

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

UNIVERSITE MOHAMED SEDDIK  
BEN YAHIA - JIJEL



FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET INFORMATIQUE

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Mémoire présenté pour obtenir le diplôme de  
Master en physique

Spécialité : Physique des matériaux  
Par

**Takoua REMAL**

Intitulé

**Etude expérimentale de quelques oxydes pérovskites  
inorganiques à base de lanthane : préparation et étude  
structurale et microstructurale du  $\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Ti}_{0.5+x}\text{O}_3$   
( $x=0, 0.1, 0.2$ ).**

Soutenue le: 11 /09 /2022

**Devant le jury :**

Président :	N. MAHAMDI OUA	MCA. Univ.de Jijel
Examineur :	Z. TAKKOUK	Prof. Univ.de Jijel
Rapporteur :	H. AFER	MAA. Univ.de Jijel

**Année universitaire : 2021/2022**



# Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail :*

*A ma chère mère « **Rebha** ». A mon cher  
père « **Azzeddine** », pour sa bonne éducation,  
pour les aides morales et encouragements et  
pour tout.*

*A mon frère: **Amor Nadhid***

*A toutes mes amies : **Nedjla, Wissem...***

*A tous les étudiants de la spécialité :  
**Physique des Matériaux, promotion 2022.***

**Takoua**

# Remerciements

*Je tiens tout d'abord à remercier ALLAH Le Tout-Puissant de m'avoir donné la force et le courage de réaliser ce travail.*

*Je suis extrêmement reconnaissante à mon encadreur M<sup>me</sup> **Hasna AFER** maître assistante à l'Université de Jijel pour son aide et ses orientations durant toute la période du travail.*

*Ma reconnaissance s'adresse également à Mr **Nabil MAHAMADIOUA** d'avoir accepté de présider le jury.*

*Je remercie Mr **Zahi TAKKOUK** pour l'intérêt qu'elle a porté à mon travail en acceptant d'examiner ce manuscrit.*

*Je voudrais également exprimer ma gratitude à tous les membres du laboratoire L.E.N.D. à l'Université de Jijel : **I. BELLAL, F. BOUASLA, A. BALOUTI et S. BOUFLIGHA** pour leurs conseils.*

*Enfin, j'adresse mes sincères remerciements à tous mes proches et amis, qui m'ont toujours encouragée au cours de la réalisation de ce mémoire.*

# **SOMMAIRE**



<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>1</b>
<b>REFERENCES.....</b>	<b>4</b>
 <b>CHAPITRE I : Généralités sur les pérovskites et les ferrites</b>	
 I.1 Introduction .....	 8
I.2 Les pérovskites.....	8
I.2.1 Définition .....	8
I.2.2 Structure des pérovskites .....	8
I.2.2.1 Structure cubique (idéale) .....	8
I.2.2.2 Structure pérovskite tétragonale .....	9
I.2.2.3 Structure pérovskite orthorhombique .....	10
I.2.2.4 Structure pérovskite rhomboédrique (trigonale) .....	10
I.2.2.5 Structure pérovskite triclinique et monoclinique .....	11
I. 3 Facteur de tolérance ( Goldschmidt).....	11
I.4 Effet de Jahn-Teller .....	12
I.5 Propriétés physiques des pérovskites .....	13
I.5.1 La supraconductivité .....	13
I.5.2 La ferroélectricité .....	14
I.5.3 Le ferromagnétisme .....	14
I.5.4 Ferrimagnétisme .....	14
I.5.5 L'antiferromagnétisme .....	14
I.6 Défauts dans la structure pérovskite .....	14
I.7 Les ferrites .....	15
I.7.1 Les ferrites dans différentes structures .....	15
I.7.1.1 Ferrite spinelles .....	15
I.7.1.2 Ferrites Grenats .....	16

I.7.1.3	Ferrite à structure pérovskite (Orthoferrite) .....	16
I.7.2	Ferrite à base de lanthane LaFeO <sub>3</sub> et ses applications .....	17
	Références .....	19

## **CHAPITRE II : methodes d'elaboration et de caracterisation**

II-1	Introduction .....	23
II-2	Méthodes d'élaboration.....	23
II-2-1	Méthode de sol-gel.....	23
II-2-2	Méthode de Co-précipitation .....	25
II-2-3	Méthode de Réaction à l'état solide : .....	26
II-2-4	Conditions d'élaboration:.....	27
II-4	Préparation des échantillons.....	28
II-4-1	Produits de départ : .....	28
II-4-2	Calcul des masses : .....	29
II-4-3	Mélangeage et Broyage : .....	31
II-4-4	Calcination : .....	31
II-4-5	Pastillage (mise en forme) : .....	32
II-4-6	Frittage .....	32
II-5	Techniques de Caractérisation .....	34
II-5-1	Diffraction de rayon X (DRX) sur poudre : .....	34
II-5-1-a	Historique et principe : .....	34
II-5-1-b	Appareil de fonctionnement : .....	35
II-5-2	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) : .....	35
II-5-3	Microscopie électronique à balayage (MEB) : .....	36
II-5-4	La spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDAX) .....	37
	Références .....	39

## **CHAPITRE III : Résultats, Discussion et interprétation**

III	Résultats et discussion.....	40
III.1	Introduction .....	40
III 2	Présentation des résultats de la DRX et analyse primaire.....	40
III.3	Affinement des diffractogrammes .....	47

III.3.1	Affinement des diffractogrammes par la méthode de Le Bail .....	47
III.3.1.1	Affinement sans traitement numérique .....	47
III.3.1.2	Affinement après traitement numérique .....	54
III.3.2	Affinement par la méthode de Rietveld .....	59
III.4	Exploitation des résultats de l'affinement.....	63
III.5	Analyse microstructurale par microscopie électronique à balayage (MEB).....	73
III.5.1	Etude morphologique .....	73
III.6	Analyse élémentaire par EDAX.....	74
III.7	Analyse moléculaire par FTIR .....	78
	Références .....	80
	CONCLUSION GENERALE .....	82
	ANNEXE .....	A-1

# ***LISTE DES TABLEAUX***

## Liste des tableaux :

### Chapitre I :

- **Tableau I.1:** Evolution du facteur de tolérance t avec fonction des structures pérovskites ..... 12

### Chapitre II :

- **Tableau II-1 :** Quelques informations sur les oxydes de départ..... 28
- **Tableau II-2 :** Mass es des oxydes nécessaires pour notre travail..... 30

### Chapitre III :

- **Tableau III-1 :** Résultats de l'affinement du diffractogramme du composé  $La_{0.8}Bi_{0.2}Fe_{0.5}Ti_{0.5}O_3$  fritté à 1250 °C sans traitement numérique, a, b, et V sont les paramètres de mail et le volume,  $R_p$ ,  $R_{wp}$  et GOF sont les facteurs de reliabilité de l'affinement. .... 49
- **Tableau III-2 :** Résultats de l'affinement du diffractogramme du composé  $La_{0.8}Bi_{0.2}Fe_{0.4}Ti_{0.6}O_3$  fritté à 1250 °C sans traitement numérique et par la méthode de Le Bail : a, b, et V sont les paramètres de maille et le volume,  $R_p$ ,  $R_{wp}$  et GOF sont les facteurs de reliabilité de l'affinement. .... 51
- **Tableau III-3 :** Résultats de l'affinement du diffractogramme du composé  $La_{0.8}Bi_{0.2}Fe_{0.5}Ti_{0.5}O_3$  fritté à 1275 °C sans traitement numérique et par la méthode de Le Bail : a, b, et V sont les paramètres de maille et le volume,  $R_p$ ,  $R_{wp}$  et GOF sont les facteurs de reliabilité de l'affinement. .... 52
- **Tableau III-4 :** Résultats de l'affinement du diffractogramme du composé  $La_{0.8}Bi_{0.2}Fe_{0.4}Ti_{0.6}O_3$  fritté à 1275 °C sans traitement numérique et par la méthode de Le Bail : a, b, et V sont les paramètres de maille et le volume,  $R_p$ ,  $R_{wp}$  et GOF sont les facteurs de reliabilité de l'affinement. .... 53
- **Tableau III-5 :** Paramètres de maille a, b, c, son volume V, et leur incertitudes, obtenus de l'affinement par la méthode Le Bail du diffractogramme de l'échantillon  $La_{0.8}Bi_{0.2}Fe_{0.5}Ti_{0.5}O_3$  fritté à 1250 °C, ainsi que les paramètres de l'affinement  $R_p$ ,  $R_{wp}$  et GOF. .... 55
- **Tableau III-6 :** Paramètres de maille a, b, c, son volume V, et leur incertitudes, obtenus de l'affinement par la méthode Le Bail du diffractogramme de l'échantillon  $La_{0.8}Bi_{0.2}Fe_{0.4}Ti_{0.6}O_3$  fritté à 1250 °C, ainsi que les paramètres de l'affinement  $R_p$ ,  $R_{wp}$  et GOF. .... 56

• <b>Tableau III-7</b> : Paramètres de maille a, b, c, son volume V, et leur incertitudes, obtenus de l'affinement par la méthode Le Bail du diffractogramme de l'échantillon $\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ fritté à 1275 °C, ainsi que les paramètres de l'affinement $R_p$ , $R_{wp}$ , et GOF. ....	58
• <b>Tableau III-8</b> : Paramètres de maille a, b, c, son volume V, et leur incertitudes, obtenus de l'affinement par la méthode Le Bail du diffractogramme de l'échantillon $\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ fritté à 1275 °C, ainsi que les paramètres de l'affinement $R_p$ , $R_{wp}$ et GOF. ....	59
• <b>Tableau III-9</b> : Paramètres et volume de maille a, b, c, V, et leur incertitudes et les positions des atomes obtenus de l'affinement par la méthode Le Bail du diffractogramme de nos échantillons frittés à 1250 °C et à 1275 °C, ainsi que les valeurs du paramètre de l'affinement. ....	63
• <b>Tableau III-10</b> : Estimation de la taille des cristallite et les contraintes internes .....	65
• <b>Tableau III-11</b> : Distances interatomiques et angles entre les liaisons calculés à partir des résultats de l'affinement. ....	66
• <b>Tableau III-12</b> : Rayon ioniques des éléments constituants avec le degré d'oxydation éventuel. ....	67
• <b>Tableau III-13</b> : Facteur de tolérance, Théorique et expérimental. Le cas théorique est calculé pour différents degrés d'oxydation. ....	67
• <b>Tableau III-14</b> : Densité de dislocations calculées à partir des tailles des cristallites par la méthode de Scherrer et Williamson-Hall. ....	68
• <b>Tableau III-15</b> : Valeurs de la distorsion de Jahn-Teller $\sigma_{JT}$ calculée sur la base des résultats expérimentaux de la structure. ....	69

# **LISTE DES FIGURES**

## Liste des Figures

### Chapitre I:

<b>Figure I.1</b> : Structure pérovskite $ABO_3$ de structure cubique .....	9
- (a) l'origine en A,	
- (b) l'origine en B.	
<b>Figure I.2.</b> Pérovskite à structure tétragonale.....	10
<b>Figure I.3:</b> Maille rhomboédrique du $LaCoO_3$ .....	11
<b>Figure I.4:</b> Effet Jahn-Teller : a- Distorsion d'un oxyde octaédrique.....	13
b- Niveaux d'énergie dans le champ cristallin octaédrique	
<b>Figure I.5:</b> Quelques défauts ponctuels dans la structure des pérovskites .....	15
<b>Figure I.6</b> : Structure cristallographique de la ferrite spinelle .....	16
<b>Figure I.7:</b> Structure cristallographique des Orthoferrites $MFeO_3$ à structure pérovskite déformée. ....	17
<b>Figure I.8:</b> Structure orthorhombique de $LaFeO_3$ . ....	18
<b>Chapitre II :</b>	
<b>Figure II-1</b> : Schéma des transformations physique dans la méthode de Sol-gel. ....	23
<b>Figure II-2</b> : Schéma des étapes de méthode de Sol-gel. ....	23
<b>Figure II-2-2.</b> Schéma de la méthode de Co-précipitation par voie directe.....	25
<b>Figure II-4</b> : Passage de matériaux monophasés à un matériau monophasé .....	26
<b>Figure II-5</b> : Etapes de la méthode de réaction à l'état solide.....	27
<b>Figure II-6</b> : Balance électronique de type « ADAM ». ....	30
<b>Figure II-7-a</b> : mortier en agate. ....	31



<b>Figure II-7-b</b> : Echantillon $\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ avant de mélanger et broyer et après.....	31
<b>Figure II-8</b> : Four de type « Line High Therm ».....	31
<b>Figure II-9</b> : Pastilles des échantillons $\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Ti}_{0.5+x}\text{O}_3$ avec ( $x=0, 0.1$ ).....	32
<b>Figure II-10</b> : Four de type « Nabertherm» utilisé dans les frittages des échantillons. ....	32
<b>Figure II-11</b> : Echantillons pastillés avant et après frittage à $1275^\circ\text{C}$ . ....	33
<b>Figure II-12</b> : Protocole expérimental de la préparation des échantillons. ....	33
<b>Figure II-13</b> : Principe de la loi de Bragg. ....	34
<b>Figure II-14</b> : Le diffractomètre de de marque « Bruker D8 Advance » et ses composants.....	35
<b>Figure II-15</b> : Spectres FTIR de $\text{LaFeO}_3$ . ....	36
<b>Figure II-16</b> : Principe et appareillage d'un microscope électronique à Balayage.....	37
<b>Figure II-17</b> : Morphologie par MEB des oxydes $\text{LaFeO}_3$ calciné à $850^\circ\text{C}$ .....	37
<b>Figure II-18</b> : Spectres EDX de $\text{LaFeO}_3$ et $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$ .....	38
<b>Chapitre III :</b>	
<b>Figure III-1</b> : Diffractogramme d'échantillon LBFT-00 traité à $1250^\circ\text{C}$ . Les résultats sont collectés à température ambiante. ....	41
<b>Figure III-2</b> : Diffractogramme de l'échantillon LBFT-01 traité à $1250^\circ\text{C}$ . Les résultats sont collectés à température ambiante.....	41
<b>Figure III-3</b> : Diffractogramme de l'échantillon LBFT-02 traité à $1250^\circ\text{C}$ . Les résultats sont collectés à température ambiante.....	42
<b>Figure III-4</b> : Comparaison entre les diffractogrammes des échantillons LBFT-00 à LBFT-02 traités à $1250^\circ\text{C}$ . ....	42
<b>Figure III-5</b> : Diffractogramme de l'échantillon LBFT-00 traité à $1275^\circ\text{C}$ . Les résultats sont collectés à température ambiante.....	43
<b>Figure III-6</b> : Diffractogramme de l'échantillon LBFT-01 traité à $1275^\circ\text{C}$ . Les résultats sont collectés à température ambiante.....	43

<b>Figure III-7</b> : Diffractogramme de l'échantillon LBFT-02 traité à 1275 °C. Les résultats sont collectés à température ambiante.....	44
<b>Figure III-8</b> : Comparaison entre les diffractogrammes des échantillons LBFT-00 à LBFT-02 traités à 1250 °C .....	44
<b>Figure III-9</b> : Diffractogramme affiné des composés $(La_{1-x}, Sr_x)_yFeO_{3+\delta}$ préparés par la méthode « Glycine-nitrate » à une température maximale de 1200 °C par T. Striker et collaborateurs L'affinement montre la présence de trois phases dans le matériau.....	46
<b>Figure III-10</b> : Diffractogramme affiné sous le groupe d'espace Pbnm et P2/c par la méthode de Le bail en utilisant Jana2006 (V. 2018), du composé LBFT-00 fritté à 1250 °C .....	46
<b>Figure III-11</b> : Diffractogramme du composé LBFT-00 fritté à 1250 °C affiné sous les groupes d'espace Pbnm et P2/c par la méthode de Le bail en utilisant Jana2006.....	50
<b>Figure III-12</b> : Diffractogramme du composé LBFT-01 fritté à 1250 °C affiné sous le groupe d'espace Pbnm par la méthode de Le bail en utilisant Jana2006.....	50
<b>Figure III-13</b> : Diffractogramme du composé LBFT-01 fritté à 1250 °C affiné sous les groupes d'espace Pbnm et P2/c par la méthode de Le bail en utilisant Jana2006.....	51
<b>Figure III-14</b> : Diffractogramme du composé LBFT-00 fritté à 1275 °C affiné sous le grouped'espace Pbnm par la méthode de Le bail en utilisant Jana2006.....	52
<b>Figure III-15</b> : Diffractogramme du composé LBFT-01 fritté à 1275 °C affiné sous le grouped'espace Pbnm par la méthode de Le bail en utilisant Jana2006 .....	53
<b>Figure III-16</b> : Diffractogramme du composé LBFT-00 fritté à 1250 °C affiné sous le grouped'espace Pbnm par la méthode de Le bail en utilisant Jana2006, après traitement numérique .....	54
<b>Figure III-17</b> : Diffractogramme du composé LBFT-00 fritté à 1250 °C affiné par les groupes d'espacePbnm et P2/c, par la méthode de Le bail en utilisant Jana2006, après traitement numérique .....	55

<b>Figure III-18</b> : Diffractogramme du composé LBFT-01 fritté à 1250 °C affiné par le groupe d'espace Pbnm, par la méthode de Le bail en utilisant Jana2006, après traitement numérique.....	56
<b>Figure III-19</b> : Diffractogramme du composé LBFT-00 fritté à 1275 °C affiné par le groupe d'espace Pbnm, par la méthode de Le bail en utilisant Jana2006, après traitement numérique.....	57
<b>Figure III-20</b> : Diffractogramme du composé LBFT-00 fritté à 1275 °C affiné par les groupes d'espace Pbnm et P2/c, par la méthode de Le bail en utilisant Jana2006, après traitement numérique .....	57
<b>Figure III-21</b> : Diffractogramme du composé LBFT-01 fritté à 1275 °C affiné par le groupe d'espace Pbnm, par la méthode de Le bail en utilisant Jana2006, après traitement numérique.....	58
<b>Figure III-22</b> : Diffractogramme, de l'échantillon non-dopé fritté à 1250 °C, affiné par la méthode de Rietveld en utilisant FullProf. Les cercles noirs sont les points expérimentaux, la ligne rouge est la courbe de l'affinement, les barres verticales représentent les positions de Bragg et la courbe bleu en bas est courbe de différence entre la courbe expérimentale et la courbe de l'affinement .....	58
<b>Figure III-23</b> : Diffractogramme de l'échantillon non-dopé fritté à 1250 °C, affiné par la méthode de Rietveld en utilisant FullProf.....	61
<b>Figure III-24</b> : Diffractogramme de l'échantillon dopé à x=0.1 fritté à 1250 °C, affiné par la méthode de Rietveld en utilisant FullProf.....	61
<b>Figure III-25</b> : Diffractogramme de l'échantillon dopé à x=0.0 fritté à 1275 °C, affiné par la méthode de Rietveld en utilisant FullProf.....	62
<b>Figure III-26</b> : Diffractogramme de l'échantillon dopé à x=0.1 fritté à 1275 °C, affiné par la méthode de Rietveld en utilisant FullProf.....	62
<b>Figure III-27</b> : Estimation de la taille des cristallites et des contraintes internes de nos échantillons par la méthode de Williamson-Hall.....	65
<b>Figure III-28</b> : Etablissement de la structure en 3D du composé $\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ élaboré à 1250 °C et à 1275 °C.....	70
<b>Figure III-29</b> : Diffractogramme régénéré de la structure obtenue de l'affinement du composé LBFT-00 élaboré à 1250 °C.....	71
<b>Figure III-30</b> : Diffractogramme régénéré de la structure obtenue de l'affinement du composé LBFT-01 élaboré à 1250 °C.....	71

<b>Figure III- 31</b> : Diffractogramme régénéré de la structure obtenue de l’affinement du composé LBFT-00 élaboré à 1275 °C .....	72
<b>Figure III- 32</b> : Diffractogramme régénéré de la structure obtenue de l’affinement du composé LBFT-01 élaboré à 1275 °C .....	72
<b>Figure III-33</b> : Micrographies MEB de l’échantillon LBFT-01 à x=0.1 pour les agrandissements x1000 et x3000 .....	74
<b>Figure III-34</b> : Micrographies MEB de l’échantillon LBFT-02 à x=0.2 pour les agrandissements x1000 et x3000 .....	74
<b>Figures III-35</b> : Spectres EDAX des deux échantillons $\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ et $\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_3$ .....	75
<b>Figure III-36</b> : Cartographies EDAX des éléments de l’échantillons $\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ .....	76
<b>Figure III-37</b> : Cartographies EDAX des éléments de l’échantillons $\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_3$ .....	77
<b>Figure III-38</b> : Spectres d’analyse FTIR des échantillons LBFT-00, LBFT-01 et LBFT-02 .....	77

# **INTRODUCTION GENERALE**

# INTRODUCTION GENERALE

Les ferrites attirent de plus en plus l'attention de la communauté scientifique de recherche et celle des applications industrielles, vue leurs richesses en propriétés fondamentales et d'application. En effet, la catégorie des ferrites de structure pérovskite et uniquement celles à la base du lanthane trouvent ses applications dans de très nombreux et divers domaines. On les trouve dans les domaines de la photocatalyse [1], des matériaux électroniques [2], des matériaux magnétiques [3], des capteurs des gaz [4], des capteurs chimiques [5], des supraconducteurs [6], des piles à combustibles à base des oxydes solides [7] ainsi que dans le domaine des électrocatalyses [8]. Très récemment, dans le cadre de l'application des ferrites comme photocatalyseur et à titre d'exemple, Zhaojun Shi et ses collaborateurs [9] ont montré le caractère photocatalytique du  $\text{LaFeO}_3$  et ont amélioré son activité catalytique en dopant sur le site Fe par le  $\text{Mn}^{3+}$  et en créant les « particules » O-Pd-Cl sur la surface de l'échantillon. Ils ont rassuré que leur travail ouvre l'horizon pour la fabrication de nouveau type de matériaux photocatalytique à la base de  $\text{LaFeO}_3$  avec une excellente performance catalytique. Comme matériaux électroniques et dans l'année courante, Uma Sharma et ses collaborateurs [10] ont étudié des ferrites pérovskite à base de  $\text{LaFeO}_3$ . Leurs objectifs étaient d'avoir en premier lieu des matériaux à performance photocatalytique et en second lieu, d'avoir plus de connaissance sur la bande interdite « bandgap ». Ils ont conclu que le matériau  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$ , présente la conductivité la plus élevée, parmi leurs échantillons, avec un rétrécissement de la bande interdite [10]. Les ferrites à base de lanthane ont été également l'objet de plusieurs travaux en tant que matériaux magnétiques. A titre d'exemple, en 2012, Nguyen Thi Thuy et Dang Le Minh ont étudié les propriétés magnétiques du composé  $\text{LaFeO}_3$  et l'effet de la taille des cristallites sur ces propriétés en le préparant par trois méthodes différentes : Co-précipitation, gel de citrate et par broyage à haute énergie [11]. Ils ont conclu que la taille des cristallites a un effet considérable sur les propriétés magnétiques [11]. Le  $\text{LaFeO}_3$  a été aussi l'axe de recherche du domaine des capteurs des gaz. En effet, en 2003, N.N Toan et ses collaborateurs ont fabriqué ces matériaux sous forme de couches minces et ont étudié leur performance en tant que capteur des gaz : CO,  $\text{CH}_4$  et  $\text{NO}_2$ . Ils l'ont étudié à différentes concentrations et dans différentes températures. Tous les films ont présenté une haute sensibilité et ont eu la capacité de détecter des concentrations du CO et du  $\text{CH}_4$  jusqu'à quelques dizaines de

## Introduction générale

ppm (particule par million) et des concentrations du NO et NO<sub>2</sub> aussi faible que de ppm. Ils ont reporté que ce type de matériaux peut être utilisé comme moyen de surveillance des gaz inflammable dans même des mines de charbon [12]. Dans le domaine des capteurs chimiques, le LaFeO<sub>3</sub> a été étudié pour la détection de spécifiques gaz. En 2013, Jing Zhao et ses collaborateurs ont développé une nouvelle méthode pour augmenter la surface spécifique du composé LaFeO<sub>3</sub>. Ils ont réussi à obtenir une excellente activité vis à vis de l'humidité, en utilisant l'échantillon préparé par leur méthode, par rapport à celui préparé par la méthode classique de sol-gel [13]. Dans le domaine de la supraconductivité, le matériau LaFeO<sub>3</sub> forme avec d'autres matériaux un matériau supraconducteur à haute température. En effet, Y. Song et ses collaborateurs ont fabriqué une interface FeSe/LaFeO<sub>3</sub> qui a montré une supraconductivité à haute température [14]. De plus, A. Shuaibu et ses collaborateurs ont réalisé une étude numérique sur le composé LaFeO<sub>3</sub>, basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, et ils ont montré qu'un super-réseau de ce composé présente une faibles bande interdite qui varie entre 1.6 et 1 eV. Cela lui permet, rapport-ils, d'être un candidat pour utilisation comme supraconducteur [15]. Un travail bibliographique récapitulatif de mise à jour de l'ensemble des travaux scientifiques de recherche sur l'application du composé LaFeO<sub>3</sub> dans le domaine des piles à combustible à oxyde solide a été publié l'année passée par Mykhailo Pidburnyi et ses collaborateurs. Ils ont montré que les catalyseurs à base de LaFeO<sub>3</sub> forment les électrodes les plus prometteuses pour la fabrication de ce type de piles. Ils ont, également, concentré leur travail de mise à jour sur l'étude des compositions chimiques, la structure, la relation entre les différentes propriétés physiques ainsi que la compréhension des mécanismes de la réaction électrochimique dans ce matériau [16]. Comme dernière application citée dans cette introduction, LaFeO<sub>3</sub> est utilisé comme électrocatalyseur, dans sa forme de nanofeuilles (Ang. Nanosheets)[17], dans sa forme de nanofibres [18], couche mince[19] , nanopoudres [20] ou micropoudre [21].

Bien évidemment, les différents dopages ou substitution, partielle ou totale, sur les sites A ou/et Fe (de la formule AFeO<sub>3</sub>) d'une ferrite pérovskite présentent des changements de leurs propriétés physiques [22]. Sur le site A, on dope généralement par des lanthanides, alcalins ou des alcalino-terreux [23-26]. Sur le site Fe, on dope, généralement par des métaux ou des éléments de transition tel que Co, Mn, Cu, Al, Ni, Mg, ... [27-31].

## Introduction générale

Les objectifs du présent travail de fin d'étude résident en deux principaux objectifs : le premier est l'élaboration de deux séries de ferrites pérovskites à base du lanthane de formule  $\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Ti}_{0.5+x}\text{O}_3$  par la méthode de réaction à l'état solide à deux différentes dernières températures de frittage : 1250 °C et 1275 °C. Le deuxième est leurs caractérisations structurales, microstructurale, élémentaire et moléculaire par la diffraction des rayons X ; la microscopie électronique à balayage (MEB), la dispersion d'énergie EDAX et par la spectroscopie IR à transformées de Fourier (IRTF). Une étude comparative entre les deux séries et l'effet du dopage sur le site Fe par le Ti sont également parmi nos objectifs.

Ce manuscrit est composé de trois chapitres :

- Dans le premier chapitre, intitulé : Généralités sur les pérovskites et les ferrites, nous présentons l'essentiel des généralités sur les matériaux ayant la structure pérovskite et sur la pérovskite elle-même, ainsi que sur les différents types de ferrites. Nous présentons alors les ferrites de structure pérovskite, leurs structures, les conditions de stabilité de la structure, l'effet Jahn-Teller et les quelques propriétés des pérovskites. Nous avons également présenté des exemples réels publiés dans le domaine de la recherche scientifique des matériaux.
- Le deuxième chapitre a été consacré à la présentation de la méthode de réaction à l'état solide utilisée pour l'élaboration ainsi que les techniques de caractérisation utilisées dans le cadre de ce travail. Nous avons bien évidemment présenté leur principe de fonctionnement, leurs avantages et inconvénients et les informations qu'on peut y obtenir.
- Le troisième chapitre, nous l'avons sacrifié pour la présentation de nos résultats expérimentaux, de leur discussion et interprétation.
- Enfin, nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale en récapitulant l'essentiel des résultats tirés de chaque caractérisation et de l'ensemble du travail et nous citons quelques perspectives.

### **N. B :**

***Nous avons adopté la réglementation ISO 690 pour la présentation des références. Dans le cas échéant, nous avons adopté celle de Chicago. Les deux présentations sont adoptées par GOOGLE SCHOLAR.***



## Introduction générale

### Références

- [ 1 ]. HUMAYUN, Muhammad, ULLAH, Habib, USMAN, Muhammad, et al. Perovskite-type lanthanum ferrite based photocatalysts: Preparation, properties, and applications. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, vol. 66, p. 314-338.
- [ 2 ]. HREB, Vasyi, PAVLOVSKA, Olena, TUPYS, Andriy, et al. Solid Solutions  $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$  (R= Pr, Nd, Gd)–Perspective Electronic Materials. In : 2019 IEEE 39th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO). IEEE, 2019. p. 241-244.
- [ 3 ]. RAMESHKUMAR, Raji, RAMACHANDRAN, Tholkappiyan, NATARAJAN, Karthikeyan, et al. Fraction of rare-earth (Sm/Nd)-lanthanum ferrite-based perovskite ferroelectric and magnetic nanopowders. *Journal of Electronic Materials*, 2019, vol. 48, no 3, p. 1694-1703.
- [ 4 ]. YADAV, Avadhesh Kumar, SINGH, Rajneesh Kumar, et SINGH, Prabhakar. Fabrication of lanthanum ferrite based liquefied petroleum gas sensor. *Sensors and actuators B : chemical*, 2016, vol. 229, p. 25-30.
- [ 5 ]. CVEJIN, Katarina, MANJAKKAL, Libu, KULAWIK, Jan, et al. Synthesis of perovskite Sr doped lanthanide cobaltites and ferrites and application for oxygen sensors: a comparative study. In : *Key Engineering Materials*. Trans Tech Publications Ltd, 2014. p. 483-486.
- [ 6 ]. SHUAIBU, Alhassan, IBEH, G. J., TAHIR, Jabir Adamu, et al. First Principle Investigation of Structural, Electronic and Magnetic Properties of Perovskite Lanthanum-Iron Oxide ( $\text{LaFeO}_3$ ) Superconductor. *SLU Journal of Science and Technology*, 2021, vol. 2, no 2, p. 25-35.
- [ 7 ]. LO FARO, Massimiliano, CAMPAGNA ZIGNANI, Sabrina, et ARICÒ, Antonino Salvatore. Lanthanum ferrites-based exsolved perovskites as fuel-flexible anode for solid oxide fuel cells. *Materials*, 2020, vol. 13, no 14, p. 3231.
- [ 8 ]. SANKANNAVAR, Ravi et SARKAR, A. The electrocatalysis of oxygen evolution reaction on  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  perovskites in alkaline solution. *International journal of hydrogen energy*, 2018, vol. 43, no 9, p. 4682-4690.
- [ 9 ]. SHI, Zhaojun, LI, Hanbo, ZHANG, Lixin, et al. Improved photocatalytic activity of  $\text{LaFeO}_3$  with doping  $\text{Mn}^{3+}$  ions and modifying  $\text{Pd}^{2+}$  ions for photoreduction of  $\text{CO}_2$  into  $\text{CH}_4$ . *Journal of Power Sources*, 2022, vol. 519, p. 230738.

## Introduction générale

- [ 10 ]. SHARMA, Uma, KAILASH VEERAPPAN, U. K., JHA, Pardeep K., et al. Bandgap and electrochemical engineering for disordered LaFeO<sub>3</sub>. *Journal of Applied Physics*, 2022, vol. 131, no 2, p. 024901.
- [ 11 ]. THUY, Nguyen Thi et MINH, Dang Le. Size effect on the structural and magnetic properties of nanosized perovskite LaFeO<sub>3</sub> prepared by different methods. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2012, vol. 2012.
- [ 12 ]. TOÀN, Nguyễn Ngọc, SAUKKO, Sami, et LANTTO, V. Gas sensing with semiconducting perovskite oxide LaFeO<sub>3</sub>. *Physica B: Condensed Matter*, 2003, vol. 327, no 2-4, p. 279-282.
- [ 13 ]. ZHAO, Jing, LIU, Yinpeng, LI, Xiaowei, et al. Highly sensitive humidity sensor based on high surface area mesoporous LaFeO<sub>3</sub> prepared by a nanocasting route. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, vol. 181, p. 802-809.
- [ 14 ]. Song, Yuanhe, Zheng Chen, Qinghua Zhang, Haichao Xu, Xia Lou, Xiaoyang Chen, Xiaofeng Xu et al. "High temperature superconductivity at FeSe/LaFeO<sub>3</sub> interface." *Nature communications* 12, no. 1 (2021): 1-8.
- [ 15 ]. Shuaibu, Alhassan, G. J. Ibeh, Jabir Adamu Tahir, Hassan Isah, and Maharaz Mohammed Nasir. "First Principle Investigation of Structural, Electronic and Magnetic Properties of Perovskite Lanthanum-Iron Oxide (LaFeO<sub>3</sub>) Superconductor."
- [ 16 ]. Pidburtnyi, Mykhailo, Bryan Zanca, Claude Coppex, Santiago Jimenez-Villegas, and Venkataraman Thangadurai. "A Review on Perovskite-Type LaFeO<sub>3</sub> Based Electrodes for CO<sub>2</sub> Reduction in Solid Oxide Electrolysis Cells: Current Understanding of Structure–Functional Property Relationships." *Chemistry of Materials* 33, no. 12 (2021): 4249-4268.
- [ 17 ]. Gao, Rui, Qizan Chen, Wenjing Zhang, Dong Zhou, De Ning, Gerhard Schumacher, Dmitry Smirnov, Limei Sun, and Xiangfeng Liu. "Oxygen defects-engineered LaFeO<sub>3-x</sub> nanosheets as efficient electrocatalysts for lithium-oxygen battery." *Journal of Catalysis* 384 (2020): 199-207.
- [ 18 ]. Li, Chengbo, Dongwei Ma, Shiyong Mou, Yongsong Luo, Benyuan Ma, Siyu Lu, Guanwei Cui, Quan Li, Qian Liu, and Xuping Sun. "Porous LaFeO<sub>3</sub> nanofiber with oxygen vacancies as an efficient electrocatalyst for N<sub>2</sub> conversion to NH<sub>3</sub> under ambient conditions." *Journal of Energy Chemistry* 50 (2020): 402-408.

## Introduction générale

- [ 19 ]. Burton, Andricus R., Rajendra Paudel, Bethany Matthews, Michel Sassi, Steven R. Spurgeon, Byron H. Farnum, and Ryan B. Comes. "Thickness dependent OER electrocatalysis of epitaxial LaFeO<sub>3</sub> thin films." *Journal of Materials Chemistry A* 10, No. 4 (2022): 1909-1918.
- [ 20 ]. Li, Wanjun, Fujun Yang, Peng Xiong, Yunjie Jia, Jiawei Liu, Xinsui Yan, and Xiaoqin Chen. "Effect of Bi-doping on the electrocatalytic properties of LaFeO<sub>3</sub> powders prepared by sol-gel method." *Journal of Materials Science* 54, no. 10 (2019): 7460-7468.
- [ 21 ]. Lim, D-K., H-N. Im, J. Kim, and S-J. Song. "Electrochemical properties of LaMO<sub>3</sub> (M= Co or Fe) as the negative electrode in a hydrogen battery." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 74, no. 1 (2013): 115-120.
- [ 22 ]. GHOLIZADEH, Ahmad. The effects of A/B-site substitution on structural, redox and catalytic properties of lanthanum ferrite nanoparticles. *Journal of Materials Research and Technology*, 2019, vol. 8, No 1, p. 457-466.
- [ 23 ]. REN, Yaoyu, KÜNGAS, Rainer, GORTE, Raymond J., et al. The effect of A-site cation (Ln= La, Pr, Sm) on the crystal structure, conductivity and oxygen reduction properties of Sr-doped ferrite perovskites. *Solid State Ionics*, 2012, vol. 212, p. 47-54.
- [ 24 ]. KHINE, Ma Su Su, CHEN, Luwei, ZHANG, Sam, et al. Syngas production by catalytic partial oxidation of methane over (La<sub>0.7</sub>A<sub>0.3</sub>) BO<sub>3</sub> (A= Ba, Ca, Mg, Sr, and B= Cr or Fe) perovskite oxides for portable fuel cell applications. *International journal of hydrogen energy*, 2013, vol. 38, no 30, p. 13300-13308.
- [ 25 ]. TONG, Yexing, ZHANG, Yong, JIANG, Bin, et al. Effect of Lanthanides on Acetone Sensing Properties of LnFeO<sub>3</sub> Nanofibers (Ln= La, Nd, and Sm). *IEEE Sensors Journal*, 2017, vol. 17, No. 8, p. 2404-2410.
- [ 26 ]. YUAN, Long, HUANG, Keke, WANG, Shan, et al. Crystal shape tailoring in perovskite structure rare-earth ferrites REFeO<sub>3</sub> (RE= La, Pr, Sm, Dy, Er, and Y) and shape-dependent magnetic properties of YFeO<sub>3</sub>. *Crystal Growth & Design*, 2016, vol. 16, no 11, p. 6522-6530.
- [ 27 ]. DASHORA, Alpa, SAHARIYA, Jagrati, CHOUDHARY, R. J., et al. Feasibility of magnetic Compton scattering in measurement of small spin moments: A study on LaFe<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x= 0.4 and 0.5). *Applied Physics Letters*, 2013, vol. 102, no 14, p. 142403.

## Introduction générale

- [ 28 ]. ILHAM, F., TRIYONO, D., et ABDILLAH, M. N. Room temperature electrical impedance analysis of  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$  ( $x= 0.01$  and  $0.05$ ) ceramics. In : Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing, 2021. p. 012059.
- [ 29 ]. SAOUDI, Hanen. Synthèse et caractérisation des matériaux  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Pb}_{0,1}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $0, 00 \leq x \leq 0, 20$ ) : application dans le domaine de capteurs de gaz de  $\text{NH}_3$  et  $\text{CO}$ . 2018. Thèse de doctorat. Aix-Marseille.
- [ 30 ]. KEELANI, ALI ODEH ABEDALQADER. DOCTOR OF PHILOSOPHY IN PHYSICS. 2016. Thèse de doctorat. ALIGARH MUSLIM UNIVERSITY ALIGARH (INDIA)
- [ 31 ]. ACHARYA, S. et CHAKRABARTI, P. K. Some interesting observations on the magnetic and electric properties of  $\text{Al}^{3+}$  doped lanthanum orthoferrite ( $\text{La}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{FeO}_3$ ). Solid state communications, 2010, vol. 150, no 27-28, p. 1234-1237.

**CHPITRE I :**

**GÉNÉRALITÉS SUR LES**

**PÉROVSKITES ET LES FERRITES**

## I.1 Introduction

La pérovskite était décrite pour la première fois en 1839 par Gustav Rose. Il l'a découverte dans les montagnes de l'Ural (Russie). C'est un minéral composé d'oxyde de calcium et de titane de formule  $\text{CaTiO}_3$ . Elle tient son nom du minéralogiste russe Lev Alekseyevich von Perovski (1792-1856). Les matériaux de même structure sont appelés pérovskites [1].

## I.2 Les pérovskites

### I.2.1 Définition

La pérovskite est l'une des structures cristallines les plus importantes des composés naturels. Elle est de formule générale  $\text{ABO}_3$ , où A est un alcalin (Li, Na, K...), un alcalino-terreux (Ca, Sr, Mg ...) ou un terre rare (Sc, Y et les quinze lanthanides) et B un métal de transition.

En fonction des types d'atomes qui occupent les sites **A** et **B**, on distingue :

1- Les pérovskites simples : dont les sites A et B, de la structure  $\text{ABO}_3$ , sont occupés par un seul type d'atomes, exemple :  $\text{LaTiO}_3$ ,  $\text{LaFeO}_3$ , ... etc.

2- Les structures dont les sites A et/ou B sont occupés par deux types d'atomes : elles constituent les pérovskites complexes, exemple :  $\text{La}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{Fe}_{0,5-x}\text{Ti}_{0,5+x}\text{O}_3$ ,  $\text{PbMg}_{0,33}\text{Nb}_{0,67}\text{O}$ , etc.

### I.2.2 Structure des pérovskites :

Les pérovskites sont généralement de structure cristalline cubique en absence de distorsion. Dans le cas contraire, plusieurs autres structures peuvent se produire, telles ; l'orthorhombique, la rhomboédrique, la tétragonale, la triclinique et la monoclinique.

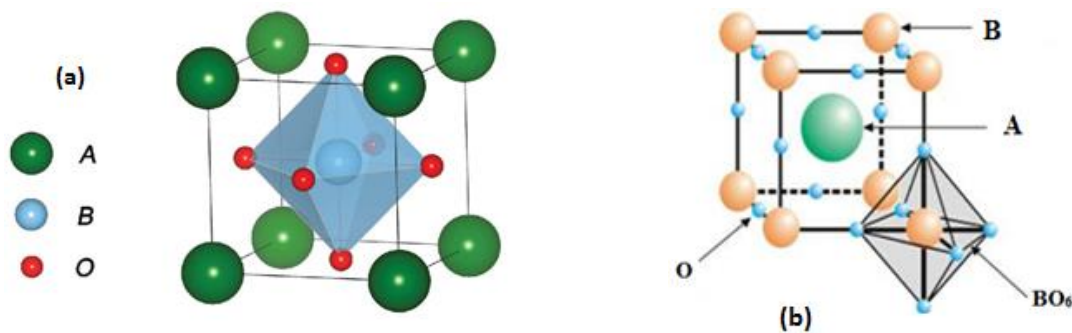
#### I.2.2.1 Structure cubique (idéale) :

Lorsque la structure pérovskite n'est pas déformée, elle adopte une symétrie cubique avec un groupe d'espace  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$  [2,3], [4]. Elle est obtenue par un empilement d'octaèdres dont les sommets sont occupés par des ions d'oxygène.

La visualisation d'une pérovskite peut être obtenue de deux manières :

- Le cation A à l'origine de coordonnées (0 0 0). B au centre du cube de coordonnées ( $\frac{1}{2}$   $\frac{1}{2}$   $\frac{1}{2}$ ) et les anions O aux centres des faces de la cellule cubique de coordonnées ( $\frac{1}{2}$  0 0), (0  $\frac{1}{2}$   $\frac{1}{2}$ ) et ( $\frac{1}{2}$  0  $\frac{1}{2}$ ) (**Figure I.1-a**).
- Le cation « B » comme origine, de coordonnées (0 0 0). « A » au centre de la maille, de coordonnées ( $\frac{1}{2}$   $\frac{1}{2}$   $\frac{1}{2}$ ) et les anions O sur les arêtes de la maille cubique de coordonnées ( $\frac{1}{2}$  0 0), (0  $\frac{1}{2}$  0) et (0 0  $\frac{1}{2}$ ) (**Figure I.1-b**).

Le site A, occupé par un alcalin, alcalino-terreux ou un terre rare, est de rayon grand. Tandis que le site B, occupé par un élément de transition, est de rayon faible. Les électrons de valence de ce dernier sont disposés sur les orbitales d. Les atomes de type B sont entourés de 6 atomes d'oxygène formant ainsi un octaèdre  $\text{BO}_6$ , formant ainsi un octaèdre.



**Figure I.1 :** Structure pérovskite  $\text{ABO}_3$  de structure cubique :

- (a) l'origine en A,
- (b) l'origine en B.

### I.2.2.2 Structure pérovskite tétragonale :

$\text{BaTiO}_3$  [5] et  $\text{PbTiO}_3$  [6] sont deux exemples prototypes pour une pérovskite à structure tétragonale (figure I-2). Ces deux composés se cristallisent dans cette structure, à température ambiante, avec les paramètres de maille suivants : ( $a = 3.9998 \text{ \AA}$  et  $c = 4.0180 \text{ \AA}$ ) et ( $a = 3.902 \text{ \AA}$  et  $c = 4.156 \text{ \AA}$ ) respectivement. Ils appartiennent au groupe d'espace  $\text{P4mm}$  ( $N^\circ 99$ ). Les octaèdres  $\text{TiO}_6$  sont légèrement distordus.

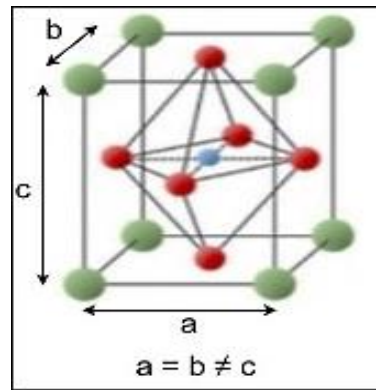


Figure I.2. Pérovskite à structure tétragonale.

### I.2.2.3 Structure pérovskite orthorhombique :

La pérovskite  $\text{GdFeO}_3$ , faisant partie de la famille des Orthoferrites, adopte une structure orthorhombique, à température ambiante, avec un groupe d'espace  $\text{Pbnm}$  ( $N^\circ 62$ ). Les paramètres cristallographiques du  $\text{GdFeO}_3$  sont :  $a = 5.346 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.616 \text{ \AA}$  et  $c = 7.666 \text{ \AA}$  [7]. Ils sont liés à la pseudo-maille cubique par :  $a \approx b \approx \sqrt{2} a_0$  et  $c \approx 2a_0$  où  $a_0 = 3.834 \text{ \AA}$  [8]. D'une autre part, le  $\text{LaFeO}_3$  possède la même structure avec les paramètres de mailles  $5.5621 \text{ \AA}$ ,  $7.8516 \text{ \AA}$ ,  $7.8516 \text{ \AA}$ .

### I.2.2.4 Structure pérovskite rhomboédrique (trigonale) :

Une pérovskite de structure rhomboédrique, possède les paramètres cristallographiques de type :  $a = b = c$  et  $\alpha = \beta = \gamma$  (figure I.3). Elle est obtenue par une distorsion légère d'une structure cubique. Les octaèdres d'atome d'oxygène sont tournés par rapport à l'axe cristallographique (111) du cube menant à une symétrie rhomboédrique  $R\bar{3}C$  [9]. Ce type de structure est rencontré dans différents matériaux tel :  $\text{LaAlO}_3$  [10] et  $\text{LaCoO}_3$  [11, 12], etc.



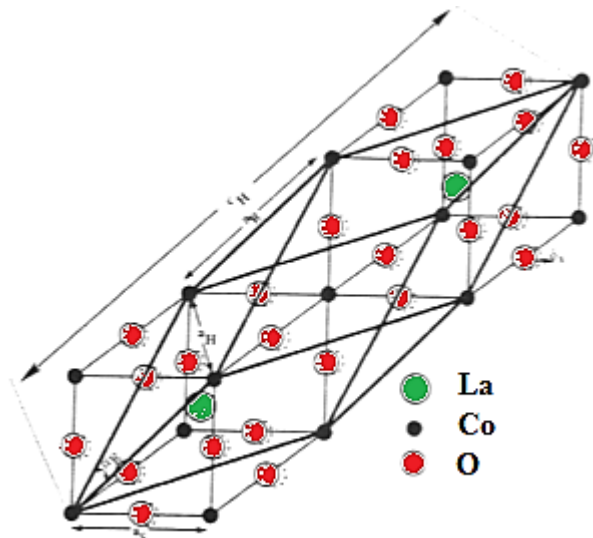


Figure I.3: Maille rhomboédrique du  $\text{LaCoO}_3$ .

### I.2.2.5 Structure pérovskite monoclinique et triclinique :

Dans leur étude, T. ATOU et al. [13] avaient montré que la structure de  $\text{BiMnO}_3$  possède une structure pérovskite fortement déformée, ayant une symétrie monoclinique de groupe d'espace  $C2$  (N° 5) avec les paramètres cristallographiques suivants :  $a = 9.5323 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.6064 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.8535 \text{ \AA}$ , et  $\beta = 110.667^\circ$ . A température ambiante, la phase monoclinique couvre 80% du matériau [14]. A. BELIK et al. [15] montraient que  $\text{BiScO}_3$  possède une structure similaire à celle du  $\text{BiMnO}_3$  avec des paramètres cristallographiques assez proches :  $a = 9.8899 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.8221 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.0462 \text{ \AA}$  et  $\beta = 108.30^\circ$  avec le même groupe d'espace.

Certaines pérovskites sont de structure triclinique. Elles sont de très faible symétrie ; telles les couches minces de  $\text{BiFeO}_3$  [16].

### I.3 Facteur de tolérance (Goldschmidt) :

D'après le facteur proposé par Goldschmidt, appelé facteur de tolérance  $t$ , on peut admettre l'existence d'une structure pérovskite, qu'elle soit idéale ou distordue. Ce facteur est donné par la relation suivante :

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (\text{I.1})$$

où  $r_A$ ,  $r_B$  et  $r_O$  : sont respectivement les rayons ioniques des cations A, B et d'oxygène.

Le tableau I.1 résume les valeurs du facteur de tolérance permettant d'obtenir les différentes structures de pérovskite. Pour  $0.99 < t < 1.06$ , la structure est cubique idéale, tandis que la structure est rhomboédrique ou orthorhombique pour  $0.75 < t < 0.96$  et  $0.96 < t < 0.99$ .

Valeur de t	Symétrie observée
$t < 0.75$	Passage de pérovskite
$0.75 < t < 0.96$	Orthorhombique
$0.96 < t < 0.99$	Rhomboédrique
$0.99 < t < 1.06$	Cubique

**Tableau I.1:** Evolution du facteur de tolérance t avec fonction des structures pérovskites.

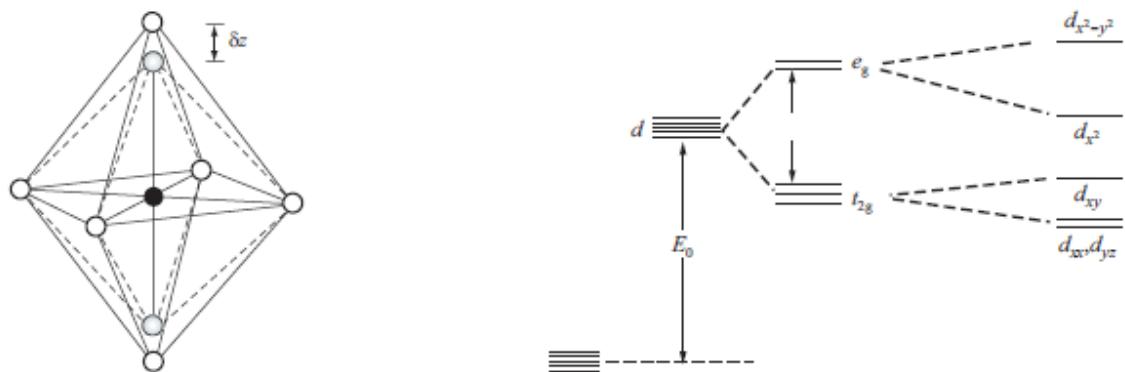
#### I.4 Effet de Jahn-Teller

L'effet Jahn-Teller, appelé aussi distorsion de Jahn-Teller été induit par le théorème proposé par Hermann Arthur Jahn et Edward Teller, en 1937 [17]. Ce théorème stipule que : « toute molécule non linéaire possédant un niveau électronique fondamental dégénéré subit une distorsion géométrique afin de minimiser l'énergie du système » [18,19].

L'effet Jahn-Teller est observé lorsqu'il y a une occupation asymétrique des orbitales d dégénérées pour une seconde fois en deux sous-couches  $t_{2g}$  et  $e_g$ , après avoir été dégénérées une première fois sous l'effet d'un champ cristallin. Les sous-couches  $t_{2g}$  sont triplement dégénérées, alors que les sous-couches  $e_g$  sont doublement dégénérés (figure I.4).

Dans le cas de l'ion  $Fe^{4+}$  au centre d'un octaèdre d'oxygène idéal, les trois premiers électrons vont chacun occuper une orbitale du niveau  $t_{2g}$ , et le quatrième aura le choix entre les deux orbitales dégénérées du niveau  $e_g$ . L'orbitale  $e_g$  est partiellement remplie, cette situation est traitée par le théorème de Jahn-Teller. D'après ce théorème les systèmes électroniques dégénérés sont instables et transitent vers des états de plus basse symétrie et de moindre énergie, ainsi leur dégénérescence sera levée.

Revenant à l'exemple de l'ion  $Fe^{4+}$  dans l'octaèdre  $FeO_6$ . En supposant que l'octaèdre est allongé le long de l'axe z de  $\delta_z$ , cette distorsion induit une augmentation de la distance entre deux ions dans la direction z par rapport aux distances correspondantes le long des axes x et y. La différence de répulsion de Coulomb entre les orbitales le long de la direction z et celles dans la direction x ou y lève ainsi la dégénérescence énergétique [20].



**Figure I.4:** Effet Jahn-Teller : a- Distorsion d'un oxyde octaédrique. [20]

b- Niveaux d'énergie dans le champ cristallin octaédrique.

### I.5 Propriétés physiques des pérovskites

La pérovskite possède une gamme étonnante de propriétés électroniques et magnétiques dont on peut citer quelques-unes :

**I.5.1 La supraconductivité :** est un phénomène caractérisé par l'absence de résistance électrique et l'expulsion du champ magnétique à l'intérieur des matériaux. Les pérovskites sont des supraconducteurs à des températures élevées. Nous citons comme exemples :  $Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$  [21] et  $MgCNi_3$  [22]. Les supraconducteurs sont utilisés dans les condensateurs, les appareils à micro-ondes et l'électronique ultrarapide.

**I.5.2 La ferroélectricité :** c'est une propriété diélectrique par laquelle une substance a une polarisation électrique à l'état spontané. Une polarisation qui peut être renversée par l'application d'un champ électrique extérieur.

**I.5.3 Le ferromagnétisme :** est la propriété du magnétisme sur certains métaux comme le fer, le cobalt et le nickel. Les atomes de ces éléments sont caractérisés par la présence de magnétisme en eux, où une corrélation se produit entre la rotation des électrons qui occupent l'orbite  $3d$  dans l'atome. Le résultat de cette corrélation se traduit par un aimant de petite taille.

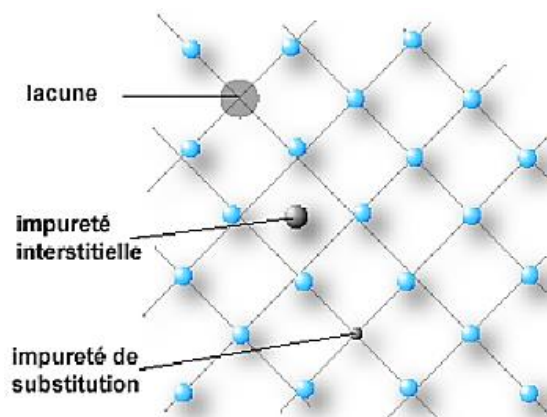
**I.5.4 Ferrimagnétisme :** est une propriété magnétique de certains corps solides. Dans un matériau ferrimagnétique, les moments magnétiques sont antiparallèles mais d'amplitude différente. Il en résulte une aimantation spontanée du matériau.

**I.5.5 L'antiferromagnétisme :** est une propriété magnétique pour les matériaux aux propriétés magnétiques contrastées, le moment magnétique des atomes ou des molécules est dû au couple des électrons qu'ils contiennent, et les moments magnétiques sont égaux et opposés dans la structure cristalline du matériau.

## I.6 Défauts dans la structure pérovskite

Comme toute structure cristalline, une pérovskite peut contenir plusieurs types de défauts (figure I-5), tels :

- ✚ **Substitution :** est la présence d'un atome étranger au lieu d'un atome du réseau.
- ✚ **défaut Interstitiel :** est la présence d'un atome du réseau entre les atomes.
- ✚ **Lacune :** est l'absence d'un atome.
- ✚ **Défaut de charge :** un site du cristal présente une charge négative, étant l'électron libre, ou positif, étant le trou d'électron.



**Figure I.5:** Quelques défauts ponctuels dans la structure des pérovskites.

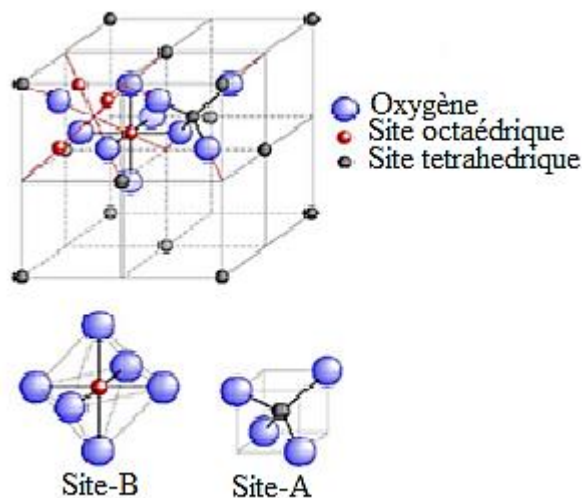
## I.7 Les ferrites

Les ferrites sont des oxydes magnétiques présentant un magnétisme particulier appelé ferrimagnétisme, découverts par Louis Néel en 1970. Il existe différents types de ferrites dont :

- Les ferrites spinelle.
- Grenat.
- Les Orthoferrites.

### I.7.1 Les ferrites dans différentes structures

**I.7.1.1 Ferrites spinelles :** les ferrites spinelles sont des composés de formule générale  $MFe_2O_4$ , où M est un cation métallique divalent [23]. Ce type de ferrites possède une structure cubique à faces centrées avec un groupe d'espace  $Fd3m$ . [24]. La maille élémentaire contenant 32 ions d'oxygène. Ces derniers développent des sites octaédriques et tétraédriques.



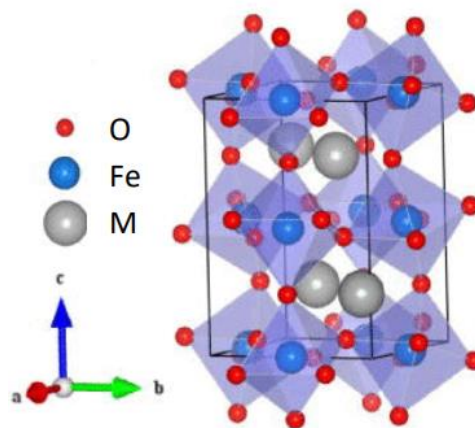
**Figure I.6 :** Structure cristallographique de la ferrite spinelle.

### I.7.1.2 Ferrites Grenats

Ferrites Grenats sont des ferrites de formule générale  $M_3Fe_5O_{12}$ , où M est un cation de terre rare. Elles sont issues d'une découverte française [25]. Elles se cristallisent dans une structure cubique.

### I.7.1.3 Ferrite à structure pérovskite (Orthoferrites)

Les Orthoferrites sont des ferrites de formule générale  $MFeO_3$ , où M est un cation terre rare, alcalin ou alcalino-terreux. Ils se cristallisent dans une forme déformée de structure pérovskite à symétrie orthorhombique (Figure I.7). Dans cette structure, les cations Fe occupent des sites octaédriques et sont six fois coordonnés aux anions oxygène, tandis que le plus grand cation M est douze fois coordonné aux anions. Nous citons comme exemple l'orthoferrite de lanthane  $LaFeO_3$  [25] qui sont à la base de nos échantillons. Nous rappelons que dans ce type de ferrites les valeurs du facteur de Goldschmidt appartiennent à la fourchette 0.75 - 0.96.



**Figure I.7:** Structure cristallographique des orthoferrites  $MFeO_3$  à structure pérovskite déformée.

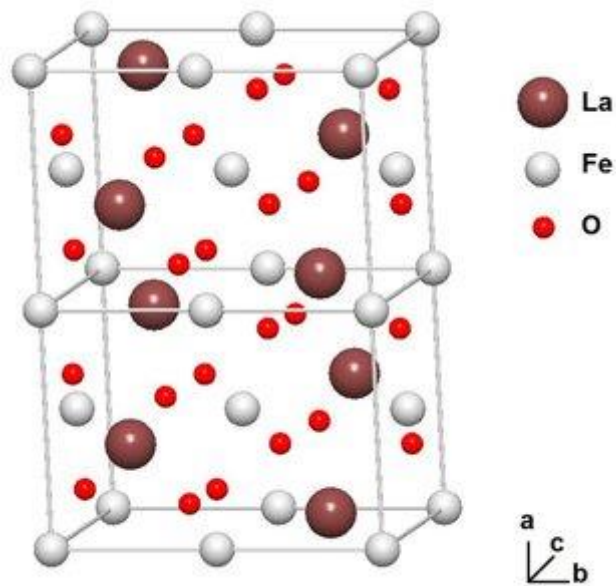
### I.7.2 Ferrite à base de lanthane $LaFeO_3$ et ses applications :

Les orthoferrite de terres rares  $LaFeO_3$  sont des pérovskites de type oxydes. Elles sont de symétrie orthorhombique (Figure I.8) avec un groupe d'espace  $Pbnm/Pnma$  (N° 62). La grande majorité des études citent le groupe spatial de  $LaFeO_3$  comme  $Pbnm$  [26, 27]. Cependant,  $Pnma$  est le Hermann standard Symboles Mauguin pour cette structure basée sur les normes internationales conventions en cristallographie [28]. La structure de  $LaFeO_3$  est schématisée sur la figure (I.8) à partir des informations cristallographiques cités dans le travail de L. Sangalutti [29] où  $a = 5,55652 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,8534 \text{ \AA}$ , et  $c = 5,5592 \text{ \AA}$  et  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ .

Ce genre de matériaux est d'une grande importance en raison d'une grande variété d'applications en catalyse [30], comme catalyseurs actifs pour l'oxydation ou la réduction de gaz polluants [31]. Les dernières années, vue ses propriétés électriques et magnétiques,  $LaFeO_3$  a eu un grand intérêt en tant que matériaux d'électrode dans les solides des piles à combustible

à oxyde solide [32–37] ainsi que comme des matériaux pour capteurs chimiques : électrodes de capteur d'oxygène chimique, capteurs pour la détection d'humidité, d'alcool, de gaz [38-43]; dans les membranes perméables à l'oxygène [44,45] et comme photo-catalyseurs [46–49].

Il faut noter que l'utilisation du fer comme cation B pour les électro-catalyseurs pérovskites est motivée par son faible coût, sa grande abondance et sa quantité négligeable de toxicité [50].



**Figure I.8:** Structure orthorhombique de LaFeO<sub>3</sub>. [28]

## REFERENCES

- [1]- Z. CHENG et J.LIN, Layered organic–inorganic hybrid perovskites: structure, optical properties, film preparation, patterning and templating engineering. *CrystEngComm*, 2010, vol. 12, no 10, p. 2646-2662.
- [2]- M. GIOT, Etude structurales et magnétiques de manganite  $\text{Bi}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$  présentant des mises en ordre complexes, Thèse Doctorat, Université de CAEN, 2006.
- [3]- M. BAAZAOU, Elaboration et Etude des propriétés structurales, magnétiques, électriques et magnétocaloriques, Thèse Doctorat, Université de Tunisie et France.
- [4]- J. LELIEVRE, Nouveaux matériaux sans plomb à base bismuth vers des composés de type  $(A, A')(B)\text{O}_3$  et  $(A, A')(B, B')\text{O}_3$ , Thèse de Doctorat, Université de LIMOGES, 2017.
- [5]- R. H. BUTTNER et E. N.MASLEN, Structural parameters and electron difference density in  $\text{BaTiO}_3$ . *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 1992, vol. 48, no 6, p. 764-769.
- [6]- R. J. NELMES et W.F. KUHS. *Solid State Communications*, 1985, Vo1.54, No.8, p.721-723.
- [7]- S. GELLER, Crystal structure of gadolinium orthoferrite,  $\text{GdFeO}_3$ . *The Journal of Chemical Physics*, 1956, vol. 24, no 6, p. 1236-1239.
- [8]- P. t. COPPENS, et M. EIBSCHÜTZ, Determination of the crystal structure of yttrium orthoferrite and refinement of gadolinium orthoferrite. *Acta Crystallographica*, 1965, vol. 19, no 4, p. 524-531.
- [9]- M. BAAZAOU, Elaboration et Etude des propriétés structurales, magnétiques, électriques et magnétocaloriques d'oxydes mixtes type Pérovskite. Thèse de doctorat en cotutelle, Université de Monastir (Tunisie) et Université de Grenoble (France), 2012.
- [10]- H. LEHNERT et al, Room temperature structure of  $\text{LaAlO}_3$ , *Z. Kristallogr.* 2000, no. 215, p. 145 – 147.
- [11]- G. THORNTON et al, neutron diffraction study of  $\text{LaCoO}_3$  in the temperature range  $4.2 < T < 1248$  K. *Journal of Solid State Chemistry*, 1986, vol. 61, no 3, p. 301-307.
- [12]- T. ISHIMOTO et al. Theoretical study on temperature effect of electronic structure and spin state in  $\text{LaCoO}_3$  by using density functional theory. *Solid State Ionics*, 2016, vol. 285, p. 195-201.
- [13]- T. ATOU et al, Structure Determination of Ferromagnetic Perovskite  $\text{BiMnO}_3$ , *Journal of Solid State Chemistry* 145, 1999, 639 – 642.
- [14]- [materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd\\_1633010](https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_1633010)



- [15]- A. BELIK, et al. BiScO<sub>3</sub>: centrosymmetric BiMnO<sub>3</sub>-type oxide. Journal of the American Chemical Society, 2006, vol. 128, no 3, p. 706-707.
- [16]- Li Yan, Hu Cao, Jiefang Li, and D. Viehland, Triclinic phase in tilted (001) oriented BiFeO<sub>3</sub> epitaxial thin films, Applied Physics Letters, 2009, 94.
- [17]- H. A. Jahn, E. Teller, Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States. I. Orbital Degeneracy, Proceedings A, 1937, 161, 220–235.
- [18]- خيضر شيماء. حميداتو وهيبة. دراسة البنية البلورية لمركبات La<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> من اجل x= 0, 0.1, 0.2 مذكورة  
 ماستر جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي, 2020
- [19]- A. SOLIGNAC, Réalisation et Etude d'hétérostructures à base du manganite La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> pour des capteurs magnétiques oxyde ultrasensible, Thèse Doctorat, Université PIERRE et MARIE CURIE-PARIS, 2012.
- [20]- F. Duan et J. Guojun, « Introduction to condensed matter physics », World Scientific Publishing Company (2005).
- [21]- R. J. CAVA, et al. Superconductivity near 30 K without copper: the Ba<sub>0.6</sub>K<sub>0.4</sub>BiO<sub>3</sub> perovskite. nature, 1988, vol. 332, no 6167, p. 814-816.
- [22]- HE, T., HUANG, Q., RAMIREZ, A. P., et al. Superconductivity in the non-oxide perovskite MgCNi<sub>3</sub>. Nature, 2001, vol. 411, no 6833, p. 54-56.
- [23]- G. FRAJER, Synthèse, mise en forme et etude des propriétés magnétiques des ferrites (Ni, Zn, Cu, Co) Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en fréquence, thèse de doctorat, Université GRENOBLE ALPES, 2018.
- [24]- L. AJROUDI, Ferrites de cobalt nanostructures élaboration, caractérisation, Propriétés catalytiques, électriques et magnétiques, thèse de doctorat, 2011.
- [25]- Ferrite review PGM revised. P. GARCIA-MUNOZ et al. Heterogeneous photocatalysis, PP-107-162, 2020
- [26]- T. V. AKSENOVA et al. Phase equilibria and crystal structures of solid solutions in the system LaCoO<sub>3-δ</sub>SrCoO<sub>2.5±δ</sub>SrFeO<sub>3-δ</sub>-LaFeO<sub>3-δ</sub>. Inorganic Materials, 2007, vol. 43, no 3, p. 296-300.
- [27]- T. Okugawa et al. Weakly spin-dependent band structures of antiferromagnetic perovskite LaMO<sub>3</sub> (M= Cr, Mn, Fe). Journal of Physics: Condensed Matter, 2018, vol. 30, no 7, p. 075502.
- [28]- HAYE, Emile. Substitutions anioniques et cationiques de films minces d'orthoferrite de lanthane LaFeO<sub>3</sub> élaborés par pulvérisation cathodique magnétron. 2016. Thèse de doctorat. Université de Lorraine.

- [29]- L. SANGALETTI, et al. An X-ray study of the trimetallic  $\text{La}_x\text{Sm}_{1-x}\text{FeO}_3$  orthoferrites. *Journal of the European Ceramic Society*, 2001, vol. 21, no 6, p. 719-726.
- [30]- L. TEJUCA et al. Structure and reactivity of perovskite-type oxides. In : *Advances in catalysis*. Academic Press, 1989. p. 237-328.
- [31]- K. TABATA et M. MISONO, Elimination of pollutant gases---oxidation of CO, reduction and decomposition of NO. *Catalysis today*, 1990, vol. 8, no 2, p. 249-261.
- [32]- N. LAKSHMINARAYANAN et al. Doped  $\text{LaFeO}_3$  as SOFC catalysts: Control of oxygen mobility and oxidation activity. *Catalysis Today*, 2010, vol. 157, no 1-4, p. 446-450.
- [33]- HUNG, Ming-Hao, RAO, MV Madhava, et TSAI, Dah-Shyang. Microstructures and electrical properties of calcium substituted  $\text{LaFeO}_3$  as SOFC cathode. *Materials chemistry and Physics*, 2007, vol. 101, no 2-3, p. 297-302.
- [34]- F. BIDRAWN et al. Dopants to enhance SOFC cathodes based on Sr-doped  $\text{LaFeO}_3$  and  $\text{LaMnO}_3$ . *Journal of Power Sources*, 2010, vol. 195, no 3, p. 720-728.
- [35]- A. MASI, et al.  $\text{LaFeO}_3$  perovskite conversion coatings grown on a 13Cr ferritic stainless steel: a corrosion degradation study in simulated solid oxide fuel cell (SOFC) interconnect conditions at 700° C. *Materials and Corrosion*, 2017, vol. 68, no 5, p. 536-545.
- [36]- T. Horita, et al. Oxygen ionization and diffusion at SOFC cathode/electrolyte interface under cathodic polarization. *Solid State Ionics*, 2012, vol. 225, p. 141-145.
- [37]- J. Qin et al. Synthesis of three-dimensionally ordered macroporous  $\text{LaFeO}_3$  with enhanced methanol gas sensing properties. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, vol. 209, p. 706-713.
- [38]- E. CAO et al. Effect of synthesis route on electrical and ethanol sensing characteristics for  $\text{LaFeO}_{3-\delta}$  nanoparticles by citric sol-gel method. *Applied Surface Science*, 2017, vol. 393, p. 134-143.
- [39]- H. ZHANG et al. Synthesis and formaldehyde sensing performance of  $\text{LaFeO}_3$  hollow nanospheres. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2014, vol. 63, p. 21-26.
- [40]- Y. ZHANG et al. Formaldehyde-sensing properties of  $\text{LaFeO}_3$  particles synthesized by citrate sol-gel method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2016, vol. 79, no 1, p. 167-175.
- [41]- E. CAO et al. Effect of film thickness on the electrical and ethanol sensing characteristics of  $\text{LaFeO}_3$  nanoparticle-based thick film sensors. *Ceramics International*, 2018, vol. 44, no 6, p. 7180-7185.
- [42]- S. PALIMAR, Sowmya, KAUSHIK, S. D., SIRUGURI, V., et al. Investigation of Ca substitution on the gas sensing potential of  $\text{LaFeO}_3$  nanoparticles towards low concentration  $\text{SO}_2$  gas. *Dalton Transactions*, 2016, vol. 45, no 34, p. 13547-13555.

- [43]- T. INOUE et al. Low-temperature operation of solid electrolyte oxygen sensors using perovskite-type oxide electrodes and cathodic reaction kinetics. *Journal of the Electrochemical Society*, 1990, vol. 137, no 8, p. 2523.
- [44]- Y. TERAOKA et N. YAMAZOE, Effect of cation substitution on the oxygen semipermeability of perovskite-type oxides. *Chemistry Letters*, 1988, vol. 17, no 3, p. 503-506.
- [45]- H.J.M. BOUWMEESTER et al. Importance of the surface exchange kinetics as rate limiting step in oxygen permeation through mixed-conducting oxides. *Solid state ionics*, 1994, vol. 72, p. 185-194.
- [46]- M.A. MUTALIB et al. Enhancement in photocatalytic degradation of methylene blue by LaFeO<sub>3</sub>-GO integrated photocatalyst-adsorbents under visible light irradiation. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2018, vol. 35, no 2, p. 548-556.
- [47]- V.M. GAIKWAD et al. Investigation of photocatalytic and dielectric behavior of LaFeO<sub>3</sub> nanoparticles prepared by microwave-assisted sol-gel combustion route. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2015, vol. 76, no 1, p. 27-35.
- [48]- S.N. TIJARE et al. Photocatalytic hydrogen generation through water splitting on nano-crystalline LaFeO<sub>3</sub> perovskite. *International journal of hydrogen energy*, 2012, vol. 37, no 13, p. 10451-10456.
- [49]- J. Li et al. Photocatalytic ozonation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid using LaFeO<sub>3</sub> photocatalyst under visible light irradiation. *Catalysis Letters*, 2018, vol. 148, no 1, p. 23-29.
- [50]- M. Chen, Q. Liu, S.W. Wang, E. Wang, X. Guo, S.L. Chou, *Adv. Energy Mater.* 2019, 9, 1803609.

**CHAPITRE II :**  
**METHODES D'ELABORATION ET DE**  
**CARACTERISATION**

## II-1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons toutes les techniques utilisées, dans notre étude, de la synthèse aux méthodes de caractérisation des échantillons. Nous avons choisi de synthétiser deux séries d'échantillons par la méthode de réaction à l'état solide. Les échantillons ont également été examinés au niveau structural par diffraction des rayons X (XRD) et au niveau microstructural par microscopie électronique à balayage, EDAX et FTIR.

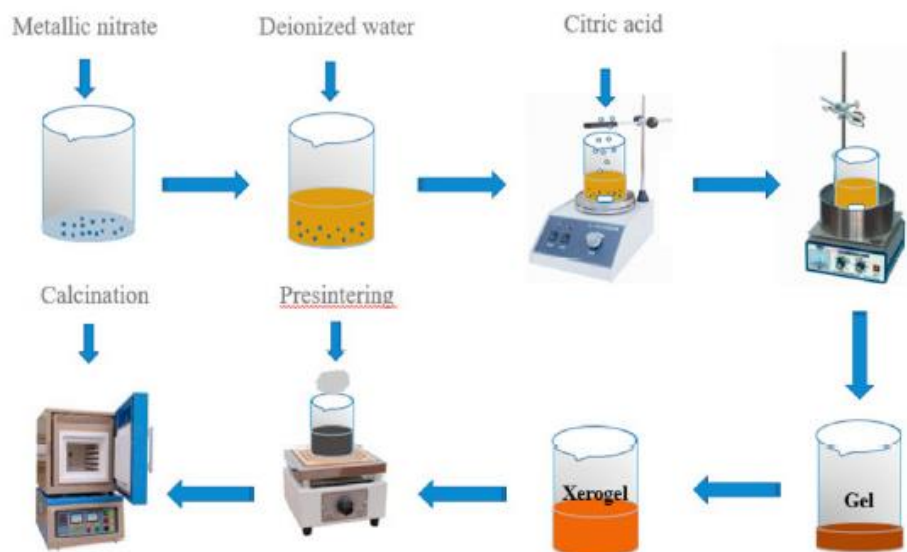
## II-2 Méthodes d'élaboration

### II-2-1 Méthode de sol-gel

La méthode sol-gel est connue depuis plus de 150 ans grâce aux travaux d'Ebelen [1]. Le terme sol-gel correspond à l'abréviation «solution-gélification». Le principe de cette méthode peut être résumé sur la figure II-1. Cette méthode est basée généralement sur la transformation de l'état liquide à l'état solide par une réaction chimique entre deux solutions de sel métallique ou un composé inorganique à basse température, puis un traitement thermique et séchage pour obtenir un gel puis une poudre. Les étapes de préparation des poudres par la méthode sol-gel sont illustrées sur la figure II-2.



**Figure II-1 :** Schéma des transformations physique dans la méthode de Sol-gel.



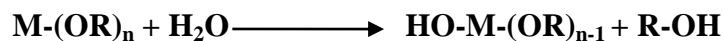
**Figure II-2 :** Schéma des étapes de méthode de Sol-gel.

Il existe deux voies de synthèse sol-gel :

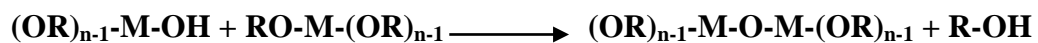
- **Voie inorganique:** Obtenue à partir des sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère et difficile à contrôler, pour cette raison elle est encore très peu utilisée. Toutefois, c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.
- **Voie organométallique:** Obtenue à partir des sels métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse, mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie.

L'élaboration de réseaux d'oxydes, par procédé sol-gel, se déroule via des réactions de polymérisations inorganiques en solution à partir de précurseurs moléculaires :

- **Réaction d'hydrolyse :** cette réaction s'accompagne d'une consommation d'eau et d'une libération d'alcool comme le montre la réaction chimique suivante:



- **Réaction de condensation** (formation du gel) : cette réaction est favorisée lorsque le rapport molaire H<sub>2</sub>O/alcoxyde de la formulation de départ est inférieur à l'unité.



Parmi les avantages et les inconvénients de la méthode sol-gel nous citons [2, 3] :

- Faible cout énergétique.
- Mise en œuvre simple.
- possibilité de réalisation des dépôts multi-composants.
- possibilité de dépôts des matériaux hybride.
- Obtention des poudres fines.
- La haute pureté.
- La fabrication des matériaux à différentes formes physiques.
- Possibilité de dopage relativement simple en phase sol.
- Processus long et difficile à le contrôler.
- Coûts des précurseurs à l'oxyde élevé.
- La réaction rarement complète.
- La poudre généralement inhomogène en composition.

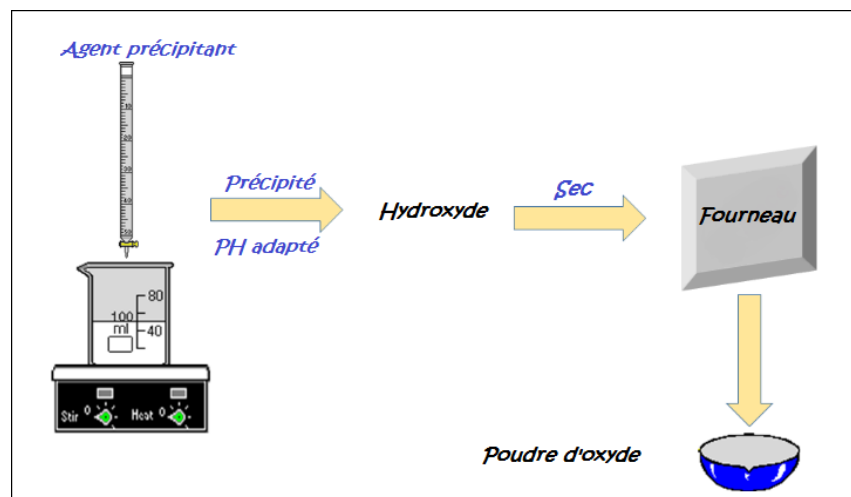
## II-2-2 Méthode de Co-précipitation

Cette technique était développée au laboratoire de génie électrique et ferroélectricité par L. EYRAUD et P. EYRAUD [4]. Elle met en jeu plusieurs cations métalliques et un agent précipitant qui est le plus généralement des hydroxydes et des oxalates multiples, à un PH bien déterminé. Cette méthode permet d'obtenir les produits de précurseurs par précipitation simultanée de deux cations M et M' ; M étant un alcalin ou un alcalino-terreux et M' un métal de transition.

La méthode de co-précipitation peut être réalisée de deux manières :

- par voie directe : ajout d'une solution d'agent précipitant dans la solution de sels métalliques,
- par voie inverse : ajout de la solution de sels métalliques dans la solution d'agent précipitant.

La figure II-3 récapitule les étapes essentielles de cette méthode par voie directe.



**Figure II-3.** Schéma de la méthode de Co-précipitation par voie directe.

Comme toute méthode expérimentale, cette méthode présente certains avantages et inconvénients parmi :

- Faible traitement thermique.
- Faible coût.
- Mise en œuvre facile.
- Donner une forte surface.
- Obtenue une faible contamination.

- Obtention difficile d'une stœchiométrie donnée.

### II-2-3 Méthode de Réaction à l'état solide :

Elle s'appelle aussi la méthode céramique. Elle a été inventée par Robert Bruce Merrifield entre 1950 et 1960. Cette méthode est utilisée pour provoquer une réaction chimique à partir de matières premières solides polyphasés afin de former un nouveau solide monophasé avec une structure bien définie (figure II-4). Les produits finaux comprennent des matériaux polycristallins, des monocristaux et des matériaux à couches minces qui sont largement utilisés pour les applications énergétiques et électroniques.



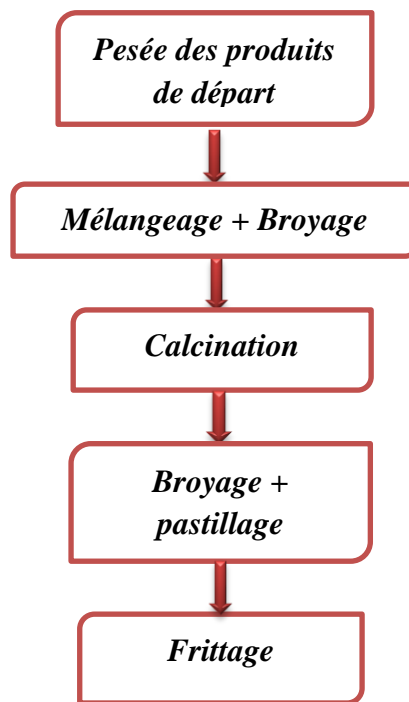
**Figure II-4 :** Passage de matériaux monophasés à un matériau monophasé

Ce procédé est une réaction en phase solide à haute température par voie sèche. Il consiste à mélanger deux ou plusieurs oxydes et/ou carbonate solides, avec des proportions stœchiométriques bien précises et à température inférieure à leurs points de fusion de sorte que la réaction s'effectue à l'état solide. Les produits de départ sont mélangés à l'aide d'un broyeur. Ce mélange est, ensuite, chauffé au four ; on parle de calcination. Après cette étape, la substance subit de nouveau un broyage et un frittage. Ces deux dernières étapes peuvent être répétées plusieurs fois jusqu'à l'obtention du matériau souhaité.

Nous avons utilisé cette technique pour synthétiser un oxyde à base lanthanide à structure pérovskite qui est l'objectif de notre travail.



Les étapes de cette méthode sont résumées sur l'organigramme illustré sur la figure ci-dessous:



**Figure II-5 :** Etapes de la méthode de réaction à l'état solide.

Cette méthode présente certains avantages et inconvénients, tels :

- Simple à mise en œuvre.
- Amélioration des propriétés physiques.
- Très utilisée dans l'industrie.
- La taille des grains est relativement grande avec une distribution assez large.
- Possible d'hétérogénéité de composition du produit.
- Grandes dépenses d'énergie.
- Composé désiré peut être instable à haute température.
- Contamination et stabilité thermique.

#### II-2-4 Conditions d'élaboration:

Pour réaliser chaque expérience, il faut remplir des conditions nécessaires à fin d'obtenir les résultats demandés. Dans notre travail, nous avons respecté les conditions suivantes :

- a. Stœchiométrie des composés.
- b. Temps de broyage : de 20 min à 45 min.
- c. Température et durée de calcination : 900°C pendant 5h 30min.

- d. Température et durée des trois frittages : 1<sup>er</sup> frittage à 1200°C pendant 14 heures, 2<sup>ème</sup> frittage à 1250°C de 6 heures et 3<sup>ème</sup> frittage 1275°C de 20 heures.

## II-4 Préparation des échantillons

### II-4-1 Produits de départ :

On a utilisé la méthode de réaction à l'état solide, que nous avons déjà expliqué dans le §(II.2.3), pour préparer deux séries d'échantillons  $\text{La}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{Fe}_{0,5-x}\text{Ti}_{0,5-x}\text{O}_3$  ( $x= 0.0, 0.1, 0.2$ ) frittées à 1250° C et 1275° C.

Afin de préparer nos échantillons, nous avons utilisé les oxydes suivants :  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{TiO}_3$  dont on cite certaines de leurs informations dans le tableau suivant :





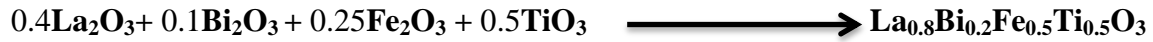
Produit de départ	Informations	
Oxyde de fer		Formule : $\text{Fe}_2\text{O}_3$ Masse molaire : 159,688 g /mol Masse volumique : 5 240 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ T° de fusion : 1 565 °C
Oxyde de lanthane		Formule : $\text{La}_2\text{O}_3$ Masse molaire : 325,809 g /mol Masse volumique : 6,51 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ T° de fusion : 2315 °C
Oxyde de bismuth		Formule : $\text{Bi}_2\text{O}_3$ Masse molaire : 465,959 g /mol Masse volumique : 8900 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ T° de fusion : 817 °C
Oxyde de titane		Formule : $\text{TiO}_3$ Masse molaire : 79,866 g /mol Masse volumique : 3900 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ T° de fusion : 1855 °C

Tableau II-1 : Quelques informations sur les oxydes de départ.

## II-4-2 Calcul des masses :

a) 1<sup>er</sup> échantillon de série  $\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Ti}_{0.5-x}\text{O}_3$  ( $x=0.0$ )

➤ Equation de réaction:



- $\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  : à partir des masses molaires des oxydes utilisés :

$$M_{\text{La}_2\text{O}_3} = 325.8182 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{Bi}_2\text{O}_3} = 465.5982 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 159.6922 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{TiO}_3} = 79.8988 \text{ g/mol}$$

nous calculons la masse molaire de  $\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$

$$m_{\text{tot}} = 0.4 m_{\text{La}_2\text{O}_3} + 0.1 m_{\text{Bi}_2\text{O}_3} + 0.25 m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + 0.5 m_{\text{TiO}_3}$$

$$m_{\text{tot}} = 0.4 \times (325.8182) + 0.1 \times (465.9582) + 0.25 \times (159.6922) + 0.5 \times (79.8988)$$

$$m_{\text{tot}} = 256.7956 \text{ g}$$

**Facteur de division** : après le calcul de la masse molaire de  $\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ , nous calculons le facteur de division qui permet d'estimer la masse de chaque oxyde pour obtenir 9g de  $\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$

$$X = \frac{m_{\text{tot}}}{9\text{g}} = \frac{256.7956 \text{ g}}{9\text{g}}$$

$$X = 28.5328$$

Pour avoir 9g de :  $\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$

On a besoin de :

- $m_{\text{La}_2\text{O}_3} = \frac{0.4 (325.8182)}{28.5328}$

$$m_{\text{La}_2\text{O}_3} = 4.5676 \text{ g}$$

- $m_{\text{Bi}_2\text{O}_3} = \frac{0.1 (465.9582)}{28.5328}$

$$m_{\text{Bi}_2\text{O}_3} = \frac{46.5956}{28.5328}$$

$$m_{\text{Bi}_2\text{O}_3} = 1.6331 \text{ g}$$

- $m_{Fe_2O_3} = \frac{0.25(159.6922)}{28.5328}$

$$m_{Fe_2O_3} = \frac{39.9231g}{28.5328}$$

$$m_{Fe_2O_3} = 1.3992 \text{ g}$$

- $m_{TiO_3} = \frac{0.5(79.8988)}{28.5328}$

$$m_{TiO_3} = \frac{39.9494g}{28.5328}$$

$$m_{TiO_2} = 1.4001 \text{ g}$$

Les masses de tous les échantillons de formule générale  $La_{0.8}Bi_{0.2}Fe_{0.5-x}Ti_{0.5-x}O_3$  sont calculées de la même manière ci-dessus. Elles sont récapitulées dans le tableau II-2 :

Echantillon	x	$m_{tot}$ g/mol	X	$m_{La_2O_3}$	$m_{Bi_2O_3}$	$m_{Fe_2O_3}$	$m_{TiO_2}$	Masse (g)
$La_{0.8}Bi_{0.2}Fe_{0.5}Ti_{0.5}O_3$	0	256.7956	28.532 8	4.5676	1.6331	1.399 2	1.400 1	9.0000
$La_{0.8}Bi_{0.2}Fe_{0.4}Ti_{0.6}O_3$	0.1	256.8008	28.533 4	4.5675	1.6330	1.119 3	1.680 1	9.0000
$La_{0.8}Bi_{0.2}Fe_{0.3}Ti_{0.7}O_3$	0.2	256.8061	28.534 0	4.5674	1.6330	0.839 5	1.960 1	9.0000

Tableau II-2 : Masses des oxydes nécessaires pour notre travail.

Ces masses sont pesées à l'aide d'une balance électronique de type « ADAM » avec une précision de 0.0001g (figure II-6).



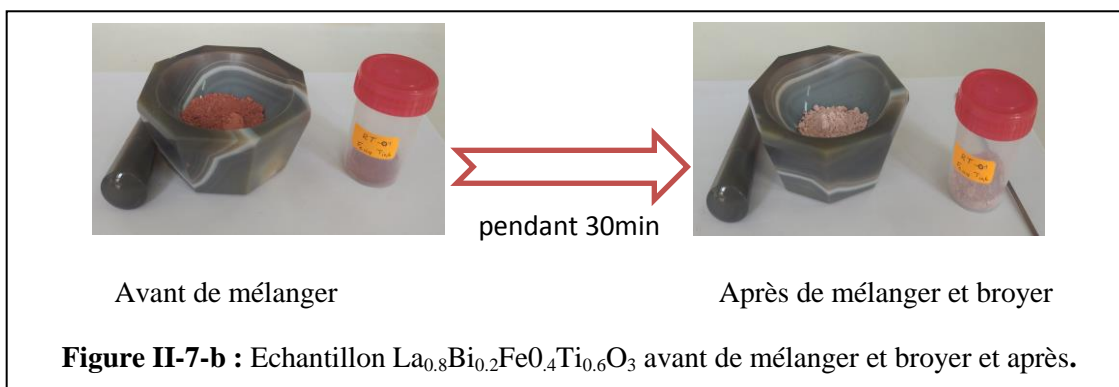
Figure II-6 : Balance électronique de type « ADAM ».

**II-4-3 Mélangeage et Broyage :**

Cette étape est très importante pour obtenir une taille des grains homogène. Nous avons broyé nos poudres et échantillons à main, à l'aide d'un mortier en agate (figure II-7-a). Le broyage dure entre 20 min et 45 min. La figure II-7-b présente les poudres avant et après broyage.



**Figure II-7-a :** mortier en agate.

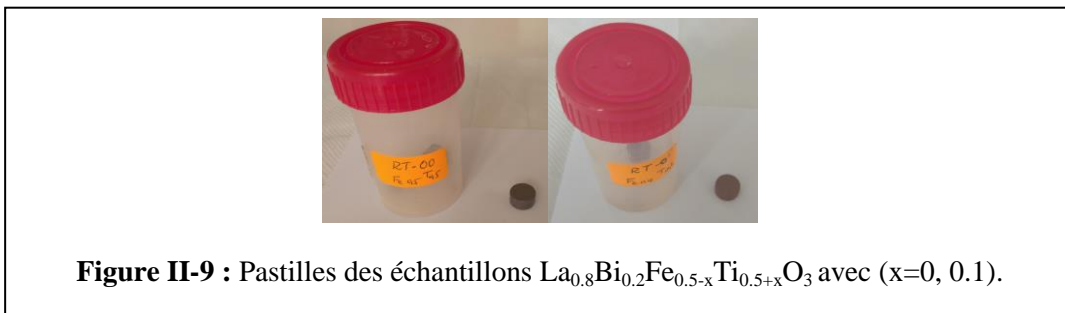
**II-4-4 Calcination :**

La calcination est un traitement thermique à haute température d'un matériau solide dans la méthode de réaction à l'état solide, pour produire une réaction chimique entre nos poudres et l'éliminer les substances volatiles. Parfois, elle est considérée comme un processus de purification. Dans notre travail, nous avons utilisé un four de type « **Line High Therm** », (figure II-8) à 900° C pendant 5h 30min.



**Figure II-8:** Four de type « Line High Therm ».**II-4-5 Pastillage (mise en forme) :**

Après de retirer les échantillons du four, nous avons fait un deuxième broyage puis un pastillage de poudre à l'aide d'un pressage de 3 tonnes dans un cylindrique moule en acier.

**Figure II-9 :** Pastilles des échantillons  $\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Ti}_{0.5+x}\text{O}_3$  avec  $(x=0, 0.1)$ .**II-4-6 Frittage :**

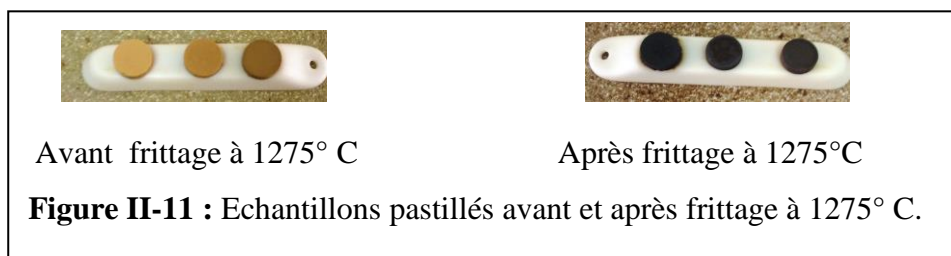
C'est un traitement thermique à haute température sans fusion qui soude les grains entre eux, pour assurer la cohésion de l'échantillon.

Dans notre travail, nous avons réalisé trois frittages à des températures élevées et différentes : 1200°C, 1250°C et 1275°C, à l'aide de four de type « Nabertherm», comme suit :

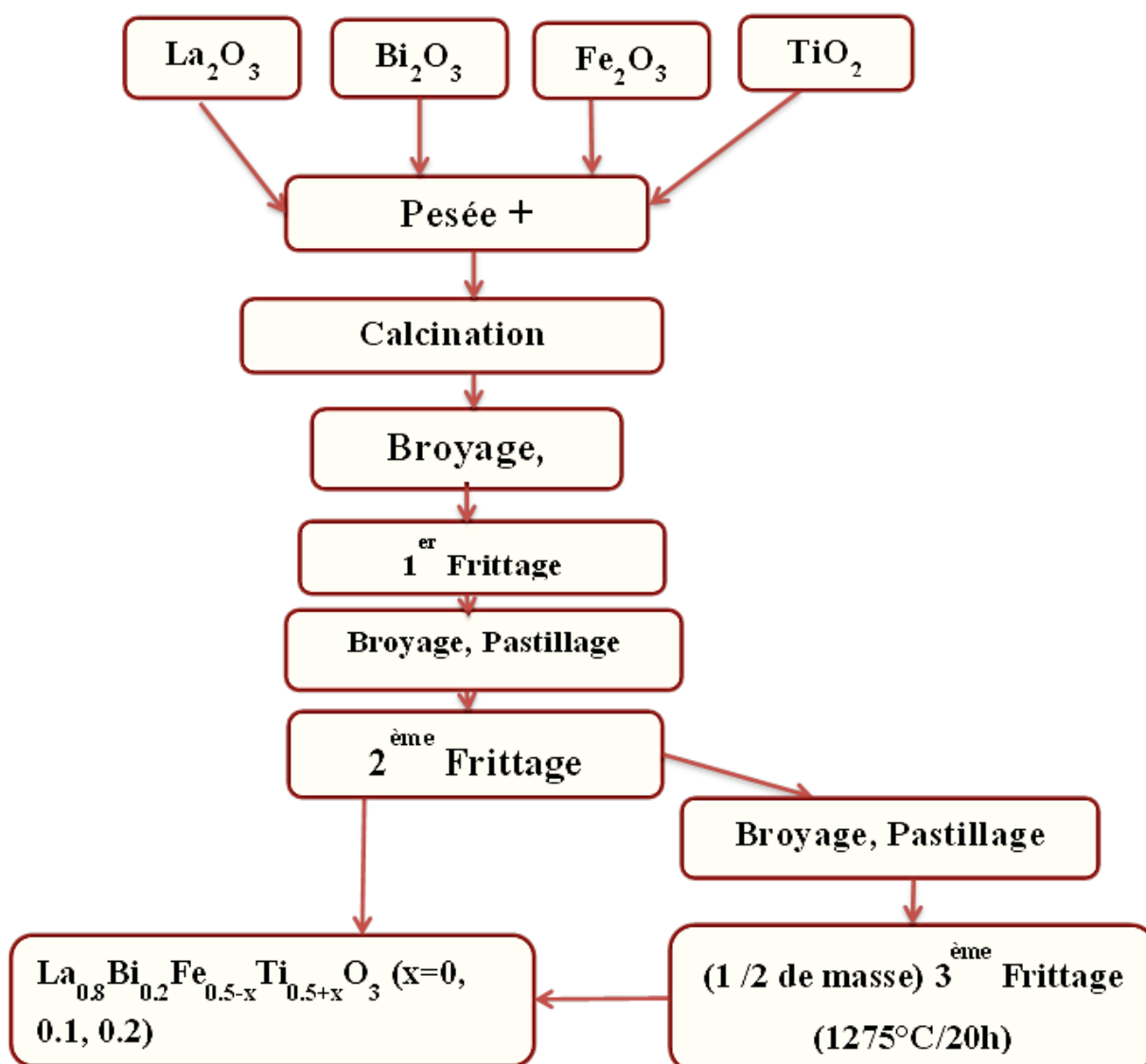
**Figure II-10:** Four de type « Nabertherm» utilisé dans les frittages des échantillons.

- **1<sup>er</sup> frittage:** est effectué à la température 1200°C pendant 14h.
- **2<sup>ème</sup> frittage:** après broyage et pastillage, nous remettons les échantillons au four à 1250°C pendant 6h.
- **3<sup>ème</sup> frittage:** les échantillons, obtenus après le 2<sup>ème</sup> frittage, ont été broyés pendant 30 min puis partager les en deux. La première partie était gardée pour les différentes

caractérisations alors que nous avons rebroyé l'autre partie et la fritté à 1275°C pendant 20 h. la figure II.8 montre les échantillons avant et après frittage à 1275° C.



Les étapes suivies lors de la préparation des échantillons sont résumés sur la figure II-12.



## II-5 Techniques de Caractérisation

### II-5-1 Diffraction de rayon X (DRX) sur poudre :

#### II-5-1-a Historique et principe :

La première découverte des rayons X a été en 1895 par le physicien allemand Röntgen [5]. William Lawrence Bragg et son père Sir William Henri Bragg ont utilisé ces rayonnements pour déterminer la structure cristalline de NaCl puis celles de nombreux autres sels métalliques en 1913 [6]. Une découverte qui leur aura permis de gagner le prix Nobel deux ans plus tard.

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique très efficace pour étudier les solides cristallins. En utilisant cette méthode, des informations sur la structure, la texture et la composition peuvent être obtenues [7]. Le phénomène de diffraction se produit lorsqu'on bombarde un cristal avec des rayonnements dont la longueur d'onde est du même ordre de grandeur que la distance inter-atomique. Cette distance est calculée à partir de la loi de Bragg, donnée par :

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta$$

où,  $n$  : est l'ordre de diffraction.

$\lambda$  : est la longueur d'onde utilisée.

$d_{hkl}$  : est la distance inter-planaire,  $(h k l)$  : les indices de Miller.

$\theta$  : est l'angle de diffraction (l'angle de Bragg).

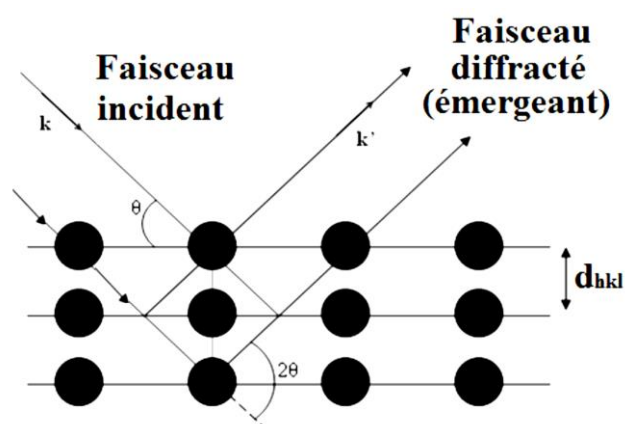
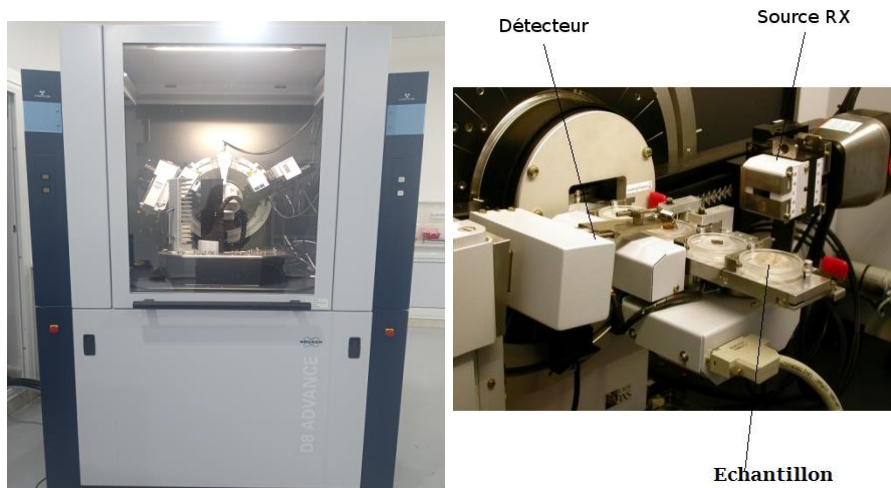




Figure II-13: Principe de la loi de Bragg.

**II-5-1-b Appareil de fonctionnement :**

L'appareil utilisé pour obtenir un diffractogramme, dont l'intensité ( $I$ ) est tracée en fonction de  $2\theta$ , est le diffractomètre des rayons X. Il est constitué d'une source RX (anode), un porte échantillon et un détecteur de rayons diffractés comme le montre la figure II-14.



**Figure II-14 :** Le diffractomètre de de marque « Bruker D8 Advance » et ses composants.

La caractérisation par diffraction des rayons X, de nos échantillons, été réalisée sur un diffractogramme de type **Bruker D8 Advance**, dans le cadre d'une convention **IBTIKAR**, avec une anode de cuivre (Cu). Les conditions expérimentales d'enregistrement des spectres de l'intensité en fonction de  $2\theta$  sont les suivantes :

- ❖ Longueur d'onde :  $\lambda_{Cu} = 1.15406 \text{ \AA}$ .
- ❖ Domaine angulaire ( $2\theta$ ) entre  $20^\circ$  et  $80^\circ$ .
- ❖ Le pas d'enregistrement est de  $0.016^\circ$ .

**II-5-2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :**

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'absorption du rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Lorsque la longueur d'onde, fournie par le faisceau lumineux, est proche de l'énergie vibratoire de la molécule, cette dernière absorbe le rayonnement qui induit une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. L'absorption est obtenue pour certaines vibrations seulement. Elle dépend aussi de la géométrie de la molécule et surtout de sa symétrie.

L'appareil utilisé pour obtenir un spectre FTIR est un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier. Il permet d'obtenir des spectres à basses fréquences. Nos spectres sont

obtenus via un spectrophotomètre de type INVENIO-R dans le cadre de la convention IBTIKAR.

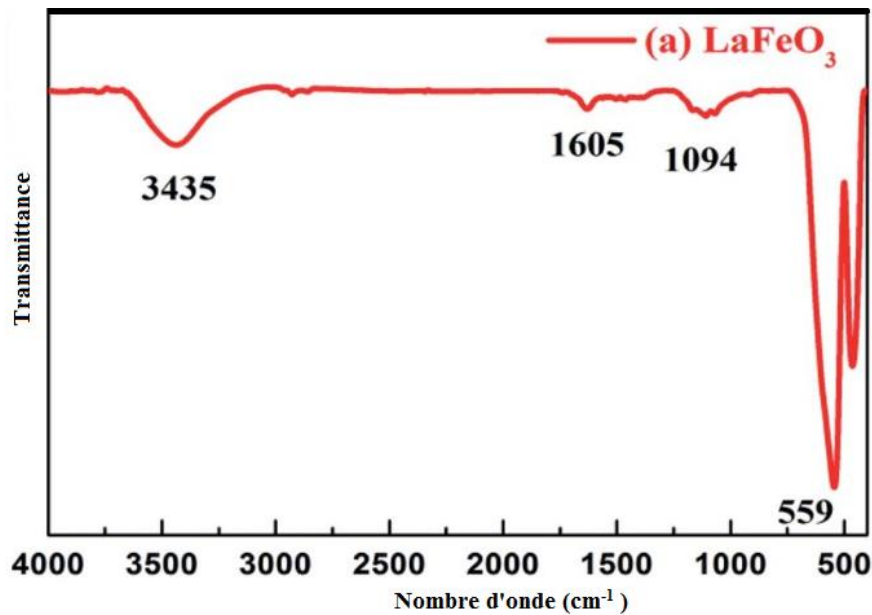


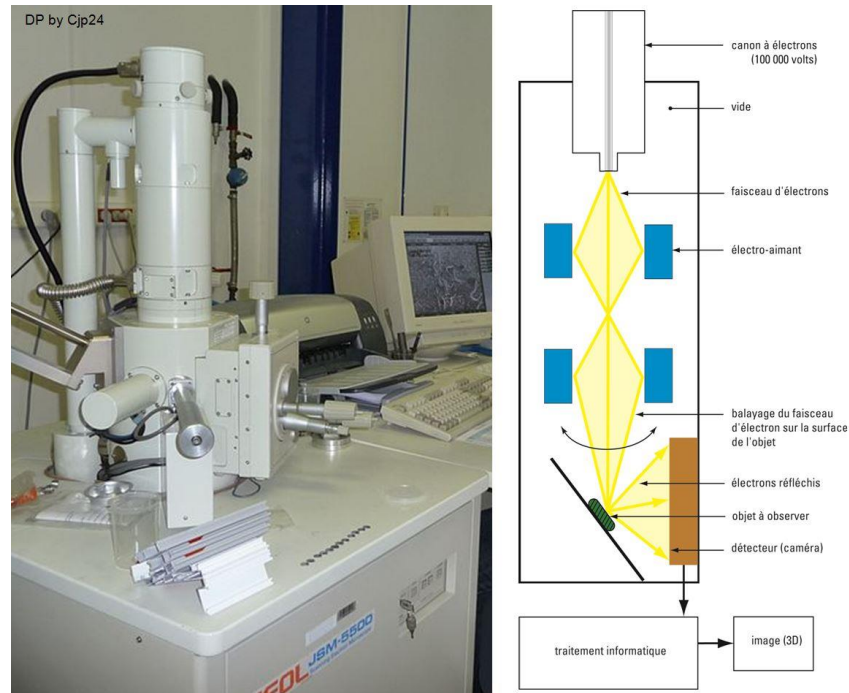
Figure II-15 : Spectres FTIR de LaFeO<sub>3</sub> [8].

### II-5-3 Microscopie électronique à balayage (MEB) :

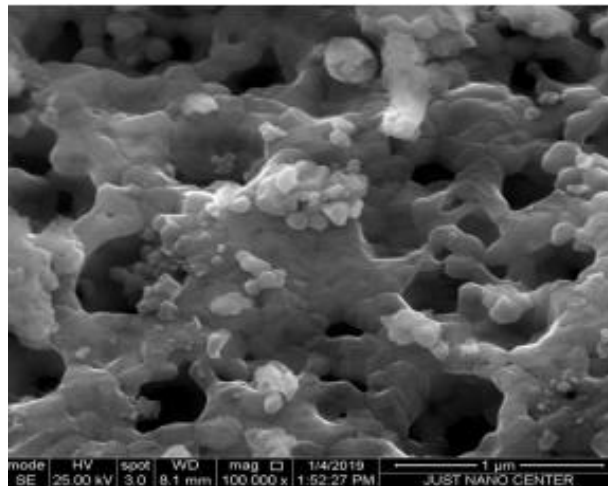
La microscopie électronique à balayage est une technique d'imagerie utilisée pour connaître la morphologie, la topologie de surface, la composition chimique et fournir des informations cristallographiques précieuses.

Cette technique permet d'analyser un grand nombre d'échantillons de toutes formes, compositions et tailles [9].

En microscopie électronique à balayage, un faisceau d'électrons balaye la surface de l'échantillon. L'interaction électron-matière produit plusieurs types d'émission, tels : les électrons secondaires, rétrodiffusés et les photons, comme le montre le schéma simple ci-dessous. Les électrons secondaires peuvent produire une image de surface de l'échantillon, avec un contraste topographique [10] (figure II-17).



**Figure II-16 :** Principe et appareillage d'un microscope électronique à Balayage.



calciné à  $T = 850^{\circ}\text{C}$

**Figure II-17:** Morphologie par MEB des oxydes  $\text{LaFeO}_3$  calciné à  $850^{\circ}\text{C}$  [11].

#### II-5-4 Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDAX):

La spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (Energy dispersive X-ray spectrometry, EDXS) est une technique analytique non destructive. Elle est utilisée pour l'analyse élémentaire ou la caractérisation chimique d'un échantillon. L'instrumentation est généralement installée sur un microscope électronique à balayage MEB. Dans cette technique, une source d'électrons primaires, émise d'un filament en tungstène ou hexaborure de lanthane chauffé électriquement, est collimatée sous vide pour irradier l'échantillon étudié. Ce faisceau incident permet d'exciter

l'émission de rayons X caractéristique de l'échantillon. La spectroscopie X à dispersion d'énergie utilise les rayons X caractéristiques générés dans un échantillon pour l'identification des éléments chimiques. Il est connu que chaque élément chimique possède une structure atomique unique. Ainsi, l'interaction entre cet élément et les électrons incidents permet d'obtenir un ensemble de pics dans le spectre d'émission électromagnétique caractéristique à chaque élément (figure II-18).

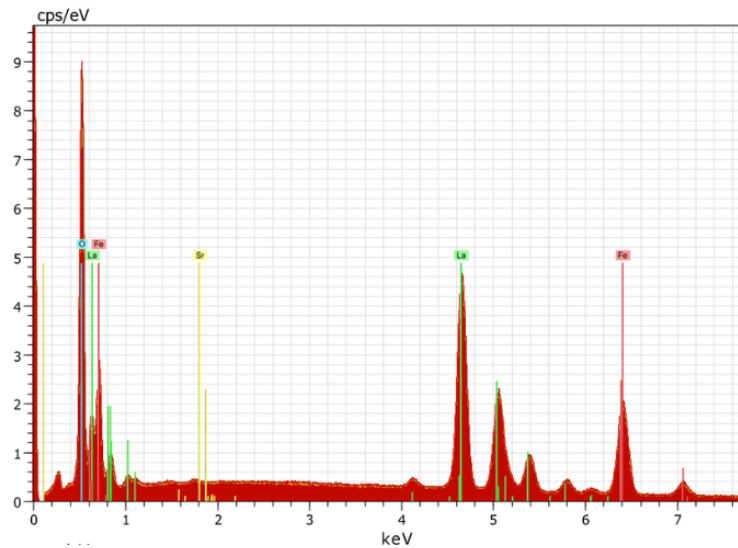


Figure II-18 : Spectres EDX de  $\text{LaFeO}_3$  et  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$  [12]

## REFERENCES

- [1]- CIRIMINNA, Rosaria, FIDALGO, Alexandra, PANDARUS, Valerica, et al. The sol-gel route to advanced silica-based materials and recent applications. Chemical reviews, 2013, vol. 113, no 8, p. 6592-6620.
- [2]- Benchouk, A. Epoxydation du cyclohexène par le 2% TiO<sub>2</sub>- SiO<sub>2</sub>. Mémoire de master, Université Abou-Bakr Belkaid – Tlemcen. 2008.
- [3]- Hassanine, G. Hassani, A. Synthèse, caractérisation et propriétés Photo-catalytique d'un composite à base de Fer et Bismuth BiFeO<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider-Biskra (2018).
- [4]- L. Eyraud, P. Eyraud, P. Gonnard, M. Troccaz, Ferroefecfrics, Vol. 34 (1981), 133-138.
- [5]- D.M. NEACSA, Propriétés structurales et magnétiques de ferrites de Gallium substituées par des Terres rares, Thèse doctorat, Université François Rabelais de tours, 2016.
- [6]- <http://culturesciencesphysique.ens-lyon.fr/ressource/Diffraction-rayons-X-techniques-determination-structure.xml>
- [7]- F. BOUREMMAD, Les manganites de type pérovskite : synthèse, structure cristalline et propriétés électriques et catalytiques, Thèse doctorat, Université Mentouri Constantine, 2010.
- [8]- [https://www.researchgate.net/figure/FTIR-spectra-for-LaFeO<sub>3</sub>-a-and-rGO-LaFeO<sub>3</sub>-b\\_fig3\\_338424604](https://www.researchgate.net/figure/FTIR-spectra-for-LaFeO3-a-and-rGO-LaFeO3-b_fig3_338424604)
- [9]- Y. SAYAH et N. ZEGHDOUD, Synthèse et caractérisation physico-chimique de l'oxyde mixte Bi<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> (M= Na), Université Mohamed Khider de Biskra, 2020.
- [10]- <https://mea.edu.umontpellier.fr/meb/>
- [11]- SALMI, Soumia et BENCHAAABANE, Souhila. Synthèse et Caractérisation physicochimiques De la pérovskite LaFeO<sub>3</sub>. Thèse de Master. UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF-M'SILA. 2019.
- [12]- [https://www.researchgate.net/figure/EDX-spectra-of-LaFeO<sub>3</sub>-a-and-La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>FeO<sub>3</sub>-b-ceramics\\_fig4\\_354222152](https://www.researchgate.net/figure/EDX-spectra-of-LaFeO3-a-and-La0.5Sr0.5FeO3-b-ceramics_fig4_354222152)

**CHAPITRE III :**  
**RÉSULTATS, DISCUSSION ET**  
**INTERPRÉTATION**

### III . Résultats et discussion

#### III.1 Introduction

Nous avons réservé ce chapitre à la présentation de nos résultats, à leur analyse et à la discussion. Nous suivrons une méthodologie cohérente en vue d'une étude solide. Pour cela, nous commençons par la caractérisation structurale par la diffraction des rayons X (DRX), puis à la caractérisation élémentaire en vérifiant les éléments constituant de nos échantillons par l'EDAX) et nous terminerons par la caractérisation microstructurale en utilisant les micrographies issues de la microscopie électronique à balayage (MEB). Nous compléterons l'étude structurale par la confirmation de certaines liaisons en utilisant la méthode spectroscopique infrarouge à transformées de Fourier IRTF (en anglais FTIR).

Pour l'étude structurale par la diffraction des rayons X, nous analyserons nos résultats en premier lieu à l'œil nu en partant des caractéristiques générales des diffractogrammes, puis nous passons à une analyse numérique en les simulant en vue de l'affinement des paramètres cristallographiques de nos échantillons. Nous utiliserons deux logiciels : Jana2006 (Version 2018) et le FullProf. Cette étude sera complétée par une caractérisation complémentaire par la spectroscopie IRTF.

L'étude microstructurale sera effectuée par la MEB en vue d'estimer la taille des grains, de qualifier leurs formes et d'estimer la porosité.

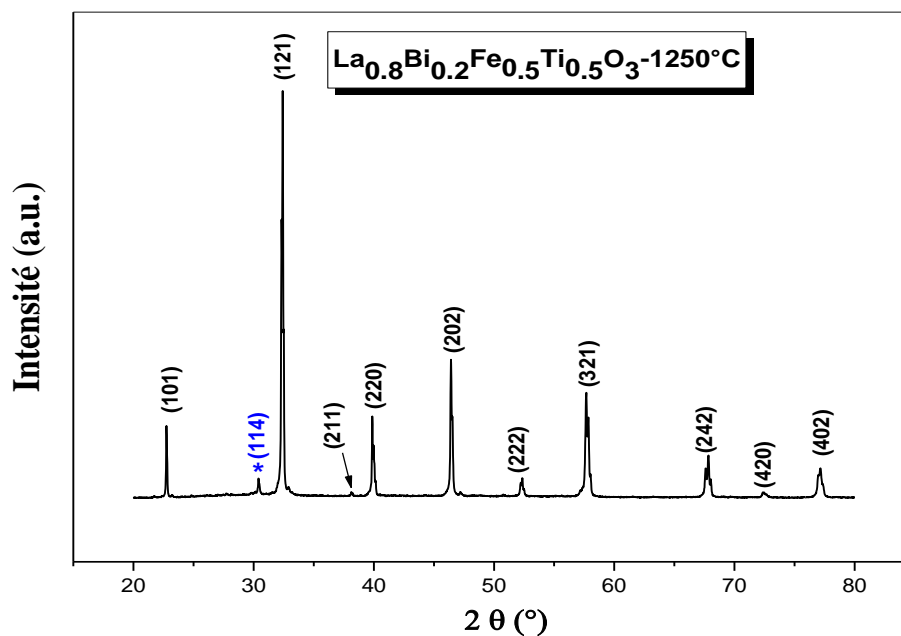
L'analyse élémentaire par l'EDAX a pour objectif de vérifier de la présence des éléments constituant ainsi que la pureté de nos échantillons. C'est une analyse qui permet d'effectuer une estimation semi-qualitative des quantités des différents constituants.

#### III 2 Présentation des résultats de la DRX et analyse primaire

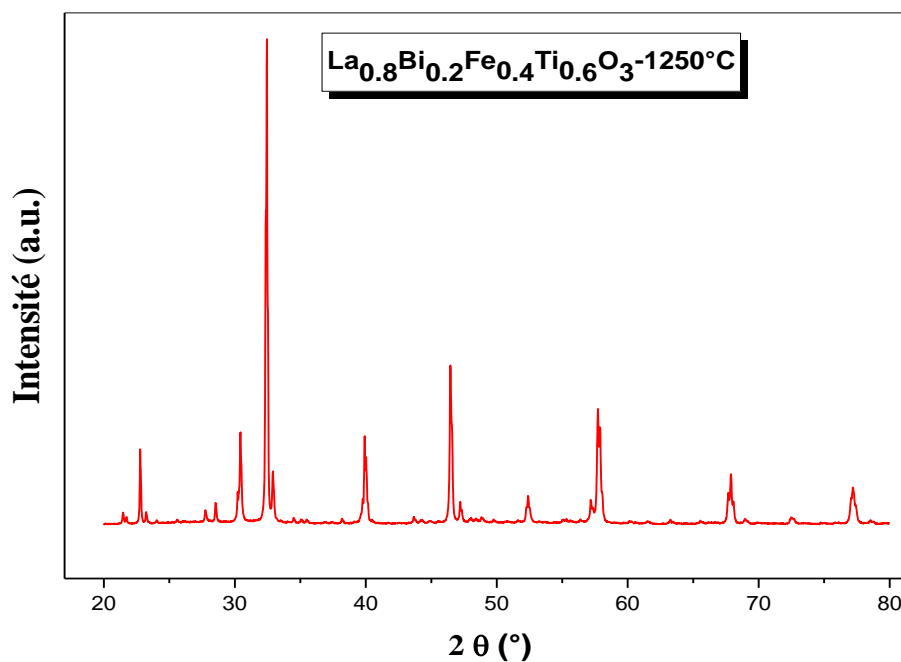
Nous rappelons que nous avons préparé une série de trois échantillons, de formule  $\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Ti}_{0.5+x}\text{O}_3$  avec  $x=0.0, 0.1, 0.2$ , jusqu'au frittage à 1250 °C, où nous avons partagé chaque échantillon en deux, afin d'obtenir deux séries différentes ; l'une à un dernier frittage à 1250 °C et l'autre à un dernier frittage à 1275 °C. Nous notons, dorénavant, les échantillons  $\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Ti}_{0.5+x}\text{O}_3$  par LBFT-Y avec : Y =00, 01 et 02 pour  $x=0.0 ; 0.1$  et 0.2, respectivement.

Les figures III-1 à III-8 illustrent les diffractogrammes des deux séries décrites ci-dessus. L'objectif de la présentation individuelle des diffractogrammes est de bien montrer les détails. Alors que celui de l'ensemble des diffractogrammes dans une même figure est la

comparaison entre eux. Une analyse primaire montre que les diffractogrammes de nos échantillons présentent un faible bruit de fond et des pics étroits avec des largeurs à mi-hauteur faibles. Ils montrent également l'absence de bosse qui peut représenter une phase amorphe. Tous ces critères nous permettent de conclure que nos échantillons sont bien cristallisés.

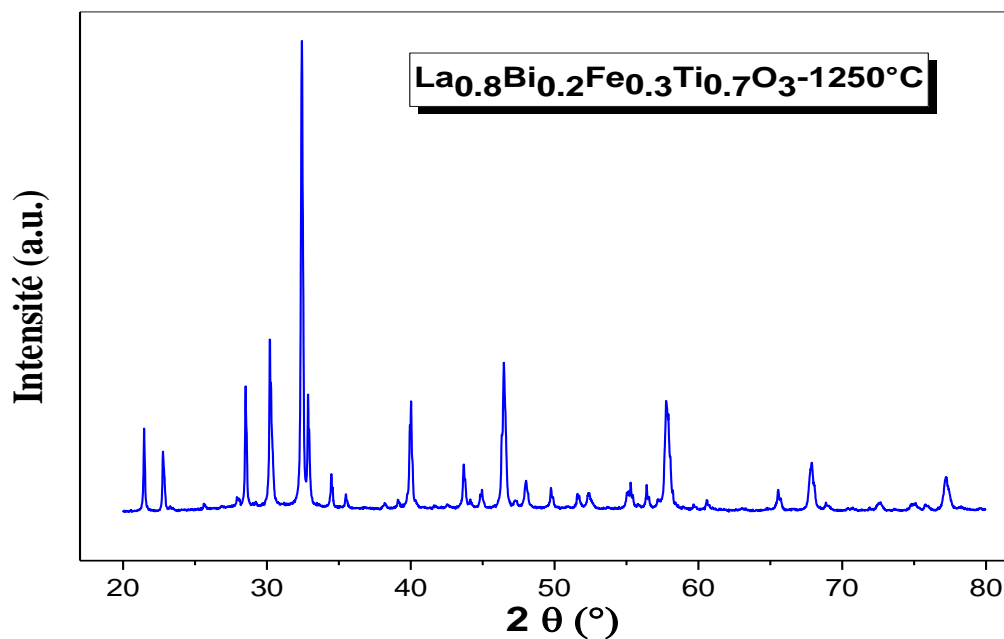


**Figure III-1** : Diffractogramme d'échantillon LBFT-00 traité à  $1250^\circ\text{C}$ . Les résultats sont collectés à température ambiante.

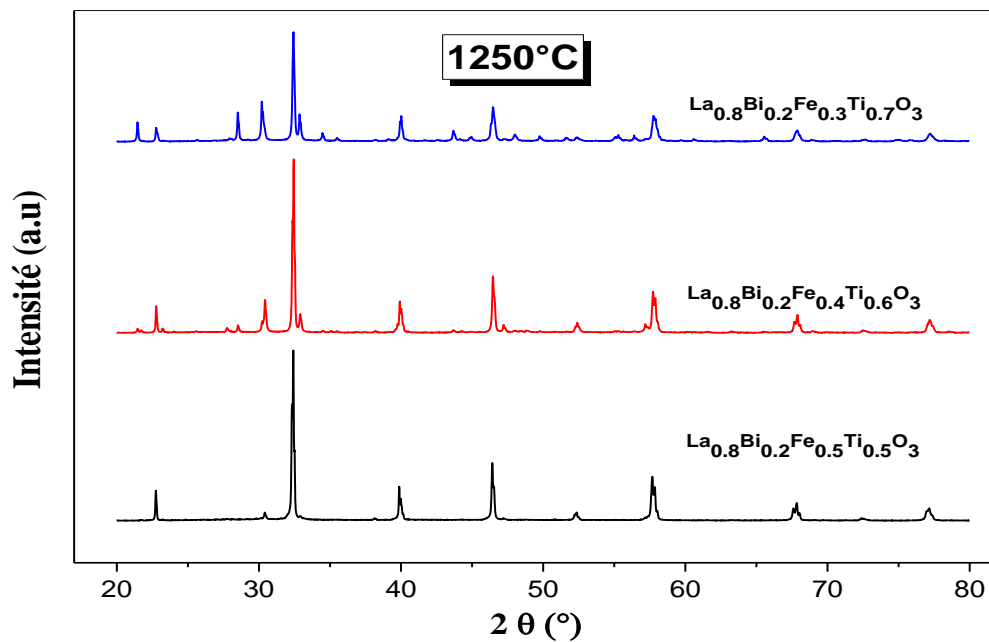


**Figure III-2** : Diffractogramme de l'échantillon LBFT-01 traité à  $1250^\circ\text{C}$ . Les résultats sont collectés à température ambiante.

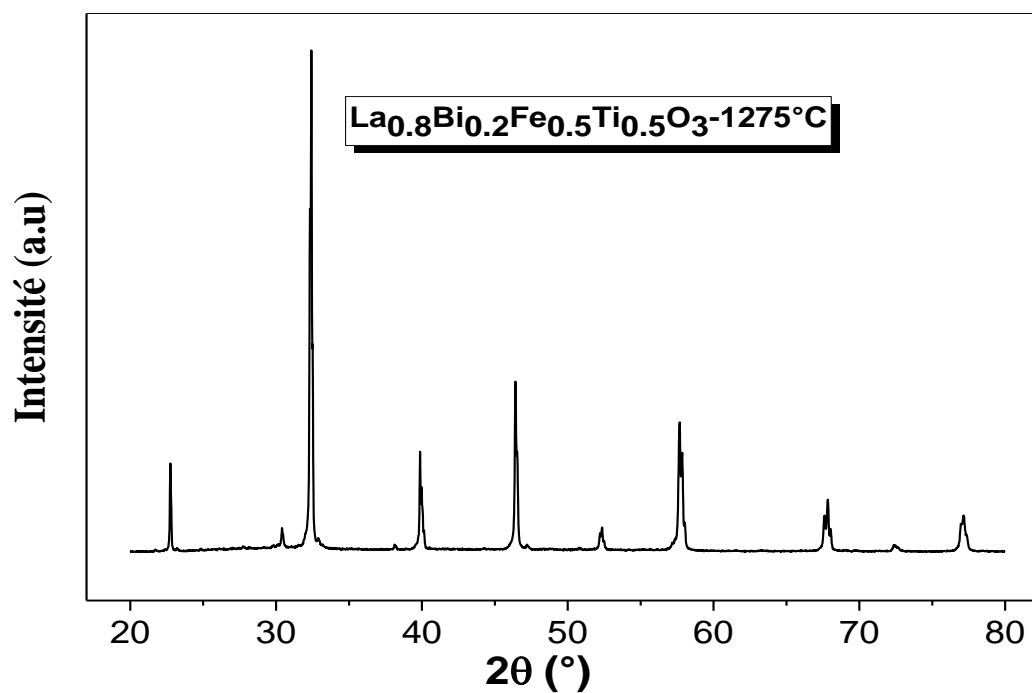




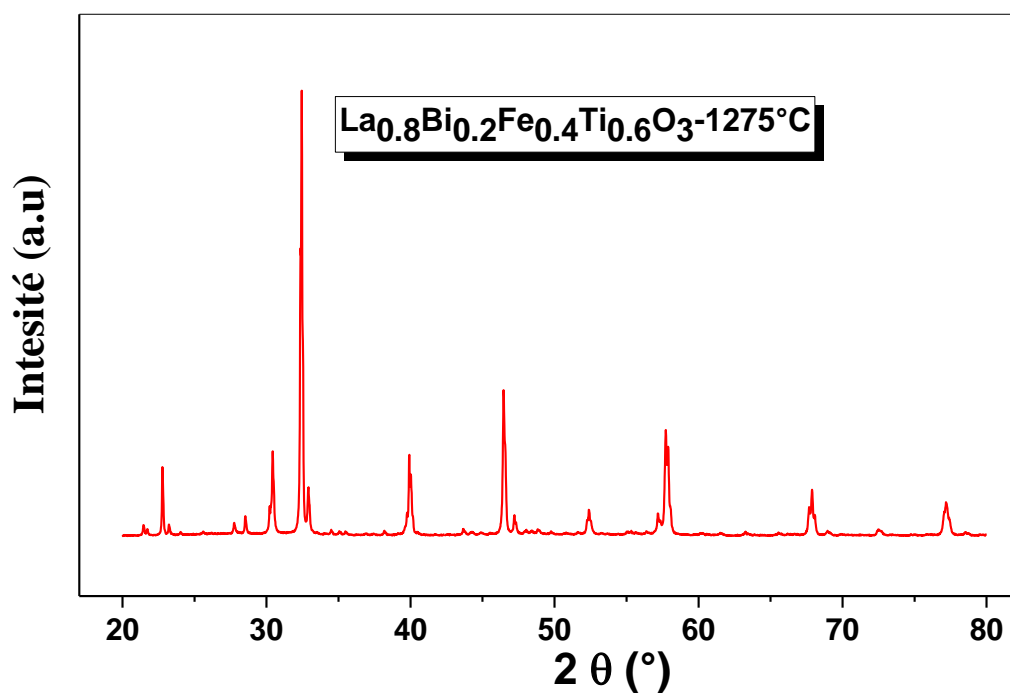
**Figure III-3 :** Diffractogramme de l'échantillon LBFT-02 traité à  $1250^\circ\text{C}$ . Les résultats sont collectés à température ambiante.



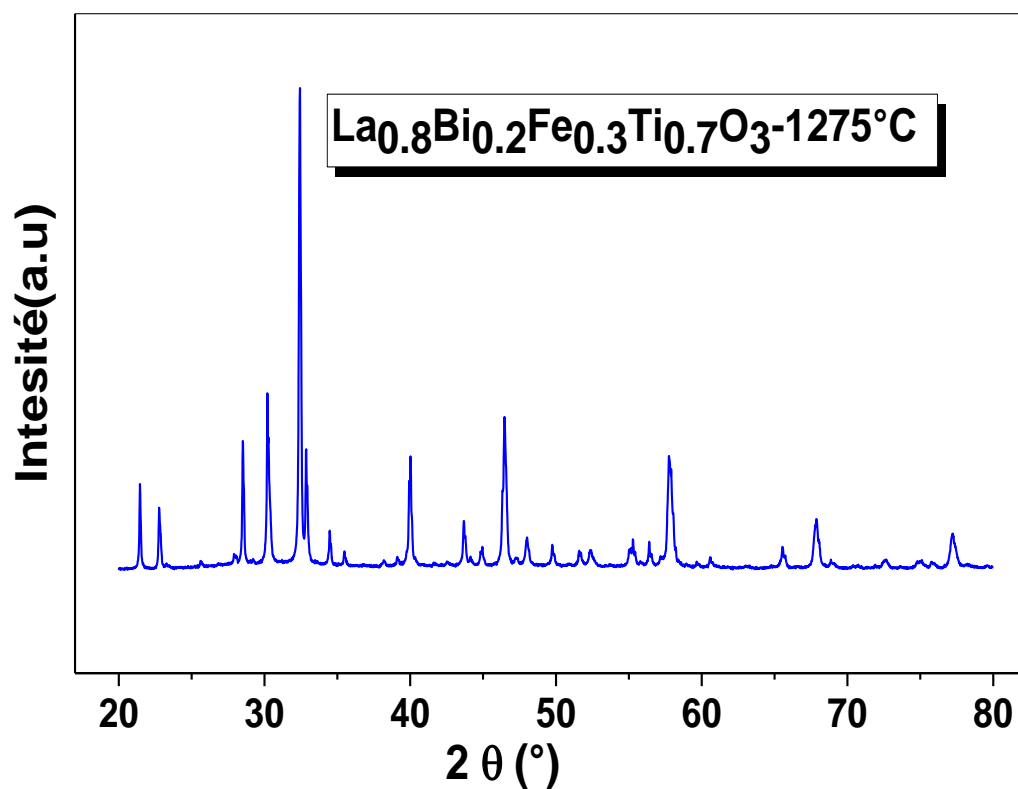
**Figure III-4 :** Comparaison entre les diffractogrammes des échantillons LBFT-00 à LBFT-02 traités à  $1250^\circ\text{C}$ .



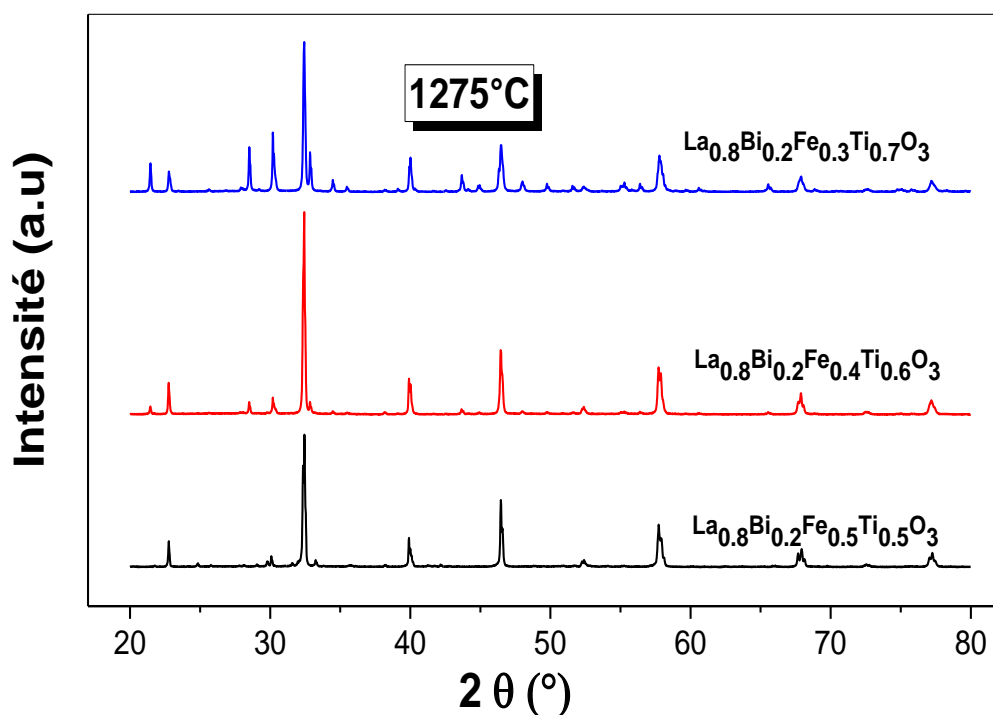
**Figure III-5** : Diffractogramme de l'échantillon LBFT-00 traité à  $1275^\circ\text{C}$ . Les résultats sont collectés à température ambiante.



**Figure III-6** : Diffractogramme de l'échantillon LBFT-00 traité à  $1275^\circ\text{C}$ . Les résultats sont collectés à température ambiante.



**Figure III-7** : Diffractogramme de l'échantillon LBFT-02 traité à  $1275^\circ\text{C}$ . Les résultats sont collectés à température ambiante.

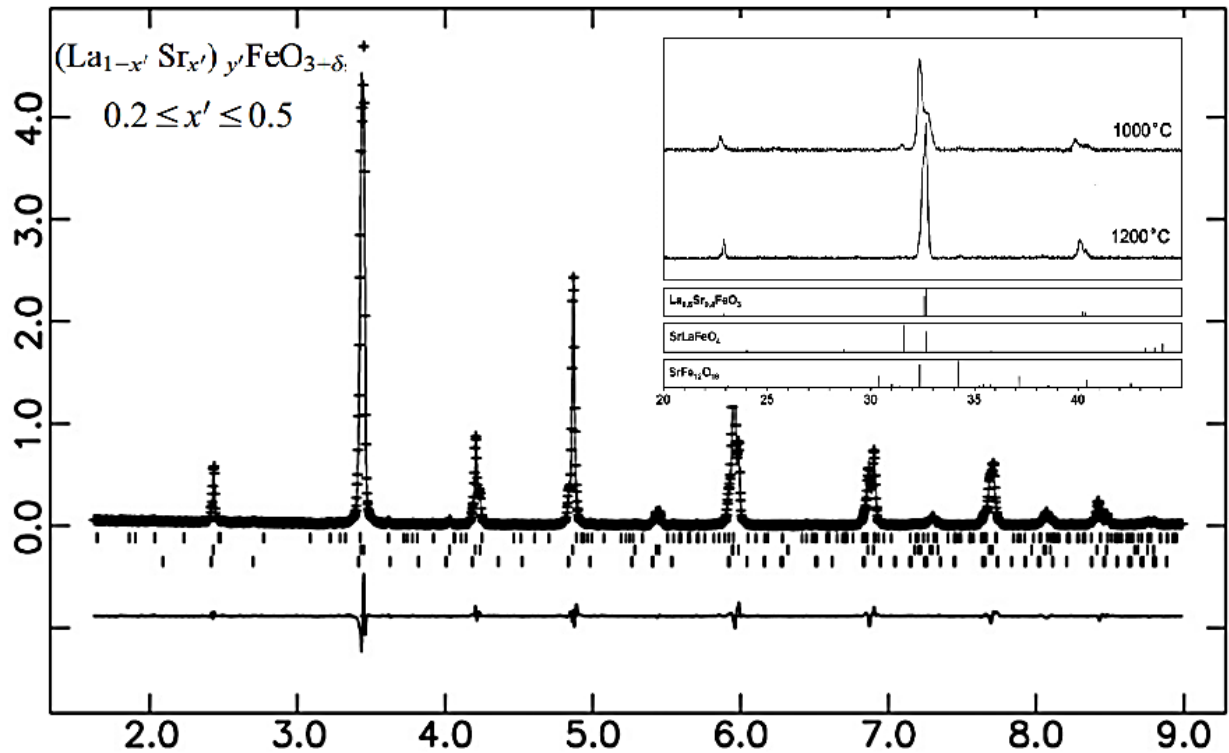


**Figure III-8** : Comparaison entre les diffractogrammes des échantillons LBFT-00 à LBFT-02 traités à  $1275^\circ\text{C}$ .

La question qui se pose : Si nos échantillons sont bien cristallisés, est-ce qu'ils sont cristallisés dans une phase pérovskite et unique ?

Une simple comparaison de ces diffractogrammes avec ceux présentés dans la littérature scientifique, montre que les pics caractéristiques typiques de la pérovskite sont présents. En effet, RAJI RAMESHKUMAR et ses collaborateurs ont présenté des diffractogrammes avec une très grande ressemblance à celui de LBFT-00 et LBTF-01 pour des échantillons ayant la formule  $La_{0,9}(Sm/Nd)_{0,1}FeO_3$  et préparés par la méthode de réaction à l'état solide [1]. Récemment, I.I. Makoed et al ont préparé aussi par la méthode de réaction à l'état solide les composés  $La_{0,50}Re_{0,50}FeO_3$  avec Re= Nd, Sm, Gd, Dy et Er et ils ont étudié leur structure. Les diffractogrammes correspondants présentent pratiquement les mêmes pics que ceux de notre échantillon, mise à part le petit pic qui apparaît aux environs de  $2\theta=30.50^\circ$  [2].

La comparaison avec les fiches de la base de données COD (Crystallography Open database) montre que nos échantillons des deux séries frittées à 1250 °C et 1275 °C sont cristallisés en plus de la pérovskite, dans la phase monoclinique de groupe d'espace P2/c (N°13) (Fiche N° 00-048-0480). Il s'agit d'une phase correspondante au composé  $La_5Ti_5O_{17}$  étudié par l'australien Tim Williams et al. en 1991 [3]. Nous remarquons que les intensités des pics correspondants à cette dernière phase croissent en augmentant le taux du dopage par le Ti. Il faut noter que l'apparition des phases secondaires ou impureté dans les matériaux ferrites est habituelle. Nous citons comme exemple le travail de recherche publiés dans le journal « Solid State Ionics » en 2007, par les américains T. Striker et collaborateurs sur les composés  $(La_{1-x}Sr_x)_yFeO_{3+\delta}$  préparés par la méthode « Glycine-nitrate » à une température maximale de 1200 °C [4]. Nous présentons, sur la figure III-9, l'un de leurs diffractogrammes où ils montrent la présence de trois phases dans leurs matériaux.



**Figure III-9 :** Diffractogramme affiné des composés  $(La_{1-x'}Sr_{x'})_yFeO_{3+\delta}$  préparés par la méthode « Glycine-nitrate » à une température maximale de 1200 °C par T. Striker et collaborateurs [4]. L'affinement montre la présence de trois phases dans le matériau.

Nous présentons dans la section qui suit les résultats des différents affinements de nos échantillons.

### III.3 Affinement des diffractogrammes

L'affinement des diffractogrammes vise à ajuster les valeurs des paramètres structuraux par une simulation des diagrammes de DRX. Nous utiliserons deux méthodes :

- ✓ la méthode de Le Bail,
- ✓ la méthode de Rietveld.

Afin de réaliser nos affinements, deux différents logiciels spécialisés dans le domaine de l'affinement cristallographique seront utilisés : le Jana2006 (version 2018) [5,6] et FullProf Suite [7]. Le logiciel Jana2006 est utilisé pour l'affinement par la méthode de Le Bail, tandis que le logiciel FullProf est utilisé pour l'affinement par la méthode de Rietveld.

Nous tenons à noter que l'affinement sur les diffractogrammes est effectué avec et sans traitement numérique. Ce traitement est réalisé en vue d'une amélioration de la qualité de l'affinement et des résultats obtenus. Nous utiliserons le « Smooth » ainsi que le traitement par

le filtre de Fourier. Le « Smooth » est utilisé pour tirer plus d'information à partir des données de « bruit de fond » (noisy data) et le filtre de Fourier est utilisé pour la soustraction de ce bruit.

Ces deux traitements n'affectent pas les paramètres caractéristiques de nos diffractogrammes et conservent les valeurs des paramètres affinés.

En premier lieu, nous affinons les diffractogrammes sans traitement numérique, tout en utilisant les deux phases Pbnm et P2/c. Ces deux phases ont été choisies soigneusement et après plusieurs tentatives d'affinement par différentes structures représentées par leurs groupes d'espaces, tels que : Pnma, Pbnm, R-3c, etc. d'une part, et d'autre part après une recherche bibliographique intense ainsi qu'une recherche dans les bases de données numériques des fiches : COD et ICDD (The International Centre for Diffraction Data).

En second lieu, nous affinerons nos diffractogrammes, après traitement numérique, par les groupes d'espaces ayant présenté les meilleurs affinements dans la partie précédente ; jugés par les plus faibles valeurs des paramètres de fiabilité, obtenus de la simulation des diffractogrammes ;  $R_p$ ,  $R_{wp}$  et GOF (Goodness Of Fit), ainsi que par la plus faible courbe de différence entre la courbe expérimentale et celle de la simulation.

Nous présentons les résultats de l'affinement, d'abord par la méthode de Le Bail en suite par la méthode de Rietveld : sans et avec traitement numérique.

### **III.3.1 Affinement des diffractogrammes par la méthode de Le Bail**

La méthode de Le Bail affine uniquement les paramètres de maille (a, b, c) et le volume (V) mais elle n'atteint pas l'affinement des positions des ions constituants. Cet affinement est réalisé par le logiciel « Jana2006 ».

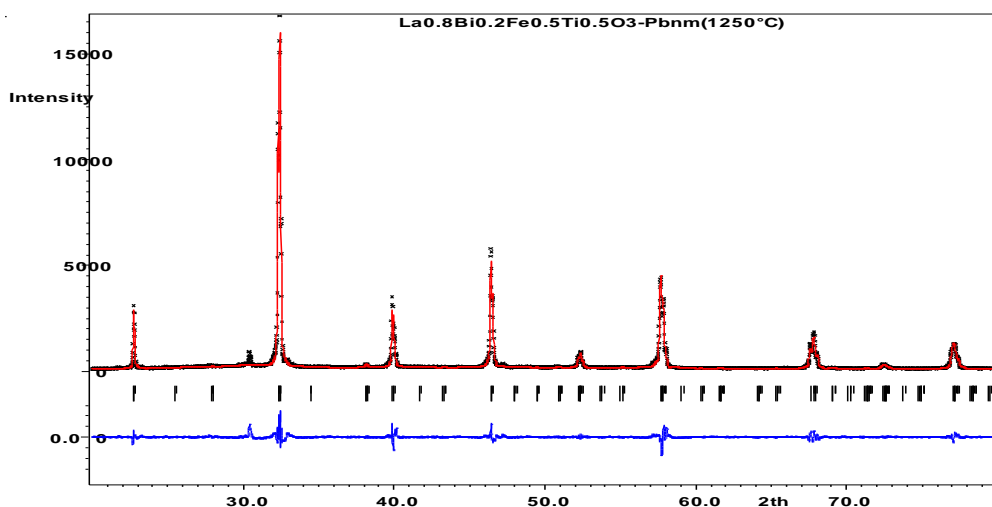
#### **III.3.1.1 Affinement sans traitement numérique**

Les diffractogrammes, des deux échantillons LBFT-00 et LBFT01, affinés par la méthode de Le Bail via Jana2006, sans effectuer le traitement numérique de lissage et le filtre de Fourier, sont présentés sur les figures III-10 à la figure III-15

- **Echantillons traités à 1250°C**

La figure III-10 montre le diffractogramme de l'échantillon LBFT-00 affiné par la méthode de Le Bail en utilisant Jana2006 (version 2018). Dans tous les diffractogrammes affinés par Jana2006, les points en x de couleur noir représentent les mesures expérimentales, la courbe en rouge c'est la courbe de simulation, les barres verticales représentent les positions

de Bragg et la courbe en bas en bleu est la courbe de différence entre la courbe expérimentale (issue de l'interpolation entre les points expérimentaux) et la courbe calculée à partir de la simulation.



**Figure III-10 :** Diffractogramme affiné sous le groupe d'espace Pbnm par la méthode de Le Bail en utilisant Jana2006 (V. 2018), du composé LBFT-00 fritté à 1250 °C. Les points en x de couleur noir représentent les mesures expérimentales, la courbe en rouge est la courbe de simulation, les barres verticales représentent les positions de Bragg et la courbe en bas en bleu est la courbe de différence entre la courbe expérimentale (issue de l'interpolation entre les points expérimentaux) et la courbe calculée à partir de la simulation.

Nous avons utilisé le groupe d'espace Pbnm, correspondant à une structure orthorhombique, pour l'affinement de notre diffractogramme. Une structure dans laquelle un très grand nombre de ferrites pérovskites se cristallise [8-12]. Il faut noter que le Pbnm est l'un des groupes d'espace qui représente la symétrie de l'orthorhombique. La courbe de l'affinement montre la couverture de la majorité des pics du diffractogramme. La courbe de différence est mince et l'intensité maximale ne dépasse pas les dix pourcents. Nous notons la non-couverture d'un seul pic, de petite intensité, situé aux environs de  $2\theta=30.5^\circ$ . Ce pic correspond à une phase impureté de *faible quantité*. Les facteurs de reliabilité  $R_p$ ,  $R_{wp}$  et GOF (Goodness Of Fit), ainsi que les paramètres de maille et son volume sont groupés dans le tableau III-1. Nous remarquons que les valeurs des paramètres  $R_p$ ,  $R_{wp}$  et GOF sont inférieure à 10, inférieure à 20 et aux environs de 2, respectivement. Cela montre une qualité de l'affinement relativement bonne.

**Tableau III-1** : Résultats de l'affinement du diffractogramme du composé  $La_{0.8}Bi_{0.2}Fe_{0.5}Ti_{0.5}O_3$  fritté à 1250 °C sans traitement numérique, a, b, c et V sont les paramètres de maille et le volume,  $R_p$ ,  $R_{wp}$  et GOF sont les facteurs de reliabilité de l'affinement.

$La_{0.8}Bi_{0.2}Fe_{0.5}Ti_{0.5}O_3$	Sans traitement numérique (1250°C)		
	Pbnm	Pbnm	P2/c
a(Å)	5.517787	5.5180	3.8758
$\Delta a$	0.000167	0.00007	0.0003
b(Å)	7.810496	7.8154	5.5091
$\Delta b$	0.000451	0.0002	0.0019
c(Å)	5.535338	5.5356	31.1864
$\Delta c$	0.000172	0.00008	0.0000
V(Å <sup>3</sup> )	238.5546	238.7267	665.9001
$\Delta V$	0.0228	0.0080	0.0000
<b>GOF</b>	2.29		1.55
<b>R<sub>p</sub></b>	9.19		6.14
<b>R<sub>wp</sub></b>	12.66		8.56

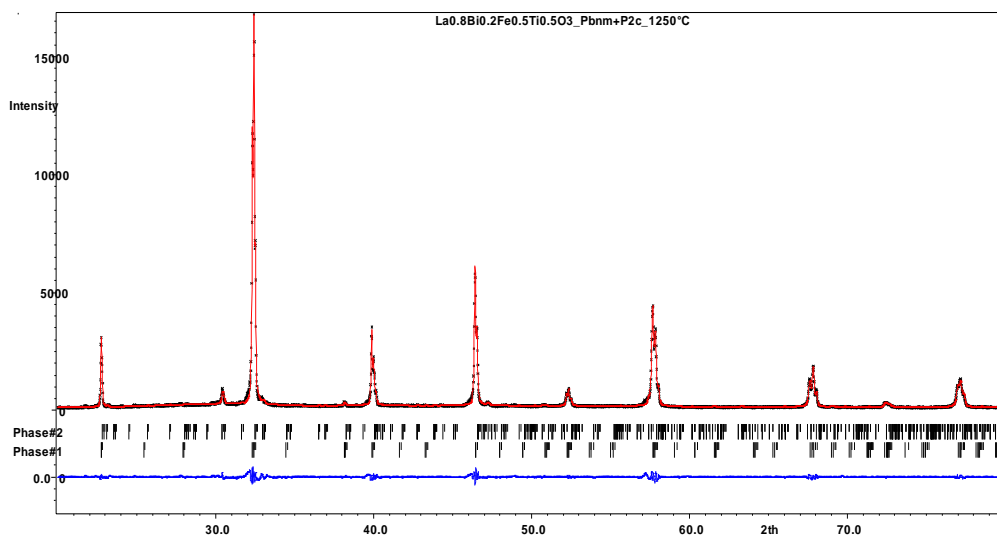
Quant à la phase impureté, il s'agit d'une phase monoclinique de groupe d'espace P2/c probablement correspondante au composé  $La_5Ti_5O_{17}$  suite à la fiche N° 00-048-0480 de la base de donnée COD (PDF2). Cela est effectivement confirmé par la simulation de notre diffractogramme. En rajoutant à l'affinement cette deuxième phase (voir Annexe), nous remarquons une amélioration de la qualité de l'affinement signé par l'abaissement des valeurs de  $R_p$ ,  $R_{wp}$  et GOF, selon le tableau III-1 la valeur ce dernier se rapproche de 1, et par la diminution de l'intensité maximale dans la courbe de différence. Cette dernière est devenue très mince et le pic situé à  $2\theta=30.5^\circ$  est couvert par la courbe de simulation, comme il est montré sur la figure III-11. En bref, l'affinement a montré que l'échantillon LBFT-00 est bien cristallisé dans une structure orthorhombique de groupe d'espace Pbnm, avec une phase impureté de très faible quantité du composé  $La_5Ti_5O_{17}$ .

La figure III-12 montre le diffractogramme affiné du composé LBFT-01 fritté à 1250°C. L'affinement a été réalisé par le même logiciel Jana2006 sous le groupe d'espace Pbnm par la méthode de Le Bail. Il montre une qualité de la simulation assez bonne, de plus le pic à  $2\theta = 30.5^\circ$  n'est toujours pas couvert. Nous remarquons que l'intensité de ce dernier est plus importante dans cet échantillon que dans l'échantillon LBFT-00, ce qui peut être expliqué par une présence plus prononcée de cette phase dans l'échantillon LBFT-01. En plus de ce pic d'autres pics apparaissent à  $2\theta = 21.6^\circ$ ,  $2\theta = 28.7^\circ$ ,  $2\theta = 32.9^\circ$ .

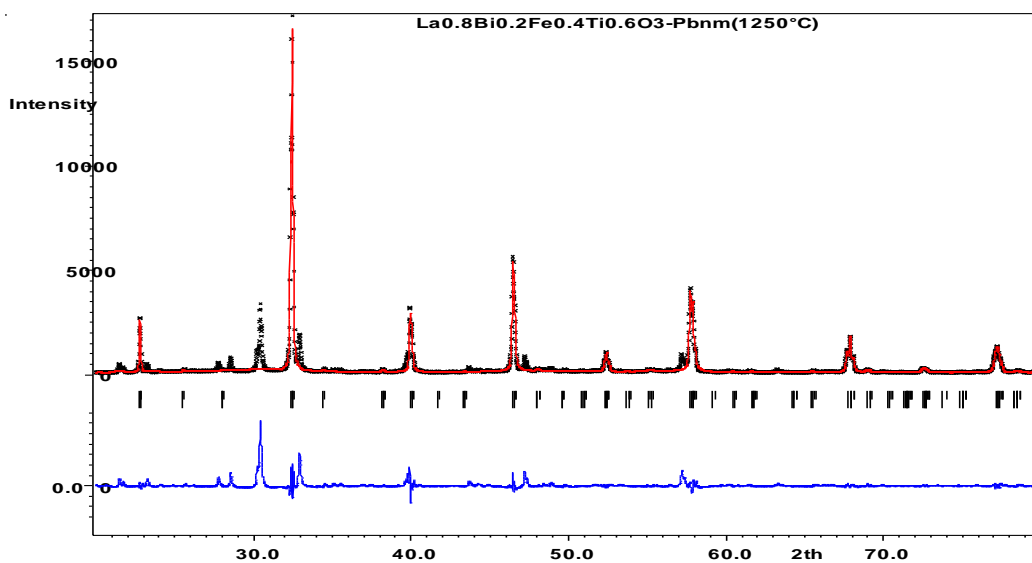
L'ajout de la phase impureté  $La_5Ti_5O_{17}$ , ayant le groupe d'espace P2/c, à la simulation permet la couverture presque totale des pics à  $2\theta = 30.5^\circ$ ,  $2\theta = 28.7^\circ$ ,  $2\theta = 32.9^\circ$ . Ainsi, nous



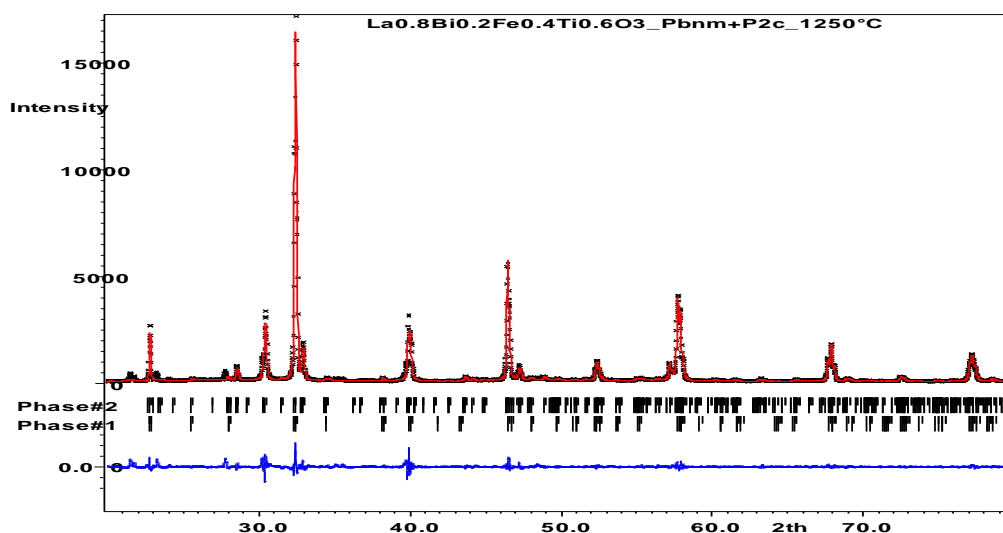
notons la diminution de l'intensité maximale dans la courbe de différence, comme le montre la figure III-13, et l'amélioration des facteurs de reliabilité  $R_p$ ,  $R_{wp}$  et GOF (Tableau III-2).



**Figure III-11 :** Diffractogramme du composé LBFT-00 fritté à  $1250^\circ\text{C}$  affiné sous les groupes d'espace Pbnm et P2/c par la méthode de Le Bail en utilisant Jana2006.



**Figure III-12 :** Diffractogramme du composé LBFT-01 fritté à  $1250^\circ\text{C}$  affiné sous le groupe d'espace Pbnm par la méthode de Le bail en utilisant Jana2006.



**Figure III-13 :** Diffractogramme du composé LBFT-01 fritté à 1250 °C affiné sous les groupes d'espace Pbnm et P2/c par la méthode de Le bail en utilisant Jana2006

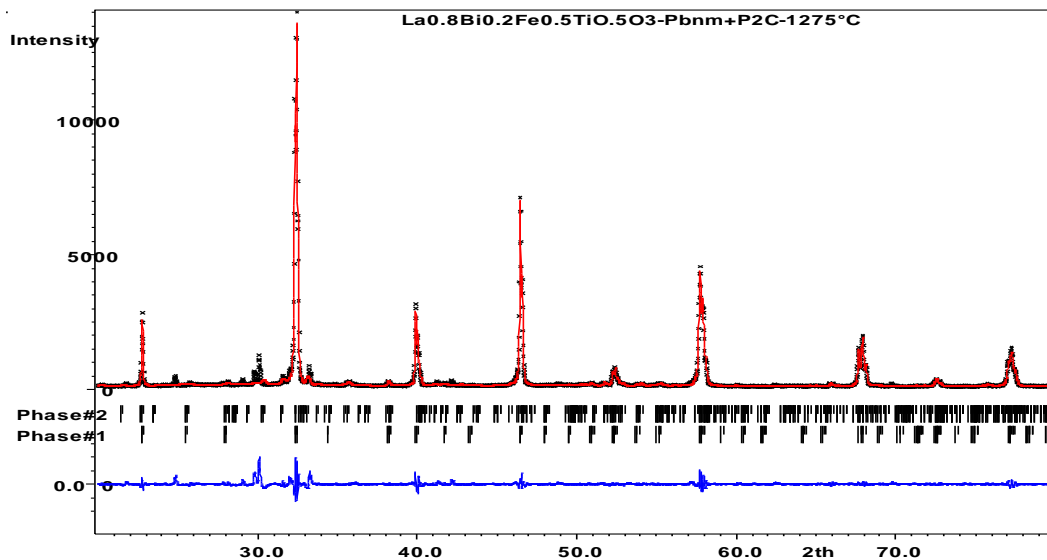
**Tableau III-2 :** Résultats de l'affinement du diffractogramme du composé  $\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$  fritté à 1250 °C, sans traitement numérique et par la méthode de Le Bail : a, b, c et V sont les paramètres de maille et le volume,  $R_p$ ,  $R_{wp}$  et GOF sont les facteurs de reliabilité de l'affinement.

$\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$	Sans traitement numérique (1250°C)		
	Pbnm	Pbnm	P2 /c
a(Å)	5.530683	5.5334	3.9013
$\Delta a$	0.000290	0.0002	0.0002
b(Å)	7.795213	7.7805	5.5440
$\Delta b$	0.000659	0.0007	0.0003
c(Å)	5.511358	5.5170	31.346
$\Delta c$	0.000454	0.0002	0.001
V(Å <sup>3</sup> )	237.6104	237.5223	678.01
$\Delta V$	0.0299	0.0220	0.08
<b>GOF</b>	4.74		2.34
<b><math>R_p</math></b>	16.24		8.55
<b><math>R_{wp}</math></b>	26.05		12.84

- **Echantillons traités à 1275°C :**

En vue d'une amélioration de la qualité de la cristallisation de nos échantillons, nous avons préparé une série en effectuant 3 frittages, dont le dernier à 1275 °C. Les résultats montrent qu'il n'y a pas d'amélioration, mais plutôt un léger changement inapproprié s'est installé comme il est montré sur les figures III-5 à III-7. Les diagrammes de DRX affinés avec deux phases ; la première de structure pérovskite de groupe d'espace Pbnm et la seconde de type  $\text{La}_5\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  de groupe d'espace P2/c, sont présentés sur les figures III-14 et III-15. Les résultats de l'affinement sont groupés dans les tableaux III-3 et III-4. Ils montrent une bonne

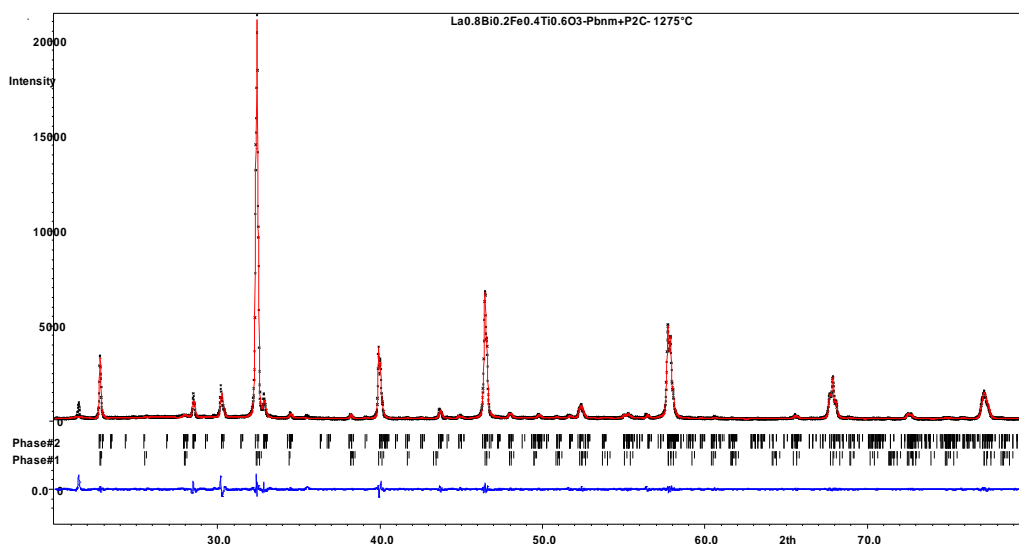
qualité de l'affinement, mais on remarque une légère augmentation des paramètres de l'affinement par rapport à l'affinement des diffractogrammes de l'échantillon LBFT-00 traités à 1250 °C. Cela indique que le traitement à 1275 °C dégrade légèrement la qualité de la cristallinité de cet échantillon dans la structure pérovskite.



**Figure III-14** : Diffractogramme du composé LBFT-00 fritté à 1275 °C affiné sous les groupes d'espace Pbnm et P2/c par la méthode de Le Bail en utilisant Jana2006

**Tableau III-3** : Résultats de l'affinement du diffractogramme du composé  $\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  fritté à 1275 °C sans traitement numérique par la méthode de Le Bail : a, b, c et V sont les paramètres de maille et le volume,  $R_p$ ,  $R_{wp}$  et GOF sont les facteurs de reliabilité de l'affinement.

$\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$	Sans traitement numérique (1275°C)	
	Pbnm	P2 /c
a(Å)	5.535648	3.9021
$\Delta a$	0.000203	0.0003
b(Å)	7.809941	5.499352
$\Delta b$	0.000260	0.000463
c(Å)	5.517486	31.40261
$\Delta c$	0.000204	0.00197
V(Å <sup>3</sup> )	238.5379	673.8698
$\Delta V$	0.0176	0.0484
<b>GOF</b>		2.55
<b><math>R_p</math></b>		9.46
<b><math>R_{wp}</math></b>		14.64



**Figure III-15** : Diffractogramme du composé LBFT-01 fritté à 1275 °C affiné sous les groupes d'espace Pbnm et P2/c par la méthode de Le bail en utilisant Jana2006

**Tableau III-4** : Résultats de l'affinement du diffractogramme du composé  $\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$  fritté à 1275 °C sans traitement numérique par la méthode de Le Bail : a, b, c et V sont les paramètres de maille et le volume,  $R_p$ ,  $R_{wp}$  et GOF sont les facteurs de reliabilité de l'affinement.

$\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$	Sans traitement numérique (1275°C)	
	Pbnm	P2 /c
a(Å)	5.5301	3.9087
$\Delta a$	0.0001	0.0002
b(Å)	7.8106	5.5109
$\Delta b$	0.0003	0.0003
c(Å)	5.4903	31.3316
$\Delta c$	0.0004	0.0013
V(Å <sup>3</sup> )	237.1431	674.9152
$\Delta V$	0.0179	0.0446
<b>GOF</b>		1.94
<b>R<sub>p</sub></b>		6.41
<b>R<sub>wp</sub></b>		10.37

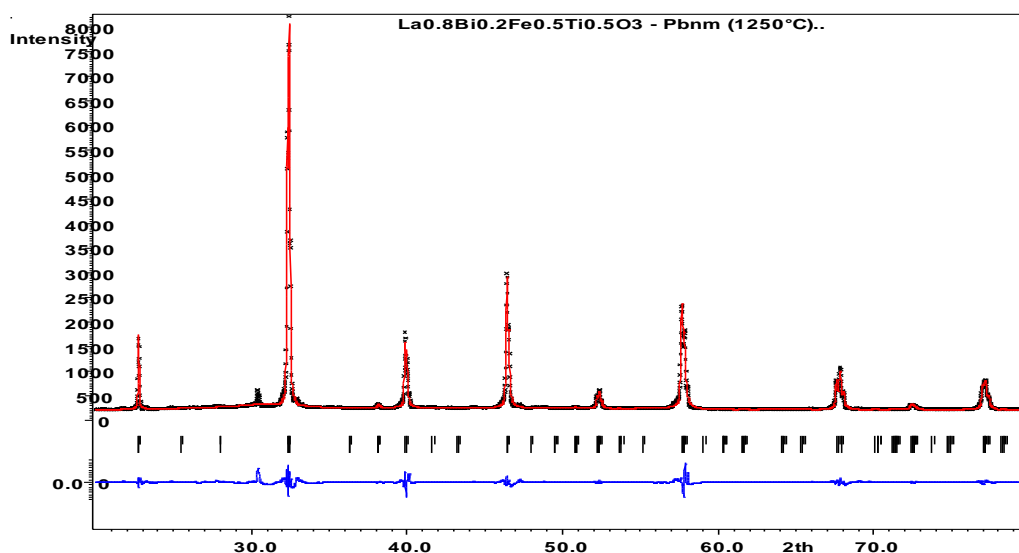
Une autre comparaison de la qualité de l'affinement, montre que les paramètres de l'affinement augmentent en augmentant la température du frittage pour l'échantillon contrairement à l'échantillon LBFT-01. Cela implique que la température du frittage affecte la qualité de la cristallinité. Dans notre cas, elle l'a dégradé dans l'échantillon LBFT-00.

La comparaison entre les valeurs des paramètres de maille des deux séries montre qu'elles sont en diminution en *augmentant la température du traitement*. De même, la comparaison avec le dopage montre également une diminution du volume de la maille en *augmentant le dopage par le Ti*.

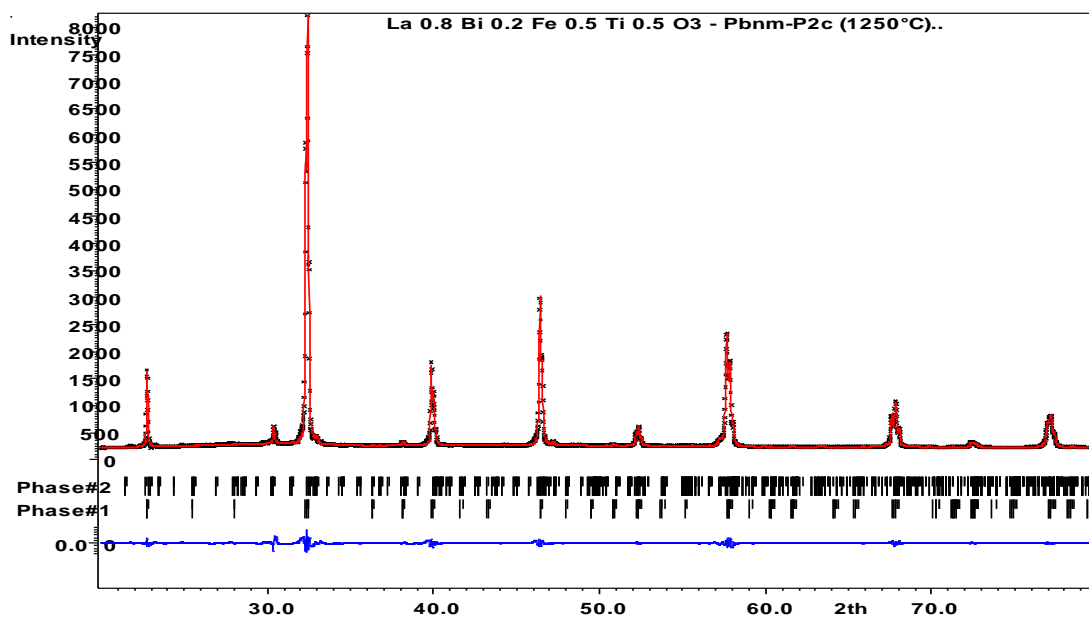
### III.3.1.2 Affinement après traitement numérique

Dans la présente section, nous présentons et discutons les résultats de l'affinement après le traitement numérique des diffractogrammes, dont on a déjà expliqué dans la section III.2. L'objectif est d'améliorer la qualité de l'affinement en étudiant l'effet de ce traitement sur la qualité de notre affinement et sur les paramètres cristallographiques étudiés.

Les figures III-16 à III-22 montrent une amélioration sensible de la qualité de l'affinement traduit par la diminution des paramètres  $R_p$ ,  $R_{wp}$  et GOF résumés dans les tableaux III-5 à III-8, ainsi que par la diminution de l'intensité dans la courbe de différence (en bas des diffractogrammes affinés, en bleu). Nous donnons à titre d'exemple le cas de l'échantillon non-dopé où nous constatons que GOF,  $R_p$ ,  $R_{wp}$  sont passés de 1.55, 6.14 et 8.56 à 0.63, 2.04, 3.49, respectivement. Nous notons également, une négligeable augmentation du volume obtenu de la maille après le traitement numérique. Cette augmentation ne dépasse pas le 0.5 %.



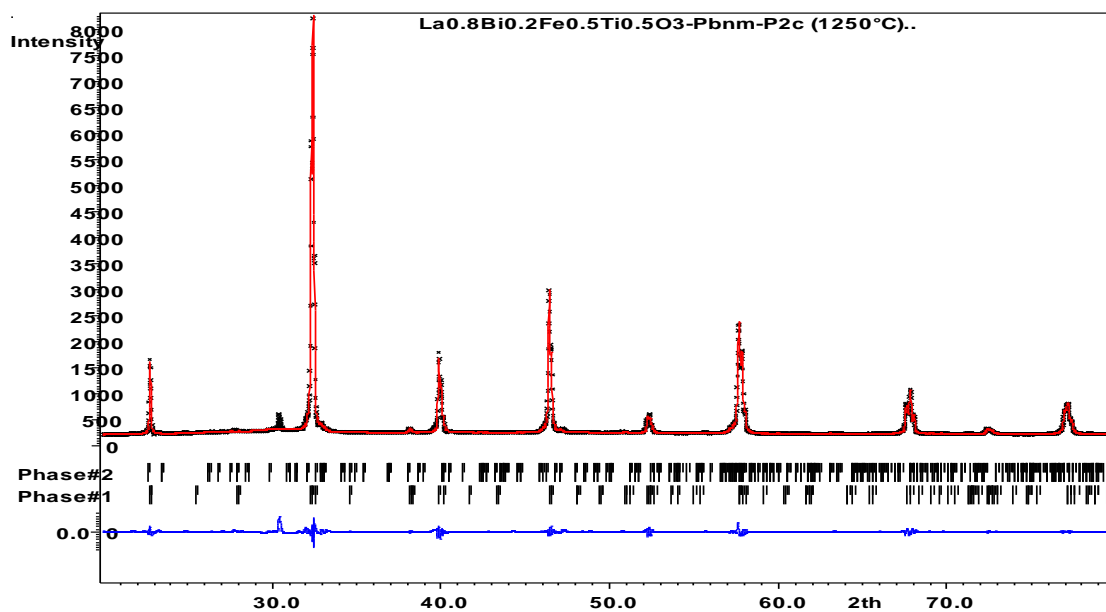
**Figure III-16** : Diffractogramme du composé LBFT-00 fritté à  $1250^\circ\text{C}$  affiné sous le groupe d'espace Pbnm par la méthode de Le bail en utilisant Jana2006, après traitement numérique.



**Figure III-17 :** Diffractogramme du composé LBFT-00 fritté à 1250 °C affiné par les groupes d'espace Pbnm et P2/c, par la méthode de Le bail en utilisant Jana2006, après traitement numérique

**Tableau III-5 :** Paramètres de maille a, b, c, son volume V, et leur incertitudes, obtenus de l'affinement par la méthode Le Bail du diffractogramme de l'échantillon  $\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  fritté à 1250 °C, ainsi que les paramètres de l'affinement  $R_p$ ,  $R_{wp}$  et GOF.

$\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$	Avec traitement numérique (1250°C)	
	Pbnm	P2/c
a(Å)	5.5375	3.8985
$\Delta a$	0.0001	0.0002
b(Å)	7.8149	5.5106
$\Delta b$	0.0001	0.0002
c(Å)	5.5192	31.3880
$\Delta c$	0.0001	0.0008
V(Å <sup>3</sup> )	238.8464	674.3016
$\Delta V$	0.0062	0.02
<b>GOF</b>		0.63
<b>R<sub>p</sub></b>		2.04
<b>R<sub>wp</sub></b>		3.49



**Figure III-18 :** Diffractogramme du composé LBFT-01 fritté à 1250 °C affiné par le groupe d'espace Pbnm, par la méthode de Le Bail en utilisant Jana2006, après traitement numérique

**Tableau III-6 :** Paramètres de maille a, b, c, son volume V, et leur incertitudes, obtenus de l'affinement par la méthode Le Bail du diffractogramme de l'échantillon  $\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$  fritté à 1250 °C, ainsi que les paramètres de l'affinement  $R_p$ ,  $R_{wp}$  et GOF.

$\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$	avec traitement numérique (1250°C)	
	Pbnm	P2/c
a(Å)	5.5317	3.9018
$\Delta a$	0.0002	0.0002
b(Å)	7.8162	5.5131
$\Delta b$	0.0005	0.0003
c(Å)	5.515859	31.3329
$\Delta c$	0.0001	0.0011
V(Å <sup>3</sup> )	238.4871	674.0123
$\Delta V$	0.0151	0.0546
GOF		1.37
$R_p$		4.47
$R_{wp}$		7.52

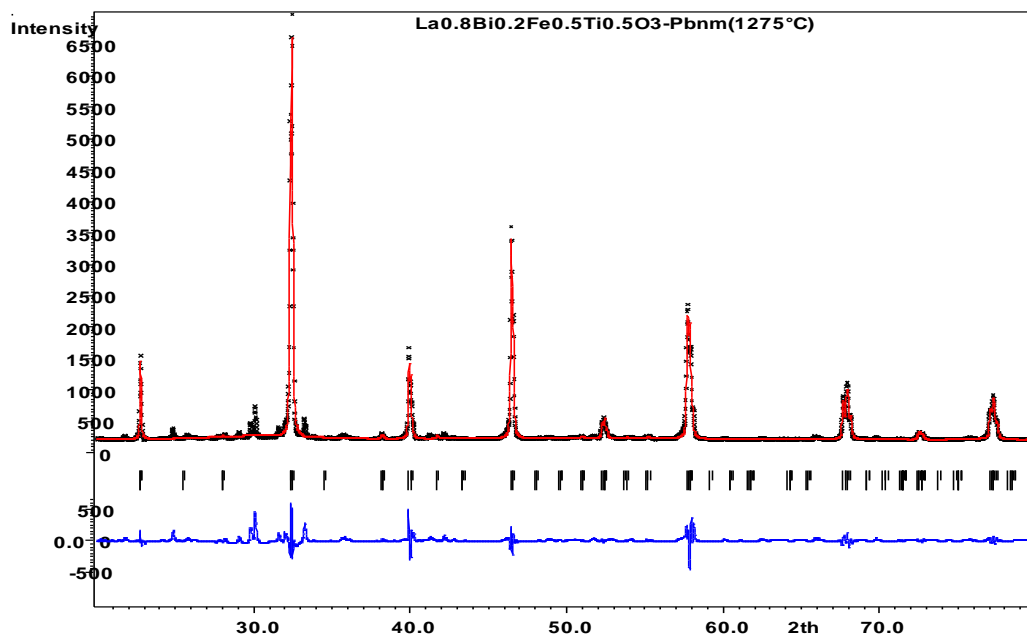


Figure III-19 : Diffractogramme du composé LBFT-00 frité à  $1275^\circ\text{C}$  affiné par le groupe d'espace  $\text{Pbnm}$ , par la méthode de Le Bail en utilisant Jana2006, après traitement numérique.

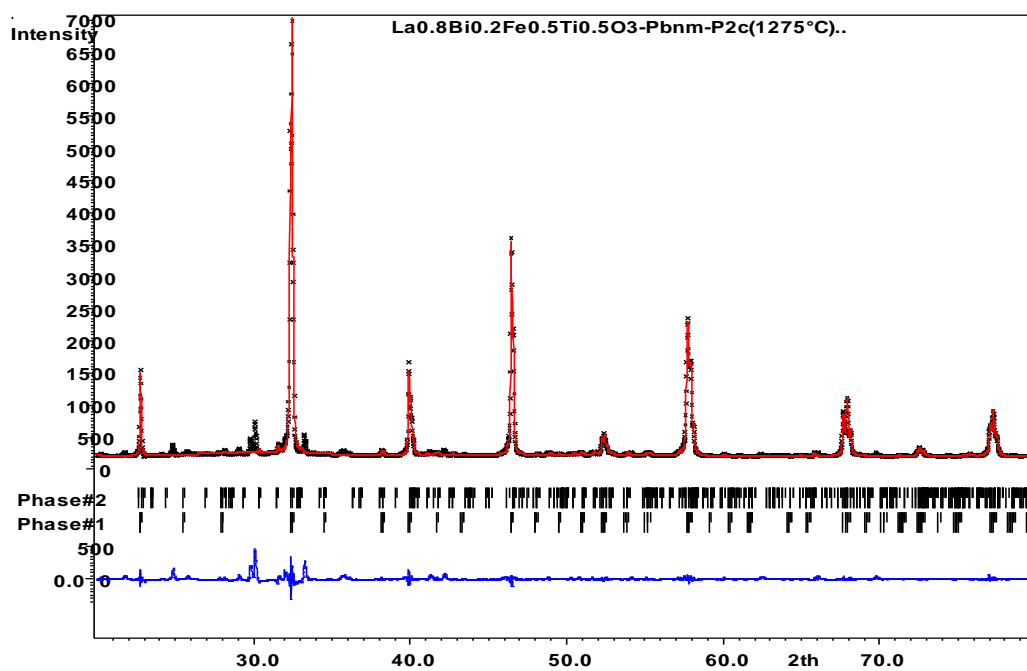
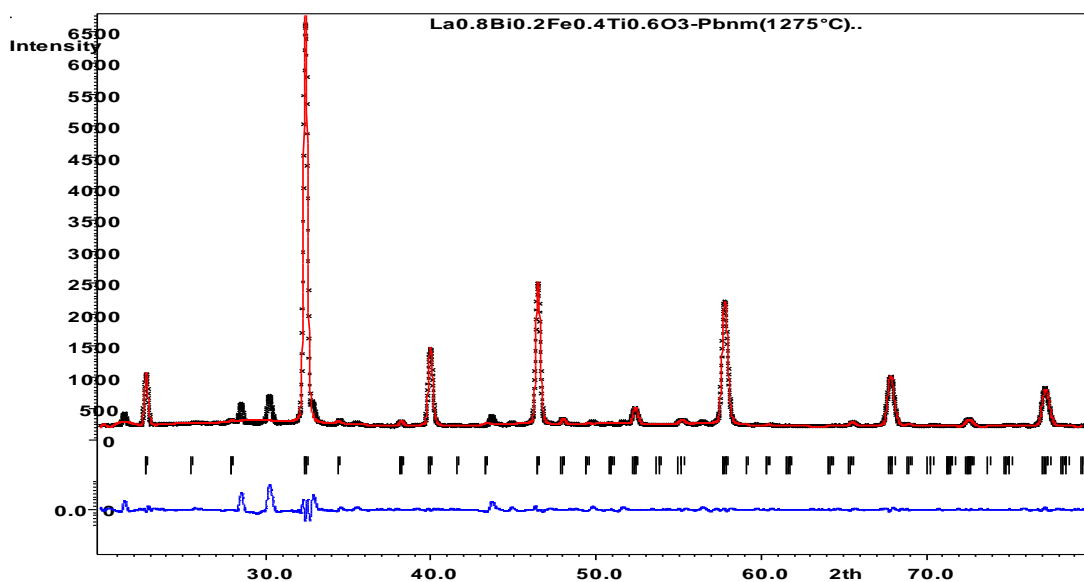


Figure III-20 : Diffractogramme du composé LBFT-00 frité à  $1275^\circ\text{C}$  affiné par les groupes d'espace  $\text{Pbnm}$  et  $\text{P2/c}$ , par la méthode de Le Bail en utilisant Jana2006, après traitement numérique

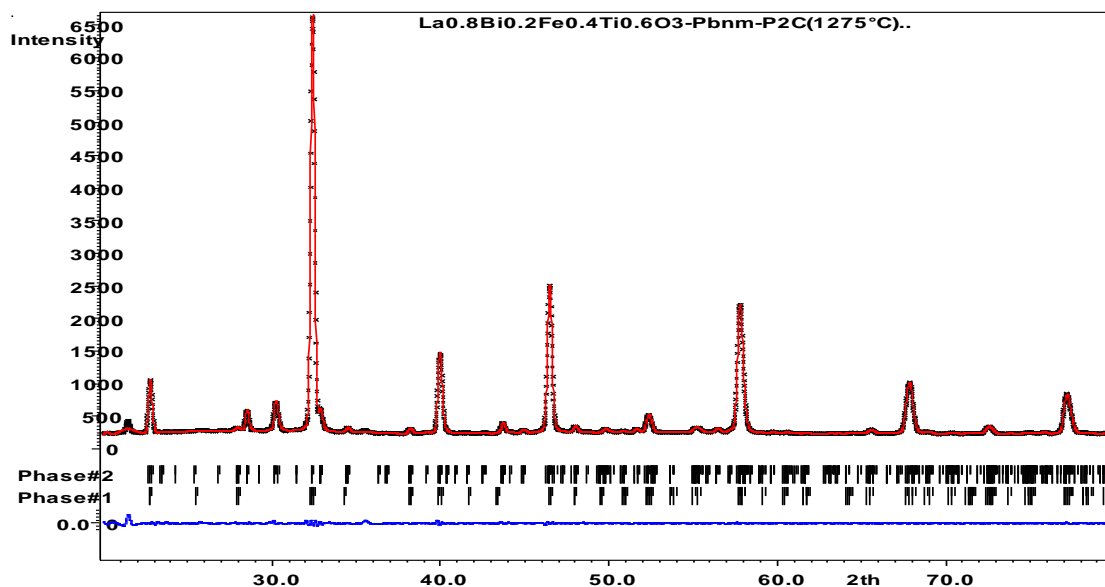


**Tableau III-7** : Paramètres de maille a, b, c, son volume V, et leur incertitudes, obtenus de l'affinement par la méthode Le Bail du diffractogramme de l'échantillon  $\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  fritté à 1275 °C, ainsi que les paramètres de l'affinement  $R_p$ ,  $R_{wp}$  et GOF.

$\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$	Avec traitement numérique (1275°C)	
	Pbnm	P2/c
a(Å)	5.5152	3.8976
$\Delta a$	0.0002	0.0003
b(Å)	7.8118	5.5044
$\Delta b$	0.0004	0.0005
c(Å)	5.5367	31.4312
$\Delta c$	0.0002	0.0017
V(Å <sup>3</sup> )	238.5412	674.3226
$\Delta V$	0.0256	0.0840
GOF		1.31
$R_p$		4.02
$R_{wp}$		7.56



**Figure III-21** : Diffractogramme du composé LBFT-01 fritté à 1275 °C affiné par le groupe d'espace Pbnm, par la méthode de Le Bail en utilisant Jana2006, après traitement numérique



**Figure III-22 :** Diffractogramme du composé LBFT-01 fritté à 1275 °C affiné par les groupes d'espace Pbnm et P2/c, par la méthode de Le Bail en utilisant Jana2006, après traitement numérique. Les cercles noirs sont les points expérimentaux, la ligne rouge est la courbe de l'affinement, les barres verticales représentent les positions de Bragg et la courbe bleu en bas est la courbe de différence entre la courbe expérimentale et la courbe de l'affinement.

**Tableau III-8 :** Paramètres de maille a, b, c, son volume V, et leur incertitudes, obtenus de l'affinement par la méthode Le Bail du diffractogramme de l'échantillon  $\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$  fritté à 1275 °C, ainsi que les paramètres de l'affinement  $R_p$ ,  $R_{wp}$  et GOF.

$\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$	Avec traitement numérique (1275 °C)	
	Pbnm	P2/c
a(Å)	5.541 3	3.920198
$\Delta a$	0.0006	0.000224
b(Å)	7.8029	5.524486
$\Delta b$	0.0004	0.000259
c(Å)	5.5061	31.26815
$\Delta c$	0.0003	0.00197
V(Å <sup>3</sup> )	238.0695	677.1767
$\Delta V$	0.0177	0.0536
<b>GOF</b>		0.54
<b>R<sub>p</sub></b>		1.68
<b>R<sub>wp</sub></b>		2.91

### III.3.2 Affinement par la méthode de Rietveld

L'affinement par la méthode de Le Bail nous a permis de confirmer la structure orthorhombique (Pbnm) proposé au logiciel Jana2006 et d'obtenir les valeurs des paramètres de maille et de son volume. Cependant, elle n'est pas capable de nous fournir d'autres paramètres de structure telles les positions des atomes et le taux des phases constituants.

Les positions des atomes nous permettent d'obtenir les distances interatomiques et les angles entre les liaisons, ce qui nous fournit la structure en trois dimensions ainsi que les déformations structurales et d'autres paramètres et facteurs. Nous avons, alors, recours à la méthode de Rietveld pour approfondir notre analyse numérique structurale en l'obtention des paramètres et facteurs cités ci-dessus.

La méthode de Rietveld est une méthode très puissante en matière de détermination des paramètres structuraux dans le cas des matériaux polycristallins et granulaires. Nous tenons à préciser que nous allons effectuer l'affinement avec le traitement numérique en appliquant le lissage « Smooth » et le filtre de Fourier par FullProf.

Les figures III-23 à III-26 présentent les diffractogrammes affinés par la méthode de Rietveld en utilisant la suite FullProf. Le logiciel FullProf a été choisi à cause de ces capacités d'affinement en se basant sur la méthode de Rietveld et pour son utilisation courante dans les travaux de recherche d'ordre international par les chercheurs pionniers du domaine des matériaux en vue des études structurales complètes.

Les valeurs de  $\chi^2$  montrent que l'affinement de nos diffractogrammes est très bon. Cela nous permet d'adopter les résultats obtenus. Un autre paramètre important qui renforce notre qualification de l'affinement est la courbe de différence entre la courbe expérimentale issue de l'interpolation entre les points expérimentaux et la courbe calculée qui est très mince, mise à part les pics correspondant à la phase impureté, déterminée par Jana2006 dans les sections précédentes. Les paramètres de maille, son volume, les positions des atomes et le facteur de fiabilité  $\chi^2$  sont groupés dans le tableau III- 9.

Les paramètres de maille présentent des valeurs très proches de celles données dans la littérature [1]. Ses valeurs, notamment celles du volume, montrent que le dopage par le Ti les a diminuées. Ce résultat est attendu puisque la taille du  $\text{Ti}^{4+}$ , de rayon ionique 0.605 Å est plus faible que celle du  $\text{Fe}^{3+}$  de rayon ionique 0.645 Å d'après le tableau de R. D. SHANNON [13]. De même, en analysant l'effet de la température, nous constatons que les paramètres de maille diminuent en augmentant la température du dernier frittage.

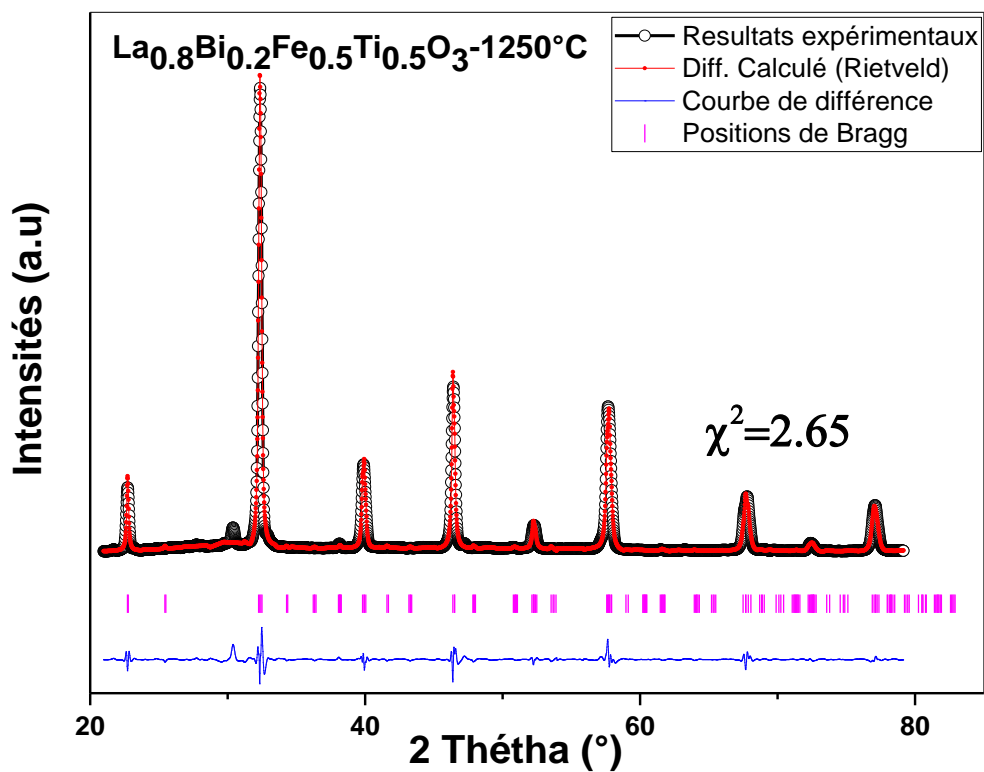


Figure III-23 : Diffractogramme de l'échantillon non-dopé fritté à  $1250^\circ\text{C}$ , affiné par la méthode de Rietveld en utilisant FullProf.

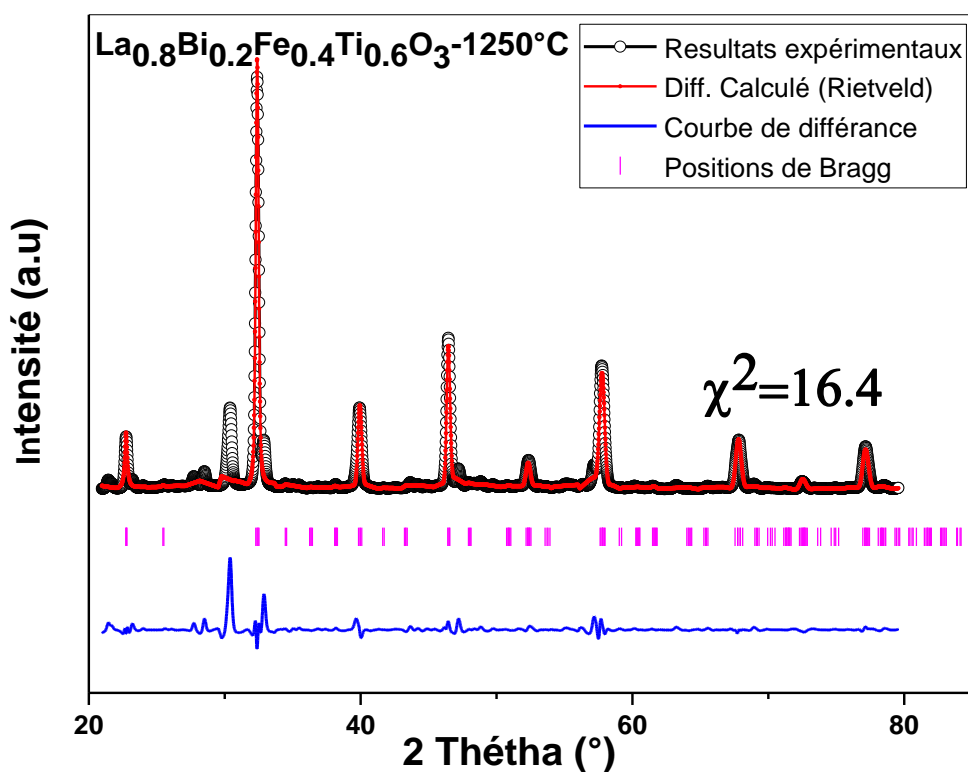


Figure III-24 : Diffractogramme de l'échantillon dopé à  $x=0.1$  fritté à  $1250^\circ\text{C}$ , affiné par la méthode de Rietveld en utilisant FullProf.

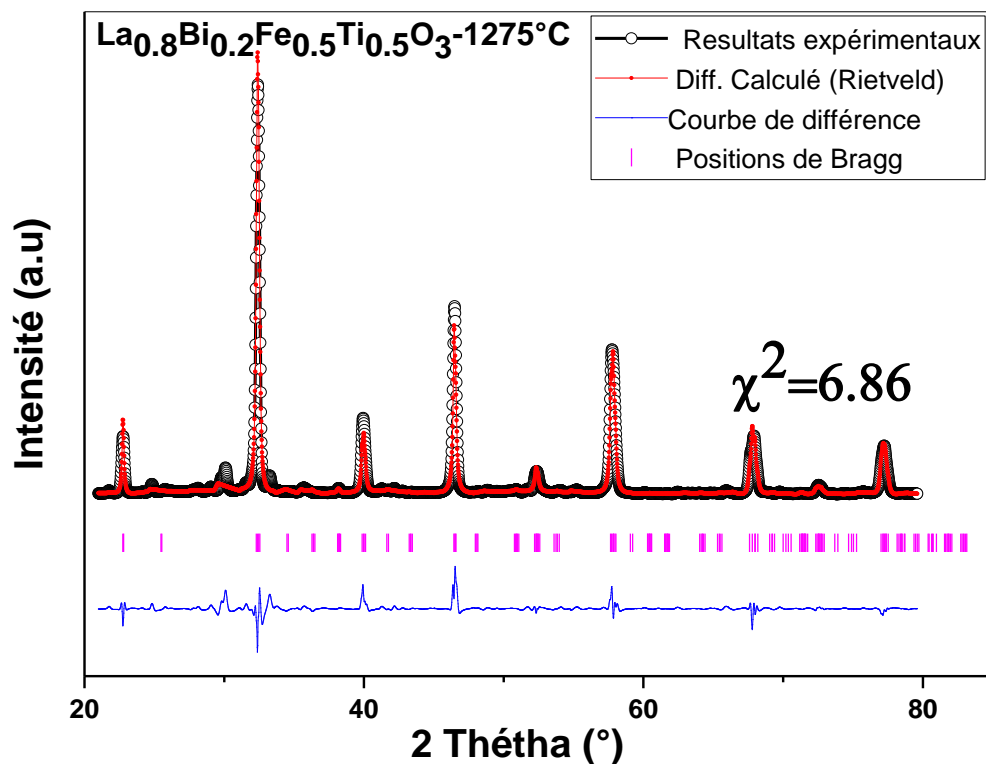


Figure III-25 : Diffractogramme de l'échantillon dopé à  $x=0.0$  fritté à  $1275^\circ\text{C}$ , affiné par la méthode de Rietveld en utilisant FullProf.

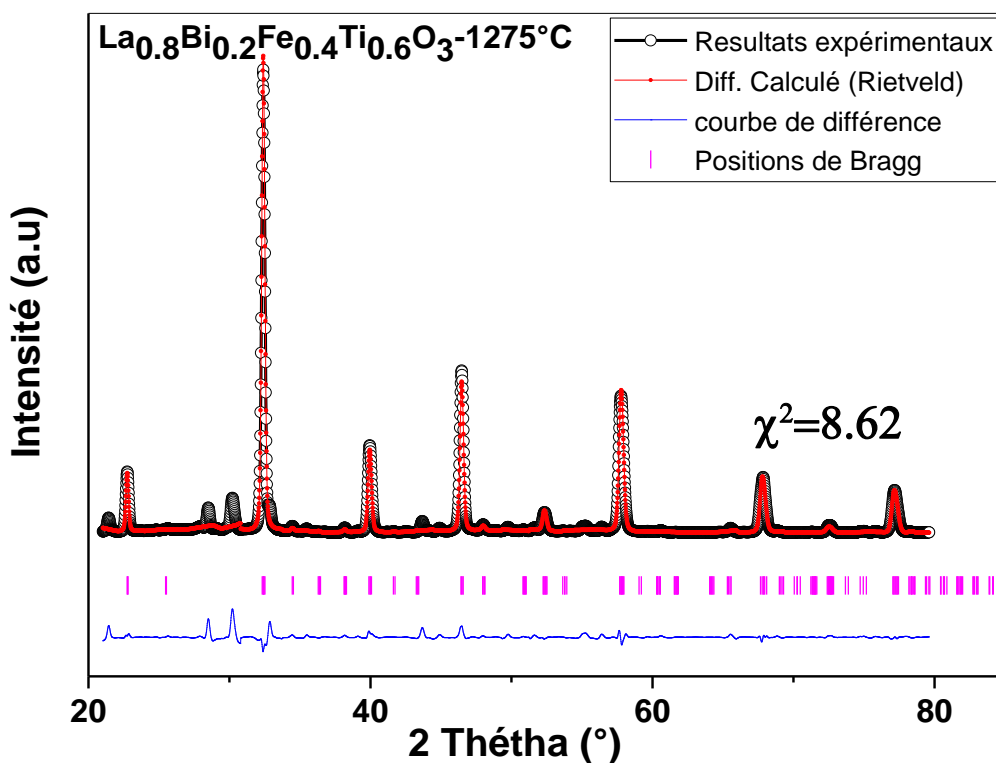


Figure III-26 : Diffractogramme de l'échantillon dopé à  $x=0.1$  fritté à  $1275^\circ\text{C}$ , affiné par la méthode de Rietveld en utilisant FullProf.

**Tableau III-9** : Paramètres et volume de maille a, b, c, V, leurs incertitudes et les positions des atomes obtenus de l'affinement par la méthode Rietveld du diffractogramme de nos échantillons frittés à 1250 °C et à 1275 °C, ainsi que les valeurs des paramètres de l'affinement.

Echantillon La <sub>0,8</sub> Bi <sub>0,2</sub> Fe <sub>0,5-x</sub> Ti <sub>0,5+x</sub> O <sub>3</sub>		LBFT 00 - 1250°C	LBFT 01 - 1250°C	LBFT 00 - 1275°C	LBFT 01 - 1275°C
<b>Groupe d'espace : Pbnm</b>					
Paramètres de maille	a (Å)	5.5197	5.5422	5.5388	5.5343
	b (Å)	5.5464	5.5158	5.5102	5.5171
	c (Å)	7.8245	7.8157	7.8142	7.8162
	V(Å <sup>3</sup> )	239.54	238.92	238.49	238.66
La / Bi	x (Å)	-0.0095	-0.0086	-0.0013	-0.0016
	y (Å)	0.0145	0.0099	-0.0003	0.0059
	z (Å)	0.2500	0.2500	0.2500	0.2500
	Biso	1.2737	0.9433	4.4247	5.1587
Fe / Ti	x (Å)	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	y (Å)	0.5000	0.5000	0.5000	0.5000
	z (Å)	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	Biso	1.0151	2.0122	2.4925	3.1699
O1	x (Å)	0.0012	0.2711	0.0273	0.0035
	y (Å)	0.4971	1.2664	0.5244	0.5388
	z (Å)	0.2500	0.2500	0.2500	0.2500
	Biso	2.5092	-4.9969	-3.4919	2.1658
O2	x (Å)	-0.3034	0.2636	-0.1871	-0.2161
	y (Å)	0.2857	-0.2323	0.2655	0.2795
	z (Å)	0.0353	4.9896	0.0665	0.0544
	Biso	6.0761	1.0561	0.07819	14.6941
	$\chi^2$	2.65	16.4	6.86	8.62
	R <sub>p</sub>	12.2	28.9	19.0	15.7
	R <sub>wp</sub>	13.7	34.9	21.2	22.1

### III.4 Exploitation des résultats de l'affinement

L'affinement des diffractogrammes nous permet de déterminer la structure cristallographique de nos échantillons, en obtenant les valeurs des paramètres cristallographiques y compris celles des éléments des atomes constituants. Nous pouvons exploiter ces résultats pour étudier différents paramètres et facteurs, ayant un effet très important dans les multiples propriétés macroscopique de ce type de matériaux. Ces paramètres sont : la taille des cristallites, les distance interatomiques, les angles entre les liaisons, le facteur de tolérance expérimental t, la densité dislocations  $\delta$ , la distorsion de Jahn-Teller, l'établissement de la structure en 3D, la régénération des diffractogrammes numérique pour une éventuelle comparaison.

### i. Taille des cristallites

Nous présentons dans cette section l'estimation de la taille des cristallites en se basant sur les diffractogrammes de DRX par deux méthodes :

- La méthode de Scherrer.
- La méthode de Williamson-Hall.

La taille des cristallites calculée par la méthode de Scherrer est donnée par l'expression suivante :

$$D_{\text{Sch}} = \frac{K \lambda}{\beta_{\text{hkl}} \cos \theta_{\text{hkl}}} = \frac{0.9 \lambda}{\beta_{\text{hkl}} \cos \theta_{\text{hkl}}} \quad [\text{III-1}]$$

Avec :

$K=0.9$  : est une constante liée à la forme des cristallites.

$\lambda=0.15406$  nm : est la longueur d'onde de rayon X.

$\beta_{\text{hkl}}$  : est la largeur à mi-hauteur du pic le plus intense dans le diffractogramme de DRX.

$\theta_{\text{hkl}}$  : est la position des pics (l'angle de Bragg).

Elle est également donnée par la méthode de Williamson-Hall suite à l'expression suivante :

$$\beta \cos \theta = \varepsilon (4 \sin \theta) + \frac{K \cdot \lambda}{D_{\text{W-H}}} \quad [\text{III-2}]$$

Avec :

$\varepsilon$  : est la contrainte.

$\beta$  : est l'élargissement total du pic à mi-hauteur en radian.

$2\theta$  : est la position du pic en radian.

Cette équation fournit aussi les contraintes internes notées par  $\varepsilon$ .

Le tableau III-10 rapporte les valeurs estimées de la taille des cristallites calculées par la méthode de Scherrer et celle de Williamson-Hall. Cette dernière permet aussi d'estimer les valeurs des contraintes internes. Il est important de noter que dans la méthode de Scherrer prend en considération un seul pic, dans notre cas nous avons choisi le pic le plus intense situé à  $2\theta=32.4^\circ$ . Tandis que dans la méthode de Williamson-Hall plusieurs pics sont considérés, nous avons pris les pics correspondants aux valeurs de  $2\theta$  suivants :  $32.4^\circ$ ,  $39.9^\circ$ ,  $46.6^\circ$ ,  $57.7^\circ$ ,  $67.7^\circ$  et  $77.2^\circ$ . A partir du tracé de  $\beta \cos \theta$  en fonction de  $4 \sin \theta$ , ayant la forme d'une droite, nous pouvons calculer la taille des cristallites de l'intersection de la droite avec l'axe des ordonnées  $\beta \cos \theta$ , alors que la contrainte est obtenue de sa pente.

Les résultats obtenus montrent que le taux de doppage en Ti a une influence plus importante sur la taille des cristallites que de la température de frittage.

Les courbes issues de la méthode de Williamson-Hall sont présentées sur la figure III-27.

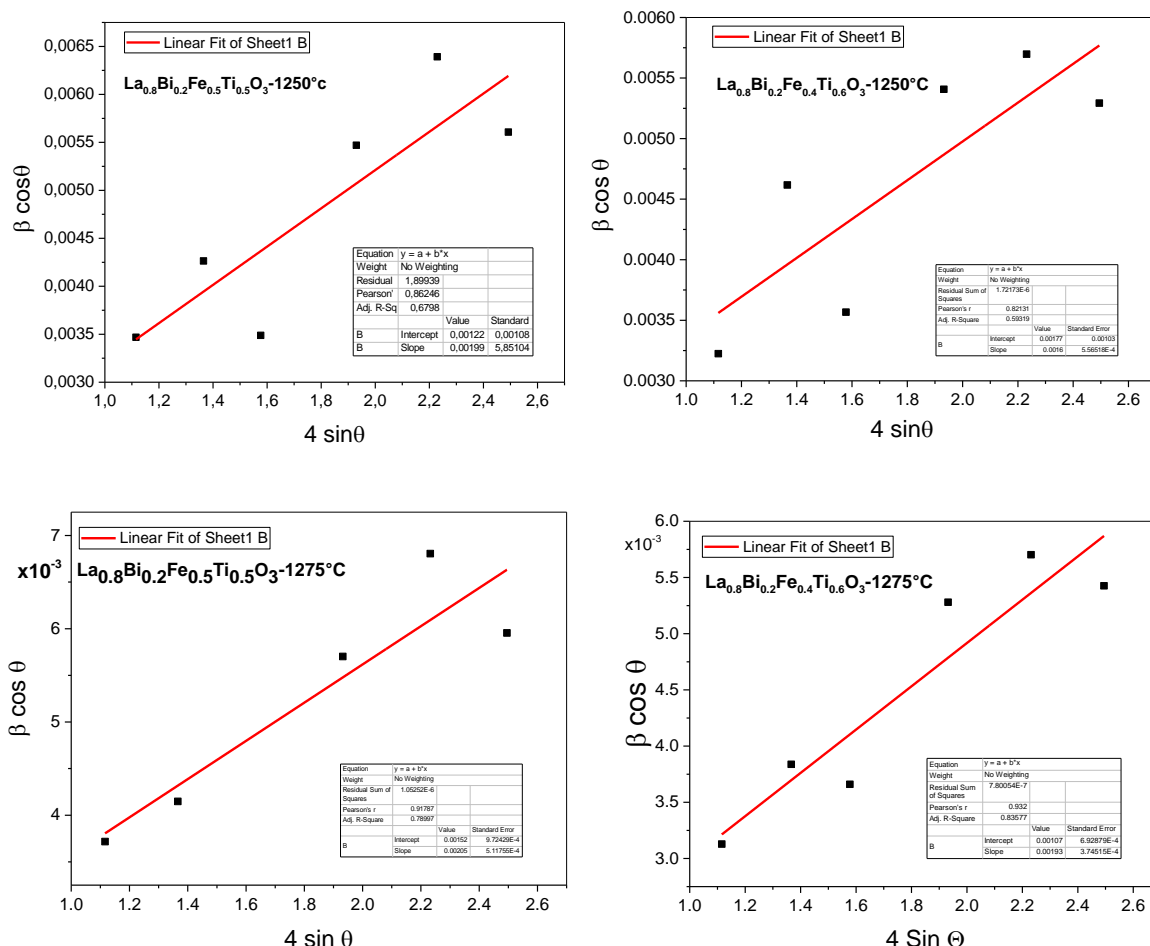


Figure III-27 : Estimation de la taille des cristallites et des contraintes internes de nos échantillons par la méthode de Williamson-Hall

Tableau III-10 : Estimation de la taille des cristallite et des contraintes internes

Echantillon	Méthode de Scherrer	Méthode de Williamson-Hall	
	$D_{Sch}$ (nm)	$D_{W-H}$ (nm)	$\epsilon * 10^{-3}$
LBFT00-1250 °C	40.2	113.6	1.99
LBFT01-1250 °C	49.0	78.34	1.6
LBFT00-1275 °C	38.1	91.22	2.05
LBFT01-1275 °C	55.0	129.58	1.93



### ii. Distances interatomiques et angles entre les liaisons

Les distances interatomiques et les angles entre les liaisons sont deux paramètres très importants pour les études des propriétés macroscopiques d'application des ferrites. Cela nous a poussé à les calculer et les présenter dans le tableau III-11. Nous constatons que leurs valeurs sont légèrement affecté par la température du frittage et par le dopage par Ti.

**Tableau III-11** : Distances interatomiques et angles entre les liaisons calculées à partir des résultats de l'affinement.

		LBFT00- 1250°C	LBFT01- 1250°C	LBFT00- 1275°C	LBFT01- 1275°C
<b>Distance interatomique (Å)</b>	(La-O1)	2.8075	1.8811	2.6292	2.7626
	(La-O1)	2.8706	2.0990	2.8958	2.7836
	(La-O2)	2.3452	2.8290	2.6236	2.5776
	(La-O2)	2.7395	2.8643	2.2936	2.5175
	(La-O2)	2.7777	2.7285	2.5875	2.4545
	<La-O>	2.7081	2.4804	2.6059	2.6192
	(Fe-O1)	1.9562	/	1.9640	1.9658
	(Fe-O2)	1.9402	2.0785	2.3265	2.2425
	(Fe-O2)	2.0722	1.8345	1.7362	1.7579
	<Fe-O>	1.9895	1.9565	2.0089	1.9887
<b>Angle entre liaisons (°)</b>	(Fe-O1-Fe)	178.9756	/	168.1526	167.4430
	(Fe-O2-Fe)	154.3606	175.1744	147.7640	155.0380
	(Fe-O-Fe)	166.6681	175.1744	157.9583	161.2405

### iii. Facteur de tolérance expérimental et théorique

Le facteur de tolérance, comme il est défini dans le chapitre I, est d'une part, un moyen de l'estimation du degré de la stabilité de la pérovskite et d'autre part un moyen de prédiction dans quelle structure la pérovskite se présente. Sa valeur expérimentale est donnée par l'expression :

$$t_{\text{exp}} = \frac{d_{A-O}}{\sqrt{2} d_{B-O}} \quad \text{[III-3]}$$

où :  $d_{A-O}$  est la distance interatomique (A-O).

$d_{B-O}$  : distance interatomique (B-O).

Le tableau III-12 présente le rayon ionique des différents éléments La, Fe, Ti correspondant aux différentes oxidations éventuelles avec leurs coordinances issues du tableau de Shannon [13]. Les valeurs expérimentales et théoriques obtenues du facteur de tolérance sont regroupées dans le tableau III-13.

Tableau III-12 : Rayon ioniques des éléments constituant avec le degré d'oxydation éventuel.

Cation A ou B	Oxydation	Coordinance	Rayon ionique (Å)
La <sup>3+</sup>	3+	8	1.16
Bi <sup>3+</sup>	3+	8	1.17
Fe, Ti	Fe <sup>3+</sup> /Ti <sup>3+</sup>	6/6	0,645/0,67
	Fe <sup>4+</sup> /Ti <sup>2+</sup>	6/6	0,585/0.86
	Fe <sup>2+</sup> /Ti <sup>4+</sup>	6/6	0.78 /0.605
O <sup>2-</sup>	2-	2	1.35

Tableau III-13 : Facteur de tolérance, théorique et expérimental. Le cas théorique est calculé pour différents degrés d'oxydation.

Echantillon	t <sub>theo</sub> (Fe <sup>3+</sup> /Ti <sup>3+</sup> )	t <sub>theo</sub> (Fe <sup>4+</sup> /Ti <sup>2+</sup> )	t <sub>theo</sub> (Fe <sup>2+</sup> /Ti <sup>4+</sup> )	t <sub>exp</sub>
LBFT00-1250 °C	0.88	0.85	0.91	0.96
LBFT01-1250 °C	0.88	0.85	0.92	0.89
LBFT00-1275 °C	0.88	0.85	0.91	0.92
LBFT01-1275 °C	0.88	0.85	0.92	0.93

Suite aux résultats obtenus ( présentés dans le tableau III-13), il est probable que le Fe soit au degré d'oxydation 2+. Ce resultat peu être vérifié en caractérisant nos échantillons par la spectroscopie XPS.

Les valeurs du facteur de tolérance obtenue confirment la structure orthorhombique de nos échantillons.

#### iv. Densité des dislocations $\delta$

La densité des dislocations est un paramètre reflétant les défauts cristallins dus aux dislocations. Elle est donnée par la relation suivante :

$$\delta = \frac{1}{D^2 \text{ (nm}^2\text{)}} \quad \text{[III-4]}$$

avec : D la taille des cristallites calculé par la méthode de Scherrer ou W-H.

Les valeurs obtenues sont récapitulées dans le tableau III-14.

**Tableau III-14** : Densité de dislocations calculées à partir des tailles des cristallites par la méthode de Scherrer et Williamson-Hall

Echantillon	Densité des dislocations $\delta$ (Scherrer) $\cdot 10^{-2} \text{ nm}^{-2}$	Densité des dislocations $\delta$ (Williamson-Hall) $\cdot 10^{-2} \text{ nm}^{-2}$
LBFT00-1250 °C	2.4	0.87
LBFT01-1250 °C	2.0	0.13
LBFT00-1275 °C	2.6	0.11
LBFT01-1275 °C	1.8	0.77

Nous remarquons que la densité de dislocations  $\delta$  calculée sur la base de la méthode de Williamson-Hall sont nettement faible en comparant avec celles trouvées sur la base de la méthode de Scherrer. Nous croyons que cela revient au fait que la méthode de Williamson-Hall prend en considération la contribution des contraintes internes à la largeur des pics à mi-hauteur.

Une autre remarque repose sur le fait que les valeurs de la densité des dislocations n'ont pas eu de grands changements avec la température du frittage et le taux de dopage si on prend les résultats basées sur la méthode de Scherrer. Cependant, les résultats issus de la méthode de Williamson-Hall montrent une fluctuation considérable avec l'augmentation de la température du frittage. Elle présente une nette diminution avec le dopage à 1250 °C tandis qu'à 1275 °C, on marque une augmentation de la densité de dislocations.

#### v. Distorsion de Jahn-Teller

La distorsion de Jahn-Teller est due à l'effet de Jahn-Teller. C'est un effet qui explique la levée de dégénérescence d'un état énergétique, dans notre cas du Fer, au détriment de la symétrie du système cristallographique. Nous croyons que cet effet existe lorsque le Fe est en état d'oxydation  $\text{Fe}^{4+}$ . Cela peut exister à cause de la présence du Bi dans la composition de nos échantillons [14]. Les valeurs de la distorsion de JT sont rassemblées dans le tableau III-15, calculées à partir de l'expression suivante :

$$\sigma_{\text{JT}} = \sqrt{1/3 \sum_i [(Fe - O)_i - \langle Fe - O \rangle]^2} \quad \text{[III-4]}$$

où : Fe-O est la distance entre cation Fe et l'oxygène.

et  $\langle \text{Fe-O} \rangle$  : est la moyenne de la distance entre cation Fe et l'oxygène.

**Tableau III-15** : Valeurs de la distorsion de Jahn-Teller  $\sigma_{JT}$  calculée sur la base des résultats expérimentaux de la structure.

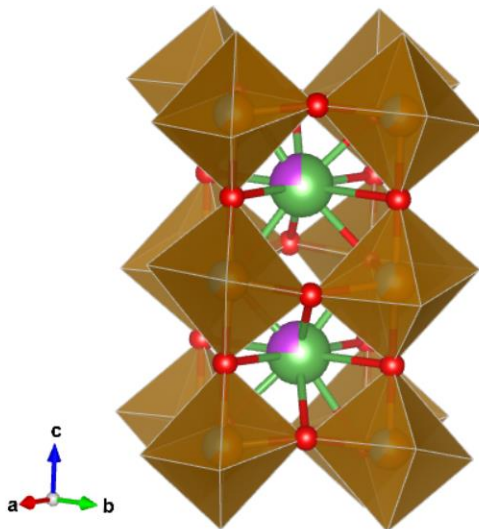
Echantillon	Distorsion de Jahn-Teller $\sigma_{JT}$ (Å)
LBFT00-1250 °C	0.058
LBFT01-1250 °C	0.099
LBFT00-1275 °C	0.243
LBFT01-1275 °C	0.198

#### vi. Structure en 3D régénération des diffractogrammes numérique

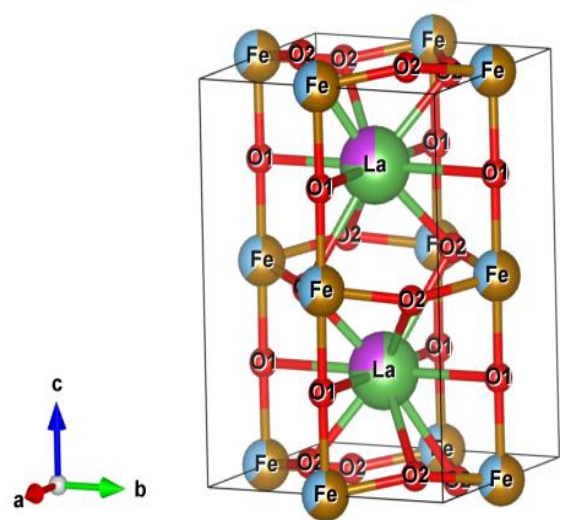
Les résultats de l'affinement par la méthode de Rietveld nous ont fourni les paramètres cristallographiques suffisants pour la construction de la structure en trois dimensions. Nous avons utilisé les fichiers des résultats « out », de type \*.cif, pour l'établissement de la structure en 3D, par le biais du logiciel spécialisé « VESTA ».

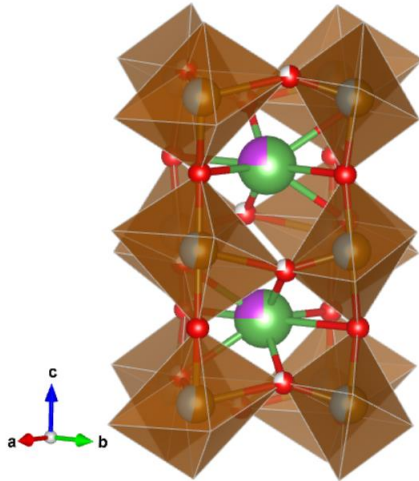
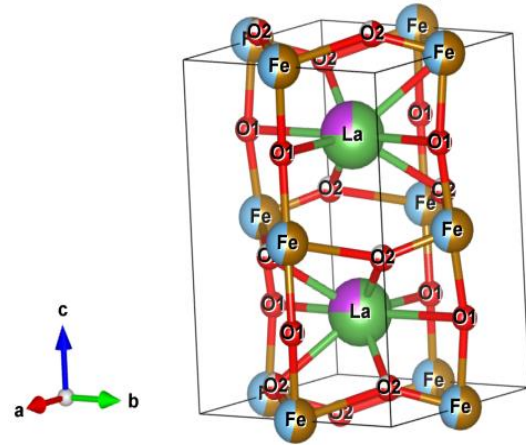
Les structures obtenues pour l'échantillon LBFT-00 élaboré à 1250 °C et à 1275 °C, sont présentées sur la figure III-28. Elles confirment la présence de la structure pérovskite.

La<sub>0.8</sub>Bi<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>\_1250 °C



La<sub>0.8</sub>Bi<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>\_1250 °C



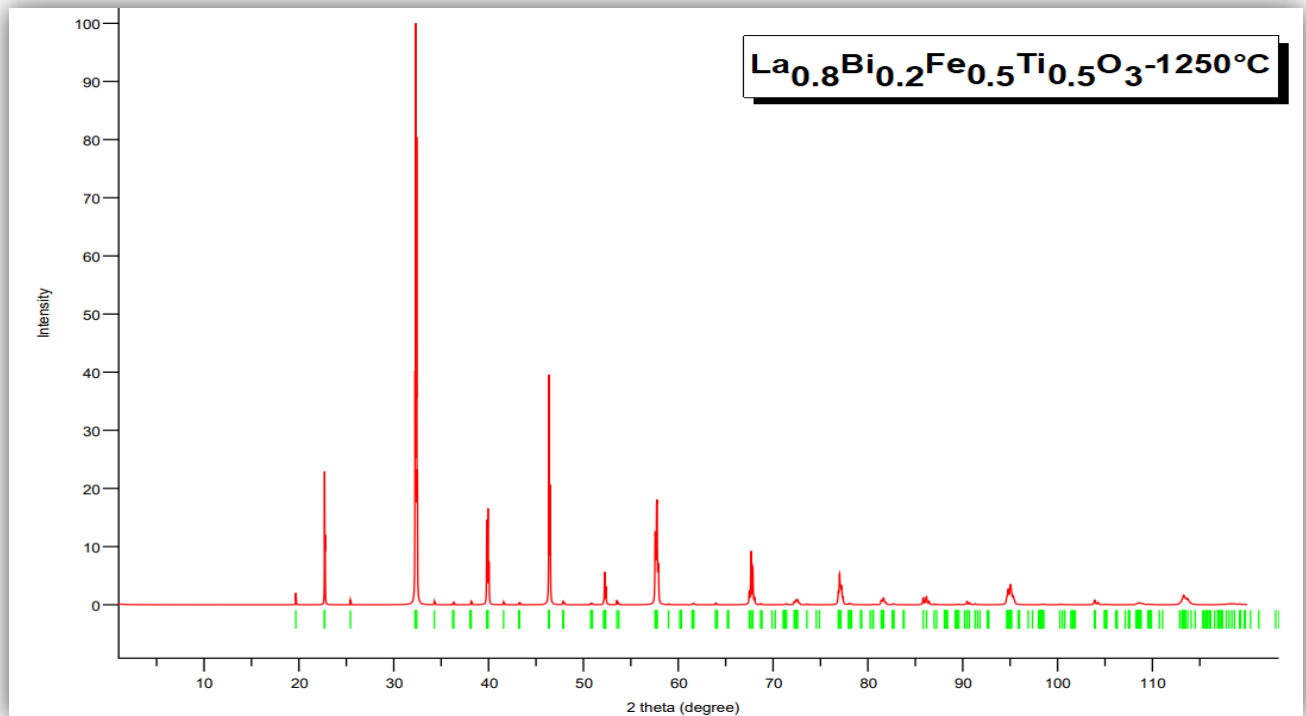
La<sub>0.8</sub>Bi<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>\_1275 °CLa<sub>0.8</sub>Bi<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>\_1275 °C

**Figure III-28 :** Etablissement de la structure en 3D du composé La<sub>0.8</sub>Bi<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> élaboré à 1250 °C et à 1275 °C.

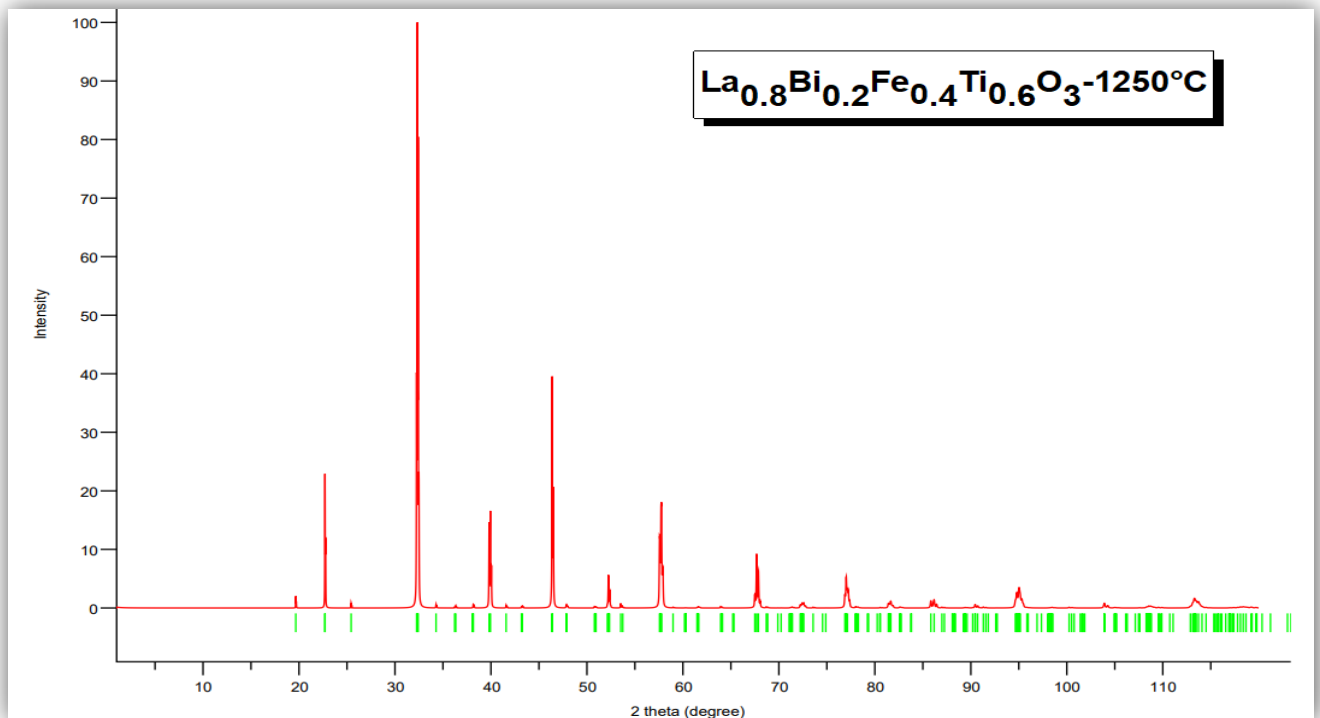
Nous remarquons, nettement, la déformation de notre structure par rapport à une structure cubique ainsi que la déformation des octaèdres FeO<sub>6</sub>. Cela explique la structure orthorhombique obtenue par les résultats de la DRX et leur affinement et explique également la déviation du facteur de tolérance de l'unité.

A son tour, la structure obtenue est exploitée pour la régénération numérique du diffractogramme correspondant. Cette régénération est effectuée par le même logiciel et nous ont fournis les diffractogrammes présentés dans les figures III-29 à III-32.

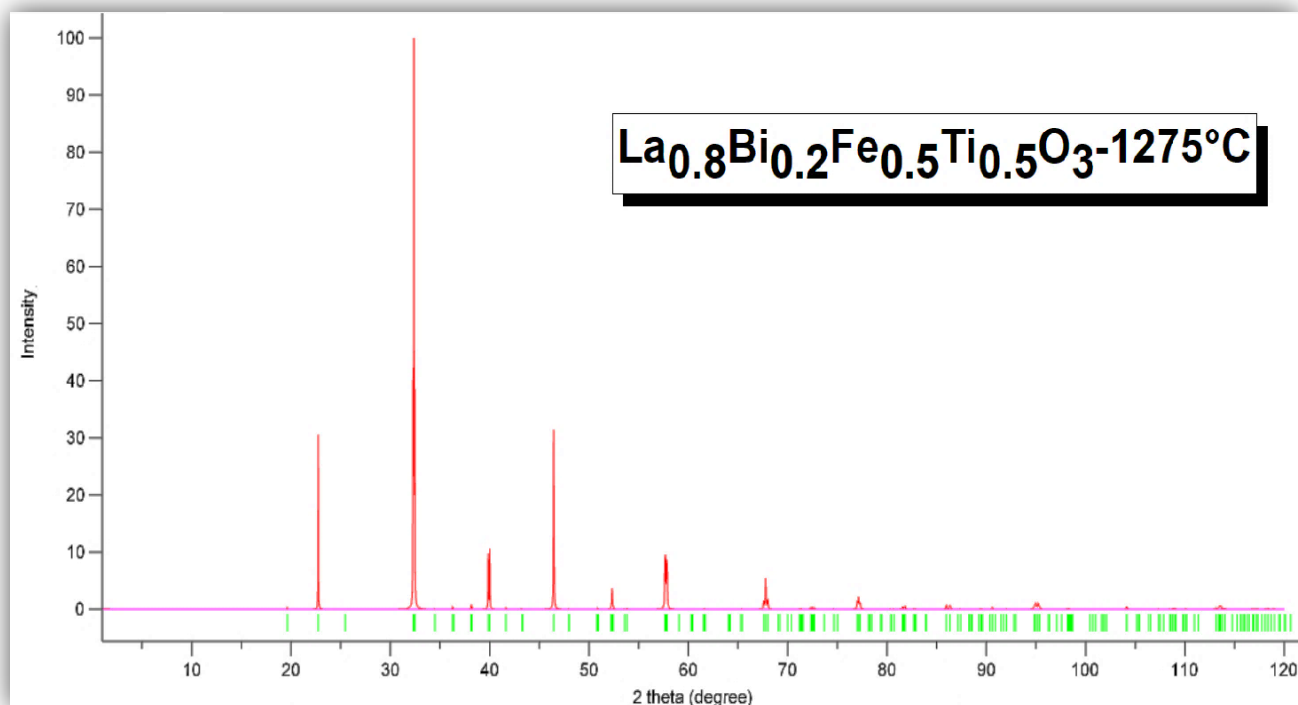
Cette régénération nous a permis d'obtenir une extension de nos diffractogrammes de  $2\theta = 20^\circ$  à  $2\theta = 120^\circ$ . Nous constatons que les diffractogrammes régénérés sont similaires à ceux obtenus par DRX. Tous les pics sont présents dans leurs positions avec une intensité relative similaire mise à part les pics correspondants à la phase impureté. Cela indique que notre affinement a réussi à bien affiner les positions des ions constituants.



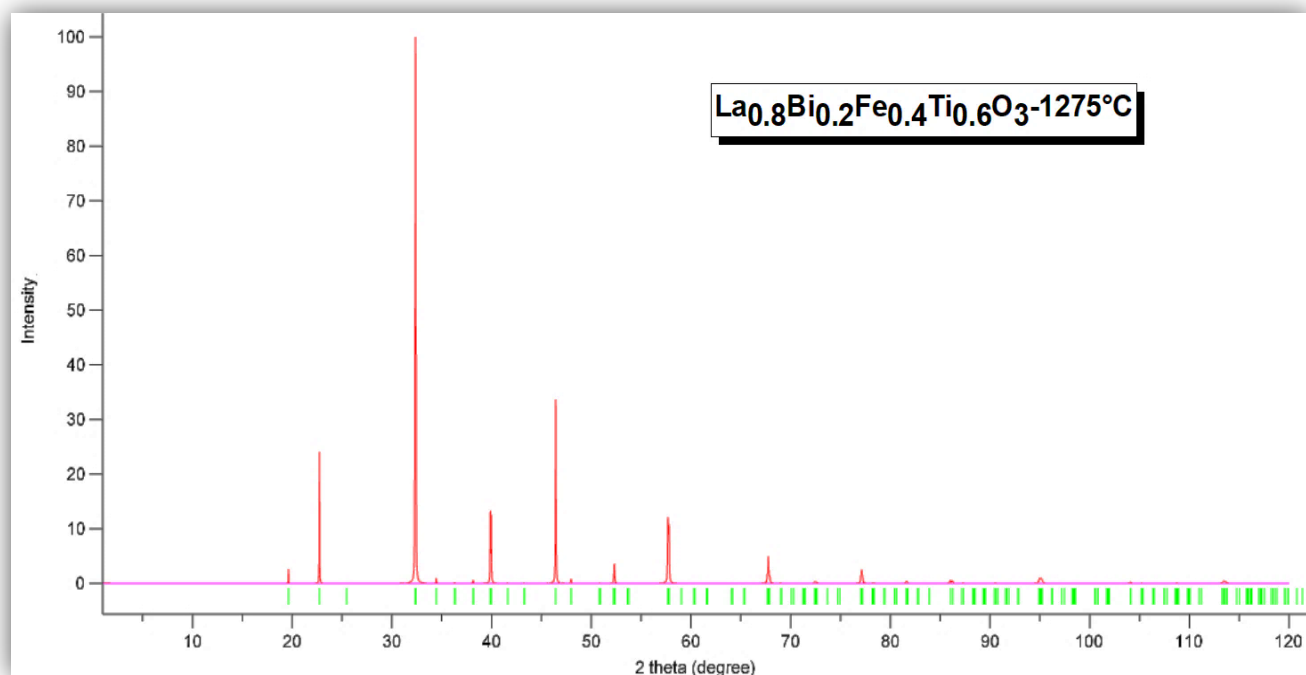
**Figure III-29 :** Diffractogramme régénéré de la structure obtenue de l'affinement du composé LBFT-00 élaboré à  $1250^\circ\text{C}$



**Figure III-30 :** Diffractogramme régénéré de la structure obtenue de l'affinement du composé LBFT-01 élaboré à  $1250^\circ\text{C}$



**Figure III- 31** : Diffractogramme régénéré de la structure obtenue de l'affinement du composé LBFT-



00 élaboré à  $1275^\circ\text{C}$

**Figure III- 32** : Diffractogramme régénéré de la structure obtenue de l'affinement du composé LBFT-01 élaboré à  $1275^\circ\text{C}$

**III.5 Analyse microstructurale par microscopie électronique à balayage (MEB)**

Dans cette section nous présentons les micrographies de la microscopie électronique à balayage réalisées à l'université d'Oum El Bouaghi à l'aide d'un microscope de marque Vega3 Tescan. Elles correspondent aux deux échantillons à  $x=0.1$  et  $x=0.2$  traité à 1250 °C. Nous nous limitons à ces deux échantillons à cause des moyens limités que nous disposons pour cette caractérisation. Les figures III-33 et III-34 montrent les micrographies correspondantes aux deux agrandissements,  $\times 1000$  et  $\times 3000$ , pour chaque échantillon.

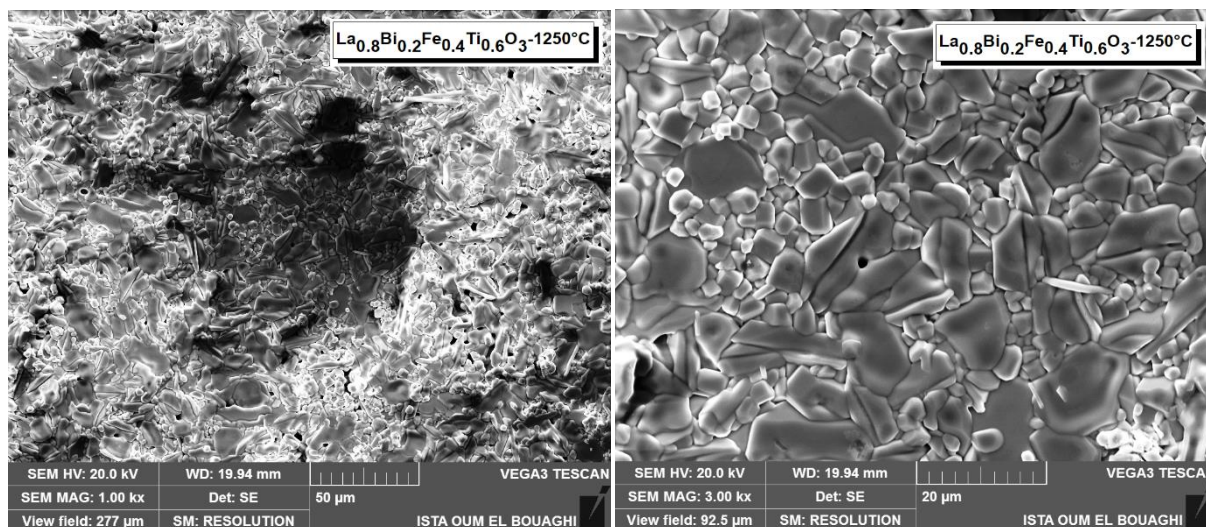
Nous présentons également les spectres de l'analyse élémentaire EDAX des mêmes échantillons, en montrant ainsi les éléments constituants de nos échantillons. Nous présentons, en plus, les cartographies de chaque élément et pour chacun des deux échantillons pour vérifier la distribution des éléments.

**III.5.1 Etude morphologique**

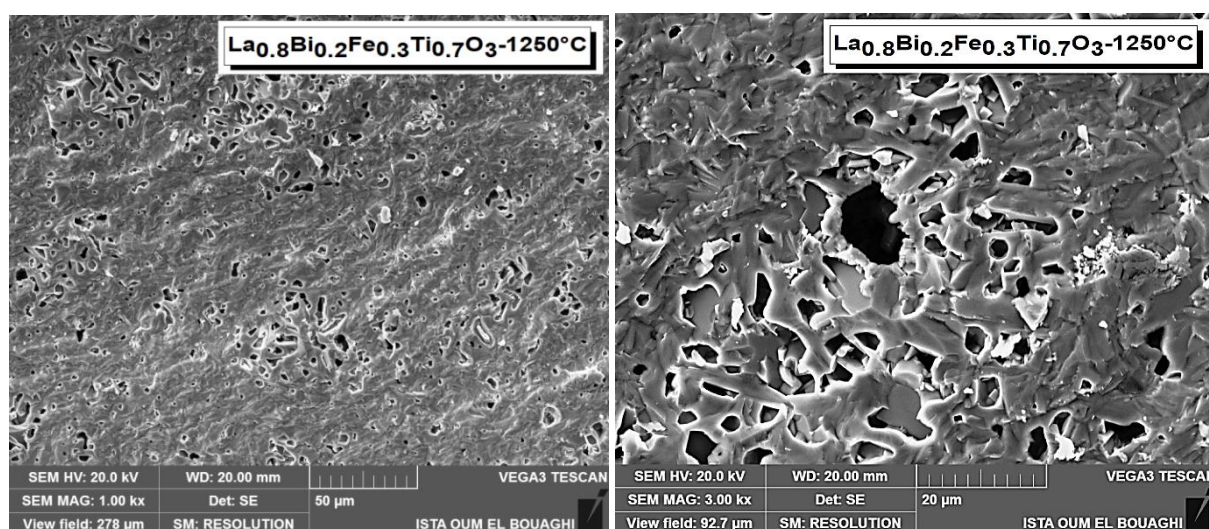
Les micrographies MEB montrent un caractère granulaire de nos échantillons. L'échantillon à  $x=0.2$  montre également le caractère poreux. Pour l'échantillon à  $x=0.1$ , l'image MEB correspondante à un agrandissement de  $\times 1000$  montre l'hétérogénéité de la distribution des grains sur un large domaine de la surface de l'échantillon. Cette hétérogénéité vérifie la taille, la forme et l'orientation des grains comme critères. L'agrandissement  $\times 3000$  permet de bien visualiser l'état microstructural. En effet, nous constatons que les grains prennent des formes presque de polygones, de différentes tailles dont leurs dimensions sont estimées entre 2  $\mu\text{m}$  et 20  $\mu\text{m}$ . Les grains à grandes tailles sont plutôt allongés. En outre, l'orientation des grains est aléatoire. Nous constatons également quelques pores distribués aléatoirement sur la surface.

L'échantillon à  $x=0.2$  montre un grand changement morphologique en comparant avec l'échantillon à  $x=0.1$ . Il montre une porosité plus prononcée, des grains plutôt allongés dans leur majorité et fortement interconnectés pour former presque une matrice à pores. Les limites des grains ne sont aussi claires pour pouvoir estimer leurs tailles. La distribution des pores est relativement homogène. Des zones à porosité plus prononcées existent mais la porosité se présente sur l'ensemble de la surface caractérisée.





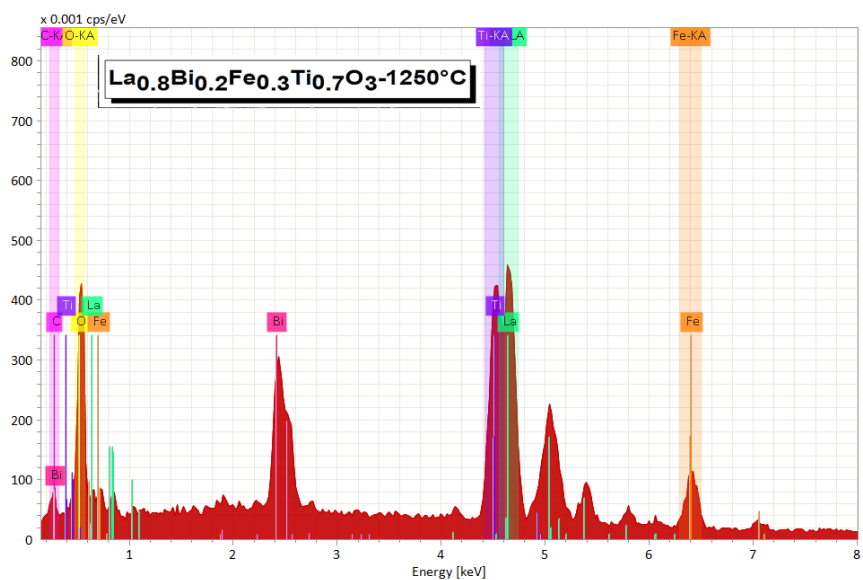
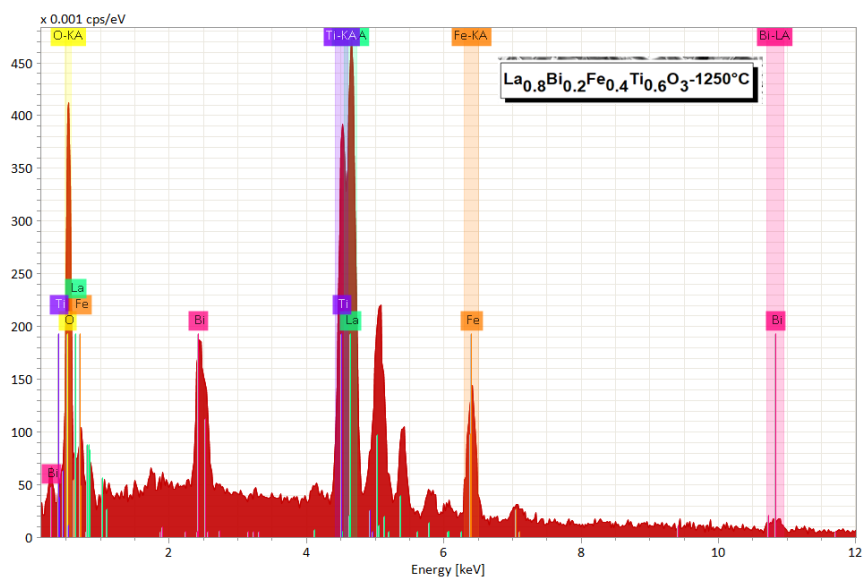
**Figure III-33 :** Micrographies MEB de l'échantillon LBFT-01 à  $x=0.1$  pour les agrandissements  $\times 1000$  et  $\times 3000$ .



**Figure III-34 :** Micrographies MEB de l'échantillon LBFT-02 à  $x=0.2$  pour les agrandissements  $\times 1000$  et  $\times 3000$ .

### III.6 Analyse élémentaire par EDAX

Les spectres EDAX sont présentés sur la figure III-35. Ils montrent l'existence de tous les éléments constituant les échantillons. Aucun élément impureté n'apparaît à l'exception du carbone. Ce dernier s'avère à plusieurs reprises dans des matériaux céramiques oxydes préparés par la méthode de réaction à l'état solide, dont l'origine n'est pas vraiment interprétée. Cependant, nous croyons qu'il est originaire de la réaction inachevée des carbonates utilisées au départ, de l'atmosphère environnant et/ou de l'opérateur, lui-même, utilisant parfois de la pâte-à-modeler.



Figures III-35 : Spectres EDAX des deux échantillons  $\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$  et  $\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_3$ .

Les cartographies, représentées sur les figures III-36 et III-37, montrent bien la répartition homogène des différents éléments constitutants. De la concentration des points représentant chaque élément, nous constatons que la densité des éléments est en accord avec la formule des composés.

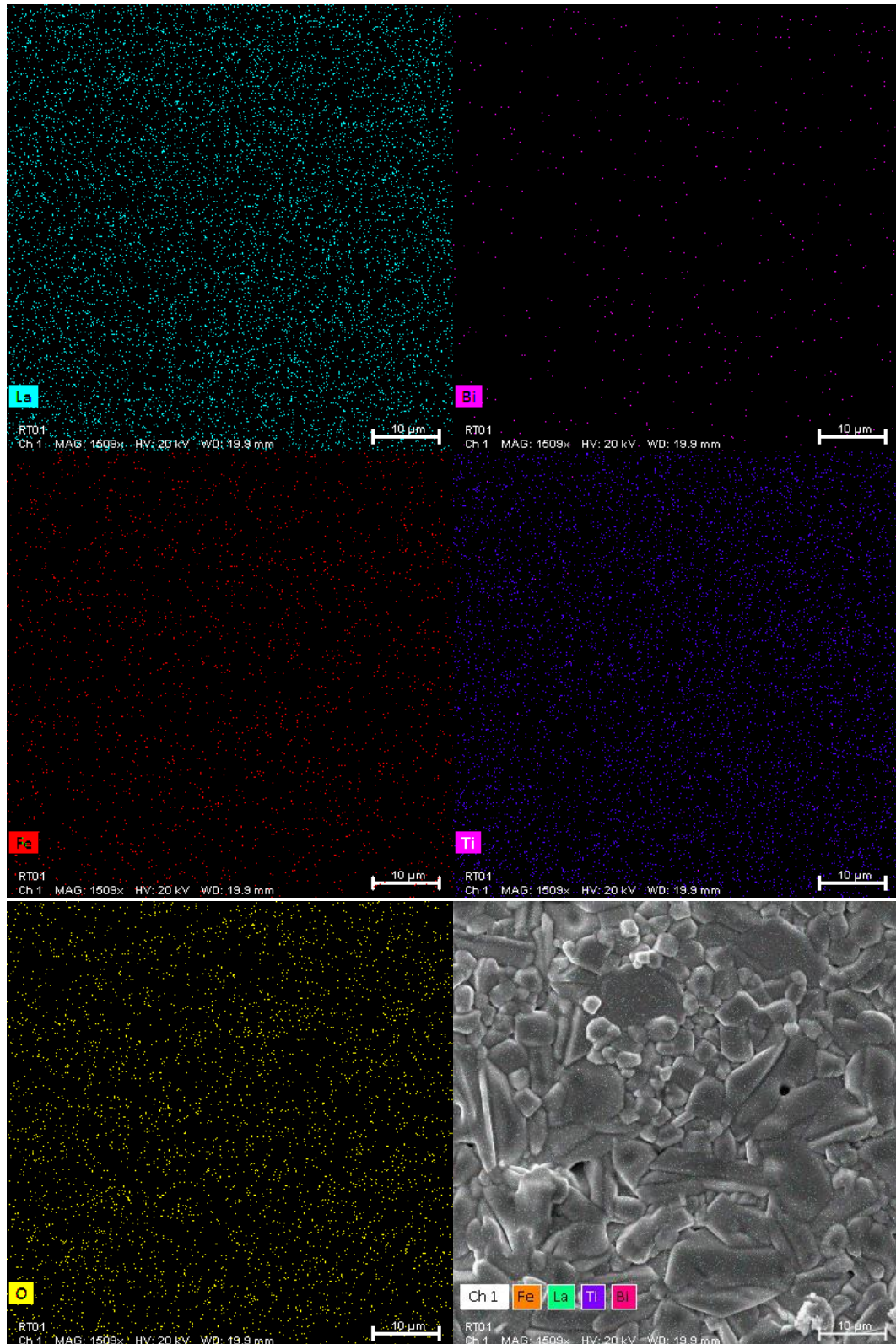


Figure III-36 : Cartographies EDAX des éléments de l'échantillons  $\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$



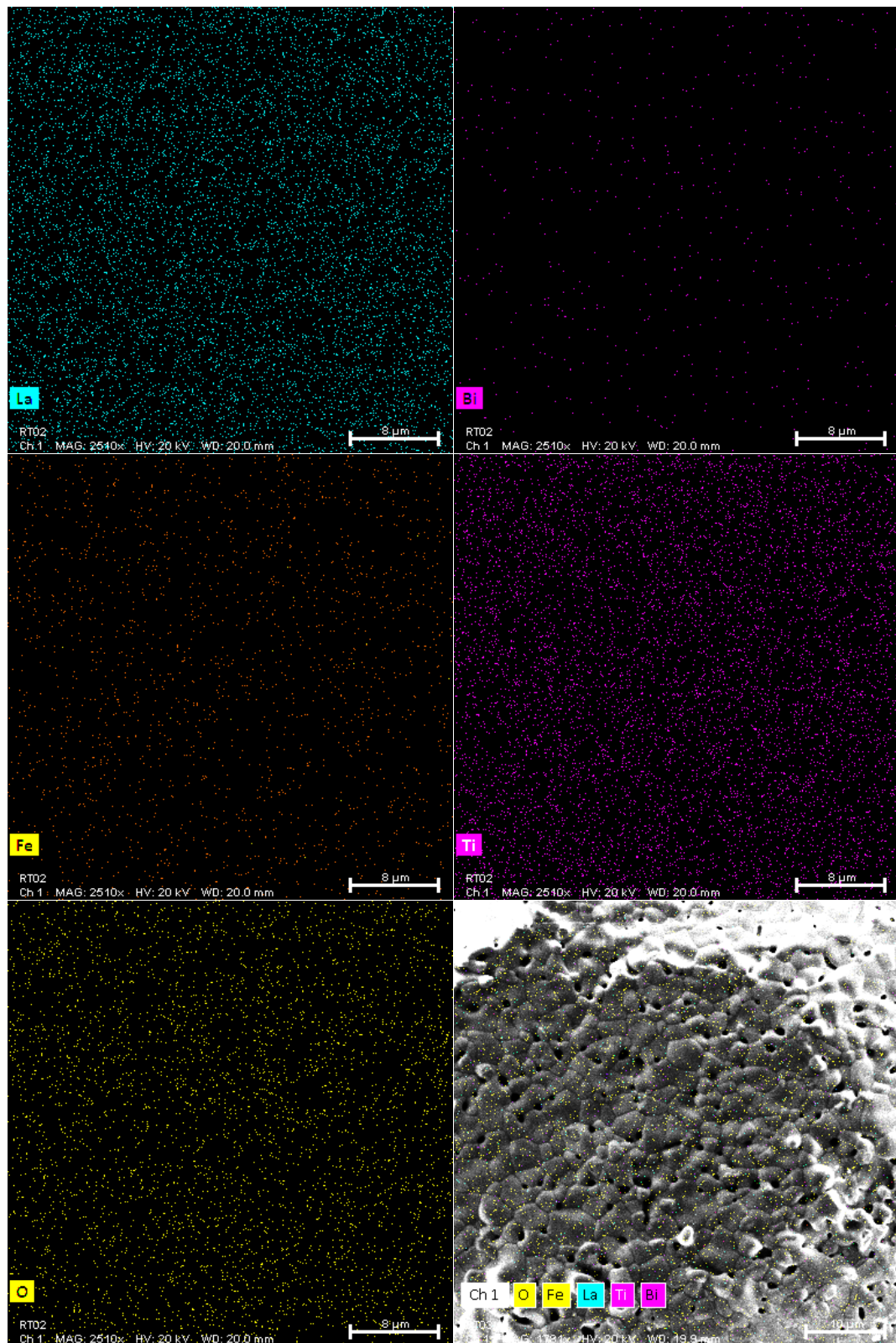


Figure III-37 : Cartographies EDAX des éléments de l'échantillons  $\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_3$

### III.7 Analyse moléculaire par FTIR

Nous avons utilisé l'analyse moléculaire par la spectroscopie FTIR comme un moyen complémentaire à l'analyse structurale. Elle nous fournit des informations sur les liaisons moléculaires présentant des vibrations caractéristiques. Les spectres infrarouges, réalisés à l'aide d'un spectromètre de type INVENIO-R (329), sur une gamme spectrale qui s'étale de  $300\text{ cm}^{-1}$  à  $5000\text{ cm}^{-1}$ , obtenus pour les échantillons  $\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  (LBFT-00),  $\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$  (LBFT-01) et  $\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_3$  (LBFT-02) à  $1275\text{ }^\circ\text{C}$ , sont illustrés sur la figure III-38. Des bandes de transmittance sont observées à ( $370\text{ cm}^{-1}$ ,  $581\text{ cm}^{-1}$ ,  $3781\text{ cm}^{-1}$ ), ( $368\text{ cm}^{-1}$ ,  $570\text{ cm}^{-1}$ ,  $3781\text{ cm}^{-1}$ ) et ( $362\text{ cm}^{-1}$ ,  $558\text{ cm}^{-1}$ ,  $3781\text{ cm}^{-1}$ ) pour LBFT-00, LBFT-01 et LBFT-02, respectivement.

D'après les résultats obtenus, nous constatons l'existence de deux types de pics dans les régions de basses fréquences (inférieures à  $1500\text{ cm}^{-1}$ ) :

- ✓ Les pics à  $370\text{ cm}^{-1}$ ,  $368\text{ cm}^{-1}$  et  $362\text{ cm}^{-1}$  peuvent être attribués au mode de déformation O-Fe/Ti -O [15,16]
- ✓ Alors que les pics à  $581\text{ cm}^{-1}$ ,  $570\text{ cm}^{-1}$  et  $558\text{ cm}^{-1}$  sont associés à des vibrations d'élongation de type métal/oxygène (Fe/Ti-O) en accord avec la littérature [15-21]. La présence des liaisons Fe-O renforce l'existence des octaèdres (Fe, Ti) $\text{O}_6$ , confirmant ainsi la présence de la structure pérovskite dans nos échantillons.

A hautes fréquences, les trois échantillons LBFT-00, LBFT-01 et LBFT-02 possèdent la même bande de transmittance située à  $3781\text{ cm}^{-1}$ , qui peut être attribuée à la liaison O-H [22], cela peut être dû au taux de La constant dans les trois échantillons. Contrairement cette bande, nous remarquons que les positions des bandes précédentes changent en variant le taux de Ti.

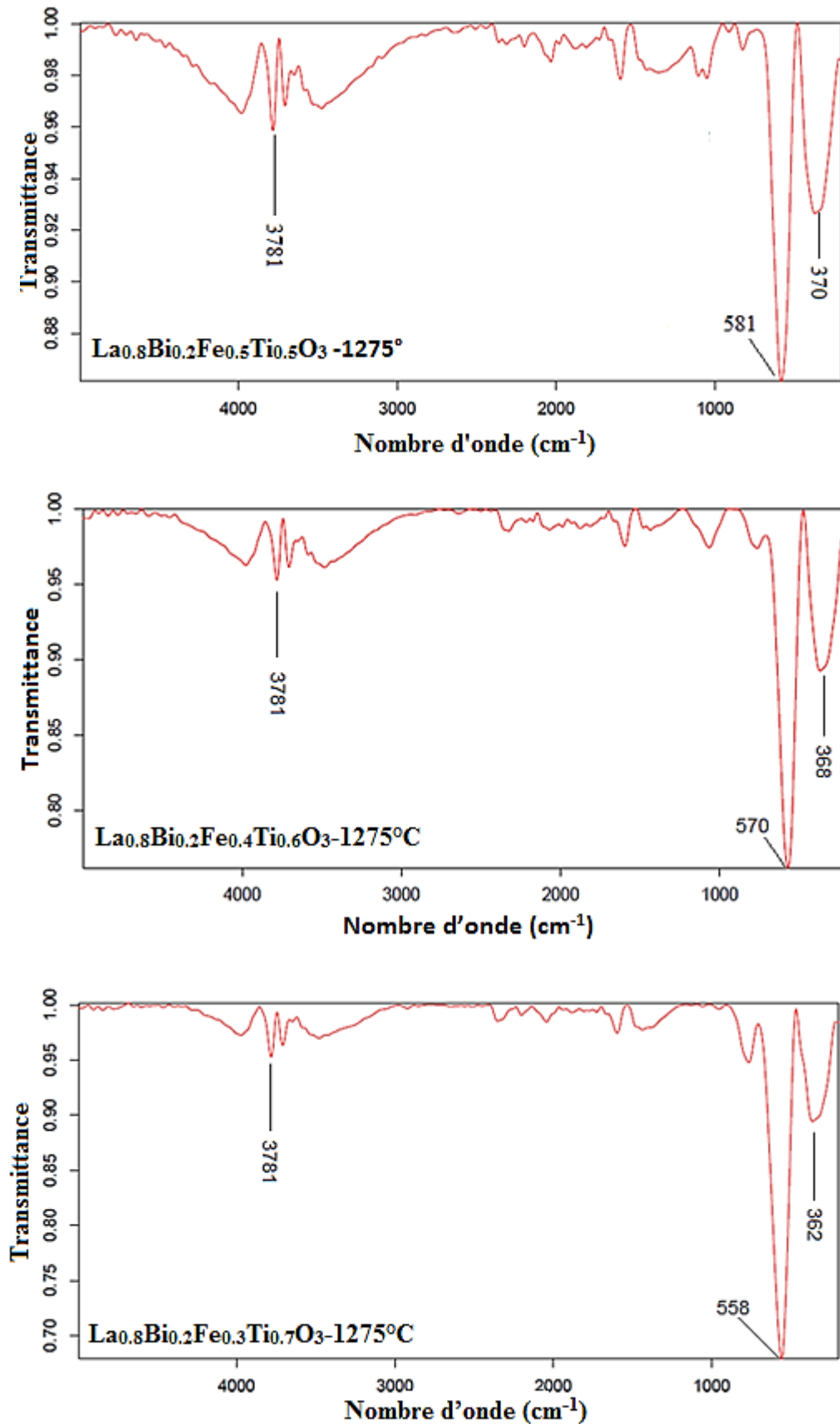


Figure III-38 : Spectres d'analyse FTIR des échantillons LBFT-00, LBFT-01 et LBFT-02.

## REFERANCES

- [1]- RAMESHKUMAR, Raji, RAMACHANDRAN, Tholkappian, NATARAJAN, Karthikeyan, et al. Fraction of rare-earth (Sm/Nd)-lanthanum ferrite-based perovskite ferroelectric and magnetic nanopowders. *Journal of Electronic Materials*, 2019, vol. 48, no 3, p. 1694-1703.
- [2]- MAKOED, I. I., LIEDIENOV, N. A., PASHCHENKO, A. V., et al. Influence of rare-earth doping on the structural and dielectric properties of orthoferrite  $\text{La}_{0.5}\text{R}_{0.5}\text{FeO}_3$  ceramics synthesized under high pressure. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, vol. 842, p. 155859.
- [3]- WILLIAMS, Tim, SCHMALLE, Helmut, RELLER, Armin, et al. On the crystal structures of  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  and  $\text{La}_5\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ : High-resolution electron microscopy. *Journal of Solid State Chemistry*, 1991, vol. 93, no 2, p. 534-548.
- [4]- STRIKER, T., RUUD, J. A., GAO, Y., et al. A-site deficiency, phase purity and crystal structure in lanthanum strontium ferrite powders. *Solid State Ionics*, 2007, vol. 178, no 21-22, p. 1326-1336.
- [5]- <http://jana.fzu.cz/>
- [6]- Petricek, V., Dusek, M. & Palatinus, L. Crystallographic Computing System JANA2006: General features. *Z. Kristallogr.* 2014. 229(5), 345-352.
- [7]- <http://www.ill.eu/sites/fullprof/>
- [8]- ZHAO, Chao, CHEN, Jiahui, DING, Qingfeng, et al. The multi-ferroelectricity in neodymium ferrite with perovskite structure. *Journal of Materials Science*, 2021, vol. 56, no 17, p. 10488-10493.
- [9]- Ariful Haque, Sudipa Bhattacharya, Radhamadhab Das, Akbar Hossain, Arup Gayen, Asish K.Kundu, M.Vasundhara, Md. Motin Seikh, Effects of Bi doping on structural and magnetic properties of cobalt ferrite perovskite oxide  $\text{LaCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ , *Ceramics International*. Vol. 48, Issue 11, 2022, Pages 16348-16356
- [10]- Olga Pekinchak, Leonid Vasylechko, Iryna Lutsyuk, Yaroslav Vakhula, Yuri Prots and Wilder Carrillo-Cabrera. Sol-Gel-Prepared Nanoparticles of Mixed Praseodymium Cobaltites-Ferrites. Pekinchak et al. *Nanoscale Research Letters*, 2016.
- [11]- S. Acharya, P.K. Chakrabarti, Some interesting observations on the magnetic and electric properties of  $\text{Al}^{3+}$  doped lanthanum orthoferrite ( $\text{La}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{FeO}_3$ ), *Solid State Communications*, 150, 2010, 1234–1237.

- [12]- JA Dias, MAS Andrade Jr, HLS Santos, et al. Lanthanum-Based Perovskites for Catalytic Oxygen Evolution Reaction. *ChemElectroChem*, 2020, vol. 7, no 15, p. 3173-3192.
- [13]- R. D. SHANNON Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides, *Acta Cryst*, A32, 1976, 751.
- [14]- WEI, Jie, WU, Chunfang, LIU, Yalong, et al. Structural distortion, spin-phonon coupling, interband electronic transition, and enhanced magnetization in rare-earth-substituted bismuth ferrite. *Inorganic Chemistry*, 2017, vol. 56, no 15, p. 8964-8974.
- [15]- GOSAVI, Priti V. et BINIWALE, Rajesh B. Pure phase LaFeO<sub>3</sub> perovskite with improved surface area synthesized using different routes and its characterization. *Materials Chemistry and Physics*, 2010, vol. 119, No 1-2, p. 324-329.
- [16]- Peisong Tang\*, Yi Tong, Haifeng Chen, Feng Cao, Guoxiang Pan Microwave-assisted synthesis of nanoparticulate perovskite LaFeO<sub>3</sub> as a high active visible-light photocatalyst
- [17]- G. Sierra Gallego , N. Marín Alzate b, O. Arnache. A novel LaFeO<sub>3-x</sub>N<sub>x</sub> oxynitride. Synthesis and characterization, *Journal of Alloys and Compounds* 549 (2013) 163–169
- [18]- RAI Atma et THAKUR Awalendra K. Tunability of dielectric, optical and magnetic property by simultaneous co-substitution in LaFeO<sub>3</sub>. *Materials Science and Engineering: B*, 2017, vol. 224, p. 139-149.
- [19]- Guesmia K. et Saadi A. Mémoire de master « Elaboration et Caractérisation Des Oxydes de Type Pérovskite XFeO<sub>3</sub> Dopés ». Université Mohamed Khider de Biskra, 2021
- [20]- E. HAYE. Thèse de doctorat « Substitutions anioniques et cationiques de films minces d'orthoferrite de lanthane LaFeO<sub>3</sub> élaborés par pulvérisation cathodique magnétron ». Université de LORRAINE, 2016.
- [21]- J. Farha, Raza Shahid1 · M. Shahid Khan · Raghvendra Pandey. Unraveling optimized parameters for phase pure rhombohedral perovskite bismuth ferrite without leaching, 2020.
- [22]- MOHANTY, Bhagyashree, PARIDA, B. N., et PARIDA, R. K. Multiferroic and optical spectroscopic behavior of BST in BFO environment. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, vol. 30, no 10, p. 9211-9218.



# **CONCLUSION GÉNÉRALE**

## Conclusion générale

### CONCLUSION GENERALE

Nous avons préparé deux séries de ferrites pérovskites ayant la formule  $\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Ti}_{0.5+x}\text{O}_3$  avec  $x=0, 0.1$  et  $0.2$ , préparées à  $1250\text{ °C}$  et à  $1275\text{ °C}$  comme dernier traitement de frittage et partagent tous autres étapes de préparation. La méthode utilisée est celle de réaction à l'état solide et nous avons étudié expérimentalement les échantillons obtenus. Cette étude consiste en la caractérisation structurale, microstructurale, élémentaire et moléculaire.

L'analyse structurale a été effectuée par la méthode de diffraction des rayons X (DRX) complétée par une analyse numérique par affinement des diffractogrammes, en utilisant la méthode de Le Bail et la méthode de Rietveld. L'affinement par la méthode de Le Bail a été réalisé par le logiciel Jana2006 alors que celui par la méthode de Rietveld a été réalisé par FullProf.

L'analyse primaire a montré une bonne cristallisation de nos échantillons. Ceci est reflété par la présence d'un faible bruit de fond et des pics étroits avec de faibles largeurs à mi-hauteur dans leurs diffractogrammes. Ceux-ci montrent également l'absence de bosse qui peut représenter une phase amorphe. L'analyse des positions des pics, ainsi que de leurs intensités, a montré que nos échantillons sont cristallisés, principalement, dans une structure pérovskite avec l'apparition d'une phase impureté de faible quantité et de structure monoclinique.

Les affinements par la méthode de Le Bail (Jana2006) sont réalisés sur les diffractogrammes des deux échantillons à  $x=0$  et à  $x=0.1$ , dans les deux cas ; avant et après traitements numériques qui consiste en une application d'un lissage « smooth » et du filtre de Fourier. Ceci a été également effectué pour les échantillons traités à  $1250\text{°C}$  et pour ceux traités à  $1275\text{°C}$ , en considérant, en premier lieu, une seule phase pérovskite et en considérant, par la suite, l'ajout d'une phase impureté. Les résultats de l'affinement ont montrés que nos deux échantillons, LBFT-00 et LBFT-01, sont cristallisés dans une structure pérovskite orthorhombique de groupe d'espace Pbnm. Une phase impureté monoclinique de groupe d'espace P2/c correspond au composé  $\text{La}_5\text{Ti}_5\text{O}_3$  (fiche N° 00-048-0480) a été détectée. Les valeurs de  $R_p$ ,  $R_{wp}$  et GOF ont montré la bonne qualité de nos affinements. Les valeurs des paramètres de maille et de son volume ont été obtenues et discutées.

Nous avons effectué l'affinement par la méthode de Rietveld pour approfondir et compléter notre étude structurale, en affinant sur les valeurs des positions des atomes. Nous

## Conclusion générale

avons appliqué cette méthode aux diffractogrammes de nos deux échantillons LBFT-00 et LBFT-01 traités à 1250 °C et 1275 °C, après traitement numérique (smooth et filtre de Fourier) et avec une seule phase.

Les deux méthodes, de Le Bail et de Rietveld ont confirmé une structure orthorhombique de nos échantillons avec un groupe d'espace Pbnm. Les paramètres de maille, son volume et les positions des atomes obtenus de l'affinement sont très proches de ceux trouvés dans travaux de recherches précédents. Nous notons également qu'un léger changement a été constaté entre les valeurs des paramètres obtenus par les deux méthodes. Cela revient aux considérations cristallographiques et mêmes chimiques (densité de charges par exemples) ajoutées par la méthode de Rietveld. Nous notons également, que l'affinement s'est amélioré par le traitement numérique et aussi par l'ajout de la deuxième phase.

Nous avons exploité les résultats de l'affinement Rietveld pour obtenir un nombre de paramètres et facteurs importants à la compréhension des phénomènes physiques macroscopiques tels : la taille des cristallites, les contraintes internes, les angles entre les liaisons, les distances interatomiques, le facteur de tolérance, la densité des dislocations et la distorsion de Jahn-Teller. Les valeurs obtenues sont d'une grande importance et sont en parfait accord avec les résultats obtenus dans des travaux de recherche précédents.

A partir des positions des atomes obtenues de l'affinement, nous avons pu construire la structure cristalline en 3D à l'aide du logiciel VESTA. A son tour, les positions atomiques, traduites en tracé en 3D de la structure, ont permis de régénérer les diffractogrammes des échantillons LBFT-00 et LBFT-01 traité à 1250 °C et 1275 °C en considérant la longueur d'onde des rayons X correspondantes au cuivre. Ces diffractogrammes ont montré une grande similitude avec ceux de l'expérimental, ce qui indique que notre affinement a donné des résultats très proches de la réalité.

Une étude microstructurale à l'aide du microscope électronique à balayage, avec des deux agrandissements x1000 et x3000, a été réalisée pour les échantillons à  $x=0.1$  et  $x=0.2$  traité à 1250 °C. L'échantillon à  $x=0.1$  montre un aspect granulaire, dont la taille des grains varie entre 2  $\mu\text{m}$  et 20  $\mu\text{m}$ . Les petits grains sont plutôt de forme presque polygone, tandis que les gros grains sont de forme allongée. Nous remarquons également une faible porosité. Cependant, l'échantillon à  $x=0.2$  a subi un grand changement morphologique et de porosité. Les grains ne sont plus aussi clairs que dans l'échantillon à  $x=0.1$  et la matrice deviendra plus poreuse. Dans certaines zones la porosité est plus accentuée que d'autres.

## Conclusion générale

Une analyse élémentaire par EDAX a été réalisée pour les échantillons à  $x=0.1$  et  $x=0.2$ . Cette analyse confirme la présence de tous les éléments constitutifs de nos échantillons. Aucun élément impurité n'a été détecté à l'exception du carbone, qui est souvent rencontré dans les échantillons préparés par la méthode de réaction à l'état solide. Une étude cartographique a été aussi réalisée et les cartographes obtenues ont montré une distribution homogène des différents éléments constitutifs.

Une dernière analyse, étant la spectroscopie moléculaire IRTF (ang. FTIR), est utilisée comme un moyen pour acquérir des informations sur les liaisons moléculaires présentant des vibrations caractéristiques, dans les échantillons LBFT-00, LBFT-01, LBFT-02 traité à 1275 °C. Les pics situés à  $370\text{ cm}^{-1}$ ,  $368\text{ cm}^{-1}$  et  $362\text{ cm}^{-1}$  peuvent être attribués au mode de déformation O-Fe/Ti –O, alors que les bandes  $581\text{ cm}^{-1}$ ,  $570\text{ cm}^{-1}$  et  $558\text{ cm}^{-1}$  sont associés à des vibrations d'élongation de type métal/oxygène (Fe/Ti-O). La présence des liaisons Fe-O traduit l'existence des octaèdres  $\text{FeO}_6$ , ce qui renforce les résultats de la DRX indiquant la cristallisation de nos échantillons en structure pérovskite.

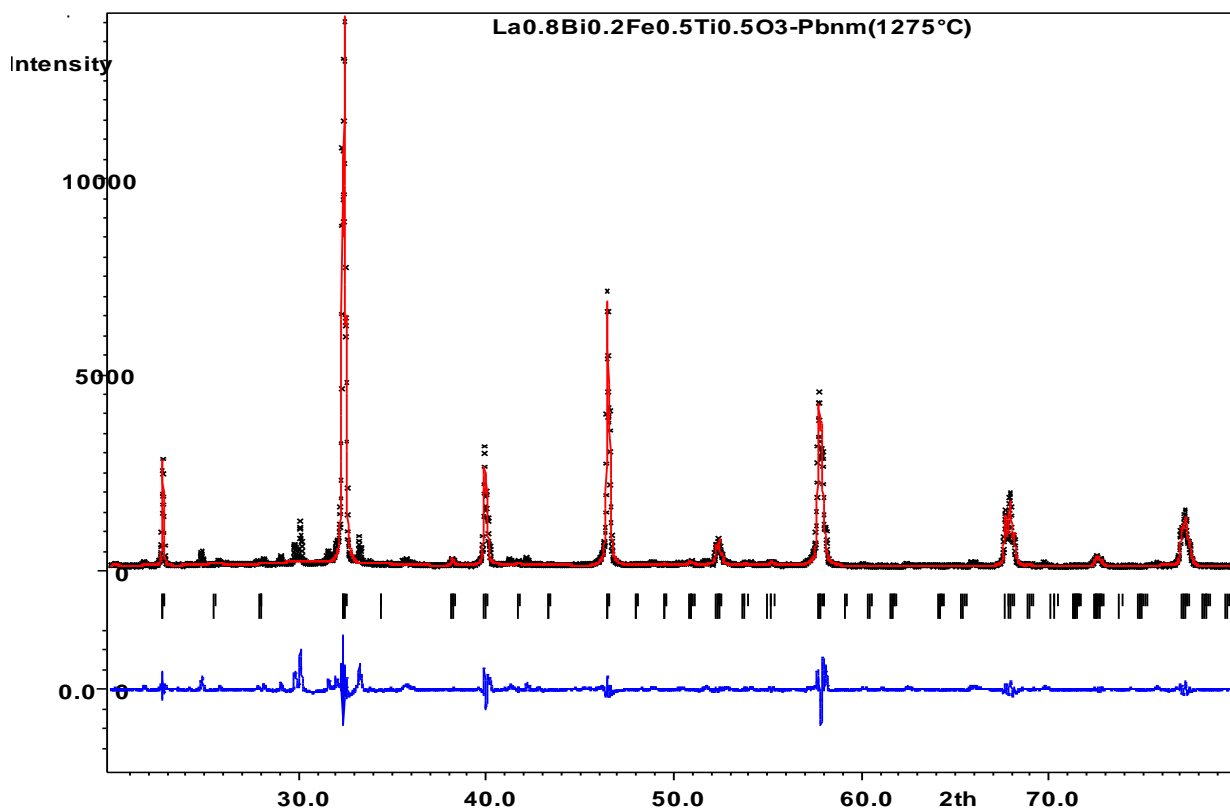
Ce travail ouvre la porte sur certaines perspectives, dont on cite :

- Une étude approfondie peut, toutefois, être réalisée telle la spectroscopie XPS afin de déterminer l'oxydation du Fe qui pourra nous fournir plus d'information sur nos échantillons.
- Tester les échantillons en vue d'applications électriques, magnétiques et environnementales.
- Etudier l'effet inverse du dopage en Ti, autrement dit ; diminuer le taux de dopage en Ti, sur les propriétés des matériaux de type  $\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ .
- Changer le dopant Ti par un autre élément.

# ANNEXE

# ANNEXE

Résultats de l'affinement des diagrammes des échantillons LBFT-00-1275°C, LBFT-01-1275 sans traitement thermique, LBFT-00-1250 °C, LBFT-01-1250 °C, LBFT-00-1275 °C et LBFT-01-1275 °C avec traitement thermique .



**Figure 1:** Diffractogramme du composé LBFT-00 frité à  $1275^\circ\text{C}$  affiné sous le groupe d'espace  $\text{Pbnm}$  par la méthode de Le Bail en utilisant Jana2006, sans traitement numérique.

# ANNEXE

Refinement program

page= 1

## Structure : Pbnm

Radiation type: X-ray tube

Wave length - average: 1.54187, KAlpha1: 1.54059, KAlpha2=1.54443, I(KAlpha2)/  
I(KAlpha1): 0.497

\* Structure data

Cell parameters : 5.5170 7.8215 5.5387 90 90 90 Volume : 239.0

Reciprocal parameters : 0.181257 0.127853 0.180549 90 90 90 Volume : 0.004184

**Centrosymmetric space group: Pbnm Number : 62**

**Equations induced by symmetry alpha=90, beta=90, gamma=90**

Profile R factors : [3750/48+1], Damping factor: 1.0000

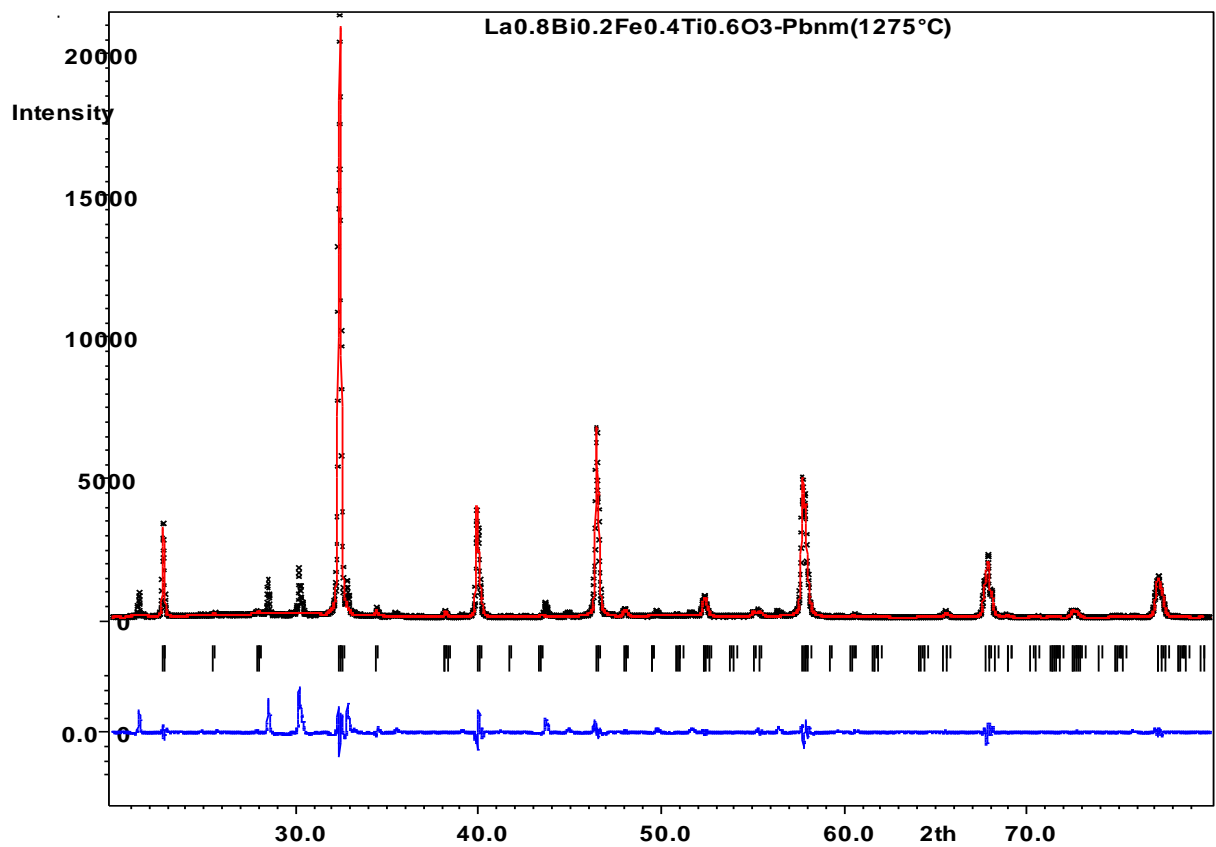
**GOF = 1.60 Rp = 5.68 wRp = 9.21**

Last wRp: 10.14 9.67 9.74 9.97 9.37 9.19 9.06 9.11

Maximum change/s.u. : 9.2231 for GU

	a	b	c	alpha	beta	gamma	Volume	Density
5	5.514007	7.814054	5.534331*	90.00000	90.00000	90.00000	238.4563	0.000000 -2.10
6	5.514122*	7.813889	5.533967	90.00000	90.00000	90.00000	238.4406	0.000000 2.80
7	5.514668	7.813815*	5.534492	90.00000	90.00000	90.00000	238.4845	0.000000 -1.97
8	5.514485	7.813099	5.534249*	90.00000	90.00000	90.00000	238.4444	0.000000 1.25
9	5.514678	7.813270*	5.534507	90.00000	90.00000	90.00000	238.4690	0.000000 -1.67
10	5.514632	7.812625	5.534437	90.00000	90.00000	90.00000	238.4443	0.000000
su	0.000230	0.000387	0.000232	0.00000	0.00000	0.00000	0.0243	0.000000

# ANNEXE



**Figure 2 :** Diffractogramme du composé LBFT-01 frité à  $1275^\circ\text{C}$  affiné sous le groupe d'espace  $\text{Pbnm}$  par la méthode de Le Bail en utilisant Jana2006, sans traitement numérique.



# ANNEXE

Refinement program

page= 1

## Structure : Pbnm

Radiation type: X-ray tube

Wave length - average: 1.54187, KAlpha1: 1.54059, KAlpha2=1.54443, I(KAlpha2)/

I(KAlpha1): 0.497

Monochromator - parallel setting, glancing angle: 13.28

## Structure : Pbnm

Number : 62

Radiation type: X-ray tube

Wave length - average: 1.54187, KAlpha1: 1.54059, KAlpha2=1.54443, I(KAlpha2/I(KAlpha1): 0.497

Monochromator - parallel setting, glancing angle: 13.28

\* Structure data

Cell parameters : 5.5327 7.8188 5.5076 90 90 90 Volume : 238.3

Reciprocal parameters : 0.180744 0.127897 0.181568 90 90 90 Volume : 0.004197

**Equations induced by symmetry : alpha=90, beta=90, gamma=90**

Profile R factors :[3749/46+1], Damping factor: 1.0000

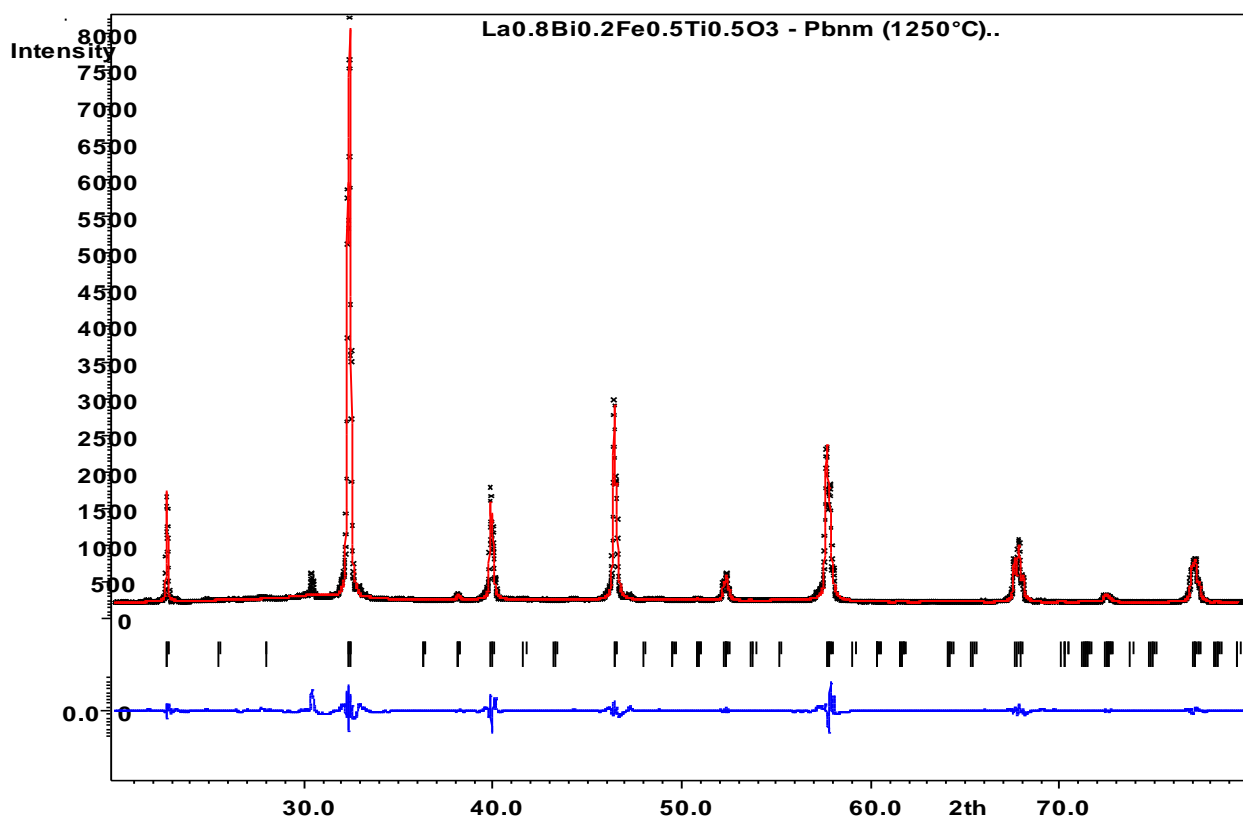
GOF = 1.58 Rp = 4.33 wRp = 8.46

Last wRp: 8.46 8.46 8.46 8.46 8.46 8.46 8.46 8.46

Maximum change/s.u. : 0.4296 for c

	a	b	c	alpha	beta	gamma	Volume	Density	
5	5.533262	7.819973	5.510483*	90.00000	90.00000	90.00000	238.4384	0.000000	0.42
6	5.533471	7.820227	5.511001*	90.00000	90.00000	90.00000	238.4775	0.000000	0.42
7	5.533680	7.820450	5.511520*	90.00000	90.00000	90.00000	238.5158	0.000000	0.43
8	5.533896	7.820687	5.512063*	90.00000	90.00000	90.00000	238.5559	0.000000	0.44
9	5.534112	7.820837	5.512615*	90.00000	90.00000	90.00000	238.5936	0.000000	0.43
10	5.534337	7.820953	5.513156	90.00000	90.00000	90.00000	238.6303	0.000000	
su	0.000640	0.001132	0.001259	0.00000	0.00000	0.00000	0.0660	0.000000	

# ANNEXE



**Figure 3 :** Diffractogramme du composé LBFT-00 frité à  $1250^\circ\text{C}$  affiné sous le groupe d'espace  $\text{Pbnm}$  par la méthode de Le bail en utilisant Jana2006, après traitement numérique.

# ANNEXE

Refinement program

page= 1

**structure : Pbnm**

Radiation type: X-ray tube

Wave length - average: 1.54187, KAlpha1: 1.54059, KAlpha2=1.54443, I(KAlpa2)

/I(KAlpa1): 0.497

Monochromator - parallel setting, glancing angle: 13.28

\* Structure data

Cell parameters : 5.5178 7.8136 5.5359 90 90 90 Volume : 238.7

Reciprocal parameters : 0.181230 0.127982 0.180639 90 90 90 Volume : 0.004190

**Centrosymmetric space group: Pbnm Number : 62**

Equations induced by symmetry : alpha=90, beta=90, gamma=90

Profile R factors :[3862/48+1], Damping factor: 1.0000

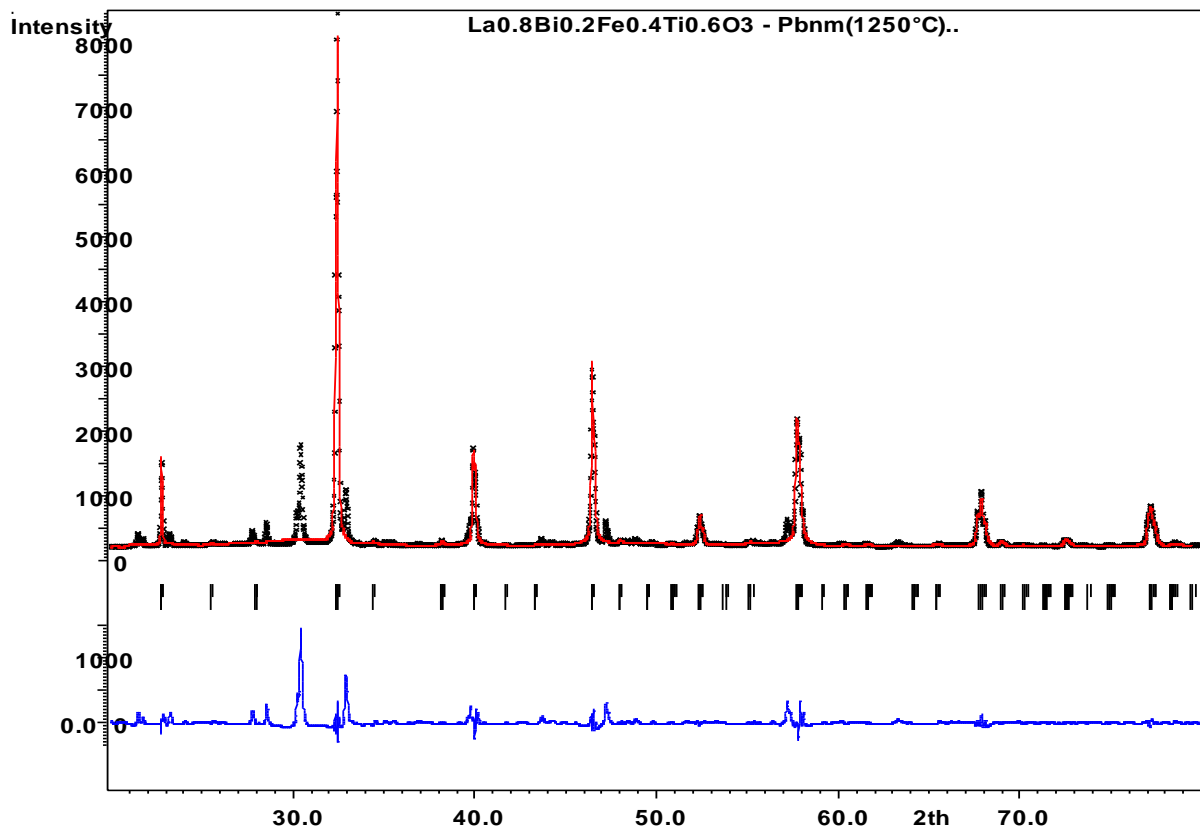
**GOF = 2.29 Rp = 9.19 wRp = 12.66**

Last wRp: 13.97 12.95 12.66 12.44 12.46 12.70 12.56 12.53

Maximum change/s.u. : 6.1856 for GP

	a	b	c	alpha	beta	gamma	Volume	Density	
5	5.518092	7.813033*	5.535655	90.00000	90.00000	90.00000	238.6589	0.000000	-1.65
6	5.517988	7.812421*	5.535493	90.00000	90.00000	90.00000	238.6287	0.000000	-1.78
7	5.517736*	7.811726	5.535363	90.00000	90.00000	90.00000	238.5910	0.000000	-3.52
8	5.517153*	7.810789	5.535073	90.00000	90.00000	90.00000	238.5247	0.000000	1.74
9	5.517457*	7.810326	5.535251	90.00000	90.00000	90.00000	238.5313	0.000000	1.98
10	5.517787	7.810496	5.535338	90.00000	90.00000	90.00000	238.5546	0.000000	
su	0.000167	0.000451	0.000172	0.00000	0.00000	0.00000	0.0228	0.000000	

# ANNEXE



**Figure III-18** : Diffractogramme du composé LBFT-01 frité à  $1250^\circ\text{C}$  affiné sous le groupe d'espace  $\text{Pbnm}$ , par la méthode de Le Bail en utilisant Jana2006, après traitement numérique

# ANNEXE

Refinement program

page= 1

**Structure : Pbnm**

Radiation type: X-ray tube

Wave length - average: 1.54187, KAlpha1: 1.54059, KAlpha2=1.54443, I(KAlpha2)/I(KAlpha1): 0.497

Monochromator - parallel setting, glancing angle: 13.28

\* Structure data

Cell parameters : 5.5307 7.7952 5.5114 90.000 90.000 90.000 Volume : 237.6

Reciprocal parameters : 0.180810 0.128284 0.181443 90.000 90.000 90.000 Volume : 0.004209

**Centrosymmetric space group: Pbnm Number : 62**

Equations induced by symmetry : alpha=90, beta=90, gamma=90

Profile R factors : [3862/47+1], Damping factor: 1.0000

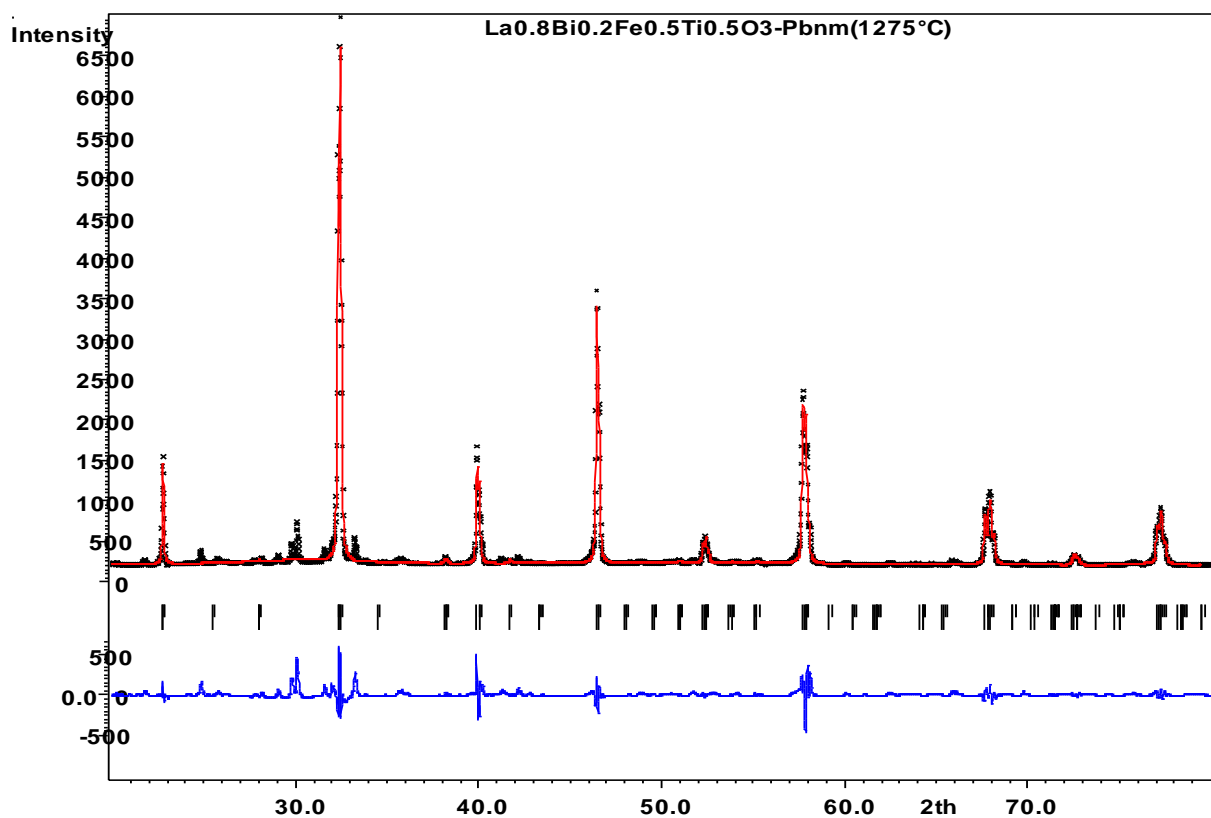
GOF = 4.74 Rp = 16.24 wRp = 26.05

Last wRp: 26.05

Maximum change/s.u. : -0.0124 for GP

	a	b	c	alpha	beta	gamma	Volume	Density
0	5.530682	7.795209	5.511361*	90.00000	90.00000	90.00000	237.6103	0.000000 -
0.01								
1	5.530683	7.795213	5.511358	90.00000	90.00000	90.00000	237.6104	0.000000
su	0.000290	0.000659	0.000454	0.00000	0.00000	0.00000	0.0299	0.000000

# ANNEXE



**Figure 4 :** Diffractogramme du composé LBFT-00 frité à  $1275^\circ\text{C}$  affiné sous le groupe d'espace  $\text{Pbnm}$ , par la méthode de Le Bail en utilisant Jana2006, après traitement numérique.

# ANNEXE

Refinement program

page= 1

**structure : Pbnm**

Radiation type: X-ray tube

Wave length - average: 1.54187, KAlpha1: 1.54059, KAlpha2=1.54443, I(KAlpa2)/I(KAlpa1): 0.497

Monochromator - parallel setting, glancing angle: 13.28

\* Structure data

Cell parameters : 5.5306 7.7968 5.5110 90 90 90 Volume : 237.6

**Reciprocal parameters** : 0.180813 0.128257 0.181454 90 90 90 Volume : 0.004208

**Centrosymmetric space group: Pbnm Number : 62**

Profile R factors :[3862/49+1], Damping factor: 1.0000

GOF = 3.01 Rp = 11.89 wRp = 17.33

Last wRp: 17.66 17.80 17.68 17.53 17.99 17.52 17.57 17.31

Maximum change/s.u. : 3.8239 for GU

	a	b	c	alpha	beta	gamma	Volume	Density	
5	5.532684	7.802898*	5.512812	90.00000	90.00000	90.00000	237.9935	0.000000	4.63
6	5.533847*	7.806180	5.514041	90.00000	90.00000	90.00000	238.1967	0.000000	-4.03
7	5.532662	7.805905	5.512874*	90.00000	90.00000	90.00000	238.0869	0.000000	5.18
8	5.534076	7.808356*	5.514525	90.00000	90.00000	90.00000	238.2939	0.000000	2.33
9	5.533849	7.809730*	5.514062	90.00000	90.00000	90.00000	238.3060	0.000000	3.18
10	5.534548	7.812045	5.514902	90.00000	90.00000	90.00000	238.4431	0.000000	
su	0.000387	0.000728	0.000390	0.00000	0.00000	0.00000	0.0521	0.000000	

# ANNEXE

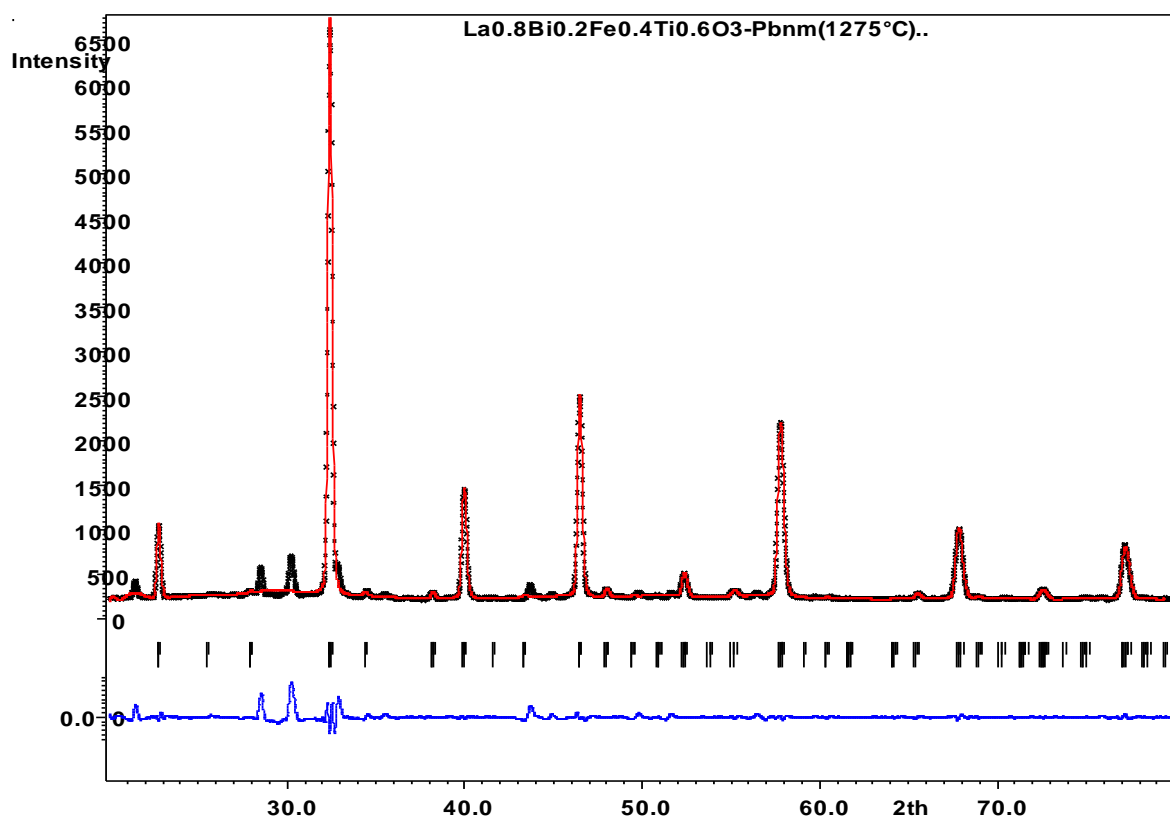


Figure 5 : Diffractogramme du composé LBFT-01 frité à  $1275^\circ\text{C}$  sous par le groupe d'espace  $\text{Pbnm}$ , par la méthode de Le Bail en utilisant Jana2006, après traitement numérique.



# ANNEXE

Refinement program

page= 1

**structure : Pbnm**

Radiation type: X-ray tube

Wave length - average: 1.54187, KAlpha1: 1.54059, KAlpha2=1.54443, I(KAlpa2)/I(KAlpa1): 0.497

Monochromator - parallel setting, glancing angle: 13.28

\* Structure data

Cell parameters : 5.5297 7.8105 5.4945 90.000 90.000 90.000 Volume : 237.3

Reciprocal parameters : 0.180841 0.128033 0.182002 90 90 90 Volume : 0.004214

**Centrosymmetric space group: Pbnm Number : 62**

Equations induced by symmetry : alpha=90, beta=90, gamma=90

Profile R factors : [3862/47+1], Damping factor: 1.0000

**GOF = 3.49 Rp = 11.14 wRp = 18.66**

Last wRp: 18.66

Maximum change/s.u. : -0.0386 for asym1

	a	b	c	alpha	beta	gamma	Volume	Density
0	5.529715	7.810502	5.494451	90.00000	90.00000	90.00000	237.3045	0.000000*
0.01								
1	5.529714	7.810503	5.494450	90.00000	90.00000	90.00000	237.3044	0.000000
su	0.000232	0.000346	0.000471	0.00000	0.00000	0.00000	0.0294	0.000000

## Abstract

In this end-of-study work in materials physics, we have developed two series each comprising three samples of ferrites perovskite with the general formula  $\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Ti}_{0.5+x}\text{O}_3$  with  $x=0$ , 0.1 and 0.2. They were prepared using the solid state reaction route. The first series was prepared at 1250 °C, while the second one underwent a further sintering process at 1275 °C. The aim is to experimentally characterize their structure, microstructure, constituent element purity, and molecular study. The structural study was carried out by X-ray diffraction. It was achieved by refinement by two methods: The Le Bail method and the Rietveld method. The diffractograms showed that our samples are well crystallized in a perovskite structure. The refinement was carried out with and without digital smoothing processing and by the Fourier filter. It was also carried out considering a single phase and with the addition of a second phase. The results, on the quality of the refinement, showed that the smoothing and the application of the Fourier filter improve the quality of the refinement. The addition of a second phase also improved the refinement. The values, resulting from the refinement, of the cell parameters and its volume showed a good agreement with the results obtained in the scientific research literature. A slight difference is observed between the results obtained by the two methods, although they confirm the same orthorhombic structure under the Pbnm space group. The refinement by the Rietveld method allowed us to reach the atoms positions and subsequently the establishment of the crystallographic structure in 3D, thus showing the different deformation of the octahedron  $(\text{Fe,Ti})\text{O}_6$ . Moreover a digital regeneration of the diffractogram was established and discussed. The microstructure was carried out by scanning electron microscopy (SEM). It showed the granular and porous nature of our samples. Their shape is polygons-like. The grain sizes were estimated and found to be of the micrometric order. Finally, the differences between the samples microstructures were also examined and discussed. The elemental study was carried out by EDAX and showed the high quality of the purity of our samples, with the exception of the appearance of some traces of carbon, which usually appeared in such materials prepared by the solid state reaction method. The molecular analysis was characterized by Fourier transform Infrared spectroscopy (FTIR). It showed the presence of the characteristic vibrations of the octahedron  $(\text{Fe,Ti})\text{O}_6$ , which confirms the results of the XRD.

**Keywords:** Ferrite, Perovskite, XRD, SEM, EDAX, FTIR.

## الملخص

في هذا العمل الخاص بالتخرج, تخصص فيزياء المواد, قمنا بتطوير سلسلتين تشتمل كل منهما على ثلاث عينات من الفريت بيروفسكيت ذات الصيغة العامة  $La_{0.8}Bi_{0.2}Fe_{0.5-x}Ti_{0.5+x}O_3$  حيث  $x = 0, 0.1, 0.2$ , تم تحضيرهما باستخدام طريق تفاعل الحالة الصلبة. الأولى عند  $1250^\circ\text{C}$ , بينما خضعت المجموعة الثانية لعملية تليد إضافية عند  $1275^\circ\text{C}$ . والهدف من ذلك هو التوصيف التجريبي لبنيتها, بنيتها المجهرية, نقاوتها ودراستها الجزيئية. أجريت الدراسة الهيكلية باستخدام حيود الأشعة السينية (DRX). تم تحقيقه عن طريق المحاكاة بطريقتين: طريقة Le Bail طريقة Rietveld. أظهرت مخططات الحيود أن العينات تبلورت بصفة جيدة تحت بنية بيروفسكيت. تم إجراء المحاكاة مع وبدون معالجة رقمية وبواسطة مرشح فورييه Fourier. كما أنها تمت بطور واحد ثم بإضافة طور ثاني. أظهرت النتائج المتعلقة بجودة المحاكاة أن التنعيم وتطبيق مرشح فورييه يحسنان جودة هذه الأخيرة. كما أن إضافة الطور الثاني أدى إلى تحسينها. أظهرت نتائج المحاكاة أن أبعاد الخلية وحجمها يتوافق جيداً مع النتائج التي تم الحصول عليها في المؤلفات العلمية. لوحظ اختلاف طفيف بين النتائج التي تم الحصول عليها من خلال الطريقتين, إلا أنهما تؤكدان نفس البنية المعينية المستقيمة, وفق مجموعة الفضاء Pbnm. سمحت لنا المحاكاة بطريقة Rietveld بالحصول على مواضع الذرات ومن ثم إنشاء البنية البلورية ثلاثية الأبعاد (3D), مما يُظهر تشوه ثماني الوجوه  $(Fe,Ti)O_6$  علاوة على هذا, تم إنشاء ومناقشة المخططات الرقمية للحيود. تم الحصول على البنية المجهرية عن طريق مسح المجهر الإلكتروني (MEB), والتي أظهرت الطبيعة الحبيبية والمسامية للعينات. من جهة و من جهة أخرى كان شكل الحبيبات يشبه المضلعات. تم تقدير أحجام الحبيبات حيث أن حجمها كان من رتبة الميكرومتر. أخيراً, تم فحص ومناقشة الفروق بين الهياكل المجهرية للعينات. مع إجراء الدراسة الأولية بواسطة EDAX والتي أظهرت النقاء العالي لعيناتنا, باستثناء ظهور بعض آثار الكربون (C), هذه الأخيرة, تظهر عادة في العينات المحضرة بطريقة تفاعل الحالة الصلبة. أظهر تحليل فورييه بواسطة الأشعة تحت الحمراء (FTIR) وجود الاهتزازات المميزة لثماني الوجوه  $(Fe,Ti)O_6$  ما يؤكد نتائج (DRX).

الكلمات المفتاحية: Ferrite, Pérovskite, DRX, SEM, EDAX, FTIR.

## Résumé

Dans ce travail de fin d'étude en Physique des Matériaux, nous avons élaboré deux séries comprenant chacune trois échantillons de ferrites pérovskites de formule générale  $\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Ti}_{0.5+x}\text{O}_3$  avec  $x=0, 0.1$  et  $0.2$ . Elles ont été préparées par la méthode de réaction à l'état solide. La première série a été préparée à  $1250\text{ }^\circ\text{C}$  tandis que la deuxième série a subi à un traitement de frittage de plus à  $1275\text{ }^\circ\text{C}$ . L'objectif est de caractériser expérimentalement la structure, la microstructure, la pureté en éléments constitutifs et l'étude moléculaire. L'étude structurale a été effectuée par la diffraction des rayons X. Elle a été complétée par un affinement par deux méthodes : La méthode de Le Bail et la méthode de Rietveld. Les diffractogrammes ont montré que nos échantillons sont bien cristallisés dans une structure pérovskite. L'affinement a été effectué avec et sans traitement numérique de lissage et par le filtre de Fourier. Il a été également effectué en considérant une seule phase et avec l'ajout d'une deuxième phase. Les résultats sur la qualité de l'affinement ont montré que le lissage et l'application du filtre de Fourier améliorent la qualité de l'affinement. L'ajout d'une deuxième phase l'a également amélioré. Les valeurs, résultantes de l'affinement, des paramètres de maille et de son volume ont montré un bon accord avec les résultats obtenus dans la littérature scientifique de recherche. Une légère différence est constatée entre les résultats obtenus par les deux méthodes, bien qu'elles confirment la même structure orthorhombique sous le groupe d'espace Pbnm. L'affinement par la méthode de Rietveld nous a permis d'atteindre les valeurs des positions des atomes et par la suite l'établissement de la structure cristallographique en 3D, montrant ainsi les différentes déformations de l'octaèdre  $(\text{Fe,Ti})\text{O}_6$ . Une régénération numérique du diffractogramme a été établie et discutée. La microstructure a été réalisée par la microscopie électronique à balayage (MEB). Elle a montré le caractère granulaire et poreux de nos échantillons. Leur forme ressemble à des polygones. Les tailles des grains ont été estimées et trouvées de l'ordre micrométrique et les différences entre les échantillons ont été également examinées et discutées. L'étude élémentaire a été réalisée par l'EDAX et a montré la haute qualité de la pureté de nos échantillons à l'exception d'une apparition de quelques traces de carbone, apparu habituellement dans de tels matériaux préparés par la méthode de réaction à l'état solide. L'analyse moléculaire a été caractérisée par la spectroscopie Infrarouge à transformées de Fourier (IRTF). Elle a montré la présence des vibrations caractéristiques de l'octaèdre  $(\text{Fe,Ti})\text{O}_6$ , confirmant ainsi les résultats de la DRX.

**Mots clés :** Ferrite, Pérovskite, DRX, MEB, EDAX, FTIR.