



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 :

**Ghellaba Samira**

Le : 19 / 06 / 2023

## **Substitutions cationiques et caractérisation des oxydes complexes de type Pérovskite $\text{Sr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$**

---

**Jury :**

Mr	Djail kamel	M.C.B	Université Mohamed khider Biskra	Président
Mme	Djoudi Lynda	M.C.B	Université Mohamed khider Biskra	Rapportrice
Mr	Omari Elies	M.C.B	Université Mohamed khider Biskra	Examineur

Année universitaire : 2022/2023

## **Remerciements**

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

*Nos plus vifs remerciements s'adressent à Madame **DJOUDI LYNDA** (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 Djail Kamal** et **Monsieur Omari Elies** 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*

*Je dédie ce travail aux personnes les plus chères dans ma vie*

*Mon idéal père et ma mère*

*Mes frères et mes sœurs*

*A toute la famille*

*A tous mes amis.*

*A tous mes collègues et surtout*

*Promotion Chimie des Matériaux 2022/2023*

**SAMIRA GHELLABA**

## Sommaire

### LISTE DES FIGURES

### LISTE DES TABLEAUX

<b>Introduction générale</b> .....	1
------------------------------------	---

### Chapitre I : Étude bibliographique

I.1. Introduction .....	4
I.2. Généralités sur les oxydes mixtes .....	4
I.3. Classification structurale des oxydes .....	4
I.4. Structure pérovskite .....	6
I.4.1. Historique .....	6
I.4.2. Structure cristalline .....	6
I.4.3. Conditions de stabilité de la structure pérovskite .....	8
I.4.3.1. Facteur de tolérance .....	8
I.4.3.2. Ionicité des liaisons anions-cations .....	9
I.4.3.3. Critère d'électro-neutralité .....	10
I.4.4. Distorsion .....	11
I.4.5. Notation de Glazer .....	12
I.5. Propriétés des pérovskites .....	13
I.5.1. Propriétés électriques .....	13
I.5.1.1. semi-conducteur .....	14
I.5.2. Ferroélectricité.....	14
I.5.3. Propriétés catalytiques .....	15
I.5.4. Propriétés photocatalytique .....	15
I.6. Le composé ferrite de strontium $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ .....	16
<b>Introduction générale</b> .....	18

## Chapitre II :

### **Voie de synthèse et techniques de caractérisation**

II.1. Méthode sol-gel.....	22
II.1.1. Historique.....	22
II.1.2. Définitions .....	22
II.1.3. Principe de la méthode sol-gel .....	22
II.1.4. Traitement thermique .....	27
II.1.4.1. Le séchage .....	27
II.1.4.2. Recuit .....	28
II.1.5. Paramètres influençant la vitesse de réaction .....	28
II.1.6. Les avantages et les inconvénients de la méthode sol-gel .....	29
II.2. Les méthodes de caractérisations .....	30
II.2.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) .....	30
II.2.1.1. Principe de la technique .....	30
II.2.1.2. Préparation des échantillons .....	32
II.2.2. Spectrophotométrie UV-Visible .....	32
II.2.2.1 Principe .....	32
II.2.2.2 Mesure du gap optique .....	34
<b>Référence bibliographiques.....</b>	<b>35</b>

## Chapitre III:

### **Étude des composés $\text{SrFeO}_3$ et $\text{Sr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$**

III.1. Introduction.....	37
III.2. Protocole de synthèse .....	37
III.2.1. Synthèse des poudres du .....	40
$\text{SrFeO}_3$ et $\text{Sr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ .	
III.3. Caractérisation par spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR).....	44

# Sommaire

---

III.4. Caractérisation par spectrophomètre ultraviolet -visible.....	47
III.4.1. Analyse des spectres UV-Visible.....	47
III.4.2. Estimation de l'énergie de gap ( $E_g$ ).....	49
<b>Références bibliographiques</b> .....	51
Conclusion générale.....	52
Résumé.....	54
Abstract.....	54

## Liste des figures

### Chapitre I

<u>N°</u>	<u>Figure</u>	<u>Page</u>
I.1	la structure pyrochlores $Gd_2Zr_2O_7$ .....	4
I.2	la structure pérovskite idéale $ABO_3$ .....	5
I.3	Structure cristalline du spinelle $MgAl_2O_4$ .....	5
I.4	Deux façons de représenter la structure pérovskite idéale .....	6
I.5	Eléments de la classification périodique pouvant occuper .....	7
	les sites A et B d'une structure pérovskite simple.	
I.6	Aspect stœchiométrique de la structure pérovskite .....	10
I.7	Quelques symétries de la structure pérovskite .....	10
I.8	Transitions de phases observées entre les polymorphes pérovskites.....	11
	$ABO_3$ (a) cubique, (b) quadratique et (c) orthorhombique, montrant la rotation des octaèdres $BO_6$ autour des différents axes.	
I.9	Notation de Glazer pour différentes symétries .....	12
I.10	Représentation des bandes de valence et de conduction d'un semi-conducteur.....	13
I.11	La structure cristalline correspondante (phase cubique $Pm\bar{3}m$ ) obtenue.....	16
	à partir du raffinement DRX de l'échantillon $SrFeO_{3-\delta}$ .	

### Chapitre II

II.1	schéma représente le procédé sol-gel d'un oxyde cristallin .....	23
II.2	Gel Colloïdal .....	24
II.3	Gel Polymérique..... ;.....	24
II.4	Le procédé sol-gel colloïdal .....	25
II.5	Différents types de séchage.....	28
II.6	(a) La vibration de valence. (b) La vibration de déformation angulaire .....	31
II.7	Spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier Shimadzu 8400s .....	32

## Liste des figures

---

II.8	Schéma descriptif du dispositif expérimental utilisé dans la mesure.....	33
	des spectres d'absorption et de transmission.	
II.9	Détermination du gap d'énergie.....	34

### *Chapitre III*

---

III.1	Les étapes de préparation des précurseurs .....	41
III.2	Les étapes de la synthèse du $\text{SrFeO}_3$ par la méthode citrate .....	42
III.3	Organigramme résumant la méthode d'élaboration des poudres.....	43
	d'oxyde $\text{SrFeO}_3$ et $\text{Sr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ par la méthode citrate.	
III.4	Spectres IRTF pour les compositions .....	46
	$\text{SrFeO}_3$ , $\text{Sr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_3$ , $\text{Sr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ et $\text{Sr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Fe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$ .	
III.5	Spectres IRTF pour les compositions .....	46
	$\text{SrFeO}_3$ , et $\text{Sr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ avec $x = 0, 0,2, 0,4$ .	
III.6	Spectres d'absorptions UV-Visible pour les compositions .....	48
	$\text{SrFeO}_3$ , $\text{Sr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_3$ , $\text{Sr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ et $\text{Sr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Fe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$ .	
III.7	Spectres UV-Visible pour les compositions .....	48
	$\text{SrFeO}_3$ , et $\text{Sr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ avec $x = 0, 0,2, 0,4$ .	
III.8	Courbe $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ pour les compositions .....	50
	$\text{SrFeO}_3$ , $\text{Sr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_3$ , $\text{Sr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ et $\text{Sr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Fe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$ .	

## *Liste des tableaux*

---

### *Liste des tableaux*

#### *Chapitre I*

---

<u><i>N°</i></u>	<u><i>Tableaux</i></u>	<u><i>page</i></u>
I.1	Différentes distorsions structurales en fonction ..... de la valeur de facteur de Goldschmidt (t).	8

#### *Chapitre III*

---

III.1	Caractéristiques des produits de départs.....	38
III.2	Quantités des produits de départs .....	39
III.3	Volume de l'eau distillée pour ajoutée , pour dissoudre ..... les sels précurseurs de nitrates et l'acide citrique (AC).	39
III.4	Valeurs de la bande interdite Eg des oxydes..... SrFeO <sub>3</sub> et Sr <sub>0.85</sub> Ce <sub>0.15</sub> Fe <sub>1-x</sub> Ni <sub>x</sub> O <sub>3</sub> (x=0,0.2, 0.4).	49

# **Introduction générale**

## **Introduction générale**

Les matériaux à base de la ferrite de strontium appartiennent à une classe de composés de type pérovskite, présentent une haute conductivité ionique et électronique qui rendent  $\text{SrFeO}_3$  oxyde mixte adapté à diverses applications telles que les capteurs d'oxygène, les piles à combustible et les dispositifs de mémoire [1-3].

Dans le composé  $\text{SrFeO}_3$  les cations A et B pourraient être partiellement substitués et donner naissance à des composés de formule  $\text{Sr}_{1-x}\text{A}_x\text{Fe}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_3$  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. [4]

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.

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[5].

L'objectif de cette étude est la synthèse des poudres d'oxydes mixtes  $\text{SrFeO}_3$ , et  $\text{Sr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  avec  $x = 0, 0,2, 0,4$  par le procédé sol-gel voie citrate et d'étudier l'effet du co-dopage dans le site A par le cérium et le site B par le nickel sur les propriétés structurale et optique de la composition  $\text{SrFeO}_3$ .

Ce mémoire est subdivisé en trois chapitres:

- Le premier chapitre comportera une étude bibliographique répertoriant des généralités sur les structures des pérovskites de type  $\text{ABO}_3$  et sur leurs propriétés associées. Il présentera l'état de l'art sur le composé ferrite de strontium  $\text{SrFeO}_3$

- Le deuxième chapitre détaillera la méthode expérimentale de synthèse des oxydes type pérovskites par voie liquide qui comporte le procédé sol-gel et les différentes techniques physico-chimique utilisées dans la caractérisation des poudres élaborées à savoir l'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la spectroscopie UV-visible.
- ◆ Le troisième chapitre exposera la méthode de synthèse des oxydes élaborés par le procédé sol-gel, ainsi que la caractérisation des échantillons par la spectroscopie infrarouge et spectroscopie UV-visible. Les résultats ont été bien évidemment discutés dans ce chapitre.

Une conclusion générale résume l'essentiel de notre travail.

## **Références Bibliographiques**

- [1] Akhtar MJ, Khan RTA, Mater. Charact. 62(10) (2011), 1016–1020.
- [2] Srilakshmi C, Saraf R, Shivakumara C, Ind. Eng. Chem. Res. 54(32) (2015), 7800–7810.
- [3] Ghaffari M, Huang H, Tan OK, Shannon M, Cryst. Eng. Comm. 14(21) (2012), 7487–7492.
- [4] W. Berkane, G. Boudershem. Élaboration et caractérisation d'un matériau de structure pérovskite. Mémoire de Master, Université Mohamed Khider Biskra (2022).
- [5] K. Guesmia, A. Saadi. Élaboration et Caractérisation Des Oxydes de Type Pérovskite  $XFeO_3$  Dopés. Mémoire de Master, Université Mohamed Khider Biskra (2021).

# **Chapitre I**

## **Étude bibliographique**

## I.1. Introduction

La structure perovskite est une structure cristalline modèle puisqu'elle est adoptée par un très grand nombre de compositions chimiques. Cette structure ouvre ainsi un très vaste champ d'investigations pour les chimistes du solide dont le cœur de métier concerne l'établissement de relations structures- propriétés physiques. [1]

## I.2. Généralités sur les oxydes mixtes

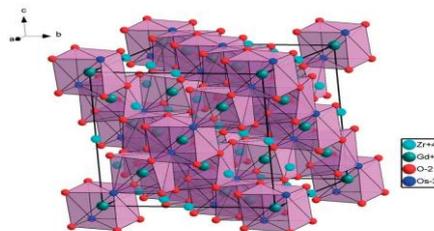
Les oxydes mixtes sont des substances d'une grande importance pratique, ils constituent de nombreux minerais, ils interviennent dans de nombreuses réaction, et un certain nombre d'entre eux sont produits par l'industrie pour pouvoir utiliser certaines de leurs propriétés (oxydes réfractaires, pigments, propriétés catalytiques, acides, basiques, ... etc.) [2].

Ces oxydes 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 [3].

## I.3. Classification structurale des oxydes

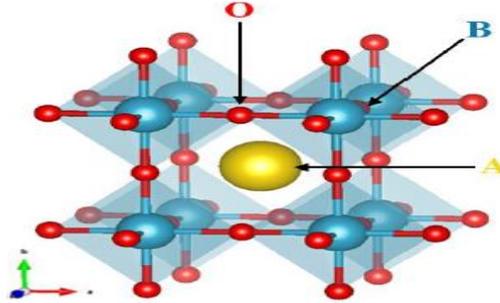
Ils existent trois familles des oxydes mixtes qui sont comme suit :

- ✚ **Les pyrochlores:** de formule générale  $A_2B_2O_7$  où A est un cation du degré d'oxydation +3 et B au degré d'oxydation +4, par exemple  $Bi_2Ru_2O_7$ ,  $Gd_2Zr_2O_7$ . Il s'agit le plus souvent, de composés à base de terres rares et de cations tétravalents [4].



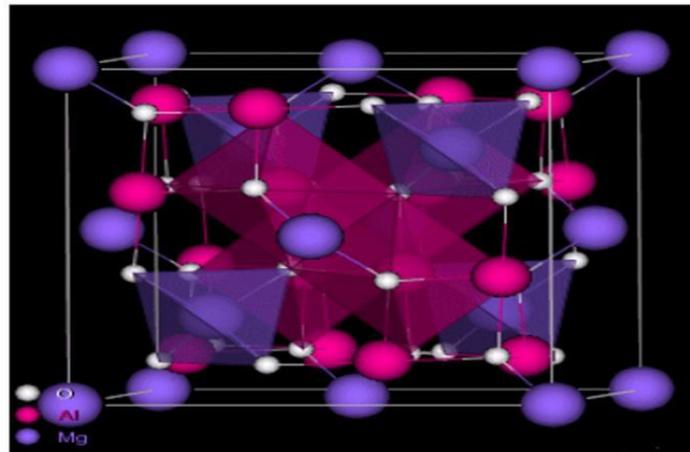
**Figure I.1 :** la structure pyrochlores  $Gd_2Zr_2O_7$  [5]

- ✚ **Les pérovskites** : des oxydes métalliques mixtes de formule  $ABO_3$ , où  $A$  est un gros Cation (Terre rare, alcalin ou alcalino- terreux) et  $B$  est un petit cation d'un métal de transition (Fe,Cu,Ni. . .).



**Figure I.2** : la structure pérovskite idéale  $ABO_3$ . [6]

**Les spinelles** : 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  $B^{3+}$  comme le cas de  $MgAl_2O_4$  et des spinelles formés des cations  $A^{4+}$   $B^{2+}$  comme le composé  $MnCo_2O_4$  [4].



**Figure I.3** : Structure cristalline du spinelle  $MgAl_2O_4$ . [7]

## I.4. Structure pérovskite

### I.4.1. Historique

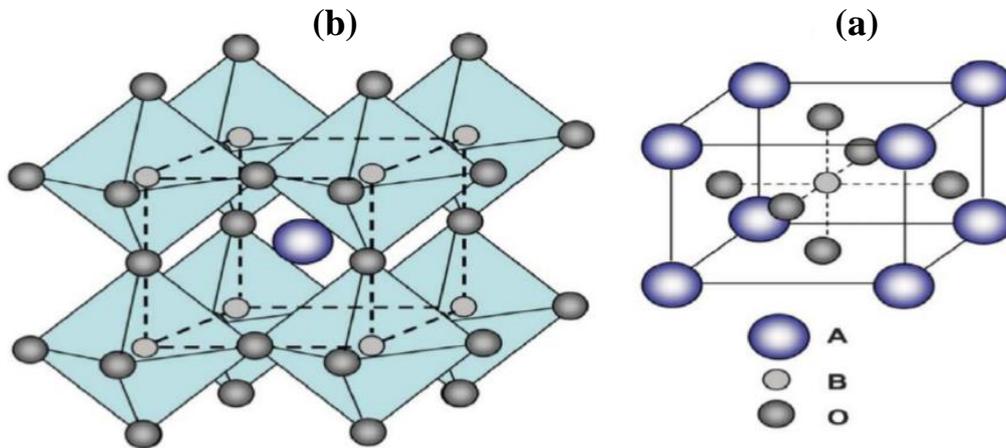
Les simples pérovskites forment une des principales familles d'oxydes mixtes cristallins. Leur nom provient du minéral  $\text{CaTiO}_3$  qui présente une structure cristalline analogue. Ce composé fut décrit pour la première fois en 1839 par le géologue Gustav Rose qui l'a nommé en l'honneur d'un grand minéralogiste russe, le comte Lev Aleksevich Perovski. [8]

Les pérovskites sont les minéraux les plus abondants sur terre; les géologues les utilisent pour étudier l'histoire de notre planète [9]. Leur potentiel industriel est immense et fascinant, notamment parce que, naturelles ou synthétiques, elles ont des propriétés électroniques variées [10, 11] puisque des modifications mineures de la structure pérovskite idéale produisent souvent de nouvelles caractéristiques physiques [12].

### I.4.2. Structure cristalline

La pérovskite idéale  $\text{ABO}_3$  est décrite dans le groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$ . C'est une structure tridimensionnelle dans laquelle le plus petit cation B, se trouve dans un environnement octaédrique, les octaèdres étant reliés entre eux par les sommets, le cation A, se trouvant au centre de polyèdres de 12 oxygènes, reliés entre eux par des faces carrées.

En fait, en fonction du choix de l'origine, il y a deux façons de décrire la structure. Dans la première Figure I.4. (a), A se trouve à l'origine, dans la position **1a** (0, 0, 0), B se trouve au centre du cube, dans la position **1b** ( $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ) et les oxygènes se trouvent au milieu de chaque arête, dans la position **3d** (0, 0,  $\frac{1}{2}$ ). Dans la deuxième façon Figure I.4. (b), l'origine est déplacée d'un vecteur ( $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ), ce qui amène A à occuper la position **1b** ( $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ), B la position **1a** (0, 0, 0) les oxygènes se trouvent au milieu de chaque face, dans la position **3c** (0,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ) [13].



**Figure I.4 :** Deux façons de représenter la structure pérovskite idéale [14]

Ainsi Les pérovskites peuvent donc être considérées comme la combinaison de deux oxydes : un oxyde d'un élément à caractère ionique (le cation A) et un oxyde d'élément de transition à caractère plus covalent (le cation B). La structure pérovskite permet d'accueillir sur ses sites A ou B la plupart des cations métalliques du tableau périodique (Figure. I.5) et même très souvent plusieurs cations différents sur le même site, donc on peut distinguer deux types de pérovskites [15]:

- **Les structures pérovskites simples :** Ce sont les structures  $ABO_3$  dont les sites A et B sont occupés respectivement par un seul type de cation ( $BaTiO_3$ ,  $KNbO_3$ ,  $NaTaO_3$ ,  $CaTiO_3$ ,  $PbTiO_3$ ,  $BaMnO_3$ ,  $KNbO_3$ ).
- **Les structures pérovskites complexes :** Ce sont les structures dont l'un des sites A ou B est occupé par différents types de cations ( $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ ,  $PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$ ,  $Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$ ,  $PbMg_{0.33}Nb_{0.67}O_3$ .....).



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

Où :

t : facteur de Goldschmidt

r<sub>A</sub> : valeur des rayons ioniques des cations A

r<sub>B</sub> : valeur des rayons ioniques des cations B

r<sub>O</sub> : valeur des rayons ioniques de l'anion Oxygène

L'étude menée par Goldschmidt, a montré que pour une pérovskite donnée, le facteur de tolérance varie dans une gamme entre 0,75 et 1 et que la déviation entre les différents rayons ioniques, conduit à des arrangements structuraux différents comme l'indique le tableau I.1. [20]. Toutefois, il y subsiste des exceptions à cette règle et certaines pérovskites sont stables même avec un facteur de tolérance en dehors de ce domaine.

**Tableau I.1 : Différentes distorsions structurales en fonction de la valeur de facteur de Goldschmidt (t). [21]**

Facteur de tolérance	t<0.75	0.75<t< 1.06			t>1.06
		Pérovskite			
distorsion	<i>Trigonale (Ilménite)</i>	0.75<t<0.95 <b>Orthorhombiqu</b>	0.96<t<0.99 <b>Rhomboédrique</b>	0.99<t<1.06 <b>Cubique</b>	<b>Hexagonal</b>

#### I.4.3.2. Ionicté des liaisons anions-cations

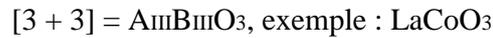
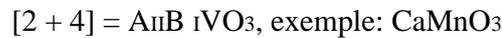
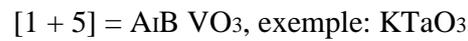
La différence d'électronégativité entre les différents ions joue un rôle primordial sur la stabilité de la structure pérovskite. Le caractère ionique de cette structure peut être déterminé à partir de la différence d'électronégativité moyenne, d'après l'échelle de Pauling :

$$\delta = \frac{(\chi_{A-O} + \chi_{B-O})}{2}$$

Où :  $\chi_{A-O}$  et  $\chi_{B-O}$  représentent les différences d'électronégativité entre A et O, d'une part, et B et O, d'autre part. [22]

### I.4.3.3. Critère d'électro-neutralité

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. Pour les systèmes simples d'oxyde  $ABO_3$ , la classification suivante peut être faite, sur la base des valences cationiques: [23]



Seuls ces trois types couvrent une gamme étendue des composés. Cependant, un grand nombre d'autres possibilités se présentent que nous considérons des structures de cation mixte de type :  $A_{1-x}A'_xBO_3$ ,  $AB_{1-x}B'_xO_3$ ,  $A_{1-x}A_x B_{1-y}B'_yO_3$ ,  $A_2BB'O_9$ , .....etc.

D'autre part, beaucoup de stœchiométries possibles autres qu' $ABO_3$  peuvent être imaginées, une fois que des défauts sont présentés. [24]

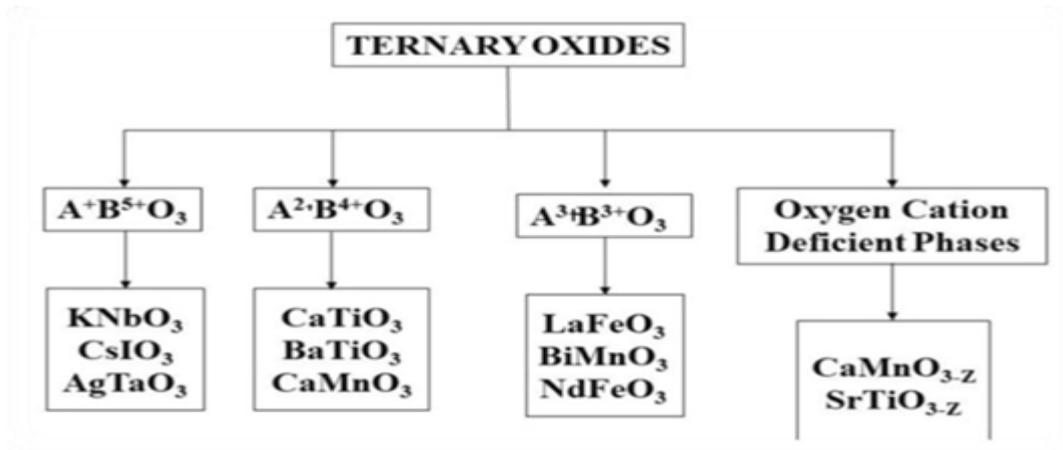
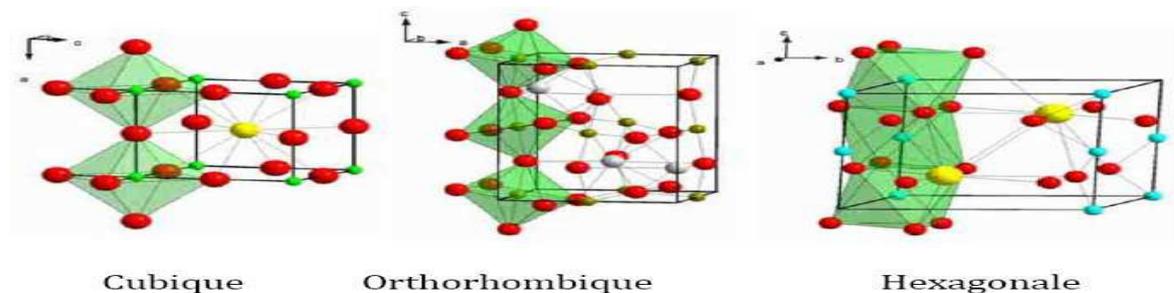


Figure I.6 : Aspect stœchiométrique de la structure pérovskite.

#### I.4.4. Distorsion

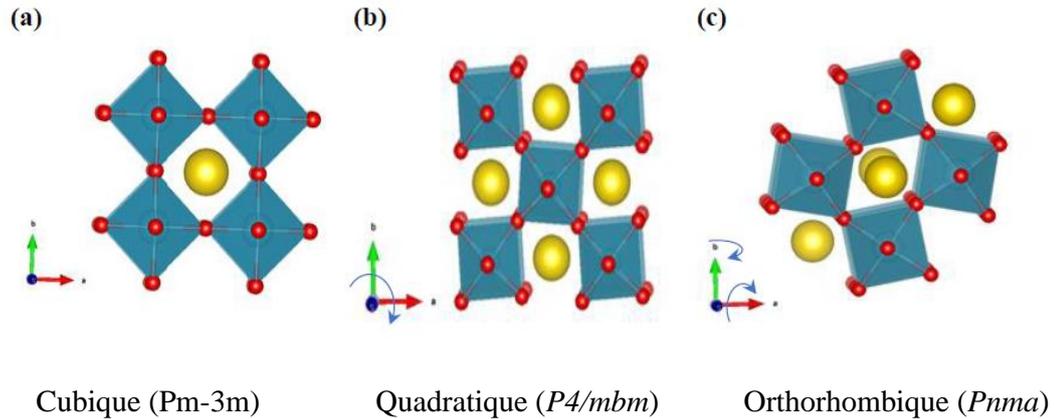
Dans le cas idéal, la pérovskite possède une symétrie cubique. Cette symétrie est rarement rencontrée, la plupart des pérovskites cristallisent dans des systèmes de plus basse symétrie (orthorhombique, rhomboédrique) Ces déformations de la structure trouvent leurs origines dans la déformation des octaèdres ou dans le déplacement des cations B. Si A et B ne présentent pas des tailles optimales pour former une structure cubique, les octaèdres vont subir une distorsion, se traduisant par une rotation et une éventuelle déformation des octaèdres, et ne présenteront alors plus un parfait alignement ; l'angle B-O-B (angle entre deux octaèdres) s'éloigne alors de  $180^\circ$ . Différentes symétries de la pérovskite sont présentées sur la Figure I.6. Notons que certaines pérovskites peuvent présenter une structure hexagonale où la distorsion est telle que les octaèdres sont joints par les faces [25].



**Figure 1.7 :** Quelques symétries de la structure pérovskite [25]

La figure. I.7 illustre les transitions de phases possibles entre les différents polymorphes cristallins d'une phase pérovskite tridimensionnelle (3D).

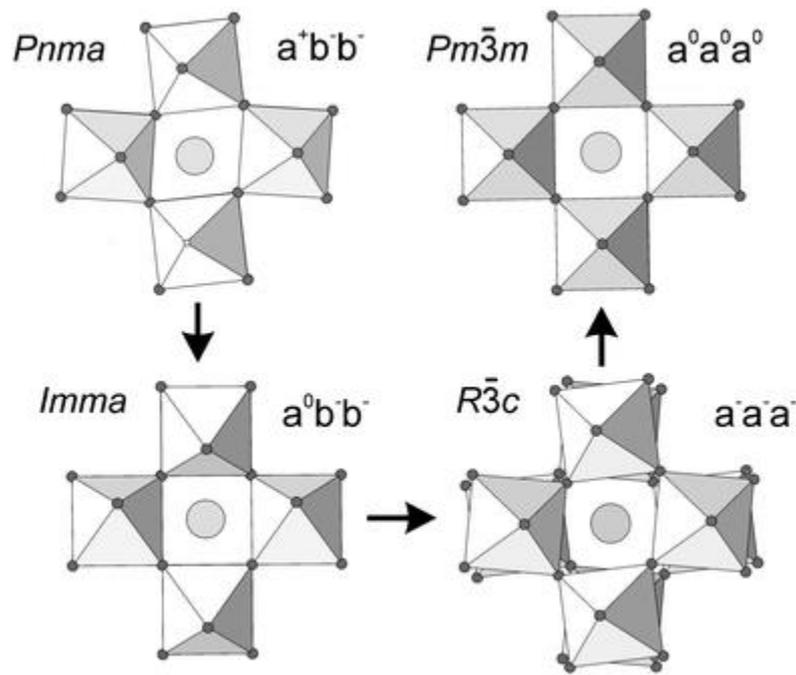
Le passage d'une structure cubique à une structure quadratique est provoqué par une rotation des octaèdres  $BO_6$  selon l'axe  $c$ . Alors que la transition d'une structure quadratique à une structure orthorhombique est obtenue par une rotation de même amplitude des octaèdres selon les axes  $a$  et  $b$ . Ainsi, les rotations des octaèdres permettent à la pérovskite d'accommoder des ions de différentes tailles et par conséquent de conserver la structure tridimensionnelle. [6]



**Figure I.8 :** Transitions de phases observées entre les polymorphes pérovskites  $ABO_3$  (a) cubique, (b) quadratique et (c) orthorhombique, montrant la rotation des octaèdres  $BO_6$  autour des différents axes. [6]

#### I.4.5. Notation de Glazer

Notons également l'élégant travail de A.M Glazer, concernant la représentation des distorsions de la structure pérovskite et la mise en place de sa notation. Glazer propose de définir 23 systèmes de rotations ou « tilt » des octaèdres, selon 1, 2 ou 3 axes. La notation est constituée de trois lettres, avec un exposant sur chaque lettre, représentant la rotation autour de chaque axe. Ainsi, la première lettre correspond à l'axe a, la deuxième à l'axe b et la troisième à l'axe c. La lettre définit l'amplitude de la rotation, a, b ou c (mais pas l'axe) ; une même lettre est utilisée si l'amplitude de rotation est identique, sinon une lettre différente est utilisée. L'exposant peut prendre trois « valeurs » et indique le sens de rotation des octaèdres. Le symbole « - » est utilisé si les octaèdres d'une même couche tournent dans le sens contraire, et le symbole « + » est utilisé si les octaèdres d'une même couche tournent dans le même sens. S'il n'y a aucune rotation de l'octaèdre suivant l'axe le symbole « 0 » est utilisé. Par exemple, la notation  $a^0 a^0 a^0$  décrit la structure cubique (aucune rotation),  $a^+ b^- b^-$  décrit par contre un structure orthorhombique (rotation suivant a, de même sens entre deux couches, rotation selon b et c de même amplitude et de sens contraire d'une couche à l'autre). La Figure I.8 présente les notations de Glazer pour différentes symétries [26, 27].



**Figure I.9 :** Notation de Glazer pour différentes symétries [28]

## I.5. Propriétés des pérovskites

L'intérêt porté aux oxydes de structure pérovskite  $ABO_3$ , depuis de nombreuses années, résulte dans la facilité de changer la nature des cations A et B présents dans la structure. Les modifications de ces éléments entraînent un changement des propriétés intrinsèques du matériau laissant ainsi la porte ouverte à toutes sortes de propriétés physiques en fonction de la nature chimique et électronique des atomes A et B. [29,30]

### I.5.1. Propriétés électriques

Ces matériaux céramiques avec leur structure cristalline particulière présentent une variété étonnante de propriétés électroniques et magnétiques. Les propriétés électriques et magnétiques dépendent principalement de la configuration électronique des ions. 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 [31]. 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). [32]

### I.5.1.1. semi-conducteur

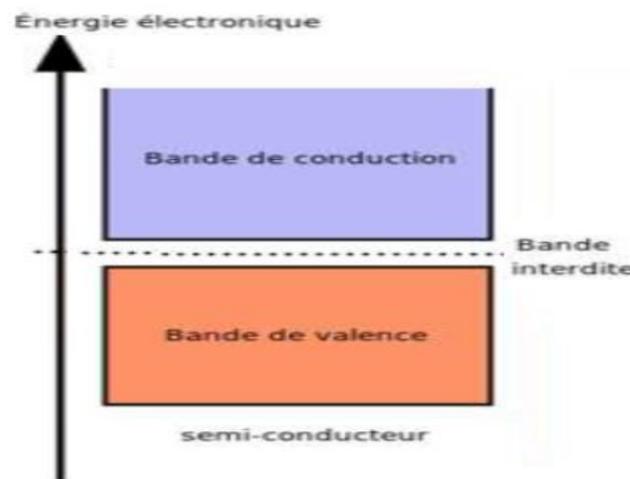
Un semi-conducteur électrique est un corps dont la conductivité électrique croît avec la température. La semi-conductivité des oxydes mixtes résulte de leur écart à la stœchiométrie qui se manifeste par l'apparition de divers types de défaut (lacunes anioniques, cationiques).

On peut classer les semi-conducteurs comme : [32]

**1. Semi-conducteurs de type n** : les porteurs de charge majoritaires sont des électrons.

**2. Semi-conducteurs de type p** : la conductivité électrique est assurée par les trous positifs qui correspondent physiquement à des lacunes électriques.

Les oxydes mixtes des métaux de transition sont susceptibles de présenter des propriétés semi-conductrices soit de type p, soit de type n. [31]



**Figure I.10** : Représentation des bandes de valence et de conduction d'un semi-conducteur [33]

### I.5.2. Ferroélectricité

Un composé ferroélectrique est caractérisé par une température de transition structurale entre une phase haute température présentant un comportement paraélectrique (l'application d'un champ électrique induit une polarisation électrique qui s'annule en même temps que le champ) et une phase basse température présentant

une polarisation spontanée  $P_s$  (Cette polarisation dépend de l'anisotropie de la structure cristalline) [34]. Dans la phase paraélectrique, le matériau est un diélectrique linéaire c'est-à-dire qu'une polarisation électrique apparaît lorsque l'on applique un champ électrique externe et disparaît lorsque le champ est nul. La phase Ferroélectrique présente une polarisation électrique spontanée  $P_S$  qui existe en l'absence de champ et dont la direction peut être modifiée par l'application d'un champ électrique externe. Cette polarisation est induite classiquement par le déplacement des barycentres des charges négatives et positives dans une maille, le plus souvent le long d'un axe cristallographique. Il est alors possible de réaliser un cycle d'hystérésis de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué. [35]

### **I.5.3. 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'activité catalytique. Par ailleurs, il est bien établi dans la littérature que les ions du site A semblent être catalytiquement inactifs [36].

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[37].

### **I.5.4. 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 [38,39] , les tantalates [40,41] , les pérovskites à base de vanadium et de niobium [42,43] , et les ferrites [44,45] ont montré une excellente activité photocatalytique sous irradiation UV-Vis.

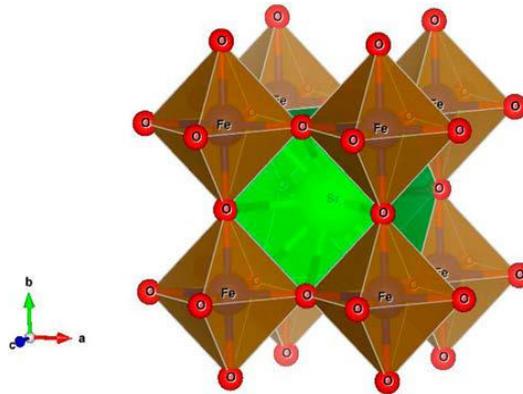
### **I.6. Le composé ferrite de strontium $\text{SrFeO}_{3-\delta}$**

Récemment, le matériau pérovskite ferrite de strontium  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  nanoparticules, contenant un déficit en oxygène ( $\delta$ ) a attiré beaucoup d'attention en raison du changement structurel de son diagramme de phase avec les valeurs  $\delta$  [46–49].

D'après le diagramme de phase de  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ , les structures cristallines sont cubiques à  $\delta = 0$  (groupe d'espace  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ ), tétraogonales (groupe d'espace  $\text{I4/mmm}$ ) à  $\delta = 0,125$ , orthorhombiques à  $\delta = 0,25$  (groupe d'espace  $\text{Cmmm}$ ), et de type brownmillerite à  $\delta = 0,5$  et ont des phases mixtes entre les valeurs de  $\delta$  [50, 51]. La réduction de  $\text{Fe}^{4+}$  en ions  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{3.5+}$  conduit au manque d'oxygène ( $\delta$ ) dans les nanoparticules de  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  [47, 48]. Le déficit en oxygène ( $\delta$ ) dans le matériau pérovskite  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  peut être déterminé par analyse chimique (telle que la méthode de titrage), analyse thermogravimétrique et données Mössbauer [46, 52]. La présence de déficit en oxygène ( $\delta$ ) dans le matériau  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  nanoparticule lui confère des propriétés structurelles, électriques, optiques et magnétiques uniques [46–49]. Ces propriétés jouent un rôle important dans des applications telles que la magnéto-résistance géante, les capteurs d'oxygène, les piles à combustible à oxyde solide et l'activité photocatalytique [49, 53, 54]. Les investigations sur le composé  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  contenant un déficit en oxygène ( $\delta$ ) ont été menées pour l'utiliser comme applications de mémoire et de stockage d'énergie par rapport à d'autres pérovskites de ferrite car il présente un comportement multiferroïque. [55]

De plus, la présence de  $\text{Fe}^{4+}$  dans la pérovskite  $\text{SrFeO}_3$  à structure cubique conduit à un comportement de conductivité métallique, tandis que le déficit en oxygène ( $\delta$ ) dans la pérovskite  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  a modifié la structure et le comportement de la conductivité électrique du métal au semi-conducteur [46, 56]. L'origine de la ferroélectricité dans la pérovskite  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  provient d'une structure déformée qui produit une polarisation spontanée et présente des anomalies prononcées de la constante diélectrique. La ferroélectricité dans la pérovskite  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  a été étudiée par Manimuthu et al. [46] et

ils ont montré l'existence d'un comportement ferroélectrique relaxeur dans la pérovskite  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  en utilisant des mesures diélectriques et thermiques. Le ferromagnétisme dans la structure des nanoparticules de pérovskite peut être dû à la présence de manque d'oxygène (lacunes d'oxygène) à la surface de celle-ci, ce qui crée des moments magnétiques [57]. Abdel-Khalek et al. [58] ont étudié le déficit en oxygène ( $\delta$ ) dans des échantillons de pérovskite  $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$ , qui ont été préparés par la méthode de co-précipitation. Ils ont découvert que les nanoparticules  $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$  présentent un comportement multiferroïque (la coexistence d'un ordre ferroélectrique et ferromagnétique faible) en utilisant des mesures diélectriques et magnétiques. Jusqu'à présent, la formation de la phase unique  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  reste un défi et l'origine des propriétés de  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  n'est pas entièrement comprise [53, 57]. Par conséquent, la méthode utilisée dans la préparation de l'échantillon de  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  est importante car le  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  déficient en oxygène ( $\delta$ ) se forme pendant le processus de frittage. [59]



**Figure I.11** : La structure cristalline correspondante (phase cubique  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ ) obtenue à partir du raffinement DRX de l'échantillon  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ . [59]

## Références Bibliographiques

- [1] R. Djedidi. 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 (2018).
- [2] A. GEURROUT, H. MAJIJA. Etude de l'effet catalytique d'un oxyde mixte de type pyrochlore du formule  $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_7$  sur la dégradation de phénol. Mémoire de Master, Université d'Adrar (2017).
- [3] 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).
- [4] A. Guemache. Synthèse et caractérisation d'oxydes mixtes. Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider Biskra (2008).
- [5] Irina A. and al. *Chimica Techno Acta*. 7 (2) (2020), 51–60.
- [6] L. 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).
- [7] A. Ferahtia. La structure cristalline et le magnétisme dans le système spinelle  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ . Mémoire de Master, Université de M'sila (2018).
- [8] M. Cheriti. Synthèse et étude du comportement électrochimique de la pérovskite  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  et des doubles pérovskites  $\text{Sr}_2\text{BMoO}_6$  (B = Fe, Co) vis-à-vis de la réduction de l'oxygène. Thèse de Doctorat, Université de Sétif (2014).
- [9] R.M. Hazen, *Pour la Science*. 130 (1988), 20.
- [10] T. Nakamura, M. Misono, Y. Yoneda, *Bull. Chem. Soc. Japan*. 55 (1982), 394.
- [11] J. O. M. Bockris, T. Otagawa, *J. Electrochem. Soc.* 131 (1984), 990.
- [12] A. Wattiaux, J.C. Gremer, M. Pouchard, P. Hagenmuller, *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987), 1714.
- [13] A. Azzouz. Etude des propriétés électroniques et magnétiques des pérovskites  $\text{PrFeO}_3$  et  $\text{PrMnO}_3$  et leur composé  $\text{PrMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ . Mémoire de Master, Université de Tlemcen (2019).

- [14] Zhang K, Sunarso J, Shao Z, Zhou W, Sun C, Wang S, et al. RSC. Adv. (2011), 1:1661–76.
- [15] M. Adjal, N. Hourri. Les structures pérovskites en feuillets. Mémoire de Master, Université Mohamed Khider Biskra (2022).
- [16] T. Ishihara, in Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials. eds. S. Kasap and P. Capper. Springer International Publishing. Cham. (2017) 1–1.
- [17] S. Boueddene, S. Cheddad. Étude générale des méthodes d'élaboration et de caractérisation des oxydes mixtes. Mémoire de Master, université de Jijel (2020).
- [18] M. H. Harunsani, phd, University of Warwick. (2013).
- [19] M. Johnsson and P. Lemmens, (2005).
- [20] J . P. Attfield, Crystal Engineering.5 (2002), 427–438.
- [21] J. B. Philipp, P. Majewski, L. Alff, A. Erb, R. Gross, T. Graf, M. S. Brandt, J. Simon, T. Walther, W. Mader, D. Topwal and D. D. Sarma, Phys. Rev. B 68 (2003), 144431.
- [22] Pauling, The nature of chemical bonds. Cornell University Press. New-York (1967) 267.
- [23] M. Guidoum, M. Abid. Synthèse et caractérisation des composés de structure Ruddlesden-Popper ( $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ ). Mémoire de Master, Université Mohamed Khider –Biskra (2019).
- [24] R. Kamel. Synthèse Caractérisation et Propriétés catalytiques des oxydes  $La_{1-x}M_xCrO_3$  (M = Sr et Ce). Thèse de doctorat, Université Mentouri de Constantine (2008).
- [25] H. Emile. Substitutions anioniques et cationiques de films minces d'orthoferrites de lanthane  $LaFeO_3$  élaborés par pulvérisation cathodique magnétron. Thèse de doctorat, Université de Lorraine –France (2016).
- [26] A.M. Glazer, Acta Crystallogr. B 28 (1972), 3384.
- [27] A.M. Glazer, Acta Crystallogr. Sect. A 31 (1975), 756.
- [28] M. Mihalik, Z. Jagli\_ci\_c, M. Fitta, V. Kave\_canský, K. Csach, A. Budziak, J. Briancin, M. Zentkova, M. Mihalik, Journal of Alloys and Compounds. 652 (2016), 661–687.

- [29] Sunarso J, Baumann S, SerraJM, MeulenbergrWA, LiuS, LinYS, etal, J Membrane Sci. 320 (2008), 13–41.
- [30] Peena MA, Fierro JLG, Chem. Rev. 101(7) (2001), 1981–2018.
- [31] M. Lebid. Etude de l'influence des conditions de synthèses sur les propriétés physicochimiques du système LaFeO<sub>3</sub>. Mémoire de Magister, Université Mohamed khider-Biskra ( 2012).
- [32] M. Lebid. Etude des propriétés physicochimiques des oxydes à base de lanthane, fer et magnésium. Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider Biskra (2016).
- [33] PieterKuiper, Schéma théorique d'un semi-conducteur selon la théorie des bandes d'énergie de valence et de conduction. (2009), <https://fr.wikipedia.org/wiki/Semi-conducteur>
- [34] D. Lebeugle. Etude de la coexistence du magnétisme et de la ferroélectricité dans les composés multiferroïques BiFeO<sub>3</sub> et Bi<sub>0.45</sub>Dy<sub>0.55</sub>FeO<sub>3</sub>. Thèse de doctorat, Université Paris Sud - Paris XI (2007).
- [35] P. Rovillain. Une approche optique de l'intrication entre le magnétisme et la ferroélectricité dans les multiferroïques. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI (2011).
- [36] W. S. Kim, G. Anoop, H. J. Lee, S. S. Lee, J. H. Kwak, H. J. Lee, and J. Y. Jo, J. Catal. 344 (2016), 578.
- [37] R. K. Nath, M. F. M. Zain, and A. A. H. Kadhum, Adv. Nat. Appl. Sci. 6 (2012), 1030.
- [38] L. Ni, M. Tanabe, and H. Irie, Chem. Commun. 49 (2013), 10094.
- [39] X. Liu, J. Lv, S. Wang, X. Li, J. Lang, Y. Su, Z. Chai, and X. Wang, J. Alloys Compd. 622 (2015), 894 .
- [40] J. W. Liu, G. Chen, Z. H. Li, and Z. G. Zhang, Int. J. Hydrog. Energy. 32 (2007), 2269.
- [41] Y. Sang, L. Kuai, C. Chen, Z. Fang, and B. Geng, ACS Appl. Mater. Interfaces. 6 (2014), 5061.
- [42] K. M. Parida, K. H. Reddy, S. Martha, D. P. Das, and N. Biswal, Int. J. Hydrog. Energy. 35 (2010), 12161.

- [43] Y.-N. Feng, H.-C. Wang, Y.-D. Luo, Y. Shen, and Y.-H. Lin . *Journal of Applied Physics*. 113 (2013), 146101.
- [44] D. Q. Fei, T. Hudaya, and A. A. Adesina, *Catal. Commun.* 6 (2005), 253.
- [45] M. Misono, in *Stud. Surf. Sci. Catal. Elsevier*. 176 (2013), 97–155.
- [46] P. Manimuthu and C. Venkateswaran, *J. Phys.D: Appl. Phys.* 45 (2012), 01530.
- [47] M.J. Akhtar and R.T.A. Khan, *Mater. Charact.* 62(10) (2011), 1016–1020.
- [48] H. Falcon, J.A. Barbero, J.A. Alonso, M.J. Martinez-Lope and J.L.G. Fierro, *Chem. Mater.* 14(5) (2002), 2325–2333.
- [49] C. Srilakshmi, R. Saraf and C. Shivakumara, *Ind. Eng. Chem. Res.* 54(32) (2015), 7800–7810.
- [50] A.S. Kumar and S. Srinath, *AIP. Adv.* 4 (2014), 087144.
- [51] P. Adler, A. Lebon, V. Damljanović, C. Ulrich, C. Bernhard, A.V. Boris, A. Maljuk, C.T. Lin and B. Keimer, *Phys. Rev. B* 73 (2006), 094451.
- [52] Y. Takeda, K. Kanno, T. Takada, O. Yamamoto, M. Takano, N. Nakayama and Y. Bando, *J. Solid. State. Chem.* 63(21) (1986), 237–249.
- [53] M. Ghaffari, H. Huang, O.K. Tan and M. Shannon, *Cryst. Eng. Comm.* 14(21) (2012), 7487–7492.
- [54] S. Tariq, A.A. Mubarak, F. Hamioud, M. M, H.-E. Saad, S. Zahra, B. Kanwal and Q.Afzal, *J. Alloys. Compd.* 831 (2020), 154600.
- [55] S. Tariq, S. Saad, M.I. Jamil, S.M.S. Gilani, S.M. Ramay and A. Mahmood, *Eur. Phys. J. Plus.* 87 (2018), 133.
- [56] P. Manimuthu, R. Murugaraj and C. Venkateswaran, *Phys. Lett. A.* 378 (2014), 2725–2728.
- [57] A. Sundaresan, R. Bhargavi, N. Rangarajan, U. Siddesh and C.N.R. Rao, *Phys. Rev. B* 74 (2006), 161306–4.
- [58] E.K. Abdel-Khalek, K. Abdullah and E.A. Mohamed, *Philos. Mag.* 99(1) (2019), 22–37.
- [59] A. Abd El-Naser, *Philos. Mag.* 101(6) (2021), 710–728.

## **Chapitre II**

**Voie de synthèse et techniques  
de caractérisation**

Le deuxième chapitre sera consacré à la description de la méthode sol-gel que nous adopterons pour la synthèse des oxydes mixtes de type pérovskite et les techniques utilisées pour la caractérisation des nanomatériaux élaborées

## II.1. Méthode sol-gel

Une très grande variété de techniques d'élaboration des oxydes mixtes ont été rapportés dans la littérature. Parmi ces techniques, la voie sol-gel qui présente un intérêt très attractive car elle permet de produire des matériaux d'une très grande pureté, et homogénéité, ainsi que de contrôler précisément la morphologie des objets synthétisés par conséquent, d'améliorer la reproductibilité de ses propriétés physiques.

### II.1.1. Historique

La première polymérisation sol-gel a été réalisée par le chimiste français Ebelmen en 1845 qui observa la formation d'un gel transparent suite à l'hydrolyse d'esters dans l'acide silicique ( $\text{Si(OH)}_4$ ). [1]

Ce procédé qui s'est développé d'une façon importante au cours des trois dernières décennies, a ouvert de réelles perspectives pour la synthèse des matériaux.

Cette voie permet la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux par une succession de réactions d'hydrolyse-condensation à partir de précurseurs moléculaires ou de sels en solution qui conduisent à la formation de réseaux oxydes.

Cette méthode permet une mise en forme facile et variée (poudre, masse, monolithe, films, fibres etc.). Ce procédé est particulièrement intéressant pour produire des matériaux à basse température.

### II.1.2. Définitions

Avant d'aborder la chimie du procédé sol gel, il est nécessaire de rappeler quelques définitions [2,3].

**Un sol** est une dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide. La taille des particules solides, plus denses que le liquide, doit être suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion ne soient pas surpassées par la gravitation.

Un **gel** est un réseau solide tridimensionnel interconnecté, expansé au travers d'un milieu liquide d'une manière stable. Si le réseau solide est constitué de particules colloïdales, le gel est dit *colloïdal*. Si le réseau solide est constitué d'unités chimiques sub-colloïdales (macromolécules), le gel est appelé *polymérique*.

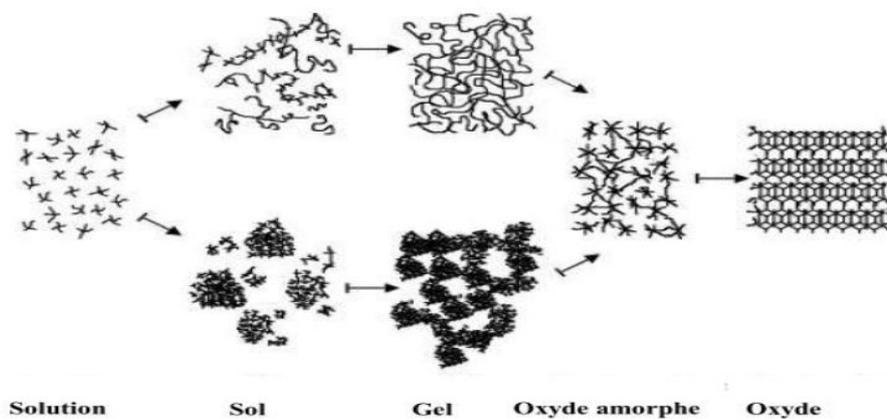
Un **précipité** est le résultat de la formation d'agglomérats séparés et denses, dans des conditions où ils ne peuvent pas être dispersés d'une manière stable au sein d'un liquide.

### II.1.3. Principe de la méthode sol-gel

L'appellation sol-gel est une contraction des termes « solution-gélification ». Avant que l'état de gel ne soit atteint, le système est dans l'état liquide : il est constitué d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules ainsi que, selon le degré d'avancement de la réaction de polymérisation, de différents monomères partiellement hydrolysés. Cette dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide est appelée «sol ». La taille des particules solides, plus denses que le liquide, doit être suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion ne soient pas surpassées par la gravitation. [4]

Le gel est constitué d'un réseau d'oxyde gonflé par le solvant, avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau en lui donnant un caractère rigide, non déformable (un gel peut présenter un caractère élastique, mais pas de viscosité macroscopique). Le gel correspond à la formation d'un réseau tridimensionnel de liaisons de Van der Waals. [4]

Les étapes qui interviennent dans le procédé sol-gel sont schématisées dans la figure II.1



**Figure II.1:** schéma représente le procédé sol-gel d'un oxyde cristallin. [5]

Il existe deux types de procédés sol-gel : le sol-gel « polymérique » et le sol-gel « colloïdal », qui se différencient d'une part par la nature du précurseur utilisé (alcoxyde pour le sol-gel polymérique ou sels pour le sol-gel colloïdal) mais surtout par la nature physico-chimique du sol relative aux conditions de polymérisation inorganique. [6]

- Le sol-gel polymérique ou la transition sol-gel s'effectue par la formation de chaînes polymériques (phénomène de croissance) qui vont s'entrelacer pour former le réseau tridimensionnel créant ainsi un gel « polymérique » (Figure II.2).
- Le sol-gel colloïdal repose quant à lui sur la formation d'un sol, c'est-à-dire une dispersion de particules denses (phénomène de nucléation) de taille nanométrique (de quelques nanomètres jusqu'à quelques dizaines de nanomètres), qui va être déstabilisée de manière contrôlée afin de former un réseau tridimensionnel composé des particules du sol : le gel « colloïdal » (Figure II.3).



Figure II.2 : Gel Polymérique. [6]

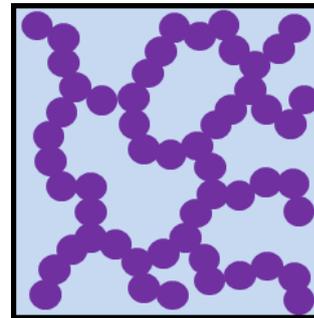
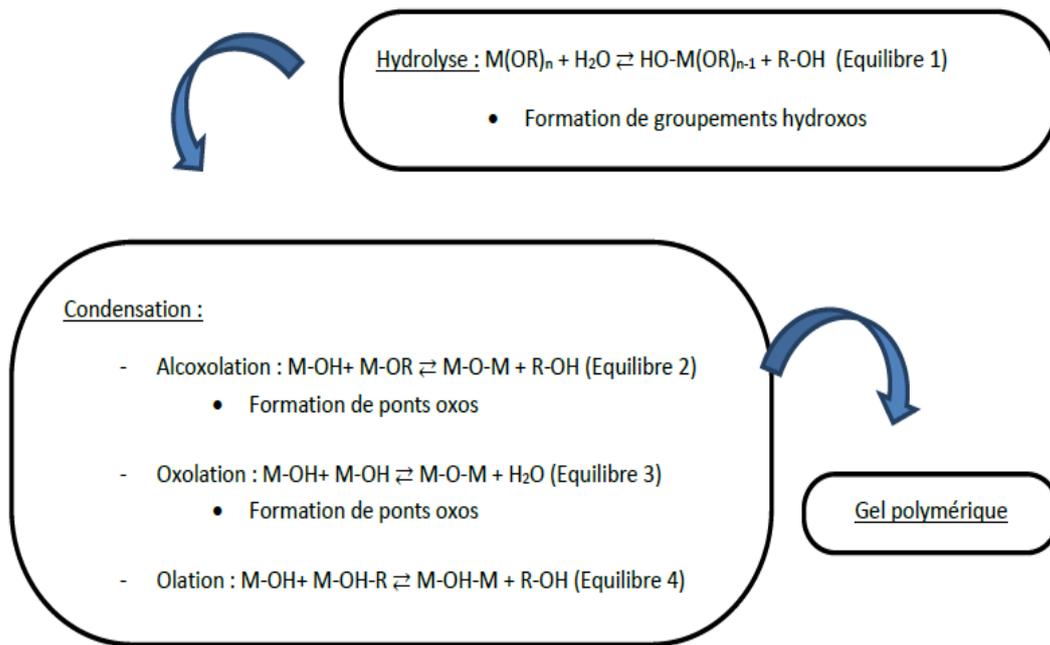


Figure II.3 : Gel Colloïdal. [6]

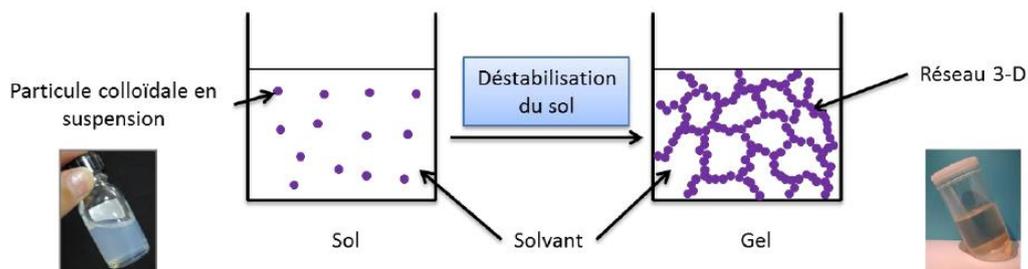
#### ► Sol-gel polymérique

De manière générale, les précurseurs utilisés pour la voie polymérique sont de type alcoxyde :  $M-(OR)_n$  (M un métal et R un groupement alkyl). Après leur dissolution, des macromolécules se forment et, au contact de l'eau, des réactions d'hydrolyse s'enclenchent (Equilibre 1) pour former des groupements hydroxos (M-OH). Après l'apparition de ces groupements hydroxos, vont s'ensuivre les réactions de condensation (alcoxolation (Equilibre 2), oxolation (Equilibre 3) et ololation (Equilibre 4)). Ces réactions vont former des ponts oxos (M-O-M) et hydroxos (M-OH-M) qui entraîneront la création d'un réseau tridimensionnel constitué de chaînes polymérisées (Figure II.2). On a ainsi formation du gel polymérique [3].



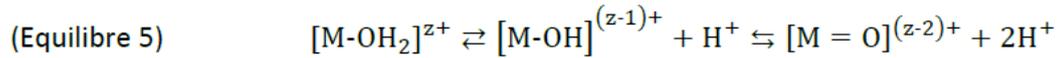
### ► Sol-gel colloïdale

Le sol-gel colloïdal est un procédé utilisant de manière préférentielle des sels métalliques comme précurseurs. En faisant varier les paramètres physico-chimiques du système, on forme des particules colloïdales dispersées au sein du solvant : une suspension colloïdale ou un sol. Ce sol va ensuite subir une déstabilisation (vieillessement, modification du pH, température....), engendrant la formation de liaisons entre les particules et donc la création d'un gel colloïdal (Figure II.4). Tout comme pour le sol-gel polymérique, ces différentes étapes s'effectuent par suite de réactions d'hydrolyse et de condensation, engendrant cette fois la formation des nanoparticules du sol puis les liaisons entre elles.



**Figure II.4 :** Le procédé sol-gel colloïdal [7]

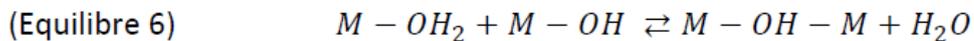
Les sels métalliques sont, de manière générale, dissous en milieu aqueux. Des complexes hydratés sont créés et trois formes de ligand peuvent être obtenues (ion aquo  $[M-OH_2]^{z+}$ , ion hydroxo  $[M-OH]^{(z-1)+}$  et ion oxo  $[M=O]^{(z-2)+}$  avec  $z$  la charge du cation  $M^+$ ) et vont être en équilibre (Equilibre 5) dans le milieu en fonction des paramètres physico-chimiques (température et pH notamment).



La présence d'ions hydroxos en solution est ainsi nécessaire pour activer la condensation et débiter la transition sol-gel. Cela se réalise dans la pratique par l'ajout d'une base ou d'un agent oxydant aux ions aquos ou par l'ajout d'un acide ou d'un agent réducteur aux ions oxos [3]. Il est également possible d'utiliser la température pour rendre la réaction d'hydrolyse spontanée, on parle alors de thermohydrolyse. Les molécules d'eau, par capture ou don d'ions  $H^+$ , vont ainsi permettre la formation d'ions aquo-hydroxos, hydroxos ou oxo-hydroxos.

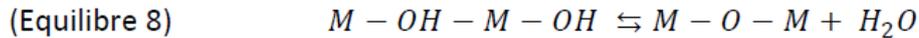
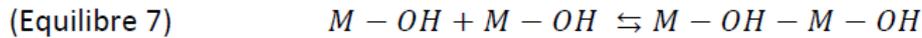
La condensation s'effectue selon deux réactions [6]:

- D'une part l'olation entre des ions aquos et hydroxos pour former des ponts hydroxos (ou « ol ») (M-OH-M) (Equilibre 6). La vitesse de réaction est directement dépendante de la labilité (habilité à se dissocier) du groupement –OH<sub>2</sub>. Cette labilité augmente avec la taille du cation, elle sera donc d'autant plus grande que la charge du cation est faible (généralement inversement proportionnelle à la taille du cation).



- D'autre part l'oxolation entre des ions hydroxos pour former des ponts oxos (M-O-M). C'est une substitution nucléophile avec un mécanisme en deux étapes. Tout d'abord, une addition nucléophile entre deux ions hydroxos (Equilibre 7) va conduire à la formation d'un pont hydroxo (ou « ol ») suivi de l'élimination d'une molécule d'eau (Equilibre 8) due à l'instabilité créée par

l'augmentation de la coordinence du métal. Du fait de ce mécanisme en deux étapes, la réaction d'oxolation s'en trouve plus lente que l'olation.



La succession des différentes réactions d'hydrolyse et de condensation va ainsi mener à la formation des particules colloïdales dispersées au sein du solvant. Le système peut alors évoluer de différentes façons : soit les oxy-hydroxydes formés vont précipiter plus ou moins rapidement, soit le système va gélifier, soit le système n'évoluera pas ou très peu. Ces différents états vont dépendre pleinement de la stabilité de la suspension colloïdale. Ainsi, c'est la formation puis la déstabilisation maîtrisée du sol qui va permettre l'obtention d'un état final sous forme de gel colloïdal. Une déstabilisation trop poussée mènera à la formation rapide d'un précipité alors que si le sol est trop stable, la gélification du système n'aura jamais lieu ou après une période extrêmement longue. [7]

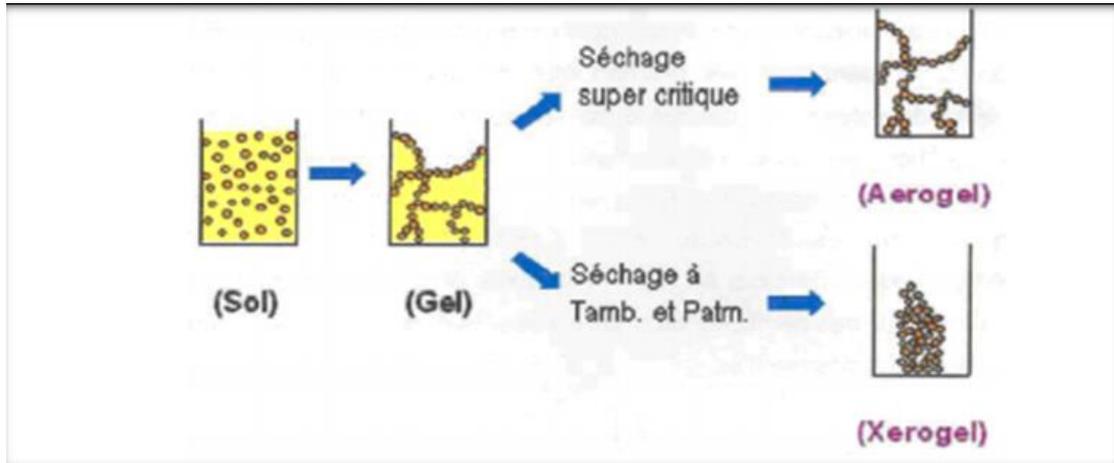
## II.1.4. Traitement thermique.

### II.1.4.1. Le séchage

L'obtention d'un matériau, à partir du gel, passe par une étape de séchage qui consiste à évacuer le solvant en dehors du réseau polymérique. Ce séchage peut entraîner un rétrécissement de volume.

Le procédé de séchage permettant l'obtention du matériau sol-gel nécessite que l'alcool, ou l'eau, puisse s'échapper en même temps que le gel se solidifie. Le procédé d'évaporation se produit grâce aux trous et aux canaux existants dans le matériau sol-gel [8].

- **Les xérogels** : le séchage intervient par évaporation à pression atmosphérique et Permet d'obtenir un matériau massif ou une poudre (figure II.5) [9].
- **Les aérogels** : le départ du solvant est réalisé par évacuation hypercritique conduisant à un matériau de très faible densité (figure II.5) [10].



**Figure II.5** : Différents types de séchage [11].

#### II.1.4.2. Recuit

Le traitement thermique du recuit, est séparé de la phase de séchage ; cette phase est primordiale dans la formation du matériau. Le recuit a deux fonctions principales l'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ et la densification du matériau. [12]

#### II.1.5. Paramètres influençant la vitesse de réaction

La structure finale du gel et ses propriétés dépendent des réactions d'hydrolyse et de condensation des précurseurs. Les vitesses de réaction dépendent de plusieurs paramètres dont il faudra tenir compte lors de la mise en œuvre du procédé

1. **La température** : c'est le premier paramètre à considérer, qui intervient dans toute réaction chimique. Elle a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol, puis pendant le vieillissement ou le stockage. Plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides [13].
2. **Le type et la concentration en précurseur** : la concentration de précurseur dans le sol est importante surtout lors de la condensation : plus elle est faible, plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres ce qui retarde les réactions [13].

3. **Le solvant :** les précurseurs ne sont en général peu ou pas miscibles dans l'eau, exemple dans le cas des alcoxydes, il est donc nécessaire de mélanger ces précurseurs, l'eau dans un solvant commun. Il est alors préférable d'utiliser comme solvant l'alcool correspondant au -OR de l'alcoxyde, ceci afin d'éviter d'éventuelles les réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réaction. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique. Le choix du solvant est également dicté par des impératifs de procédé (facilité de séchage, intégrité du matériau final), de toxicité éventuelle ou de contraintes environnementales (émission de composés organiques volatils) [13].
  
4. **Le pH du sol:** au vu des mécanismes mis en jeu lors de la gélification, le pH va jouer un rôle important dans l'évolution des réactions. [13]

#### II.1.6. Les avantages et les inconvénients de la méthode sol-gel [14,15]:

##### Les avantages [16]

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

##### Les inconvénients [16]

- Le coût élevé pour la majorité des précurseurs.
- Le temps du procédé est long (la durée d'obtention des gels peut varier d'heures à des jours).
- Des groupements hydroxyles et des carbonates restent après traitement thermique.
- Un retrait du gel important lors du séchage.

## II.2. Les méthodes de caractérisations

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

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une méthode d'identification basée sur l'absorption par l'échantillon du rayon IR. Cette technique peut donner des renseignements sur des particularités des structures puisque la fréquence de vibration cation-oxygène dépend de la masse du cation, de la forme de la liaison cation-oxygène et du paramètre de maille. Les liaisons vont donc vibrer à des fréquences différentes, une création de tables d'absorption s'effectue. En observant cette absorption pour une fréquence donnée, on est capable d'en déduire la nature de la liaison. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre à un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau [17].

#### II.2.1.1. Principe de la technique

Le principe de base de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est relativement simple : Le rayonnement électromagnétique provenant d'une source infrarouge est focalisé sur l'interféromètre de Michelson au niveau de la séparatrice, il est converti en un faisceau dont l'énergie est modulée en fonction de temps. Cette modulation est caractéristique du spectre de fréquence initial de la source. Après l'absorption du rayonnement infrarouge par l'échantillon analysé, le signal enregistré par le détecteur se présente sous la forme d'un interférogramme. Ce dernier est reconverti numériquement par la transformée de Fourier en un spectre de fréquences. Lorsque l'énergie apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette molécule va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise pour les longueurs d'ondes auxquelles le matériau absorbe [18].

Le domaine infrarouge pour les nombres d'ondes compris entre  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$  (soit des longueurs d'ondes comprises entre 2.5 et 25  $\mu\text{m}$  ou des fréquences comprises entre 120 et 12 THz) correspond au domaine de vibration des molécules.

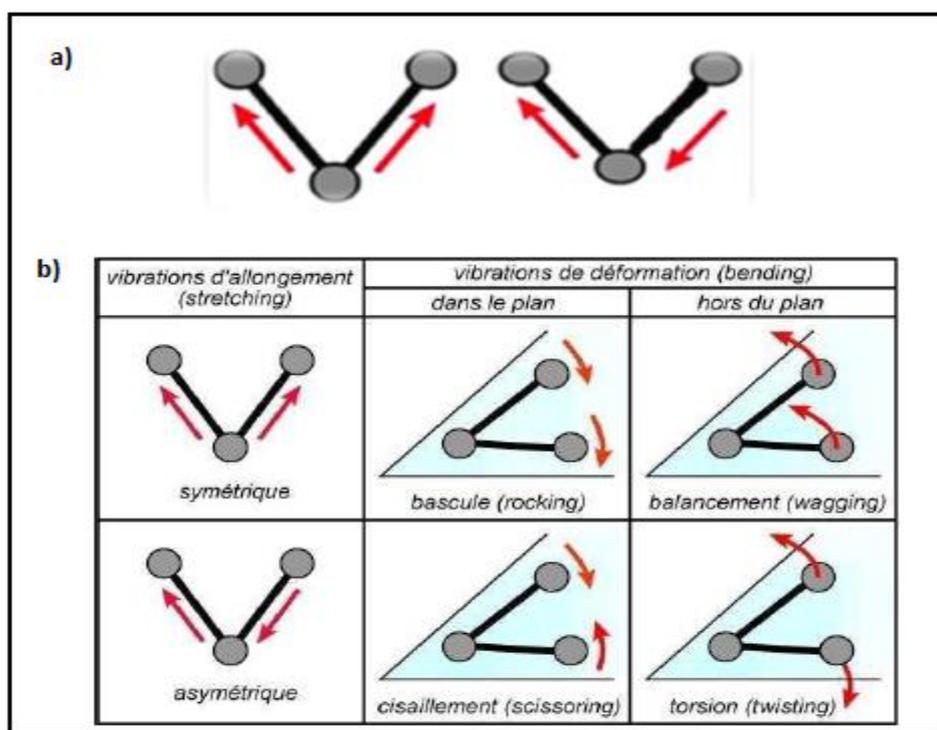
Les bandes du spectre obtenu correspondent aux différents modes vibrationnels des groupements chimiques (élongations et déformations). Le spectre permet de déduire

le type de groupement chimique (longueur d'onde) et leur concentration qui est reliée à l'intensité de l'absorption.

Toutes les vibrations des molécules ne donnent pas lieu à une absorption, cela dépend de la géométrie de la molécule et de ses symétries. La position de ces bandes d'absorption dépend en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée correspond un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau. Pour interpréter les bandes observées, il faut se référer aux différents modes de vibration donnant lieu à une résonance [19].

Les modes de vibrations rencontrés sont :

- **Vibration de valence ou d'élongation (Figure II.6.a):** vibrations entre deux atomes donnés au cours desquelles la distance interatomique varie selon l'axe de la liaison [20].
- **Vibration de déformation angulaire (Figure II.6.b):** vibrations au cours desquelles l'angle formé par deux liaisons contiguës varie. On distingue: les vibrations de déformation dans le plan symétrique (rocking) et asymétrique (en ciseaux), les vibrations de déformation hors du plan symétrique (en balancement) et asymétrique (twisting) [21].



**Figure II.6:** (a) La vibration de valence. (b) La vibration de déformation angulaire.

### II.2.1.2. Préparation des échantillons

Le dispositif expérimental utilisé dans ce travail est un spectromètre à transformée de fourrier (FTIR). La méthode utilisée pour la préparation de poudre est celle des pastilles qui consiste à mélanger 1 mg de l'échantillon à étudier avec 200mg de bromure de potassium KBr (200 mg KBr/ 1 mg poudre) est ensuite comprimé sous forte pression afin de former une pastille. Ces pastilles sont séchées dans une étuve pendant une nuit avant d'analyser. L'étalonnage de l'appareil est réalisé à l'aide d'une pastille de KBr pur, bien séchée auparavant car il est hygroscopique. L'attribution des bandes aux différents modes de vibration se fait par comparaison avec celles citées dans la littérature. [16]



**Figure II.7:** Spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier Shimadzu 8400s [16]

## II.2.2. Spectrophotométrie UV-Visible

### II.2.2.1. Principe [4]

La spectroscopie ultraviolet-visible ou spectrométrie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu l'interaction entre les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (100nm-380nm), du visible (380nm-800nm) ou du proche infrarouge (800nm-1100nm) de spectromètre et de la matière. Les ions ou les complexe sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions électroniques.

Le spectre électronique est la fonction qui relie l'intensité lumineuse absorbé par l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde. Le spectre est le plus souvent présenté comme une fonction de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. Il peut aussi être présenté comme le coefficient d'extinction molaire en fonction de la longueur d'onde.

L'absorbance ( $A$ ) est exprimé a partir de la transmittance selon la Loi de Beer-Lambert

$$A = \epsilon lc = \log(I/I_0) = \log(1/T) \quad (\text{II.16})$$

$$T(\%) = \frac{I}{I_0} \times 100. \quad (\text{II.17})$$

Avec :

$A$  : l'absorbance (sans unité)

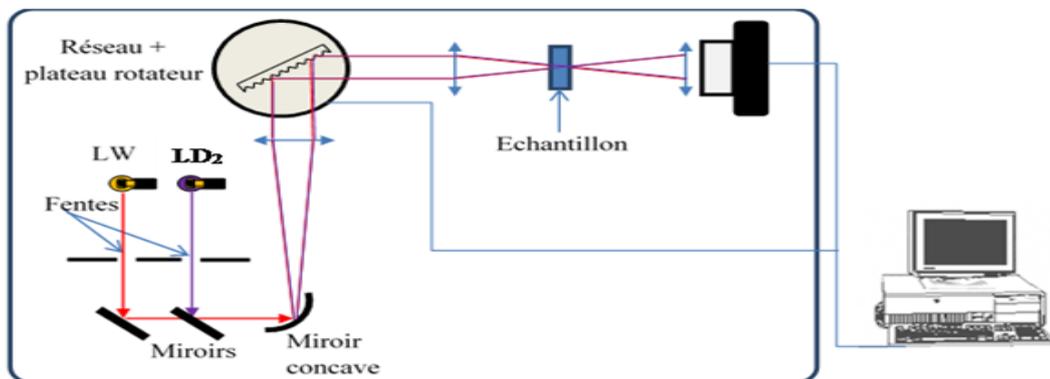
$C$  : la concentration de l'échantillon ( $\text{mol. L}^{-1}$ )

$\epsilon$  : coefficient d'absorption molaire ( $\text{L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).

$T$  : transmittance (%).

Apartir des spectres UV-Visible il est possible de déterminer la valeur du largeur de la bande interdite (Gap) et les indices optiques. Les courbes expérimentales de transmission et d'absorption sont enregistrées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible à double faisceau sur la gamme de longueur d'onde allant de 200 jusqu'à 800 nm. Le spectrophotomètre est piloté par un micro-ordinateur doté d'un logiciel.

Dans ce travail, nous avons utilisé un spectrophotomètre de type **Perkin Elmer Lambda 950**.



**Figure II.8:** Schéma descriptif du dispositif expérimental utilisé dans la mesure des spectres d'absorption et de transmission. [4]

### II.2.2.2. Mesure du gap optique [22]

Le gap optique est déterminé en appliquant le modèle de Tauc dans la région de la haute absorption :

$$\alpha hc = (h\nu - E_g)^n \quad (\text{II.18})$$

A : constante

$E_g$  [eV] : gap optique

$h\nu$  : l'énergie d'un photon

Pour un matériau à gap direct  $n=1/2$  et pour un semi-conducteur à gap indirect  $n=2$

Ainsi, si l'on trace  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie d'un photon  $E$  sachant que :

$$E = h\nu \text{ (eV)} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda} \text{ (nm)} \quad (\text{II.19})$$

Et que l'on prolonge la partie linéaire de  $(\alpha h\nu)^2$  jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour  $(\alpha h\nu)^2 = 0$ ), on obtient la valeur de  $E_g$ .

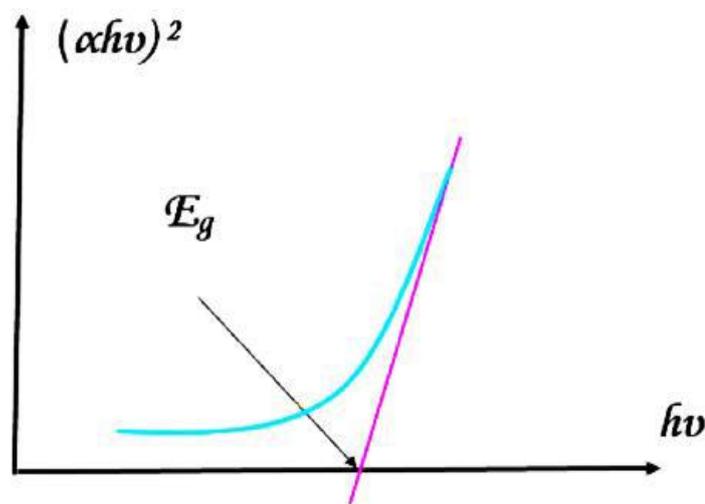


Figure II.9 Détermination du gap d'énergie [23].

## Références bibliographiques

- [1] Technique, D. Le Procédé Sol-Gel. Rescoll centre technologique. 2 (2004).
- [2] A.C. Pierre, Introduction aux procédés sol-gel. Editions Septima. Paris (1992).
- [3] C.J. Brinker et G.W. Scherer, Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol- Gel Processing. Academic Press. New York (1990).
- [4] S. Kebaili. Effet de dopage à l'erbium sur les propriétés physique et photocatalytique de couches minces de TiO<sub>2</sub>. Mémoire de Master, Université de Boumerdese (2017).
- [5] D.C. Bradley, R.C. Mehrotra, D.P. Gaur, Metal. alkoxyds. Academic. Press. London (1978).
- [6] A. Gossard. Synthèse d'oxydes par voie sol-gel colloïdale : Application aux précurseurs de combustibles nucléaires. Thèse Doctorat, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier -France (2014).
- [7] G.M. Pajonk, Heter. Chem. Revie. 2(2) (1995), 129-141.
- [8] H. Gnaser, B. Huber and C. Ziegler, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. 6 (2004), 505-535.
- [9] H. Fraoucene. Effet De La Température (Traitement Thermique) Sur Les Propriétés Optoélectroniques Et Structurales De TiO<sub>2</sub> Nanotube. Mémoire De Magister, Université Mouloud Mammeri De Tizi-Ouzou (2014).
- [10] S. Chakma and V. S. Moholkar, Rsc. Advances. 66 (2015), 53529-53542.
- [11] D. Kothari, V. R. Reddy, A. Gupta, V. Sathe, A. Banerjee, S. M. Gupta and A. M. Awasthi, Appl. Phys. Lett. 91 (2007), 202505.
- [12] S. Gazaout, S. Djebabra, Etude photo-catalytique des poudres nanométriques de Tio pure et dopées par Ag préparées par Sol-Gel. Mémoire De Master, Université Larbi Ben Mhidi –Oum El Bouaghi (2018).
- [13] F. Collignon, Cahier technologique sol-gel. Centre de Ressources Technologiques en Chimie. Belgique (2008).
- [14] J. D. Mackenzie, J. Non-Cryst. Solids. 48 (1982), 1-10.
- [15] C. R. Cho, M. S. Jang, S.Y. Jeong, Y. B. Kim, Cryst. Res. Technol. 28 (1993), 1085-1092.

- [16] Y. Sayah, N. Zeghdoud. Synthèse et caractérisation physico-chimique de l'oxyde mixte  $\text{Bi}_{1-x}\text{M}_x\text{FeO}_3$  (M= Na). Mémoire Master, université Mohamed khider Biskra (2020).
- [17] L. Chebil. Acylation des flavonoïdes par les lipases de candida antarctica et de pseudomonascepacia: études cinétique, structurale et conformationnelle. Thèse de doctorat, Université de Lorraine -France (2006).
- [18] F.M. Boroumand. Spectroscopie FTIR quantitative de réflectance et transmittance diffuses. Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne- France (1991).
- [19] M. DARNON. Les Procédés par Plasmas Impliqués dans l'Intégration des Matériaux SiOCH Poreux pour les Interconnexions en Microélectronique. Thèse de doctorat, Université Grenoble -France (2007).
- [20] J.L. Bonardet, J. Fraissard, L'indispensable en liaisons chimiques: classes préparatoires. 1er cycle universitaire scientifique. IUT de chimie. (2003).
- [21] P.M. Skrabal, Spectroscopy: An interdisciplinary integral description of spectroscopy from UV to NMR. (2012).
- [22] S. Bouledjoudja. Caractérisation structurale et optique de l'oxyde  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  préparé par voie Sol-gel. Mémoire Master, Université de Jijel (2022).
- [23] F. Labrèche. Elaboration et caractérisation des films minces d'oxyde de titan pur et dopés Nd et Ag. Thèse de Doctorat, Université de Jijel (2018).

## **Chapitre III**

**Étude des composés**

**SrFeO<sub>3</sub> et**

**Sr<sub>0.85</sub>Ce<sub>0.15</sub>Fe<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>3</sub>**

Dans ce chapitre on a décrit le protocole de synthèse des différentes compositions élaborées par le procédé sol-gel voie citrate ainsi que la discussion et l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus.

### III.1. Introduction

La structure cristalline avec un déficit en oxygène est un paramètre critique qui est affectée par les différentes méthodes de préparation [1, 2]. Le matériau pérovskite SrFeO<sub>3-δ</sub> (0 < δ < 0,5) a été préparé par plusieurs méthodes telles que la méthode à l'état solide, le broyage à billes, etc. Mais afin d'obtenir une bonne homogénéité et des particules nanométriques, les méthodes chimiques ont été utilisées pour la préparation de SrFeO<sub>3-δ</sub> [3, 4].

Parmi les méthodes chimiques, la méthode sol-gel est l'un des moyens appropriés pour la synthèse des matériaux pérovskites à basse température dont le produit final a une porosité élevée, une grande surface et des grains fins, [5, 6].

L'objectif de cette étude est l'élaboration du Ferrite de strontium SrFeO<sub>3</sub>, et les compositions Sr<sub>0.85</sub>Ce<sub>0.15</sub>Fe<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>3</sub> avec x = 0, 0,2, 0,4, par la méthode sol-gel voie citrate et d'étudier l'influence du co-dopage dans le site A par le cérium et le site B par le nickel sur les propriétés structurale et optique de la pérovskite SrFeO<sub>3</sub>. Les compositions obtenues ont été caractérisés par l'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la spectroscopie UV-Visible.

### III.2. Protocole de synthèse

Dans le cadre de ce travail la méthode sol-gel voie citrate est adopté pour préparer les échantillons SrFeO<sub>3</sub>, Sr<sub>0.85</sub>Ce<sub>0.15</sub>FeO<sub>3</sub>, Sr<sub>0.85</sub>Ce<sub>0.15</sub>Fe<sub>0.8</sub>Ni<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>, et Sr<sub>0.85</sub>Ce<sub>0.15</sub>Fe<sub>0.6</sub>Ni<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub>

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

Tableau III.1 : Caractéristiques des produits de départ

	<i>Produits commercialisés</i>	<i>Masse molaire (g/mol)</i>	<i>Fournisseur</i>
	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	211.64	BIOCHEM
	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	343.22	BIOCHEM
	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	404	BIOCHEM
	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	290.8	BIOCHEM
	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	210.15	BIOCHEM

Les quantités des produits de départs et le volume de solvant sont résumées dans le tableau III.2 et III.3.

**Tableau III.2 :** Quantités des produits de départs

<i>Oxydes</i>	<i>Les masses en grammes</i>				
	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$
$\text{SrFeO}_3$	7.7376	/	14.7703	/	15.3662
$\text{Sr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_3$	6.3171	2.2872	14.1868	/	14.7592
$\text{Sr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$	6.2991	2.2806	11.3171	2.0365	14.7171
$\text{Sr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Fe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$	6.2812	1.7976	8.4637	4.0614	14.6753

**Tableau III.3 :** Volume de l'eau distillée ajouté, pour dissoudre les sels précurseurs de nitrates et l'acide citrique (AC)

<i>Oxydes</i>	<i>Volumes l'eau distillée (ml)</i>				
	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$
$\text{SrFeO}_3$	38.68	/	73.85	/	76.83
$\text{Sr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_3$	31.58	11.43	70.93	/	73.79
$\text{Sr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$	31.49	11.40	56.58	10.18	73.58
$\text{Sr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Fe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$	31.40	8.98	42.31	20.30	73.37

### III.2.1. Synthèse des poudres du $\text{SrFeO}_3$ et $\text{Sr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$

Pour réaliser les poudres de  $\text{SrFeO}_3$ , on a suivi les étapes suivantes :

Les différents précurseurs nitrate de strontium  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  et nitrate de fer  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  préalablement pesés dans les proportions stœchiométrique dissout dans l'eau distillée sous agitation modérée à température ambiante, ensuite mélangés et agités durant 30 minutes. Une fois le mélange est homogène, on y introduit l'acide citrique dissout dans l'eau distillée au préalable goutte à goutte sous agitation magnétique. Lorsque les réactifs en solution sont complètement homogènes, le mélange est mis dans un bain marie, porté à température  $80^\circ\text{C}$  pour permettre l'évaporation de l'eau sous agitation magnétique rigoureuse durant quatre heures environ jusqu'à la formation d'un liquide visqueux. Le gel obtenu est alors séché à l'étuve à  $110^\circ\text{C}$  pendant une nuit, afin d'éliminer l'eau résiduelle, menant à la formation d'une meringue très aérée. La meringue obtenue est ensuite broyée 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  $800^\circ\text{C}$  sous air pendant 6 heures avec une montée en température de  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Le même protocole d'élaboration du  $\text{SrFeO}_3$  a été adopté pour La synthèse des composés  $\text{Sr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_3$ ,  $\text{Sr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ , et  $\text{Sr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ .

Les étapes de la synthèse de  $\text{SrFeO}_3$ , sont illustrées sur la figure III.1 et la figure III.2

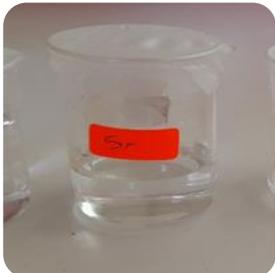
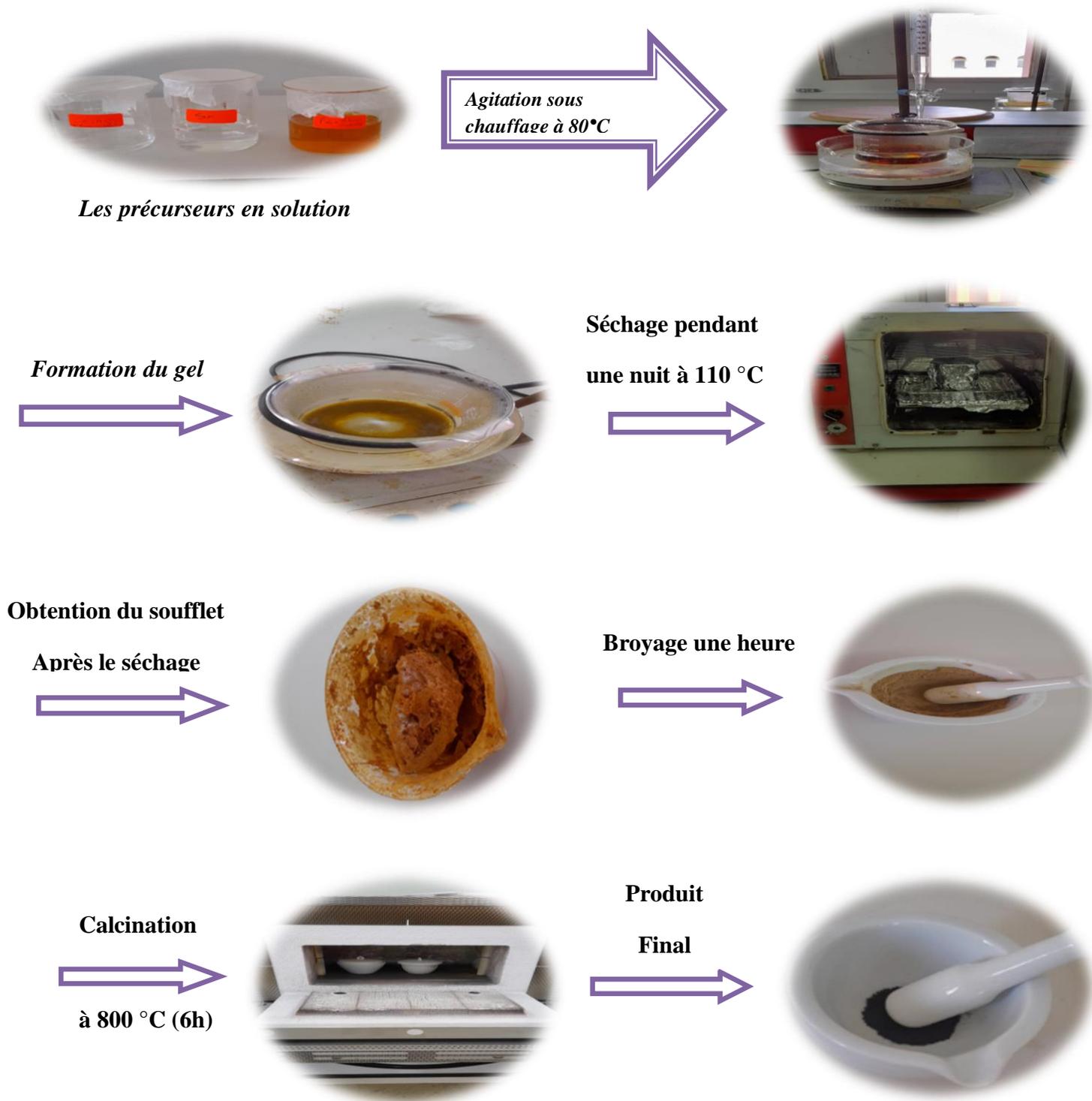
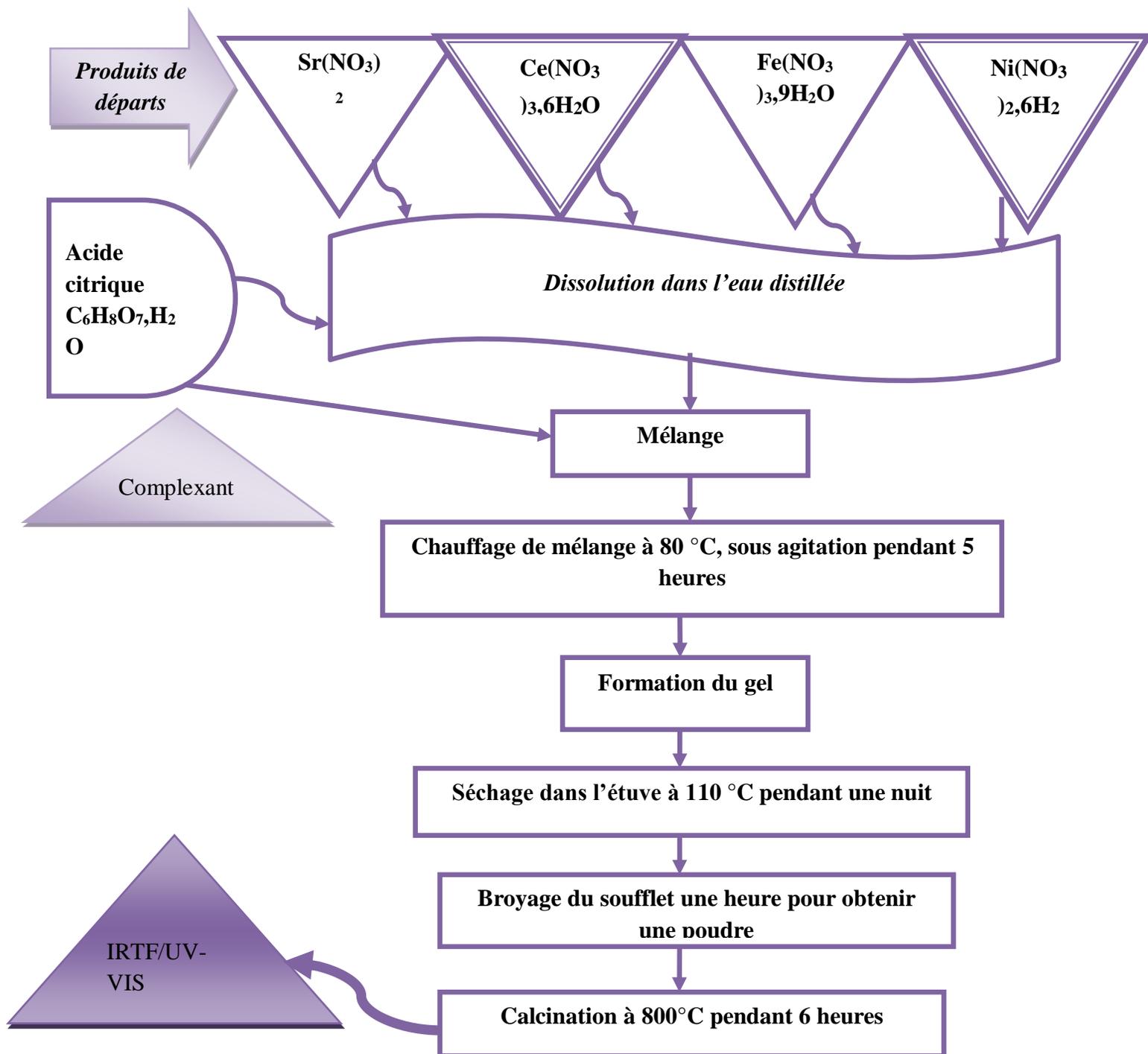
<i>Réactifs</i>	<i>Préparation des précurseurs</i>		
<b>Strontium Nitrate</b> $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$			
<b>nitrate de fer</b> $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$			
<b>L'acide citrique</b> $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$			

Figure III.1: Les étapes de préparation des précurseurs



**Figure III.2 :** Les étapes de la synthèse du  $\text{SrFeO}_3$  par la méthode citrate.

L'ensemble du processus utilisé pour l'élaboration des poudres  $\text{SrFeO}_3$  et  $\text{Sr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  est schématisé sur la figure III.3.



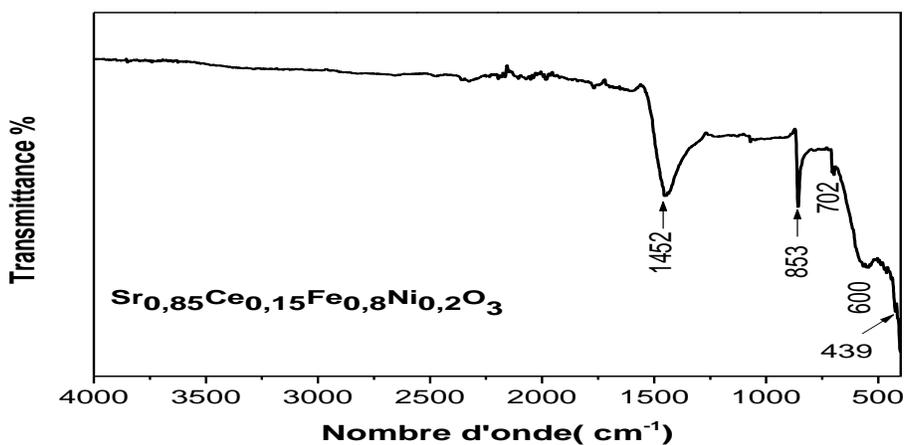
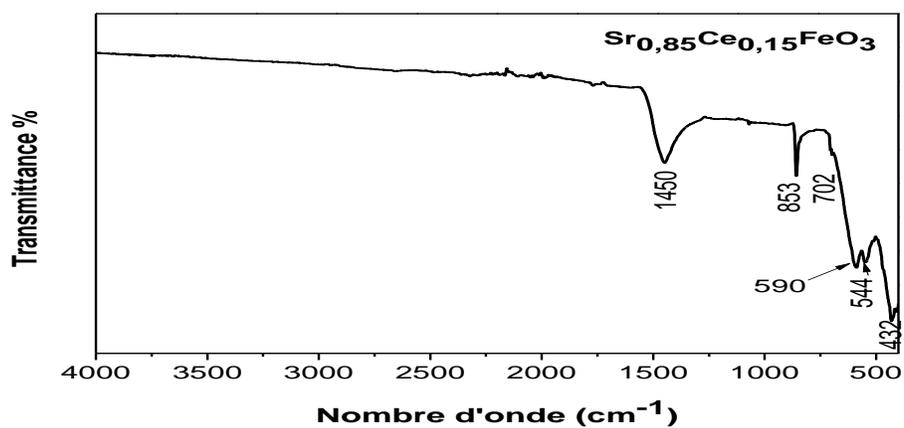
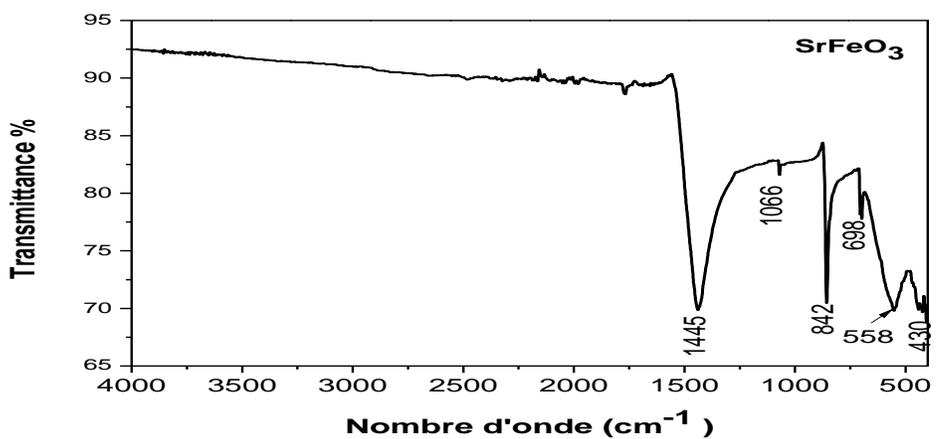
**Figure III.3 :** Organigramme résumant la méthode d'élaboration des poudres d'oxyde  $\text{SrFeO}_3$  et  $\text{Sr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  par la méthode citrate.

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

L'examen des spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR) enregistrés dans La gamme de nombres d'onde  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  à température ambiante des compositions  $\text{SrFeO}_3$  et  $\text{Sr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  avec  $x=0, 0.2$  et  $0.4$  obtenues après calcination à  $800^\circ\text{C}$  pendant 6h sont représentés par la figure III.4 et la figure III.5.

Les spectres d'absorption FTIR illustrés dans la figure III.4 montrent la présence deux modes de vibration entre  $610\text{-}500$  et  $440\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  pour tous les échantillons. Les bandes d'absorption située entre  $439\text{-}430\text{ cm}^{-1}$  et  $500\text{-}610$ , ont été attribuées respectivement aux vibrations de déformation qui sont sensibles à la variation d'angle de liaison M-O-M ( $M = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Sr}$ ) et aux vibrations d'élongation M -O (Fe-O, Ni-O, Sr-O) dans l'octaèdre  $\text{MO}_6$  dans la structure pérovskite [7-9]. Nous avons remarqué l'apparition de pics d'absorption vers  $842,853, 854, 1445, 1450, 1452$  et  $1441\text{ cm}^{-1}$  pour toutes les compositions (voir figure III.4). Ces pics peuvent être associés aux nitrates [10,11], en plus une bande d'absorption est observée pour la composition  $\text{SrFeO}_3$  à environ  $1066\text{ cm}^{-1}$  peut être attribuée aux carbonates [12].

L'influence du co-dopage par le cérium (Ce) dans le site A et le nickel dans le site B sur le composé  $\text{SrFeO}_3$  est montrée sur la figure III.5. On observe un décalage vers les hautes fréquences et élargissement des bandes d'absorption liée aux vibrations Fe-O pour toutes les compositions co-dopées par Ce/Ni, comparativement au composé non dopé  $\text{SrFeO}_3$ . On peut constater que l'ampleur de l'élargissement augmente en augmentant la concentration du dopant Nickel (Ni) (voir Figure III.5).



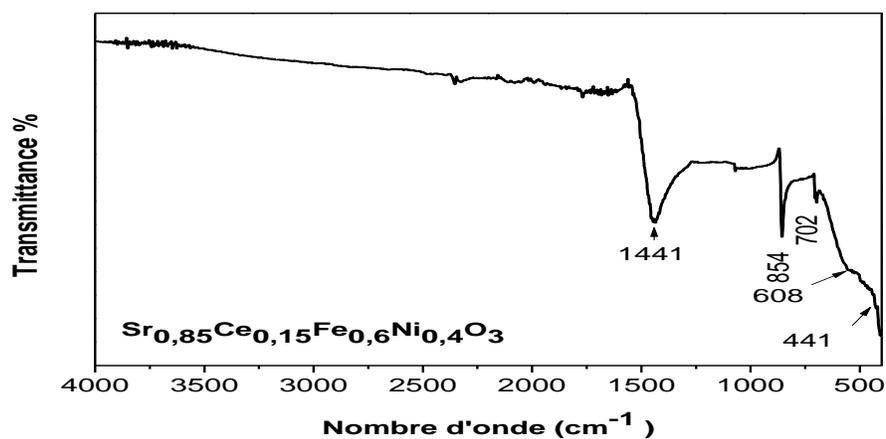


Figure III.4: Spectres IRTF pour les compositions  $\text{SrFeO}_3$ ,  $\text{Sr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_3$ ,  $\text{Sr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$  et  $\text{Sr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Fe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$ .

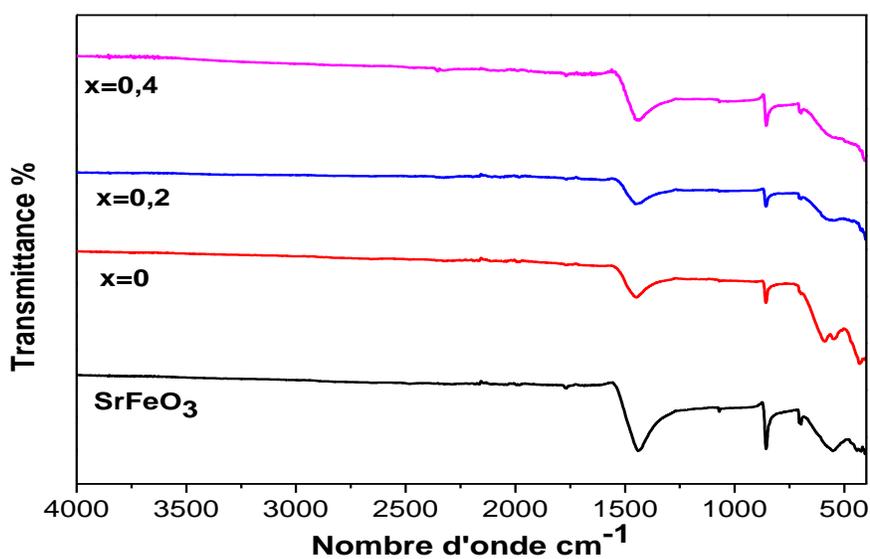


Figure III.5: Spectres IRTF pour les compositions  $\text{SrFeO}_3$ , et  $\text{Sr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  avec  $x = 0, 0,2, 0,4$ .

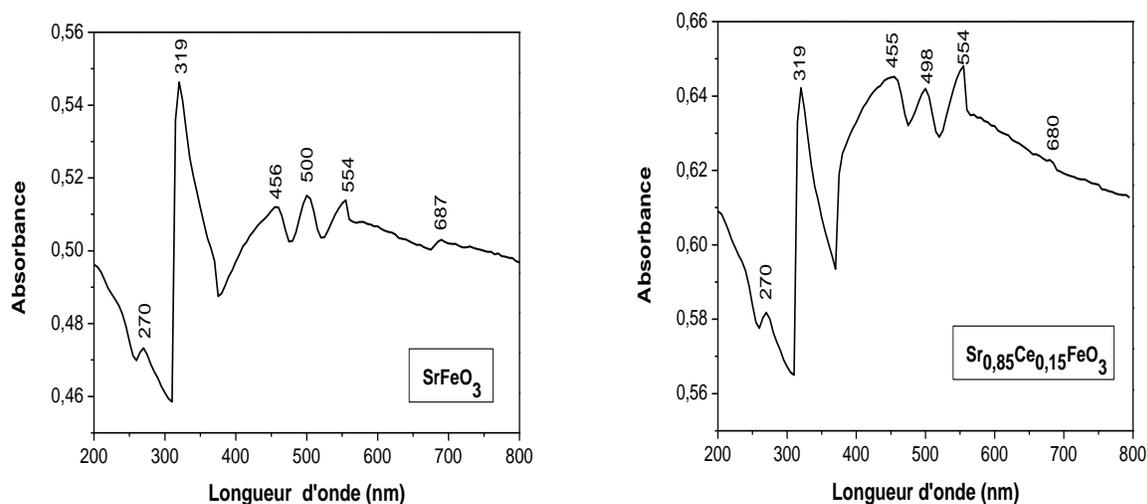
### III.4. Caractérisation par spectrophomètre ultraviolet -visible

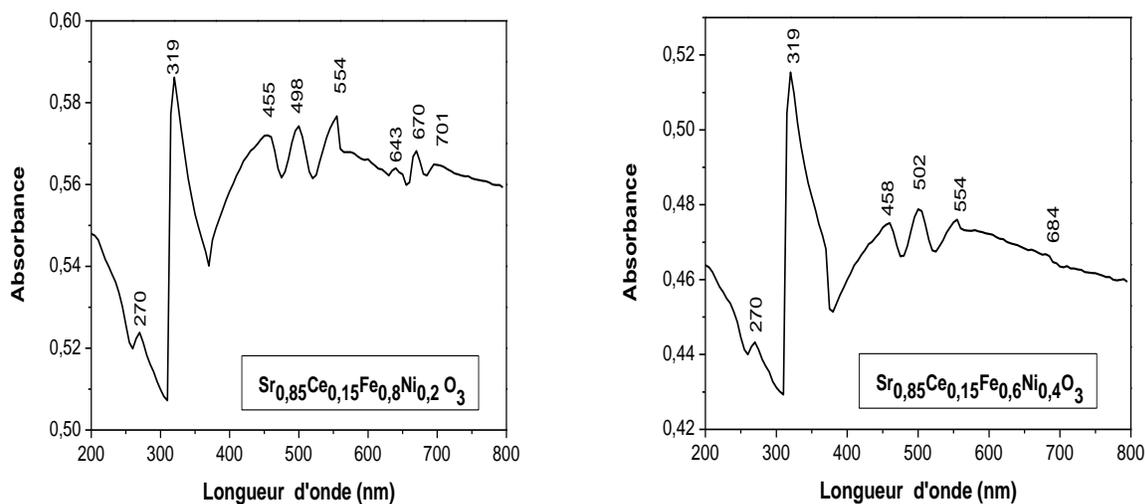
#### III.4.1. Analyse des spectres UV-Visible

Les spectres d'absorption UV-Visible des composés  $\text{SrFeO}_3$  et  $\text{Sr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  avec  $x=0, 0.2$  et  $0.4$  ont été explorés dans la plage de 200 à 800 nm et illustrés dans la figure III.6, figure III.7.

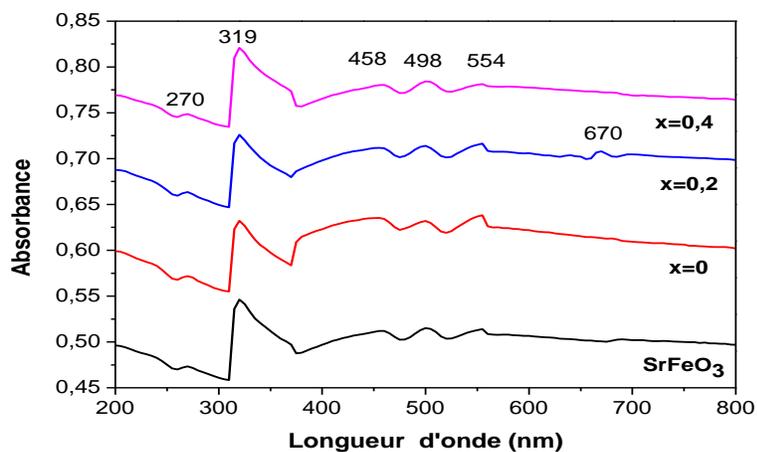
On observe sur la figure III.7 que tous les échantillons présentent deux bandes d'absorption dans la région UV autour de 270 et 319 nm, ce qui correspond au transfert de charge de la bande de valence par les orbitales  $2p$  des anions  $\text{O}^{2-}$  vers la bande de conduction par les orbitales  $5s$  des  $\text{Sr}^{+2}$  ainsi que la bande autour de 455 nm est attribuée au transfert de charge de  $\text{O}^{2-}$  à  $\text{Fe}^{+3}$  [13]. Cependant on observe des bandes d'absorption autour de 554nm et 687nm pour toutes les compositions de plus une bande large est observée à 710 nm pour la composition  $\text{Sr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ . Ces bandes sont attribuées à la transition métal-métal [14-16]. Toutes les compositions ont atteint une plage d'absorption dans la région visible tandis que l'échantillon  $\text{Sr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$  a une gamme d'absorption de la lumière visible plus large que les autres échantillons.

Ces résultats indiquent que l'oxyde  $\text{Sr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$  synthétisé par voie sol-gel pourrait être utilisé dans des applications optiques, par exemple, les cellules solaires, la photocatalyse, etc.





**Figure III.6:** Spectres d'absorptions UV-Visible pour les compositions  $\text{SrFeO}_3$ ,  $\text{Sr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_3$ ,  $\text{Sr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$  et  $\text{Sr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Fe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$ .



**Figure III.7:** Spectres UV-Visible pour les compositions  $\text{SrFeO}_3$ , et  $\text{Sr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  avec  $x = 0, 0,2, 0,4$ .

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

L'évaluation du gap optique de tous les échantillons synthétisés SrFeO<sub>3</sub>, et Sr<sub>0.85</sub>Ce<sub>0.15</sub>Fe<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x = 0, 0,2, 0,4) a été calculé en appliquant la relation de Tauc [17] (Eq1) pour un gap direct du composé SrFeO<sub>3</sub>.

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

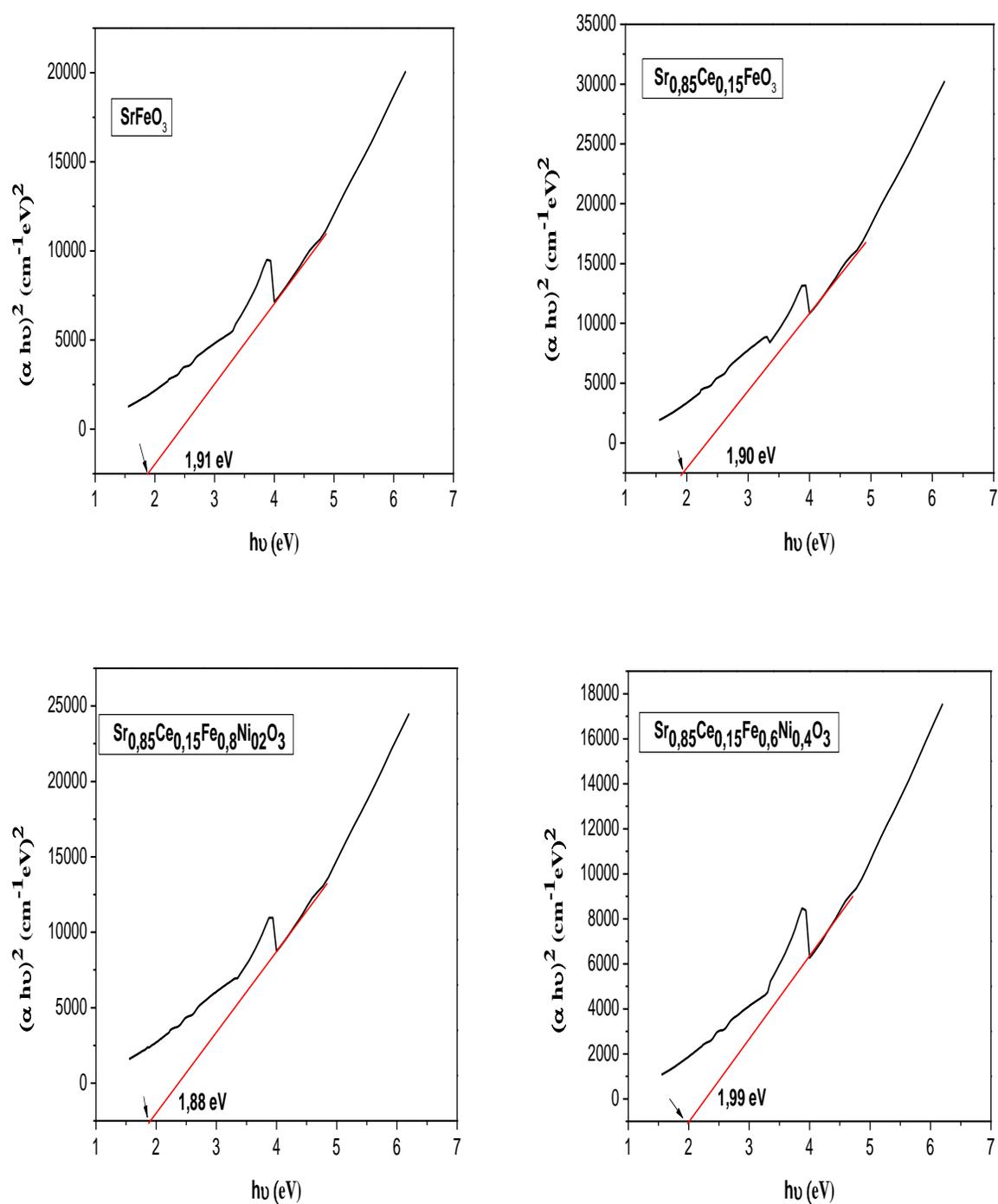
La valeur estimée de  $E_g$  est déduite par extrapolation de la partie linéaire de la courbe  $(\alpha hv)^2$  en fonction de  $hv$  sur l'axe des abscisses ( $hv$ ), comme le montre la figure III.8.

Les valeurs calculées de la bande interdite  $E_g$  des échantillons SrFeO<sub>3</sub>, Sr<sub>0.85</sub>Ce<sub>0.15</sub>FeO<sub>3</sub>, Sr<sub>0.85</sub>Ce<sub>0.15</sub>Fe<sub>0.8</sub>Ni<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> et Sr<sub>0.85</sub>Ce<sub>0.15</sub>Fe<sub>0.6</sub>Ni<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub>, sont 1.91 eV, 1.90 eV, 1.88 eV et 1,99 eV respectivement (voir figure III.8). On constate que la valeur  $E_g$  du SrFeO<sub>3</sub> non dopé est de 1.91 eV, elle a diminuée avec l'augmentation de la concentration Ce/Ni à x=0.2, tandis que pour x=0.4 on a eu une augmentation. Les valeurs  $E_g$  sont résumées dans le tableau III.4.

**Tableau III.4 :** Valeurs de la bande interdite  $E_g$  des oxydes SrFeO<sub>3</sub> et

Sr<sub>0.85</sub>Ce<sub>0.15</sub>Fe<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>3</sub>(x=0,0.2, 0.4).

<i>Oxydes</i>	$E_g$ (eV)
<b>SrFeO<sub>3</sub></b>	1.91
<b>Sr<sub>0.85</sub>Ce<sub>0.15</sub>FeO<sub>3</sub></b>	1.90
<b>Sr<sub>0.85</sub>Ce<sub>0.15</sub>Fe<sub>0.8</sub>Ni<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub></b>	1.88
<b>Sr<sub>0.85</sub>Ce<sub>0.15</sub>Fe<sub>0.6</sub>Ni<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub></b>	1.99



**Figure III.8:** Courbe  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$  pour les compositions  $\text{SrFeO}_3$ ,  $\text{Sr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_3$ ,  $\text{Sr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$  et  $\text{Sr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Fe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$ .

## Références bibliographiques

- [1] Kumar AS, Srinath S, AIP. Adv. 4 (2014), 087144.
- [2] Adler P, Lebon A, Damljanović V, Ulrich C, Bernhard C, Boris AV, Maljuk A, Lin CT, Keimer B, Phys. Rev. B 73 (2006), 094451.
- [3] Srilakshmi C, Saraf R, Shivakumara C, Ind. Eng. Chem. Res. 54(32) (2015), 7800–7810.
- [4] Ghaffari M, Huang H, Tan OK, Shannon M, Cryst. Eng. Comm. 14(21) (2012), 7487–7492.
- [5] Singh C, Wagle A, Rakesh M, Vacuum. 146 (2017), 468–473.
- [6] Zhang L, Tan PY, Chow CL, Lim CK, Tan OK, Tse MS, Sze CC, Colloids Surf A Physicochem. Eng. Asp. 456 (2014), 169–175.
- [7] A. Parveen, S. Agrawal, A. Azam, AIP. Conf. Proc. 1728 (2016), 020208.
- [8] Y. Hu, L. Fei, Y. Zhang, J. Yuan, Y. Wang, H. Gu, J. Nanomater. (2011), 797639.
- [9] G. Biasotto, A.Z. Simões, C.R. Foschini, M.A. Zaghete, J.A. Varela, E. Longo, Mater. Res. Bull. 46(12) (2011), 2543–2547.
- [10] M. Nadeem, W. Khan, S. Khan, M. Shoeb, S. Husain, M. Mobin, Mater. Res. Express. 5 (2018), 065506.
- [11] M. Abushad, W. Khan, S. Naseem, S. Husain, M. Nadeem, A. Ansari, Ceram. Int. 45 (2019), 7437–7445.
- [12] O.P. Bajpai, J.B. Kamdi, M. Selvakumar, S. Ram, D. Khastgir, S. Chattopadhyay, Express Polym. Lett. 8(9) (2014), 669–681.
- [13] Pradeep Reddy Vanga, R.V. Mangalaraja & M. Ashok, Journal of Experimental Nanoscience. 11(17) (2016), 1348-1359.
- [14] Xiao YG, Zhong WQ, Deng ZY, Yan FS, Jin L, J. Mater. Sci-Mater. Elec. 26 (2015), 6807–6813.
- [15] Gholam et al, Nanoscale Research Letters. 14(137) (2019).
- [16] Blessington Selvadurai AP, Pazhanivelu V, Murugaraj R, J. Supercond. Nov. Magn. 27 (2014), 839\_844.
- [17] Tauc, J. Optical Properties of Solids; North-Holland: Amsterdam. 1970.

# **Conclusion générale**

### *Conclusion générale*

Dans ce mémoire, le travail a porté sur la synthèse par procédé sol-gel voie citrate et la caractérisation par spectroscopie infrarouge (IRTF) et spectrophotomètre UV-visible des solutions solides  $\text{SrFeO}_3$ , et  $\text{Sr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  avec  $x = 0, 0,2, 0,4$  ainsi l'étude de l'influence du co-dopage dans le site A par le cérium et le site B par le nickel sur les propriétés structurale et optique de la pérovskite  $\text{SrFeO}_3$

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

- L'analyse par spectroscopie infrarouge (IRTF) pour toutes les compositions a révélé deux bandes fortes entre 400 et 700  $\text{cm}^{-1}$ . Les bandes de fréquence plus élevée ont été attribuées à la vibration d'élongation M-O (Fe-O, Ni-O, Sr-O, Ce-O) et les bandes de fréquences inférieures correspondant au mode de déformation de l'angle de liaison M-O-M (M = Fe, Ni, Sr, Ce). Ces bandes sont liées à l'environnement entourant l'octaèdre  $\text{MO}_6$  dans la pérovskite  $\text{ABO}_3$ . Cependant on a observé des traces de nitrates et carbonates pour tous les échantillons.

En revanche on a constaté un décalage vers les nombres d'onde plus élevés et élargissement des bandes d'absorption liées aux vibrations Fe-O pour toutes les compositions co-dopées par Ce/Ni comparativement au composé non dopé  $\text{SrFeO}_3$  dont l'ampleur de l'élargissement augmente en augmentant la concentration du dopant Nickel (Ni)

- L'étude par spectroscopie UV-Visible relative aux échantillons  $\text{SrFeO}_3$ , et  $\text{Sr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  avec  $x = 0, 0,2, 0,4$  a montré que tous les échantillons présentent deux bandes d'absorption dans la région UV autour de 270 et 319 nm. Par ailleurs on a observé des bandes d'absorption autour de 554nm et 687nm pour toutes les compositions de plus une bande large est observée à 710 nm pour la composition  $\text{Sr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ . Tous les échantillons ont atteint une plage d'absorption dans la région visible tandis que l'échantillon  $\text{Sr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$  a une gamme d'absorption de la lumière visible plus large que les autres échantillons.

## *Conclusion générale*

---

Les valeurs calculées de la bande interdite  $E_g$  des échantillons  $\text{SrFeO}_3$ ,  $\text{Sr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_3$ ,  $\text{Sr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$  et  $\text{Sr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Fe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$ , ont diminué avec l'augmentation de la concentration Ce/Ni à  $x=0.2$ , tandis que pour  $x=0.4$  on a une augmentation.

Ces résultats indiquent que l'oxyde  $\text{Sr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$  synthétisé par voie sol-gel pourrait être utilisé dans des applications optiques, par exemple, les cellules solaires, la photocatalyse, etc.

## Résumé

**Résumé :** Dans ce travail, notre contribution a porté sur la synthèse des oxydes mixtes de type perovskite  $\text{SrFeO}_3$  et  $\text{Sr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  avec  $x = 0, 0,2, 0,4$  par le procédé sol-gel voie citrate et d'étudier l'effet de la co-substitution dans le site A par le cérium et le site B par le nickel sur les propriétés structurales et optiques de la composition mère  $\text{SrFeO}_3$ . L'étude par spectroscopie infrarouge (IRTF) a montré deux bandes fortes entre 400 et 700  $\text{cm}^{-1}$ . Ces bandes sont liées à l'environnement entourant l'octaèdre  $\text{MO}_6$  dans la pérovskite  $\text{ABO}_3$ . L'étude par spectroscopie UV-Visible a révélé que l'énergie de gap  $E_g$  des échantillons a diminué avec l'augmentation de la concentration Ce/Ni à  $x=0.2$ , tandis que pour  $x=0.4$  on a une augmentation. Ces résultats indiquent que l'oxyde  $\text{Sr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$  pourrait être utilisé dans des applications optiques, par exemple, les cellules solaires, la photocatalyse, etc.

**Mots clés :** oxydes, perovskite, UV-Visible, gap, optiques.

**Abstract:** In this work, our contribution focused on the synthesis of mixed oxides of the perovskite type  $\text{SrFeO}_3$  and  $\text{Sr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  with  $x = 0, 0,2, 0,4$  by the sol-gel process citrate route and study the effect of the co-substitution in A site by cerium and B site by nickel on the structural and optical properties of the  $\text{SrFeO}_3$  parent composition. The study by infrared spectroscopy (IRTF) showed two strong bands between 400 and 700  $\text{cm}^{-1}$ . These bands are related to the environment surrounding the  $\text{MO}_6$  octahedron in the  $\text{ABO}_3$  perovskite. The UV-Visible spectroscopy study revealed that the band gap  $E_g$  of the samples decreased with increasing Ce/Ni concentration at  $x=0.2$ , while for  $x=0.4$  there was an increase. These results indicate that  $\text{Sr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$  oxide could be used in optical applications, for example, solar cells, photocatalysis, etc.

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

**ملخص :** في هذا العمل ركزت مساهمتنا على تحضير الأكاسيد المختلطة من نوع البيروفسكات  $\text{SrFeO}_3$  ، باستخدام طريقة المحلول الجلي بواسطة طريقة سيترات،  $\text{Sr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x=0, 0.2, 0.4$ ) وتم دراسة تأثير استبدال السيريوم في الموقع A والنيكل في الموقع B على الخواص الهيكلية والبصرية لتركيبية  $\text{SrFeO}_3$  الأم.

أظهرت دراسة الأشعة تحت الحمراء (IRTF) وجود نطاقين قويين بين 400 و 700  $\text{cm}^{-1}$ . يرتبط هذان النطاقان بالبيئة المحيطة بثماني السطوح  $\text{MO}_6$  في البيروفسكات  $\text{ABO}_3$ . كشفت دراسة الأشعة فوق البنفسجية-المرئية أن ثنائيات الفجوة ( $E_g$ ) للعينات قد انخفضت مع زيادة تركيز Ce/Ni لقيمة  $x=0.2$ ، بينما حدثت زيادة لقيمة  $x=0.4$ . تشير هذه النتائج إلى إمكانية استخدام أكسيد  $\text{Sr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$  في التطبيقات البصرية، مثل الخلايا الشمسية والتحفيز الضوئي وغيرها .

**الكلمات الرئيسية:** أكاسيد، بيروفسكات، أشعة فوق البنفسجية-المرئية، ثنائيات الفجوة، بصريات