

N° d'ordre :

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

-----  
UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE  
FILIERE : CHIMIE

## MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE PHYSIQUE

### *THEME*

Synthèse et caractérisation des nanoparticules à base de  $\text{Bi}_{1-x}\text{Al}_x\text{FeO}_3$ .  
Application : capteur d'humidité.

*Présenté par :*

**KHELIFI**

**Tassadit**

*Soutenu publiquement, le* 03/10/2017 *devant le Jury composé de :*

<i>Mr</i> CHAOUCHI	<i>Ahcéne</i>	<i>Professeur à UMMTO</i>	<i>PRESIDENT</i>
<i>M<sup>me</sup></i> DOUANI	<i>Rachida</i>	<i>Maître de conférences B ; UMMTO</i>	<i>ENCADREUR</i>
<i>M<sup>me</sup></i> AMAOUZ	<i>Nouara</i>	<i>Maître de conférences A ; UMMTO</i>	<i>EXAMINATRICE</i>

## **Remerciements**

---

*Ce fut pour moi un grand honneur d'avoir la chance de réaliser ce mémoire au sein de Laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique (LCAGC) de l'Université Mouloud MAMMERI de Tizi-Ouzou, sous la direction de Monsieur **Smain HOCINE**, à qui j'exprime ma profonde gratitude.*

*Je porte le plus grand mérite à celle qui m'a accompagné et orienté dans mes recherches Madame **Rachida DOUANI** Maitre de Conférence à l'Université de Tizi-Ouzou. Je la remercie pour avoir accepté de m'encadrer et d'avoir été toujours présente en suivant toutes les étapes dans mon travail, m'avoir fait profiter de ces connaissances, pour sa gentillesse, son écoute et sa patience.*

*Je tiens à remercier très sincèrement Monsieur **Ahcène CHAOUCHI**, Professeur à l'Université de Tizi Ouzou (UMMTO) pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de ma soutenance.*

*Mes sincères remerciements à Madame **Nouara AMAOUZ** Maitre de Conférences à l'UMMTO qui m'a fait l'honneur de juger mon travail.*

*Je dédie ce modeste travail :*

*À ma très chère grand-mère qui est toujours à mes  
cotés*

*À mon mari Hamid*

*À ma famille et ma belle famille*

*À mes amies : Noria , Lynda, Kahina, Zahia et mes  
très chères Naima et Karima*

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

### PARTIE THÉORIQUE

#### Chapitre I : « Synthèse bibliographique »

I-1. Les oxydes mixtes de type Pérovskite .....	3
I.2 La structure cristallographique de BiFeO <sub>3</sub> (BFO).....	3
I.3- Propriétés de BiFeO <sub>3</sub> .....	4
I.3.1- Propriétés optiques.....	4
I.3.2- Propriétés multiferroïques.....	4
I.3.3- Propriétés électriques .....	5
I.4- Méthodes de synthèse de nanoparticules de BiFeO <sub>3</sub> .....	5
I.4.1- Synthèse par voie solide .....	5
I.4.2- Synthèse par voie liquide.....	5
I.4.2.1- Méthode hydrothermale .....	6
I.4.2.2- Méthode de coprécipitation .....	6
I.4.2.3- Méthode sol-gel .....	7
I-5- Applications du ferrite de bismuth (BFO).....	8
I.5.1- Stockage de données .....	8
I.5.2- Appareils optoélectroniques .....	8
I.5.3- Les applications photocatalytiques .....	9
I.6- Capteur d'humidité .....	9
I.6.1- Définition.....	9
I.6.2- Principe de fonctionnement d'un capteur d'humidité.....	10
I.6.3. Les différents types de capteurs .....	10
I.6.3.1- Les capteurs capacitifs .....	10
I.6.3.2- Les capteurs résistifs.....	10
I.6.3.3- Capteurs hygrométriques .....	10
I.6.4- Types d'adsorption .....	10

I.6.4.1- Adsorption chimique (chimisorption).....	10
I.6.4.2- Adsorption physique (physisorption).....	11

## **PARTIE EXPERIMENTALE**

### **Chapitre II : « Synthèse des poudres, et techniques de caractérisation »**

II-1 Protocole de synthèse .....	12
II .1.1-Préparation des nanoparticules de BiFeO <sub>3</sub> .....	12
II .1.2-Préparation des nanoparticules de Bi <sub>x</sub> Al <sub>1-x</sub> BiFeO <sub>3</sub> .....	14
II-2 Techniques de caractérisation.....	15
II.2.1- La diffraction des rayons X (DRX) .....	15
II.2.1.1- Principe .....	15
II.2.1.2- Détermination de la taille moyenne des cristallites .....	16
II.2.2- La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) .....	17
II.2.3- La microscopie Électronique à Balayage (MEB) .....	17
II.2.4- Spectroscopie UV-Visible .....	18
II.2.4.1- Principe.....	18
II.2.4.2-Préparation des échantillons .....	19
II.2.4.3- Détermination de l'énergie de gap E <sub>g</sub> .....	19
II.2.5-. Mesure de la surface spécifique par la méthode BET .....	20
II.2.6- La spectroscopie d'impédance .....	21
II.2.6 1-Principe.....	21
II.2.6.2- Préparation des échantillons .....	22

### **Chapitre III : « Résultats et discussions »**

III. 1-Caractérisation structurale des poudres.....	24
III.1.1- Caractérisation par diffraction des rayons X.....	24
III.1.2- Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB).....	25
III.1.3- Caractérisation par spectroscopie IRTF.....	25
III.1.4-Mesure de la surface spécifique de Bi <sub>(1-X)</sub> Al <sub>x</sub> FeO <sub>3</sub> .....	26
III.4- Caractérisation optique des poudres.....	27

III.4.1- Analyse d'absorbance .....	27
III.4.2- Détermination du gap.....	27
III.5-Propriétés de détection d'humidité.....	29
III.5-1 la variation de l'impédance Z en fonction du taux d'humidité (%) .....	29
III.5.2- Les hystérésis de sorption .....	30

### **CONCLUSION GENERALE**

### **RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

L'étude des propriétés des matériaux de tailles nanométriques, présente un grand intérêt pour la communauté scientifique et industrielle. En effet, lorsque l'on diminue la taille d'un objet pour atteindre une taille nanométrique, les propriétés physiques de ces objets s'en trouvent modifiées. La synthèse de micro- et de nano-systèmes est un enjeu majeur au niveau industriel, où la course à la miniaturisation des systèmes fait rage [1]. Depuis quelques décennies, le développement de l'électronique s'est appuyé sur la miniaturisation et l'intégration de plus en plus poussée des divers composants, en particulier les condensateurs [2].

L'un des très rares matériaux multiferroïques, la ferrite de bismuth  $\text{BiFeO}_3$  (BFO) a attiré une attention particulière pour une large gamme d'applications potentielles dans le stockage des données, les capteurs, les dispositifs spintroniques, ...etc [3]. Des recherches récentes ont attiré l'attention aussi sur l'activité photocatalytique de BFO, comme le fractionnement photocatalytique des molécules d'eau [4] et la dégradation des composés organiques [5,6] grâce à sa bande interdite étroite (1.8 eV), son excellente stabilité chimique et son faible coût [7].

À ce jour, des études approfondies ont été réalisées pour améliorer les propriétés optiques, ferroélectriques et ferromagnétiques de BFO au moyen de l'introduction des ions métalliques dans le site A ou/et le site B dans le réseau  $\text{ABO}_3$  [8,9]. Motivé par ces études, le dopage en ions métalliques pourrait être considéré comme une méthode efficace pour améliorer également son activité photocatalytique [10,11].

L'objectif de cette investigation est la synthèse et la caractérisation des nanoparticules de ferrite de bismuth  $\text{Bi}_{(1-x)}\text{Al}_x\text{FeO}_3$  ( $x= 0, 5$  /et 10%). Nos poudres ont été synthétisées par la méthode sol-gel, qui appartient à la chimie dite douce. Elle est compatible avec la présence de composantes minérales, organiques ou encore biologiques, ce qui lui offre un vaste choix de précurseurs.

Vu que l'humidité est un facteur très important dans l'industrie qui influe beaucoup sur les propriétés physico-chimiques et biologiques de la matière, l'utilisation des capteurs d'humidité à films minces a suscité un intérêt particulier. Pour cette raison, nous consacrerons une partie de ce travail à l'étude de la variation d'impédance de deux capteurs à base de  $\text{Bi}_{(1-x)}\text{Al}_x\text{FeO}_3$  ( $x= 0$  et 10%) en fonction du niveau d'humidité relative (HR= 4, 13, 37, 72 et 78 %).

Ce mémoire est subdivisé en trois chapitres:

Le premier chapitre sera consacré à une étude bibliographique donnant la représentation structurales des nanoparticules de  $\text{BiFeO}_3$ , ses propriétés physico-chimiques, optiques, catalytiques et les différentes méthodes de synthèses. On le terminera par quelques notions sur les capteurs d'humidité.

Le deuxième chapitre sera scindé en deux parties, dans la première nous détaillerons le procédé de synthèse des nanoparticules de ferrite de bismuth (BFO). Dans la seconde nous décrirons les différentes techniques physico-chimiques utilisées dans la caractérisation de nos poudres à savoir; la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à Transformé de Fourier (FTIR), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie UV-Visible, la spectroscopie d'impédance, et aussi la mesure de la surface spécifique (BET).

Le troisième chapitre sera dédié à la discussion et l'interprétation des résultats obtenus.

On termine ce mémoire par une conclusion générale qui résume l'ensemble des résultats obtenus.

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. Les oxydes mixtes de type Pérovskite**

Le terme « pérovskite » a été donné par Gustav Rose en 1839 en l'honneur du minéralogiste russe Lev. A. Von Perovski. Le premier minéral, correspondant à la structure spécifique des pérovskites, est l'oxyde mixte de titane et de calcium de formule  $\text{CaTiO}_3$ .

Ces oxydes possèdent une formule générale  $\text{ABX}_3$ , où A et B sont des cations et X un anion. L'élément X le plus courant est l'oxygène. Cependant, on peut également trouver à cette position un hydrure, un atome d'azote ou un halogène [12].

Les propriétés des oxydes de type pérovskite, " $\text{ABO}_3$ ", dépendent fondamentalement de la nature des ions A et B et de leur état de valence [13,14]. Généralement, les ions du site A sont catalytiquement inactifs, contrairement à ceux du site B, bien que leurs natures influencent la stabilité de la pérovskite. Néanmoins, le remplacement d'une partie de ces ions par d'autres hétérovalents peut induire des modifications structurales liées à la génération des sites vacants d'oxygène et/ou des changements des états de valence des cations originaux. D'un point de vue catalytique, la présence de ces défauts structuraux pourrait favoriser la sorption chimique des réactifs ou d'autres espèces de l'acte catalytique approprié (transport d'oxygène, transfert d'électron,... etc.) [15,16].

Ces oxydes mixtes offrent les avantages d'une activité catalytique comparable à celle des catalyseurs à base des métaux nobles, d'un prix de revient plus faible, et d'une utilisation à haute température. Parmi les matériaux prometteurs, la ferrite de bismuth est dotée de plusieurs de ces caractéristiques. Les recherches entreprises ont révélé que l'activité catalytique de ces solides est une fonction de plusieurs caractéristiques physico-chimiques.

### **I.2 La structure cristallographique de $\text{BiFeO}_3$ (BFO)**

A température ambiante,  $\text{BiFeO}_3$  cristallise sous forme massive selon une maille rhomboédrique de groupe d'espace  $R3c$  et conserve cette symétrie, jusqu'à ce qu'il se décompose vers  $780^\circ\text{C}$  [17].

Cependant, cette décomposition est lente et on peut observer une transition de phase vers  $830^\circ\text{C}$  [18]. Une étude récente menée par spectrométrie Raman [19] 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  $830^{\circ}\text{C}$  et paraélectrique au-delà de cette température.

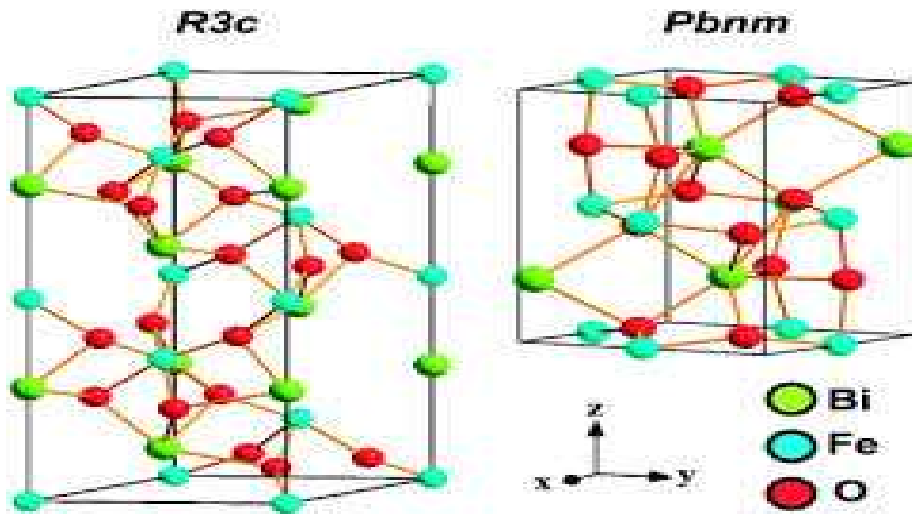


Figure (I-1) : La structure cristallologique de  $\text{BiFeO}_3$

### I.3- Propriétés de $\text{BiFeO}_3$

#### I.3.1- 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.

#### I.3.2- Propriétés multiferroïques

Le ferrite de bismuth (BFO) est un matériau de choix pour l'étude des multiferroïques, car c'est l'un des rares oxydes dans lequel les ordres ferroélectrique et magnétique couplés entre eux, coexistent à température ambiante.

La ferroélectricité du BFO est due à la distorsion pseudo-cubique de la structure pérovskite entraînant un déplacement des cations  $\text{Bi}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  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. La littérature recense des valeurs de polarisation allant jusqu'à  $100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  dans des nanocristaux de BFO, ce qui constitue l'une des plus élevées pour des matériaux de ce type.

A température ambiante le BFO possède également un ordre antiferromagnétique, de type G, en raison des moments magnétique des ions  $\text{Fe}^{3+}$  qui sont orientés antiparallèlement avec chacun de leurs voisins immédiats. Cet ordre prend fin à la température de Néel ( $T_N=370^\circ\text{C}$ ) au-delà de laquelle la distribution des moments de spins devient aléatoire à cause de l'agitation thermique, rendant ainsi le matériau paramagnétique[20].

### ***1.3.3-Propriétés électriques***

Selon les mesures de conductivité, le  $\text{BiFeO}_3$ , 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 forte pression d'oxygène, ce qui facilite la conduction suite à l'augmentation de nombre de porteurs de charges (électron ou trous électronique).

## **I.4- Méthodes de synthèse de nanoparticules de $\text{BiFeO}_3$**

De nombreuses techniques ont été utilisées dans la synthèse des nanoparticules d'oxyde de ferrite de bismuth. On distingue la voie solide et la voie liquide.

### ***1.4.1-Synthèse par voie solide***

Ce procédé est simple à mettre en œuvre et très utilisé dans l'industrie. Il consiste à faire réagir à hautes températures un mélange d'oxydes et/ou de carbonates des différentes espèces à introduire. Le mélange des espèces s'effectue en milieu alcoolique dans des bols en téflon à l'aide d'un broyeur en présence de billes de zircone, pour obtenir une poudre plus homogène [21,22]. La poudre obtenue est calcinée à des températures élevées, puis broyée.

Les inconvénients de ce procédé sont [23]:

- la taille des grains est relativement grande avec une distribution assez large,
- les températures de frittage et celles de calcination sont élevées.

### ***1.4.2- Synthèse par voie liquide***

Les procédés par voie liquide permettent l'obtention de poudres à répartition chimique homogène, formées de grains de faible taille et ayant une distribution granulométrique étroite. Parmi les procédés les plus courants on peut citer : la synthèse sol-gel, la synthèse par coprécipitation et la synthèse hydrothermale.

#### **I.4.2.1- Méthode hydrothermale**

Le processus hydrothermal est défini comme étant une réaction hétérogène dans un système fermé «un autoclave» (Figure (I-2)), en présence des précurseurs solides tels que les chlorures et les nitrates et d'un solvant tel que l'eau distillée, solution aqueuse de la soude ou d'acide acétique, ...etc. Le mélange réactionnel est chauffé à une température comprise entre 100 et 300°C et une pression interne pouvant atteindre 150 bars. Ces conditions servent à dissoudre et à cristalliser les matériaux qui sont relativement insoluble dans les conditions de température et de pression normales (dans l'eau à basse température et pression atmosphérique) [24].

La synthèse hydrothermale est une méthode non coûteuse et très simple à réaliser. Elle présente beaucoup d'avantages tels que; l'obtention des produits très homogènes (poudres fines, grande pureté, bonne qualité cristalline, une stœchiométrie et une morphologie contrôlées...etc). Mais, elle possède également des inconvénients tels que la nécessité d'autoclave assez coûteux (recouverts de téflon), lenteur de la réaction, les conditions de pH du milieu qui doivent être légèrement basique,...etc. Du fait de ce grand nombre de paramètres, les réactions sont parfois non reproductibles et conduisent souvent à des produits polyphasés [25].

#### **I.4.2.2- Méthode de coprécipitation**

La méthode de coprécipitation est une méthode largement utilisée, car elle ne demande pas de dispositifs compliqués. Elle consiste à précipiter simultanément au moins deux composants métalliques dans une solution. Le précipité obtenu est filtré, lavé, séché et calciné pour obtenir des oxydes mixtes.

En pratique, on utilise le milieu basique concentré pour précipiter les ions réactifs. En outre, pour éviter l'hétérogénéité locale ou le changement de pH, les réactifs sont ajoutés simultanément, à faible concentration, goutte à goutte au milieu basique sous agitation magnétique [26].

Cette méthode a d'autres avantages comme la diffusion facile des réactifs et la bonne homogénéité. Mais comme tout procédé, elle présente aussi des inconvénients comme la difficulté de contrôler la stœchiométrie, qui provient des différences entre les produits de solubilité des réactifs.

### I.4.2.3- Méthode sol-gel

La méthode sol-gel est une voie de chimie douce permettant l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes formes (couche mince, poudre, fibre,...ect). Elle implique la transition d'un système de l'état liquide (« sol ») à l'état solide (« gel »). L'état liquide peut être constitué d'entités moléculaires ou de particules colloïdales [27] généralement obtenues à partir de sels métalliques ou de composés organométalliques. La transformation de l'état liquide à l'état solide se fait par des réactions chimiques d'hydrolyses, de condensations et de polymérisations à basses températures. Le solide obtenu est un réseau tridimensionnel à viscosité infinie appelé gel. Le gel humide est généralement séché puis désagglomérée dans un mortier avant d'être calciné. La calcination ou le chauffage intense sert aussi à décomposer les groupes alcoxydes ou les carbonates et permet le réarrangement de la structure du solide et sa cristallisation. Les principales étapes du procédé sol-gel sont résumées dans la figure (I-3).

Cette méthode est actuellement très utilisée en raison des nombreux avantages qu'elle offre du point de vue [28].

- ✚ Reproductibilité ;
- ✚ Meilleur contrôle de la stœchiométrie ;
- ✚ Possibilité d'une intégration dans les procédés de micro-électronique et de la technologie de silicium ;
- ✚ Possibilité de préparer des films d'épaisseur variables .

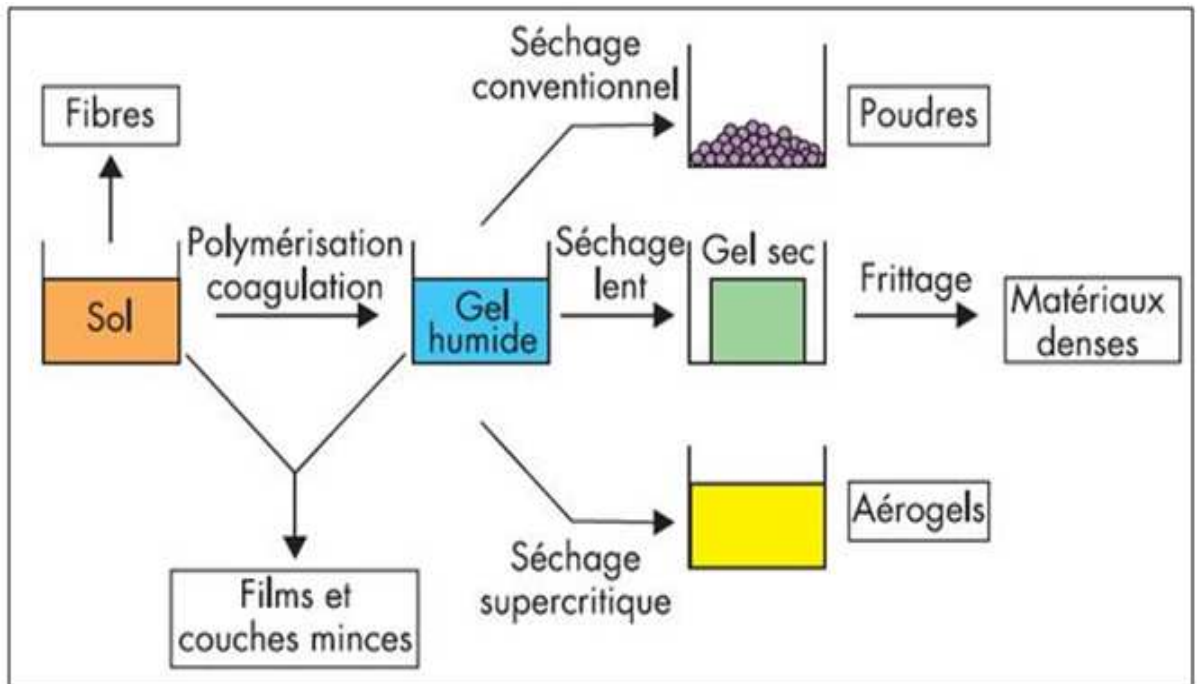


Figure (I-3): Les étapes de synthèse sol – gel.

## I.5-Applications du 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 [29-31] et des cellules photoélectrochimiques [32]. On cite quelques applications potentielles de BFO :

### I.5.1- Stockage de données

Le couplage magnétoélectrique de  $\text{BiFeO}_3$  à température ambiante nous offre une chance de l'utiliser dans des mémoires magnétoélectriques à accès aléatoire. Le  $\text{BiFeO}_3$  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 [33].

### I.5.2- Appareils optoélectroniques

Selon la théorie fonctionnelle de la densité d'échange filtrée, l'écart de bande de  $\text{BiFeO}_3$  est calculé comme 1.8 eV qui est en région visible [34]. Les résultats expérimentaux montrent que  $\text{BiFeO}_3$  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 [35]. 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 vacantes d'oxygène et l'état d'oxydation du fer qui peut améliorer ses propriétés optiques [35].

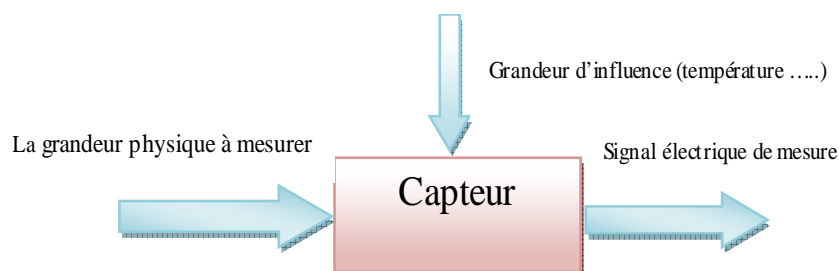
### ***1.5.3- Les applications photocatalytiques de BFO***

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. [36] 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. [37] 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. [38] ont rapporté que les nanoparticules de  $\text{BiFeO}_3$  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.

## **I.6- Capteur d'humidité**

### ***1.6.1-Définition***

Un capteur est un dispositif électronique capable de transformer une grandeur physique, chimique ou biologique en une grandeur électrique, généralement une tension ou un courant [39].



***Figure (I.4): Schéma synoptique d'un capteur***

### ***1.6.2- Principe de fonctionnement d'un capteur d'humidité***

Le principe de fonctionnement d'un capteur d'humidité est basé sur la variation de l'impédance électrique, la résistance ou de la capacité due à l'adsorption des molécules d'eau à l'état vapeur à la surface de la couche sensible.

### ***1-6-3. Les différents types de capteurs***

#### **1.6.3.1- Les capteurs capacitifs**

Le principe de détection de ce type de capteurs, est basé sur la mesure de la constante diélectrique de la couche sensible, qui varie avec l'adsorption des molécules d'eau par cette couche. Cette variation de la constante diélectrique ou permittivité  $\epsilon_r$  induit une variation de la capacité qui est directement mesurable. En rappelant que l'eau présente une constante diélectrique de valeur élevée, elle provoque une fois absorbée sur le film (surface) de fortes variations de capacité.

#### **1.6.3.2- Les capteurs résistifs**

Les capteurs résistifs sont basés sur le changement d'impédance d'une couche sensible entre deux électrodes après absorption de l'humidité. Le circuit électrique est simple et de faible coût de fabrication [40].

La résistivité est simplement donnée par la formule:

$$\rho = \frac{R_s S}{L} \quad (1)$$

Où R est la résistance de l'échantillon, S est la surface des électrodes, L est la distance entre deux électrodes métalliques.

#### **1.6.3.3- Capteurs hygrométriques**

Ce type est historiquement le premier utilisé pour évaluer le taux ambiant d'humidité. La transduction repose sur la déformation d'un solide: membrane, cheveu...etc, après absorption de l'humidité. Dans le cas du cheveu, l'absorption de l'humidité provoque un effet de gonflement qui se traduit essentiellement par une variation de la longueur qui va être transmise à une aiguille ou une pointe d'enregistrement par une transmission spéciale [41].

### ***1.6.4- Types d'adsorption***

Selon les forces d'interactions intervenant entre les molécules de l'adsorbat et la surface d'adsorption (l'adsorbant), on distingue les types d'adsorption suivants :

#### **1.6.4.1- Adsorption chimique (chimisorption)**

Dans le cas de l'adsorption chimique, le processus met en jeu une ou plusieurs liaisons

chimiques covalentes ou ioniques entre les molécules d'adsorbat et la surface de l'adsorbant, où les molécules sont directement liées au solide. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Le processus s'arrête quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat pour former une monocouche.

#### **I.6.4.2- Adsorption physique (physisorption)**

Dans le cas de l'adsorption physique, les interactions entre les molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant se font essentiellement par des liaisons faibles du type Van Der Waals et se produit à des basses températures. Les molécules s'adsorbent en plusieurs couches (multicouches) sans modification de la structure moléculaire avec des chaleurs d'adsorption souvent faibles.

Ce chapitre est divisé en deux parties. Dans la première, nous détaillerons le protocole d'élaboration utilisé dans la synthèse de nos poudres appelé « méthode sol-gel ». La seconde sera consacrée à la présentation des différentes techniques physico-chimiques de caractérisation utilisées dans notre étude.

## II-1 Protocole de synthèse

Dans ce travail, nous avons utilisé le procédé sol-gel dans l'élaboration des nanoparticules à base de l'oxyde de fer et de bismuth ( $\text{BiFeO}_3$ ) et celles dopées en aluminium ( $\text{Bi}_{(1-x)}\text{Al}_x\text{FeO}_3$ ) avec  $x=5$  et  $10\%$ . Les réactifs utilisés dans les différentes synthèses ainsi que leurs caractéristiques sont regroupés dans le tableau (II.1)

*Tableau (II.1): tableau récapitulatif des caractéristiques des réactifs utilisés*

Nom commercial	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Etat physique	Pureté (%)
Nitrate de Bismuth	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	485,01	Solide	99
Nitrate de fer	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	404,15	Solide	99
Nitrate d'Aluminium	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	302,98	Solide	99
Acide citrique	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	210	Liquide	99.5
Acide nitrique	$\text{HNO}_3(15.44\text{mol/l})$	63	Liquide	69%

### II.1.1- Préparation des nanoparticules de $\text{BiFeO}_3$ (BFO)

Dans un bécher contenant 100 ml d'eau déionisée, on dissout sous agitation une masse de 4g de nitrate de fer ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) et une masse équivalente (4g) de nitrate de bismuth ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ). On y ajoute 50 ml d'acide nitrique pour avoir la dissolution complète des nitrates de bismuth. Une fois la solution est homogène, on y introduit 10 g d'acide citrique dissoutes dans 20 ml d'eau (agent chélatan). Le bécher est ensuite plongé dans un bain marie dont la température est fixée à  $80^\circ\text{C}$  pendant environ 4 heures en maintenant toujours l'agitation.

À la fin de la réaction, on obtient un gel qu'on sèche dans une étuve réglée à 100°C pendant 12 heures. La poudre ainsi obtenue est broyée soigneusement à l'aide d'un mortier jusqu'à l'obtention d'une poudre fine bien dispersée.

Une étape de calcination est ensuite effectuée sur la poudre dans un four à moufle porté à 600°C pendant 2 heures.

Les Différentes étapes de synthèse sont regroupées dans l'organigramme suivant (figure (II.1)).

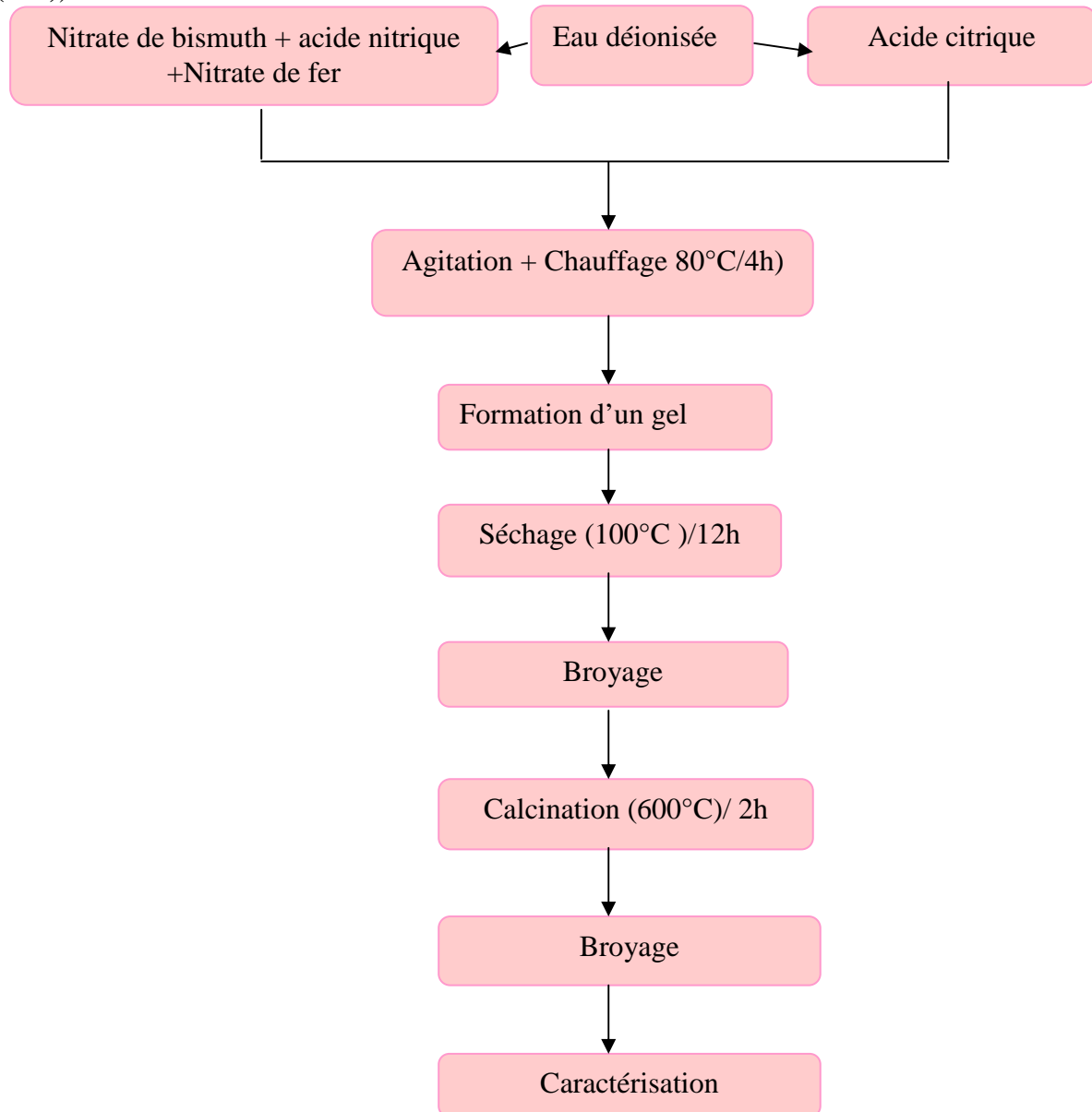


Figure (II.1): Organigramme de synthèse de la poudre  $\text{BiFeO}_3$  par voie sol-gel.

### II.1.2- Préparation des nanoparticules de $Al_xBi_{(1-x)}FeO_3$

Une masse de 4g de nitrate de fer ( $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ) est dissoute dans un bécher contenant 100 ml d'eau déionisée. Des masses appropriées de nitrates de bismuth  $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  et celle d'aluminium  $Al(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  sont ensuite ajoutées. Ces masses sont calculées d'une manière à avoir la valeur de x égale à 5 et 10%. Sous agitation, on introduit 50 ml d'acide nitrique et 10 g d'acide citrique préalablement dissoutes dans 20 ml d'eau. Pour la suite de la synthèse, on effectue les mêmes étapes que celles réalisées dans l'élaboration de  $BiFeO_3$ .

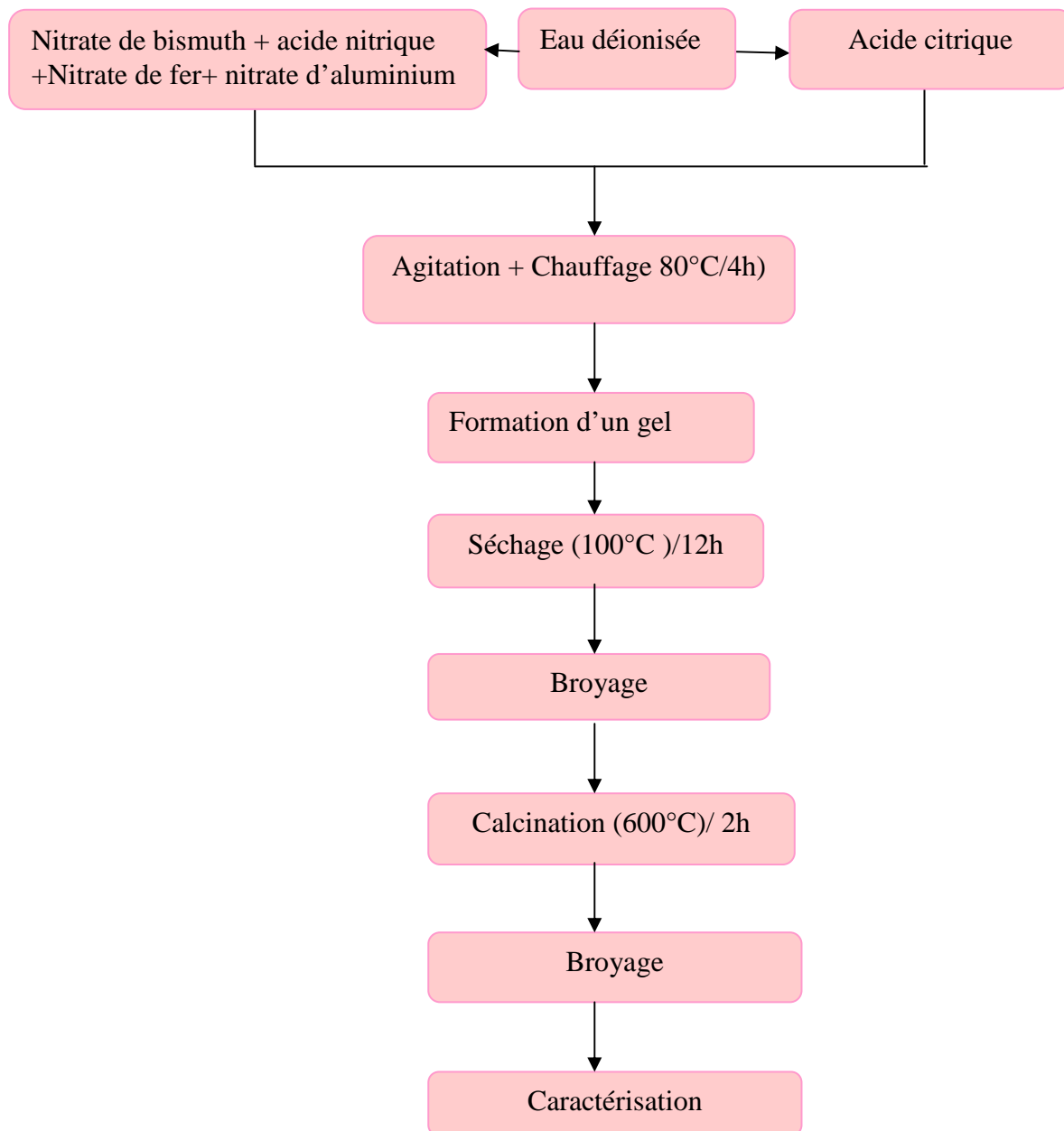


Figure (II.2): Organigramme de synthèse de la poudre  $Al_xBi_{(1-x)}FeO_3$  par voie sol-gel.

## II-2 Techniques de caractérisation

Nous donnons dans ce qui suit, un aperçu sur les techniques utilisées dans la caractérisation de nos échantillons.

### II.2.1- La diffraction des rayons X (DRX)

#### II.2.1.1- Principe

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

Son principe consiste en l'enregistrement des rayons diffractés par un échantillon (réflexion des plans de l'indice de Miller  $hkl$ ) parallèle au support, en fonction de l'angle entre le rayonnement incident et l'échantillon (figure (II.3)). Un faisceau de rayons est diffracté sur un réseau de plans cristallins selon la loi de BRAGG (équation (2)) [42].

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

- $d_{(hkl)}$ : distance inter-réticulaire (la distance séparant les plans cristallins d'indices  $(hkl)$ );
- $\theta$ : angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié;
- $n$ : ordre de la diffraction;
- $\lambda$ : longueur d'onde du faisceau des rayons X.

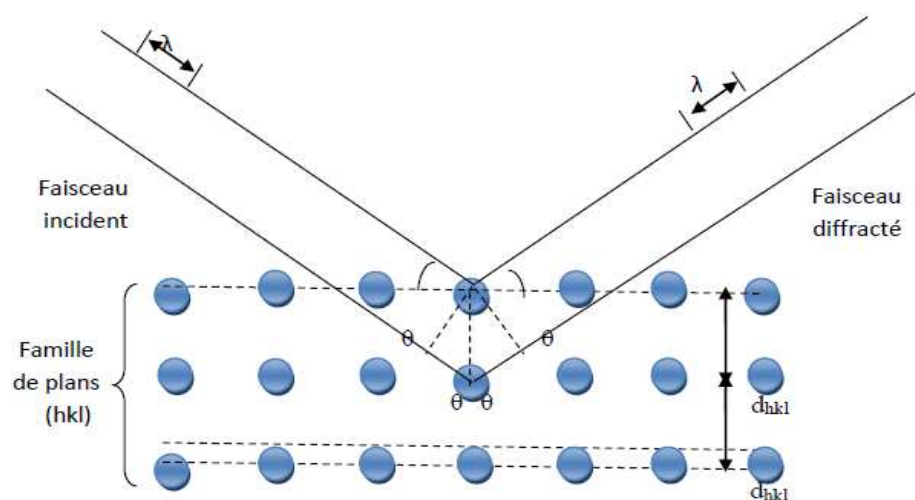


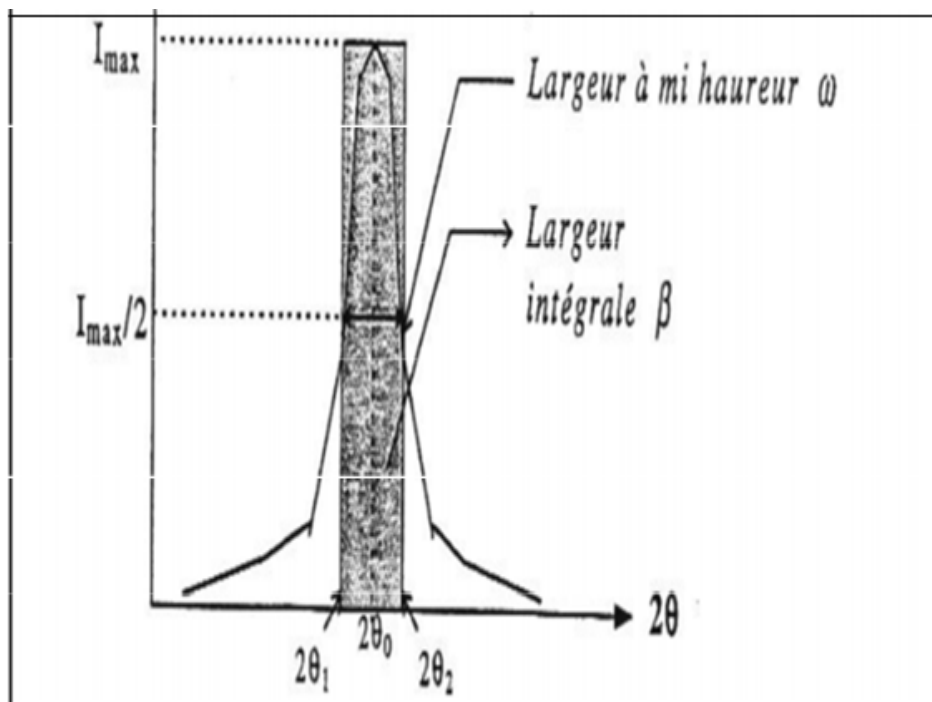
Figure (II-3): Diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires  $(hkl)$

### II.2.1.2- Détermination de la taille moyenne des cristallites

Le calcul de la taille moyenne des grains se fait grâce à l'équation de Scherrer (équation (3)) basée sur l'élargissement des pics de diffraction lié à la taille des cristallites [43].

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

- D : diamètre moyen des cristallites ;
- $\lambda$ : longueur d'onde des rayons X ;
- $\beta$ : largeur du pic à mi-hauteur ;
- $\theta$ : angle de diffraction de la raie (hkl).



**Figure (II.4). représentation schématique d'une raie de diffraction.**

Nos poudres ont été analysées à l'aide d'un appareil DRX de diffractomètres type XPERT PRO.

### ***II.2.2- La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)***

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier est une méthode d'analyse qui utilise un rayonnement dans la gamme infrarouge des radiations électromagnétiques. C'est l'une des méthodes les plus couramment utilisées pour l'identification des molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles. Classiquement l'étude d'un échantillon est réalisée entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ . On observe ainsi des bandes de transition, pouvant correspondre à plusieurs modes de vibration.

✓ Les vibrations d'élongation ( $\nu$ ): On distingue des élongations symétriques et des élongations antisymétriques.

✓ Les vibrations de déformation ( $\delta$ ).

Deux types d'informations peuvent être tirés des spectres obtenus:

**a- Qualitatifs:** Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé.

**b- Quantitatifs:** l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupement chimique responsable de l'absorption.

Nos échantillons sont analysés en utilisant un Spectromètre FTIR- Shimadzu 8400s.

### ***II.2.3- La microscopie Électronique à Balayage (MEB)***

La microscopie électronique à balayage est une technique d'analyse non destructive, qualitative et semi quantitative (EDX).

Le principe de la microscopie électronique à balayage s'appuie sur les interactions électron - matière. Le faisceau d'électrons émis par le canon du microscope, provoque lors de son impact un ensemble d'événements dans l'échantillon, tels que l'émission des électrons secondaires (rétrodiffusés et Auger), l'émission des rayons X, ....etc. La figure (II.5) présente une illustration schématique des principaux signaux utilisés pour l'imagerie (électrons) ou pour l'analyse élémentaire (EDX).

La microscopie électronique à balayage est principalement utilisée pour déterminer la morphologie des particules ainsi que leurs tailles, mais aussi les éléments présents au sein de l'échantillon (EDX).

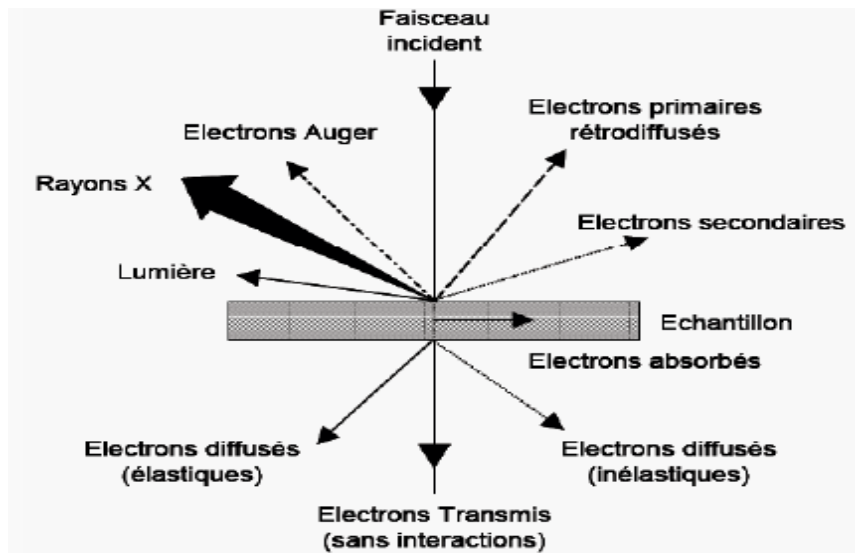


Figure (II-5) : Particules émises lors de l'interaction électron-matière

Nos poudres ont été analysées à l'aide d'un microscope de type PHILIPS ESEM XL30 à filament du tungstène.

## II.2.4- Spectroscopie UV-Visible

### II.2.4.1- Principe

La spectrophotométrie UV-Visible est une technique d'analyse quantitative, elle fournit généralement peu de renseignements sur la structure chimique d'un matériau, mais elle renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon comme la transmission et l'absorption de la lumière ainsi que l'estimation du gap optique.

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 vers un état excité 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  $\ell$ .

L'intensité du rayonnement transmis  $I$  est donnée par la loi de Beer-Lambert selon l'équation (4).

$$A = -\text{Log}\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\text{Log}T \quad (4)$$

$I_0$  : l'intensité incidente

$I$  : l'intensité transmise

$T$  : transmittance

### II.2.4.2-Préparation des échantillons

L'analyse est effectuée sur des solutions diluées, leurs concentration est de  $10^{-3}$  mol/l.

Les solutions ont été préparées dans des fioles jaugées, en dissolvant dans de l'eau déionisée sous ultra-sons une masse (m) de chaque poudre préalablement pesée à l'aide d'une balance de précision ( $10^{-4}$  g).

### II.2.4.3- Détermination de l'énergie de gap $E_g$

L'énergie de gap correspond à l'énergie minimale entraînant le phénomène d'absorption de photons. Elle est déterminée à partir de l'équation de Trauc (équation (5)) [44].

$$\alpha h\nu = C(h\nu - E_g)^n \quad (5)$$

$\alpha$  : coefficient d'adsorption

$h$  : constante de Plank ( $6,62 \cdot 10^{-34}$  J.s )

$\nu$  : fréquence de la radiation ( $\nu = \frac{c}{\lambda}$ , avec  $c=3 \cdot 10^8$  m/s).

$n = \frac{1}{2}$  pour les semi-conducteurs de bande interdite direct.

$C$  : constante.

Le coefficient d'absorption est donné par la relation suivante:

$$\alpha = \frac{(1 - R')^2}{R'} \quad (6) \quad \text{avec} \quad R' = \frac{R}{100} \quad (7)$$

La réflexion R est exprimée comme suit:

$$R = 1 - \left[ \frac{T}{e^{-A}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

T et A désignent respectivement la transmission et l'absorbance, sachant que:

$$T = 10^{-A} \quad (9)$$

L'extrapolation de la partie linéaire de la courbe  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie  $(h\nu)$  (figure (II.6)) sur l'axe des abscisses, nous permet de déterminer la valeur de l'énergie du gap.

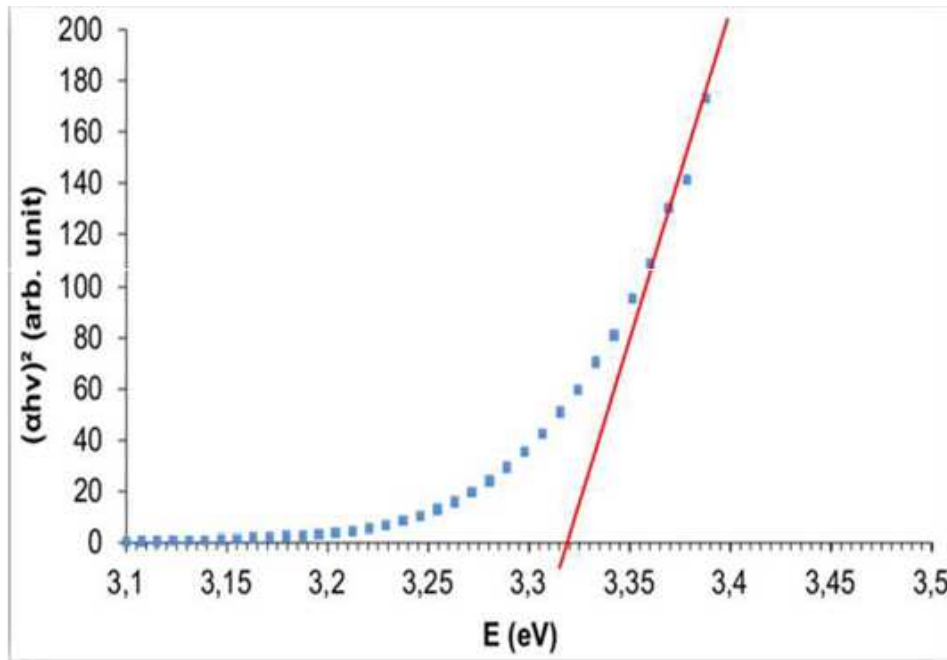


Figure (II-6): Représentation de la méthode de détermination de l'énergie de gap.

### II.2.5-. Mesure de la surface spécifique par la méthode BET

Brunauer, Emmet et Teller [45] ont proposé une théorie de l'adsorption physique en 1938. Ils ont ainsi montré qu'il existe une relation entre la quantité du gaz adsorbée par unité de masse du solide étudié, la pression d'équilibre, la température, la nature du gaz ainsi que la nature du solide lui-même. La relation entre ces différents paramètres est exprimée par l'équation suivante :

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m C} + \left[ \frac{C-1}{V_m C} \right] \times \frac{p}{P_0} \dots\dots\dots(10)$$

P : pression d'équilibre ;

$P_0$  : pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de la mesure ;

V : volume de vapeur adsorbé par gramme de solide à la pression P ;

$V_m$  : volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche mono moléculaire d'adsorbat ;

C : constante caractéristique du système gaz - solide étudié.

Le modèle d'adsorption de Brunauer, Emmet et Teller est le plus utilisé. Cependant, cette équation présente des limites. En effet, elle n'est valable que pour un domaine de pression relative  $P/P_0$  compris entre 0,05 et 0,35. En dehors de ce domaine, le caractère hétérogène de la surface aux faibles pressions relatives, ainsi que l'apparition d'interactions entre les molécules d'adsorbat lorsque la pression relative atteint une valeur élevée, ne sont pas en accord avec les hypothèses émises par Brunauer, Emmet et Teller et ne peuvent plus être négligés si l'on désire obtenir une valeur significative de la surface spécifique du matériau.

La surface spécifique  $S_{BET}$  se calcule en utilisant la relation suivante :

$$S_{BET} = (\sigma V_m N) / V_r \dots\dots\dots (11)$$

$\sigma$ : surface occupée par une molécule d'adsorbat : 1,62 nm<sup>2</sup> à 77°K pour l'azote ;

$N$  : nombre d'Avogadro ;

$V_m$ : volume de la monocouche ;

$V_r$ : volume occupé par une mole de gaz : 22414 cm<sup>3</sup>/mol.

L'appareil utilisé pour la caractérisation de nos échantillons est Quantachrome instrument ploté par logiciel Nova Win.

## II.2.6- La spectroscopie d'impédance

### II.2.6 1-Principe

La spectroscopie d'impédance est une technique d'analyse non destructive, qui a présenté une large contribution à la recherche et au développement des matériaux (la corrosion, les propriétés diélectriques et l'influence de la composition sur la conductivité électrique des solides) [46].

Le principe de cette méthode repose sur l'application d'une tension sinusoïdale superposée à la tension nominale et sur l'analyse de l'amplitude et du déphasage de courant de réponse (Inversement, le signal d'entrée peut être le courant et le signal réponse est le potentiel) [46,47].

L'interprétation des courbes de la spectroscopie d'impédance se fait par modélisation de la réponse du matériau à l'aide d'un circuit équivalent. Elle permet ainsi d'attribuer un phénomène physique à chaque élément de ce circuit [48].

### **II.2.6.2- Préparation des échantillons**

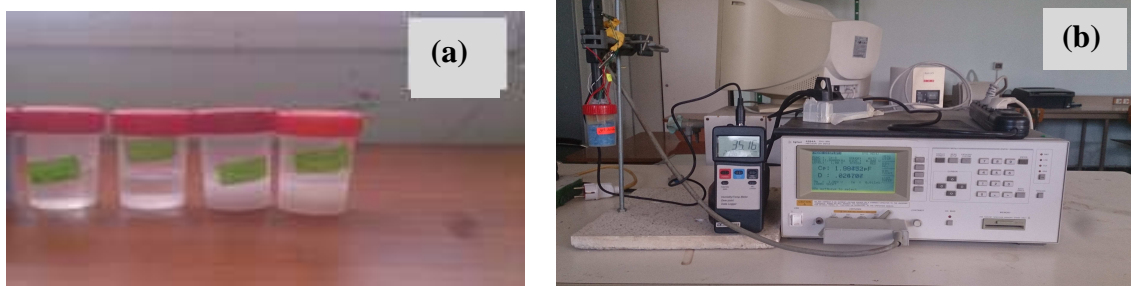
#### ***a- Préparation des solutions salines***

Nous avons utilisé les solutions salines pour produire des milieux avec un taux d'humidité contrôlé (KOH, MgCl<sub>2</sub>, NaCl, KCl) et le gel de silice (HR=4%) . La valeur de l'humidité relative est déterminée en utilisant un thermohygromètre.

Le tableau (II.2) regroupe les différentes solutions salines utilisées avec le taux d'humidité correspondant.

**Tableau (II.2): les solutions salines et les taux d'humidité correspondants**

Solution saline	KOH	MgCl <sub>2</sub>	NaCl	KCl
Taux d'humidité(%)	13	37	72	79



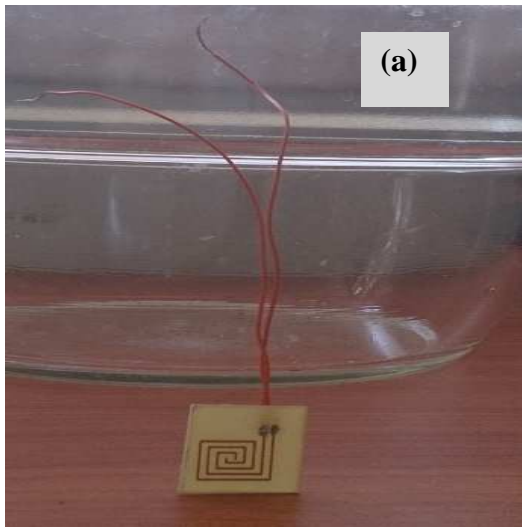
**Figure (II-7) : photos de : (a)- les solutions salines. (b)-Capteur relié à l'impédance-mètre**

#### ***b- Préparation des échantillons***

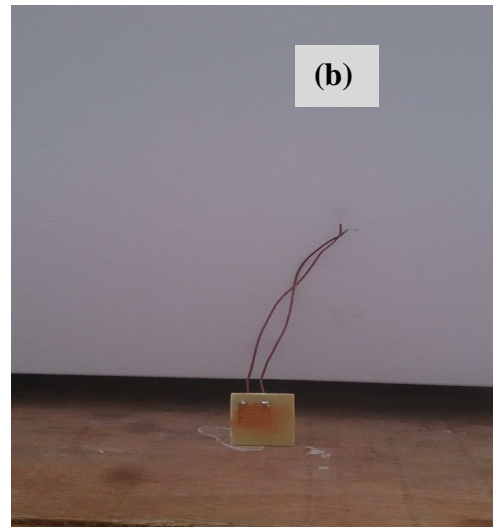
Une masse (quelques mg) de la poudre de Bi<sub>(1-x)</sub>Al<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> (x=0 et 10%) est dispersée dans un volume d'eau, le mélange ainsi obtenu est déposé sous forme d'une couche mince sur une structure interdigité figure(II-8) branchée à deux électrodes. L'échantillon est ensuite placé dans la cellule de mesures contenant une solution saline. La cellule est connectée à un impédancemètre qui nous permettra de prélever les valeurs de l'impédance Z en fonction du taux d'humidité mesuré par le thermohygromètre .

Les tests ont été effectués à température ambiante sous une fréquence de 100 KHz.

Les structures interdigités avant et après le dépôt sont illustré dans la figure (II8-a et b)



**Figure (II-8-a) : Structure inter-digitée avant le dépôt**



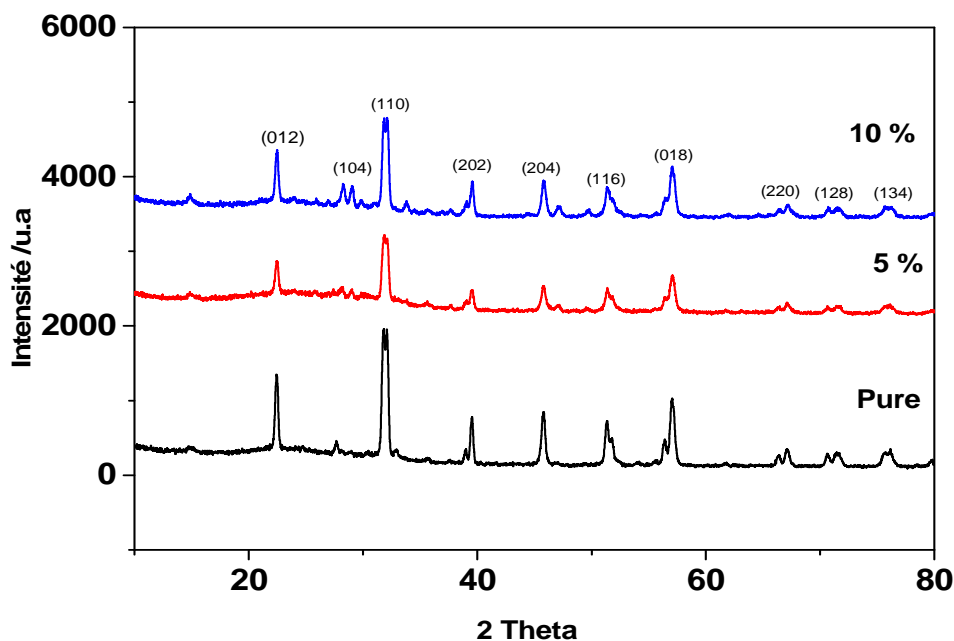
**Figure (II-8-b) : Structure inter-digitée après le dépôt**

Ce chapitre est consacré à la présentation, la discussion et l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus.

### III. 1-Caractérisation structurale des poudres

#### III.1.1- Caractérisation par diffraction des rayons X

Les structures et la pureté des phases cristallines de nos échantillons ont été étudiées par DRX. La figure (III-1) présente les diffractogrammes obtenus pour les nanoparticules de  $\text{Bi}_{(1-x)}\text{Al}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0,00, 0,05, \text{ et } 0,10$ ). Ils révèlent des pics fins qui peuvent être indexés à la phase rhomboédrique de BFO de groupe d'espace  $R3c$  (JCPDS n° 86-1518). D'après la figure, on constate que l'axe préférentielle de la croissance cristalline est suivant le plan (110) qui représente le pic le plus intense pour les tous les échantillons. Par ailleurs, on remarque que les diffractogrammes relatifs aux échantillons dopés, révèlent un déplacement des pics vers les petites valeurs de l'angle de diffraction. Ce décalage est d'autant plus marqué quand la concentration du dopant ( $\text{Al}^{3+}$ ) augmente de 5 à 10%.



*Figure( III-1) : Diagrammes de diffraction des rayons X de la poudre,  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{Bi}_{0,95}\text{Al}_{0,05}\text{FeO}_3$  et  $\text{Bi}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{FeO}_3$ .*

Le pic le plus intense (110) observé à la valeur  $2\theta = 32^\circ$  pour l'ensemble des échantillons, a été utilisé pour la détermination de la taille moyenne des cristallites  $L_{(hkl)}$  en utilisant la formule de Scherrer. Les résultats sont représentés dans le tableau (III-1).

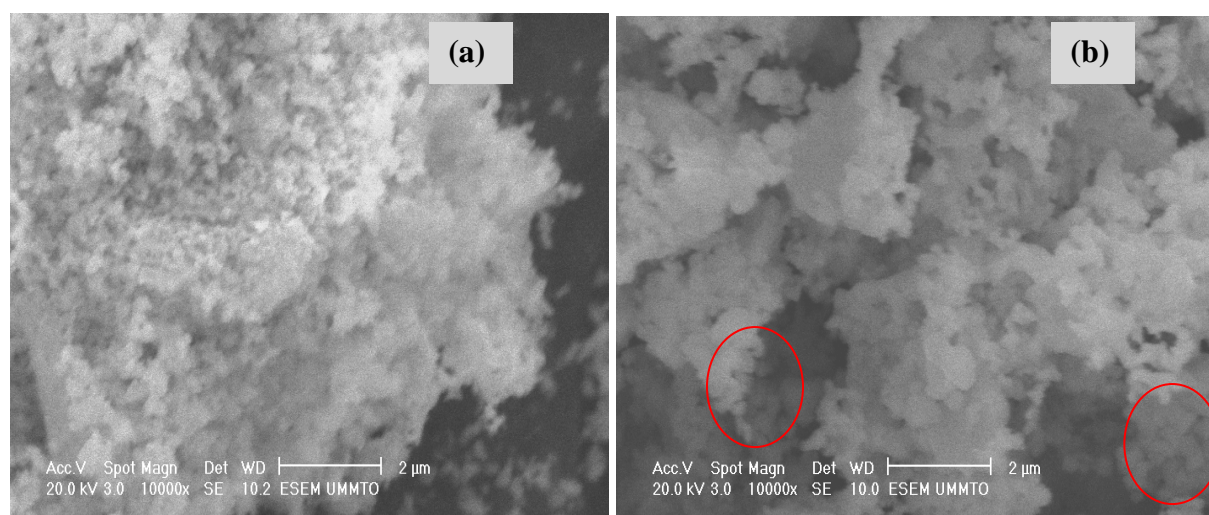
**Tableau (III-1) La taille moyenne des grains de  $\text{BiFeO}_3$  et de  $\text{Bi}_{1-x}\text{Al}_x\text{FeO}_3$ .**

Echantillon	$\text{BiFeO}_3$	$\text{Bi}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{FeO}_3$	$\text{Bi}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{FeO}_3$
La taille des grains (nm)	41.3	25.3	21.5

Les résultats (tableau (III.1)) montrent que la taille des grains de BFO diminue avec l'incorporation des ions d'aluminium dans la structure. Ceci peut être attribué à la valeur du rayon de l'ion ( $\text{Al}^{3+}$ ) qui est inférieure à celle du rayon de l'ion ( $\text{Bi}^{3+}$ ) [49].

### III.1-2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

La figure (III-2) montre les micrographies MEB des poudres de BFO pure et dopé en aluminium à 10% (Figure III-2-a-b) présent avec un agrandissement de 2  $\mu\text{m}$ . Elle met en évidence le caractère nanométrique des particules synthétisées.



**Figure (III-2) micrographies de MEB des poudres: (a)-  $\text{BiFeO}_3$ , (b)  $\text{Bi}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{FeO}_3$**

### III.1.3- Caractérisation par spectroscopie IRTF

Les spectres FTIR ont été enregistrés en phase solide dans la région allant de 400 à 3000  $\text{cm}^{-1}$ . La figure (III.3) présente les spectres obtenus pour les nanoparticules de  $\text{BiFeO}_3$ , et  $\text{Al}_x\text{Bi}_{(1-x)}\text{FeO}_3$  ( $x=5$  et 10 %).

D'après les spectres, une bande d'absorption est enregistrée aux environs de 1637  $\text{cm}^{-1}$  qui peut être interprétée par la vibration d'étirement du groupe d'eau libre O-H et FeO-OH. Une autre bande apparaît vers 1370  $\text{cm}^{-1}$  indique probablement la présence d'ions nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) [50] dans la poudre. On observe également l'apparition des bandes au environs de 810  $\text{cm}^{-1}$  et 560  $\text{cm}^{-1}$  qui peuvent être attribuées aux modes de vibration de valence de la liaison Fe-O caractéristiques des groupes octaédriques  $\text{FeO}_6$  dans la pérovskite [51]. La bande vers 850  $\text{cm}^{-1}$  peut être associée à l'élongation symétrique des liaisons Bi-O dans la pyramide  $\text{BiO}_3$ .

[52]. On observe une bande située à  $830\text{ cm}^{-1}$  correspond aux modes de vibration de la liaison Fe-O dans  $\text{BiFeO}_3$ .

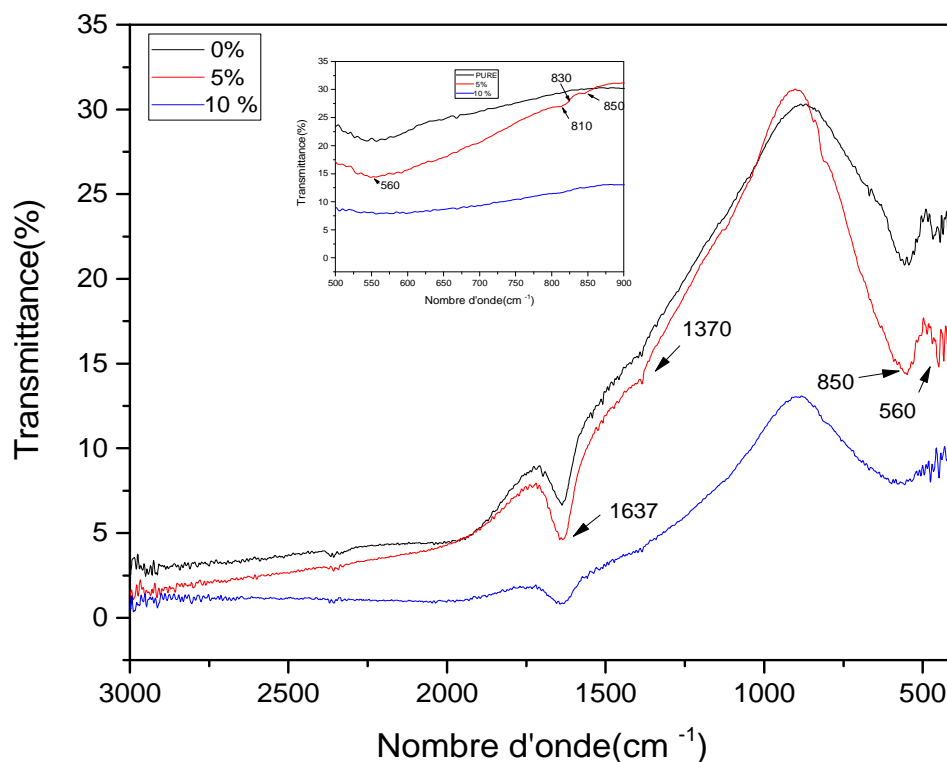


Figure (III.3) : Spectres IRTF de  $\text{Bi}_{(1-x)}\text{Al}_x\text{FeO}_3$  ( $x=0,05$  et  $0,1$ ) .

#### III.1.4-Mesure de la surface spécifique de $\text{Bi}_{(1-x)}\text{Al}_x\text{FeO}_3$

Les surfaces spécifiques ont été estimées par la méthode BET des isothermes d'adsorption de l'azote à la température de l'azote liquide. Les mesures de surfaces spécifiques (SSA) donnent la surface accessible aux molécules afin de s'y adsorber. Les valeurs obtenues pour nos échantillons sont illustrés dans le tableau suivant (tableau III.-3).

Tableau (III-3) : Surface spécifique de  $\text{BiFeO}_3$  et  $\text{Bi}_{1-x}\text{Al}_x\text{FeO}_3$

Composition	Surface Spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
$\text{BiFeO}_3$	1.16
$\text{Bi}_{0,95}\text{Al}_{0,05}\text{FeO}_3$	5.56
$\text{Bi}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{FeO}_3$	17.05

D'après les résultats, on enregistre l'augmentation de la surface spécifique avec l'incorporation des ions d'aluminium dans la structure. En constate également, que cette

valeur augmente avec l'augmentation du taux dopage. Cette évolution est en accord avec les résultats des caractérisations précédentes (DRX) qui a montré la diminution progressive de la taille des nanoparticules lorsqu'on passe de la structure pure à celle dopée à 10%.

## III.2- Caractérisation optique des poudres

### III.2.1. Analyse d'absorbance

Les spectres d'absorption UV-visible des poudres de  $\text{BiFeO}_3$  et  $\text{Bi}_{(1-x)}\text{Al}_x\text{FeO}_3$  sont illustrés dans la figure (III.4). On remarque que la plus forte absorption a été observée dans l'intervalle de 500 à 600 nm qui correspond au domaine de la lumière visible. Les spectres d'absorption ont des pics d'absorption situés entre 520 et 590 nm.

Les résultats révèlent également que les spectres d'absorption de BFO dopé en aluminium se décalent vers des valeurs de longueurs d'onde plus petites. Ce décalage peut être attribué aux interactions entre les électrons de la bande de BFO, et les électrons p localisés de  $\text{Al}^{3+}$  [53].

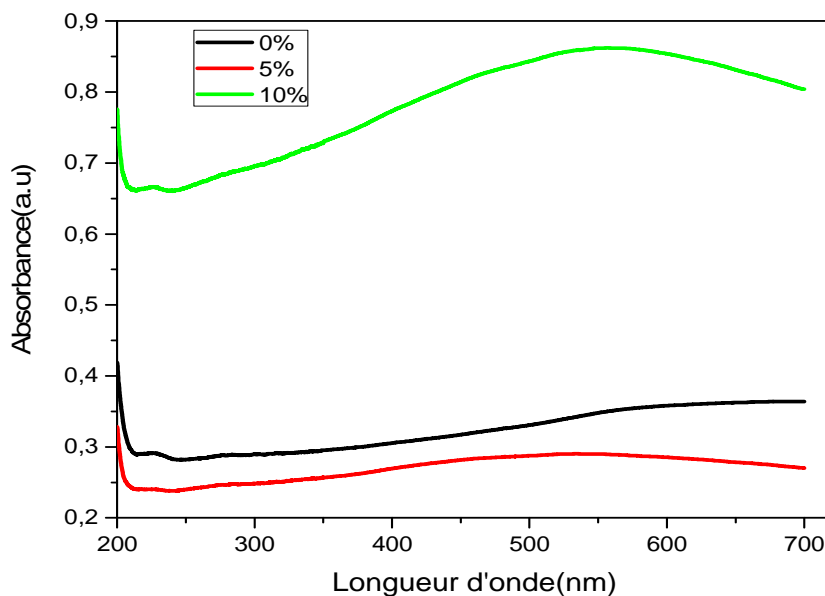
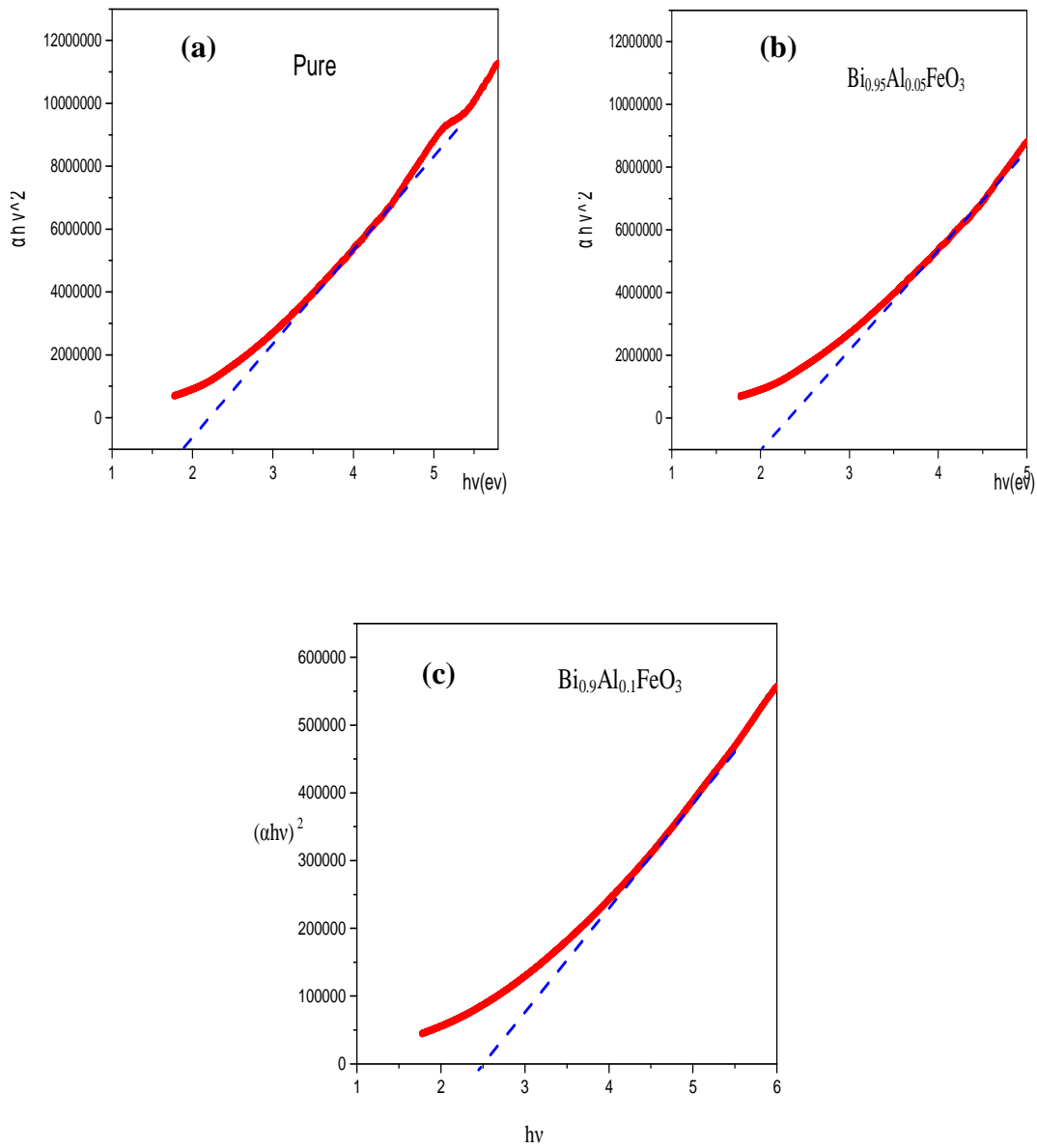


Figure (III-4) : Spectres d'absorption UV- visible de  $\text{BiFeO}_3$  pure et  $\text{BiFeO}_3$  dopée.

### III.2.2- Détermination du gap

Le tracé de  $(h\nu\alpha)^2$  en fonction de l'énergie ( $h\nu$ ) (figure (III.6)) nous a permis de déterminer l'énergie du gap des nanoparticules de BFO par l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe.



Figure( III-5): Le tracé de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie ( $h\nu$ )

Les valeurs de l'énergie de gap des différents échantillons sont regroupées dans le tableau (III-2).

Tableau (III-2) : largeur de la bande interdite ( $E_g$ ) pour les différents échantillons.

Echantillons	$\text{BiFeO}_3$	$\text{Bi}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{FeO}_3$	$\text{Bi}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{FeO}_3$
L'énergie de gap (eV)	1.9	2.00	2.6

Les résultats montrent que la valeur de l'énergie de la bande interdite de  $\text{BiFeO}_3$  est de 1.9 eV, ce qui est en accord avec la littérature. Cependant, cette valeur augmente avec l'augmentation de la concentration des ions aluminium dans la structure. La valeur la plus élevée est obtenue pour les nanoparticules de  $\text{Bi}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{FeO}_3$ . Cette augmentation peut s'expliquer par la diminution de la taille des nanoparticules.

### III.5-Propriétés de détection d'humidité

#### III.5.1- la variation de l'impédance $Z$ en fonction du taux d'humidité (%)

La variation de l'impédance ( $Z$ ) des deux capteurs à base de  $\text{BiFeO}_3$  et  $\text{Al}_{0.1}\text{Bi}_{0.9}\text{FeO}_3$  en fonction du taux d'humidité mesurée à 100KHz est illustrée dans la figure (III-6). Elle montre que l'impédance des deux capteurs décroît avec l'augmentation du taux d'humidité, ce qui est attribué à la sorption des molécules d'eau à leur surface. Les résultats montrent clairement que les valeurs d'impédance du capteur d'humidité à base de  $\text{BiFeO}_3$  sont plus grande que celles enregistrées pour le capteur à base de  $\text{Bi}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{FeO}_3$  dans toute la gamme d'humidité de (4% à 79%), ceci peut être dû au nombre de molécule d'eau le plus élevé qui s'adsorbent à la surface du capteur contenant l'aluminium. Ceci peut s'expliquer par le fait que les nanoparticules de  $\text{Bi}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{FeO}_3$  possèdent une surface spécifique plus grande comparée à celle de  $\text{BiFeO}_3$ , en conséquence, un nombre de sites d'adsorption actifs plus important.

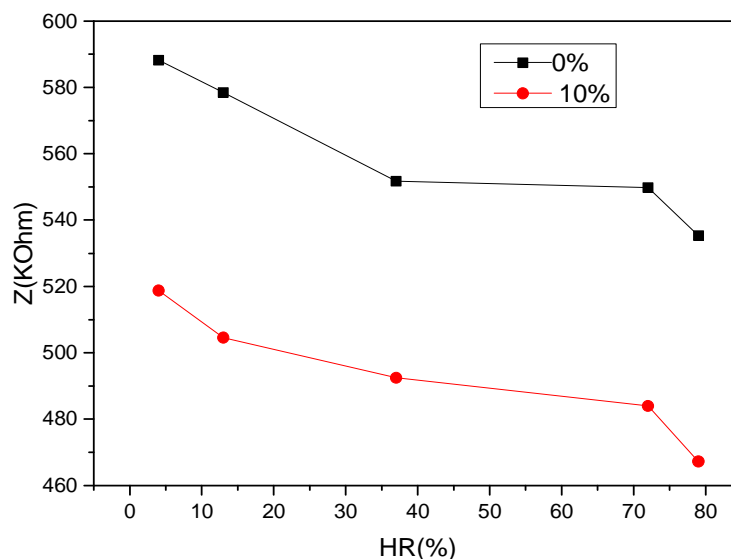


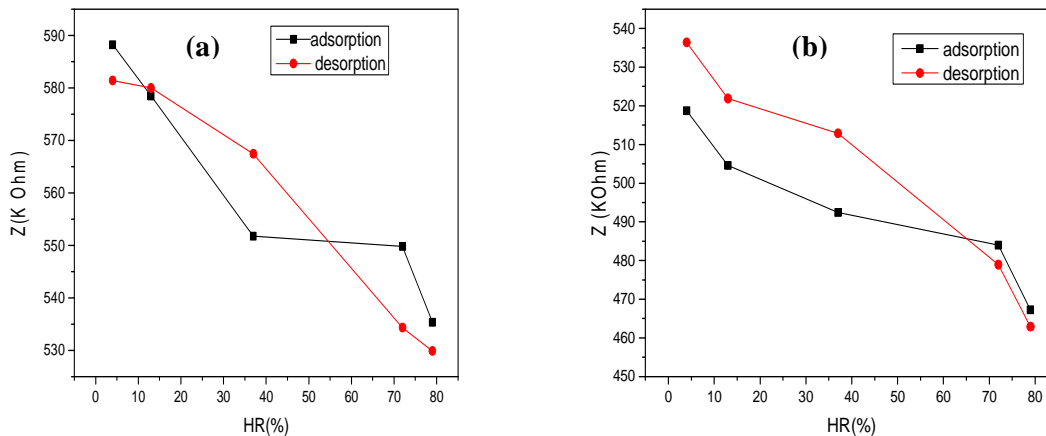
Figure (III-6): Evolution de l'impédance en fonction du taux d'humidité (%) des capteur à base de  $\text{BiFeO}_3$  et  $\text{Bi}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{FeO}_3$  à 100KHz.

### III.5.2- Les hystérésis de sorption

Nous avons effectué les mêmes mesures de l'impédance selon les taux d'humidité relative croissants et décroissants (figure III.7). Les mesures de sorption ont montré une hystérésis entre les courbes d'adsorption et de désorption pour les deux capteurs. Pour les grandes valeurs d'humidité les valeurs d'impédances sont presque les mêmes pour les deux processus (adsorption et désorption), donc le nombre de molécules d'eau adsorbées est égale à celui des molécules désorbées, ce qui est probablement dû au fait que ces molécules sont physisorbées, elles sont donc faiblement liées à la surface du capteur.

D'après les résultats, il apparaît que cette hystérésis est plus marquée dans le cas du capteur à base de  $\text{Bi}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{FeO}_3$  à faible niveaux d'humidité. On enregistre des valeurs d'impédance plus élevées dans le processus d'adsorption (courbe noir), ce qui peut être attribuer à l'adsorption capillaire des molécules d'eau probablement causée par la présence de nanopores à la surface des nanoparticules [54]. On peut également l'attribuer au fait que les molécules d'eau sont adsorbées à la surface par un processus chimique (chimisorption).

Quand au capteur à base de  $\text{BiFeO}_3$  on remarque que pour les deux valeurs d'humidité (72 et 4%) les valeurs d'impédances sont plus faibles dans le processus de désorption, ce qui est probablement dû à l'adsorption à nouveau de certaines molécules qui sont déjà désorbées [55].



**Figure (III-7): Variation de l'impédance selon les niveaux croissant et décroissant d'humidité (hysteresis) de (a) -  $\text{BiFeO}_3$  et (b)-  $\text{Bi}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{FeO}_3$  a 100 KHz.**

Au cours de ce travail nous avons élaboré des nanoparticules de  $\text{BiFeO}_3$  et  $\text{Bi}_{1-x}\text{Al}_x\text{FeO}_3$  avec ( $x= 0,05$  et  $0,1$ ) par la voie sol-gel. Leurs propriétés structurale optique et électrique ont été étudié.

La caractérisation des poudres synthétisées de point de vue structurale a été effectuée par la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage et par la spectroscopie infraouge à transformée de Fourier. La caractérisation optique a été réalisée par l'analyse UV-visible en mesurant l'absorbance des échantillons à température ambiante. Ensuite, nous avons étudié les propriétés électriques de ces nanomatériaux en mesurant la variation de leur impédance en fonction de l'humidité . Les mesures ont été effectuées à la température ambiante à une fréquence de 100 KHz.

Les résultats des analyses par diffraction des rayons X ont montré que les nanoparticules se cristallisent dans une structure rhomboédrique de groupe d'espace  $R3C$ . La substitution des ions  $\text{Al}^{3+}$  dans la maille cristalline a été mise en évidence par le décalage des pics vers les petits angles de Bragg. La taille moyenne des nanoparticules a été estimée à l'aide de la relation de Debye-Scherrer, nous avons constaté que l'augmentation de la concentration des ions  $\text{Al}^{3+}$  dans les nanoparticules induit la diminution de leur taille.

L'étude par la microscopie électronique à balayage a révélé la formation de nanoparticules sphériques distribuées uniformément avec la présence de certains agglomérats.

La caractérisation par la spectroscopie IRTF a montré la présence de plusieurs bandes d'absorptions caractéristiques de ferrite de bismuth. On a remarqué l'apparition de deux bandes à  $560$  et à  $810 \text{ cm}^{-1}$  qui sont caractéristiques des vibrations de valence de la liaison Fe-O. Un pic à  $850 \text{ cm}^{-1}$  a été également observé, qui est associé à l'élongation symétrique de la liaison Bi-O. Nous avons observé également une autre bande au voisinage de  $528 \text{ cm}^{-1}$ , cette dernière et probablement causée par le groupement O-Fe-O des paires de trous Rednal.

La caractérisation optique a montré une forte absorption de nos échantillons dans le domaine de la lumière visible, avec un décalage du pic d'absorption pour les échantillons à base de  $\text{Al}_x\text{Bi}_{(1-x)}\text{BiFeO}_3$  vers les petites valeurs de longueurs d'onde. Ce décalage a été expliqué par l'augmentation de la valeur de l'énergie du gap qui a été déterminées graphiquement par l'extrapolation de la partie linéaire de graphe  $(h\nu\alpha)^2$  en fonction de l'énergie ( $h\nu$ ).

La mesure de la surface spécifique de  $\text{Al}_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$  ( $x = 0, 0.05$  et  $0.1$ ) par la méthode BET, a montré que les échantillons dopés en aluminium développent une surface spécifique plus grande que celle de  $\text{BiFeO}_3$ . Nous avons remarqué également que cette surface augmente avec l'augmentation de la concentration de l'élément dopant dans le matériau. Les résultats de la BET sont en accord avec les résultats des caractérisations DRX et UV-Visible.

La caractérisation par spectroscopie d'impédance des nanoparticules de ferrite de bismuth pure et dopée en aluminium ( $x=10\%$ ), déposées en couches minces sur des structures interdigitées et testés comme des capteurs d'humidité, ont montré une sensibilité à la présence des molécules d'eau, qui se traduit par la diminution des valeurs d'impédance ( $Z$ ) en fonction de l'humidité. Nous avons remarqué que le capteur à base de  $\text{Al}_{0.1}\text{Bi}_{0.9}\text{FeO}_3$  est plus sensible à l'humidité, ce qui est attribué à la dimension des nanoparticules, car elles présentent une plus grande surface spécifique comparée à celle de  $\text{BiFeO}_3$ . Nous avons constaté également une hystérésis plus marquée pour les faibles valeurs du taux d'humidité, expliqué par le fait que les molécules d'eau sont adsorbées à la surface du capteur par un processus chimique. Les résultats obtenus nous ont permis de classer les capteurs à base de BFO parmi les capteurs « résistifs ».

- [1] F. Demangeot and al. «Experimental study of LO phonons and excitons in ZnO nanoparticles produced by room-temperature organometallic synthesis» *Applied Physics Letters*, 88(7), pp. 071921–3 (2006).
- [2] G. Arlt and al. *Appl. Phys.*, 58(4), 1619-1626(1985).
- [3] G. Catalan and al. « Physics and applications of bismuth ferrite Adv». *Mater.* 21 2463–2485 (2009).
- [4] W. Ji and al. « Epitaxial ferroelectric BiFeO<sub>3</sub> thin films for unassisted photocatalytic water splitting ». *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013) 062901.
- [5] B.F. Gao, and al. « Visible-light photocatalytic properties of weak magnetic BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles ». *Adv. Mater.* 19 (2007) 2889–2892.
- [6] S. Li and al. « Controlled fabrication of BiFeO<sub>3</sub> uniform microcrystals and their magnetic and photocatalytic behaviors ». *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 2903–2908.
- [7] I. Grinberg and al. «Perovskite oxides for visible light absorbing ferroelectric and photovoltaic materials ». *Nature* 503 (2013) 509–512.
- [8] R. Das and al. « Effect of quantum confinement on optical and magnetic properties of Pr-Cr-codoped bismuth ferrite nanowires». *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 20209–20216.
- [9] B.D. Kan and al. « Universal behavior and electric-field-induced structural transition in rare earth substituted BiFeO<sub>3</sub>». *Adv. Funct. Mater.* 20, 1108-1115( 2010).
- [10] S. Mohan and al. « Nanostructured Bi<sub>(1-x)</sub>Gd<sub>(x)</sub>FeO<sub>3</sub>- a multiferroic photocatalyst on its sunlight driven photocatalytic activity ». *RSC Adv.* 4 (2014) 16871–16878.
- [11] N. Zhang and al. « Enhanced visible light ,photocatalytic activity of Gd-doped BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles and mechanism insight ». *Sci. Rep.* 6 (2016) 26467.
- [12] N.L. Allan and al. *J. Mater. Chem*1, (1991)1035-1039.
- [13] P. Porta. *J. Solid. State. Chem.* 146 (1999) 291.
- [14] R.J.H. Voorhoeve and al. *J. Solid. State. Chem.* 14, 395-406, (1975)
- [15] E.M. Vogel and al. *J. Am. Ceram. Soc.* 60, p. 31 33, (1977).
- [16] H. Najjar and al. *Appl. Catal. A.* 383, 192-201, (2010).
- [17] E.M. Vogel and al. *J. Am. Ceram. Soc.* 60, 31-33, (1977).
- [18] K.S. Chan and al. *Appl. Catal. A.* 107 201-227, (1994).
- [19] P.G. Dickens and al. *Quart, Rev. Chem. Soc.* 22, 30-44, (1968)

- [20] C. JOULAUD. «Caractérisation par diffusion de second harmonique de nanocristaux pour l'imagerie biomédicale ». L'Université de Grenoble, (2013).
- [21] Y. Cao and al. « Low-heating solid-state synthesis and excellent gas-sensing properties of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles ». *Sensors and Actuators B: Chemical*, 176: 618-624, (2013).
- [22] K. J. Sreeramand al. «Template synthesis of highly crystalline and monodisperse iron oxide pigments of nanosize ». *Materials Research Bulletin*, 41(10): 1875-188, (2006).
- [23] L. Dengxin and al. «Preparation of nano-iron oxide red pigment powders by use of cyanided tailings, *Journal of Hazardous Materials*, 155(1-2): 369-377, (2008).
- [24] A. Collomb and al. «synthèse de quelques oxydes mixtes de type A<sup>6+</sup>B<sub>2</sub><sup>3+</sup>O<sub>6</sub> en milieu hydrothermal sous très haute pression. *Journal of Solid State Chemistry*, Volume 23, Issues 3-4, Pages 315-319, (1978).
- [25] R.E Riman and al. «Hydrothermal crystallization of ceramics. *Annales de Chimie Science de Matériaux*, Volume 27, Issue 6, Pages 15-36. Novembre- Décembre (2002).
- [26] G. Poncelet and al. «Preparation of catalysts III», Elsevier Science Publisher B.V. Amsterdam, (1983).
- [27] S. Saitzek. « Systemes multifonctionels de materiaux à base d'oxydes de cerium ou vanadium: capteur gaz ou emetteurs IR ». These de Docteur-Universite Sud Toulon-Var, (2005).
- [28] S. KAZAOUI, «Etude diélectrique en hyperfréquences des céramiques ferroélectrique de compositions dérivées de BaTiO<sub>3</sub> ». Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I (1991).
- [29] C. Shi and al., «The magnetic properties of Bi<sub>0.9</sub> Ba<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.81</sub>M<sub>0.09</sub>Ti<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> solid solutions (M= Co, Mn, Sc, Al) ». *Materials Research Bulletin*, ». 46(11): p. 1848-1852, (2008).
- [30] Z. Quan and al. «Surface chemical bonding states and ferroelectricity of Ce-doped BiFeO<sub>3</sub> thin films prepared by sol-gel process». *Journal of sol-gel science and technology*, 48(3): p. 261-266, (2008).
- [31] Q. Ke, and al. « Oxygen-vacancy-related relaxation and scaling behaviors of Bi<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.98</sub>Mg<sub>0.02</sub>O<sub>3</sub> ferroelectric thin films ». *Physical Review B*, 82(2): p. 024102, (2010).
- [32] F.G. Garcia and al. « Lanthanum doped BiFeO<sub>3</sub> powders: syntheses and characterization ». *Journal of Alloys and Compounds*, 501(1): p. 25-29, (2010).
- [33] M. Bibes, and al. « Towards a magnetoelectric memory». *Nat. Mater*, 2008. 7: p. 425-426, (2008).

- [34] S. Clark, and al. « Band gap and Schottky »barrier heights of multiferroic BiFeO<sub>3</sub>». Applied physics letters, 90(13): p. 132903, (2007).
- [35] S. Basu and al « Photoconductivity in BiFeO<sub>3</sub> thin films ». Applied Physics Letters, 2008. 92(9): p. 091905, (2008).
- [36] X. H. Zhu and al. « Microwave hydrothermal synthesis, structural characterization, and visible-light photocatalytic activities of single-crystalline bismuth ferric nanocrystals». Journal of the American Ceramic Society, vol. 94, no. 8, pp. 2688–2693, (2011).
- [37] F. Gao and al. «Visible-light photocatalytic properties of weak magnetic BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles, ». Advanced Materials, vol. 19, no. 19, pp. 2889-2892, (2007).
- [38] X. L. Yu and al. « Gas sensing properties of perovskite BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles ». Journal of the American Ceramic Society, vol. 92, no. 12, pp. 3105-3107,(52009).
- [39] Sella Xavier and al. « La fabrication des écrans à cristaux liquides à matrice active: l'amélioration visent à diminuer les couts pour prendre les grands formats accessibles un public plus large»,
- [40] Pellet Claude « Capteur d'humidité en Si poreux pour la fiabilité des Systems in Package» Thèse de doctorat à l'université de Bordeaux 1. ( 2008).
- [41] Isabelle Bord « Etude d'un capteur capacitif différentiel pour la détection de pluie ». Thèse de doctorat. Université de Bordeaux 1. (2006).
- [42] S. Menakh, « Contribution à l'étude des propriétés de films ZnO», Mémoire de magister, Université Mentouri-Constantine (2010).
- [43] M.M. Hassana and al. Influence of Cr incorporation on structural, dielectric and optical properties of ZnO nanoparticles ». Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 21 283–291, (2015).
- [44] A. Rousset, « Chimie douce et science des matériaux». Actualité chimique, vol. 4, p27-34, (2000).
- [45] S. Brunauer. J. Amer. Chem. Soc., 60, 309, (1938).
- [46] O. Harrouz, « Analyse de la relaxation dans les espèces végétales à différentes températures à partir des spectres». Mémoire de magister, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran- Mohamed Boudiaf, (2012).
- [47] E. Aglzim, « Caractérisation par spectroscopie d'impédance complexe d'une pile à combustible en Charge-Evaluation de l'influence de l'humidité ». Thèse de Doctorat, Université Henri Poincare-Nancy1, (2009).
- [48] H. Belkadi « Etude des propriétés électriques et diélectriques de la composition (Na<sub>0,5</sub>Bi<sub>0,5</sub>)<sub>0,94</sub> Ba<sub>0,06</sub> TiO<sub>3</sub> en présence d'agent LiF ». Université Mouloud MAMMERI, Tizi-Ouzou. (2012)

## Références Bibliographiques

---

- [49] Jessada Khajourit and al. « Structur characterization and magnetic /electrochemical proprieties of Ni-doped BiFeO<sub>3</sub> nanoparticuls ». Adv.Nat.Sci. : Nanosci. Nanotech.8 015010 512pp, (2017).
- [50] H. Zhang and al. « Synthesis and Luminescent Properties of Nanosized YVO<sub>4</sub>: Ln (Ln5Sm, Dy) ». J. Alloys Compd., 457 [1-2] 61-5, (2008).
- [51] M. Sakar and al. Mater. Res. Bull. 48 (8) 2878, (2013).
- [52] Lotey G. S., Verma N. K., Mater. Sci. Semicond. Process. 21 (1) 206, ( 2014).
- [53]R.B. Bylsma and al. Short Physical Review B 33, p. 8207, (1986).
- [54] W. Ludurczak. « Capteur d'humidité en Silicium poreux pour la fiabilité des systèmes in package », Thèse de Doctorat en Microélectronique, université de Bordeaux 1, ( 2008).
- [55] B. Avila Josephine and al. « Humidity sensing properties of sol-gel derived novel nanomaterials of Lanthanum Cobalt Chromites” », Journal of NanoScience and NanoTechnology, Vol 1, Issue 1, Autumn Edition, ISSN 2279 -0381.(2013)

## **Résumé :**

Notre travail est consacré sur la synthèse par voie sol-gel et l'étude des différents propriétés électriques et photocatalytique, des nanoparticules d'oxyde de fer et de bismuth . Les poudres ont été caractérisées du point de vue structural, optique et morphologique. Les analyses réalisées par DRX, indiquent la formation de ferrite de bismuth pure sans aucune phase secondaire et la taille moyenne de la cristallite est environ de 21,5 à 43,3 nm. Les clichés observés par le microscope électronique à balayage (MEB), met en évidence le caractère nanométrique des nanoparticules synthétisées. Les résultats de la spectroscopie infrarouge ont confirmé la formation de la phase pure de l'oxyde de fer et de bismuth par la présence des liaisons qui correspond à la formation de cette poudre. La mesure de la surface spécifique des nanoparticules par la méthode BET a montré que les échantillons dopés en aluminium développent une surface spécifique plus grande que celle de  $\text{BiFeO}_3$  pure. La caractérisation par spectroscopie d'impédance pour ferrite de bismuth pure et dopée en aluminium, déposées en couches minces sur des structures inter-digitées est testés comme des capteurs d'humidité ont montre une sensibilité à la présence des molécules d'eau, qui se traduit par la diminution des valeurs d'impédance( $Z$ ) en fonction de l'humidité relative (HR), Les résultats obtenus nous ont permet de classé les capteurs à base de BFO parmi les capteurs « résistifs».

**Mots clés :**  $\text{BiFeO}_3$ . Synthèse sol-gel ; spectroscopie d'impédance ; capteurs d'humidité.

## **Abstract:**

Our work is devoted to sol-gel synthesis and the study of different electrical and photocatalytic properties, nanoparticles of iron oxide and bismuth. The powders have been characterized from a structural, optical and morphological point of view. The XRD analyzes indicate the formation of pure bismuth ferrite without any secondary phase and the average crystallite size is about 21.5 to 43.3 nm. . The snapshots observed by the scanning electron microscope (SEM), highlights the nanometric nature of the synthesized nanoparticles. The results of infrared spectroscopy confirmed the formation of the pure phase of iron oxide and bismuth by the presence of bonds which corresponds to the formation of this powder. The measurement of the specific surface area of the nanoparticles by the BET method has shown that the doped aluminum samples develop a greater specific surface area than that of pure  $\text{BiFeO}_3$ . . Characterization by impedance spectroscopy for pure and doped aluminum bismuth ferrite, deposited in thin layers on interdigitated structures is tested as moisture sensors have shown sensitivity to the presence of water molecules, , which results in the reduction of the impedance values ( $Z$ ) as a function of the relative humidity (RH). The results obtained have allowed us to classify the BFO-based sensors among the "resistive" sensors.

**Keywords:**  $\text{BiFeO}_3$ ; sol-gel synthesis; impedance spectroscopy; humidity sensors.