



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

MÉMOIRE DE MASTER

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

Présenté et soutenu par :

Berkane Wissam et Boudershem Gihad

Le: 26/06/2022

Élaboration et caractérisation d'un matériau de structure pérovskite

Jury :

Mr	Meklid Abdelhak	M.C.A	Université Mohamed khider Biskra	Président
Mme	Djoudi Lynda	M.C.B	Université Mohamed khider Biskra	Rapporteur
Mr	Omari Ilyes	M.C.B	Université Mohamed khider Biskra	Examineur

Année universitaire : **2021/2022**

Remerciement

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

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

*On tient à remercier également les membres du jury **Monsieur Meklid Abdelhak** et **Monsieur Omari Ilyes** pour avoir accepté d'évaluer et de juger ce modeste travail et de l'enrichir par leurs propositions.*

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

A tous pour tout merci

Dédicace

Avec l'aide de Dieu, j'ai pu accomplir ce travail que j'ai dédié :

À la personne qui m'a enseigné comment la patience est un chemin vers le succès. Soutien et modèles

*Mon père bien-aimé **Mohamed BERKANE** Dieu lui donne une longue vie et protégé*

*À Qui m'a tant donné et n'a pas attendu remercie..... La source de détermination et de
volonté*

J'espère que ce travail réalise un de ses souhaits

*Ma mère bien-aimée **Fatima TalBi** Dieu lui donne une bonne santé et une longue vie*

Mes frères et sœurs sont bénis par Dieu et un remerciement particulier à mon frère

***Nour Eddine**, qui m'a appuyé et aidé à achever ce mémoire.*

BERKANE WISSAM

Dédicace

*Je suis reconnaissante à tous ceux qui ont eu du mérite pendant ce parcours.
Je dédie ce travail à :*

*Je commence mon dédicace pour remercier **ALLAH**, Parce qu'il m'a guidé dans ma
carrière et ma Donne une forte volonté pour terminer mes études.*

*A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de
bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, que Dieu te préserve et
t'accorde santé, longue vie à toi mon père **Bouderhem Mokhtar**.*

*A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie et
mon bonheur, maman que j'adore **Bouderhem Meriem**.*

*A celui qui m'a soutenue tout au long de ce projet et toute ma vie **mon fiancé**.*

*Aux personnes dont le grand plaisir leur revient en premier lieu pour leurs conseils,
aides, et encouragements, À mes chères frère et sœurs.*

*A ma deuxième mère que j'aime et respecte **Bouderhem Nacira** pour leur soutien leur
amour infini.*

BOUDERHEM DJIHAD

Sommaire

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

Introduction générale1

Chapitre I : Étude bibliographique

I.1. Généralités sur les oxydes mixtes.....4

I.2. Classification structural des oxydes4

I.3. Généralités sur la structure pérovskite.....6

 I.3.1. Description générale de la structure pérovskite7

 I.3.2. Aspects stœchiométriques de la structure pérovskite8

 I.3.3. Facteurs de stabilité de la structure pérovskite9

 I.3.3.1. Facteur de tolérance de Goldschmidt9

 I.3.3.2. Ionicté des liaisons anions-cations13

I.4. Types de Pérovskite.....14

 I.4.1. Pérovskite tétragonale14

 I.4.2. Pérovskite Rhomboédrique14

 I.4.3. Pérovskite Orthorhombique15

 I.4.4. Pérovskite monoclinique et triclinique15

 I.4.5. Polymorphisme15

I.5. Propriétés des oxydes pérovskites et leurs applications16

 I.5.1. Propriétés électriques16

 I.5.2. Propriétés catalytiques17

 I.5.3. Propriétés photocatalytique.....17

Référence bibliographique.....18

Chapitre II :

Méthodes de synthèse et techniques de caractérisation

II.1. Les méthodes de synthèse	21
II.1.1. La méthode sol-gel	21
II.1.1.1. Généralités	21
II.1.1.2. Définition.....	21
II.1.1.3. Terminologie	22
II.1.1.4. Le principe de la méthode sol-gel	23
II.1.1.5. Technique sol-gel	24
II.1.1.6. Les avantages et les inconvénients de la sol-gel.....	25
II.1.1.6.1. Les avantages.....	25
II.1.1.6.2. Les inconvénients	26
II.2. Les méthodes de caractérisation.....	27
II.2.1. Spectroscopie d'absorption UV-Visible	27
II.2.1.1 principe.....	27
II.2.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	29
II.2.2.1 Appareillage et principe	30
II.3.3. Diffraction des rayons X (DRX)	30
II.3.3.1 Principe de fonctionnement.....	31
Références bibliographiques.....	32

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Introduction.....	34
III.2. Protocole de synthèse.....	34
III.2.1. Synthèse des nanoparticules de <i>Sr_{0.5}Bi_{0.5}FeO₃</i> , <i>Sr_{0.5}Bi_{0.5}Fe_{0.9}Zn_{0.1}O₃</i> par la méthode citrate	36
III.3. Caractérisation par diffractométrie de rayon X (DRX)	40
III.3.1. Identification de la structure.....	40
III.3.2. Détermination de la taille des cristallites	42
III.4. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (IRTF)	42
III.5. Caractérisation par UV-Visible.....	44
III.5.1. Propriétés optique.....	44
III.5.1.1 Analyse des spectres UV-Visible des composés <i>Sr_{0.5}Bi_{0.5}FeO₃</i> , <i>Sr_{0.5}Bi_{0.5}Fe_{0.9}Zn_{0.1}O₃</i>	44
III.5.1.2. Propriété optique dans la région UV-Visible des composés <i>Sr_{0.5}Bi_{0.5}FeO₃</i> , <i>Sr_{0.5}Bi_{0.5}Fe_{0.9}Zn_{0.1}O₃</i>	45
Références bibliographiques.....	46
Conclusion générale.....	49
Résumé.....	51
Abstract.....	51

Liste des figures

Chapitre I

<u>N°</u>	<u>Figure</u>	<u>Page</u>
I.1	La structure idéal d'oxyde pérovskites	4
I.2	La structure idéal d'oxyde spinelles	5
I.3	Structure de pyrochlore $A_2B_2O_7$	5
I.4	Les éléments chimiques qui peuvent occuper les sites A et B de la structure pérovskite ABO_3	6
I.5	Représentation de la structure pérovskite cubique idéale de type ABO_3	8
I.6	Les deux façons de représenter la structure pérovskite ABO_3 cubique.....	12
I.7	Représentation de la maille élémentaire d'une pérovskite ABO_3	14

Chapitre II

II.1	Principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol-gel.....	23
II.2	Le procédé sol-gel	24
II.3	Le processus sol-gel dans la méthode de Pechini	25
II.4	Principe des mesures de transmission UV-visible	28
II.5	Schéma du principe de la spectroscopie UV-Vis.....	29
II.6	Spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier FTIR-Shimadgu 8400S	30
II.7	Schéma de diffraction des rayons X par un réseau périodique d'un échantillon.....	31

Chapitre III

III.1	Les étapes de préparation des précurseurs	37
III.2	Les étapes de la synthèse de $Sr_{0,5}Bi_{0,5}Fe_{1-x}Zn_xO_3$ par la méthode citrate	38
III.3	Organigramme résumant la méthode d'élaboration des poudres d'oxyde $Sr_{0,5}Bi_{0,5}FeO_3$, $Sr_{0,5}Bi_{0,5}Fe_{0,9}Zn_{0,1}O_3$, par la méthode citrate	39
III.4	Spectres de DRX des échantillons $Sr_{0,5}Bi_{0,5}FeO_3$, $Sr_{0,5}Bi_{0,5}Fe_{0,9}Zn_{0,1}O_3$	

Liste des figures

calcinés à 650C° pendant 5h	40
III.5 Diffractogrammes présentés sur une plage d'angle 2θ réduite (31.6° à 32.4°)	41
III.6 Spectre infrarouge des oxydes Sr_{0,5} Bi_{0,5}FeO₃ et Sr_{0,5} Bi_{0,5}Fe_{0,9}Zn_{0,1}O₃	43
III.7 les spectres d'absorptions UV-Visible pour les compositions Sr_{0,5} Bi_{0,5}FeO₃ et Sr_{0,5} Bi_{0,5}Fe_{0,9}Zn_{0,1}O₃	44
III.8 Courbe $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ pour les compositions Sr_{0,5} Bi_{0,5}FeO₃ et Sr_{0,5} Bi_{0,5}Fe_{0,9}Zn_{0,1}O₃	45

Liste des tableaux

Chapitre I

<u><i>N°</i></u>	<u><i>Tableaux</i></u>	<u><i>page</i></u>
I.1	Différentes symétries adoptées par la structure pérovskite en fonction du facteur de tolérance	10
I.2	Les atomes les plus fréquents et leurs rayons ioniques qui forment la structure pérovskite.....	11
I.3	Le facteur de tolérance de quelques oxydes pérovskites	11

Chapitre III

III.1	Caractéristiques des produits de départs	35
III.2	Quantités des produits de départs pour élaborer 6g d'oxyde	36
III.3	Volume de l'eau distillée et Volume de l'acide nitrique (HNO_3) pour $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$. Pour dissoudre les sels précurseurs de nitrates et l'acide citrique (AC) ajoutée pour la Synthèse de 6g d'oxyde	36
III.4	Résultats de l'affinement CELREF pour les différentes compositions	41
III.5	Tailles moyennes des cristallites des oxydes calculés par la formule de Debye-Scherrer.....	42

Introduction générale

Introduction générale

La pérovskite SrFeO_3 est un matériau intéressant qui présente une haute conductivité ionique et électronique des oxydes mixtes et donc peut être potentiellement utilisé dans les dispositifs électrochimiques tels que les membranes de perméation d'oxygène, capteurs d'oxygène et les pile à combustible à oxyde solide. [1–3].

Les phases étudiées de ferrites de strontium sont des phases cristallines dites modèles puisqu'elles présentent des substructures cristallines associées à une mise en ordre des lacunes d'oxygènes. Les structures cristallines et les propriétés physiques des phases SrFeO_3 ont ainsi été largement étudiées et débattues au cours de ces dernières années mais la problématique des corrélations entre l'ordre des spins, celui des lacunes d'oxygène et un phénomène d'ordre de charges entre les cations Fe^{3+} et Fe^{4+} est toujours d'actualité dans la thématique des oxydes « fortement corrélés ». [4]

Les cations **A** et **B** dans la pérovskite SrFeO_3 pourraient être partiellement substitués et donner naissance à des composés de formule $\text{Sr}_{1-x}\text{A}_x\text{Fe}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ ou Les éléments alcalins ou lanthanides sont généralement préférés pour les dopants en site **A** et les métaux de transition (Co, Ni, Mn, Cu, Zr, etc.) pour les dopants en site **B**. L'incorporation avec d'autres types d'ions A ou B de taille et charge appropriées, induit à modifier l'état de valence et la nature des ions du réseau.

L'objectif de cette étude est de synthétiser des nanoparticules d'oxydes mixtes $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{FeO}_3$ et $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_3$ par la méthode citrate procédé sol-gel, et d'étudier l'effet de la substitution du fer par le zinc sur les propriétés structurales et optiques de la composition $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{FeO}_3$.

Notre manuscrit est subdivisé en trois chapitres:

- Le premier chapitre présentera une étude bibliographique répertoriant des généralités sur les structures des pérovskites de type ABO_3 et sur leurs propriétés associées.

- Le deuxième chapitre sera scindé en deux parties, dans la première nous détaillerons la méthode expérimentale de préparation des oxydes type pérovskites par voie humide qui comporte la technique sol-gel dite aux citrates. Dans la seconde nous décrirons les différentes techniques physico-chimiques utilisées dans la caractérisation des poudres élaborées à savoir la diffraction des rayons X (DRX), infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la spectroscopie UV-visible.
- Le troisième chapitre présentera le procédé de synthèse des oxydes élaborés par la méthode citrate. Ainsi que la caractérisation des échantillons par les rayons X, spectroscopie infrarouge et spectroscopie UV-visible. Les résultats ont été bien évidemment discutés dans ce chapitre.

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

Références Bibliographiques

- [1] J. Yoo, A. Verma, S. Wang and A. J. Jacobson, J. Electrochem. Soc152 (2005) A 497.
- [2] A. Evdou, V. Zaspalis and L. Nalbandian, Fuel 89 (2010) 1265.
- [3] Y. Niu, W. Zhou, J. Sunarso, L. Ge, Z. Zhu and Z. Shao, J. Mater. Chem 20 (2010) 9619.
- [4] Djedidi .R. Effet de la substitution du fer par le chrome sur les propriétés structurale des oxydes mixtes de structure perovskite $\text{SrFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.4$). Mémoire de Master .Université Mohamed Khider Biskra (2017).

Chapitre I

Étude bibliographique

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

I.1. Généralités sur les oxydes mixtes

Les oxydes mixtes sont des phases solides homogènes comportant plusieurs types de cations métalliques d'états d'oxydation différents. Les cations se combinent avec les ions oxydes O^{2-} pour donner des structures cristallographiques bien définies. Les méthodes de préparations, la nature chimique des cations ainsi que la composition chimique de ces oxydes sont d'une importance fondamentale. Ces cations entraînent la variation des propriétés physiques telles que la structure cristallographique, la conductivité électrique et la surface spécifique, induisant ainsi des modifications importantes du comportement électrochimique de ces matériaux [1].

I.2. Classification structural des oxydes

Les oxydes sont classés structurellement en trois familles:

- **Les pérovskites** : cette famille contient des composés de formule ABO_3 où A est un gros cation et B est un petit cation d'un métal de transition, par exemple: $CaTiO_3$, $SrTiO_3$, $BiFeO_3$.

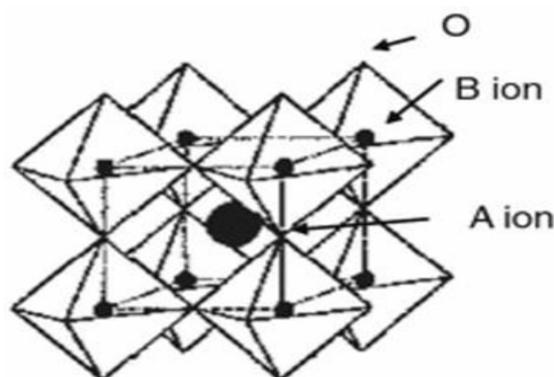


Figure I.1. La structure idéal d'oxyde pérovskites [2].

- **Les spinelles** : cette famille contient des oxydes de formules AB_2O_4 où A et B sont généralement des éléments appartenant aux métaux de transition. Il existe des spinelles formés des cations A^{+2} et B^{+3} (cas de Co_3O_4) et des spinelles formés des cations A^{+4} et B^{+2} (cas de $MnCo_2O_4$).

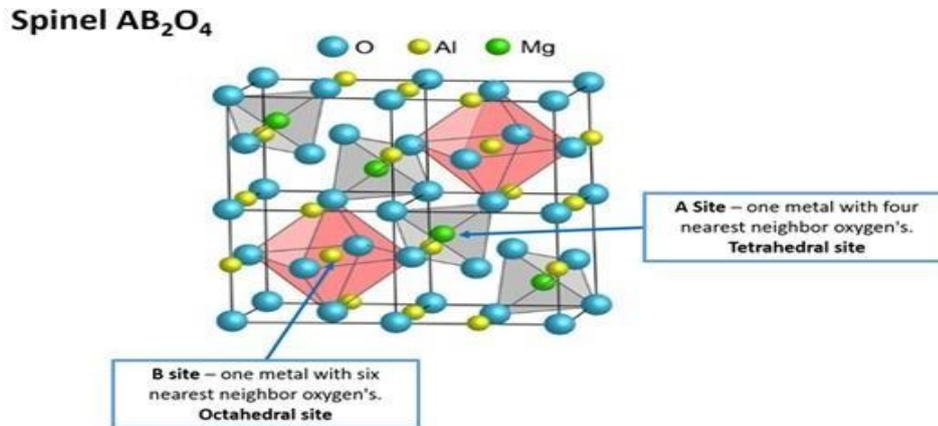


Figure I.2. La structure idéal d'oxyde spinelles [2].

Les pyrochlores : cette famille contient des composés de formule $A_2B_2O_7$ où A est un cation au degré d'oxydation $+3$ est B au degré d'oxydation $+4$, par exemple : $Bi_2Ru_2O_7$, $La_2Zr_2O_7$. Il s'agit, le plus souvent, de composés à base de terres rares et de cations tétravalents [2].

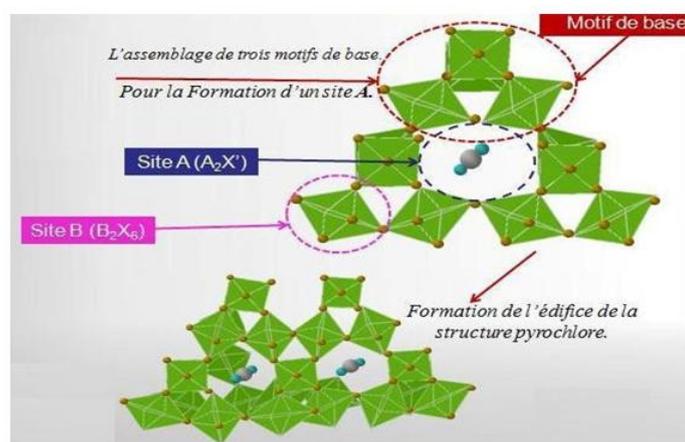


Figure I.3. La structure idéal d'oxydes pyrochlores [2].

I.3. Généralités sur la structure pérovskite

Le terme pérovskite a été associé en premier lieu à l'oxyde de titanate de calcium CaTiO_3 , cristal ionique massif découvert en 1839 par G. Rose, puis il s'est étendu à un nombre important d'oxydes cristallins et de cristaux ioniques massifs présentant une structure cristalline similaire. Le terme « pérovskite » vient du nom du minéralogiste russe Lev Alekseevich Perovski (1752-1856) qui a étudié ces composés [3].

La phase pérovskite est l'une des phases ternaires les plus répandues et les plus étudiées dans le domaine de la ferroélectricité. Par extension, on désigne sous la dénomination générique de pérovskite un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique ABO_3 [4]. On appelle également pérovskite toute structure cristalline possédant le même arrangement atomique.

La diversité des propriétés (électroniques, magnétiques, optiques, catalytiques..) qui caractérisent les oxydes mixtes type pérovskite est due au fait que la majorité des éléments de la classification périodique (près de 90%) peuvent participer à la formation d'une structure pérovskite stable [4], dès lorsque A est un cation de la famille des métaux alcalino-terreux ou des métaux de transition et B un cation de la famille des métaux de transition 3d, 4d, 5d ou des métaux nobles ce qui élargit considérablement le nombre de combinaisons possibles, comme indiquer sur la figure (I.4) [5,6]. La flexibilité de la structure particulière de ces matériaux permet de faire varier leurs propriétés dans des limites très larges.

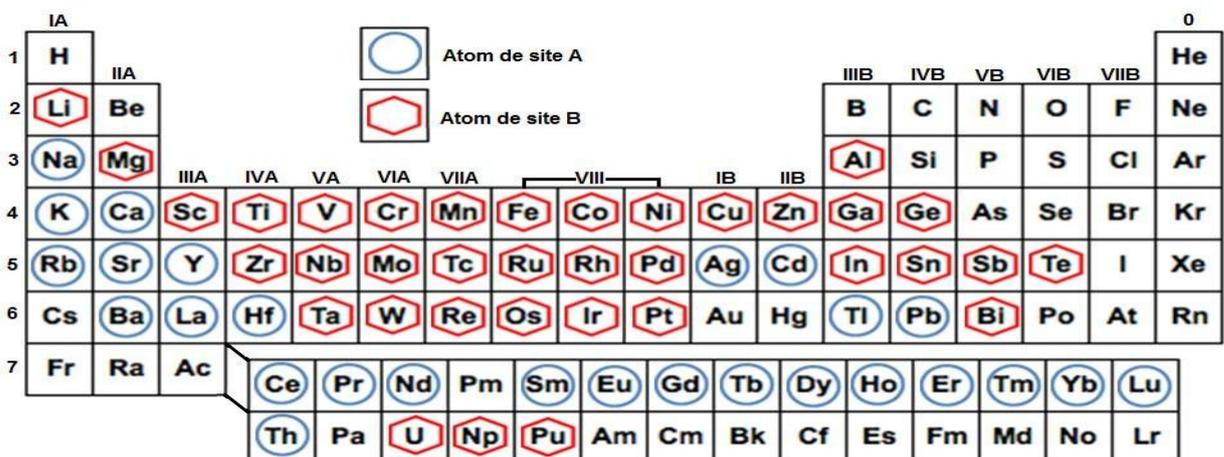


Figure I.4. Les éléments chimiques qui peuvent occuper les sites A et B de la structure pérovskite ABO_3 [6].

La structure pérovskite occupe une place de premier choix pour tous les systèmes ternaires de composition chimique de type ABX_3 , et ceci n'est pas dû à leurs large abondance mais aussi pour leurs utiles et intéressantes propriétés associées à cette structure. Le comportement cristallographique des pérovskites est d'un grand intérêt parce que la plupart des structures sont des cubes, cependant, ils sont fréquemment légèrement distordus ce qui donne des structures de symétrie inférieure tels le système orthorhombique, tétragonal, rhomboédrique et trigonal. Ces distorsions et ces changements dans la structure sont gouvernés par la température, la pression, la composition chimique, et dans quelques cas, le champ électrique. En général, lorsque la température augmente, les structures pérovskites subissent des séries de transitions allant progressivement vers des structures à symétrie supérieure jusqu'à atteindre la structure cubique qui est expérimentalement accessible. Ils sont largement étudiés, non pas seulement à cause de leurs structures, mais aussi parce qu'ils exhibent une variété de propriétés intéressantes: électroniques, électromécaniques et de conduction qui sont la base de plusieurs applications existantes et potentielles [7].

Les structures pérovskites très attractives et prometteuses pour différents domaines d'applications notamment la photocatalyse, le reformage de méthane et les piles à combustible. Les pérovskites à structure définie sont classées en deux catégories:

- **Les pérovskites simples** : les sites A et B sont occupés par un seul type de cation, comme $PbTiO_3$, $KNbO_3$...
- **Les pérovskites complexes** : les sites A et/ou B sont occupés simultanément par au moins deux cations différents, comme $La_{0,8}Sr_{0,2}CoO_3$, $PbMg_{0,33}Nb_{0,67}O_3$ [8].

La structure type pérovskite, occupe une place très majoritaire dans les systèmes ternaires connus sous la composition ABX_3 , cela est dû non seulement à son occurrence large, mais également à une série de propriétés intéressantes et utiles liées à ce type structural.

Afin de présenter une introduction générale consacrée aux propriétés catalytiques des oxydes type pérovskite, une brève vue d'ensemble sur les aspects de base de cristallographie de ce type structural sera donnée [9].

I.3.1. Description générale de la structure pérovskite

La structure pérovskite ABO_3 est d'accueillir un grand nombre d'éléments de la classification de Mendeleïev sur les sites A et B dès lors que l'ion A^{m+} est un métal alcalin, alcalino-terreux ou un élément de terres rares, et B^{n+} un cation de la famille

des métaux de transition. Pour former un oxyde de structure pérovskite, un couple (A^{m+} , B^{n+}) donné doit satisfaire à un certain nombre de spécifications. la somme des nombres d'oxydation m et n des cations doit être égale à +6 pour que la charge du composé soit globalement nulle [10]. Sa maille contient une seule molécule ABO_3 où A représente un cation de grand rayon avec un nombre de coordination 12 (ex : Bi, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K...) et B un cation de rayon plus faible, de charge plus importante avec un nombre de coordination 6 (ex : Ti, Sn, W, Zn, Fe, Ta, ...). O est l'ion oxygène. La structure pérovskite idéale est décrite par une maille cubique de groupe d'espace $Pm3m$ [11]. Cette structure peut être décrite comme un empilement relativement compact d'octaèdres BO_6 liés par leurs sommets. Le centre de chaque octaèdre constitue le site B et le centre de chaque cuboctaèdre le site A. L donne une représentation de la maille élémentaire de la structure pérovskite idéale cubique (figure I.5 a) et d'un empilement régulier d'octaèdres BO_6 (figure I.5 b). les distorsions structurales résultant de la rotation des octaèdres BO_6 entraînant une baisse de la symétrie et l'apparition de défauts structuraux [12].

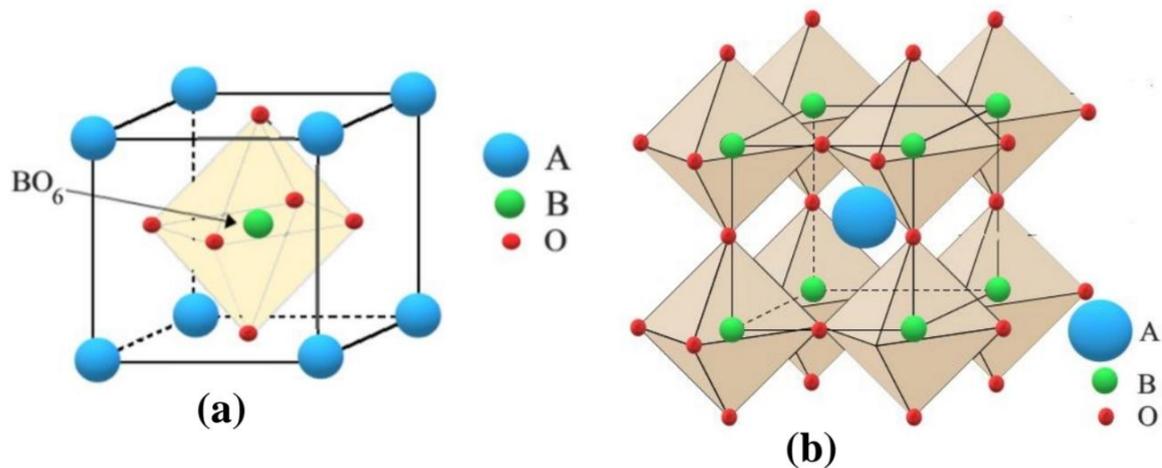


Figure I.5. Représentation de la structure pérovskite cubique idéale de type ABO_3 [13].

I.3.2. Aspects stœchiométriques de la structure pérovskite

Pour les systèmes simples d'oxyde ABO_3 , la classification suivante peut être faite, sur la base des valences cationiques:





Seuls ces trois types couvrent une gamme étendue des composés [14].

Ce pendant, un grand nombre d'autres possibilités se présentent quand nous considérons des structures de cation mixte de type: $A_{1-x}A'_xB O_3$, $AB_{1-x}B'_xO_3$, $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_3$, $A_2BB'O_9$, etc [15].

D'autre part, beaucoup de stœchiométries possibles autres que ABO_3 peuvent être imaginées, une fois que des défauts sont présentés [16].

I.3.3. Facteurs de stabilité de structure pérovskite

Le choix des atomes positionne sur les sites des cations A et B dans la structure cristalline des pérovskites est primordial et essentiel dans la stabilité de ces composés, particulièrement la relation liant les longueurs des rayon ioniques des cations A, B et de l'anion X par l'ionicité des liaisons ainsi que de la différence d'électronégativité entre les cations et les anions jouant un rôle décisif dans la détermination des propriétés de ces matériaux [17].

I.3.3.1. Facteur de tolérance de Goldschmidt

La structure pérovskite ABO_3 est assez flexible, de telle sorte qu'elle se prête à une large gamme d'applications, selon le choix des positions des atomes A et B. La relation entre les longueurs A-O et B-O est d'un rôle très important dans la détermination des propriétés élastiques du matériau. La structure cubique idéale se caractérise par une distance de $a/2$ entre les ions B et O (a est le paramètre de la maille), tandis que la distance entre les ions A et O est $a/\sqrt{2}$, ce qui donne la relation entre les rayons de A et de B: $R_A + R_O = (R_B + R_O)\sqrt{2}$. Or, pour les composés pérovskites ABO_3 , cette égalité n'est pas toujours respectée. En 1926, Victor Moritz Goldschmidt [18] a proposé une idée sur la mesure de la stabilité structurale des pérovskites en fonction des distances interatomiques R_A , R_B et R_O par un facteur (dite par la suite facteur de tolérance) [19].

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)}$$

Tableau I.1. Différentes symétries adoptées par la structure pérovskite en fonction du facteur de tolérance [20].

T	Symétrie observée
$\tau > 0.85$	Fluorine ou hexagonale
$0.85 < \tau < 0.9$	Orthorhombique
$0.9 < \tau < 1$	Rhomboédrique
$\tau = 1$	Cubique
$1 < \tau < 1.06$	Hexagonale

Si $t < 0.84$, la structure pérovskite 3D est instable et on obtient alors des phases en couches de type LiNbO_3 . Le relâchement des contraintes induit des distorsions du réseau, notamment des rotations des octaèdres BO_6 , que l'on désignera par le mot anglais *tilting*. A fin de minimiser les contraintes, les octaèdres BO_6 tournent autour des axes cristallographiques de plus haute symétrie. Glazer [21,22] a réalisé une étude détaillée de la structure de quelques composés pérovskites, une autre étude structurale de ces composés a été menée par Woodward [23,24] Les travaux de ces auteurs sont notamment permis de caractériser et classier les directions des *tiltings* possibles selon une nomenclature qui prend en considération le nombre d'axes de rotation des octaèdres. Deux modes de brisure de symétrie sont à signaler: le premier est induit par une modification des directions du *tilting* des octaèdres BO_6 , le deuxième est dû à un déplacement des cations [25].

Une liste d'ions qui forment la plupart des pérovskites avec leurs rayons ioniques est donnée dans le Tableau I.2. Le Tableau I.3 présente quelques pérovskites et leurs facteurs de tolérance.

Tableau I.2. Les atomes les plus fréquents et leurs rayons ioniques qui forment la structure pérovskite [19,26].

Site du cation A	Rayon ionique (Å) pour O^{2-} [27]	Site du cation B	Rayon ionique(Å) pour O^{2-} [28]
Bi^{3+}	1.11	Ti^{4+}	0.605
Na^{+}	1.32	Nb^{5+}	0.64
Ca^{2+}	1.35	Fe^{3+}	0.645
Sr^{2+}	1.44	Ta^{5+}	0.68
Pb^{2+}	1.49	Zr^{4+}	0.72
Ba^{2+}	1.60	Sc^{3+}	0.73
K^{+}	1.60	Pb^{4+}	0.775

Tableau I.3. Le facteur de tolérance de quelques oxydes pérovskites [19,29].

oxyde pérovskite	Facteur de tolérance t
$BiScO_3$	0.874
$BiFeO_3$	0.913
$SrZrO_3$	0.942
$PbZrO_3$	0.943
$CaTiO_3$	0.946
$NaNbO_3$	0.972
$PbTiO_3$	1.001
$SrTiO_3$	1.001
$BaTiO_3$	1.063
$KTaO_3$	1.085
$KNbO_3$	1.090

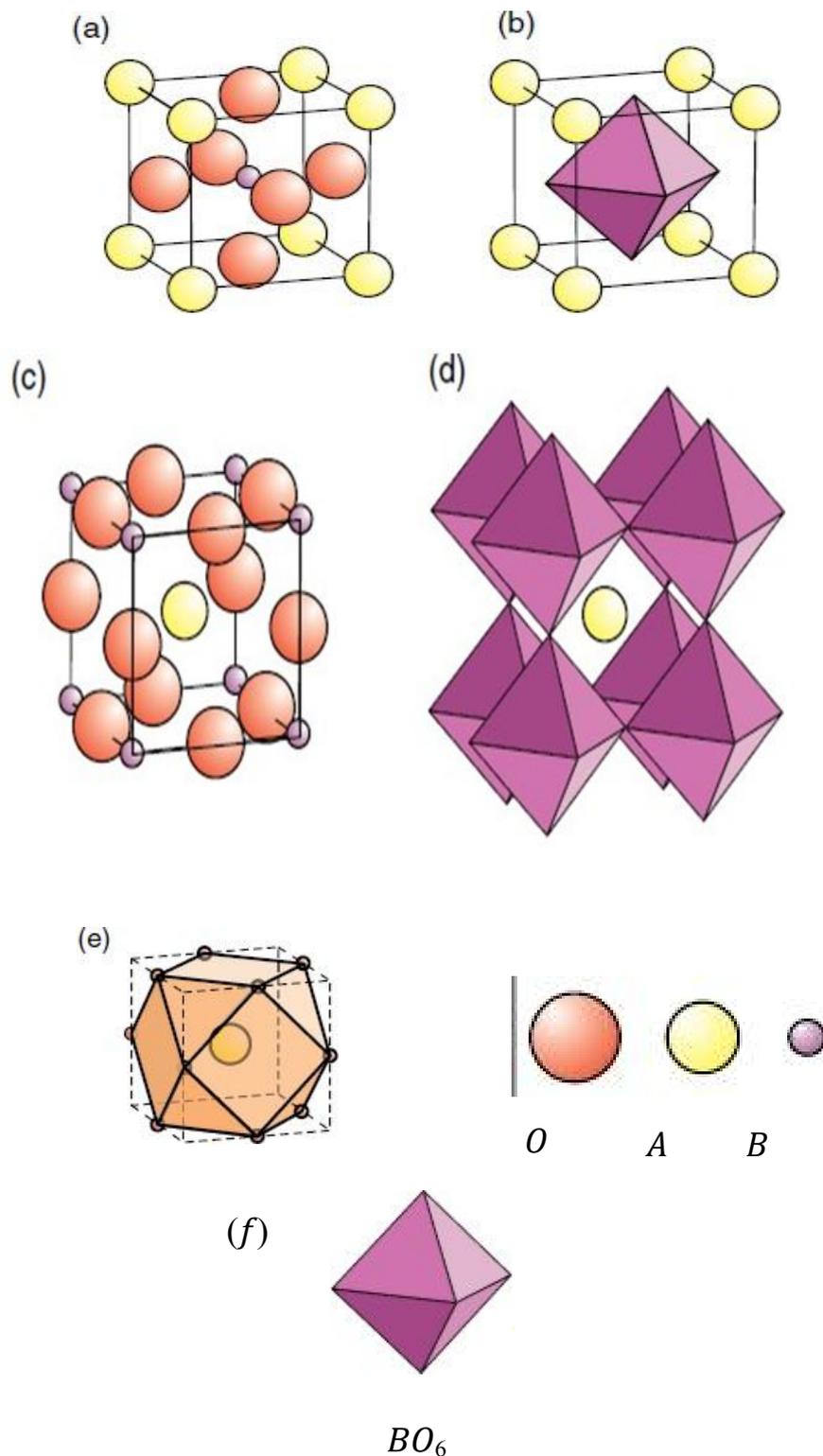


Figure I.6. Les deux façons de représenter la structure pérovskite ABO_3 cubique. (a) positions d'atomes avec B situé au centre du cube ; (b) polyèdre de coordination octaédrique BO_6 ; (c) positions d'atomes avec A situé au centre du cube ; (d) structure de polyèdre octaédrique BO_6 ; (e) cavité cuboctaédrique ; (f) cavité octaédrique.

I.3.3.2. Ionicté des liaisons anions-cations

le caractère ionique d'une composition ABO_3 est quantifié d'après l'échelle de Pauling [26] à partir de la différence de l'électronégativité.

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

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

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

La structure pérovskite est d'autant plus stable que les liaisons mises en jeu présentent un fort caractère ionique.

Il faut noter que dans notre cas (surtout pour les composés substitués), l'utilisation des rayons ioniques n'est pas vraiment fiable. En fait, pour beaucoup de cations ainsi que d'anions les valeurs de rayons ionique de Shannon et Prewitt représentent un modèle de sphères dures qui n'arrive pas bien prendre en compte tous le facteur qui les influencent comme la distorsion de polyèdres de coordination, la présence des lacunes, la covalence des liaisons ou leur caractère métallique. Les quantités pertinentes dans cette situation sont plutôt les distances interatomiques obtenues par analyse cristallographique du composé.

La structure pérovskite ABO_3 est susceptible d'accueillir un grand nombre d'éléments de la classification de Mendeleïev sur les sites A et B dès lors que l'ion A^{m+} est un métal alcalin, alcalino-terreux ou un élément de terres rares, et B^{n+} un cation de la famille des métaux de transition. Pour former un oxyde de structure pérovskite, un couple (A^{m+} , B^{n+}) donné doit satisfaire à un certain nombre de spécifications.

D'une part, la somme des nombres d'oxydation met n des cations doit être égale à +6 pour que la charge du composé soit globalement nulle, d'autre part, l'encombrement des ions dans la structure nécessite que les rayons ioniques des cations soient en accord avec la géométrie de la maille pérovskite (Figure. I.6). Le cation de plus petite taille (B^{n+}) est placé au sommet d'un cube dont les anions O^{2-} occupent le centre des arêtes et le cation A^{m+} le centre du cube. Les coordinences des ions O^{2-} et B^{n+} sont de 6 alors que le cation A^{m+} est placé dans la cavité cuboctaédrique en coordination 12.

En plus des dissymétries structurales, les pérovskites peuvent s'éloigner de la structure idéale en présentant des défauts structuraux ioniques et électroniques, ce qui est à l'origine d'un grand nombre de propriétés conduction (isolant, conduction ionique, semi conduction électronique ou supraconduction), piézo et ferroélectricité, ferromagnétisme et magnéto résistivité et catalyse de réactions à moyennes et hautes températures [27].

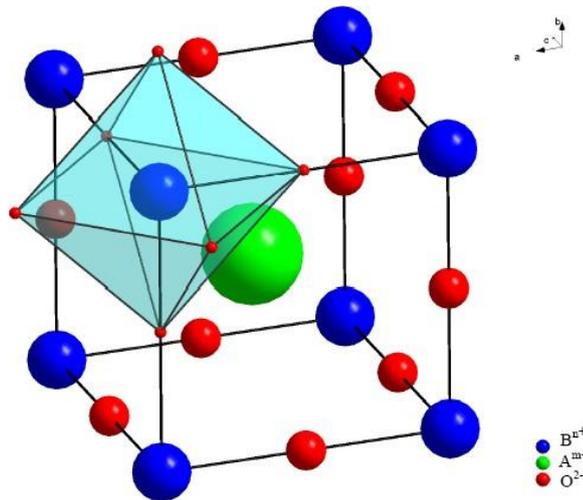


Figure I.7. Représentation de la maille élémentaire d'une pérovskite ABO₃.

I.4. Type de pérovskite

I.4.1. Pérovskite tétragonale

L'exemple le plus connu d'une pérovskite tétragonale est probablement la forme du BaTiO₃ ferroélectrique à la température ambiante, avec $a = 3.994 \text{ \AA}$, $c = 4.038 \text{ \AA}$ et $Z = 1$. Dans ce cas les octaèdres TiO₆ sont légèrement distordus (une liaison Ti-O à 1.86 \AA , quatre à 2.00 \AA et une plus longue à 2.17 \AA). Le baryum est coordonné, par quatre oxygènes à 2.80 \AA , quatre à 2.83 \AA et quatre autres à 2.88 \AA . Dans l'iso type PbTiO₃, les polyèdres TiO₆ sont plus tordus que dans BaTiO₃, cela peut être lié à la puissance plus grande de polarisation et la rayon ionique du Pb (II), ceci a été souvent discuté dans les systèmes contenant ce cation [30].

I.4.2. Pérovskite Rhomboédrique

En plusieurs matériaux, la maille cubique peut avoir une petite déformation à la

symétrie rhomboédrique. Si cette déformation n'élargit pas la maille unitaire, il est possible de l'indexer à la maille unitaire contenant une ou deux formules unitaires respectivement avec les angles rhomboédriques $\alpha \sim 90^\circ$ ou $\alpha \sim 60^\circ$. Cependant, les anions sont généralement déplacés comme l'exige la maille de plus grande unité avec $\alpha \sim 60^\circ$. Les exemples des pérovskites rhomboédriques sont LaAlO_3 , PrAlO_3 , LaNiO_3 et LaCoO_3 . LaCoO_3 à la structure rhomboédrique à la température ambiante, mais à températures élevées il subit deux transitions de phase intéressantes [31] se transformant à une autre phase rhomboédrique ($R3c$ à $R3$), où le cobalt trivalent est ordonné de telle manière à avoir une alternance des plans (111) avec haut-spin et bas-spin des ions Co (III). Au-dessus de 937°C une deuxième transition se produit, dans laquelle le groupe d'espace $R3$ est maintenu mais l'angle change abruptement de 60.4 à 60.0° [32].

I.4.3. Pérovskite orthorhombique

La structure GdFeO_3 est probablement la plus illustrative de toutes les pérovskites orthorhombiques distordues. Son groupe d'espace est $Pbnm$ et les paramètres de mailles sont: $a = 5.346 \text{ \AA}$, $b = 5.616 \text{ \AA}$ et $c = 7.666 \text{ \AA}$ avec $Z = 4$. Ces paramètres sont liés au pseudo maille cubique a' par : $a \sim b \sim \sqrt{2}a'$ et $c \sim 2a'$. Dans cette structure les octaèdres de FeO_6 sont distordus et inclinés [33]. En outre le polyèdre GdO_{12} est sévèrement distordu, montrant des coordinations (8+4). D'autres matériaux adoptant cette structure orthorhombique distordue sont NaUO_3 , NaMgF_3 , LaYbO_3 et un grand nombre de composés de lanthanide de type LaCrO_3 , LaGaO_3 , LaFeO_3 , LaMnO_3 , LaRhO_3 , etc [34].

I.4.4. Pérovskite monoclinique et triclinique

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

I.4.5. Polymorphisme

Comme indiqué précédemment, un grand nombre de matériaux type pérovskite présentent plusieurs modifications polymorphes. Certaines d'entre elles sont très importantes par rapport à ces propriétés physiques et à leurs applications. Par exemple, dans BaTiO_3 et

KNbO₃ on observe les transformations suivantes avec l'augmentation des températures: **Rhomboédrique** ↔ **orthorhombique** ↔ **tétraogonale** ↔ **cubique** Ces changements de phase sont réversibles et toutes ces formes polymorphes possèdent une maille unitaire pseudo cubique avec $a' \sim 4 \text{ \AA}$. Il convient de noter que les trois formes sont ferroélectriques à plus basse température [35].

I.5. Propriétés des oxydes pérovskites et leurs applications

les matériaux de type ABX₃ pérovskite sont présentent plusieurs propriétés en plus intéressant et important raison de la structure cristalline particulière [36,37] qui influe sur les propriétés physiques, tels que la ferroélectrique, diélectrique, piézoélectrique, magnétorésistance, supraconductivité, l'activité catalytique et photocatalytique [38].

Ces matériaux, dont les propriétés peuvent être modifiées à volonté et trouvent de nombreuses applications dans divers domaines de la chimie et de l'industrie comme électrolytes solides, catalyseurs, capteurs, matériaux pour l'électronique moderne tels que les condensateurs, les mémoires, les appareils micro-ondes, l'électronique ultrarapide... [39].

I.5.1. Propriétés électriques

Les pérovskites jouent un rôle important dans l'électronique moderne. Elles sont utilisées dans les mémoires, les condensateurs, les appareils à micro-ondes, les manomètres et l'électronique ultrarapide; (train à sustentation magnétique). Elles sont supraconductrices à des températures relativement élevées, elles transforment la pression mécanique ou la chaleur en électricité (piézoélectricité), accélèrent les réactions chimiques (catalyseurs) et changent soudainement leur résistance électrique lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique (magnétorésistance). Ces matériaux très prometteurs trouvent de plus en plus des applications dans les céramiques transparentes, les colorants non polluants, les cellules photovoltaïques ou les piles à combustible. Les pérovskites ont des possibilités d'utilisation quasi universelles car il est possible de faire varier dans des limites très larges leurs propriétés. C'est aussi la raison pour laquelle on les appelle aussi les caméléons chimiques [40].

I.5.2. Propriétés catalytiques

L'activité catalytique des pérovskites ABO_3 ; dans les réactions d'oxydation des hydrocarbures dépend de la nature des ions du site B et de leurs états de valence. Cette activité peut être favorisée par des changements stœchiométriques du composés pendant l'acte catalytique. Par ailleurs, il est bien établi dans la littérature que les ions du site A semblent être catalytiquement inactifs [41].

Une des principales applications des oxydes pérovskites est la catalyse hétérogène. Plusieurs études électrochimiques concernant l'évolution et la réduction de l'oxygène sur des électrodes à base de ces oxydes ont été effectuées en milieu aqueux alcalin. Elles ont révélé un comportement électro catalytique très important vis-à-vis de dégagement et de la réduction de l'oxygène moléculaire à température ambiante. Notons que ces travaux ont signalé que l'activité catalytique des pérovskites est liée principalement à la méthode de synthèse, la composition du matériau d'électrode et aux propriétés électriques du métal de transition dans ces oxydes[42].

I.5.3. Propriétés photocatalytique

Les oxydes pérovskites parmi les nombreux matériaux photocatalytiques qui se sont révélés très prometteurs et efficaces comme photocatalyseurs sous irradiation de la lumière visible, à cause de leurs structures cristallines et des propriétés électroniques. En outre, la distorsion de réseau dans les composés pérovskites influe fortement sur la séparation des porteurs de charge photogénèses. Plusieurs travaux de recherches ont été menés sur les matériaux de pérovskites tels que les titanates [43,44], les tantalates [45,46], les pérovskites à base de vanadium et de niobium [47,48], et les ferrites [49,50] ont montré une excellente activité photocatalytique sous irradiation UV-Vis.

Références Bibliographiques

- [1] R.Djenhi, F.Chouikh. Synthèse et Caractérisation des oxydes mixtes de type ruddlesden-poppere« $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_2\text{O}_7$ » en vue de les utiliser comme electrocatalyseur. Mémoire Master, Université de Jijel (2007).
- [2] P. Duran, J. Tartaj, F. Chapel, C. Mourne, J. Eur. Ceram. Soc. 24,2619–2629 (2004).
- [3] P. Ari-gur and L. Benguigui, X-ray study of the PZT solid solutions near the morphotropic phase transitions, Solid State Communications, 15 6,1077- 1079 (1974).
- [4] Aissat .F. Synthèse, caractérisation et activité catalytique des matériaux de structure pérovskite. Thèse doctorat. Université des sciences et de la technologie Houari-Boumediene, Alger (2019).
- [5] F. Liang, K. Partovi, H. Jiang, H. Luo and J. Caro, J. Mater. Chem. A,1 746 (2013).
- [6] Arar.R. Etude des propriétés structurales, électroniques et mécaniques des composés fluoro-pérovskites à base de sodium NaXF_3 (X=Mg, Zn) par la méthode FP-LAP. Thèse doctorat. Université Sidi Bel Abbes (2018).
- [7] Y. Zhang. $\text{SrFe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_3$ Pérovskites Coated on Ti Anodes and Their Electrocatalytic Properties for Cleaning Nitrogenous Waste water. Materials 2-18 (2019).
- [8] Pravin Kumar a, Rajesh Kumar Singh a &Prabhakar Singh a «Structural and ElectricalCharacterizations of Lanthanum Chromite: Effect of Synthesis Routes » Banaras HinduUniversity Varanasi, UP 005 221(2013).
- [9] V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VII, Skr. Nor. Vidensk.-Akad. 1,1 (1926).
- [10] V.M. Goldschmidt, matemot Naturuid, Klass , 2 (1926).
- [11] M.S. MahbOub. Synthèse, caractérisation par diffraction X et spectroscopie Raman des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5-\delta}$ ($\delta= 0, 0.5$), Thèse de Doctorat, Université Mentouri, Constantine (2012).
- [12] Boukhtachi Faiza, Said Selma Préparation et caractérisation de matériaux oxydes type pérovskite à la base de nikel et d'alcalino-terreux. Mémoire de Master, Université Saad Dahlab, Blida1 (2020).
- [13] Shahid Hussain, Muhammad Sufyan Javed, NabiUllah, Asma Shaheen, Nimra slam IqraAshraf, Yasir Abbas, Mingsong Wang, Guiwu Liu, Guanjun Qiao «Ceramics International» 45,15164–15170 (2019).
- [14] Pravin Kumara, Rajesh Kumar Singha & Prabhakar Singha «Structural and electrical

- Characterizations of lanthanum chromite: Effect of synthesis routes » banaras hindu University Varanasi. UP 221005 (2013).
- [15] E. Baran, *Catal. Today* 8, 133-151 (1990)
- [16] Kehali, Souad. Etude des propriétés physiques de SrTiO₃. Mémoire de Master, Université Mohamed Boudiaf, M'sila (2021).
- [17] V.M. Goldschmidt, *Die Naturwissenschaften* 21, 477-485 (1926).
- [18] Amisi Safari. Étude ab initio d'oxydes antiferroélectriques de structure Pérovskite, Thèse de doctorat, Université de Liège (2013).
- [19] K. Adaika « Synthèse Et Caractérisation physicochimique des oxydes la Cr_{1-x}Cu_xO₃ ». Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider Biskra (2015).
- [20] A. M. Glazer, *Acta Cryst.* B28, 3384 (1972).
- [21] A. M. Glazer, *Acta Cryst.* A31, 756 (1975).
- [22] P. Woodward, *Acta Cryst.* B53, 32 (1997).
- [23] P. Woodward, *Acta Cryst.* B53, 44 (1997).
- [24] Boudali. A. Etude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des pérovskites cubiques LaAlO₃ et XTiO₃ (X = Ca, Sr, Pb), Thèse de doctorat, Université d'Oran (2011).
- [25] S.K. Tiwari, P. Chartier, R.N. Singh, *J. Electrochem. Soc.* 142 148 (1995)
- [26] Tag, M. A. Etude et modélisation de L'anisotropie des pérovskites et des nanoparticules magnétiques. Thèse de Doctorat Université Badji Mokhtar, Annaba. (2017).
- [27] Y. Matsumoto, H. Yoneyama and H. Tamura, *J. Electronal. Chem.* 80, 155 (1977).
- [28] R.D. Shannon and C.T. Prewitt, *Acta Cryst.* B25, 925 (1969).
- [29] E.J. Baran, P.J. Aymonino, *An. Asoc. Quim. Argent.* 56 11 (1968)
- [30] S. Geller, E.A. Wood, *Acta Crystallogr.* 9 563 (1956)
- [31] O. Mdlle, R. Roy, *The Major Ternary Structural families*, Springer, New York, (1974).
- [32] Pierre, A. C., « Introduction to Sol-Gel Processing » Kluwer Academie Publishers. Norwell (1998), 484 .
- [33] Y. Teraoka, H.M. Zhang, K. Okamoto, N. Yamazoe, *Mat. Res. Bull.* 23 51 (1988)
- [34] K. Sakata, T. Nakamura, M. Misono, Y. Yoneda, *Chem. Lett.* 9 273 (1979).
- [35] L. Viciu, O.V. Golub, J.B. Wiley, *J. Solid State Chem.* 175 88 (2003).
- [36] Y. Mao, S. Banerjee, S.S. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* 125 15718 (2003).
- [37] A. Nouara, Synthèse et caractérisation de matériaux diélectriques à structures perovskite complexe de type Ca_{1-x}A_xTi_{1-y}B_yO₃ (A=Sr, B= Zr, ..), Thèse, Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou (2011).
- [38] Lioz Etgar, Hole conductor free perovskite-based solar cells. Springer briefs in applied

sciences and technology (2016).

[39] Zhang, R., Jiang, B. and CAO, W. elastic piezoelectric and dielectric properties of multi domain $0.67\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.33\text{PbTiO}_3$ single crystals. *Journal of Applied Physics*.90, 7 3471-3475 (2001).

[40] M. V. Patrakeev et al. Electron /hole and ion transport in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$.*Solid State Chemistry* 219-231 (2003)

[41] W. S. Kim, G. Anoop, H. J. Lee, S. S. Lee, J. H. Kwak, H. J. Lee, and J. Y. Jo, *J. Catal.* 344 578 (2016).

[42] R. K. Nath, M. F. M. Zain, and A. A. H. Kadhum, *Adv. Nat. Appl. Sci.* 6 1030 (2012).

[43] L. Ni, M. Tanabe, and H. Irie, *Chem. Commun.* 49 10094 (2013).

[44] X. Liu, J. Lv, S. Wang, X. Li, J. Lang, Y. Su, Z. Chai, and X. Wang, *J. Alloys compd.* 622 894 (2015).

[45] J. W. Liu, G. Chen, Z. H. Li, and Z. G. Zhang, *Int. J. Hydrog. Energy* 32 2269 (2007).

[46] Y. Sang, L. Kuai, C. Chen, Z. Fang, and B. Geng, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 5061 (2014).

[47] K. M. Parida, K. H. Reddy, S. Martha, D. P. Das, and N. Biswal, *Int. J. Hydrog. Energy* 35 12161 (2010).

[48] Y.-N. Feng, H.-C. Wang, Y.-D. Luo, Y. Shen, and Y.-H. Lin . *Journal of applied physics* 113 146101 (2013).

[49] D. Q. Fei, T. Hudaya, and A. A. Adesina, *Catal. Commun.* 6 253 (2005).

[50] M. Misono, in *Stud. Surf. Sci. Catal. Elsevier* 97–155 (2013).

Chapitre II

Méthodes de synthèse et techniques de caractérisation

En général, les propriétés des oxydes mixtes dépendent du mode et des conditions de préparation ainsi que de la température de synthèse. Différentes méthodes ont été utilisées pour les obtenir, nous explicitons dans ce chapitre la méthode que nous avons utilisée pour la synthèse et les techniques de caractérisation [1].

II.1. Les méthodes de synthèse

La chimie du solide offre divers modes de préparation des catalyseurs oxydes mixtes (spinelles, pérovskites, pyrochlore, etc.). Les propriétés catalytiques de ces derniers dépendent du mode et des conditions de préparation ainsi que de la température de synthèse, le but étant aussi d'augmenter leurs surfaces spécifiques, ce qui leur confère une activité catalytique plus élevée par effet géométrique. Différentes méthodes sont connues pour la synthèse des oxydes mixtes. Nous explicitons dans ce qui suit la méthode utilisée dans ce travail [2].

II.1.1. La méthode sol-gel

II.1.1.1. Généralités

Le procédé sol gel est un processus chimique couramment utilisé dans le domaine de recherche pour former des matériaux fins avec une bonne cristallinité. Le chimiste Ebelmen était le premier à l'avoir utilisé [3].

De nos jours, les procédés de synthèse par la voie sol-gel désignent un nouveau type d'élaboration de matériaux en solution à partir de précurseurs moléculaires. Plus précisément, on appelle procédé sol-gel tout procédé qui permet d'élaborer un solide à partir d'une solution en utilisant un sol ou bien un gel dans l'étape intermédiaire. Cette méthode permet l'élaboration par exemple d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant de matériaux que de mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques [4].

II.1.1.2. Définition

Parmi les différentes méthodes utilisées pour la synthèse de matériaux, le procédé sol-gel est particulièrement bien adapté à la fabrication de matériaux homogènes, sous forme de poudres et de films. Lors d'une synthèse par voie sol-gel dite « aux citrates », l'une des petites molécules organiques les plus courantes utilisées dans la méthode sol-gel l'acide citrique qui est un agent chélatant efficace dans la synthèse, des sels métalliques (par exemple des nitrates) sont mélangés avec l'acide citrique ou la solution résultante est chauffée

pour former un gel visqueux certains rapports décrivent l'ajoute des bases comme l'ammoniac ou éthylène diamine pour modifier le PH et améliorer la liaison cation- citrate. L'homogénéité et la stabilité de la solution du citrate métallique peut dépendre fortement du PH afin d'optimiser la formation d'espèces stable de citrate et empêche la précipitation des hydroxyde individuelles [5].

II.1.1.3. Terminologie

Le vocable « sol-gel » traduit le passage d'un état appelé « *sol* » à un autre état de la matière appelé « *gel* ». Selon la voie considérée, le système physico-chimique est différent et nécessite d'être explicité :

Un « *sol colloïdal* » est une dispersion stable de particules dans un solvant. Afin que les particules solides restent dispersées, il est nécessaire que leur taille soit suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion (Van-der-Waals, forces browniennes...) puissent surpasser les forces de sédimentation telles que la gravité. Les particules sont dites colloïdales si elles n'excèdent pas 100 nm.

Un « *sol polymérique* » est une dispersion homogène de précurseurs organométalliques polymérisés ou non.

Un « *gel* » est un réseau solide, amorphe et tridimensionnel de macromolécules gorgé de solvant et contenant des pores submicrométriques. Si les particules sont reliées par des forces physiques, le gel d'agrégats ramifiés est dit « *colloïdal* », et si la cohésion est due à des liaisons chimiques, le gel est appelé « *polymérique* » [6].

Pour de nombreuses applications, les gels doivent être séchés, c'est-à-dire subir une opération d'évacuation du solvant. On est amené à distinguer deux types de gels secs :

➤ **Les xérogels:** le séchage intervient par évaporation à pression atmosphérique et permet d'obtenir un matériau massif ou une poudre [7].

➤ **Les aérogels:** le départ du solvant est réalisé par évacuation hypercritique conduisant à un matériau de très faible densité [8].

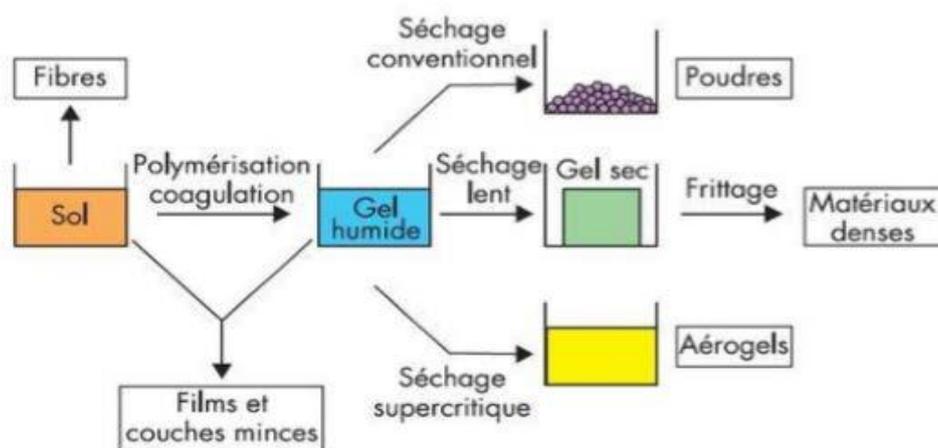


Figure II. 1. Principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol-gel.

II.1.1.4. Le principe de la méthode sol-gel

Le procédé sol-gel, correspondant à l'abréviation «solution gélification», s'apparente à celui qu'utilisent les chimistes pour fabriquer un matériau polymère. Plus précisément, un réseau macromoléculaire d'oxyde sera créé lors de l'hydrolyse et de la condensation de précurseurs moléculaires.

Dans le processus solution-gélification en utilisant un précurseur chimique constitué des atomes métalliques du matériau souhaité en solution pour former un réseau d'oxyde par des réactions de polymérisation inorganique suivant divers mécanismes par une succession de réactions d'hydrolyse-condensation de précurseurs qui peut être à son tour traité thermiquement, une étape de séchage suivie d'un traitement thermique permet d'éliminer les composés organiques pour former le matériau oxyde inorganique. Cette technique est utilisée à température et pression ordinaires.

L'élaboration des matériaux par le procédé sol-gel transite donc, par quatre étapes importantes:

(1) mise en solution des précurseurs de base, (2) gélification, (3) séchage et (4) éventuellement, un traitement thermique-recuit [9].

Le précurseur

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

- **Voie inorganique ou colloïdale:** Construit à partir d'une solution aqueuse de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures). Cette voie est peu coûteuse mais difficile à contrôler, elle est donc rarement utilisée. Par conséquent, c'est la méthode préférée pour obtenir des matériaux céramiques.
- **Voie métallo-organique ou polymérique:** obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Ce chemin est relativement coûteux mais permet d'un contrôle assez facile de la taille des particules (La granulométrie) [10].

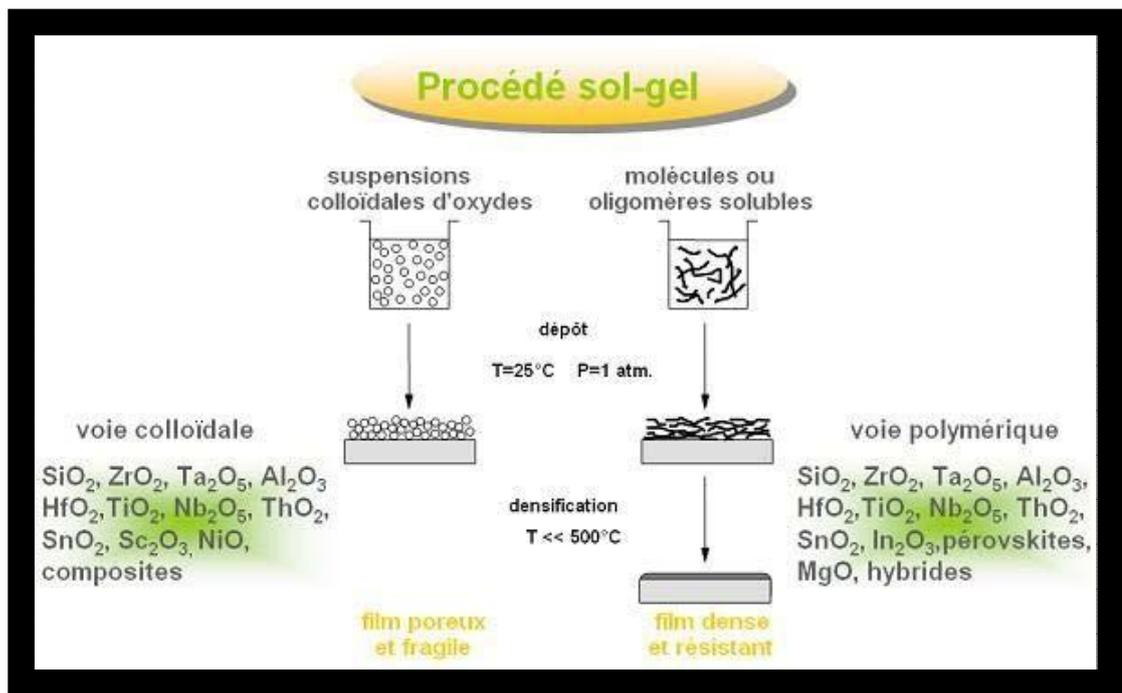


Figure II.2. Le procédé sol-gel [11].

II.1.1. 5. Techniques sol-gel

Les techniques sol-gel permettent aux nanomatériaux de se développer à partir de solutions d'alcoxyde ou de solutions colloïdales. Sous forme de monolithes, de nano pigments cristallisés ou de couches minces, les matériaux sont produits. Ce sont des techniques basées sur des réactions de polymérisation inorganiques. Il existe trois types de processus: sol-gel à base de silice, oxyde métallique et type Pechini [12].

🚧 La méthode de Pechini

La méthode de Pechini permet la synthèse d'oxydes, avec un très bon contrôle de la stœchiométrie des réactifs et des produits de réaction. Parmi les avantages de cette méthode :

une bonne homogénéité et une reproductibilité élevée du mélange réactionnel. Cette méthode est appelée aussi « la méthode des précurseurs polymères » ou « la méthode des liquides mélangés », son principe de base consiste à former du chélate par la réaction de différents cations introduits dans le système sous forme de sels solubles (les nitrates sont couramment utilisés) avec un acide carboxylique (le plus souvent de l'acide citrique). Les solutions aqueuses résultantes contenant de l'acide citrique et des sels métalliques lorsqu'elles sont mélangées avec un polyol souhaité (le plus souvent de l'éthylène glycol) et chauffées à 80 - 100° C, donnent une solution limpide. En chauffant d'avantage entre 150 et 250°C, une réaction de condensation se produit impliquant les groupes COOH et OH, conduisant à la formation d'une « résine » polyester, dans laquelle les cations métalliques sont répartis uniformément dans la masse de résine [13].

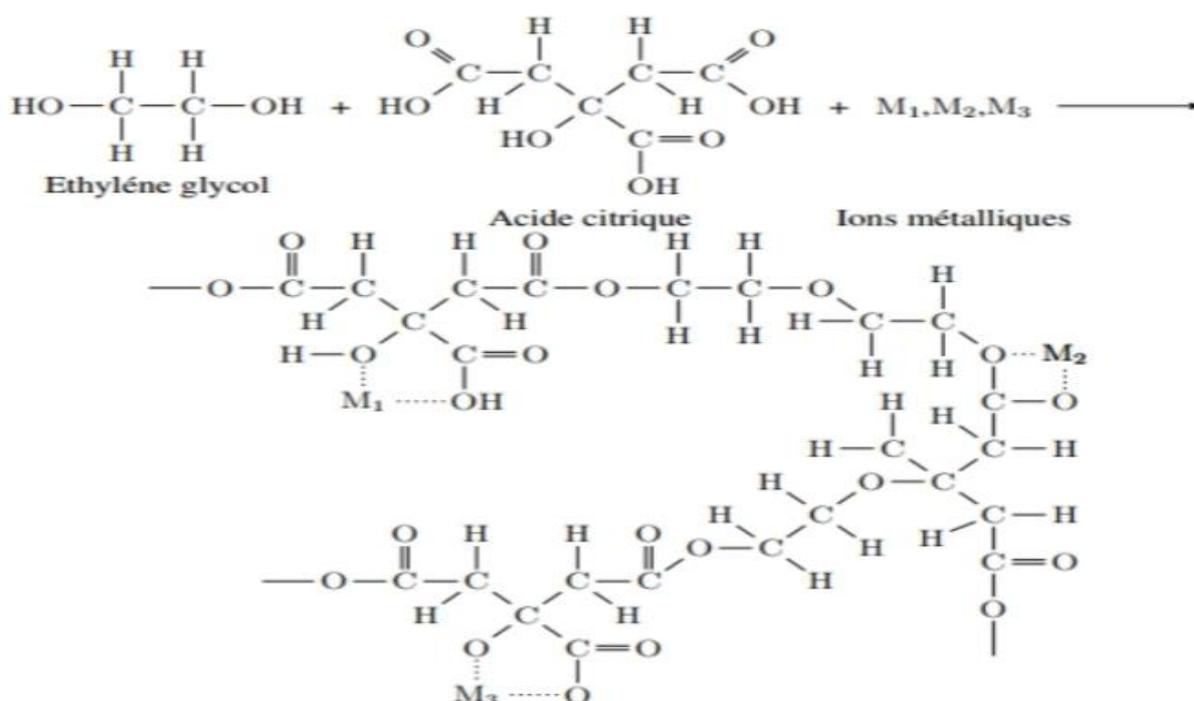


Figure II.3. Le processus sol-gel dans la méthode de Pechini [14].

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

II.1.1.6.1. Les avantage

Le procédé sol gel présente plusieurs avantages dont nous citons:

- Simplicité du procédé et rapidité d'exécution.
- Revêtement simultané des deux faces du substrat en une seule opération (dip

coating) et la possibilité de former des multicouches.

- Possibilité de réaliser des revêtements multicomposants en mélangeant simplement les alcoxydes correspondants dans la solution de départ.
- Le dépôt se fait sous conditions normales de pression et de température.
- Possibilité de réaliser des couches minces d'oxydes minéraux à basses température sur des supports sensibles à la chaleur.
- Ce procédé permet de réaliser aussi bien des monolithes, des films, des fibres que des poudres de taille uniforme. Il permet aussi de contrôler précisément la stœchiométrie.
- Comme les propriétés des couches dépendent fortement de la méthode de préparation, le procédé sol-gel permet d'avoir: une excellente homogénéité due à la dispersion des précurseurs en solution, un contrôle facile de l'épaisseur et une capacité de produire des revêtements de formes complexes. et aussi d'introduire des dopants à partir des précurseurs.
- Possibilité de réaliser des matériaux hybrides organo-minéraux (véritables nanocomposites dans lesquels les espèces minérales et organiques sont mélangées à l'échelle moléculaire) sous forme de couches minces ou monolithique avec des propriétés spécifiques.
- Enfin il faut ajouter que cette technique est bien connue au laboratoire depuis une vingtaine d'années surtout pour élaborer des matériaux tels que la zircone ZrO_2 .

II.1.1.6.2. Les inconvénients

Les principaux inconvénients sont :

- Coût élevé de certains précurseurs.
- les nombreux critères chimiques à contrôler (notamment les quantités relatives alcoxydes /eau/solvant) qui gouvernent la structure finale du matériau faisant apparaître une certaine complexité sous l'apparence simple de la mise en œuvre du procédé.
- l'inconvénient majeur est la faible épaisseur des couches, ainsi on doit effectuer plusieurs étapes de dépôt et de séchage afin d'obtenir une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres, ce qui multiplie les risques de craquelures car les premières couches déposées subissent toutes des séchages successifs ce qui augmente les risques de courts circuit lors des tests électriques.
- Maîtrise délicate du procédé en temps de réactions.
- La maîtrise des réactions chimiques se complique de plus en plus lorsqu'on élabore

des composés ternaires.

II.2. Les méthodes de caractérisations

La spectroscopie d'absorption dans l'UV et le visible est une méthode de caractérisation très commune dans Les laboratoires. Elle est basée sur la propriété de la matière et plus particulièrement certains matériaux, d'absorber certaines longueurs d'ondes du spectre UV-Visible, où l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules [15].

II.2.1. Spectroscopie d'absorption UV-Visible

II.2.1.1. Principe

Un milieu homogène traversé par la lumière absorbe une partie de celle-ci ; les différentes radiations de faisceau incident sont différemment absorbées suivant leurs énergies, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour passer d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Les radiations transmises sont alors caractéristiques du milieu [16].

Son principe est basé sur la mesure de la différence entre lumière incidente et lumière transmise par la solution. En effet, Lorsqu'une lumière d'intensité I_0 passe à travers cette solution une partie de celle-ci est absorbée par le soluté, et l'autre partie sera transmise avec une intensité I inférieure à I_0 . L'absorbance, est une valeur positive, sans unité [17].

Le domaine spectral UV-visible s'étend environ de 800 à 100 nm, Il est divisé en trois parties:

- Le visible : 800 nm -400nm.
- L'UV-proche:400nm - 200 nm.
- L'UV-lointain:200nm - 100 nm [18].

La spectroscopie UV-Visible concerne les transitions des électrons de valence des ions entre les orbitales atomiques ou moléculaires. Les transitions électroniques peuvent être classées en plusieurs groupes selon la nature des sauts électroniques :

- Les transitions d-d rencontrées dans le cas des ions des métaux de transition.
- Les transferts de charge qui impliquent un transfert d'électrons d'une orbitale occupée Localisée sur un donneur a une autre non occupée localisée sur un accepteur.
- Les transitions $n-\pi^*$ et $\pi-\pi^*$ qui concernent les sauts d'électrons π ou d'électrons n de

doublets libres dans les orbitales moléculaires des molécules organiques [19].

Le principe de spectrophotomètre consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-Visible. Un monochromateur mobile permet de sélectionner des longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme spectrale. Le faisceau de photons à la longueur d'onde sélectionnée est réfléchi par un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur, puis le faisceau traverse l'échantillon et la référence. Enfin, un amplificateur permet de comparer l'intensité transmise par rapport à l'intensité d'émission. Cette spectroscopie électronique consiste à mesurer l'atténuation d'un rayon lumineux incident d'intensité I_0 en fonction de la longueur d'onde lorsque celui-ci traverse un milieu homogène d'épaisseur d contenant une espèce absorbante.

Le spectrophotomètre UV-visible est constitué de lampe comme source lumineuse, de monochromateur pour sélectionner la longueur d'onde et de détecteur (figure II.3). Les spectres obtenus donnent la variation relative de la transmission T (%) en fonction de la longueur d'onde en (nm).

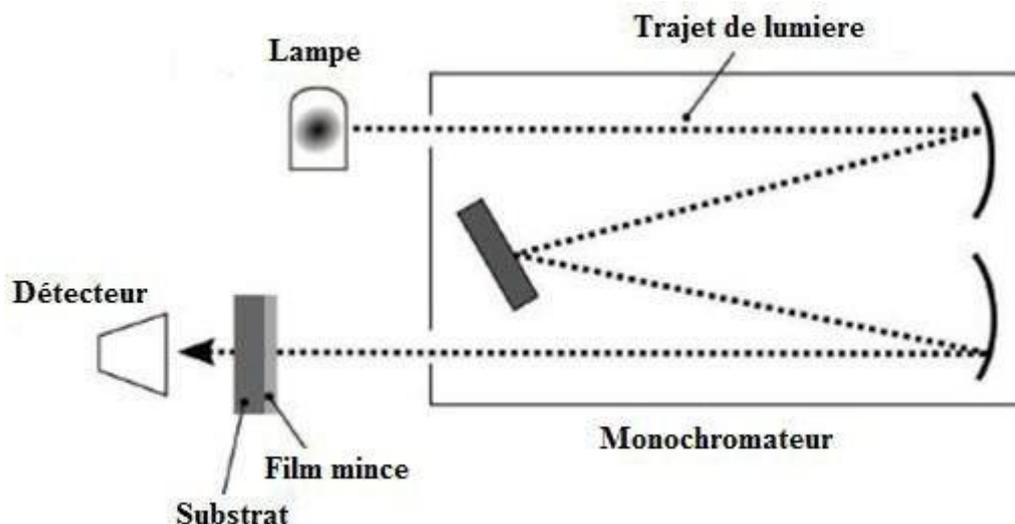


Figure II.4. Principe des mesures de transmission UV-visible [16].

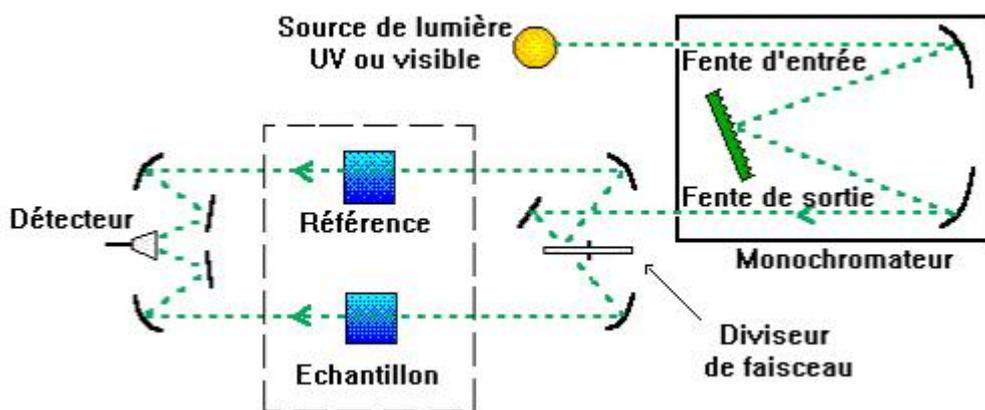


Figure II.5. Schéma du principe de la spectroscopie UV-Vis [20].

II.2.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier est l'une des techniques les plus utilisées pour sonder les vibrations des liaisons chimiques présentes dans une molécule [21].

C'est une méthode rapide et précise, employée pour l'identification des groupements fonctionnels pour obtenir des informations microscopiques sur leurs conformations et leurs éventuelles interactions [22]. La spectroscopie infra rouge est une méthode d'analyse structurale qui révèle la nature des liaisons entre atomes dans une molécule. Le principe de cette méthode consiste à mesurer la quantité de lumière absorbée par un matériau en fonction de la longueur d'onde lors d'une interaction entre ce dernier et la radiation électromagnétique [23].

En effet, le rayonnement infrarouge excite des modes de vibration (déformation, élongation) spécifiques et caractéristiques des liaisons chimiques, la comparaison entre le rayonnement incident et celui transmis par l'échantillon permet de déterminer les espèces chimiques qu'il contient. Le domaine infrarouge entre 4000 et 400cm^{-1} correspond au domaine de vibration des molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. La position des bandes d'absorption dépend en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leurs masses [24].

II.2.2.1. Appareillage et principe

Le dispositif expérimental utilisé dans ce travail est un spectromètre à transformée de fourrier (FTIR) de marque Shimadzu FTIR-8400 PC (Figure II.5) La méthode utilisée pour la préparation de poudre est celle des pastilles [25].

Les pastilles des poudres à analyser sont formées de 1% en masse du produit préalablement broyé et dispersé dans du KBr. Les pastilles ont été compactées sous une pression de 10 Tonnes par cm^2 (10 kbars) pendant 15 minutes, de façon à obtenir des pastilles translucides de 13 mm de diamètre. L'étalonnage de l'appareil est réalisé à l'aide d'une pastille de KBr pur, bien séchée auparavant dans une étuve, car il est hygroscopique. L'attribution des bandes aux différents modes de vibration se fait par comparaison avec celles citées dans la littérature [26].



Figure II.6. spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier FTIR-Shimadzu 8400S

II.2.3. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction de Rayons X (DRX) est une technique permettant l'analyse de la structure et de la cristallinité des matériaux à partir de l'interaction rayons X/matière. C'est une technique de caractérisation qui permet d'accéder à un grand nombre d'informations :

- Détermination du caractère cristallin ou amorphe d'une structure.
- Mise en évidence de la structure cristalline du matériau et détection des phases secondaires.
- Calcul des paramètres de mailles dans le plan et hors du plan, ainsi que de l'épaisseur de la couche mince.
- Détermination des états de contraintes et de la taille des cristallites [27].

II.2.3.1. principe de fonctionnement

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

Son principe consiste en l'enregistrement des rayons diffractés par un échantillon (réflexion des plans de l'indice de Miller hkl) parallèle au support, en fonction de l'angle entre le rayonnement incident et l'échantillon (figure II.6). Un faisceau de rayons est diffracté sur un réseau de plans cristallins selon loi de BRAGG [28] :

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

$d_{(hkl)}$: distance inter-réticulaire (distance séparant les plans cristallins d'indices (hkl)).

λ : longueur d'onde du faisceau des rayons X.

n : ordre de la diffraction.

θ : angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.

Par la mesure des angles θ et des ordres de diffraction n , connaissant λ , on déduit les distances interatomiques $d_{(hkl)}$ dans plusieurs directions de l'espace [29].

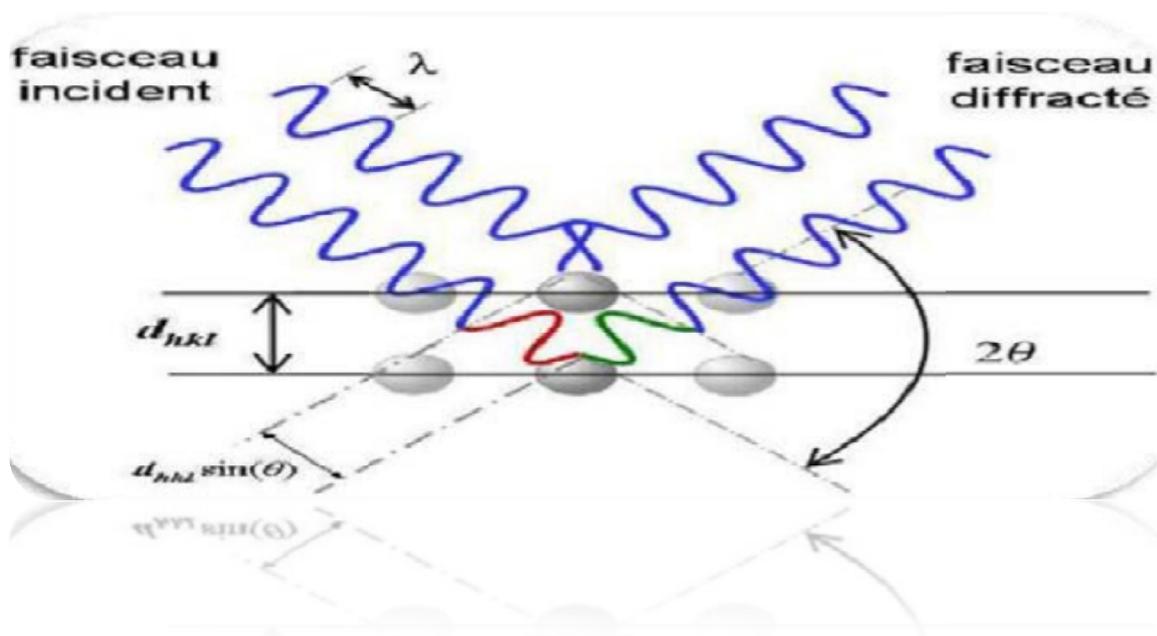


Figure II.7. Schéma de diffraction des rayons X par un réseau périodique d'un échantillon.

Références bibliographiques

- [1] Bouremmad.F. Les manganites de type perovskite : synthèse, structure cristalline et propriétés électriques et catalytiques. Thèse de Doctorat, Université de Constantine, (2010).
- [2] Adaika. K. Synthèse et caractérisation physicochimique des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$. Thèse de Doctorat Université Mohamed Khider-Biskra, (2015).
- [3] H.Schmidt. Considérations about the sol-gel process: From the classical sol-gel route to advanced chemical nanotechnologies.J Sol-Gel SciTechnol (2006).
- [4] Boukhenoufa.N. Contribution à l'étude des propriétés des films minces à base de ZnO . Thèse de Doctorat, Université de Batna 2 (2017).
- [5] A. E. Danks,a S. R. Hallb and Z. Schnepf. The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis. Journal ,The Royal Society of Chemistry 3 91-112 (2016).
- [6] Boukhalfa Fatima «synthèse par voie sol-gel, caractérisation d'oxydes de type bimevox», Thèse de Magister, Université de Oran (2010).
- [7] T.Tawara,I.Suemune,H.Kumano. Physica E, 13403 (2002).
- [8] M.V.Artemyer,U.Woggon,R.Wannemacher,HJaschinski, W.Langbein, Nano le tters, 1 6, 309, (2001).
- [9] Mr. A. Maizia, Thèse de Magister, Etude des propriétés structurales, électroniques et optiques des oxydes du zinc et d'étain (ZnO et SnO_2)Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf,(2013).
- [10] <https://veillechimie.imist.ma>.
- [11] <https://rescoll.fr/wp-content>
- [12] <https://www.memoireonline.com>
- [13] <https://shodhganga.inflibnet.ac.in>
- [14] Aouissi.M. L. Élaboration, caractérisation et étude catalytique de nouvelles phases de matériaux mixtes à base de cérium. Mémoire de Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra (2014).
- [15] Yarik.S, Moussous.L. Dégradation des polluants organiques par des catalyseurs de type pérovskite/ TiO_2 . Mémoire de Master, Université de Bejaïa (2016).

- [16] Sefardjella.H. Propriétés opto-électriques des films minces du dioxyde d'étain.
Thèse de Doctorat, Université (2015).
- [17] Fardjallah.K. Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes à base de
 $\text{Sr}(\text{Fe},\text{Ni},\text{Al})\text{O}_3$. Mémoire de Master. Université de Biskra, (2017).
- [18] Ksouri. A, S. K. Synthèse et caractérisation physicochimique des oxydes $\text{BaBi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.
Mémoire de Master. Université de Biskra, (2020).
- [19] Hachani .S, Bourezg.S. Caractérisation physicochimique d'oxydes mixtes.
Mémoire de Master. Université de Biskra, (2021).
- [20] Sonia, H. Couches minces nanocristallines et texturées d'oxyde de Zinc préparées
par Sol-Gel. Université M'hamed Bougara de Boumerdès (2017).
- [21] W. Brügel. An introduction to infrared spectroscopy, Methuen & Co. Ltd. (1962).
- [22] R.T. Conley. Infrared spectroscopy. Alin and Bacon Inc. (1966).
- [23] D. Skoog, Analisis Instrumental, Mc Graw Hill, México, (1989).
- [24] P. Zeng et al. / Journal of Alloys and Compounds 455 465–470 (2008).
- [25] Benaicha. A. Thèse Doctorat, Université Mohamed Khider de Biskra (2018).
- [26] Ouanis Abdelali, Meraghni Messaoud. Elaboration et caractérisation d'une électrode bi
fonctionnelle à base d'une pérovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$. Mémoire de Master Université d'El
oued (2015).
- [27] Layek. Samar. Verma, H.C. Magnetic and dielectric properties of multiferroic BiFeO_3
nanoparticles synthesized by a novel citrate combustion method. Adv. Mat. Lett. 3 533–538
(2012).
- [28] S. Menakh, Contribution à l'étude des propriétés de films ZnO , Mémoire de
Magister, Université Mentouri-Constantine (2010).
- [29] Arrar A, Synthèse et analyses physiques de surface des films pérovskites type
 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ pour des applications magnétiques. Thèse de Doctorat, Université
Mohamed Boudiaf- Oran (2019).

Chapitre III

Résultats et Discussions

III.1. Introduction

Ces dernières années, de nombreux matériaux pérovskites ont été étudiés, et les résultats de ces rapports sur l'ABO₃ contenant des ions de métaux de transition B présentent une gamme intéressante de propriétés électriques. Les matériaux à structure pérovskite sont utilisés dans un large éventail d'applications telles que la catalyse [1,4], la photocatalyse [5,6], les piles à combustible [7], la magnéto-optique [8,9] et les vannes de spin [10].

Les oxydes de type pérovskite sont capables de s'adapter à des déficiences élevées en oxygène [11], qui produisent des taux élevés de transport d'oxygène, mais ils peuvent également tolérer une substitution importante sur les deux sites cationiques, ce qui permet d'adapter leur conduction mixte et leurs propriétés thermodynamiques [12,13].

D'après la littérature, il est important de mettre l'accent sur l'effet des méthodes et des conditions de synthèse sur la morphologie et la microstructure des matériaux obtenus par une élucidation de l'effet de ces paramètres de synthèse sur l'élaboration de ces matériaux [14].

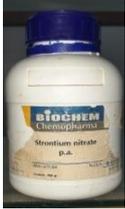
L'objectif de cette investigation est l'élaboration des solutions solide **Sr_{0.5}Bi_{0.5}FeO₃**, **Sr_{0.5}Bi_{0.5}Fe_{0.9}Zn_{0.1}O₃** par la voie sol-gel et d'étudier l'influence du dopage dans le site B par le zinc sur les propriétés structurales et optique de la pérovskite **Sr_{0.5}Bi_{0.5}FeO₃**. Les solides obtenus ont été caractérisés par La diffraction des rayons X (DRX), infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la spectroscopie UV-Visible.

III.2. Protocole de synthèse

Pour la préparation des oxyde mixte de type pérovskite **Sr_{0.5}Bi_{0.5}FeO₃**, **Sr_{0.5}Bi_{0.5}Fe_{0.9}Zn_{0.1}O₃** on a utilisé le procédé sol-gel, méthode citrate.

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

Tableau III.1. Caractéristiques des produits de départs.

	Produits commercialisés	Masse molaire (g/mol)	Fournisseur
	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	211,64	BIOCHEM
	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	485,11	BIOCHEM
	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	404	BIOCHEM
	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	297,46	BIOCHEM
	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	210,14	VWR CHEMICALS

Les quantités des réactifs et le volume de solvant pour préparer 6 g d'oxyde sont résumées dans le tableau III.2. et III.3.

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

Oxydes	Les masses en grammes				
	Sr(NO ₃) ₂	Bi(NO ₃) ₃ , 5H ₂ O	Fe(NO ₃) ₃ , 9H ₂ O	Zn(NO ₃) ₂ , 6H ₂ O	C ₆ H ₈ O ₇ , H ₂ O
$Sr_{0,5} Bi_{0,5} FeO_3$	2,52	5,77	9,61	/	10
$Sr_{0,5} Bi_{0,5} Fe_{0,9} Zn_{0,1}$	2,51	5,75	8,62	0,71	9,67

Tableau.III.3. Volume de l'eau distillée et Volume de l'acide nitrique (HNO₃) pour Bi(NO₃)₃,5H₂O. Pour dissoudre les sels précurseurs de nitrates et l'acide citrique (AC) ajoutée pour la synthèse de 6g d'oxyde.

Oxydes	Volumes l'eau distillée (ml)					Volume de HNO ₃ (ml)
	Sr(NO ₃) ₂	Bi(NO ₃) ₃ , 5H ₂ O	Fe(NO ₃) ₃ , 9H ₂ O	Zn(NO ₃) ₂ , 6H ₂ O	C ₆ H ₈ O ₇ , H ₂ O	Bi(NO ₃) ₃ , 5H ₂ O
$Sr_{0,5} Bi_{0,5} FeO_3$	12,6	10	48,05	/	50	5
$Sr_{0,5} Bi_{0,5} Fe_{0,9} Zn_{0,1} O_3$	12,55	10	43,1	3,55	48,35	5

III.2.1. Synthèse des nanoparticules de Sr_{0.5}Bi_{0.5}FeO₃, Sr_{0.5}Bi_{0.5}Fe_{0.9}Zn_{0.1}O₃ par la méthode citrate

Pour la préparation des nanoparticules Sr_{0.5}Bi_{0.5}FeO₃, Sr_{0.5}Bi_{0.5}Fe_{0.9}Zn_{0.1}O₃, on a procédé la méthode citrate.

Dans un bécher on dissout des nitrates de bismuth Bi(NO₃)₃,5H₂O dans l'acide nitrique dilué avec une agitation magnétique à température ambiante. Après une agitation continue pendant 20 min, on y ajoute la solution des nitrates de strontium Sr(NO₃)₂, fer Fe(NO₃)₃,9H₂O qui ont été au préalable dissoute dans le solvant approprié l'eau distillée. Une fois la solution est homogène, on y introduit l'acide citrique (agent chélatant) qui a été dissout dans l'eau distillée. Lorsque les réactifs en solution sont complètement homogènes, le bécher est ensuite plongé dans un bain marie dont la température est maintenu à 80°C sous agitation continue

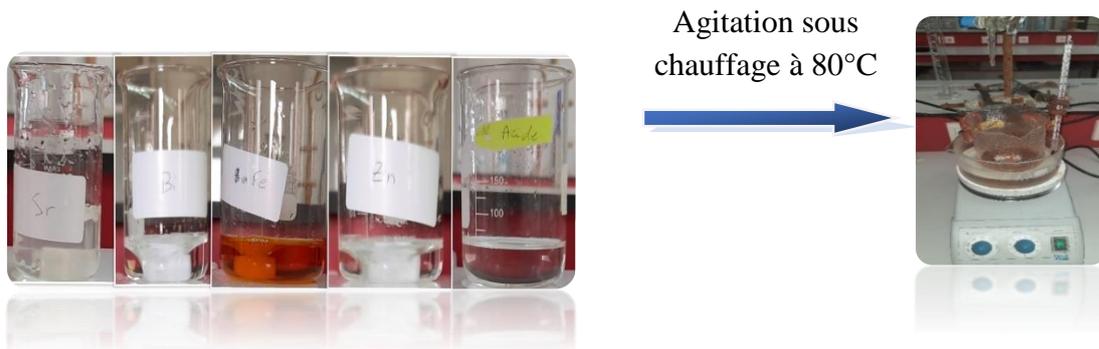
pour assurer la complexation des cations, jusqu'à l'obtention d'un liquide visqueux (gel) formé par évaporation de l'eau durant cinq heures environ.

Afin d'éliminer l'eau résiduelle, le gel est placé dans une étuve pendant une nuit à une température de 120°C jusqu'à l'obtention d'un soufflet. Le soufflet obtenu est ensuite broyé soigneusement à l'aide d'un mortier jusqu'à l'obtention d'une poudre fine bien dispersée, calcinée dans un four à moufle porté à 650°C sous air pendant 5 heures avec une montée en température de 5°C/min. Pour la suite de la synthèse de $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_3$, on a effectué les mêmes étapes que celles réalisées dans l'élaboration de $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{FeO}_3$.

Les étapes de la synthèse de $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_3$, sont illustrées sur la figure III.1 et la figure III.2.

Réactifs	Préparation des précurseurs
Nitrates de Strontium	   2,51 g dans 12,55 ml de l'eau distillé
Nitrates de Bismuth	   5,75 g dans 10 ml de l'eau distillé et 5 ml d'acide nitrique
Nitrates de fer	   8,62 g dans 43,1 ml de l'eau distillée
Nitrates de zinc	   0,71 g dans 3,55 ml de l'eau distillé
Acide citrique	   9,67 g dans 48,35 ml de l'eau distillé

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



Les précurseurs en solution

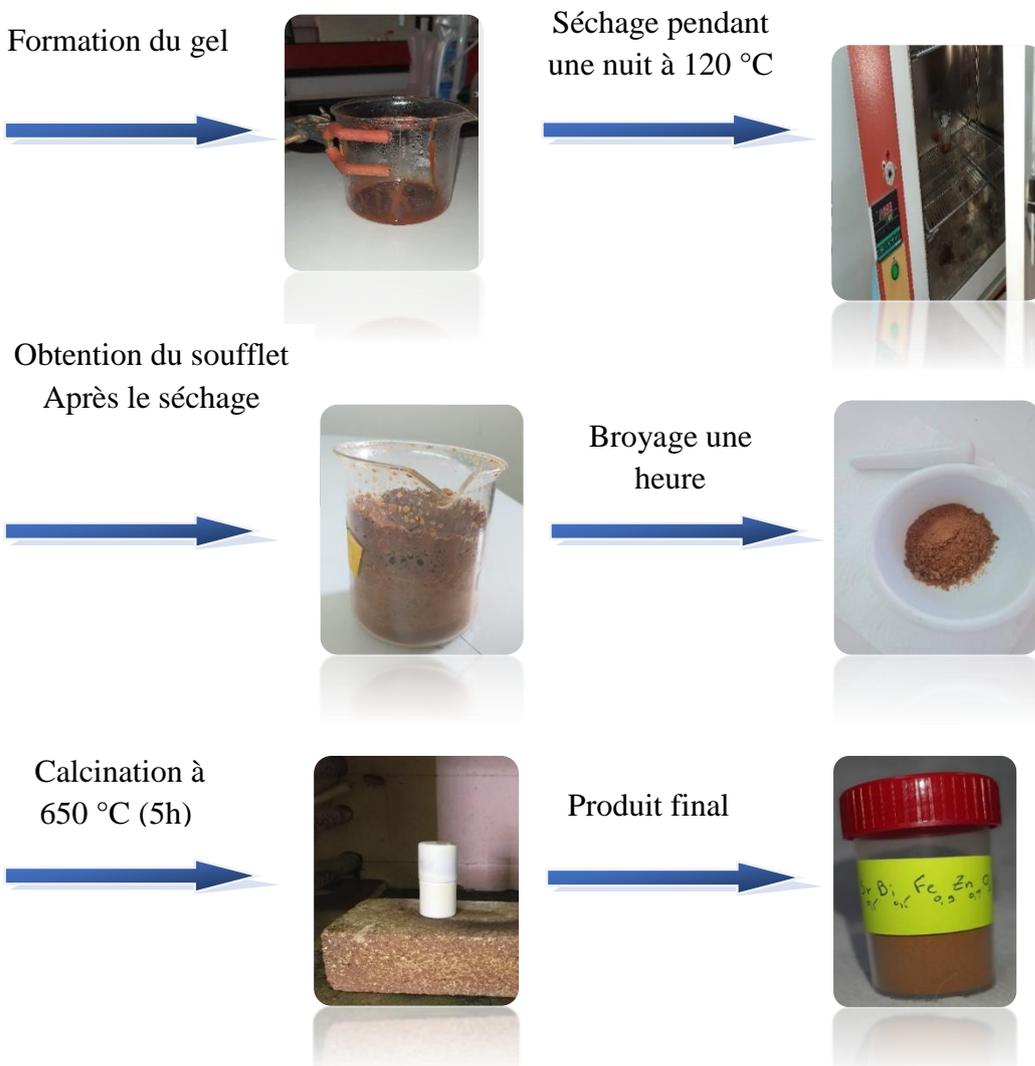


Figure III.2. Les étapes de la synthèse de $\text{Sr}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ par la méthode citrate.

L'ensemble du processus utilisé pour l'élaboration des poudres $\text{Sr}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ est représenté sur la figure III.3.

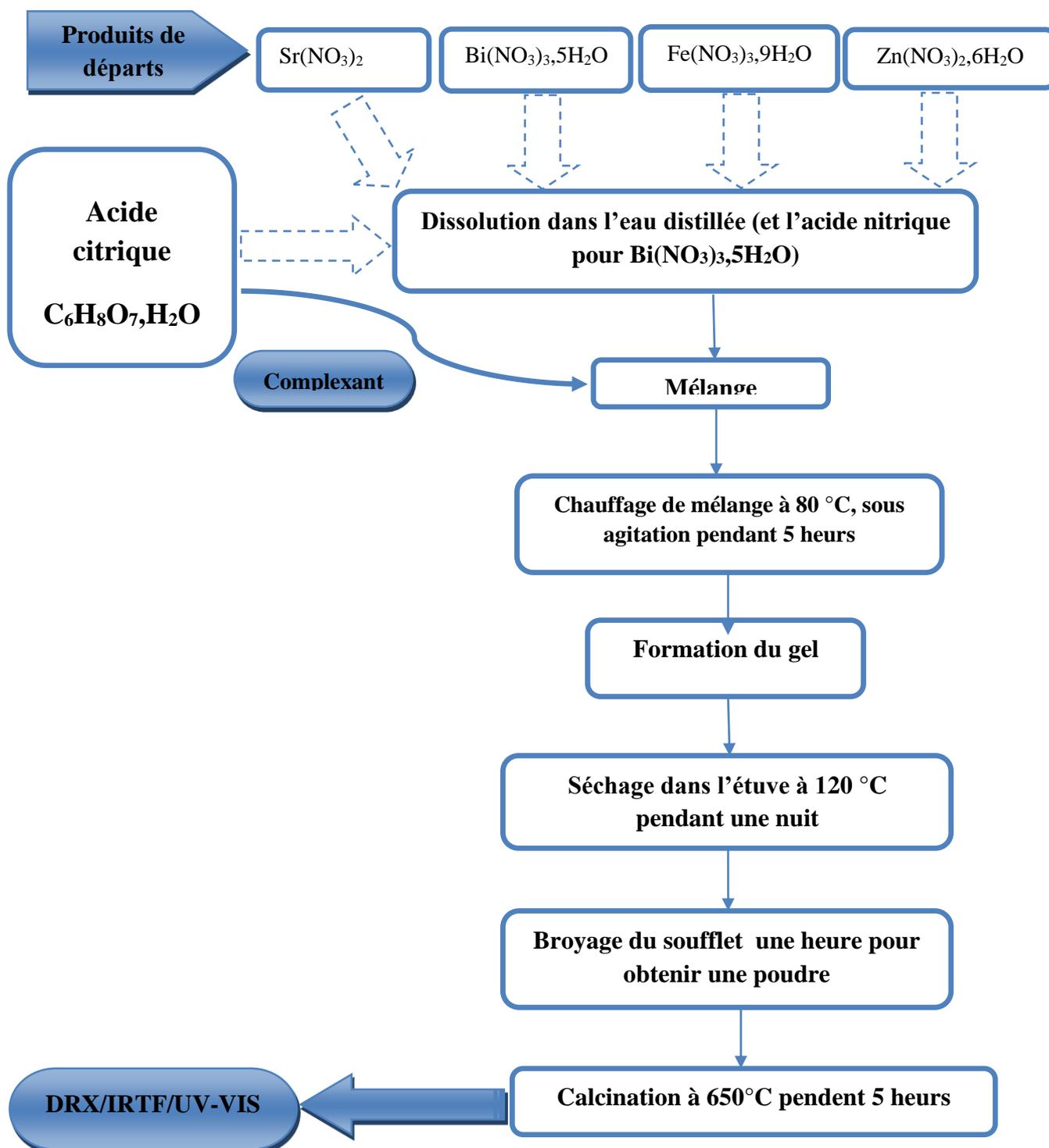


Figure III.3. Organigramme résumant la méthode d'élaboration des poudres d'oxyde $\text{Sr}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{FeO}_3$, $\text{Sr}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{Fe}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{O}_3$, par la méthode citrate.

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

III.3.1. Identification de la structure

Les analyses par diffraction des rayons X sur poudre ont été entreprises afin de permettre l'identification des phases présentes ainsi que la détermination des paramètres structuraux. Les collectes obtenues sont exploitées à l'aide du logiciel X'Pert High score plus, qui permet notamment d'utiliser la banque de données cristallographiques JCPDS et de calculer la taille moyenne des cristallites. L'ensemble des diffractogrammes a été enregistré pour des angles 2θ allant de 10° à 80° , avec un pas de $0,03^\circ$.

Les diagrammes de diffraction de rayons X enregistrés à température ambiante pour les compositions $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{FeO}_3$, $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_3$, après calcination à température 650°C pendant 5h, sont représentés sur la (Figure III.4).

Les résultats de DRX révèlent que les composés $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{FeO}_3$ et $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_3$ cristallisent dans une phase pérovskite de structure cubique de groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (221) indexées selon la fiche ASTM (carte JCPDS 00-054-0683). Toutefois nous observons l'apparition de raies de diffraction supplémentaires dans les spectres DRX. Ils peuvent être attribués à la formation de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (PDF 01-074-098) et $\text{Bi}_{10}\text{Sr}_{15}\text{Fe}_{10}\text{O}_{46}$ (PDF 01-080-0872) (figure III.4). On peut donc considérer que la température de calcination 650°C est insuffisante pour assurer une incorporation totale des éléments dans la structure.

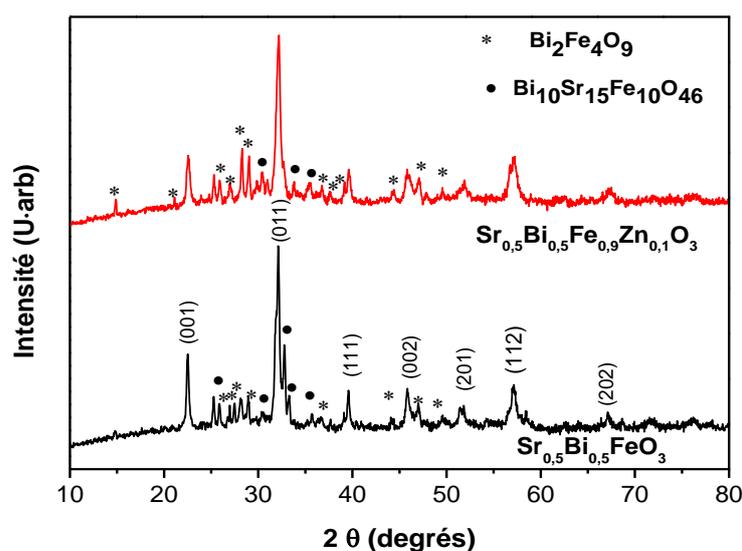


Figure.III.4. Diffractogrammes de DRX des échantillons $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{FeO}_3$, $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_3$ calcinés à 650°C pendant 5h.

Pour évaluer plus précisément l'effet du dopage sur le composé $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{FeO}_3$ par le zinc dans le site B, un zoom dans le domaine angulaire $[31.6^\circ - 32.4^\circ]$ (20) est représenté sur la figure III.5. Nous observons un léger déplacement progressif de la position de raie (011) de la phase cubique vers les valeurs élevés de 2θ pour la composition $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_3$ comparé à celle de $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{FeO}_3$. Ce qui entraîne une modification de la structure de $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{FeO}_3$ lequel pourrait impliquer la présence d'une solution solide.

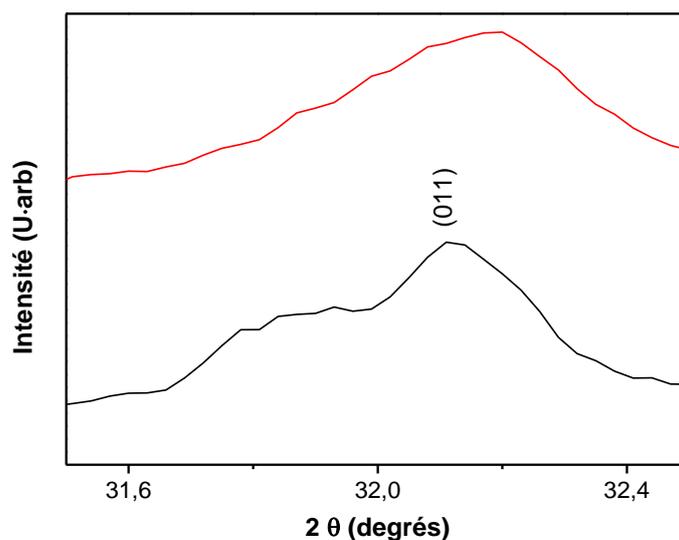


Figure III.5. Diffractogrammes présentés sur une plage d'angle 2θ réduite (31.6° à 32.4°).

Pour mettre en évidence l'influence du zinc sur l'état structural de $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{FeO}_3$, nous avons calculé les paramètres de maille à partir du programme Celref version 3.0. Les valeurs de ces paramètres sont reportées dans le tableau.III.4.

Tableau III.4. Résultats de l'affinement CELREF pour les différentes compositions.

Composition	Système cristallographique	Groupe d'espace	a (Å)	Volume (Å ³)
$\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{FeO}_3$	Cubique	Pm3m	3.9450	61.397
$\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_3$	Cubique	Pm3m	3.9432	61.311

L'affinement des différents diagrammes a permis d'extraire le paramètre **a** de la maille cubique ainsi que le volume.

Il ressort des résultats de tableau III.4 une diminution du paramètre de la maille cubique **a** et le volume pour la composition **Sr_{0.5}Bi_{0.5}Fe_{0.9}Zn_{0.1}O₃** avec un taux de dopage dans le site Fer par le zinc 10% comparativement à celui de **Sr_{0.5}Bi_{0.5}FeO₃**.

La diminution des paramètres de réseau et le volume de cellule unitaire ne peut être expliquée que par un simple effet de taille, compte tenu des rayons ioniques de Fe³⁺ (0.645 Å) et Fe⁴⁺ (0.585 Å) sont inférieurs au rayon Zn (0.74 Å) [15,16], mais peut être attribué à l'existence de lacunes d'oxygène et de Fe⁴⁺ où le rayon ionique de Fe⁴⁺ (0.585 Å) est significativement plus petit que celui de Fe³⁺ (0.645 Å) [15,17] pour maintenir l'équilibre de charge [18,19].

III.3.2. Détermination de la taille des cristallites

Le tableau III.5, montre la taille moyenne des cristallites calculée en utilisant la formule de Debye-Scherrer.

Tableau III.5. Tailles moyennes des cristallites des oxydes calculés par la formule de Debye-Scherrer.

Oxydes	Taille moyenne des Cristallites D (nm)
Sr_{0.5}Bi_{0.5}FeO₃	40.018
Sr_{0.5}Bi_{0.5}Fe_{0.9}Zn_{0.1}O₃	25.468

Comme on peut le voir dans le tableau III.5 on constate une diminution de la taille des cristallites pour la composition **Sr_{0.5}Bi_{0.5}Fe_{0.9}Zn_{0.1}O₃** par rapport à celle de **Sr_{0.5}Bi_{0.5}FeO₃**. Donc la substitution du fer par du zinc avec une teneur de 10% a introduit un effet notable de taille.

III.4. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (IRTF)

Les spectres Infrarouge en transmission ont été réalisés sur un spectrophotomètre à transformée de fourrier FT.IR-8400s. Les longueurs d'onde étudiées sont comprises entre 400-4000 cm⁻¹ pour l'infrarouge moyen. La technique de granulé de KBr a été utilisée (1mg d'échantillon pour 200 mg de matrice de KBr).

Les spectres infrarouges relatifs aux compositions **Sr_{0.5}Bi_{0.5}FeO₃** et **Sr_{0.5}Bi_{0.5}Fe_{0.9}Zn_{0.1}O₃** obtenus après calcination à 650°C pendant 5h sont illustrés sur la figure

III.6. Le spectre infrarouge de la composition $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_3$ est étrangement similaire à celle de la composition $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{FeO}_3$ avec un léger décalage des spectres, confirmant la structure cubique de groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ des échantillons. A partir des spectres, une bande de fréquence plus élevée d'environ 578 cm^{-1} et 599 cm^{-1} a été attribuée au mode de vibration d'élongation M-O (Fe-O, Zn-O) et la bande de fréquence inférieure d'environ 449 cm^{-1} et 493 cm^{-1} correspond au mode de déformation qui est sensible à la variation d'angle de liaison MOM (M = Fe, Zn). Ces bandes sont liées à l'environnement entourant l'octaèdre MO_6 dans la pérovskite ABO_3 [20]. Les bandes de vibration d'élongation observées entre 1458 et 1593 cm^{-1} peuvent être attribuées aux C-O du carbone résiduel et les bandes entre 858 et 990 cm^{-1} peuvent être attribuées à la vibration de flexion C-H du carbone résiduel [21]. La bande de vibration observée à 1396 cm^{-1} peut être attribuée aux nitrates [22,24]. Ainsi qu'une faible bande apparait à environ 3141 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration d'élongation la liaison OH de l'eau absorbée par les molécules [25].

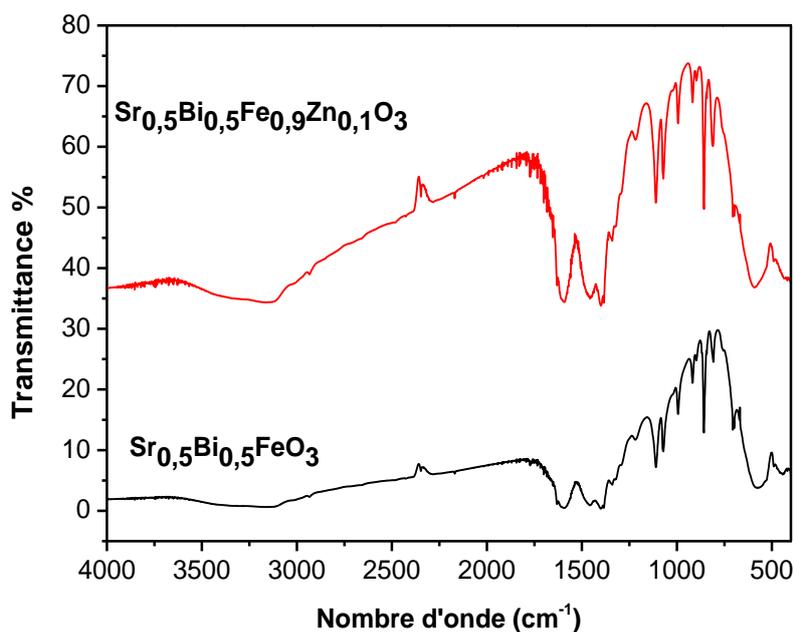


Figure III.6. Spectre infrarouge des oxydes $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{FeO}_3$ et $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_3$.

III.5. Caractérisation par UV-Visible

III.5.1. Propriétés optique

III.5.1.1. Analyse des spectres UV-Visible des composés $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{FeO}_3$ et $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_3$

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

Les spectres d'absorption UV-Visible pour les compositions $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{FeO}_3$ et $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_3$, sont représentés sur la figure III.7, montrent une allure étrangement similaire pour la composition $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_3$ avec un léger décalage comparativement à celle de $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{FeO}_3$. On observe sur les spectres d'absorption une bande d'absorptions à la région UV à environ 317 nm et 320 nm pour $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{FeO}_3$ et $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_3$ respectivement. Toute fois Une bande d'absorption observée dans la région visible à environ 555 nm. Cela signifie que les compositions $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{FeO}_3$ et $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_3$ peuvent absorber de la lumière visible et utilisées comme photocatalyseurs.

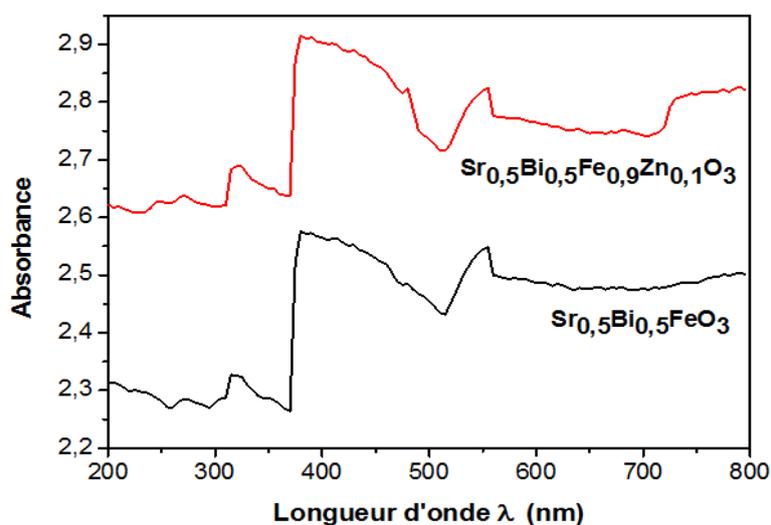


Figure III.7. les spectres d'absorptions UV-Visible pour les compositions $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{FeO}_3$ et $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_3$.

III.5.1.2. Propriétés optiques dans la région UV-Visible des composés $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{FeO}_3$ et $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_3$

Le calcul du gap optique des composés synthétisés $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{FeO}_3$ et $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_3$, a été calculé en appliquant la relation de Tauc [26] (Eq1) pour un gap direct.

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

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

Les résultats obtenues du gap optique (E_g) pour les compositions $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{FeO}_3$ et $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_3$, sont reportées sur la figure III.8. Nous constatons une augmentation de la bande interdite E_g de la composition $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_3$ estimée à 2.11 eV comparativement à la solution solide $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{FeO}_3$ 1.51 eV. Cela suggère l'effet de la substitution du fer par le zinc avec un taux de 10% dans la modification de l'énergie de la bande interdite du semi-conducteur $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_3$ [27].

Ce qui nous permet de conclure que le dopage dans le site B par le zinc avec un taux de 10 % n'a pas influé sur l'énergie de gap de la composition $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_3$.

La bande interdite étroite de $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{FeO}_3$ pourrait avoir des applications potentielles dans la photocatalyse, les capteurs de gaz et les matériaux d'électrode dans les piles à combustible à oxyde solide [28,32].

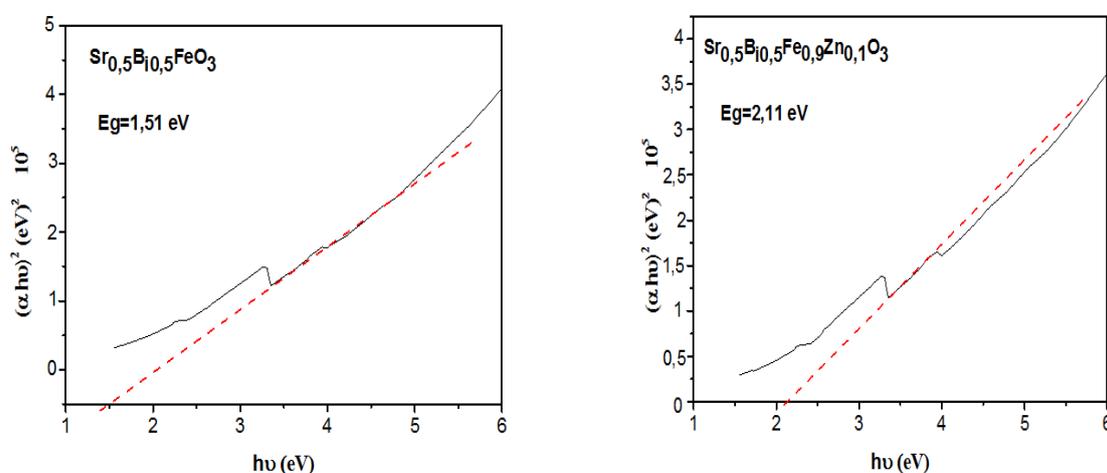


Figure III.8. Courbe $(\alpha hv)^2 = f(hv)$ pour les compositions $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{FeO}_3$ et $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_3$.

Références bibliographiques

- [1] M.A. Peña, J.L.G. Fierro, Chem. Rev. 101 1981 (2001).
- [2] L. Tejuca, J. Fierro, Properties and applications of perovskite-type oxides, CRC, (1993).
- [3] M.S.Wrighton, A.B. Ellis, P.T. Wolczanski, D.L. Morse, H.B. Abrahamson, D.S. Ginley, J. Am. Chem. Soc. 98 2774 (1976).
- [4] J. Fernandes, D. Melo, L. Zinner, C. Salustiano, Z. Silva, A. Martinelli, M. Cerqueira, C. Alves Junior, E. Longo, M. Bernardi, Mater. Lett. 53 122 (2002).
- [5] X. Niu, H. Li, G. Liu, J. Mol. Catal. A: Chem. 232 89 (2005).
- [6] M. Ghaffari, P.Y. Tan, M.E. Oruc, O.K. Tan, M.S. Tse, M. Shannon, Catal. Today 161 70 (2011).
- [7] N. Minh, Solid State Ionics 174 271 (2004).
- [8] N. Keller, J. Mistrík, S. Visnovský, D. Schmool, Y. Dumont, P. Renaudin, M. Guyot, R. Krishnan, Eur. Phys. J. B 2167 (2001).
- [9] N. Kojima, K. Tsushima, Low Temp. Phys. 28 480 (2002).
- [10] H. Sakakima, M. Satomi, E. Hirota, H. Adachi, IEEE Trans. Magn. 35 2958 (2002).
- [11] Liu, J., Co, A., C., Paulson, S., Birss, V., I., Solid state ionics, p.177,377 (2006).
- [12] H. Iwahara, T. Esaka and T. Sato, J. Solid state chem, p.39, 173 (1981).
- [13] Baumann, F., S., Fleig, Habermeier, H., U., Maier, J., Solid state ionics, p.177,1071 (2006).
- [14] Guesmia, K., Saadi, A. Élaboration et caractérisation des oxydes de type pérovskite $XFeO_3$ dopés. Mémoire de Master. Université Mohamed Khider Biskra (2021).
- [15] R.D. Shannon Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides Acta Cryst., A32 751-767 (1976).
- [16] Elamrani, M. Synthèse et caractérisation spectroscopique d'oxydes multiferroïques $Y_{1-x}In_xMn_{1-y}Fe_yO_3$ et $RCrO_3$ (R=terre rare). Thèse de Doctorat, Université François Rabelais de Tours - France (2014).
- [17] Aissat, F. Synthèse, caractérisation et activité catalytique des matériaux de structure pérovskite. Thèse doctorat. Université des sciences et de la technologie Houari-Boumediene, Alger (2019).

- [18] Barbero, B.P., Gamboa, J.A., Cadus, L.E.: Synthesis and characterisation of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ perovskite-type oxide catalysts for total oxidation of volatile organic compounds. *Appl. Catal. B Environ.* 65, 21 (2006).
- [19] Ciambelli, P., Cimino, S., De Rossi, S., Lisi, L., Minelli, G., Porta, P., Russo, G.: AFeO_3 (A=La, Nd, Sm) and $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ perovskites as methane combustion and CO oxidation catalysts. Structural, redox and catalytic properties. *Appl. Catal. B: Environmental* 29, 239 (2001).
- [20] Hongtao Cui, Marcos Zayat, David Levy Epoxide assisted sol-gel synthesis of perovskite-type $\text{LaM}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ (M = Ni, Co) nanoparticles, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352 3035–3040 (2006).
- [21] Mya Theingi, Kay Thi Tun, Nwe Nwe Aung. Preparation, Characterization and optical property of LaFeO_3 nanoparticles via Sol-Gel combustion method. *SciMedicine Journal* Vol. 1, No. 3 (2019).
- [22] Zhenxing Y, Ji Z, Longtu L, Hongguo Z, Zhilun G *J Magn Mat* ,208 55–56 (2000).
- [23] Lobree LJ, Ch Hwang I, Reimer JA, Bell AT *Catal Lett* 63 233–240 (1999).
- [24] Hadjiivanov K, Knozinger H, Tsyntsarski B, Dimitrov *Catal Lett* 62 L 35–40 (1999).
- [25] Baranauskas A, Jasaitis D, Kareiva A *Vibr Spectrosc* 28:263–275 (2002).
- [26] Tauc, J. *Optical Properties of Solids*; North-Holland: Amsterdam, (1970).
- [27] Leila Ben Amor. Synthèse et modélisation quantique de pérovskite à base de stannate substituée par des métalloïdes. Thèse de doctorat .Université Montpellier; Université de Tunis El Manar (2020).
- [28] Zhang, R.; Hu, J.; Han, Z.; Zhao, M.; Wu, Z.; Zhang, Y.; Qin, H. Electrical and CO-sensing properties of $\text{NdFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ perovskite System. *J. Rare Earths* 28, 591–595 (2010).
- [29] Feng, C.; Ruan, S.; Li, J.; Zou, B.; Luo, J.; Chen, W.; Dong, W.; Wu, F. Ethanol sensing properties of $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ nanoparticles: Effects of calcination temperature, Co-doping, and carbon nanotube-treatment. *Sens. Actuators B chem.* 155, 232–238 (2011).
- [30] Somvanshi, A.; Husain, S.; Khan, W. Investigation of structure and physical properties of cobalt doped nano-crystalline neodymium orthoferrite. *J. Alloys Compd.* 778, 439 (2019).

[31] Nguyen, T.A.; Nguyen, L.T.T.; Bui, V.X.; Nguyen, D.H.; Lieu, H.D.; Le, L.M.; Pham, V. Optical and magnetic properties of hoFeO_3 nanocrystals prepared by a simple co-precipitation method using ethanol. *J. alloys compd.* 834, 155098. (2020).

[32] Phokha, S.; Pinitsoontorn, S.; Maensiri, S.; Rujirawat, S. Structure, optical and magnetic properties of LaFeO_3 nanoparticles prepared by polymerized complex method. *J. Sol Gel Sci. Technol.* 71, 333–341(2014).

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de cette investigation était de synthétiser des oxydes mixtes de type perovskite $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{FeO}_3$, $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_3$ par la voie sol-gel, méthode citrate et d'étudier l'effet de La substitution dans le sous réseau B par le zinc sur les propriétés structurales et optiques de la composition $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{FeO}_3$.

Les échantillons ont été caractérisés par DRX, IRTF et UV-visible.

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

- L'étude par diffraction des rayons X, nous a permis d'identifier la formation d'une phase pérovskite avec une structure cubique pour les solutions solides $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{FeO}_3$, $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_3$ calcinés à la température 650°C pendant 5h avec l'apparition des raies de diffraction supplémentaires dans les spectres DRX. On peut donc considérer que la température de calcination 650°C est insuffisante pour assurer une incorporation totale des éléments dans la structure.
- Le paramètre de la maille cubique a et le volume montre une diminution pour la composition $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_3$ comparativement au composé $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{FeO}_3$.
- la taille des cristallites pour la composition $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_3$ (25.47 nm) a diminué par rapport à celle de $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{FeO}_3$ (40.02 nm).
- L'étude par spectroscopie infrarouge (IRTF) à montrer que les spectres relatives aux compositions $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{FeO}_3$, $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_3$ sont similaires avec un léger décalage des bandes d'absorptions, confirmant la structure cubique de groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. Entre autre une bande de fréquence plus élevée d'environ 578 cm^{-1} et 599 cm^{-1} et une bande de fréquence inférieure d'environ 449 cm^{-1} et 493 cm^{-1} . Ces bandes sont liées à l'environnement entourant l'octaèdre MO_6 dans la pérovskite ABO_3 .

Conclusion générale

- L'étude par spectroscopie UV-Visible à révéler que les spectres relatives aux compositions $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{FeO}_3$, $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_3$ montrent une allure étrangement similaire avec un léger décalage comparativement à la composition $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{FeO}_3$. Par ailleurs une bande d'absorptions à la région UV à environ 317nm et 320 nm pour $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{FeO}_3$ et $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_3$ respectivement. Toute fois Une bande d'absorption observée dans la région visible à environ 555 nm.
- Les résultats obtenus du gap optique montrent une augmentation de la bande interdite E_g de la composition $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_3$ estimée à 2.11 eV comparativement à la solution solide $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{FeO}_3$ 1.51 eV. Ce qui nous permet de conclure que le dopage dans le site B par le zinc avec un taux de 10 % n'a pas influé sur l'énergie de gap de la composition $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_3$.
- La bande interdite étroite de $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{FeO}_3$ pourrait avoir des applications potentielles dans la photocatalyse, les capteurs de gaz et les matériaux d'électrode dans les piles à combustible à oxyde solide

Résumé

Résumé : Dans ce travail, notre contribution a porté sur la synthèse des oxydes mixtes de type perovskite $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{FeO}_3$, $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_3$ par la voie sol-gel, méthode citrate et d'étudier l'effet de La substitution dans le sous réseau B sur les caractéristiques structurales et optiques de la pérovskite. L'étude par diffraction des rayons X, nous a permis d'identifier la formation d'une phase pérovskite avec une structure cubique avec l'apparition de raies de diffraction supplémentaires dans les spectres DRX, calcinés à la température 650°C pendant 5h. La taille des cristallites diminue pour la composition $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_3$ par rapport à celle de $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{FeO}_3$. L'étude par spectroscopie infrarouge (IR) à montrer une bande de fréquence plus élevée d'environ 578 cm^{-1} et 599 cm^{-1} et une bande de fréquence inférieure d'environ 449 cm^{-1} et 493 cm^{-1} . Ces bandes sont liées à l'environnement entourant l'octaèdre MO_6 dans la pérovskite ABO_3 . Les résultats obtenus du gap optique montrent une augmentation de la bande interdite E_g de la composition $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_3$ estimée à 2.11 eV comparativement à la solution solide $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{FeO}_3$ 1.51 eV.

Mots clés : oxydes, perovskite, UV-Visible, gap, optique

ملخص: في هذا العمل ركزت مساهمتنا على تحضير الأكاسيد المختلطة من نوع البيروفسكات $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{FeO}_3$ ، $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_3$ ، بطريقة الصولجال، وطريقة السيترات ودراسة تأثير الاستبدال في الشبكة الفرعية B على الخصائص الهيكلية والبصرية للبيروفسكات. سمحت لنا دراسة حيود الأشعة السينية بتحديد تكوين طور البيروفسكايت بهيكل مكعب مع ظهور خطوط حيود إضافية في أطيف DRX مكلسنة عند درجة حرارة 650 درجة مئوية لمدة 5 ساعات. ينخفض حجم البلورات لتكوين $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_3$ مقارنة بتكوين $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{FeO}_3$. أظهرت دراسة التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (IR) نطاق تردد أعلى يبلغ حوالي 578 cm^{-1} و 599 cm^{-1} ونطاق تردد أقل يبلغ حوالي 449 cm^{-1} و 493 cm^{-1} . ترتبط هذه النطاقات بالبيئة المحيطة MO_6 ثماني السطوح في ABO_3 البيروفسكات وتظهر النتائج التي تم الحصول عليها من الفجوة البصرية زيادة في النطاق المحظور E_g من التركيب $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_3$ يقدر بـ 2.11 eV مقارنة بالمحلول الصلب $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{FeO}_3$ 1.51 eV.

الكلمات الرئيسية: الأكاسيد، البيروفسكايت، الأشعة فوق البنفسجية المرئية، القفز، البصريات

Abstract: In this work, our contribution focused on the synthesis of mixed oxides of the perovskite type $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{FeO}_3$, $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_3$ by the sol-gel route, citrate method and to study the effect of substitution in the B sublattice on the structural and optical characteristics of the perovskite. The study by X-ray diffraction allowed us to identify the formation of a perovskite phase with a cubic structure with the appearance of additional diffraction lines in the XRD spectra, calcined at a temperature of 650°C for 5 hours. The size of the crystallites decreases for the composition $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_3$ compared to that of $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{FeO}_3$. The infrared (IR) spectroscopy study showed a higher frequency band of around 578 cm^{-1} and 599 cm^{-1} and a lower frequency band of around 449 cm^{-1} and 493 cm^{-1} . These bands are related to the environment surrounding the MO_6 octahedron in the ABO_3 perovskite. The results obtained from the optical gap show an increase in the band gap E_g of the $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_3$ composition estimated at 2.11 eV compared to the solid solution $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{FeO}_3$ 1.51 eV.

Key words: oxides, perovskite, UV-Visible, gap, optics