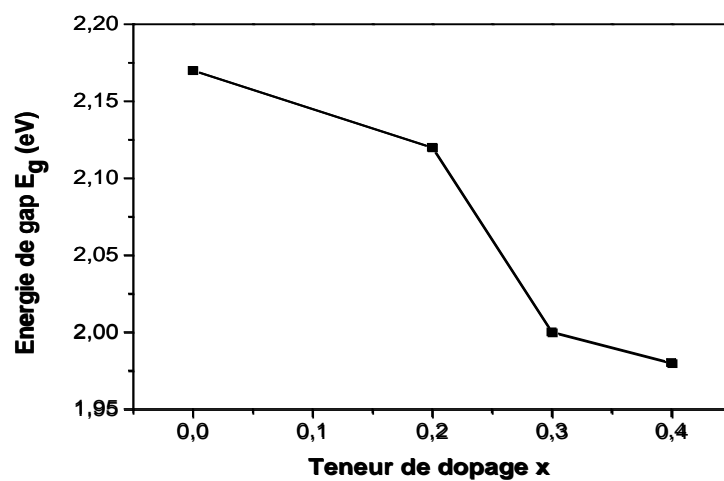


Figure III.9 : La variation de l'énergie de gap E_g en fonction de la teneur du dopage x dans $\text{BiFe}_{1-x}(\text{Cr}_{x/2}\text{Al}_{x/2})\text{O}_3$.

Références bibliographiques

- [1] J. Zou, J. Jiang, Y. Zhang, J. Ma, Q. Wan, *Materials Letters*, 72, (2012) 134–136.
- [2] T. Tong, J. Chen, D. Jin, J. Cheng, *Materials Letters*, 197, (2017) 160–162.
- [3] L. Duraia, B. Moorthy, C. Issac Thomas, D. Kyung Kim, K. Kamala Bharathi, *Materials Science Semicond Process*, 68, (2017) 165–171.
- [4] J. Mou, H. Wu, Y. Deng, L. Zhou, Q. Zheng, J. Liao, D. Lin, *Solid State Electrochem*, 21, (2017) 2849–2858.
- [5] J. Khajonrit, U. Wongpratrat, P. Kidkhunthod, S. Pinitsoontorn, S. Maensiri, *Magnetism and Magnetic Materials*, 449, (2018) 423–434.
- [6] M. Yousaf, Y. Lu, E. Hu, B. Wang, M. Niaz Akhtar, A. Noor, M. Akbar, M. A. K. Yousaf Shah, F. Wang, B. Zhu, *Colloid and Interface Science*, 608, (2022) 1868–1881.
- [7] M. Amin, H. M. Rafique, M. Yousaf, S. M. Ramay, M. Saleem, S. K. Abbas, S. Atiq, *Materials Science: Materials Electronics*, 28, (2017) 17234–17244.
- [8] S. Ruby, D. R. Rosaline, S. S. R. Inbanathan, K. Anand, G. Kavitha, R. Srinivasan, H. Algarni, *Nanoscience and Nanotechnology*, 20, (2020) 1851–1858.
- [9] P. R. Vanga, R.V. Mangalaraja, M. Ashok, *Experimental Nanoscience*, 11, (2016) 1348–1359.
- [10] A. P. Blessington Selvadurai, V. Pazhanivelu, R. Murugaraj, *Supercond Nov Magn*, 27, (2014) 839–844.
- [11] Y. G. Xiao, W. Q. Zhong, Z. Y. Deng, F. S. Yan, L. Jin, *Materials Science : Materials Electronics*, 26, (2015) 1–7.
- [12] T. Gholam, L. R. Zheng, J. O. Wang, H. J. Qian, R. Wu, H. Q. Wang, *Nanoscale Research Letters*, 14, (2019) 1–12.
- [13] S. Chaturvedi, R. Das, P. Poddar, S. Kulkarni, *RSC Advances*, 5, (2015) 23563–23568.
- [14] J. Tauc, F. Abeles, *Optical Properties of Solids*; North-Holland: Amsterdam, 1970.
- [15] A. K. Sinha, B. Bhushana, S. Sen, B. P. Mandal, S. S. Meena, S. C. Gadkari, *Results in Physics*, 13, (2019) 10229.
- [16] J. Tiburcio, E. Sacari, J. Chacaltana, J. Medina, F. Gamarra, C. Polo, A. Quispe, *Energies*, 16, (2023) 786.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de ce travail a porté sur l'élaboration par procédé sol-gel voie citrate et la caractérisation par spectroscopie infrarouge (IRTF) et spectrophotomètre UV-visible des oxydes mixtes de type pérovskite $\text{BiFe}_{1-x}(\text{Cr}_{x/2}\text{Al}_{x/2})\text{O}_3$ avec $x = 0, 0.2, 0.3$ et 0.4 ainsi que l'étude de l'influence de la substitution dans le sous réseau B par le chrome et l'aluminium sur les propriétés structurales et optiques de la composition BiFeO_3 .

Les différents résultats obtenus nous ont permis d'arriver aux conclusions suivantes :

✚ L'examen par spectroscopie infrarouge (IRTF) pour toutes les compositions a révélé deux bandes fortes entre 400 et 650 cm^{-1} . Les bandes de fréquence plus élevée ont été attribuées à la vibration d'élongation M-O (Fe-O, Cr-O, Al-O, Bi-O) et les bandes de fréquences inférieures correspondant au mode de déformation qui est sensible à la variation d'angle de liaison M-O-M (M = Fe, Cr, Al, Bi). Ces bandes sont liées à l'environnement entourant l'octaèdre MO_6 dans la pérovskite ABO_3 .

On a observé des traces de nitrates pour les compositions dopés ce qui suggère la grande pureté de la poudre BiFeO_3 ainsi la spectroscopie FTIR peut être bénéfique pour identifier les impuretés dans le produit final qui ne peuvent pas être détectées par DRX.

Par ailleurs on a constaté que l'augmentation du dopant Cr /Al dans la composition mère BiFeO_3 a engendré un déplacement de la bande d'absorption liée aux vibrations Fe-O vers les nombres d'onde plus élevés.

✚ L'étude par spectroscopie UV-Visible relative aux compositions $\text{BiFe}_{1-x}(\text{Cr}_{x/2}\text{Al}_{x/2})\text{O}_3$ avec $x = 0, 0.2, 0.3$ et 0.4 a montré des bandes d'absorption dans la région UV à environ $260-270$ et 320 nm . Par ailleurs une bande autour de 460 nm et deux bandes d'absorption importante vers 500 nm et 554 nm avec une faible bande d'absorption autour de 670 nm et 680 nm .

En revanche on a constaté que le spectre d'absorption de l'échantillon $x = 0,4$ présente une augmentation significative de l'absorbance comparativement aux autres compositions.

Conclusion générale

Les valeurs calculées de la bande interdite E_g des échantillons $\text{BiFe}_{1-x}(\text{Cr}_{x/2}\text{Al}_{x/2})\text{O}_3$ avec $x = 0, 0.2, 0.3$ et 0.4 ont tendance à diminuer en augmentant le taux de substitution Cr/Al dans le composé BiFeO_3 .

Ces résultats indiquent que l'oxyde $\text{BiFe}_{0.6}(\text{Cr}_{0.2}\text{Al}_{0.2})\text{O}_3$ synthétisé par voie sol-gel pourrait être utilisé dans des applications optiques, par exemple, les cellules solaires, la photocatalyse, etc.

Résumé : Dans ce travail une série d'échantillons de $\text{BiFe}_{1-x}(\text{Cr}_{x/2}\text{Al}_{x/2})\text{O}_3$ avec $x = 0, 0.2, 0.3$ et 0.4 a été préparée en adoptant le procédé sol-gel voie citrate . L'effet de la substitution dans le sous réseau B par le chrome et l'aluminium sur les propriétés structurales et optiques de la composition mère BiFeO_3 a été étudié par spectroscopie infrarouge (IRTF) et spectroscopie UV-Visible respectivement. L'étude par spectroscopie infrarouge (IRTF) a montré deux bandes fortes entre 400 et 650 cm^{-1} . Ces bandes sont liées à l'environnement entourant l'octaèdre MO_6 dans la pérovskite ABO_3 . La spectroscopie UV-Visible a révélé que l'énergie de gap E_g des échantillons a diminué avec l'augmentation du taux de dopant Cr/Al. Ces résultats indiquent que l'oxyde $\text{BiFe}_{0.6}(\text{Cr}_{0.2}\text{Al}_{0.2})\text{O}_3$ pourrait être utilisé dans des applications optiques, par exemple, les cellules solaires, la photocatalyse, etc.

Mots clés : Procédé, UV-Visible, gap, optiques, photocatalyse.

Abstract: In this work a series of $\text{BiFe}_{1-x}(\text{Cr}_{x/2}\text{Al}_{x/2})\text{O}_3$ with $x = 0, 0.2, 0.3$ and 0.4 samples were prepared by adopting the citrate sol-gel process. The effect of substitution in the B sublattice by chromium and aluminum on the structural and optical properties of the parent BiFeO_3 composition was investigated using infrared spectroscopy (IRTF) and UV-Vis spectroscopy respectively. The infrared spectroscopy (IRTF) studies showed two strong bands between 400 and 650 cm^{-1} . These bands are related to the environment surrounding the MO_6 octahedron in the ABO_3 perovskite. UV-Vis spectroscopy revealed that the E_g gap energy of the samples decreased with increasing Cr/Al dopant rate. These results indicate that $\text{BiFe}_{0.6}(\text{Cr}_{0.2}\text{Al}_{0.2})\text{O}_3$ oxide could be used in optical applications, for example, solar cells, photocatalysis, etc.

Key words: process, UV-Visible, gap, optics, photocatalysis.

ملخص : في هذا العمل تم تحضير سلسلة من عينات $\text{BiFe}_{1-x}(\text{Cr}_{x/2}\text{Al}_{x/2})\text{O}_3$ مع $x = 0, 0.2, 0.3, 0.4$ بطريقة صول جال (سترات) تمت دراسة تأثير الاستبدال في الشبكة الفرعية B بالكروم و الألمنيوم على الخصائص التركيبية والبصرية لتكوين BiFeO_3 الأصلي بواسطة التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (IRTF) و الطيف الضوئي للأشعة فوق البنفسجية على التوالي. أظهرت الدراسة التي أجراها التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (IRTF) نطاقين ترددهما بين 400 و 650 cm^{-1} . ترتبط هذه النطاقات بالبيئة المحيطة MO_6 ثماني السطوح في ABO_3 البيروفسكات. أظهر التحليل الطيفي للأشعة المرئية و فوق البنفسجية ان طاقة الفجوة E_g للعينات تتناقص مع زيادة مستوى التثبيط Cr/Al. تشير هذه النتائج إلى انه يمكن استخدام أكسيد $\text{BiFe}_{0.6}(\text{Cr}_{0.2}\text{Al}_{0.2})\text{O}_3$ في التطبيقات البصرية على سبيل المثال، الخلايا الشمسية و التحفيز الضوئي، الخ.

الكلمات المفتاحية : العملية، الأشعة فوق البنفسجية المرئية، الفجوة، البصريات، التحفيز الضوئي.