

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

République Algérienne Démocratique et populaire

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

جامعة سعد دحلب البليدة

UNIVERSITE SAAD DAHLAB BLIDA-1



Faculté des Sciences
Département de Physique

THESE POUR
L'OBTENTION DU DIPLOME DE DOCTORAT ES SCIENCES

Spécialité : Physique

Présenté par : BABA AHMED Ilyes

THEME

« Etude des propriétés microstructurales, optoélectroniques et magnétiques de pérovskite de type ABO_3 préparé par voie chimique. »

Année universitaire 2022/2023

Soutenu Publiquement le : 30 Juillet 2023, devant le jury :

AISSAT ABDELKADER	Professeur	USDB-Blida 1	President
BENAMAR Mohamed El Amine	Professeur	Université de Adrar	Encadrant
BAGHDAD Rachid	Professeur	Université de Tiaret	Co- Encadrant
CHEKNANE Benamar	Professeur	USDB-Blida 1	Examineur
BOUKHOBZA MEDDOUR Laaldja	Professeur	USTHB	Examinatrice
LEKOUÏ Fouaz	MRA	CDTA	Examineur

Résumé :

Dans cette étude de doctorat, nous avons étudié la formation d'une hétérostructure de mousse hautement poreuse $\text{SrTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ($_{100-x}\text{STO}/_x\text{NFO}$) par des techniques d'auto-combustion sol-gel et la réaction à l'état solide. Le processus d'assemblage colloïdal est discuté en fonction du rapport de poids x ($x = 0, 25, 50, 75$ et 100 % en poids) de NiFe_2O_4 dans le système $_{100-x}\text{STO}/_x\text{NFO}$. Nous avons proposé un mécanisme décrivant la formation de cadres hautement poreux et impliquant l'autoassemblage de SrTiO_3 via le processus de gélification du nitrate de nickel, du nitrate de fer et de la glycine. Comme l'a révélé l'analyse FE-SEM, SrTiO_3 - NiFe_2O_4 nano-composite auto-assemblé dans une mousse poreuse robuste avec une structure poreuse bien définie en interne. La caractérisation HRTEM montre bien les phases cristallines distinctives obtenues et révèle que les nanoparticules SrTiO_3 et NiFe_2O_4 étaient étroitement liées. Les valeurs spécifiques d'aimantation, de coercivité et de permittivité sont plus élevées dans l'hétérostructure $_{75}\text{STO}/_{25}\text{NFO}$ et ne diminuent pas proportionnellement à la quantité de SrTiO_3 non magnétique présent dans la composition des échantillons.

ملخص:

في هذا البحث ، تمكنا من تشكيل $\text{SrTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ رغوة شديدة المسامية ($_{100-x}\text{STO}/_x\text{NFO}$) متباينة البنية من خلال تقنيات مشتركة محلول هلامي المشتعل ذاتياً و تفاعل الحالة الصلبة. تتم مناقشة عملية التجميع التصالبي استناداً إلى نسبة الوزن x ($x = 0, 25, 50, 75, 100\%$) من NiFe_2O_4 في النظام $_{100-x}\text{STO}/_x\text{NFO}$. واقترحنا آلية تصف التشكيل الإطاري الشديد المسامية ، وتشمل التجميع الذاتي SrTiO_3 عن طريق عملية تفاعل نترات النيكل ونترات الحديد والجليسين. وكما كشف التحليل الذي أجرته مؤسسة FE-SEM ، فإن SrTiO_3 - NiFe_2O_4 المركبة النانوية تجمعت ذاتياً في رغوة مسامية قوية ذات بنية مسامية واضحة المعالم داخلياً. وكما تبين من تحليل FE-SEM ، فإن المركب SrTiO_3 - NiFe_2O_4 النانوسكوبي يتجمع ذاتياً في رغوة مسامية قوية ذات بنية مسامية واضحة المعالم داخلياً. HRTEM. التوصيف يشهد بمراحل البلورة المميزة التي تم الحصول عليها ويكشف أن SrTiO_3 والأجهزة النانوية NiFe_2O_4 كانت مترابطة بشكل وثيق. والقيم المحددة لمغنطة النوعية والتناظر هي أعلى في التباين $_{75}\text{STO}/_{25}\text{NFO}$ ولا تنخفض بالتناسب مع كمية SrTiO_3 غير المغناطيسية الموجودة في تركيب العينات.

Abstract:

In this research, we reported on the formation of highly porous foam $\text{SrTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ($_{100-x}\text{STO}/_x\text{NFO}$) heterostructure by joint solid-state and sol-gel self-ignited techniques. The colloidal assembly process is discussed based on the weight ratio x ($x = 0, 25, 50, 75$ and 100 wt %) of NiFe_2O_4 in the $_{100-x}\text{STO}/_x\text{NFO}$ system. We proposed a mechanism describing the highly porous framework formation, and involving the self-assembly of SrTiO_3 via the gelation process of the nickel nitrate, iron nitrate and glycine. As revealed by FE-SEM analysis, SrTiO_3 - NiFe_2O_4 nano-composite self-assembled into a robust porous foam with an internally well-defined porous structure. HRTEM characterization certifies the distinctive crystalline phases obtained and reveals that SrTiO_3 and NiFe_2O_4 nanoparticles were closely connected. The specific magnetization, coercivity, and permittivity values are higher in the $_{75}\text{STO}/_{25}\text{NFO}$ heterostructure and do not decrease proportionally to the amount of non-magnetic SrTiO_3 present in the composition of samples.

Remerciements

Avant tout, je remercie ALLAH le tout puissant de m'avoir donné la force, la volonté et le courage pour réussir un tel travail.

Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire de FUNDAPL à l'Université SAAD DAHLEB BLIDA 1.

Je tiens à remercier très vivement Monsieur Mohamed El Amine. BENAMAR, Professeur à l'Université de ADRAR pour la bienveillance avec laquelle il a guidé mes travaux, pour son soutien, ainsi que pour les précieux conseils qu'il m'a prodigués tout au long de cette thèse. C'était un honneur de travailler avec lui.

Je remercie infiniment Monsieur Rachid BAGHDAD, Professeur à l'Université de TIARET, pour son soutien, ainsi que pour les précieux conseils qu'il me donnait pour le bon déroulement de cette thèse.

Mes plus vifs remerciements vont à Monsieur A. AISSAT, Professeur à l'Université de BLIDA-1 qui nous a transmis ses connaissances, son savoir et pour l'honneur qu'il me fait en présidant le Jury de cette thèse.

Je remercie également Monsieur B. CHEKNANE Professeur à l'Université de BLIDA-1 pour avoir accepté d'être membre de jury.

Je tiens à remercier Madame L. MEDDOUR BOUKHOBZA, Professeur à l'Université de USTHB avec qui j'ai déjà eu le plaisir de travailler auparavant et qui m'a apporté son aide par ses conseils précieux et pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant de faire partie du jury.

Je veux également exprimer mes sincères remerciements au Docteur F. LEKOUÏ Maître de recherche A au centre de développement des technologies avancées BABA-HACENE ALGER

Je tiens à remercier Professeur A-R IORDAN ainsi que le Professeur L. LEONTIE de l'université UAIC Roumanie de m'avoir donné la chance de travailler dans le laboratoire de chimie inorganique, Je voudrais témoigner ici de leurs disponibilités et de leurs qualités scientifiques et humaines.

Mes vifs remerciements vont au Docteur A. I. BORHAN de l'université UAIC Roumanie pour son aide à interpréter mes résultats et rédiger les rapports scientifiques.

Un vif remerciement s'adresse à mes amis Docteur : N. BENSEMANE, A.A EL OUCHDI pour leurs contribution si précieuse

Enfin, j'adresse mes remerciements à mes proches, mes collègues de l'université de BLIDA 1, et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce projet.

Merci

Dédicaces

A la mémoire de Mon regretté père,

*A mes très chère Maman pour son éducation exemplaire, ses sacrifices et sa tendresse qui
m'a toujours soutenu, aimé et encouragé,*

*A mes chers frères, Ma sœur, beau-frère et belle-sœur qui ont toujours été à mes côtés par
leurs conseils et gentillesse,*

A mes adorables neveux et nièce,

A la mémoire de mon défunt oncle,

A toute ma famille, amis et collègues,

A tous ceux qui me sont chers.

Table des matières

Introduction Générale	1
Chapitre I : Chapitre I : Rappels Bibliographiques	
1. Introduction	3
2. Généralités sur les Pérovskites et Spinelles.....	3
2.1. Les différentes structures	3
2.1.1. Les matériaux à structure pérovskite	3
2.1.2. Les matériaux à structure spinelle.....	4
2.2. Critères de stabilité	5
2.3. Ionicité des liaisons.....	5
2.4. Facteur de Tolérance Goldschmidt	5
2.5. Distorsions de la structure idéale	7
2.6. Les types de défauts dans les cristaux.....	8
2.6.1. Défauts temporels	8
2.6.2. Association des défauts temporels.....	8
2.6.3. Mécanisme de propagation des défauts	9
2.7. Classification cristallographique, structure pérovskite	10
2.7.1. Notions de ferroélectricité et de ferromagnétisme.....	10
2.7.1.1. Comportement ferroélectrique.....	10
2.7.1.2. Domaine ferroélectrique	11
2.7.1.3. Le point de Curie	12
2.7.1.4. Cycle d'hystérésis	13
2.7.1.5. Polarisation du diélectrique	13
2.7.1.6. Les propriétés diélectriques	15
2.8. Comportement ferromagnétique	17
2.8.1. Moment magnétique et son Origine.....	17
2.8.2. Rappels magnétiques	18
2.8.3. États magnétiques de la matière.....	19
2.9. Techniques d'élaboration.....	22
2.9.1. Synthèse sèche	22
2.9.2. Synthèse Humide	23
3. Conclusion	26
Chapitre II : Présentation des céramiques Pérovskite et spinelle /Procède de Synthèse	
1. Introduction.....	30
2. Etude du système Pérovskite SrTiO3	30
2.1. Définition de SrTiO3.....	30
2.2. Propriétés du système SrTiO3	30
2.2.1. Propriétés Physique du SrTiO3	30

2.2.2.	Propriété structurales et transitions du SrTiO_3	31
2.2.3.	Propriétés Électroniques du SrTiO_3	33
2.2.4.	Propriétés optiques de la bande d’Absorption du SrTiO_3	34
2.3.	Différents dopages du SrTiO_3	35
2.3.1.	Implantation ionique comme technique de dopage dans SrTiO_3	35
2.3.2.	Dopage électrique	35
2.3.3.	Dopage magnétique.....	37
2.3.4.	Dopage optique	38
2.4.	Techniques de synthèses de SrTiO_3	39
2.5.	Applications.....	41
2.5.1.	Domaine Electronique.....	41
2.5.2.	Domaine optique :.....	42
2.5.3.	Domaine de catalyse et photocatalyse.....	43
2.5.4.	Domaine ferroélectrique	45
2.5.5.	Domaine de la microélectronique	45
2.5.6.	Domaine des supraconducteurs :.....	46
3.	Etude du système spinelle NiFe_2O_4	47
3.1.	Propriétés de NiFe_2O_4	48
3.1.1.	La structure cristalline du spinelle	48
3.1.2.	Magnétisme de NiFe_2O_4	49
3.1.3.	Structure électronique	52
4.	Applications des ferrites de Nickel.....	53
4.1.	Magnétiques	53
4.2.	La catalyse:.....	53
4.3.	Les interférences électromagnétiques (EMI).....	54
4.4.	Microndes	55
4.5.	Le Biomedical	56
5.	Conclusion	57
Chapitre III : Procédés expérimentaux et techniques de caractérisations		
1.	Introduction	67
2.	Choix des matériaux	67
3.	PROCEDES EXPERIMENTAUX DES ELABORATIONS.....	67
3.1.	Produits de départ.....	67
3.2.	Protocole expérimentale de préparation des céramiques STO	68
3.3.	Pesée et mélange	69
3.4.	Broyage	69
3.5.	Traitement thermique	69

3.6.	Mise en forme.....	70
3.7.	Frittage	71
3.7.1.	Description du mécanisme de frittage	71
3.8.	Polissage et métallisation	73
4.	Méthode de synthèse des Nanoparticules de NFO :	73
5.	Techniques de caractérisations:.....	75
5.1.	Diffraction des rayons X :	77
5.2.	Raman.....	80
5.3.	Transformée de Fourier Infra Rouge.....	83
5.4.	Microscopie électronique à transmission	83
5.5.	Microscope électronique à balayage :	85
5.6.	Magnétométrie à échantillon vibrant :	86
5.7.	Mesure de la surface spécifique (BET).....	87
5.8.	Mesure diélectrique.....	88
5.9.	Détermination du gap optique.....	90
5.10.	Cartographie au microscope électronique	91
6.	Conclusion :	92
Chapitre IV : Résultats et Discussions		
1.	Introduction	95
2.	Propriétés microstructurales	95
2.1.	Caractérisation des phases par Diffraction En Rayon X	95
2.2.	Caractérisation Des Phases Par FTIR.....	97
2.3.	Caractérisation des phases par RAMAN.....	99
2.4.	Caractérisation morphologique par MEB :	101
2.5.	Caractérisation morphologique par TEM :	104
2.6.	Confirmation de l'interconnexion par Spectroscopie EDS :	105
2.7.	Analyse De La Porosité de nos matériaux BET.....	106
2.8.	Détermination du GAP Optique :	109
2.9.	Caractérisation Magnétique.....	110
2.10.	Propriétés diélectriques Analyse comparative.....	112
3.	Conclusion.....	115
Conclusion Générale.....		119
Annexe 1		
Annexe 2		
Production scientifique		

Liste des figures

Figure 1.1 : La structure pérovskite CaTiO_3 [1].	4
Figure 1.2 : Maille primitive de la structure spinelle [3].	5
Figure 1.3 : Maille de la pérovskite simple ABO_3 cubique [4].	6
Figure 1.4 : Directions des déformations [6].	7
Figure 1.5 : Exemple de défauts ponctuels dans un cristal ordonné AB [7].	9
Figure 1.6 : Classification des pérovskites selon leurs propriétés physiques.	10
Figure 1.7 : Orientation des domaines ferroélectriques sous l'effet d'un champ électrique [14].	12
Figure 1.8 : Evolution de la permittivité diélectrique d'un ferroélectrique en fonction de la température [16].	12
Figure 1.9 : Cycle d'hystérésis schématisé d'un matériau ferroélectrique montrant l'évolution de la polarisation P en fonction du champ électrique E appliqué, pour une température $T < T_c$ [18].	13
Figure 1.10 : Représentation de la polarisation d'un matériau diélectrique [19].	14
Figure 1.11 : Evolution de la permittivité réelle ϵ' et imaginaire ϵ'' en fonction de la fréquence [20].	14
Figure 1.12 : Représentation schématisée d'un condensateur [22].	16
Figure 1.13 : Diamagnétisme : à gauche, schéma d'atomes sans spin d'un matériau diamagnétique ; à droite, courbe $M(H)$ typique de ces matériaux [24].	19
Figure 1.14 : Paramagnétisme : à gauche, schéma des spins atomiques d'un matériau paramagnétique ; à droite, courbe $M(H)$ typique de ces matériaux [24].	20
Figure 1.15 : Courbe Aimantation à saturation $M_s(T)$ d'un matériau ferromagnétique.	20
Figure 1.16 : Cycle d'hystérésis $M(H)$ typique d'un matériau ferromagnétique.	21
Figure 1.17 : Cycle d'hystérésis $M(H)$ typique d'un matériau ferromagnétique [28].	22
Figure 1.18 : schématisation de synthèse de SrTiO_3 par voie hydrothermale [30].	24
Figure 1.19 : Préparation du $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \text{BaTiO}_3$ en utilisant la méthode sol gel hydrothermale [33].	26
Figure 2.1 : forme naturel du cristal Tausonite SrTiO_3 gisement russe Aldan [2].	31
Figure 2.2 : structure cristalline du SrTiO_3 . (b) déplacement. Ferroélectrique. (c) rotation. Antiferrodistortive.	32
Figure 2.3 : représentation Schématisée du GAP du SrTiO_3 pure et d'autres pérovskites pour l'application photocatalyse [8].	33
Figure 2.4 : a) structure de bandes du STO massif, calculée par la méthode LDA. b) Zone de Brillouin associée [9].	34
Figure 2.5 : description d'un transistor HEMT en forme de I avec un canal étroit composé de SrTiO_3 (STO) dopé au samarium (SmTO) [32].	41
Figure 2.6 : Une chronologie des avancées notables dans le domaine des photocatalyseurs rTiO_3 dopés est présentée, sur la base d'articles considérés comme typiques de ces dernières années [40].	44

Figure 2.7 : Représentation schématique du réseau spinelle inverse de NiFe_2O_4 : les cations Fe^{3+} (rouge) sont répartis de manière égale sur les sites de réseau tétra- (Td) et octaédriques (Oh), tandis que les cations Ni^{2+} (vert) occupent les sites Oh. Un couplage antiferromagnétique entre les sites Td et Oh compense les moments magnétiques des cations Fe^{3+} , pourquoi seuls les cations Ni^{2+} représentent l'aimantation macroscopique nette de $2 \mu\text{B/f.u}$ [70].	49
Figure 2.8 : (a-c) Interactions d'échange dans NiFe_2O_4 : (a) Interaction de superéchange AFM entre les cations sur les sites de réseau tétraédrique Td et octaédrique Oh, (b) Interaction de superéchange FM entre les cations sur les sites octaédriques du réseau Oh, (c) Interaction double échange FM entre les cations sur les sites octaédriques du réseau Oh. (d) Occupation des sous-réseaux magnétiques dans la structure spinelle inverse de NiFe_2O_4 . De plus, la division des niveaux 3D due au champ cristallin est représentée [70].	51
Figure 2.9 : Densité totale d'états dépendante du spin calculée (DOS) de NiFe_2O_4 dans la structure spinelle inverse. Le DOS majoritaire est affiché dans la moitié supérieure, tandis que le DOS minoritaire est du côté négatif de l'axe y. Les espèces atomiques, qui contribuent principalement aux différentes bandes sont notées (Image tirée de [71]).	53
Figure 3.1 : Protocole d'élaboration STO par la méthode de réaction à l'état solide.	68
Figure 3.2. Pesée des oxydes et carbonates de départ.	69
Figure 3.3. Matériaux broyés dans un mortier en Agate.	69
Figure 3.4. Nacelle avec les deux oxydes broyés	70
Figure 3.5. Schéma d'évolution de la température de frittage.	70
Figure 3.6 : Presse hydraulique utilisé pour la mise en forme des pastilles.	71
Figure 3.7. Une pastille de STO après la mise en forme.	71
Figure 3.8. Succession schématique des différentes étapes de frittage d'une céramique massive [6].	72
Figure 3.9. Montre une pastille de STO après le frittage.	73
Figure 3.10. Représentation schématique de la méthode de synthèse en plusieurs étapes des mousses hétéro structurales poreuses $100-x\text{STO}/x\text{NFO}$.	76
Figure 3.11: pastilles formées des différentes élaborations avec frittage	76
Figure 3.12: pastilles formées des différentes élaborations avec frittage	76
Figure 3.13. La diffraction de rayons X par les plans réticulaires	77
Figure 3.14 : diffractomètre (Shimadzu LabX 6000 ; (Tokyo, Japon)	80
Figure 3.15 : Spectromètre Raman LABRAM HR – 800[6].	83
Figure 3.16 : Représentation simplifiée du microscope électronique à transmission [11].	84
Figure 3.17 : Représentation simplifiée du microscope électronique à balayage (MEB) [11].	86
Figure 3.18 : Circuit équivalent du montage	89
Figure 3.19 : Principe de fonctionnement d'un pont de mesure d'impédance manuel.	90
Figure 4.1 : Diffractogrammes DRX en poudre de la phase spinelle cubique pure NiFe_2O_4 .	95
Figure 4.2 : (a) Diffractogrammes des nanopoudres $(1-x)\text{STO}/x\text{NFO}$ avec les références de $\text{SrTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_3$,	96
(b) Traitement refinement Rietveld des spectres DRX à l'aide du logiciel full prof.	96

Figure 4.3 : Spectres FTIR à température ambiante pour les différents matériaux élaborés...	98
Figure 4. 4 : Spectres FTIR à température ambiante pour les différents matériaux élaborés avec élargissement de la zone entre (400 – 800) Cm^{-1}	99
Figure 4.5 : Spectres Raman des échantillons calcinés A : zone blanche 100% STO (1000°C), 25STO, 75STO (1100°C). B : zone marron NFO (100 25,50, 75) % calcinés à une température de (1100°C),.....	99
Figure 4.6 : Image FE-MEB de la structure poreuse (a) [échelle 1 μm , électrons haute tension EHT = 5 KV et MAG = 10 kX], (b) [illustration des polyèdres de STO/NFO formant la mousse poreuse], et (d) [échelle 400nm, électron haute tension EHT = 5 KV et MAG = 45 kX], formé de la combustion automatique de la hiérarchie hybride 3D Xerogel composé de nanoparticules SrTiO_3 , de nickel et de glycinate de fer.	101
Figure 4.7 : images FE-MEB (a) pristine NiFe_2O_4 [scale 400 nm, electron high tension EHT = 50 KV/MAG = 35 kX], b) pure SrTiO_3 [scale 400 nm, electron high tension EHT = 20 KV/MAG = 20 kX], (c) 50STO/50NFO [scale 400 nm, electron high tension EHT = 20 KV /MAG = 25 kX], (d) 25STO/75NFO [scale 400 nm, electron high tension EHT = 20 KV /MAG = 35 kX] Histogrammes (inséré) montrant la répartition de la taille des particules dans le STO, NFO et les $(1-x)$ STO/ x NFO en utilisant le logiciel ImageJ. La valeur moyenne de la particule La taille et les erreurs.....	103
Figure 4.8 : Image TEM de la structure 75STO/25NFO [échelle 50nm] (a), image Haute Résolution -TEM de l'échantillon mousse poreuse : nanoparticules NiFe_2O_4 interconnectées avec des nanoparticules SrTiO_3 polyédraux [échelle 20 nm] (b–d).....	104
Figure 4.9 : (a) Image TEM à champ sombre de l'attachement de particules NFO sur SrTiO_3 (25STO/75NFO) [échelle 90 nm] (b) Image TEM à champ sombre de l'attachement de NiFe_2O_4 sur nanoparticules SrTiO_3 polyèdre(75STO/25NFO) [échelle 50 nm] et la cartographie élémentaire correspondante pour tous les éléments Fe, Ni, Sr, Ti,.....	106
Figure 4.10 : Isothermes d'adsorption d'azote des nano composites (à gauche), et les distributions de taille des pores moyennes correspondantes (à droite).....	106
Figure 4.11 : Spectre d'absorption UV-vis de 75STO/25NFO nanocomposite en tant que structure hiérarchique de mousse poreuse /en (Insertion) plan Tauc correspondant pour la détermination du GAP.	109
Figure 4.12 : Les boucles d'hystérésis à la température ambiante de (a) la nanostructure 75STO/25NFO, (b) tous les composites synthétisés avec un pourcentage de phase spinelle différent (c) les nanoparticules de NiFe_2O_4 inorganiques, (d) des nanoparticules SrTiO_3 inorganiques.....	110
Figure 4.13 : Variation de la magnétisation de saturation et le champ magnétique coercitif (coercivité) en fonction du pourcentage des phases spinelle.	111
Figure 4.14 : Réponse diélectrique des matériaux synthétisés en fonction de la fréquence pour quelques températures (25 75 100 120°C) (a, e) représentent parties réelle et imaginaire de la permittivité du SrTiO_3 et (b-d) partie réelle de la permittivité et (f-h) partie imaginaire de la permittivité des composites 100-xSTO/x NFO.....	113
Figure 4.15 : Dépendance en température des caractéristiques diélectriques à quelques fréquences sélectionnées pour les composites 100-xSTO/x NFO fréquences sélectionnées pour les composites 100-xSTO/x NFO : (i-k) permittivité partie réelle ; (l-n) perte diélectrique.....	114

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Facteurs de Goldschmidt obtenus sur les pérovskites au bismuth.	7
Tableau 1.2 : Unités courantes du magnétisme selon le système d'unités.	18
Tableau 2.1 : Récapitulatif de quelques travaux de recherches concernant la synthèse du SrTiO ₃ [30].	41
Tableau 4.1 : Paramètres de maille déterminés après amélioration par la méthode de Rietveld.	97
Tableau 4.2: Récapitulatif de la taille moyenne des cristallites estimé par la méthode de debye- Sherer.	97
Tableau 4.3 : Caractéristiques texturales des nano composites obtenus.....	108
Tableau 4.4 : Tableau comparatif des différentes valeurs de GAP de NiFe ₂ O ₄ , SrTiO ₃ et SrTiO ₃ / NiFe ₂ O ₄ composite trouvé dans la littérature.	110
Tableau 4.5 : Propriétés magnétiques de ses composites : NiFe ₂ O ₄ , SrTiO ₃ et SrTiO ₃ / NiFe ₂ O ₄	111

Introduction générale

Tout au long de l'histoire de l'humanité, les matériaux utilisés ont constamment façonné les progrès de notre civilisation. De l'avènement du fer à nos jours, les matériaux ont joué un rôle crucial dans les avancées technologiques. L'introduction de nouveaux matériaux aux propriétés améliorées a toujours eu un impact positif sur nos capacités technologiques.

Au cours des dernières décennies, le domaine de la science des matériaux s'est considérablement intéressé aux composites constitués de nanomatériaux. Ces composites, créés en incorporant des nanomatériaux dans une matrice, ont des propriétés uniques et une fonctionnalité améliorée par rapport aux matériaux conventionnels. Cette thèse vise à étudier le développement et la caractérisation des composites à base de nanomatériaux pour des applications de pointe dans divers domaines, notamment l'industrie, la technologie électronique, l'énergie et la biomédecine.

Les propriétés exceptionnelles des nanomatériaux, qui se distinguent par leur taille minuscule, comprennent une grande résistance, une conductivité élevée, leur légèreté et leur réactivité chimique. Les inclure dans des matrices polymères, métalliques ou céramiques permet d'exploiter pleinement leurs propriétés distinctives et d'améliorer les capacités des matériaux composites. Cette approche innovante ouvre la voie à de nouvelles applications et solutions technologiques, encourageant la recherche et le progrès dans le domaine des composites à base de nanomatériaux.

Les propriétés optiques, électriques, magnétiques et mécaniques uniques des nanomatériaux tels que les nanoparticules, les nano fils, les nanotubes, les nano tiges et les points quantiques ont été rapportées [1]. Il est urgent de créer de nouvelles méthodes pour assembler ces nanomatériaux en hétérostructures dotées de nombreuses fonctionnalités et de propriétés physiques personnalisées, afin de les utiliser dans des dispositifs nanotechnologiques. Grâce à l'intégration contrôlée de nanomatériaux supplémentaires ayant des effets synergiques qui intègrent de nombreuses fonctions dans une seule structure, les hétérostructures offrent de nouvelles possibilités passionnantes pour les applications des dispositifs [2, 3]. Les progrès rapides des techniques de synthèse des matériaux ont permis de créer des nanomatériaux avec des tailles, des formes, des structures et des morphologies bien définies.

L'objectif principal de cette thèse est de développer, synthétiser et de caractériser des composites à base de nanomatériaux pour des applications avancées. Cela nécessite une sélection minutieuse et une synthèse judicieuse des nanomatériaux appropriés, la formation de composites optimisés et une recherche approfondie sur les caractéristiques et de ces derniers. Les éléments clés de cette recherche comprennent la synthèse, la caractérisation structurale, morphologique, fonctionnelle et magnétique ainsi que l'évaluation des propriétés diélectriques

de nos composites.

Cette thèse fera progresser notre compréhension des composites à base de nanomatériaux en fournissant des informations détaillées sur les caractéristiques, les capacités et les contraintes de ces matériaux de pointe.

Les découvertes permettront d'améliorer les formulations des composites pour des applications spécifiques et de mieux comprendre les mécanismes de renforcement et d'interaction à l'échelle nanométrique. Les connaissances générées soutiendront également le progrès des techniques de fabrication, la création de nouvelles applications basées sur ces matériaux, et l'optimisation des performances des composites.

Cette thèse se compose de quatre chapitres qui couvrent différents aspects scientifiques. Des rappels bibliographiques généraux sur les pérovskites et les spinelles seront inclus dans le premier chapitre.

Le deuxième chapitre mettra l'accent sur les céramiques Pérovskite SrTiO_3 et spinelle NiFe_2O_4 les différentes propriétés, les divers procédés de Synthèse de ces derniers et leurs applications. Le troisième chapitre fera l'objet des procédés expérimentaux ainsi que les différentes techniques de caractérisation afin de mieux comprendre les comportements de nos matériaux bruts et composites.

Le dernier chapitre sera consacré à la présentation des résultats expérimentaux ainsi que leurs interprétations.

Références :

- [1] Zheng, H.; Zhan, Q.; Zavaliche, F.; Sherburne, M.; Straub, F.; Cruz, M.P.; Chen, L.-Q.; Dahmen, U.; Ramesh, R. Controlling self-assembled perovskite- spinel nanostructures. *Nano Lett.* **2006**, 6, 1401–1407.
- [2] Lendlein, A.; Trask, R.S. Multifunctional materials: Concepts, function-structure relationships, knowledge-based design, translational materials research. *Multifunct. Mater.* **2018**, 1, 10201.
- [3] Gibson, R.F. A review of recent research on mechanics of multifunctional composite materials and structures. *Compos. Struct.* **2010**, 92, 2793–2810.

Cette thèse rentre dans le cadre du projet PRFU N° B00L02UN14012018005 intitulé : « Élaboration et études des propriétés de nouveaux matériaux à base d'oxyde de lafossite ABO_2 et de peroxyde complexe pour l'optoélectronique transparente et stockage de l'énergie ».

Chapitre I

Rappels Bibliographiques

1. Introduction

Les matériaux ont toujours défini la mesure dans laquelle la civilisation humaine progresse. L'âge de pierre est considéré par beaucoup comme le début de l'histoire humaine. Dans les révolutions technologiques d'aujourd'hui, ils jouent un rôle crucial et décisif. L'introduction de nouveaux matériaux aux performances améliorées est principalement responsable des avancées technologiques.

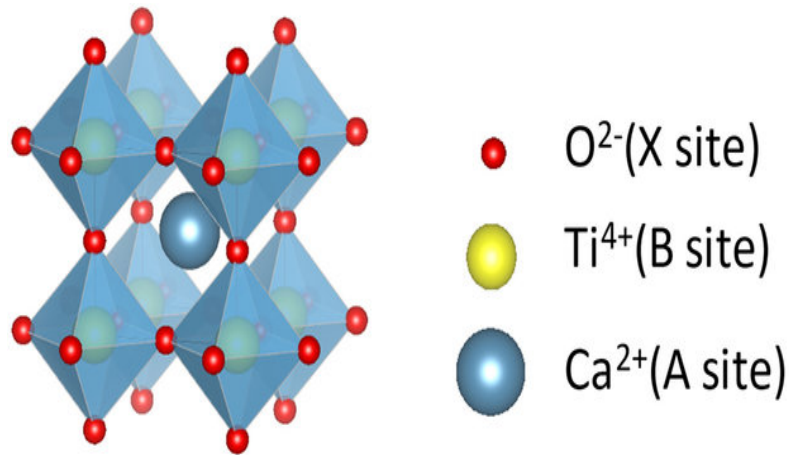
La science des matériaux étudie les liens entre l'organisation à l'échelle atomique des matériaux, leur structure microscopique et leurs propriétés physiques. Ceci est également connu sous le nom de "nature des liaisons chimiques, arrangement atomique et structure microscopique".

2. Généralités sur les Pérovskites et Spinelles

2.1. Les différentes structures

2.1.1. Les matériaux à structure pérovskite

À l'origine, la pérovskite était un minéral décrit par Gustav Rose en 1839 sous le nom de CaTiO_3 , en hommage au minéralogiste russe Lev Alexeïevitch Perovski. Aujourd'hui, le terme "pérovskite" désigne un type structural dérivé de celui de CaTiO_3 , (figure 1.1). Les matériaux à structure pérovskite ont une formule générale ABX_3 . Le site A est occupé par un ou plusieurs cations de grand rayon ionique (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , etc.), tandis que le site B est occupé par des cations de plus petit rayon ionique (Ti^{4+} , Zr^{4+} , Fe^{3+} , Sc^{3+} , etc.). Les anions X sont généralement l'ion oxygène O^{2-} ou fluorure F^- . Il y a deux grands types de matériaux pérovskites : les pérovskites simples et les pérovskites complexes. Les pérovskites simples ont les sites A et B occupés par un seul type de cation, comme PbTiO_3 , BaTiO_3 , CaTiO_3 , etc. Les pérovskites complexes ont les sites A et/ou B occupés simultanément par au moins deux cations différents, comme $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$, $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$, etc. Cette catégorie englobe les solutions solides entre plusieurs composés à structure pérovskite (simples ou complexes). Dans ce type de structure, il peut y avoir un ordre ou non dans l'arrangement des cations au sein de la structure [1].

Figure 1.1 : La structure pérovskite CaTiO_3 [1].

2.1.2. Les matériaux à structure spinelle

Tout comme le minéral spinelle MgAl_2O_4 naturel, les ferrites à structure spinelle forment des cristaux à symétrie cubique. Elles sont définies par la formule générale MFe_2O_4 , où M est un cation divalent (Co, Zn, Ni, Mn, Mg, Cd, Cu, Fe) et Fe est un cation de fer trivalent. Les anions O^{2-} sont des ions plus grands dans les oxydes à réseau de spin ($r=0,14$ nm ou $1,4$ Å), et ils forment un réseau cubique avec des faces centrées, définissant des sites tétra- et octa-cationiques (A) et (B). Dans le site A, quatre ions oxygène entourent le cation, tandis que six ions oxygène entourent le cation dans le site B (figure 1.2) [2]. Huit molécules de MFe_2O_4 constituent la couche de base du réseau, qui possède également 64 sites tétraédriques et 32 sites octaédriques (8 occupés). La maille primitive illustrée dans (la figure 1.2) comporte huit motifs MFe_2O_4 et appartient au groupe atomique $\text{Fd}3\text{m}$ ($\text{O}7\text{h}$). Il peut être divisé en huit cubes $a/2$ -arête. Il suffit de représenter entièrement les positions des ions dans deux cubes adjacents pour illustrer la structure. Les principales ferrites de la structure du fuseau ont un paramètre de maille compris entre 0,83 et 0,85 nm. La relation $(\text{kg}/\text{m}^3) = \frac{8M}{N_a^3}$ est utilisée pour calculer la masse théorique, que les céramistes assimilent à la densité, où M (kg) est la masse moléculaire, N le nombre d'Avogadro et a (m) le diamètre du fil. Pour les ferrites les plus utilisées (à savoir Mn-Zn et Ni-Zn), elle est comprise entre 5100 kg/m^3 et 5300 kg/m^3 [3].

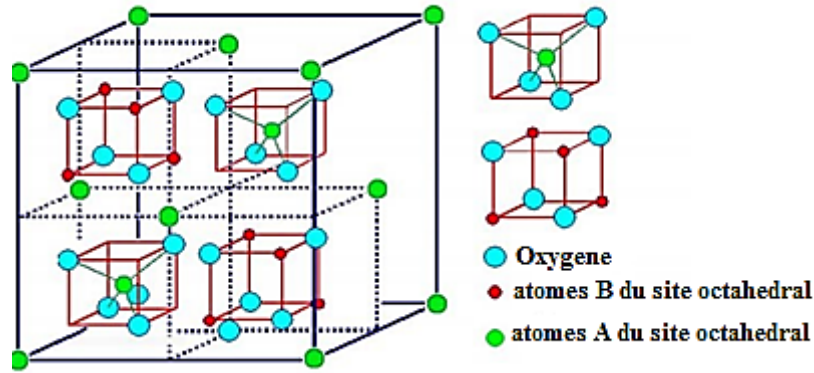


Figure 1.2 : Maille primitive de la structure spinelle [3].

2.2. Critères de stabilité

En ce qui concerne la structure idéale, ou structure prototype, tous les ions sont en contact les uns avec les autres. Les octaèdres BX_6 sont donc réguliers et forment un réseau cubique tridimensionnel sans déformation. Cependant, le degré de symétrie de la structure pérovskite peut varier en fonction des ions constitutants. Dans cette étude, O^{2-} est toujours utilisé comme anion et ce sont donc les cations A et B qui ont un impact sur la symétrie de la structure. La stabilité de la pérovskite dépend des rayons ioniques et de la différence d'électronégativité entre les cations et l'anion (O^{2-}) dans ce cas.

2.3. Ionicté des liaisons

La différence d'électronégativité entre les ions d'une structure pérovskite ABO_3 est un indicateur de la stabilité de la structure. Les structures pérovskites sont plus stables thermiquement lorsque les liaisons cation-anion sont fortement ioniques. L'équation (1) montre comment que l'ionicté peut être calculé :

$$\bar{\chi} = \frac{\chi^{A-O} + \chi^{B-O}}{2} \quad (1)$$

Où χ^{A-O} et χ^{B-O} sont les différences d'électronégativité entre les cations A et B et les oxygènes associés.

2.4. Facteur de Tolérance Goldschmidt

Le facteur de Goldschmidt est une mesure de la compatibilité des ions dans une structure cristalline, déterminée par la somme des rayons ioniques des cations et de l'anion dans la

structure, divisée par la distance entre les centres des cations et de l'anion, (figure 1.3). Lorsque ce dernier (équation (2)) est proche de 1 cela indique que la structure cristalline est plus stable, tandis qu'un écart par rapport à l'idéalité peut entraîner une déformation de la structure. Cependant, le facteur de Tolérance n'est qu'un indicateur et ne permet pas de prédire avec certitude la formation de la pérovskite, car d'autres facteurs tels que la cinétique et la thermodynamique peuvent également influencer la formation de la structure. La confirmation de la formation de la pérovskite doit être obtenue par l'expérience.

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

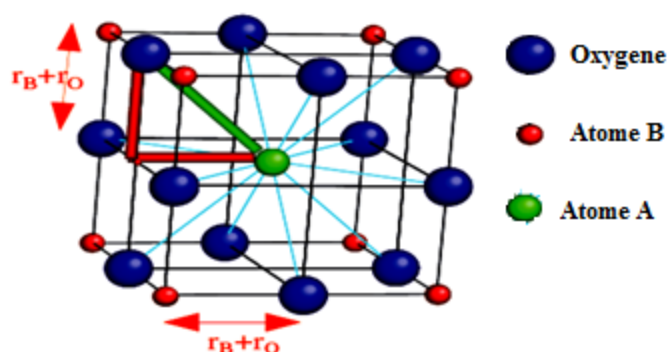


Figure 1.3 : Maille de la pérovskite simple ABO₃ cubique [4].

Pour une structure cristalline idéale, le facteur de Goldschmidt est de 1, ce qui signifie que la somme des rayons ioniques des cations et de l'anion dans la structure est égale à la distance entre les centres des cations et de l'anion. En pratique, la stabilité d'une structure pérovskite est considérée pour des valeurs de facteur de Goldschmidt allant de 0,88 à 1,05, ce qui permet de varier la composition des cations utilisés. Cependant, le facteur de Goldschmidt n'est qu'un indicateur géométrique et ne garantit pas la formation d'une structure pérovskite pour toutes les compositions ayant un facteur de tolérance compris dans cette plage. C'est le cas des pérovskites au bismuth, telles que BiGaO₃, BiAlO₃ ou BiScO₃, qui ne peuvent être obtenues que par synthèse sous pression, bien qu'elles aient un facteur de tolérance dans la plage de formation des pérovskites (Tableau 1). Cela est dû à l'hypothèse simplificatrice faite lors du calcul du facteur de Goldschmidt, qui suppose que les ions sont des sphères idéales ayant un rayon égal au rayon ionique de l'ion. Cependant, cette hypothèse ne tient pas compte de certaines caractéristiques, telles que l'existence d'un doublet non liant ns^2 dans le cas du bismuth III, qui peut entraîner une déformation de la structure pérovskite.

Tableau 1.1 : Facteurs de Goldschmidt obtenus sur les pérovskites au bismuth.

Composés	BiGaO ₃	BiAlO ₃	BiScO ₃
Facteur de Tolérance	0,97	1,02	0,92

2.5. Distorsions de la structure idéale

Il est rare de trouver une structure idéale, car la plupart du temps, on rencontre des formes distordues où la symétrie est altérée par la rotation des octaèdres BO₆ [5]. Cela se traduit par de légères déformations de type quadratique, rhomboédrique ou orthorhombique de la maille cubique, dues à de très petites modifications des paramètres. Ces distorsions résultent d'une déformation des octaèdres d'oxygène avec un décentrage de l'ion B, qui se produit selon certaines directions spécifiques dictées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin.

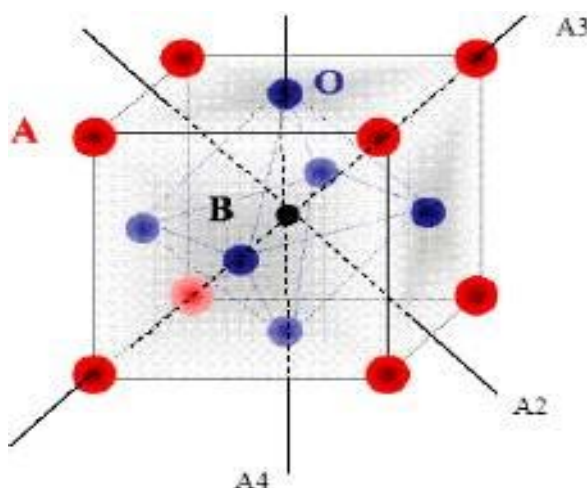


Figure 1.4 : Directions des déformations [6].

Ces directions sont les suivantes (figure 1.4) :

- les 3 axes d'ordre 4 (A4) dans la phase quadratique.
- les 6 axes d'ordre 2 (A2) dans la phase orthorhombique.
- les 4 axes d'ordre 3 (A3) dans la phase rhomboédrique.

Ces déplacements des ions B sont dus essentiellement à un problème de liaisons B-O dans l'octaèdre des oxygènes.

Par exemple, si l'on prend l'ion baryum (A), on peut obtenir BaTiO₃ de forme quadratique et

ferroélectrique. Cela est dû au fait que l'ion Ti^{4+} est relativement petit et peut donc se décentrer dans l'octaèdre, créant ainsi un moment électrique permanent dans le matériau et conférant ainsi des propriétés ferroélectriques. En revanche, BaSnO_3 est de forme cubique et paraélectrique car l'ion Sn^{4+} , plus gros, est situé au centre de l'octaèdre. Toutefois, il est possible que les octaèdres pivotent avec des symétries non cubiques, donnant ainsi des composés tels que CaTiO_3 , CaSnO_3 , etc., qui sont également paraélectriques.

2.6. Les types de défauts dans les cristaux

Les défauts ponctuels en cristallographie sont des défauts d'organisation des cristaux qui n'affectent que des nœuds isolés.

2.6.1. Défauts temporels

Les formes de défauts suivantes peuvent être décrites dans le cas simple d'un cristal AB ordonné à l'aide de la figure 1.5 :

- **Lacune** : une lacune est un (vacancy : En), manque d'un atome dans une structure . Par exemple, un trou cationique entraîne une charge négative dans le cristal.
- **Interstitial** : L'existence d'un atome dans le réseau entre atomes. Un atome externe parmi les atomes du réseau est appelé solution interne solide.
- **Substitution** : L'utilisation d'un atome étranger à la place d'un atome de réseau est connue sous le nom de solution de substitution solide.
- **Erreur de charge électrique** : Un site cristallin a une charge soit plus positive (trou d'électrons) soit moins négative (électrons libres) que les autres sites du même type.
- **Défauts d'anti-site** : si le cristal est un cristal ordonné, composé de nombreux types d'atomes avec une alternance chimique rigoureuse, il peut y avoir des défauts d'anti-site ou d'atomes situés à proximité d'un nœud du réseau mais qui violent la régularité chimique.

2.6.2. Association des défauts temporels

- **Défaut de Schottky** : Il s'agit de l'association d'une lacune anionique et cationique dans les cristaux ioniques.
- **Un défaut de Frenkel** se produit lorsqu'un atome quitte sa position habituelle et en prend une position arbitraire. Seuls les cations d'un cristal ionique peuvent le

faire car ils sont plus petits que les anions.

- **Amas de Défauts :** Il peut y avoir des combinaisons plus compliquées de Défauts qui sont appelées "Amas" ou "Complexes"

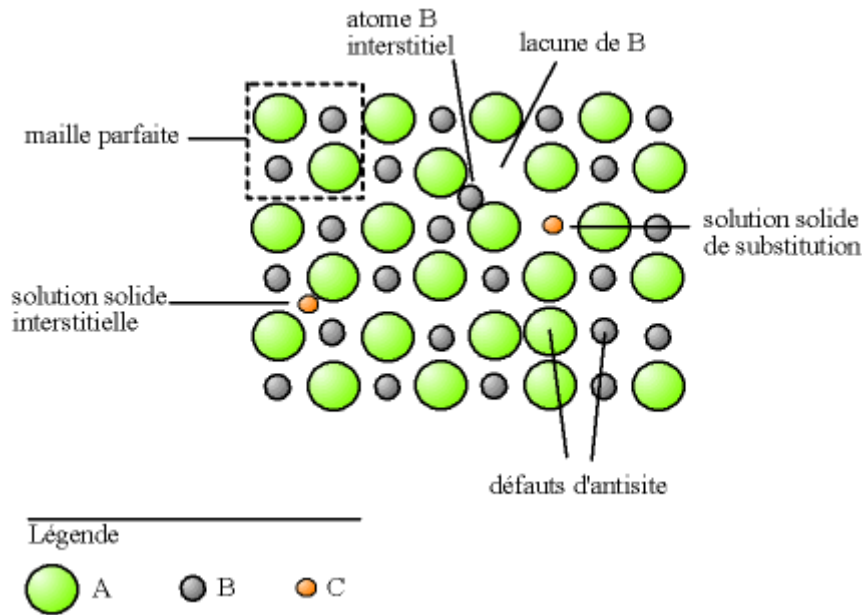


Figure 1.5 : Exemple de défauts ponctuels dans un cristal ordonné AB [7].

2.6.3. Mécanisme de propagation des défauts

Les atomes se déplacent constamment sur place. Le phénomène connu sous le nom de diffusion se produit lorsque la température s'élève à un point où les atomes peuvent se déplacer suffisamment pour quitter leur foyer.

- **Mécanisme lacunaire :** Si un emplacement est inoccupé, un voisin proche peut passer et faire apparaître un vide à l'endroit qu'il vient de quitter. Il y a encore des lacunes : migration de la lacune et/ou migration de l'atome sont discutées, mais leurs comportements ne sont pas les mêmes.
- **Mécanisme interstitielle :** Un atome interstitiel se déplace d'un site interstitiel à un autre : est un défaut soudain dans lequel les déplacements successifs ne sont pas coordonnés. C'est le mécanisme interstitiel direct. Il est typique aux atomes, que l'on trouve généralement dans les solutions interstitielles. Si dans le cas où l'atome peut se trouver en position substitutionnelle et de manière interstitielle, une alternative à ce mécanisme est réalisable : est ce dernier est connu sous le nom de mécanisme interstitiel indirect.

2.7. Classification cristallographique, structure pérovskite

L'arborescence ci-dessous montre une classification selon les caractéristiques physiques qui ont retenu le plus l'attention ces vingt dernières années parmi celles observées dans les oxydes pérovskites. Nous aborderons la pyroélectricité, la ferroélectricité, la piézoélectricité, la magnétorésistance et la supraconductivité.

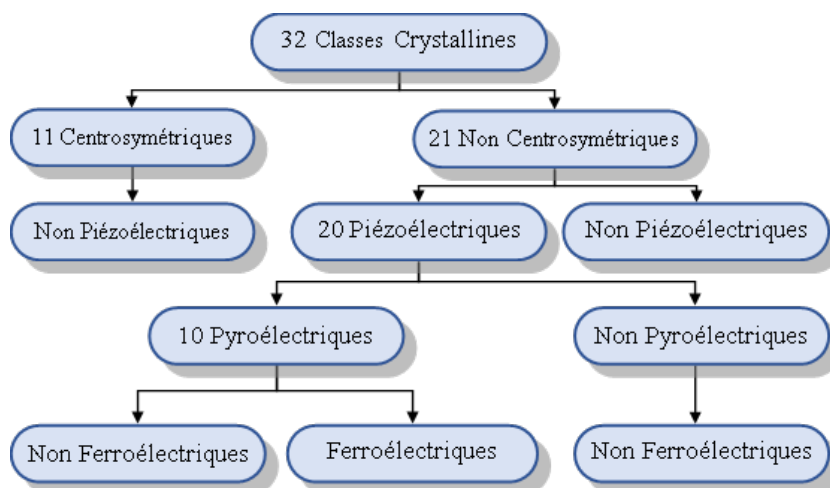


Figure 1.6 : Classification des pérovskites selon leurs propriétés physiques.

2.7.1. Notions de ferroélectricité et de ferromagnétisme

Le comportement des matériaux ferroélectriques et ferromagnétiques est similaire (l'application d'un champ électrique provoque la réorganisation des domaines électriques et l'émergence d'une polarisation électrique globale pour les matériaux ferroélectriques, et l'application d'un champ magnétique entraîne la réorganisation des domaines magnétiques et l'émergence d'un moment magnétique global pour les matériaux ferromagnétiques), mais les origines de l'ordre électrique sont différentes. L'existence d'un moment électrique est corrélée à la structure cristalline du matériau. La plupart du temps, une distorsion de maille cristalline fait apparaître un ion opposé à un moment dipolaire. La situation est différente pour les matériaux ferromagnétiques car la structure cristalline n'est pas le facteur principal. Le spin et les moments orbitaux de l'atome, qui correspondent généralement aux métaux rares ou de transition, leur confèrent une qualité magnétique.

2.7.1.1. Comportement ferroélectrique

Rappelons qu'un matériau ferroélectrique a une polarisation spontanée même sans champ

électrique externe inférieur à la température de Curie. Sous l'influence du champ électrique extérieur, cette polarisation spontanée peut être réorientée voire inversée [8].

La plupart des matériaux ferroélectriques sont produits sous forme de céramiques polycristallines, mais les versions monocristallines sont aussi parfois assez fragiles [9]. Les grains et, par conséquent, les joints de grains constituent la structure des céramiques ferroélectriques polycristallines. Le grain est constitué de domaines qui peuvent avoir des dipôles orientés dans le même sens. Ainsi, chaque domaine a sa propre polarisation spontanée, et deux domaines voisins avec des directions de polarisation différentes définies par une symétrie cristallographique sont divisés par une frontière appelée paroi de domaine. Le mouvement des parois du domaine sous pression mécanique ou électrique provoque des pertes d'énergie dans les céramiques [10].

2.7.1.2. Domaine ferroélectrique

Un cristal ferroélectrique est composé de régions homogènes appelées "domaines" qui sont séparées par des parois ou des murs de domaines [11]. Chaque domaine possède un vecteur de polarisation avec un sens de direction différent de celui de son voisin. La somme des vecteurs de polarisation géométrique des différents domaines est représentée par la polarisation qui résulte du cristal.

En l'absence de champ extérieur, la polarisation spontanée de chaque domaine est orientée vers le hasard, ce qui rend le matériau généralement non polaire. Cependant, lorsqu'un champ électrique est appliqué, un processus de réorientation des directions de polarisation aura lieu. On observe donc une augmentation du nombre de domaines dont l'orientation est proche de celle du champ appliqué et/ou une diminution du nombre de domaines dont la direction de polarisation est opposée à celle du champ externe.

Les domaines à 180° dans les matériaux à structure tétragonale et rhombique s'effondrent complètement car le réseau ne subit pas de déformation structurelle [12]. Cependant, les domaines à 71° et 109° (structure rhomboédrique) et 90° (structure tétragonale) provoquent des déformations significatives du réseau cristallin qui se manifestent par une réorientation partielle de ces domaines [13]. La figure 1.7 donne une représentation qualitative du processus de réorientation des domaines lors de la polarisation d'une céramique ferroélectrique.

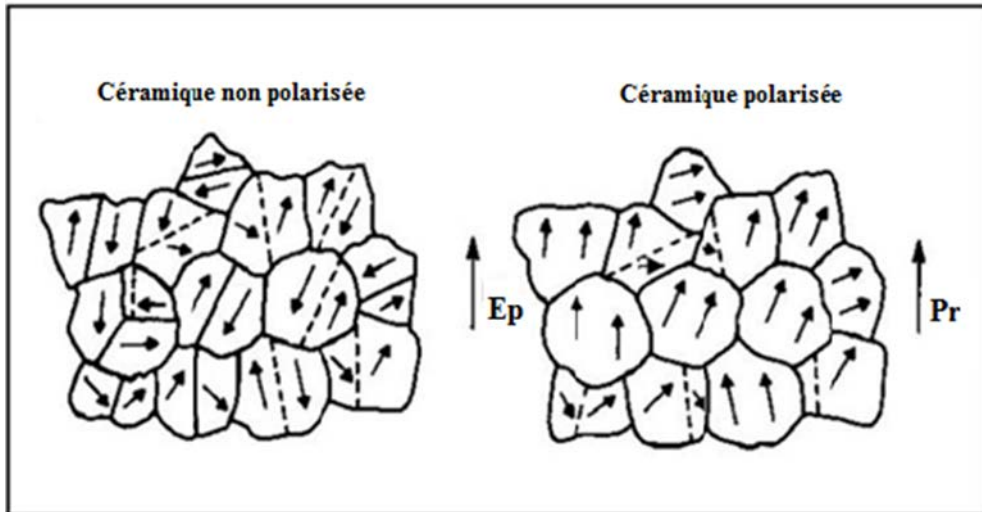


Figure 1.7 : Orientation des domaines ferroélectriques sous l'effet d'un champ électrique [14].

2.7.1.3. Le point de Curie

La température connue sous le nom de point de Curie et désignée T_c entraîne une transition de phase structurale et, par conséquent, élimine la polarisation rémanente lorsque le matériau ferroélectrique est chauffé (figure 1.8). Le matériau passe alors d'un état ferroélectrique à un état paraélectrique. La permittivité relative du matériau ϵ_r ($\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$) atteint alors sa valeur maximale. Ce concept s'applique également aux matériaux piézoélectriques non ferroélectriques et se caractérise par une altération notable de leurs propriétés piézoélectriques. À titre d'illustration, en passant par le point de Curie, le quartz se transforme en quartz (hexagonal) [15].

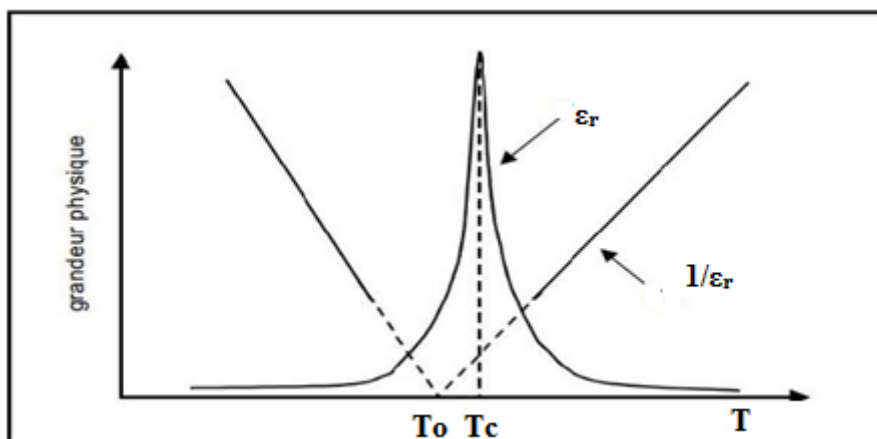


Figure 1.8 : Evolution de la permittivité diélectrique d'un ferroélectrique en fonction de la température [16].

2.7.1.4. Cycle d'hystérésis

La figure 1.9 présente le schéma général d'une boucle d'hystérésis. Ce cycle montre comment la polarisation P varie en fonction du champ E . La courbe commence à zéro lorsqu'aucun champ n'est appliqué, mais elle varie très légèrement en fonction de l'intensité du champ appliqué ; lorsque l'intensité du champ augmente, davantage de domaines sont alignés dans la même direction, et la polarisation croît jusqu'à atteindre la saturation (P_s). Le matériau est polarisé lorsque tous les dipôles sont alignés, ce qui est défini comme la polarisation (P_s) par le point où la tangente de saturation coupe l'axe OP .

Lorsque le champ s'affaiblit, la polarisation diminue, et même lorsque le champ est annulé, le cristal conserve une certaine polarisation, appelée polarisation résiduelle (P_r). La polarisation cesse lorsque le champ correctif, appliqué dans la direction opposée, atteint une valeur spécifique (E_c).

Comme indiqué précédemment, l'augmentation du champ dans la direction opposée provoque un nouvel alignement des domaines, et le cycle d'hystérésis est interrompu et bouclé par une nouvelle inversion du champ E [17].

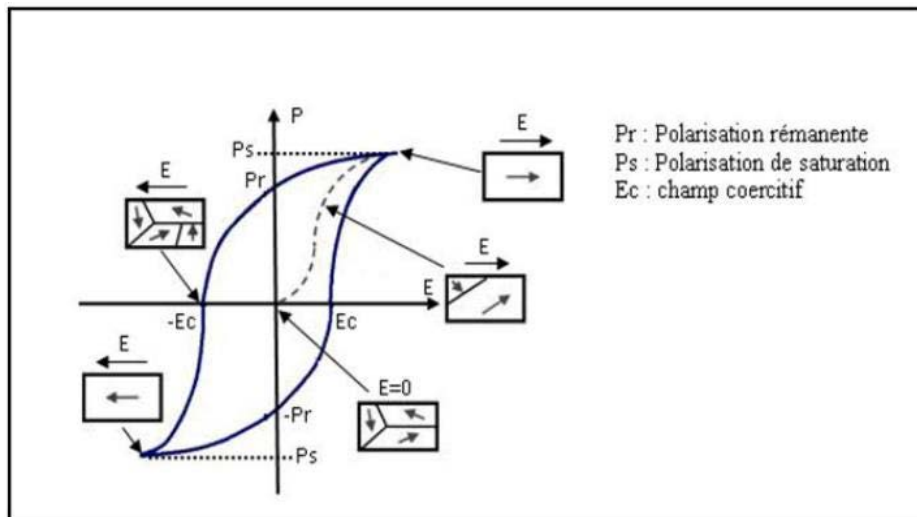


Figure 1.9 : Cycle d'hystérésis schématisé d'un matériau ferroélectrique montrant l'évolution de la polarisation P en fonction du champ électrique E appliqué, pour une température $T < T_c$ [18].

2.7.1.5. Polarisation du diélectrique

Sa capacité à se polariser lorsqu'il est soumis à un champ électrique est la propriété la plus

intéressante d'un diélectrique. Le diélectrique se comporte alors comme un ensemble de dipôles élémentaires angulaires orientés dans la direction du champ électrique (figure 1.10). Supposons que, quel que soit le type d'appareil électrique utilisé, celui-ci soit toujours exempt de charges à l'origine des pertes électriques.

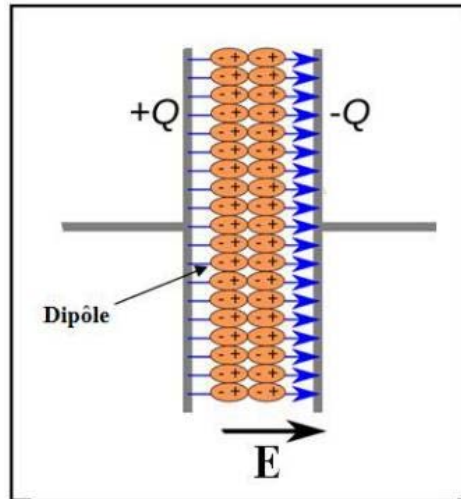


Figure 1.10 : Représentation de la polarisation d'un matériau diélectrique [19].

Il est essentiel de noter que différents types de polarisations affectent différemment les fréquences dans un système électrique (figure 1.11).

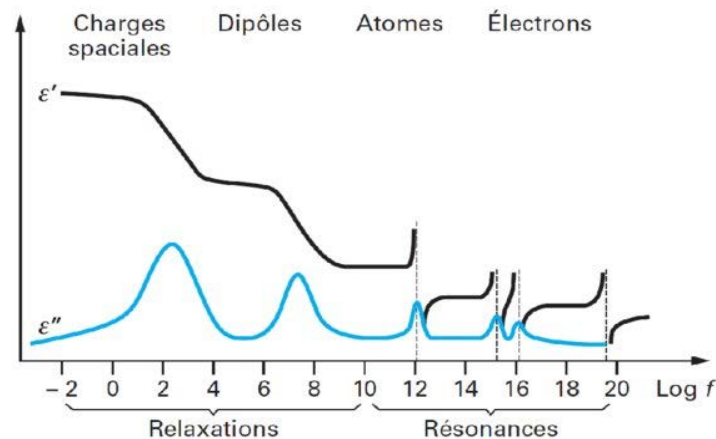


Figure 1.11 : Evolution de la permittivité réelle ϵ' et imaginaire ϵ'' en fonction de la fréquence [20].

Ces types de polarisation ont donné lieu à divers phénomènes, notamment :

- La polarisation électronique se produit lorsque les centres de masse des atomes électroniques noyau et nuage ne sont plus les mêmes.

- Lorsque le centre de masse des ions Ba^{+2} et Ti^{+4} (dans le cas de BaTiO_3) n'est plus celui des ions O^{-2} , il y a augmentation de la polarisation ionique.
- Lorsque les molécules polarisées d'un environnement donné tentent d'aligner leur charge sous l'influence du champ électrique, on parle de polarisation par orientation. Ce phénomène décrit le comportement des condensateurs électrochimiques.

Le mouvement des charges électroniques libres à l'intérieur des grains est lié à la polarisation Maxwell-Wagner, également connue sous le nom de polarisation par les charges d'espace. Ces charges s'accumulent autour des défauts de structure comme les joints de grains. Chaque grain du matériau se transforme alors en disque, et les charges s'accumulent sur ses bords opposés [21].

2.7.1.6. Les propriétés diélectriques

Les matériaux à faible conductivité électrique sont appelés matériaux diélectriques. Grâce à cette définition, les mots "diélectrique" et "isolant" peuvent être considérés comme des synonymes.

a) La diélectricité

En raison de la tendance du diélectrique à se polariser, le fait de le placer entre deux armatures augmente les capacités des condensateurs. En d'autres termes, les systèmes électriques permettent une plus grande accumulation de charges sur les armatures que lorsqu'il y a un espace entre elles. La réponse de cette entité changera selon que la tension appliquée aux roulements du condensateur est alternée ou continue, et ses caractéristiques intrinsèques peuvent être identifiées.

b) La permittivité diélectrique

La capacité d'un matériau à repousser les charges fixes de celles d'un champ électrique est mesurée par sa conductivité électrique, ou permittivité (figure 1.12). Elle est symbolisée par la constante diélectrique ϵ_r , qui est définie comme la capacité d'un condensateur donné divisée par la capacité d'un condensateur avec un diélectrique sous vide.

$$C = \frac{S}{d} \quad (3)$$

Avec S est la surface des armatures et d la distance qui les sépare, donne la Par conséquent, la

constante diélectrique relative du matériau est donnée par l'équation 4.

$$\epsilon_r = \frac{C}{C_0} \quad (4)$$

Où C_0 est la capacité du condensateur, qui est la même que sa résistance électrique au vide. $\epsilon_0 = 8,8534 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$, où ϵ_0 est la permittivité du vide.

La capacité d'un objet à résister au passage d'un courant électrique est indiquée par la constante diélectrique ϵ_r . Plus la constante diélectrique d'un matériau est élevée, plus il restreint le passage d'un courant électrique. Lorsque la composante imaginaire associée aux pertes du système est incluse.

$$\epsilon_r^* = \epsilon_r' + i\epsilon_r'' \quad (\text{Equation de Maxwell}) \quad (5)$$

La constante diélectrique relative peut être exprimée de manière plus sophistiquée. Il est essentiel de noter que la permittivité varie en fonction de la fréquence, de la taille du champ d'excitation électrique, de la température et d'autres facteurs.

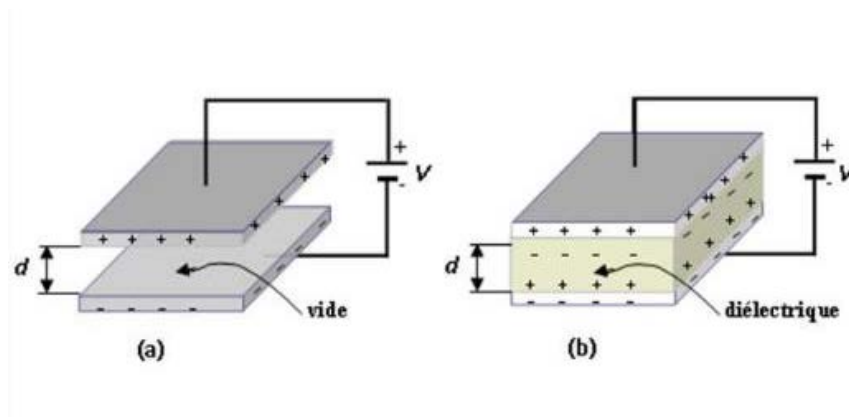


Figure 1.12 : Représentation schématisée d'un condensateur [22].

c) Pertes diélectriques

Le rapport entre l'énergie perdue et l'énergie fournie par la tension appliquée est ce que l'on entend par "facteur de perte électrique". Ces pertes représentent le retard ou le décalage entre la fluctuation du champ électrique et la polarisation induite :

$$\tan \delta = \frac{\epsilon_r'}{\epsilon_r''} \quad (6)$$

d) La rigidité diélectrique

Si le champ électrique dépasse une certaine valeur, qui correspond à une tension de claque, tous les matériaux conducteurs d'électricité qui y sont exposés perdent définitivement leurs propriétés isolantes. Le paramètre qui décrit le mieux cette situation est le gradient de tension de claquage, également connu sous le nom de rigidité électrique et exprimé comme une tension par unité de longueur [23].

Afin d'éviter le calquage (courant brusque traversant l'isolant), la rigidité électrique permet de déterminer l'épaisseur minimale d'isolant à utiliser pour une contrainte donnée. Lorsque la température augmente, la tension de calquage diminue. De nombreux facteurs, tels que la porosité, la taille et l'homogénéité des grains, influencent la rigidité diélectrique.

2.8. Comportement ferromagnétique

Un matériau ferromagnétique subit une transition de phase, passant d'une phase "haute température" sans moments magnétiques macroscopiquement significatifs à une phase "température de base" présentant une anisotropie magnétique spontanée, même en l'absence de champ magnétique. L'alignement macroscopiquement spontané des moments magnétiques des atomes dans la phase ferromagnétique est causé par les interactions d'échange entre les moments magnétiques atomiques. Les moments ne sont pas alignés et l'énergie thermique dépasse l'énergie magnétique dans la phase paramagnétique à haute température. Cette transition magnétique ne suit pas nécessairement un changement cristallographique, contrairement à de nombreux matériaux ferroélectriques.

2.8.1. Moment magnétique et son Origine

Le mouvement des électrons se traduit par deux moments magnétiques, l'un appelé moment magnétique orbital et l'autre moment magnétique de spin, tous deux liés à la "rotation" des électrons à l'intérieur de l'atome. La somme vectorielle des moments orbitaux et de spin est le moment magnétique total. La maximisation du moment de spin est suivie par la maximisation du moment orbital pour un atome isotrope lorsque la combinaison des différents moments atomiques de spin et des moments orbitaux suit les règles de Hund. Dans un cristal, les moments magnétiques sont typiquement désordonnés par l'agitation thermique, et la moyenne macroscopique est nulle si l'échelle de temps de la mesure est supérieure à l'échelle de temps de la fluctuation des moments. Seules les mesures dynamiques telles que la résonance

ferromagnétique et la résonance magnétique nucléaire permettent d'accéder au moment magnétique atomique. Cependant, un champ magnétique extérieur au corps peut induire un moment magnétique macroscopiquement significatif en orientant progressivement les moments atomiques. Le matériau présente alors un comportement paramagnétique [24].

2.8.2. Rappels magnétiques

Dans le vide, le champ magnétique (anciennement appelé vecteur d'induction magnétique) peut être écrit comme suit :

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H}_0 \quad (7)$$

Où H est l'excitation magnétique et μ_0 la perméabilité magnétique du vide avec $\mu_0 = 4\pi 10^{-7}$ SI ou $\mu_0 = 1$ CGS (voir tableau 2 des correspondances entre unités SI et CGS). Dans la matière, on écrit le champ magnétique à l'intérieur du matériau de la même manière :

$$\vec{B} = \mu \vec{H} = \mu_0 (1 + \chi) \vec{H} = \mu_0 \vec{H} + \mu_0 \vec{M} \quad (8)$$

Avec : $\mu = \mu_0(1 + \chi)$ la perméabilité magnétique du milieu considéré, χ la susceptibilité magnétique (sans unité) et M l'aimantation du matériau. On peut relier cette aimantation à l'excitation magnétique à l'aide de la relation : $\vec{M} = \chi \vec{H}$.

Le système international (SI) et le système Gaussien sont deux systèmes d'unités distincts utilisés dans la littérature pour décrire les grandeurs d'intérêt en magnétisme (CGS). Ces unités sont présentées dans le tableau avec leurs valeurs correspondantes [24].

Tableau 2 : Unités courantes du magnétisme selon le système d'unités.

Système d'unités Grandeur		
Grandeur	SI	CGS
<i>Champ magnétique B</i>	<i>Tesla (T)</i>	<i>Gauss (G), 1 G = 10⁻⁴ T</i>
<i>Excitation magnétique H</i>	<i>Ampère/mètre (A/m)</i>	<i>Oersted (Oe), 1 Oe ≈ 80 A/m</i>
<i>Aimantation M</i>	<i>Ampère/mètre (A/m)</i>	<i>emu/cm³, 1 emu/cm³ = 1 kA/m</i>

Par ailleurs, bien que la susceptibilité soit indépendante du nombre d'unités dans un système, on introduit fréquemment la notion de susceptibilité pour une unité de masse ou une mole d'une substance. La susceptibilité molaire M est alors exprimée en cm³/mol.

2.8.3. États magnétiques de la matière

Dans la matière Il existe plusieurs types d'états magnétiques :

- Le diamagnétisme

Les atomes du matériau ne présentent pas de moments magnétiques discrets (comme le montre la figure 1.13). Cependant, en présence d'un champ magnétique externe, une faible aimantation apparaît, dirigée dans la direction opposée au champ magnétique (avec une valeur d'aimantation M d'environ (une susceptibilité magnétique $\chi < 0$ et $\chi_M \approx -10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$). Ce phénomène est généralement observé dans les matériaux diélectriques.

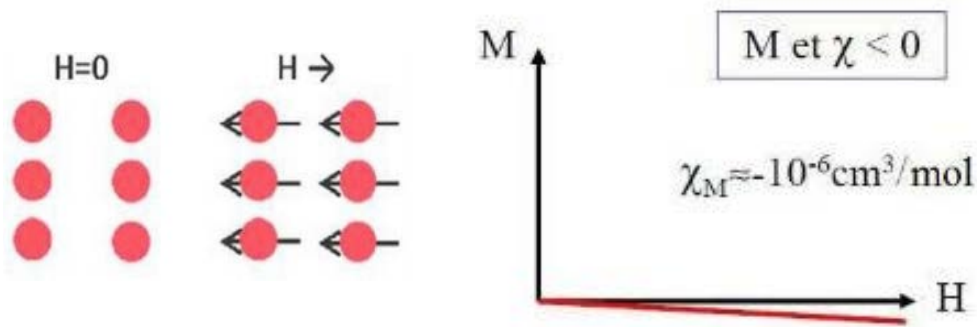


Figure 1.13 : Diamagnétisme : à gauche, schéma d'atomes sans spin d'un matériau diamagnétique ; à droite, courbe $M(H)$ typique de ces matériaux [24].

- Le paramagnétisme

Chaque atome de la matière possède un moment magnétique unique, mais aucun ordre global n'en résulte (voir figure 1.13). Sous l'influence d'un champ magnétique externe, les moments magnétiques s'alignent sur le champ magnétique et une répulsion apparaît dans la direction du champ appliqué ($\chi > 0$ et $\chi_M \approx +10^{-4} \text{ cm}^3/\text{mol}$). Ce phénomène, limité par l'agitation thermique et souvent présent dans les métaux, est décrit par la loi de Curie : $M \propto B/T$.

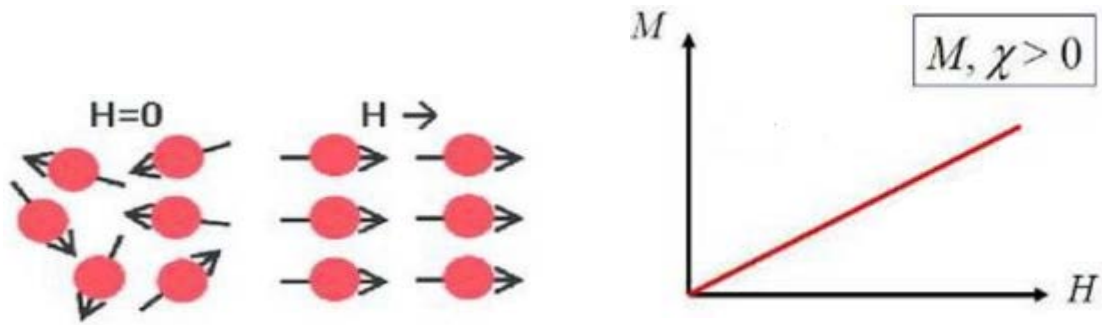


Figure 1.14 : Paramagnétisme : à gauche, schéma des spins atomiques d'un matériau paramagnétique ; à droite, courbe $M(H)$ typique de ces matériaux [24].

- Ferromagnétisme

En dessous de leur température de Curie, certains matériaux présentent une magnétisation spontanée, c'est-à-dire que leurs moments magnétiques s'alignent sans l'intervention d'un champ magnétique externe. Mais au-delà de cette température, les moments magnétiques ne s'alignent plus et divergent les uns des autres, provoquant un phénomène paramagnétique (voir figure 1.14). Les métaux connus pour présenter ce comportement comprennent les éléments ferromagnétiques comme le fer, le cobalt, le nickel, les terres rares et plusieurs espèces d'alliages.

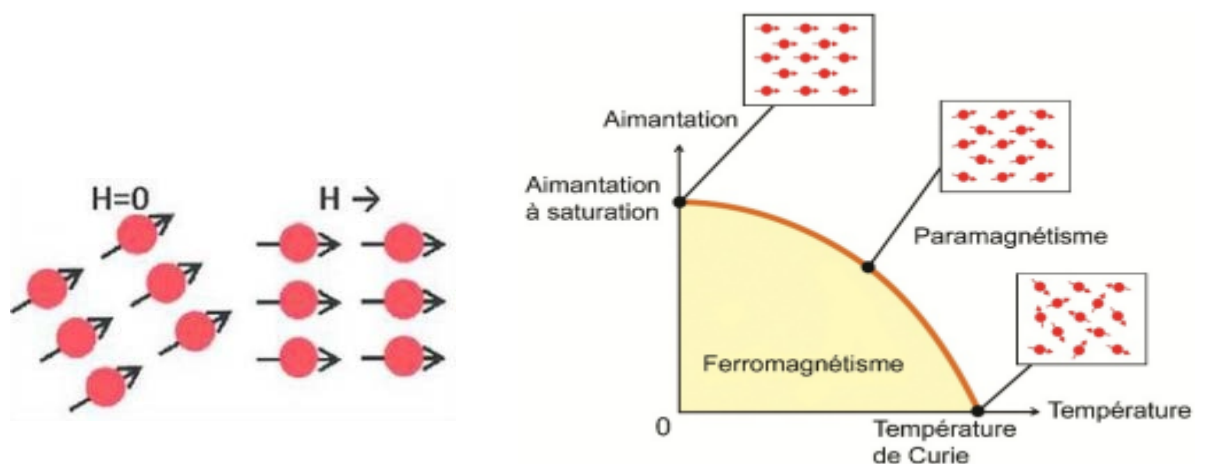


Figure 1.15 : Courbe Aimantation à saturation $M_s(T)$ d'un matériau ferromagnétique.

Un phénomène connu sous le nom d'hystérésis magnétique se produit lorsque le passé d'un matériau influence son comportement actuel. En d'autres termes, lorsqu'un matériau est soumis à un champ magnétique, celui-ci peut être orienté dans une direction spécifique. Pourtant, il ne revient pas à son état initial une fois le champ magnétique supprimé. Il continue à être "piégé"

dans un état magnétique. Une courbe magnétique qui montre la relation entre l'intensité du champ magnétique appliqué et l'induction magnétique qui en résulte dans le matériau sert à illustrer ce phénomène (voir figure 1.16). Lors d'une première exposition à un champ magnétique, l'induction magnétique d'un matériau augmente d'abord progressivement, puis rapidement jusqu'à atteindre une saturation magnétique M_s . En réduisant à nouveau le champ magnétique, l'induction magnétique diminue d'abord lentement avant de décroître rapidement jusqu'à une valeur appelée "rémanence" M_r , qui est la valeur minimale. Sa persistance indique le grossissement résiduel du matériau après la suppression du champ magnétique. Lorsque le champ magnétique est inversé, le matériau doit être exposé à un champ magnétique suffisamment puissant pour que l'induction magnétique soit faible par rapport au champ résiduel précédent. Le champ coercitif est le champ magnétique inverse $-H_c$. À mesure que le champ magnétique inverse augmente, l'induction magnétique s'accroît lentement jusqu'à ce qu'elle atteigne une saturation magnétique négative, à partir de laquelle elle diminue rapidement jusqu'à une valeur appelée coercivité.

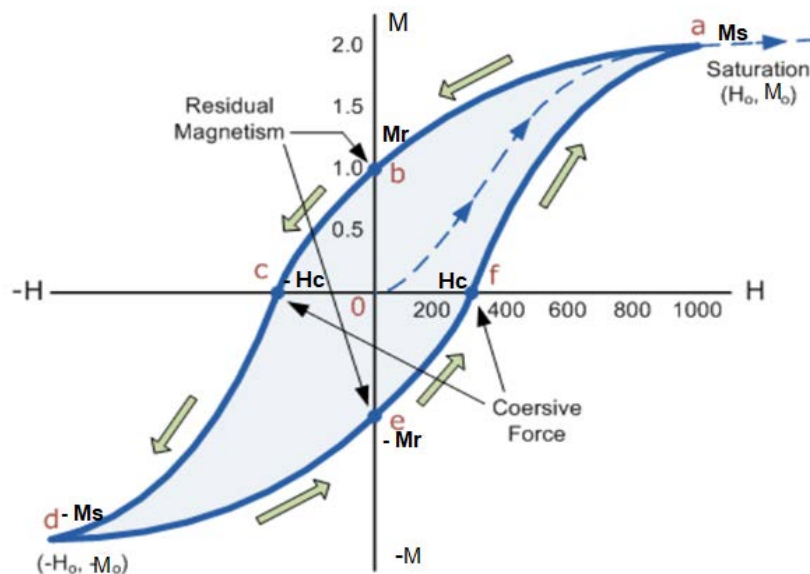


Figure 1.16 : Cycle d'hystérésis $M(H)$ typique d'un matériau ferromagnétique.

La courbe d'hystérésis magnétique montre la relation entre le champ magnétique appliqué et l'induction magnétique, ainsi que la persistance et la coercivité du matériau. De nombreuses applications différentes, notamment les transformateurs, les moteurs électriques, les disques durs et les aimants permanents, dépendent de l'hystérésis magnétique. Selon la valeur de H_c on peut définir deux types de matériaux ferromagnétiques.

En fonction de leur cycle d'hystérésis magnétique, les matériaux ferromagnétiques peuvent être divisés en deux catégories. Un simple retour de l'aimantation sous l'influence d'un faible champ magnétique est rendu possible par le fait que les matériaux ferromagnétiques doux ont un cycle d'hystérésis étroit et un faible champ coercitif (environ 1-10 Oe). Ces matériaux sont fréquemment utilisés comme surface sensible ou non sensible pour les capteurs de champ magnétique tels que les capteurs GMR.

Cependant, pour obtenir un retour d'aimantation très difficile, les matériaux ferromagnétiques durs ont un cycle hydrostatique plus important et un champ coercitif plus élevé ($H_c \gg 10$ Oe). Ils sont utilisés pour fabriquer des objets à aimantation stable, comme les bits magnétiques des disques durs qui doivent conserver l'information magnétique même en présence de champs magnétiques externes.

Selon leur cycle magnétique d'hystérésis, les matériaux ferromagnétiques peuvent être divisés en deux catégories (voir figure 1.17) : les matériaux ferromagnétiques doux et les matériaux ferromagnétiques durs. Alors que les matériaux ferromagnétiques doux ont un cycle étroit et sont utilisés pour les capteurs magnétiques, ceux qui sont durs ont un cycle large et sont utilisés pour les objets qui ont besoin d'une aimantation constante [25-27].

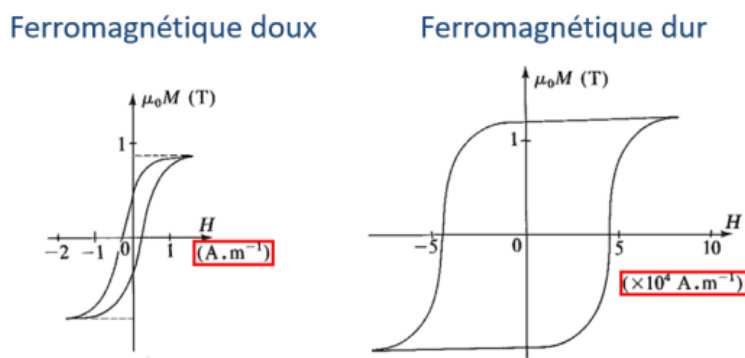


Figure 1.17 : Cycle d'hystérésis $M(H)$ typique d'un matériau ferromagnétique [28].

2.9. Techniques d'élaboration

2.9.1. Synthèse sèche

- **Réaction à l'état solide**

L'une des techniques les plus populaires en chimie du solide est la synthèse d'oxydes (ou formation de pérovskite) par réaction à l'état solide. La réaction thermique entre deux ou

plusieurs substances solides qui ont été mélangées intimement constitue la base de cette méthode. Les matériaux réactifs - oxydes et/ou carbonates sous forme de poudre - sont mesurés en quantités précises et soigneusement mélangés par broyage dans un mortier généralement en Agate afin d'éviter les contaminations.

Ensuite, la cinétique de la réaction sera facilitée par l'obtention d'un mélange homogène composé de particules de petite taille. La poudre est soumise à une série de traitements thermiques jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'une seule phase. Généralement 1000°C, la température à laquelle on se maintient. Ne nécessitant pas de préparation préalable des précurseurs, cette technique a l'avantage d'être assez simple et rapide à maîtriser. Compte tenu de la lenteur de la diffusion à l'état solide, la granulométrie des particules a un impact important sur la vitesse de la réaction et sur l'homogénéité du composé obtenu. En s'engageant dans des opérations de broyage intermédiaires, il est possible de se rattraper [29].

2.9.2. Synthèse Humide

a) La méthode sol gel

Cette méthode de synthèse des matériaux appelée sol-gel permet de créer des matériaux homogènes sous forme de poudres et de films. Ce procédé consiste à créer un réseau d'oxydes en polymérisant les précurseurs moléculaires présents dans la solution de départ, suivi d'une étape de séchage et d'un traitement thermique pour éliminer les composants organiques et créer le matériau inorganique. La grande homogénéité et la pureté des solutions, la possibilité de contrôler la taille et la porosité des nanoparticules, le traitement thermique à basse température et la possibilité de synthétiser des matériaux qui ne sont pas accessibles actuellement sont autant d'avantages de cette technologie. Cette méthode nécessite l'utilisation de quelque précurseurs peu coûteux, ce qui peut entraîner une recristallisation des matériaux au cours du traitement thermique. Cette technique permet ainsi de produire des poudres très poreuses ainsi que des films et des matériaux en bulk à l'aide de différentes techniques. En fonction de l'utilisation et des conditions de traitement, les matériaux préparés peuvent présenter un large éventail de formes et de structures.

b) Synthèse hydrothermale

La préparation de céramiques, de poudres et de cristaux - en particulier les oxydes métalliques implique l'utilisation d'un processus chimique appelé synthèse hydrothermale, où des réactions

chimiques se produisant à haute pression et à haute température dans un environnement aqueux. Pour éviter que l'eau ne s'évapore, les précurseurs métalliques sont dissous dans une solution aqueuse, placés dans un autoclave scellé et chauffés à des températures et des pressions élevées. Cette méthode présente l'avantage de pouvoir contrôler la taille, la morphologie et la structure cristalline des particules produites, ainsi que la capacité de produire des matériaux à des températures relativement basses. La nature corrosive des environnements hydrothermaux peut restreindre la gamme des précurseurs utilisables, et cette méthode peut être coûteuse et difficile à contrôler de manière cohérente [30].

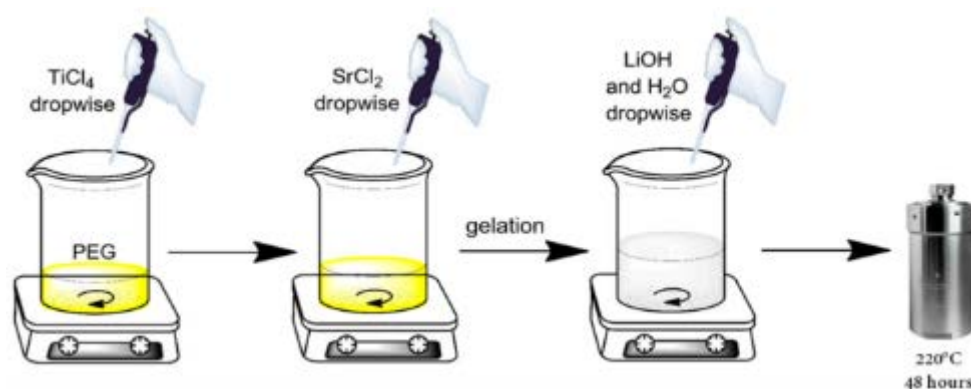


Figure 1.18 : schématisation de synthèse de SrTiO_3 par voie hydrothermale [30].

c) Méthode de coprécipitation

La technique de coprécipitation permet la production de produits précurseurs en précipitant simultanément deux cations M et M' (M étant un alcalin ou un alcalino-terreux et M' un métal de transition). Après avoir dissous les quantités appropriées d'oxydes métalliques, les deux solutions contenant les cations métalliques sont généralement combinées progressivement, puis diluées. La mesure du pH est nécessaire pour contrôler le développement de la précipitation. Un pH spécifique entraîne une précipitation, soit à chaud, soit à froid. Étant donné qu'il détermine le type et la stœchiométrie du précipité, le pH de l'environnement réactionnel et la chaleur latente active de la précipitation jouent un rôle clé dans la majorité des réactions de coprécipitation. Il est très difficile d'obtenir une stœchiométrie donnée en raison de la dépendance de la réaction par rapport au pH, ce qui constitue un obstacle important lors de la synthèse.

Certaines limites d'application de la méthode de coprécipitation ont été démontrées. La principale restriction de la méthode est la préservation de la constante stœchiométrique M'/M .

[31].

d) La synthèse par voie de polymérisation

Pour la préparation de céramiques organiques, telles que les céramiques polymères et les composites céramique-polymère, la synthèse par polymérisation est une technique courante consiste à polymériser un monomère comportant des groupements fonctionnels céramiques afin de créer une structure polymérique stable.

Le processus de polymérisation peut être réalisé à l'aide de diverses stratégies, notamment la polymérisation en chaîne, la polymérisation par ouverture de cycle, la polymérisation radicalaire et la polymérisation ionique. Les monomères peuvent être polymérisés en présence d'un catalyseur, d'un agent de réticulation ou de tout autre additif nécessaire pour conférer au produit final les propriétés souhaitées. L'avantage de la polymérisation synthétique est qu'elle permet de produire des céramiques organiques dotées d'une large gamme de propriétés, notamment la résistance mécanique, la stabilité thermique et la conductivité électrique. En outre, cette méthode permet de contrôler la forme, la taille et la morphologie des particules dans les céramiques, ce qui peut être avantageux pour certaines applications particulières. Cette méthode peut néanmoins être limitée par la complexité des réactions de polymérisation et la nécessité d'un contrôle précis des conditions de réaction afin de produire des matériaux de meilleure qualité. En outre, les céramiques organiques fabriquées selon cette méthode peuvent nécessiter un traitement supplémentaire pour éliminer les matières organiques restantes et produire des céramiques pures.

e) La méthode sol gel auto combustion

Une technique de synthèse pour créer des poudres céramiques à partir de précurseurs métalliques. Ce processus est assez rapide et facile, et il peut être réalisé à des températures relativement basses. La préparation d'un mélange de précurseurs métalliques, souvent sous forme de sels, et d'un combustible organique, tel que la glycine qu'est nécessaire pour les processus de synthèse par combustion. Une quantité suffisante de chaleur est appliquée à ce mélange pour provoquer une réaction de combustion exothermique, qui aboutit à la création de poudres céramiques. Une calcination supplémentaire permet d'éliminer les produits de combustion. Ses avantages c'est qu'elle est rapide et peu coûteuse, puisqu'elle prend généralement moins d'une heure. En utilisant des précurseurs peu coûteux tels que les sulfures métalliques, elle peut également être utilisée pour créer des matériaux céramiques. Cependant,

elle peut aussi présenter des inconvénients, tels que la création de poudres céramiques peu cristallines et de particules de taille irrégulière.

f) La méthode core/shell (corp coquille)

La méthode Core-Shell est une technique utilisée en chimie des matériaux pour modifier les caractéristiques des particules ou des structures. Elle consiste à envelopper un noyau dans une couche externe d'un matériau différent. Cette approche permet d'optimiser les performances des matériaux en combinant les caractéristiques du noyau et de la coque (figure 1.19).

Les structures cœur-coquille peuvent être créées à l'aide de divers procédés, notamment l'électrodéposition, l'auto combustion, la coprécipitation, l'encapsulation et le dépôt en phase vapeur. La méthode choisie dépend des matériaux utilisés et des propriétés souhaitées [32].



Figure 1.19 : Préparation du CoFe₂O₄@BaTiO₃ en utilisant la méthode sol gel hydrothermale [33].

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons donné un aperçu sur la classification des matériaux selon le type de propriétés, une description et quelques rappels théoriques allant de la présentation cristallographique des : pérovskite/ spinelle passant par les différentes caractéristiques physiques, diélectriques, magnétiques et enfin quelques techniques d'élaborations existantes de

nos matériaux : élaboration à l'état solide, sol gel, coprécipitation, auto combustion, core/shell (coeur/coquille).

Bibliographie :

[1] Haliouche, A. Effet de la substitution du potassium sur les propriétés des oxydes $\text{LaCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ (Mémoire de Magister en Chimie des Matériaux). (2015).

[2] Ouramdane, O. F. Propriétés structurales et magnétiques de nanoparticules et nanostructures de ferrites de zinc: ZnFe_2O_4 (Thèse de doctorat). (2013).

[3] Saoutieff, E. Élaboration de couches de protection pour interconnecteurs de piles à combustible à oxyde solide (Thèse de doctorat). (2010).

[4] Lamrani, N. A. Synthèse et caractérisation de matériaux diélectriques à structures perovskite complexe de type $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Ti}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_3$ ($\text{A}=\text{Sr}$, $\text{B}=\text{Zr}$, ...). (Thèse de doctorat).

[5] Wind, O., Gingele, F., & Woggon, U. Excited state luminescence and fine structure in CdSe quantum dots. *Journal of Luminescence*, 72-74, 300-301. (1997).

[6] Bouremmad, F. Les manganites de type perovskite: synthèse, structure cristalline et propriétés électriques et catalytiques (Thèse de doctorat). (2010).

[7] Ben Amor, L. Les propriétés électriques et structurales des céramiques quaternaires de type PZT (Thèse de doctorat). (2018).

[8] Guiffard, B. Elaboration et caractérisation de céramiques ferroélectriques de type PZT fluorure (Thèse de doctorat). (1999).

[9] Sebald, G. Nouveaux monocristaux à forte conversion piézoélectrique: croissance, modélisation et caractérisation. *Inst. Natl. Des Sci. Appliquées Lyon*. (2004).

[10] Ogawa, T. Domain structure of ferroelectric ceramics. *Ceramics International*, 26(4), 383-390. (2000).

[11] Arlt, G. The influence of microstructure on the properties of ferroelectric ceramics.

Ferroelectrics, 104(1), 217-227. (1990).

[12] Glazounov, A. E., et al. Contribution from Ferroelastic Domain Switching Detected Using X-ray Diffraction to R-Curves in Lead Zirconate Titanate Ceramics. Journal of the American Ceramic Society, 84(12), 2921-2929. (2001).

[13] Kahoul, F. Elaboration et caractérisation de céramiques PZT dopé et détermination de la frontière morphotropique (FMP) (Thèse de doctorat). (2013).

[14] Angenault, J. Symétrie et structure: cristalochimie du solide: cours & exercices corrigés: premier et deuxième cycles universitaires. Vuibert. (2001).

[15] Lelièvre, J. Nouveaux matériaux sans plomb à base de bismuth: vers des composés de type $(A,A')(B)O_3$ et $(A,A')(BB')O_3$ (Thèse doctorat). (2017).

[16] Rao, K. R. M., Rao, A. V. P., & Komarneni, S. Reactive PZT precursor powder by coprecipitation. Materials Letters, 28(4-6), 463-467. (1996).

[17] Huber, C. Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux ferroélectriques accordables pour applications hyperfréquences. (Thèse de doctorat). (2003).

[18] Kahoul, F. Elaboration et caractérisation de céramiques PZT dopé et détermination de la frontière morphotropique (FMP) (Thèse de doctorat). (2013).

[19] Coelho, R. Physics of Dielectrics for the Engineer. Vol. 1. Elsevier.

[20] Benabdallah, F. Evolution des propriétés diélectriques, ferroélectriques et électromécaniques dans le système pseudo-binaire $(1-x)BaTi_{0.8}Zr_{0.2}O_3-xBa_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$: Corrélations structures et propriétés (Thèse de doctorat). (2013).

[21] Meklid, A. Elaboration, caractérisation et étude des propriétés diélectriques et électromécaniques d'un nouveau matériau de céramique de type zirconate-titanate de plomb (PZT) (Thèse de doctorat). (2018).

[22] Haussonne, J.-M. Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique. PPUR presses polytechniques. (2002).

- [23] Herpin, A. Théorie du Magnétisme. Bibliothèque des Sciences et Techniques Nucléaires. (1968).
- [24] Respaud, C., & Carrey, M.. Cours de Nanomagnétisme et Spintronique. (2009)
- [25] Jiles, D. C., & Atherton, D. L. Theory of ferromagnetic hysteresis. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 42(1-3), 1-13. (1984).
- [26] Cullity, B. D., & Graham, C. D. Introduction to magnetic materials. John Wiley & Sons. (2011).
- [27] Tzvetkov, G., & Marinova, M. Magnetic hysteresis loops and their interpretation. *Journal of Physics: Conference Series*, 1192(1), 012019. (2019).
- [28] Gey Lucas, R., & Rossetti Sylvio. (Leçon de physique 46). Propriétés macroscopiques des corps ferromagnétiques.
- [29] Nemoz, M. (2004). Thèse de doctorat,
- [30] Pellegrino, F. Polyethylene Glycol as Shape and Size Controller for the Hydrothermal Synthesis of SrTiO_3 Cubes and Polyhedra. (2020).
- [31] Bezzi, T. (2017). : Étude des céramiques diélectriques du type BaTiO_3 - CaTiO_3 : Influence de différentes additions. Thèse de doctorat
- [32] Lin, Yan, et al. "Construction of multi-dimensional core/shell Ni/NiCoP nano heterojunction for efficient electrocatalytic water splitting." *Applied Catalysis B: Environmental* 259 118039. (2019).
- [33] Song, H. ; Kim, D. ; Abbasi, S.A. ; Latifi Gharamaleki, N.; Kim, E.; Jin, C.; Kim, S.; Hwang, J.; Kim, J.-Y.; Chen, X.-Z.; et al. Multi-Target Cell Therapy Using a Magnetolectric Microscale Biorobot for Targeted Delivery and Selective Differentiation of SH-SY5Y Cells via Magnetically Driven Cell Stamping. *Mater. Horiz.* (2022), 9, 3031–3038.

Chapitre II

Présentation des céramiques Pérovskite et spinelles /Procède de Synthèse

1. Introduction

La ferrite spinelle nanométrique (MFe_2O_4 : $NiFe_2O_4$) et les pérovskites (ABO_3 / $SrTiO_3$) ont été les nanomatériaux les plus étudiés ces dernières années. Les études de leurs propriétés physico-chimiques concernent plusieurs branches de la science, dont la chimie, la mécanique, etc. Ils ont l'avantage de pouvoir exister sous forme de nanoparticules, d'agrégats, ou encapsulées dans une matrice spécifique, ainsi que sous forme de poudres nanostructurées. De nombreux domaines dépendent fortement de ces divers arrangements. Toutes les caractéristiques des matériaux solides sont liées à leur structure cristalline. Un état d'art de ces deux matériaux fera l'objet de ce chapitre.

2. Etude du système Pérovskite $SrTiO_3$

2.1. Définition de $SrTiO_3$

Un oxyde isolant synthétique très utilisé en recherche fondamentale et appliquée sur les matériaux pour l'électronique du futur et la conversion et le stockage de l'énergie [1]. Cette découverte surprenante ouvre des perspectives prometteuses pour l'électronique «à base d'oxydes de métaux de transition », qui profiterait de l'énorme variété des propriétés physiques de ces matériaux (supraconductivité, magnétisme, thermoélectricité, piézo-électricité, pouvoir catalytique, et bien d'autres).

2.2. Propriétés du système $SrTiO_3$

2.2.1. Propriétés Physique du $SrTiO_3$

En l'honneur du minéralogiste russe Lev Vladimirovich Tauson, la tausonite est le nom donné à la forme naturelle de $SrTiO_3$. Elle a été découverte pour la première fois en 1982 dans la chaîne de montagnes Aldan, en Sibérie orientale. Le matériau se présente sous la forme de grains irréguliers et de cristaux cubiques ou cuboctaédriques d'une taille allant jusqu'à 2 mm.

Les cristaux synthétiques sont généralement clairs et incolores, mais ils peuvent être teintés pour produire des cristaux rouges, jaunes, bruns et bleus en ajoutant des terres rares et des métaux de transition particuliers (Voir figure 2.1). La tausonite naturelle est généralement transparente ou opaque et présente des nuances de rouge feu, de rouge ardent ou de gris. L'éclat des cristaux synthétiques et naturels est comparable à celui du fer. ; Les cristaux naturels sont cubiques ou octaédriques et de couleur sombre.



Figure 2.1 : forme naturel du cristal Taouonite SrTiO_3 gisement russe Aldan [2].

Le titanate de strontium synthétique réagit facilement avec l'acide fluoré et à une température de fusion d'environ $2\,080\text{ }^\circ\text{C}$ [5, 6, 7]. Il se désintègre par sublimation incongrue du strontium bien en dessous de son point de fusion sous une très faible pression partielle d'oxygène [8].

Le titanate de strontium est moins durable que le diamant, avec une dureté de 5,5 sur l'échelle de Mohs pour les cristaux synthétiques et de 6,5 pour les cristaux naturels. Sa densité volumétrique est plus élevée que celle du diamant, allant de $4,88$ à $5,13\text{ g/cm}^3$, passant du matériau naturel à la forme la plus pure du matériau. Sa structure cristalline est cubique et son indice de réfraction à $589,3\text{ nm}$ - la longueur d'onde d'une lampe à vapeur de sodium - est de $2,410$, ce qui est très proche de l'indice de réfraction du diamant à cette même longueur d'onde, qui est de $2,417$ [3].

2.2.2. Propriété structurales et transitions du SrTiO_3

Le titanate de strontium fait partie de la famille des pérovskites de type ABO_3 , où les Cations peuvent occuper les sites A et B. La structure pérovskite idéale ABO_3 est de symétrie cubique (groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$). Il cristallise dans une maille cubique avec un paramètre de maille $a = 0,3905\text{ nm}$ et possède une structure pérovskite idéale à pression et température ambiantes.

La (Figure 2.2.a) représente la maille élémentaire du titanate de strontium dans la phase cubique.

Les atomes de Sr occupent les sites A, tandis que ceux de Ti occupent les sites B. Par conséquent, chaque atome de Ti est connecté à six atomes d'oxygène pour créer des octaèdres de TiO_6 . Par conséquent, des chaînes sont formées le long des trois axes principaux du réseau de cristallines par les connexions TiO qui en résultent. Le STO a une structure ionique, les ions Sr et Ti ayant des valences respectives de $+2$ et $+4$. Le cristal peut être considéré comme une structure composée de feuilles de SrO et de TiO_2 orientées alternativement le long de la direction $\langle 001 \rangle$. Une forte

ionisation caractérise les interactions Sr-O et une forte covalence caractérise les interactions Ti-O. À température ambiante, le STO présente une structure symétrique cuboïdale [4].

La structure pérovskite peut être représentée par un empilement régulier de ces octaèdres reliés par leurs sommets, les atomes de strontium occupent les cavités inter octaédriques (figure 2.2.a).

Le réseau de SrTiO_3 peut s'écarter de la structure cubique idéale lorsqu'il est soumis à des contraintes ou à des changements de température. Pour le SrTiO_3 , ces distorsions sont les plus importantes :

1. Le déplacement polaire entre les cations et les anions, qui entraîne une polarisation intégrée, est connu sous le nom de déplacement de type ferroélectrique (**FE**) (figure 2.2. b).
2. La rotation antiphase des octaèdres d'oxygène TiO_6 proches subit une rotation antiferrodistortive (**DAF**) (figure 2.2.c).

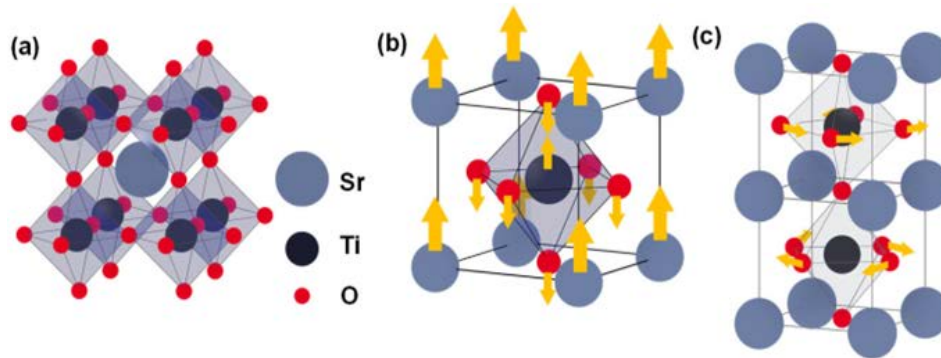


Figure 2.2 : structure cristalline du SrTiO_3 . (b) déplacement. Ferroélectrique. (c) rotation.

Antiferrodistortive dans le SrTiO_3

À une température d'environ 100-110 K, la transition de phase structurale du SrTiO_3 (bulk) change. Cette transition implique un changement de phase du cubique au tétragonale, ferroélastique, DAF, qui est indiqué par un changement du rapport (c/a) et un angle de rotation (classification de Glazer) de 2,1 degrés. La structure cristalline cubique est réduite à la symétrie tétragonale à la suite de la transition DAF, et le phonon se condense sur la bande de la zone de Brillouin à 105 K. L'apparition de domaines ferroélastiques avec différents axes de rotation signale la transition ; ces domaines disparaissent lors d'un chauffage au-dessus de la température de transition et refont surface lors de cycles de température. Les contraintes et la pression peuvent

également provoquer la transition cubique-tétragonale, qui est également influencée par les défauts et le dopage [5].

Aussi Le SrTiO_3 est un très bon substrat pour la croissance épitaxiale de supraconducteurs à haute température et de nombreuses couches minces à base d'oxydes. Il est particulièrement bien connu comme substrat de croissance de l'interface aluminat de lanthane LaAlO_3 /titanate de strontium SrTiO_3 . Son paramètre cristallin de 390,5 pm en fait un substrat acceptable pour la croissance de nombreux autres oxydes, y compris les manganites de terres rares, les titanates, l'aluminat de lanthane LaAlO_3 , le ruthénate de strontium SrRuO_3 et bien d'autres [6].

Il est également possible de faire croître des couches épitaxiales de SrTiO_3 de haute qualité sur du silicium sans former de dioxyde de silicium SiO_2 , ce qui fait du titanate de strontium une alternative possible comme diélectrique pour réaliser des grilles de transistors. Cela permet également l'intégration d'autres couches minces d'oxydes à structure pérovskite sur du silicium.

2.2.3. Propriétés Électroniques du SrTiO_3

Le STO (oxyde de titanate de strontium) est un isolateur électrique efficace avec une constante diélectrique de 300. En outre, il présente un Gap indirect de 3,25 eV (voir figure 2.3) et un gap direct de 3,75 eV [7] Le STO a un gap optique de 3,2 eV et est un bon isolant électrique (constante diélectrique de 300) [7] .

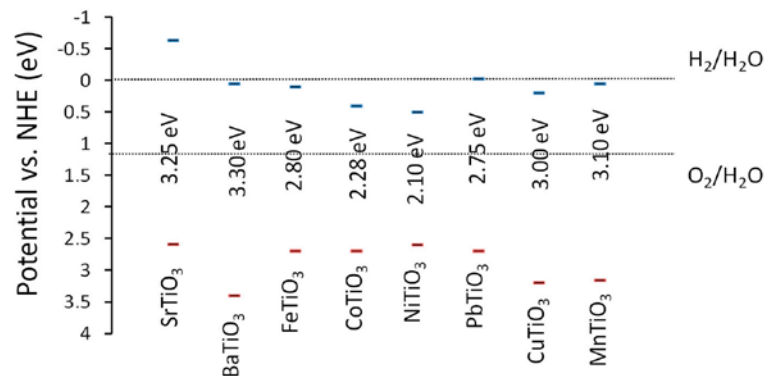


Figure 2.3 : représentation Schématique du GAP du SrTiO_3 pure et d'autres pérovskites pour l'application photocatalyse [8].

La nature covalente des réseaux octaédriques Ti-O et TiO_6 régit leur capacité à contrôler les propriétés électroniques et électriques du STO, en particulier autour du gap [8]. Par conséquent, les états électroniques de l'oxygène qui constituent la majorité de la partie supérieure de la bande

de valence et les orbitales qui constituent la majorité de la partie inférieure de la bande de conduction sont $Ti3d$, respectivement. Toutes les transitions interbandes du STO avec des énergies inférieures à 10-15 eV impliquent les états électroniques du titane et de l'oxygène, les ions du site A agissant comme seule influence indirecte. La structure de bande du STO, qui a été calculée en utilisant la méthode LDA (Local Density Approximation), est présentée dans la figure (2.4-a) [9].

Notamment, le point R de la zone de Brillouin est l'endroit où se trouve le sommet de la bande de valence, tandis que le point Γ est au bas de la bande de conduction. Par conséquent, le gap optique du STO est indirect (transition R-). Il est important de noter que, par rapport aux valeurs expérimentales, les énergies des différentes transitions interbandes obtenues par LDA sont encore sous-estimées.

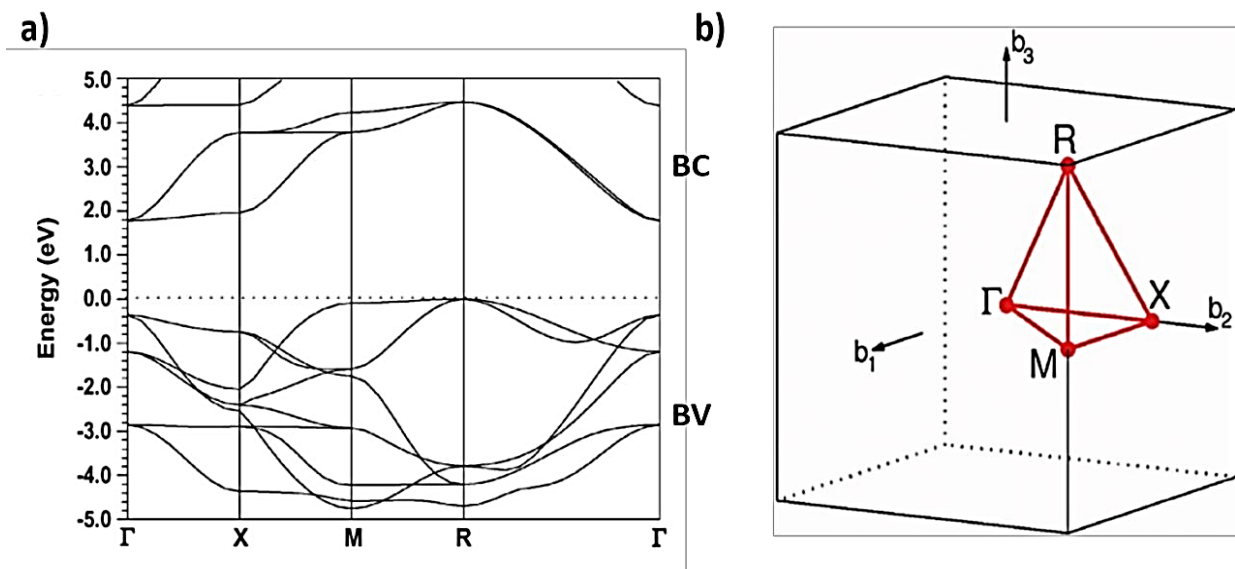


Figure 2.4 : a) structure de bandes du STO massif, calculée par la méthode LDA. b) Zone de Brillouin associée [9].

2.2.4. Propriétés optiques de la bande d'Absorption du $SrTiO_3$

Grâce à la fonction optique diélectrique, un lien entre la structure électronique d'un solide et ses caractéristiques optiques, telles que sa réflectivité ou son absorption, peut être établi. Les constantes optiques, comme les indices de réfraction, peuvent changer avec la température, ce qui modifie les propriétés optiques des solides., lorsque le cristal de $SrTiO_3$ est refroidi à la température de l'hélium liquide, l'indice de réfraction et la constante électrique peuvent augmenter respectivement de 10 et 10^2 . En outre, le $SrTiO_3$ peut présenter des propriétés semi-conductrices ou supraconductrices par dopage ou réduction (si $T < 0,07$ K). Ces caractéristiques résultent de la

croissance des niveaux d'énergie de l'octaèdre de titanate et de la coexistence d'excitations libres et dispersées (autopiégées). Les transferts d'énergie sont d'une importance cruciale pour les semi-conducteurs dopés optiquement en raison de la séparation des processus d'absorption et d'émission. La création de niveaux intermédiaires pour contrôler ces processus est concevable. Cependant, les variations du taux d'extinction thermique peuvent avoir un effet sur l'efficacité de l'émission [10].

Enfin, la spectroscopie PL permet d'obtenir des informations spécifiques sur les semi-conducteurs optiques dopés. Par exemple, il est possible d'identifier la température de récurrence idéale à laquelle l'activation optique se produit en étudiant l'implantation ionique de SrTiO_3 . La bande la plus remarquable dans ce processus est une bande verte de luminescence à 2,4 eV ou 250 nm, mais de nombreuses autres bandes d'émission significatives ont également été observées. Ces lignes d'émission allongées peuvent être le résultat d'impuretés ou de défauts de cristallinité [10].

2.3. Différents dopages du SrTiO_3

2.3.1. Implantation ionique comme technique de dopage dans SrTiO_3

La technologie des implantations d'ions a été utilisée pour la première fois il y a plus de 40 ans afin d'introduire des concentrations de dopants n et p contrôlées avec précision dans les semi-conducteurs. Aujourd'hui, cette procédure est essentielle au développement des circuits intégrés.

L'implantation d'ions d'oxydes de pérovskite à travers un faisceau n'en est qu'à ses débuts, bien que d'autres méthodes de dopage (telles que la diffusion pendant la cristallisation) soient largement utilisées. Il reste encore beaucoup à apprendre sur la production et le traitement des oxydes de pérovskite, y compris les couches minces, qui sont nécessaires pour les dispositifs suivants : (1) dispositifs électroniques semi-conducteurs à haute température (HTS) ; (2) piles à combustible à oxyde solide ; et (3) dispositifs de résonance magnétique colossale (CMR) avec des couches minces pour l'enregistrement [11-13].

Dans ce contexte, l'utilisation de l'implantation ionique pour modifier les caractéristiques optiques, électriques ou mécaniques des matériaux céramiques proches de la surface, tels que le SrTiO_3 , qui a connu un regain d'intérêt. Pour éliminer les dommages causés par le processus d'implantation dans de nombreuses applications potentielles, il sera nécessaire d'enlever ces matériaux après la procédure. Dans cette situation, des recherches sur la température idéale de réactivation du SrTiO_3 ont été effectuées [14].

2.3.2. Dopage électrique

L'implantation de dopants est là pour introduire des dopants électriquement actifs de type n ou p pour augmenter la concentration de porteurs libres, l'objectif de l'isolation de dopants est de produire des matériaux hautement résistives dans le cas des couches minces en implantant divers éléments qui aboutissent à des niveaux intermédiaires qui piègent les électrons et les trous [15].

Le facteur le plus crucial pour le remplacement potentiel des ions Sr- ou Tisite par des dopants dans le cas de SrTiO_3 est un rayonnement ionisant équivalent. Les dopants agissant comme donneurs (accepteurs) sont ceux dont les niveaux d'oxygénation sont supérieurs (inférieurs) à ceux de l'ion hôte. Les dopants du groupe III, qui sont amphotères et peuvent se remplacer soit sur le site Sr, soit sur le site Ti, sont une exception à cette règle [15]. La "Nuclear Radioactive via Emission Channel Technique" doit être utilisée lorsque les dopants sont plus légers, proviennent d'éléments hôtes proches ou ont une faible concentration et que les techniques de faisceau d'ions sont incapables de déterminer le site d'implantation. Des exemples de chaque type de dopant sont fournis dans la section suivante.

Donneurs éventuels : les ions pentavalents tels que les ions Nb^{5+} , Ta^{5+} sur les sites Ti^{4+} ou les ions trivalents tels que les ions Al^{3+} , La^{3+} sur les sites Sr^{2+} agissent comme des donneurs uniques [15]. Récepteurs possibles : Na^{+} en tant que dopant monovalent sur les sites Sr^{2+} ou Fe^{3+} en tant qu'ions trivalents sur les sites Ti^{4+} peuvent tous deux fonctionner comme des accepteurs distincts.

Amphotère : Les composants du groupe Ib peuvent agir en tant que donneurs ou accepteurs en fonction du cation qu'ils remplacent principalement (comme Cu et Ag).

Par conséquent, l'incorporation de dopants qui donnent ou acceptent des dopants entraîne un excès de ports chargés positivement ou un excès de ports chargés négativement dans le réseau périodique. En effet, les états électroniques que les donneurs et accepteurs impurs introduisent dans la région interdite du cristal sont situés à proximité des bandes de valence ou de conduction qui absorbent ou injectent thermiquement des électrons dans le matériau, respectivement, ce qui conduit à des électrons de type p ou n. Enfin, étant donné que l'énergie thermique des électrons à température ambiante est d'environ 25 meV, une ionisation efficace des dopants nécessite une grande différence d'énergie entre le niveau introduit et la bande de valence ou de conduction [15].

L'emplacement précis de ces niveaux à l'intérieur de la bande interdite dépend de la chimie de l'impureté, de son emplacement dans le cristal et de toute interaction potentielle avec d'autres

défauts et impuretés. Un élément de contamination sur des sites connectés de manière interstitielle introduira des niveaux différents de ceux trouvés sur les sites de substitution [16].

Malgré toutes les recherches effectuées sur le SrTiO_3 dopé, nous ne comprenons toujours pas entièrement les changements considérables des propriétés physiques qui résultent du dopage des porteurs. Alors que la conductivité du type n, obtenue en remplaçant Nb^{5+} (ou La^{3+}) par Ti^{4+} (ou Sr^{2+}), a été découverte et a donné lieu à des applications pratiques (par exemple, des électrodes et des dispositifs de détection de gaz), la conductivité du type p dans le SrTiO_3 n'a pas encore été confirmée. En réalité, il y a eu relativement peu de recherches sur le SrTiO_3 dopé au type P, tant sur le plan théorique qu'expérimental. Alors que l'effet de Sc^{3+} sur les propriétés électroniques a été étudié par Weidong Lue et al en utilisant la théorie fonctionnelle de la pseudo-densité de potentiel ab initio, Higuchi et al ont rapporté expérimentalement la structure d'un monocristal de SrTiO_3 de type p dans lequel l'accepteur d'ions Sc^{3+} est introduit dans le site Ti^{4+} [15]. En outre, Shouyu Dai et al. ont découvert que lorsque SrTiO_3 est dopé par le remplacement de Ti par In, il présente une conductivité de type p [17].

La structure électronique et les caractéristiques optiques du système présentent des caractéristiques semi-conductrices de type p, selon l'étude théorique de Zhang Zhi-Yong sur le SrTiO_3 dopé à l'In [18]. Une étude expérimentale plus approfondie est donc nécessaire.

Contrairement aux cristaux accepteurs non dopés ou dopés, le donneur dopé au SrTiO_3 présente une plus forte tendance à développer de riches microcristaux de Sr à la surface pendant le traitement thermique [19]. Il est donc plus difficile d'obtenir une conductivité de type p dans le cristal donneur.

2.3.3. Dopage magnétique

Dans certains oxydes semi-conducteurs, tels que SrTiO_3 et BaTiO_3 , le ferromagnétisme est activement étudié, en particulier lorsque le Mn ou le Co est dopé par implantation ionique directe [20]. Cependant, dans chacun de ces cas, l'étiologie du ferromagnétisme est inconnue. L'une des principales questions sans réponse est de savoir si les matériaux contiennent réellement des impuretés de métaux de transition ou de terres rares (RE) réparties uniformément, ou s'ils n'en contiennent pas et sont plutôt distribués sous forme d'amas, de précipités ou de phases microscopiquement distinctes qui sont responsables des propriétés magnétiques observées. La majorité des études rapportées dans la littérature ont abouti à des semi-conducteurs dilués magnétiquement, soit en ajoutant des dopants pendant la croissance en masse des cristaux, soit en

utilisant l'une des techniques suivantes : épitaxie par jets fondus (MBE), épitaxie par faisceaux moléculaires (MOCVD), dépôt par pulvérisation ou dépôt par laser pulsé (PLD) de couches monocristallines ou polycristallines [21]. Bien que l'ionisation n'a pas été largement utilisée jusqu'à présent, elle peut présenter des avantages par rapport à la fabrication de nanocouches monocristallines, car elle est moins sujette au développement d'une seconde phase. En outre, tout porte à croire que les défauts spécifiquement introduits par l'implantation ionique pourraient jouer un rôle majeur dans l'obtention d'un effet ferromagnétique.

Dans ce contexte, des efforts sont déployés pour créer de minuscules couches de nanocouches semi-conductrices ferromagnétiques à l'aide de l'implantation ionique. L'origine du magnétisme dans les semi-conducteurs a été étudiée à l'aide d'une combinaison d'approches de caractérisation structurale, magnétique, optique et de transport [22].

Les semi-conducteurs démontrant un ferromagnétisme RT seront des matériaux très prometteurs car ils serviront d'éléments clés pour le développement de futurs dispositifs spintroniques tels que les transistors à spin, les mémoires semi-conductrices non volatiles et les émetteurs de lumière polarisée. Ces dispositifs visent à utiliser à la fois la charge et le spin des électrons en plus de leur charge.

Pour ces raisons, une étude préliminaire sur la possibilité de produire des semi-conducteurs magnétiques avec du Fe ionisé implanté à différentes doses a été menée dans l'oxyde semi-conducteur SrTiO₃. Les chercheurs ont étudié les nano couches créées en combinant les méthodes de caractérisation structurale RBS/C et PIXE/C, la technologie d'émission d'électrons par canalisation d'ions nucléaires et la caractérisation magnétique à l'aide d'un dispositif d'interface quantique supraconducteur (SQUID).

2.3.4. Dopage optique

L'expression "dopage optique", qui est similaire à l'expression "dopage électrique", désigne l'insertion d'impuretés, en particulier d'ions des terres rares (RE) et de métaux de transition (MT), dans un matériau optiquement transparent afin d'en améliorer et/ou d'en modifier les propriétés optiques. Les dopants optiques utilisés pour ajuster l'émission et l'absorption doivent être distingués les uns des autres. Des systèmes attrayants sont formés dans la technologie optoélectronique en combinant les propriétés au niveau atomique des dopants avec la structure de bande du matériau hôte, ce qui constitue la base de composants tels que les lasers à semi-conducteurs, les disques optiques, les capteurs d'images et les fibres optiques. En particulier, une

matrice réussie d'absorption bande à bande ou l'injection de porteurs peut être utilisée pour activer des rayons d'émission étanches avec des longueurs d'onde indépendantes de la température résultant de transitions avec le noyau électronique 4f de l'ion RE. C'est pourquoi les semi-conducteurs dopés par les (RE) sont intéressants pour les applications optiques. De nouvelles possibilités de développement de dispositifs optoélectroniques à base de SrTiO₃ fonctionnant dans la gamme des GHz ont commencé à émerger depuis que l'on a découvert que le SrTiO₃ pouvait être un émetteur de lumière bleue. Différentes voies sont étudiées, notamment celles basées sur le dopage électronique, comme le dopage au Nb ou une conception de circuit capable de produire des lacunes d'oxygène [23], ou celles basées sur la substitution du Nb et du La pour le Sr [24] ou l'irradiation à l'Ar⁺ [25]. Le mécanisme qui sous-tend cette lumière bleue est différent de l'émission de lumière verte bien connue de SrTiO₃ stœchiométrique à basse température [26]. En outre, de nombreuses recherches ont été menées sur les propriétés optiques des ions métalliques en utilisant une chambre contenant en partie des pérovskites. Pour étudier les propriétés optiques de SrTiO₃, des ions Cr³⁺ de configuration d³ ont été utilisés. Suite à la découverte de la séparation photoélectrochimique de l'eau par les titanates [27], les titanates dopés aux métaux ont gagné en intérêt. Une électrode de SrTiO₃ peut apparemment être rendue sensible à la lumière visible en la dopant avec des ions de métaux de transition [28]. Les transitions optiques sous-jacentes, telles que Cr³⁺ + Ti⁴⁺, Cr⁴⁺ + Ti³⁺, qui donnent à la composition sa couleur brune, se révèlent être de type transfert de charge métal-métal.

2.4. Techniques de synthèses de SrTiO₃

Le SrTiO₃ est un matériau que nous pouvons le synthétiser pour plusieurs applications, ces dernières nous orientent vers la méthode de synthèse la plus adaptée par rapport aux paramètres expérimentaux, ci-dessous un tableau qui nous donne quelques publications qui concerne la technique, tailles et formes des particules des SrTiO₃ synthétiser durant ces dix dernières années.

<i>Méthode de préparation</i>	<i>Structure</i>	<i>Taille de particules (nm)</i>	<i>Référence (année)</i>
Synthèse hydrothermale	Nanoparticules	20-50	"Hydrothermal Synthesis of SrTiO ₃ Nanoparticles and Their Photocatalytic Properties" (2013)
Sol-gel combustion	Nanoparticules	45-56	"Structural, optical and magnetic properties of SrTiO ₃ nanopowders synthesized by sol-gel combustion method"

<i>(2013)</i>			
Synthèse Hydrothermal	Nanocubes	20-200	"Controllable hydrothermal synthesis of SrTiO ₃ nanocubes and their enhanced photocatalytic properties" <i>(2014)</i>
Solvothermal	Nanocubes, nanosphères, nanoflakes	24-43	"Solvothermal synthesis of SrTiO ₃ nanocubes, nanospheres and nanoflakes for photocatalytic hydrogen evolution" <i>(2014)</i>
Rapid sol-precipitation	Nanocubes	4-13	"Rapid synthesis of SrTiO ₃ nanocubes by a sol-precipitation method" <i>(2014)</i>
Synthèse Hydrothermal	Microsphères	30-46	"Hydrothermal synthesis of SrTiO ₃ microspheres with enhanced photocatalytic activity" <i>(2015)</i>
Solid-state reaction (basée sur flux)	Nanocubes	300	"Flux-mediated synthesis of SrTiO ₃ nanocubes and their enhanced photocatalytic properties" <i>(2015)</i>
Electrofilage	Nanotubes	Environ 100	"Electrospinning synthesis of SrTiO ₃ nanotubes and their photocatalytic properties" <i>(2015)</i>
Méthode chimique humide assistée par ultrasons	Nanocristaux	7-17	"Ultrasound-assisted synthesis of SrTiO ₃ nanocrystals and their photocatalytic properties" <i>(2015)</i>
Croissance cristalline à l'état solide (SSGC)	Cristaux uniques	N/A	"Solid-State Crystal Growth of Single-Crystalline SrTiO ₃ and Its Enhanced Photocatalytic Properties" <i>(2016)</i>
Méthode à base de flux	Nanocubes (forme irrégulière)	200-3000	"Facile flux-mediated synthesis of SrTiO ₃ nanocubes and their enhanced photocatalytic properties" <i>(2016)</i>
Hydrothermal	Microsphères à coeur-couche	Environ 700	"Hydrothermal synthesis of SrTiO ₃ core-shell microspheres for photocatalytic hydrogen production" <i>(2017)</i>
Hydrothermal assistée par ultrasons	Nanopoudre mésoporeuse	8-18	"Ultrasound-assisted hydrothermal synthesis of mesoporous SrTiO ₃ nanopowders for photocatalytic applications" <i>(2017)</i>
Hydrothermal	Nanocubes	30-56	"A facile hydrothermal synthesis of SrTiO ₃ nanocubes with enhanced photocatalytic performance" <i>(2018)</i>

Synthèse solvothermale	Nanoparticules	10-20	"Facile and Large-Scale Synthesis of SrTiO ₃ Nanoparticles for High-Performance Dye-Sensitized Solar Cells" (2019)
Synthèse solvothermale	Nanorods	100-300	Controllable synthesis of SrTiO ₃ nanorods with enhanced photocatalytic activity by solvothermal method" (2020)
Synthèse sol-gel	Nanoparticules	20-40	"Sol-gel synthesis of SrTiO ₃ nanoparticles for gas sensing applications" (2021)
Synthèse assistée par laser	Nanoparticules	5-15	Green Synthesis of SrTiO ₃ Nanoparticles via Pulsed Laser Ablation in Water and Their Antibacterial Activity" (2022)

Tableau 2.1 : Récapitulatif de quelques travaux de recherches concernant la synthèse du SrTiO₃ [30].

2.5. Applications

2.5.1. Domaine Electronique

- Transistors à effet de champ électroniques à haute mobilité (HEMT) : Le SrTiO₃ est utilisé comme matériau d'électrode de grille dans les HEMT (ex : Figure 2.5). Dans ces dispositifs, une fine couche de SrTiO₃ sert d'isolateur entre la grille et le canal de conductance électronique. Pour obtenir de bonnes performances dans les HEMT, telles qu'une mobilité élevée des porteurs de charge et une faible consommation d'énergie, le STO présente une constante diélectrique élevée et une faible perte diélectrique [31].

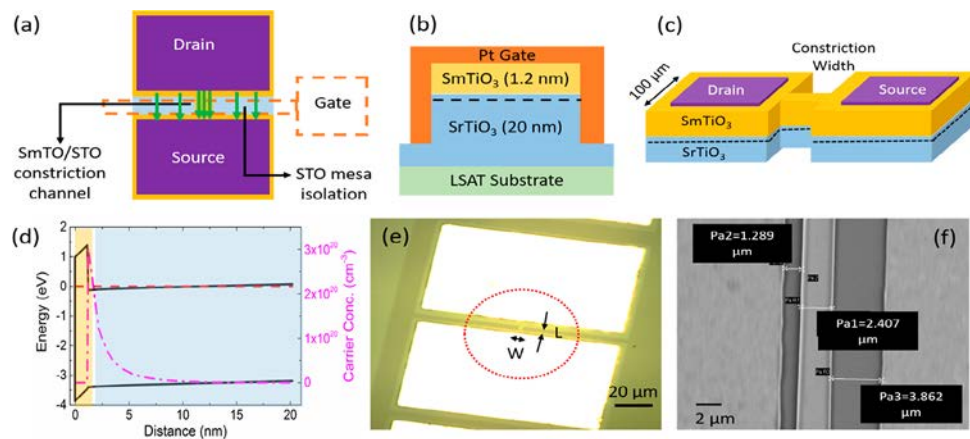


Figure 2.5 : description d'un transistor HEMT en forme de I avec un canal étroit composé de

SrTiO₃ (STO) dopé au samarium (SmTO) [32].

- Transistors à hétérojonction bipolaire (HBT) : Le STO est également utilisé comme matériau de passivation électrique dans les HBT. Il est appliqué à la surface du dispositif pour protéger les joints et réduire les fuites de courant. En plus de fournir une isolation efficace, le SrTiO₃ permet également d'obtenir de bonnes performances électriques du HBT.
- Substrat pour la croissance de fines couches supraconductrices : fréquemment utilisé comme substrat pour la croissance de fines couches supraconductrices à des températures critiques élevées, telles que les cuprates à base de cuivre. Il fournit des surfaces de croissance cristalline de haute qualité et une interface appropriée pour le développement de ces matériaux supraconducteurs. Il permet la création de structures multicouches complexes pour les dispositifs supraconducteurs, y compris les jonctions Josephson et les dispositifs à effet tunnel.

2.5.2. Domaine optique :

- Guides d'ondes : grâce à la large bande d'interférence d'environ 3,2 eV, ce qui permet une transmission efficace de la lumière dans les guides d'ondes. Leurs capacité en SrTiO₃ à atteindre des pertes de propagation aussi faibles que 0,1 dB/cm de ce fait le STO est considéré comme matériau intéressant pour les applications de transport optique [33].
- Modulateurs optiques : En appliquant un champ électrique externe sur le SrTiO₃, l'indice de réfraction peut être modulé jusqu'à des valeurs de $n \sim 0,01$. L'efficacité de la manipulation de l'intensité ou de la phase de la lumière s'en trouve grandement améliorée. Des vitesses de modulation élevées, supérieures à 1 GHz, sont possibles avec des modulateurs optiques à base de SrTiO₃ [34].
- Dispositifs optoélectroniques : il convient aux dispositifs optoélectroniques tels que les photodiodes et les photomultiplicateurs, car il présente une grande sensibilité à la lumière sur une large gamme de longueurs d'onde. Les améliorations produites par les photodiodes à base de SrTiO₃ peuvent aller de 10^{-5} à 10^6 .
- Cellules à parois minces : Le SrTiO₃ est un excellent substrat pour les cellules solaires à parois minces car il offre une adaptabilité exceptionnelle aux couches actives photovoltaïques. Dans les conceptions de pérovskites et de semi-conducteurs organiques, les cellules solaires à base de SrTiO₃ ont démontré des rendements de conversion d'énergie de plus de 10 % [35].
- Détecteurs d'avalanche : Le SrTiO₃ présente une résistance élevée aux chocs électriques,

ce qui permet d'amplifier efficacement les signaux optiques faibles dans les détecteurs d'avalanche. Les détecteurs d'avalanche à base de SrTiO_3 ont démontré une sensibilité au photon unique dans le visible et le proche infrarouge avec des gains typiques de l'ordre de 10^4 [36].

2.5.3. Domaine de catalyse et photocatalyse

- Production d'hydrogène: l'hydrogène peut être produit par hydrolyse, reformage catalytique ou photoélectrolyse en utilisant le SrTiO_3 comme catalyseur. Par exemple, il peut être utilisé pour décomposer l'ammoniac (NH_3) en azote (N_2) et en hydrogène (H_2). Avec des rendements en hydrogène pouvant atteindre plusieurs millilitres par minute et par gramme de catalyseur dans ces réactions, le SrTiO_3 peut présenter une activité catalytique élevée [37].
- Dégradation de l'eau : utilisé comme catalyseur dans la photoélectrolyse pour décomposer l'eau en oxygène (O_2) et en hydrogène (H_2). Lorsqu'il est exposé à la lumière, il a la capacité d'absorber l'énergie et de produire des paires électron-trou, ce qui accélère la réaction de décomposition de l'eau. Les rendements en hydrogène produits par photoélectrolyse de SrTiO_3 avec l'eau ont le potentiel d'atteindre des valeurs importantes, telles que plusieurs millilitres par heure par centimètre carré de surface de catalyseur [38].
- Conversion du dioxyde de carbone (CO_2) : Le SrTiO_3 peut également être utilisé comme catalyseur pour transformer le CO_2 en produits chimiquement utiles tels que le monoxyde de carbone (CO) ou les hydrocarbures. La conversion du CO_2 en carburants ou en produits chimiques à valeur ajoutée est grandement facilitée par cette réaction, également connue sous le nom de réduction du CO_2 . Bien que les taux de conversion du CO_2 avec le SrTiO_3 puissent varier en fonction des circonstances de la réaction, des études ont révélé des taux de conversion significatifs, par exemple plusieurs pourcentages de conversion. Voir figure (2.6) [39].

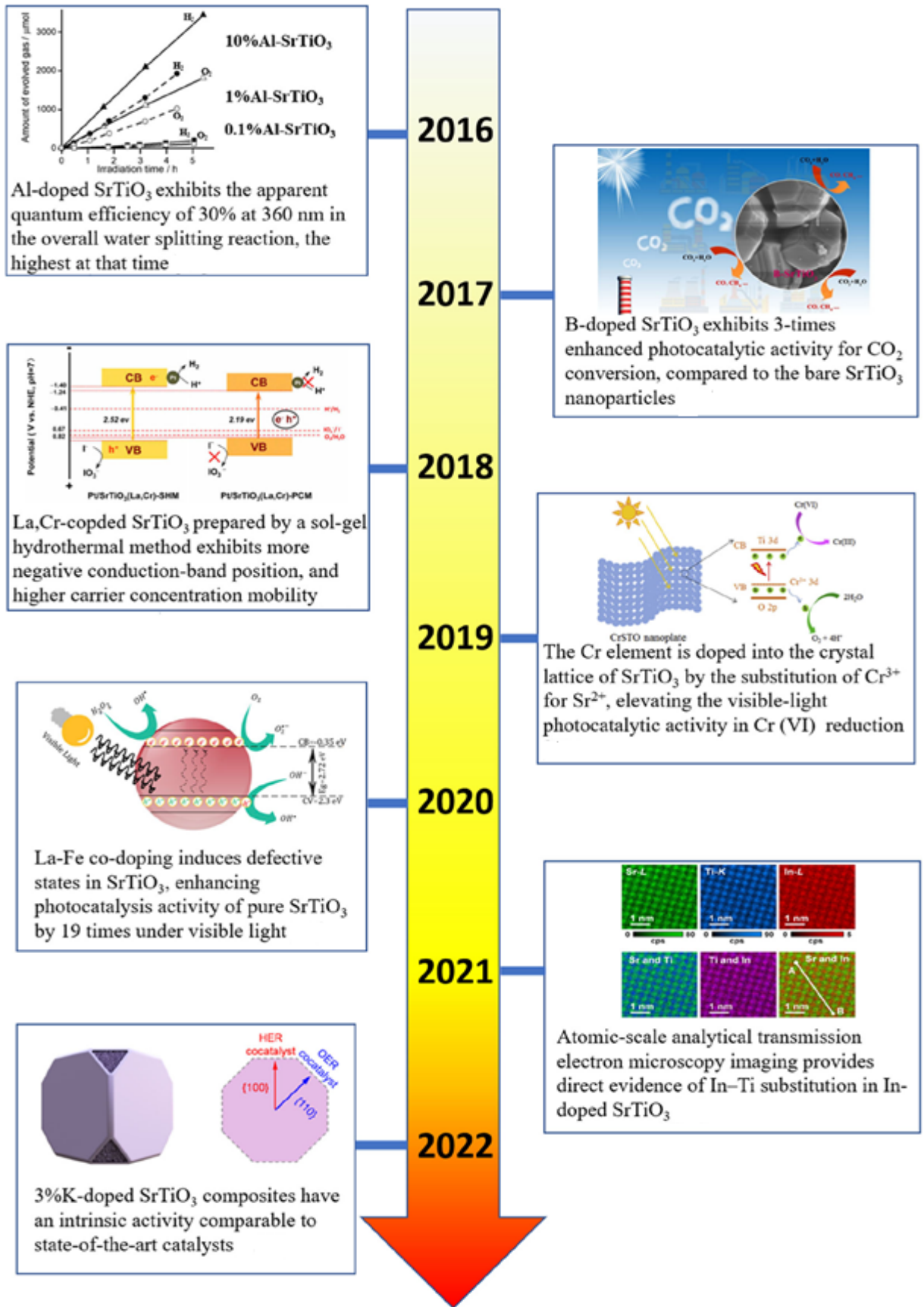


Figure 2.6 : Une chronologie des avancées notables dans le domaine des photocatalyseurs rTiO₃

dopés est présentée, sur la base d'articles considérés comme typiques de ces dernières années [40].

2.5.4. Domaine ferroélectrique

La ferroélectricité du SrTiO_3 est utilisée dans de nombreux domaines à des températures inférieures à 105 K.

- SrTiO_3 est un matériau utilisé dans la production de condensateurs ferroélectriques. Il est capable de stocker des charges électriques réversibles grâce à ses propriétés ferroélectriques. En raison de leur forte polarisation, qui se situe généralement entre 10 et 30 C/cm², et de leur faible perte diélectrique, les condensateurs ferroélectriques à base de SrTiO_3 sont des composants essentiels pour les applications de stockage de l'énergie.
- Les transducteurs piézoélectriques pour transformer l'énergie électrique en énergie mécanique et vice versa. Le SrTiO_3 peut subir une déformation mécanique lorsqu'un champ électrique est appliqué, et inversement, il peut générer une charge électrique lorsqu'une force mécanique est appliquée. Avec une constante de couplage typique d'environ 10-12 m/V, les transducteurs à base de SrTiO_3 sont capables de présenter une sensibilité piézoélectrique élevée [41].
- Les mémoires ferroélectriques non volatiles. Grâce aux propriétés ferroélectriques du SrTiO_3 , les informations peuvent être stockées sous la forme d'une polarisation persistante. La mémoire ferroélectrique à base de SrTiO_3 a le potentiel de présenter à la fois une commutation rapide avec des temps d'accès de l'ordre de la nanoseconde et une rétention de la polarisation à long terme, qui dure souvent plusieurs années [42].
- Aussi utilisé dans toute une série de capteurs. Il peut être utilisé dans des capteurs de pression : pour transformer une contrainte mécanique en un signal électrique. Avec des coefficients de réponse typiques de l'ordre de 10 à 100 pC/N, ce type de capteurs présentent une sensibilité élevée les capteurs à base de SrTiO_3 [43].

2.5.5. Domaine de la microélectronique

Mémoires à effet de champ unique sur les électrons (SEFET) : Pour faciliter le transfert des électrons, SrTiO_3 est utilisé comme matériau pour la barrière à effet tunnel. Ces dispositifs permettent de stocker des informations sous forme de charges électroniques individuelles. Des courants tunnels élevés, typiquement de l'ordre de plusieurs microampères, ont été démontrés en utilisant des systèmes de mémoire SEFET à base de SrTiO_3 . En raison de sa grande sensibilité aux changements de charge, il est désormais

possible d'effectuer des opérations de lecture et d'écriture au niveau des électrons individuels [44].

- Barrières de mémoire de Mott : utilisent les caractéristiques de transport électronique des ions oxyde, et le SrTiO_3 est utilisé comme matériau de barrière tunnel. ont des temps de rétention longs, pouvant aller jusqu'à plusieurs années, et des vitesses de commutation rapides, de l'ordre de la nanoseconde. Ces dispositifs non volatiles constituent une alternative prometteuse pour le stockage de données à long terme [45].
- Diodes à effet tunnel : Des diodes tunnel à haute efficacité sont également fabriquées avec du SrTiO_3 comme composant. Les diodes tunnel à base de STO tirent parti du phénomène quantique du tunnel pour permettre des transferts de port efficaces à travers la barrière tunnel. Les diodes tunnel à base de SrTiO_3 ont démontré des courants tunnels importants, souvent de l'ordre de plusieurs milliampères. Elles sont essentielles pour l'amplification des signaux et les applications de commutation car elles présentent des facteurs d'efficacité élevés qui atteignent souvent 100 % [46].

2.5.6. Domaine des supraconducteurs :

- La structure cristalline du SrTiO_3 est compatible avec de nombreux matériaux supraconducteurs critiques à haute température, notamment les cuprates à base de cuivre. Cela en fait un bon substrat pour la croissance de fines couches supraconductrices. Il est utilisé comme substrat privilégié pour la croissance de fines couches de ces matériaux, ce qui permet de produire des films de haute qualité avec des propriétés supraconductrices améliorées.
- Interface supérieure : Le STO offre une interface supérieure pour la croissance des matériaux supraconducteurs. La structure cristalline bien ordonnée et la surface régulière garantissent un bon ajustement structurel et une conductivité élevée, ce qui favorise la croissance épitaxiale de fines couches supraconductrices [47].
- Les matériaux à haute température critique (T_c) utilisés avec SrTiO_3 comme substrat comprennent les cuprates de cuivre, tels que $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO), ainsi que d'autres matériaux supraconducteurs. Ces matériaux sont capables de produire des températures extrêmes qui descendent fréquemment en dessous de 90 K (-183 °C). L'utilisation du STO comme substrat permet d'augmenter la température critique des couches supraconductrices minces, ce qui permet d'obtenir des performances supraconductrices à plus haute température [48].

- Expansion contrôlée : Le contrôle précis de l'épaisseur du film est rendu possible par la croissance de fines couches de matériaux supraconducteurs sur SrTiO_3 . En permettant la création de structures stratifiées et la modification des propriétés électriques et magnétiques des films, elle est cruciale pour la conceptualisation et l'optimisation des dispositifs supraconducteurs [49].
- Il est important de noter que divers facteurs, notamment la qualité de la croissance, la composition chimique, l'épaisseur du film et les circonstances expérimentales, affectent les propriétés supraconductrices des couches minces. Les chiffres spécifiques dépendent du matériau utilisé pour l'électronique supraconductrice et des procédures de croissance utilisées.

3. Etude du système spinelle NiFe_2O_4

La ferrite de nickel (NiFe_2O_4), comme toutes les ferrites magnétiques douces, fait l'objet d'intenses recherches ces dernières années.

La ferrite de nickel obtenue par des méthodes d'équilibre a une structure spinelle inverse avec les cations Fe^{3+} également répartis entre les deux types de sites, les cations Ni^{2+} étant situés dans des sites octaédriques et l'ordre magnétique dans la structure spinelle de NiFe_2O_4 est ferromagnétique.

Les cations de fer des sites tétraédriques ont des moments magnétiques couplés antiparallèlement aux moments magnétiques du nickel et du fer des sites octaédriques [50]. Il a été mis en évidence qu'à l'état nanocristallin/nanostructuré, la ferrite de nickel a des propriétés magnétiques différentes de l'état polycristallin [51-53].

Afin de produire de la ferrite de nickel à l'état nanocristallin/nanostructuré, plusieurs méthodes telles que le sol-gel [54, 55], le solvothermique [56], la co-précipitation [57], le bottom up [58], la microémulsion [59] ou l'hydrothermique [60, 61] sont utilisés. A côté de ces méthodes, la voie de synthèse mécano-chimique est une méthode utile pour produire la ferrite de nickel à l'état nanocristallin.

Pour produire la ferrite de nickel nanocristalline par synthèse mécano-chimique, deux voies sont utilisées : (i) dans la première, la ferrite est formée à l'état nanocristallin par réaction à l'état solide entre les précurseurs lors du broyage [53, 62-64] ; (ii) dans le second, la ferrite de nickel polycristalline obtenue par d'autres méthodes est broyée afin de réduire la taille des grains et d'affiner la structure [53, 65, 66].

Plusieurs études ont été rapportées concernant la production de ferrite de nickel nanocristallin par voie mécano-chimique, mais les résultats sont très différents selon les conditions expérimentales. Par exemple, la phase ferrite de nickel a été obtenue après 8 heures [64] ou bien après 35 heures de broyage [65]. Pour l'échantillon broyé 8 h un traitement thermique, a été appliqué afin d'augmenter la formation de nanoferrite [64].

Une autre étude a rapporté l'obtention de ferrite de nickel à l'état nanocristallin par broyage mécanique (avec une taille de cristallite de 9 nm) à partir d'un mélange d'oxydes [61].

Dans le même article, il a été observé que l'aimantation est réduite par le broyage. Une distribution hors d'équilibre des cations et un effet de spin canted ont été rapportés par les mêmes auteurs [61]. L'inversion des cations entre les sites tétraédriques et octaédriques dans la structure spinelle aux côtés de l'effet de spin incliné et du comportement superparamagnétique a également été rapportée par d'autres auteurs [67].

L'aimantation de la ferrite de nickel obtenue à l'état nanocristallin par broyage mécanique est inférieure à l'aimantation de la ferrite de nickel obtenue par voie céramique [67].

Enfin, il convient de noter que le broyage mécanique/réactif peut être utilisé pour obtenir des nanostructures qui ont une distribution non équilibrée des cations au sein de la structure cristalline.

3.1. Propriétés de NiFe_2O_4

3.1.1. La structure cristalline du spinelle

NiFe_2O_4 cristallise dans la structure spinelle qui est cubique avec le groupe d'espace $\text{Fd}3\text{m}$. Les spinelles peuvent être désignés par la formule générale AB_2O_4 . Ainsi, A marque un divalent et B un cation de métal de transition trivalent.

La structure spinelle est formée par un sous-réseau cfc d'anions oxygène, dont les sites interstitiels tétraédriques (octaédriques) sont remplis au huitième (la moitié) par les cations de métaux de transition. La cellule unitaire spinelle comprend 56 atomes : 32 oxygènes (O^{2-}), 16 cations métalliques trivalents (B^{3+}) et 8 cations métalliques divalents (A^{2+}).

La structure spinelle peut être divisée en structure spinelle normale et inversée. Dans la normale, tous les cations divalents A^{2+} (trivalents B^{3+}) occupent uniquement les sites de réseau tétraédriques Td (octaédriques Oh), tandis que dans la structure inverse, les cations trivalents B^{3+} sont répartis

également entre les sites Td et Oh et les cations divalents A^{2+} n'occupent que les sites Oh.

Un mélange des deux structures est également possible, ce qui est quantifié par le paramètre d'inversion λ . Ici, λ est la fraction de cations A^{2+} occupant les sites Oh, avec $\lambda = 0$ indiquant un réseau spinelle normal ($A^{2+}[B^{3+} B^{3+}]O_4$) et $\lambda = 1$ un réseau de spinelles entièrement inverse ($B^{3+}[A^{2+} B^{3+}]O_4$).

Les cristaux massifs de $NiFe_2O_4$ présentent un réseau spinelle inverse idéal avec un paramètre de réseau cubique de $a = 0,358 \text{ nm}$ [68]. La cellule unitaire de la structure spinelle inverse de $NiFe_2O_4$ est illustrée à titre d'exemple à la figure (2.3).

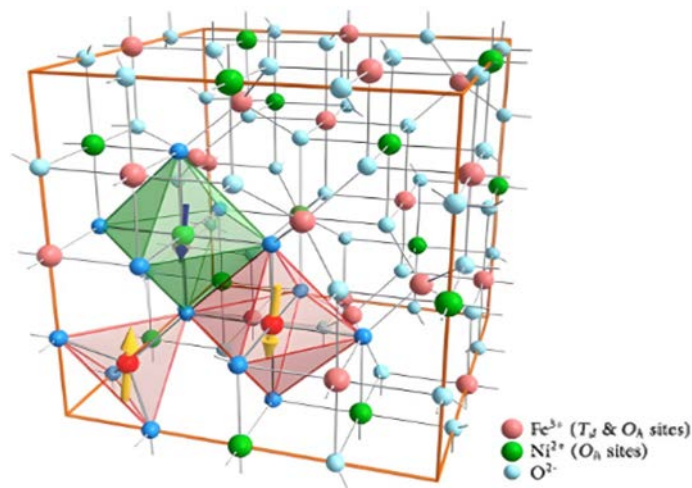


Figure 2.7 : Représentation schématique du réseau spinelle inverse de $NiFe_2O_4$: les cations Fe^{3+} (rouge) sont répartis de manière égale sur les sites de réseau tétra- (Td) et octaédriques (Oh), tandis que les cations Ni^{2+} (vert) occupent les sites Oh. Un couplage antiferromagnétique entre les sites Td et Oh compense les moments magnétiques des cations Fe^{3+} , pourquoi seuls les cations Ni^{2+} représentent l'aimantation macroscopique nette de $2 \mu_B/f.u$ [70].

3.1.2. Magnétisme de $NiFe_2O_4$

L'oxyde $NiFe_2O_4$, ainsi que $CoFe_2O_4$, $MnFe_2O_4$ et Fe_3O_4 appartiennent à la classe des spinelles ferrimagnétiques avec une température de Curie T_C très supérieure à la température ambiante.

Le $NiFe_2O_4$ massif montre un ordre ferrimagnétique jusqu'à $T_C = 865 \text{ K}$ [69] qui provient d'un

couple d'interaction d'échange entre les cations dans la structure spinelle. Ainsi, le couplage le plus fort provient des interactions de superéchange entre les cations Fe^{3+} sur les sites de réseau octaédriques (sites B) et tétraédriques (sites A) (Figure 2.4 (a)).

L'échange est médié par un chevauchement des orbitales Fe 3d avec les orbitales intermédiaires de l'oxygène 2p dans un angle de $\approx 125^\circ$, ce qui, selon les règles de Goodenough-Kanamori-Anderson, se traduit par un fort couplage antiferromagnétique entre les cations sur les sous-réseaux tétraédriques et octaédriques.

Cette interaction de superéchange intersous-réseau s'est avérée avoir une force de $J_{AB} = -25,0 \text{ kB}$ [50]. De plus, l'ordre ferromagnétique des cations sur les sites B octaédriques est stabilisé via une interaction de superéchange intra-sous-réseau à 90° entre eux avec une force de $J_{BB} = 4,2 \text{ kB}$ (Fig. 4 (b)) [70].

L'interaction de super-échange intra-sous-réseau entre les cations sur le site A tétraédrique est antiferromagnétique avec une force de $J_{AA} = -4,0 \text{ kB}$ [70]. Cependant, il ne se traduit pas par un ordre antiferromagnétique des cations du site A car il est superposé par les interactions d'échange plus fortes déjà mentionnées.

Enfin, les cations Fe et Ni sur les sites B octaédriques sont couplés ferromagnétiquement par une interaction à double échange (figure 2.4 (c)). Ainsi, un électron du Ni divalent est transféré vers un niveau Fe 3d vide et inversement.

Cependant, cette interaction est très faible et donc masquée par les interactions de superéchange. Ensemble, ces interactions d'échange aboutissent à la formation de deux sous-réseaux ferromagnétiques ordonnés qui sont alignés de manière antiferromagnétique l'un par rapport à l'autre (figure 2.4 (d)).

Le sous-réseau octaédrique (B) est peuplé de cations Fe^{3+} avec 5 électrons non appariés dans la couche 3d et de cations Ni^{2+} avec 2 électrons non appariés, ce qui donne un champ magnétique net de $7 \mu\text{B/f.u.}$

Le sous-réseau tétraédrique (A) qui n'est peuplé que de Fe^{3+} compte de cations avec $5 \mu\text{B/f.u.}$. Ainsi, les deux sous-réseaux ne se compensent pas complètement, ce qui donne un moment magnétique net de $2 \mu\text{B/f.u.}$ pour la structure spinelle massive NiFe_2O_4 .

Le champ cristallin de l'anion oxygène entourant les cations 3d divise les niveaux 3d en deux

variétés qui sont chacune à symétrie sphérique, c'est-à-dire dont le moment cinétique total disparaît s'ils sont entièrement occupés dans un ou les deux canaux de spin.

Une symétrie de site de réseau octaédrique entraîne une division entre le t_{2g} dégénéré triple situé plus bas et le double situé plus haut, par exemple le collecteur.

Dans une symétrie tétraédrique, les deux variétés sont inversées, où la variété double maintenant inférieure est notée e et la plus élevée t_2 . Le schéma de termes résultant est régi par la figure 2.8 (d) et démontre que chaque collecteur est soit à moitié soit entièrement occupé dans NiFe_2O_4 .

Ainsi, le moment cinétique total est éteint sur chaque site du réseau, ce qui explique la faible anisotropie magnéto-cristalline observée. L'occupation paire des nombres quantiques angulaires possibles dans les états 3d provoque l'annulation de tout effet dû au couplage spin-orbite. Par conséquent, les spins ne sont pas verrouillés sur l'alignement des états orbitaux qui sont couplés à la symétrie du réseau, supprimant ainsi une dépendance à la direction de l'alignement des spins.

En revanche, dans CoFe_2O_4 (configuration $3d^7$) un état est inoccupé dans les niveaux t_{2g} , dont le spin est donc fortement couplé au réseau par les interactions spin-orbite. Cela provoque à son tour la forte anisotropie magnéto-cristalline observée dans CoFe_2O_4 .

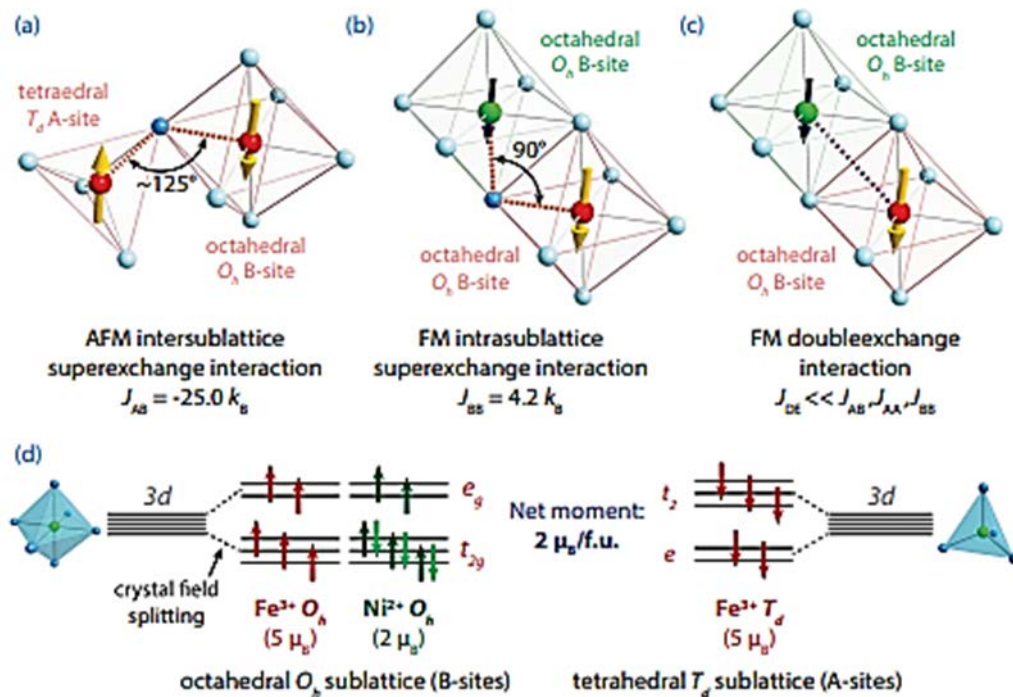


Figure 2.8 : (a-c) Interactions d'échange dans NiFe_2O_4 : (a) Interaction de superéchange AFM

entre les cations sur les sites de réseau tétraédrique Td et octaédrique Oh, (b) Interaction de superéchange FM entre les cations sur les sites octaédriques du réseau Oh, (c) Interaction double échange FM entre les cations sur les sites octaédriques du réseau Oh. (d) Occupation des sous-réseaux magnétiques dans la structure spinelle inverse de NiFe_2O_4 . De plus, la division des niveaux 3D due au champ cristallin est représentée [70].

3.1.3. Structure électronique

La structure électronique de NiFe_2O_4 a été étudiée théoriquement par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant l'approximation de la densité de spin locale corrigée de l'auto-interaction (SIC-LSD) [71, 72].

Les calculs ont été effectués pour la configuration spinelle normale et inverse individuellement, les auteurs ayant trouvé que le moment magnétique de spin résultant ainsi que la division d'échange dans NiFe_2O_4 augmentaient de manière significative, en passant de la structure inverse de type vrac à la structure spinelle normale.

Cependant, des considérations énergétiques ont révélé que cette transition était très défavorable et ont trouvé la structure de spinelle inverse comme configuration de l'état fondamental de NiFe_2O_4 . La densité totale d'états (DOS) résultante pour le cas du spinelle inverse est représentée sur la figure 2.5.

Une bande interdite théorique de 0,98 eV a été déterminée, tandis que la séparation d'échange de la bande de conduction est de $2\Delta E_{\text{Ex}} = 1,21$ eV.

La bande de valence est principalement formée d'états O 2p, tandis que le minimum de la bande de conduction des états majoritaires (minoritaires) est formé par les niveaux 3d inoccupés de cations Fe sur des sites de réseau tétraédriques (octaédriques).

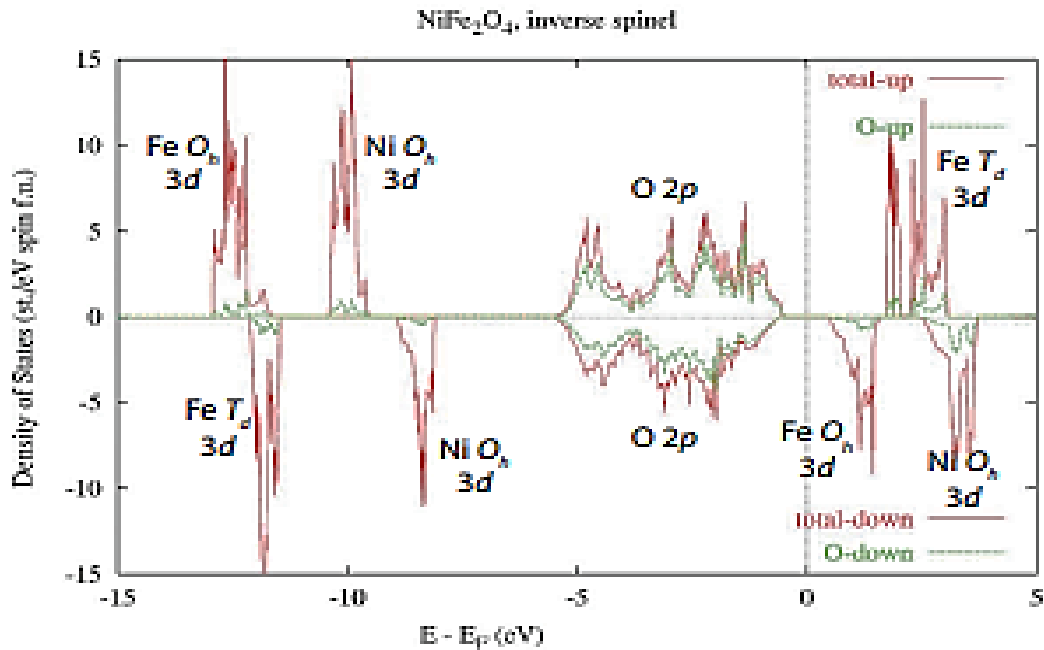


Figure 2.9 : Densité totale d'états dépendante du spin calculée (DOS) de NiFe_2O_4 dans la structure spinelle inverse. Le DOS majoritaire est affiché dans la moitié supérieure, tandis que le DOS minoritaire est du côté négatif de l'axe y. Les espèces atomiques, qui contribuent principalement aux différentes bandes sont notées (Image tirée de [71]).

4. Applications des ferrites de Nickel

4.1. Magnétiques

- Le NiFe_2O_4 est utilisé dans les supports d'enregistrement magnétique, tels que les disques durs et les bandes magnétiques, qui sont utilisés dans les dispositifs de stockage de données magnétiques. L'efficacité de l'encodage et de la récupération des données de ces dispositifs de stockage est rendue possible par leur saturation magnétique élevée et leur faible coercitivité [72].
- Les capteurs magnétorésistifs et les capteurs à effet Hall sont fabriqués avec du NiFe_2O_4 dans la construction de capteurs magnétiques. Ces capteurs, qui trouvent des applications dans les secteurs de l'automobile, le contrôle industriel et des celui des appareils médicaux, utilisent les caractéristiques magnétiques du NFO pour détecter et quantifier les champs magnétiques [73].
- Les nanoparticules de NFO peuvent être fonctionnalisées et utilisées comme vecteurs pour l'administration ciblée de médicaments. Les nanoparticules magnétiques à cet effet. Lorsqu'elles sont exposées à un champ magnétique externe, leurs caractéristiques magnétiques permettent la

libération régulée et précise de médicaments. Cette méthode permet d'améliorer l'efficacité et la précision de l'administration des médicaments, en particulier dans le traitement du cancer [74].

4.2. La catalyse:

Les nanoparticules de NiFe_2O_4 ont été utilisées dans une variété de processus chimiques et ont démontré de bonnes capacités catalytiques. Voici quelques exemples d'applications catalytiques:

- Réactions d'oxydation et de réduction : Dans un certain nombre de réactions d'oxydation et de réduction, les nanoparticules de NFO ont été utilisées comme catalyseurs. Elles sont efficaces dans des processus tels que l'hydrogénation, l'oxydation de molécules organiques et l'élimination des contaminants des eaux usées en raison de leur forte activité catalytique et de leur sélectivité [75].
- Les nanoparticules de NiFe_2O_4 ont également une activité photocatalytique, qui leur permet de démarrer ou d'accélérer des réactions chimiques lorsqu'elles sont exposées à la lumière. Des applications telles que la division de l'eau, l'élimination des contaminants organiques et la synthèse d'hydrogène à partir de l'eau ont toutes été étudiées [76].
- Les nanoparticules de NiFe_2O_4 sont efficaces dans les applications de traitement de l'eau en raison de leurs caractéristiques catalytiques. Leur utilisation dans la dégradation des colorants organiques, l'élimination des métaux lourds et la dégradation des contaminants présents dans les eaux usées offre des solutions potentielles pour l'assainissement de l'environnement [77].
- Conversion d'énergie : L'électrocatalyse et les processus photoélectrochimiques ont tous deux été étudiés en tant qu'applications potentielles des nanoparticules de NiFe_2O_4 dans la conversion énergétique. Elles peuvent être utilisées comme catalyseurs dans les systèmes de conversion de l'énergie solaire, les électrolyseurs et les piles à combustible pour permettre un stockage et une conversion efficaces de l'énergie [78].

4.3. Les interférences électromagnétiques (EMI)

Les caractéristiques magnétiques du NiFe_2O_4 en font sans aucun doute un matériau approprié pour le blindage contre les interférences électromagnétiques (EMI). Voici quelques applications du blindage EMI :

- Appareils électroniques : Dans les appareils électroniques, y compris les smartphones, les tablettes, les ordinateurs portables et autres appareils électroniques portables, le NiFe_2O_4 est utilisé comme bouclier EMI. Les rayonnements électromagnétiques peuvent être efficacement absorbés et dispersés en insérant des matériaux à base de NiFe_2O_4 dans la structure ou

l'emballage de l'appareil, ce qui évite les interférences avec les composants électroniques délicats [79].

- Les applications des matériaux à base de NiFe_2O_4 dans les systèmes de communication résident dans leur capacité à réduire les interférences électromagnétiques. En réduisant les effets du bruit électromagnétique extérieur, ils sont utilisés dans les composants de blindage, notamment les câbles, les connexions et les boîtiers, afin de garantir une transmission fiable et efficace des signaux [80].
- Applications dans l'aérospatiale : NiFe_2O_4 est utilisé dans le secteur aérospatial pour protéger les interférences électromagnétiques dans les avions, les satellites et autres véhicules aérospatiaux. Un blindage EMI efficace est essentiel pour maintenir le bon fonctionnement des systèmes vitaux à bord et pour éviter les interférences avec les signaux extérieurs, car les systèmes électroniques et de communication sans fil sont de plus en plus utilisés dans les applications aérospatiales [81].
- Dispositifs médicaux : Les matériaux à base de NiFe_2O_4 ont également été utilisés comme blindage électromagnétique pour les équipements médicaux. Un blindage EMI efficace est crucial dans les environnements de soins de santé où il y a beaucoup d'appareils électroniques pour éviter les interférences avec les équipements médicaux délicats et pour garantir des mesures et des diagnostics précis [82].

4.4. Microndes

Il est indéniable que le NiFe_2O_4 est utilisé pour créer des dispositifs à haute fréquence, notamment dans les applications micro-ondes et radar. En voici quelques illustrations :

- Afin de réduire la réflexion et la diffusion du rayonnement micro-ondes, le NiFe_2O_4 est inclus dans les matériaux utilisés pour fabriquer des absorbeurs de micro-ondes. Il absorbe efficacement les micro-ondes sur une large gamme de fréquences grâce à ses caractéristiques magnétiques particulières. Il peut donc être utilisé pour atténuer les ondes électromagnétiques, réduire la section transversale des radars et améliorer la compatibilité électromagnétique [83].
- Antennes : Les matériaux à base de NiFe_2O_4 sont utilisés pour créer des antennes pour les systèmes de communication à haute fréquence. En augmentant l'efficacité du rayonnement, en diminuant la perte de signal et en offrant une meilleure adaptation d'impédance, ils peuvent être inclus dans les structures d'antennes afin d'améliorer les performances de ces dernières. Dans les systèmes de communication sans fil qui utilisent des fréquences micro-ondes, cela est très important [84].

- Le NiFe_2O_4 est utilisé dans la technologie radar en raison de sa stabilité et de ses caractéristiques magnétiques à haute fréquence. Il est utilisé dans les absorbeurs et les guides d'ondes radar pour réduire la réflexion et la diffusion des signaux radar, ce qui permet une détection, une imagerie et un suivi précis [85].
- Les nanoparticules de NiFe_2O_4 ont également fait l'objet de recherches pour leur utilisation possible dans les technologies de transmission d'énergie sans fil. Elles peuvent être utilisées dans les systèmes de transfert d'énergie sans fil basés sur la résonance magnétique pour améliorer l'efficacité de la transmission d'énergie et réduire l'impact des interférences électromagnétiques [86].

4.5. Le Biomedical

- Les nanoparticules de NiFe_2O_4 peuvent être utilisées dans l'hyperthermie magnétique, une stratégie thérapeutique pour le traitement du cancer. Les caractéristiques magnétiques des nanoparticules de NiFe_2O_4 produisent de la chaleur lorsqu'elles sont soumises à un champ magnétique alternatif, ce qui permet de tuer préférentiellement les cellules cancéreuses tout en causant le moins de dommages possible aux organes sains. Cette méthode a démontré son potentiel en tant que traitement ciblé et localisé du cancer [87].
- Agents de contraste pour l'imagerie par résonance magnétique (IRM) : dans l'imagerie par résonance magnétique, les nanoparticules de NiFe_2O_4 ont été étudiées en tant qu'agents de contraste. Elles peuvent modifier les taux de relaxation des molécules d'eau adjacentes en raison de leurs caractéristiques magnétiques, ce qui améliore le contraste dans l'imagerie IRM. Les tissus et les organes sont ainsi plus faciles à voir, ce qui facilite le diagnostic de nombreux troubles [88].
- L'administration ciblée de médicaments est possible grâce à l'utilisation de nanoparticules de NiFe_2O_4 fonctionnalisées comme vecteurs. Elles peuvent être dirigées vers des cellules ou des tissus particuliers en attachant des ligands ou des anticorps spécifiques à leur surface, ce qui permet une administration précise et localisée des médicaments. En créant un champ magnétique, les caractéristiques magnétiques des nanoparticules NiFe_2O_4 permettent également un contrôle externe de la libération des médicaments. Cette stratégie permet de réduire les effets négatifs tout en améliorant l'efficacité des médicaments [89].
- Les nanoparticules de NiFe_2O_4 peuvent être utilisées dans des procédures de bioséparation qui comprennent l'encerclement et l'isolement de biomolécules particulières, telles que les protéines, les enzymes et l'ADN. La séparation et la purification des biomolécules à partir d'échantillons biologiques complexes sont facilitées par leurs caractéristiques magnétiques. Des capteurs à base

de NiFe_2O_4 ont également été créés pour la détection de biomolécules, fournissant une analyse sensible et ciblée dans une variété d'applications diagnostiques [90].

5. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons pu expliciter les matériaux que nous élaborés au cours de cette thèse et cela par leurs présentations : famille cristallographique, les différentes propriétés, les types de dopages existants, par leurs applications dans les différents domaines de recherche et industrie., la pérovskite ferroélectrique SrTiO_3 qui de par ses caractéristiques diélectriques, sa large bande gap fais de lui un bon candidat pour les applications : optique, photo catalytique.

Le spinelle inversé ferrimagnétique NiFe_2O_4 son magnétisme fait d'elle un matériau très prometteur pour différents domaines tels que : l'électronique, l'optique, le médical. L'association des deux matériaux en résulte plusieurs propriétés améliorés et intéressantes tel que la Magnéto Electricité (ME).

Références

- [1] S. Liu, Z. Xiu, J. a. Liu, F. Xu, W. Yu, J. Yu, et al., "Combustion synthesis and characterization of perovskite SrTiO_3 nanopowders," Journal of Alloys and Compounds, vol. 457, pp. L12-L14,. (2008).
- [2] Warr, L. N. IMA–CNMNC approved mineral symbols. Mineralogical Magazine, 85(3), 291-320. (2021).
- [3] Pete J. Dunn, George Y. Chao, Michael Fleischer, James A. Ferraiolo, Richard H. Langley, Adolf Pabst et Janet A. Zilczer, « New Mineral Names », American Mineralogist, vol. 70, 1985, p. 214-221, p. 218. (1985),
- [4] M. A. Saifi and L. E. Cross, "Dielectric Properties of Strontium Titanate at Low Temperature",Phys. Rev. B, 2, 677, (1970).

- [5] Buckley, A., Rivera, J. P. & Salje, E. K. H. Twin structures in tetragonal SrTiO₃: The ferroelastic phase transition and the formation of needle domains. *Journal of Applied Physics* 86, 1653-1656 (1999).
- [6] Cui, Zhangzhang, et al. "Interface engineering of phase separation in SrRuO₃/SrTiO₃ hybrid superlattices." *Physical Review B* 106.2: 024424. (2022)
- [7] K. V. Benthem and C. Elsasser, "Bulk electronic structure of SrTiO₃ Experiment and theory", *J.Appl. Phys.* , 90, 6156, (2001).
- [8] Kanhere, Pushkar, and Zhong Chen. "A review on visible light active perovskite-based photocatalysts." *Molecules* 19.12: 19995-20022. (2014)
- [9] C. Zhang et al, "Substitutional position and insulator-to-metal transition in Nb-doped SrTiO₃", *Mater. Chem. Phys*, 107, 215, (2008).
- [10]. P. LEMMENS AND P. MILLET, Spin - Orbit - Topology, a Triptych, *Lect. Notes Phys.* 645, 433–477(2004)
- [11] Cardona M. Optical Properties and Band Structure of SrTiO₃ and BaTiO₃. *Physical Review*. American Physical Society (APS); Oct 18;140(2A):A651–A655. (1965)
- [12] Tokura Y. Correlated-Electron Physics in Transition-Metal Oxides. *Physics Today*. AIP Publishing; Jul;56(7):50–5. (2003)
- [13] Capizzi M, Frova A. Optical Gap of Strontium Titanate (Deviation from Urbach Tail Behavior). *Physical Review Letters* . American Physical Society (APS); Nov 2;25(18):1298–302.(1970)
- [15] Blazey KW. Optical Absorption Edge of SrTiO₃ Around the 105-K Phase Transition. *Physical Review Letters*. American Physical Society (APS); Jul 19;27(3):146–8. (1971)
- [16] Schneider E, Cressman PJ, Holman RL. Temperature dependence of the refractive index of strontium titanate and prism coupling to lithium niobate optical waveguides. *Journal of Applied*

Physics. AIP Publishing; Jun;53(6):4054–6(1982).

[17] Toyoda T, Yabe M. The temperature dependence of the refractive indices of SrTiO_3 and TiO_2 . Journal of Physics D: Applied Physics. IOP Publishing; Dec 14;16(12): L251–L255. (1983).

[18] Barker AS, Tinkham M. Far-Infrared Ferroelectric Vibration Mode in SrTiO_3 . Physical Review. American Physical Society (APS); Mar 1;125(5):1527–30.(1962).

[19] Servoin JL, Luspín Y, Gervais F. Infrared dispersion in SrTiO_3 at high temperature. Physical Review B. American Physical Society (APS); Dec 1;22(11):5501–6. (1980).

[20] Baer WS. Free-Carrier Absorption in Reduced SrTiO_3 . Physical Review. American Physical Society (APS); Apr 15;144(2):734–8. (1966).

[21] Schooley, J. F., W. R. Hosler, and Marvin L. Cohen. “Superconductivity in Semiconducting SrTiO_3 .” Physical Review Letters 12, no. 17 474–475. (1964).

[22] De Haart LGJ, De Vries AJ, Blasse G. On the photoluminescence of semiconducting titanates applied in photoelectrochemical cells. Journal of Solid-State Chemistry. Elsevier BV; (3):291–300. (1985).

[23] Tejuca LG, Fierro JLG, editors. Properties and Applications of Perovskite-Type Oxides. CRC Press; (1992).

[24] Monteiro T, Soares MJ, Boemare C, Alves E, Correia JG. Optical activity and damage recovery of erbium implanted strontium titanate. Radiation Effects and Defects in Solids. Informa UK Limited; Jan;157(6-12):1071–6. (2002)

[25] Grabner L. Photoluminescence in SrTiO_3 . Physical Review. American Physical Society (APS); ;177(3):1315–23. (1969).

[26] Leonelli R, Brebner JL. Time-resolved spectroscopy of the visible emission band in strontium titanate. Physical Review B. American Physical Society (APS); ;33(12):8649–56. (1986).

- [27] Wolfram T, Ellialtioglu S. Optical properties of the d-band perovskites. *Electronic and Optical Properties of D-Band Perovskites*. Cambridge University Press; 138–81.
- [28] Thiel S, Schneider CW, Kourkoutis LF, Muller DA, Reyren N, Caviglia AD, et al. Electron Scattering at Dislocations in $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ Interfaces. *Physical Review Letters*. American Physical Society (APS); 102(4). (2009).
- [29] Kolodiazhnyi T, Petric A. The Applicability of Sr-deficient n-type SrTiO_3 for SOFC Anodes. *Journal of Electroceramics*. Springer Science and Business Media LLC; (1):5–11. (2005).
- [30] Phoon, B. L., Lai, C. W., Juan, J. C., Show, P. L., & Chen, W. H. A review of synthesis and morphology of SrTiO_3 for energy and other applications. *International Journal of Energy Research*, 43(10), 5151-5174. (2019).
- [31] Chandrasekar, Hareesh, et al. "High current density $\text{SmTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ field-effect transistors." *ACS Applied Electronic Materials* 2.2 510-516. (2020)
- [32] Chandrasekar, Hareesh, et al. "High current density $\text{SmTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ field-effect transistors." *ACS Applied Electronic Materials* 2.2 510-516. (2020)
- [33] Kim, Y. et al. Low-loss waveguides in epitaxial SrTiO_3 on silicon. *Applied Physics Letters*, 117(25), 251105. (2020).
- [34] Ryu, J. et al. Ultrafast optical modulation with a photocarrier gate in a SrTiO_3 heterostructure. *Nature Communications*, 10(1), 1-7.(2019).
- [35] Chen, B. et al. Efficient and stable perovskite solar cells enabled by a SrTiO_3 electron-selective layer. *Advanced Energy Materials*, 11(3), 2002637. (2021).
- [36] Fu, W. et al. Avalanche Photodiodes Based on SrTiO_3 for Low-Energy Photon Detection. *Physical Review Applied*, 14(4), 044014.] (2020).
- [37] A. Kudo et Y. Miseki, "Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting," *Chemical Society Reviews*, vol. 38, no. 1, pp. 253-278, (2009).

- [38] S. H. Joo et al., "Heterogeneous catalysis for the conversion of biomass-derived feedstocks: challenges and perspectives," *Chemical Society Reviews*, vol. 40, no. 2, pp. 931-961,(2011).
- [39] P. Hu et al., "Promoting Visible-Light Photocatalysis: The Z-Scheme Strategy on Heterogeneous Catalysts," *Advanced Materials*, vol. 29, no. 18, 1601694, (2017).
- [40] Xu, Yisheng, et al. "Review of doping SrTiO₃ for photocatalytic applications." *Bulletin of Materials Science* 46.1 6. (2022)
- [41] J. G. Zhang et al., "Ferroelectric Field-Effect Transistors Based on SrTiO₃ Single Crystals", *Adv. Mater.* 33, 2005040 (2021)
- [42] C. J. Lin et al., "Ferroelectric Memories", *Nanoscale* 12, 1185-1213 J. Scott, "Ferroelectrics go nano", *Science*. (2020).
- [43] M. Dawber et al., "Physics of ultrathin films and heterostructures of rare-earth nickelates", *J. Phys.: Condens. Matter* 32, 363001 (2020)
- [44] N. Reyren et al., "Superconducting Interfaces Between Insulating Oxides," *Science*, vol. 317, no. 5842, pp. 1196-1199, (2007).
- [45] K. Bednorz et J. G. Bednorz, "Josephson junctions with SrTiO₃ barrier," *Applied Physics Letters*, vol. 51, no. 15, pp. 1193-1195, 1987
- [46] K. C. Klappenberger et al., "High-performance heterostructure of a superconductor and a topological insulator," *Nature Communications*, vol. 7, 10814, (2016).
- [47] J. Mannhart et al., "Oxide Interfaces—An Opportunity for Electronics," *Science*, vol. 327, no. 5973, pp. 1607-1611, (2010).
- [48] A. Ohtomo et H. Y. Hwang, "A high-mobility electron gas at the LaAlO₃/SrTiO₃ heterointerface," *Nature*, vol. 427, no. 6973, pp. 423-426,(2004).
- [49] Y. Cao et al., "Quality heterostructures from two-dimensional crystals unstable in air by their

assembly in inert atmosphere," Nano Letters, vol. 16, no. 12, pp. 7625-7632, (2016).

[50] B. D. Cullity, C. D. Graham Introduction to Magnetic Materials, 2nd Ed. New Jersey, IEEE Press & Wiley, . (2009).

[51] A. Goldman, Modern Ferrite Technology, 2nd Ed. Pittsburgh, Springer, (2006).

[52] Kodama RH, Berkowitz AE, McNiff, Jr. EJ, Foner S. Surface Spin Disorder in NiFe₂O₄ Nanoparticles. Physical Review Letters. American Physical Society (APS); Jul 8;77(2):394–7. (1996)

[53] V. Šepelák, S. Indris, P. Heitjans, K.D. Becker, Direct determination of the cation disorder in nanoscale spinels by NMR, XPS, and Mössbauer spectroscopy, J. Alloys. Compd. 434–435 776–778. (2007)

[54] C. N. Chinnasamy, A. Narayanasamy and N. Ponpandian, K. Chattopadhyay, K. Shinoda, B. Jeyadevan, K. Tohji, and K. Nakatsuka, T. Furubayashi and I. Nakatani, Mixed spinel structure in nanocrystalline NiFe₂O₄, Phys. Rev. B 63 184108 (2007)

[55] D. Carta, M. F. Casula, A. Falqui, D. Loche, G. Mountjoy, C. Sangregorio and A. Corrias, A Structural and Magnetic Investigation of the Inversion Degree in Ferrite Nanocrystals MFe₂O₄(M = Mn, Co, Ni), J. Phys. Chem. C 113 8606–8615.(2009)

[56] A.T. Raghavender, K. Zadro, D. Pajic, Z. Skoko, N. Biliškov, Effect of grain size on the Néel temperature of nanocrystalline nickel ferrite, Mater. Lett. 64 1144–1146. (2010)

[57] Baruwati, Babita, and Sunkara V. Manorama. “Monodispersed NiFe₂O₄ Nanoparticles: Nonaqueous Synthesis and Characterization.” Materials Chemistry and Physics 112, no. 2 (December 2008): 631–636. doi:10.1016/j.matchemphys..06.018. (2008)

[58] Jacob, John, and M. Abdul Khadar. “Investigation of Mixed Spinel Structure of Nanostructured Nickel Ferrite.” Journal of Applied Physics 107, no. 11 114310. (2010)

[59] Baruwati B, Reddy KM, Manorama SV, Singh RK, Parkash O. Tailored conductivity

behavior in nanocrystalline nickel ferrite. *Applied Physics Letters*. AIP Publishing; Oct 4;85(14):2833–5. (2004).

[60] Misra RDK, Kale A, Kooi BJ, de Hosson JTM. Some aspects of nanocrystalline nickel and zinc ferrites processed using microemulsion technique. *Materials Science and Technology*. Informa UK Limited; Nov;19(11):1617–21. (2003)

[61] Kavas H, Baykal A, Toprak MS, Köseoğlu Y, Sertkol M, Aktaş B. Cation distribution and magnetic properties of Zn doped NiFe_2O_4 nanoparticles synthesized by PEG-assisted hydrothermal route. *Journal of Alloys and Compounds*. Elsevier BV.(2009)

[62] Jalaly M, Enayati MH, Kameli P, Karimzadeh F. Effect of composition on structural and magnetic properties of nanocrystalline ball milled $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite. *Physica B: Condensed Matter*. Elsevier BV; 405(2):507–12. (2010)

[63] Jovalekić Č, Zdujić M, Radaković A, Mitrić M. Mechanochemical synthesis of NiFe_2O_4 ferrite. *Materials Letters*. Elsevier BV; 24(6):365–8. (1995)

[64] Yang H, Zhang X, Ao W, Qiu G. Formation of NiFe_2O_4 nanoparticles by mechanochemical reaction. *Materials Research Bulletin*. Elsevier BV; ;39(6):833–7. (2004)

[65] Eghbali Arani M, Javad Nasr Isfahani M, Almasi Kashi M. Preparation and magnetic studies of nickel ferrite nanoparticles substituted by Sn^{4+} and Cu^{2+} . *Journal of Magnetism and Magnetic Material*. Elsevier BV; 322(19):2944–7. (2010)

[66] Šepelák, V., Baabe, D. & Becker, K.D. Mechanically Induced Cation Redistribution and Spin Canting in Nickel Ferrite. *Journal of Materials Synthesis and Processing* 8, 333–337 (2000).

[67] Šepelák, V., Menzel, I. Bergmann, M. Wiebcke, F. Krumeich, and K.D. Becker. “Structural and Magnetic Properties of Nanosize Mechanosynthesized Nickel Ferrite.” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 272–276 1616–1618. (2004).

[68] O. Madelung, U. Rössler, and M. Schulz, in *Ternary Compounds, Organic Semiconductors*, Vol. 41E, Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter (Springer Berlin Heidelberg, 2000),

pages 1–7, isbn: 978-3-540-66781-0.(2000)

[69] V. A. M. Brabers, in Handbook of Magnetic Materials, Vol. 8, edited by K. H. J. Buschow (Elsevier, Amsterdam, , pages 189–324, isbn: 978-0-444-81974-1 (1995)

[70] S. J. Kim, W. C. Kim, and C. S. Kim, “Mössbauer Studies of Superexchange Interactions in NiFe₂O₄”, Journal of the Korean Physical Society 36, 430 (1999)

[71] Z. Szotek, W. M. Temmerman, D. Ködderitzsch, A. Svane, L. Petit, and H. Winter, “Electronic structures of normal and inverse spinel ferrites from rst principles”, Physical Review B 74, 174431 (2006).

[72] J. Zhang et al, "Magnetic Properties and Recording Performance of NiFe₂O₄ Thin Films for Magnetic Storage Media", Journal of Applied Physics, (2018),

[73] M. S. Khan et al : M. S. Khan et al, "Enhanced Magneto-Transport Properties of NiFe₂O₄ Nanoparticles for Magnetic Sensor Applications," Journal of Applied Physics, (2020)

[74] S. S. Verma et al, "NiFe₂O₄ nanoparticles as a magnetic carrier for drug delivery: Synthesis, characterisation, and cytotoxicity investigations," Journal of Controlled Release, (2019)

[75] S. Zaman et al, Journal of Environmental Chemical Engineering, , "Nickel ferrite nanoparticles as a heterogeneous catalyst for reduction of organic dyes"(2022)

[76] S. Kumar et al, "Enhanced photocatalytic activity of NiFe₂O₄ nanoparticles for the breakdown of organic contaminants," Journal of Hazardous Materials, (2022).

[77] R. Das et al, Environmental Science and Pollution Research, "NiFe₂O₄ magnetic nanoparticles for effective removal of organic dyes from water," (2021)

[78] H. Wang et al. "NiFe₂O₄ nanoparticles as an effective catalyst for oxygen evolution process in alkaline media" dans Electrochimica Acta, (2020).

- [79] X. Zhang et al, "NiFe₂O₄ as a Novel Material for High-Performance Electromagnetic Interference Shielding", Journal of Materials Science, (2020),
- [80] S. Zhang et al, "Nickel Ferrite/Polyurethane Nanocomposites for Enhanced Electromagnetic Interference Shielding" dans IEEE Transactions on Electromagnetic Compatibility, (2018)
- [81] M. W. Kim et al, Composites Science and Technology, , "Nickel Ferrite Polymer Composite Sheets for Electromagnetic Interference Shielding at High Frequency"(2021).
- [82] C. Duan et al. ont publié "Electromagnetic Interference Shielding Effectiveness of Nickel Ferrite/Polydimethylsiloxane Composites in Medical Applications" dans le Journal of Applied Polymer Science. (2020),
- [83] X. Zheng et al, Microwave Absorption Properties of NiFe₂O₄ Nanoparticles and Its Application in Absorbing Materials" .Journal of Materials Science & Technology (2019),
- [84] Y. Wu et al Broadband Microwave Absorption and Electromagnetic Wave Attenuation Properties of Hierarchically Structured NiFe₂O₄".Journal of Applied Physics (2021).
- [85] G. Zhao et al. "Design and Characterization of Broadband Radar Absorbers Based on NiFe₂O₄ Nanoparticles" .IEEE Transactions on Magnetics, (2020)
- [86] A. Sharma et al Enhanced Wireless Power Transfer Efficiency Using NiFe₂O₄ Nanoparticles" IEEE Transactions on Power Electronics, (2021)
- [87] P. M. Parizi et al, "Nickel ferrite nanoparticles for magnetic hyperthermia therapy in cancer : An emerging field"Materials Science and Engineering : (2021),
- [88] S. Laurent et al, "Magnetic Nanoparticles as Contrast Agents for Medical Imaging. Journal of Materials Chemistry, (2022),
- [89] H. Liu et al, "Design and Functionalization Strategies for Targeted Drug Delivery Using Nanocarriers" Acta Biomaterialia, (2022),

[90] S. Gupta et al, "Magnetic Nanoparticles in Biosensing and Medicine: Synthesis, Functionalization, and Applications", Journal of Nanoscience and Nanotechnology, (2020).

Chapitre III

Procédés expérimentaux et techniques de caractérisations

1. Introduction

Dans cette suite, nous avons défini quelques bases qui vont nous servir de points de départ pour les expériences que nous avons mené, Pour cela, il est nécessaire de définir une méthodologie de travail élaborée pour avoir des certitudes sur les résultats obtenus, compte tenu de nos moyens matériels relativement limités. Dans la même foulée, nous avons besoin de définir les matériels et les différents réactifs que nous avons utilisé car il est nécessaire d'avoir des résultats reproductibles avec les mêmes conditions de travail et les mêmes matières. Donc ce chapitre expose en premier lieu l'aspect expérimental : la technique d'élaboration par voie solide et de mis en forme employées lors de la préparation de la céramique de structure pérovskite élaboré STO pure. Il décrit ensuite la technique Sol-Gel auto combustion pour la synthèse de la spinelle inverse NFO, et enfin la fabrication des nano composites STO/NFO avec méthode hybride Sol-Gel et état solide.

2. Choix des matériaux

Dans ce travail, nous avons élaboré différentes variantes du STO (pur et mélangé), et choisi aussi un matériau possédant du Fe^{3+} dans un de ses sites afin de pouvoir donner la caractéristique magnétique à notre STO 100% pur. Le Tableau 1 donne les rayons ioniques des différents ions constituant nos matériaux.

Tableau 3.1 : Rayon ionique effectif des ions [1].

Ion	Rayon ionique (Å)
Sr^{2+}	1,18
Ti^{4+}	0,605
O^{2-}	1,40
Ni^{2+}	0.69
Fe^{3+}	0.645

3. PROCÉDES EXPERIMENTAUX DES ELABORATIONS

3.1. Produits de départ

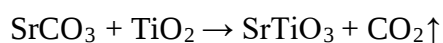
Les matériaux ont été élaborés à partir des poudres commerciales, dont le nom, la formule chimique, la masse molaire, la pureté et le fournisseur sont rassemblées dans le Tableau 2.

Tableau 3.2: Caractéristiques des produits utilisés.

3.2. Protocole expérimentale de préparation des céramiques STO

Produits commercialisés	masse molaire (g/mol)	Pureté Chimique (%)	Fournisseur Reference produits chimiques
SrCO_3	147,63	99 %	UCB
TiO_2	79,90	99 %	Loba Feinchemie
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	290,79	97 %	Sigma Aldrich
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	241,86	98 %	Sigma Aldrich
Glycine ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$)	290,79	99,7 %,	Merck

Afin de réaliser la réaction suivante :



Nous avons suivi ce protocole expérimental présenté dans la figure 3.1.

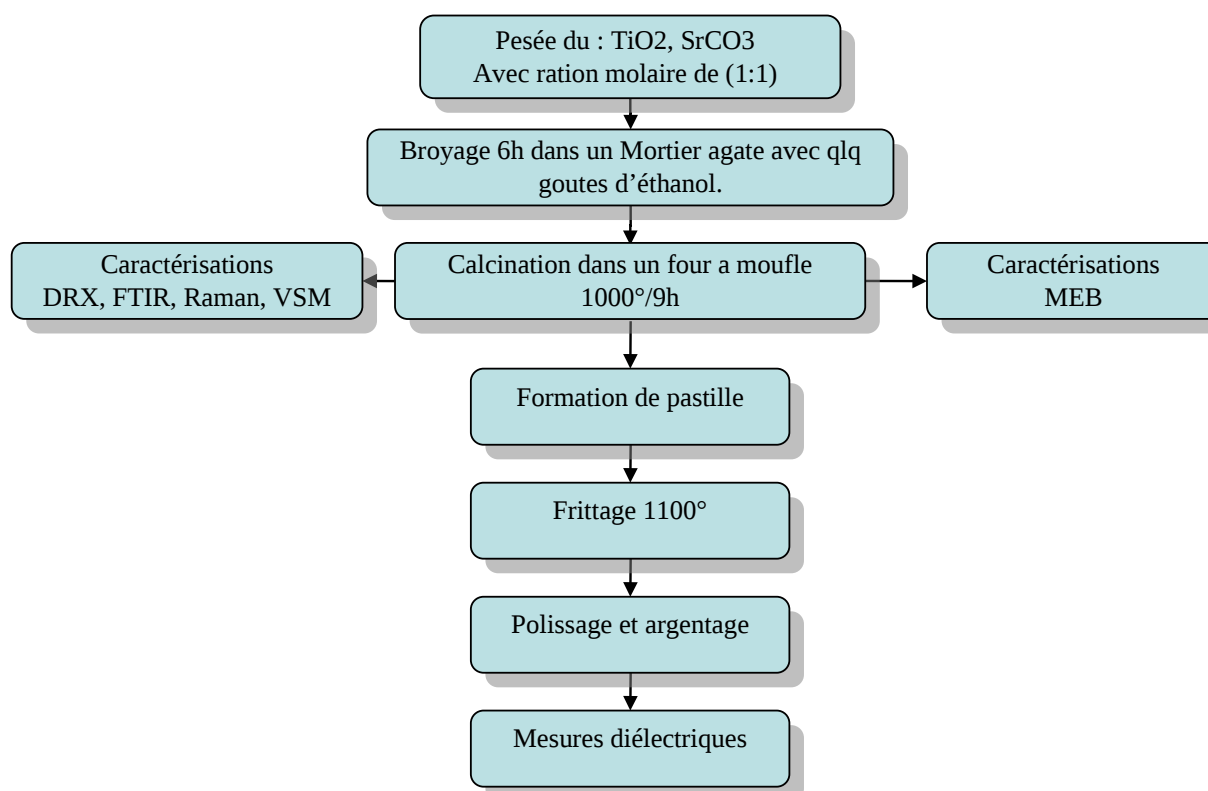


Figure 3.1 : Protocole d'élaboration STO par la méthode de réaction à l'état solide.

3.3. Pesée et mélange

Les poudres de départ (oxydes et carbonates de bases) sont pesées et mélangées en quantités stœchiométriques en respectant l'équation de la réaction. Ce mélange peut se faire en milieu alcoolique (éthanoïque) dans un bécher, l'étape d'homogénéisation de la poudre du mélange est réalisée par l'intermédiaire d'un agitateur magnétique et cela pendant 2 heures de temps. Puis, la pâte obtenue, est séchée à 80 °C dans une étuve pendant 2 heures. Enfin, la poudre est broyée dans un mortier agate pendant six heures pour obtenir une granulométrie la plus fine possible. Il faut noter que notre choix de l'éthanol s'est basé sur le fait que ceci possède un point d'évaporation basse, ce qui facilite le séchage et aussi car il ne réagit avec aucun produit du mélange.



Figure 3.2. Pesée des oxydes et carbonates de départ

3.4. Broyage

On fait le broyage dans un mortier agate pendant six heures. Ceci permet d'obtenir des particules fines, ce qui favorise la formation de phase par diffusion solide /solide plus rapide.



Figure 3.3. Matériaux broyés dans un mortier en Agate

3.5. Traitement thermique

Le mélange est mis dans une nacelle (figure 3.4) subira un traitement thermique appelé aussi calcination réalisée à 1000°C pendant six heures selon le profile de chauffage illustré dans la

figure 3.5 par le biais d'un four tubulaire programmable. (Nabertherm- RD 30/200/11-Lilienthal/Bremen) avec une vitesse de chauffage de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ lié avec un tube de quartz.



Figure 3.4. Nacelle avec les deux oxydes broyés

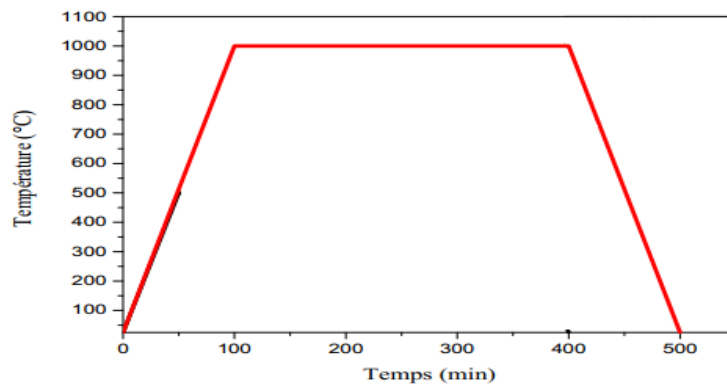


Figure 3.5. Schéma d'évolution de la température de frittage

3.6. Mise en forme

La mise en forme des échantillons est faite sous pression uniaxiale 100MPa en utilisant une presse hydraulique (figure 3.6), les échantillons prennent alors des formes cylindriques de diamètre fixe (11 mm) et d'épaisseur variable selon la force appliquée.(figure 3.7)



Figure 3.6 : Presse hydraulique utilisé pour la mise en forme des pastilles.



Figure 3.7. Une pastille de STO après la mise en forme.

3.7. Frittage

3.7.1. Description du mécanisme de frittage

Le procédé le plus général pour l'obtention des pièces massives en céramique est le frittage [2]. C'est une étape centrale dans la fabrication des composés céramiques, en raison de l'impact important de ce procédé sur la plupart des propriétés [3].

Le frittage permet de transformer le comprimé de poudre en une masse solide et cohérente par l'effet de la température. La température appliquée est normalement inférieure à la température de fusion du constituant principal. Ce deuxième traitement thermique a pour but de densifier la céramique, en permettant aux grains de croître, diminuant ainsi la porosité [4].

Trois stades, dont chacun recouvre partiellement le suivant, peuvent être distingués, durant la montée en température et le palier de frittage afin de décrire l'évolution de la densification de la céramique (Figure 3.8)[5].

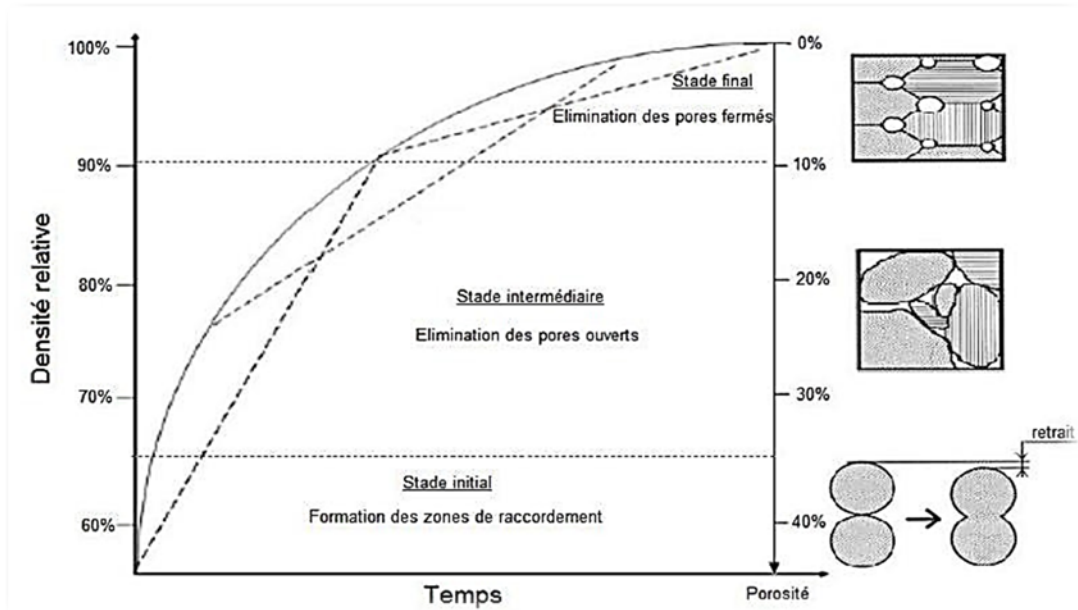


Figure 3.8. Succession schématique des différentes étapes de frittage d'une céramique massive [6].

- **Stade initial** : dans ce stade, il se forme des zones de raccordement entre les grains. Ce phénomène est activé par des mécanismes de diffusion, évaporation-condensation, et il se termine quand la taille de ces zones de raccordement, joints de grains, devient proche de 50% du rayon de grain (la densité relative $dr < 65\%$) (Élimination de la porosité ouverte).
- **Stade intermédiaire** : durant ce stade, les pores ouverts diminuent de volume, jusqu'à se scinder en de nombreux pores fermés. Il y a ainsi, densification suite à l'élimination des pores ouverts ($65\% < dr < 92\%$).
- **Stade final** : enfin les grains grossissent et les porosités fermées sont progressivement éliminées ($92\% < dr < 100\%$).

Le frittage est une opération très délicate dans la densification des céramiques. Elle dépend essentiellement de la granulométrie des poudres de départ, du profil de température (cinétique et palier) et de l'atmosphère de frittage. Ces paramètres influent directement sur la densité, la taille des grains et l'homogénéité en composition de la céramique, qui peuvent ainsi entraîner certains défauts microscopiques tels que : les agglomérats, les pores, les impuretés chimiques, etc. Ceci peut sans doute expliquer l'abondance dans la littérature des questions se posant sur la compréhension des différents mécanismes et paramètres de frittage. Ainsi, il est nécessaire

de contrôler de façon précise les cycles thermiques de frittage imposés aux pièces céramiques afin d'obtenir un matériau plus dense et plus homogène, avec moins d'impuretés. Cette étape de frittage est illustrée dans la figure 3.9.



Figure 3.9. Montre une pastille de STO après le frittage.

3.8. Polissage et métallisation

Les échantillons frittés ont été poli par une polisseuse avec des déférents calibres de papier abrasif, en suite nous avons métallisé les pastilles avec la laque d'argent pour faire des analyses électrique et diélectrique.

4. Méthode de synthèse des Nanoparticules de NFO :

<i>Nom de l'étape</i>	<i>Description</i>
Pesée des sels	Les sels : Nitrate de nickel et de Fer ainsi que la glycine qu'est un agent de combustion sont pesée d'après des calculs établis au paravent de l'équation réactionnelle selon la ration molaire (1 :2 :1)
Chauffage et agitation	Le mélange mis dans un bécher avec 10ml d'eau désionisée est mis sur une plaque chauffante sous agitation à 80° jusqu'à formation d'une solution gélifiée.
Formation de Gel	A 350 tours par minute à une température de 80° la solution est centrifugée et une heure la solution gélifiée se forme
Séchage du Gel	L'étape de séchage est primordiale afin de pouvoir passer directement au traitement thermique. Et elle consiste à faire évaporer l'eau de la solution.
Formation des nanoparticules de NFO	L'étape de la formation des nanoparticules de NFO. Suite à un traitement thermique allant de 100° jusqu'à 350° avec un pas de 50°. À l'alentour de 300° une réaction violente et dégagement de gaz induira à la formation de Nanoparticules de NFO.
Broyage	Afin de réduire d'avantage les nanoparticules nous avons procédé au broyage de la poudre

Pastillage	Sous une pression de 100MPa et avec l'ajout de 1% de PVA comme agent de liaison : assurer un maximum de contact entre les particules, la pastille est formée.
Frittage	L'étape de consolidation : grâce au frittage la poudre compactée en pastille pourra devenir solide et cohérente sous effet de température qui au-dessous de la température de fusion des constituants.

4. Méthode de synthèse en plusieurs étapes des hétérostructures de mousses poreuses :

$100-x$ STO/ x NFO :

La figure 3.10 montre la représentation schématique de la méthode de synthèse en plusieurs étapes des mousses hétérostructurelles poreuses $(100-x)$ STO/ x NFO. La méthode expérimentale typique utilisée pour la méthode de synthèse est donnée comme suit : premièrement, la poudre de STO synthétisée vierge est mélangée avec des nitrates de nickel, des nitrates de fer et de la glycine avec une ration molaire de 1:2:1, dans 10 ml d'eau distillée représentation dans la (figure 3.10. (a)). Par la suite, la gélification a été réalisée après 30 minutes d'agitation magnétique de la solution à une vitesse de 300 tr/min et à une température de 80 °C (figure 3.10. (b)), suivie de l'auto-combustion du gel tel que préparé dans un bain de sable pendant 6 heures avec une augmentation de température de 50 °C (figure 3.10. (c)). En fin la poudre a été conservée pendant 9 heures à une température de 1100 °C pour avoir une structure stabilisée.

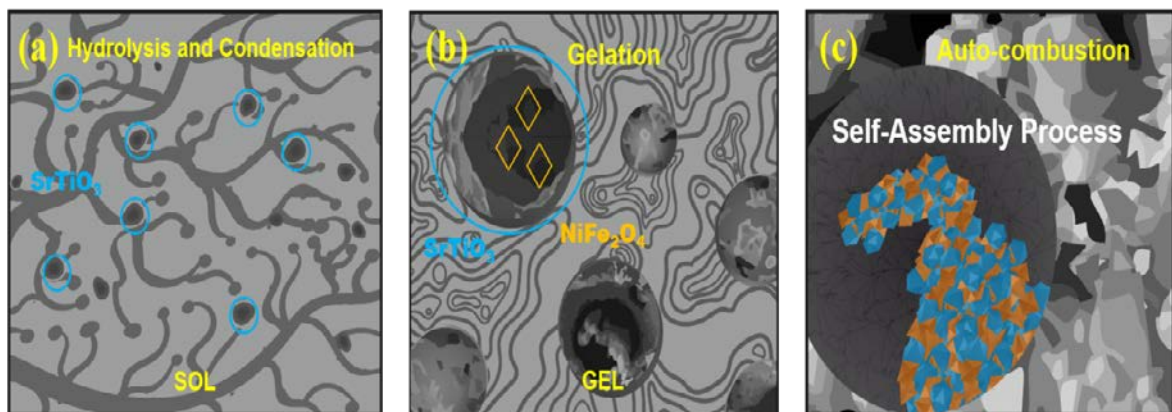
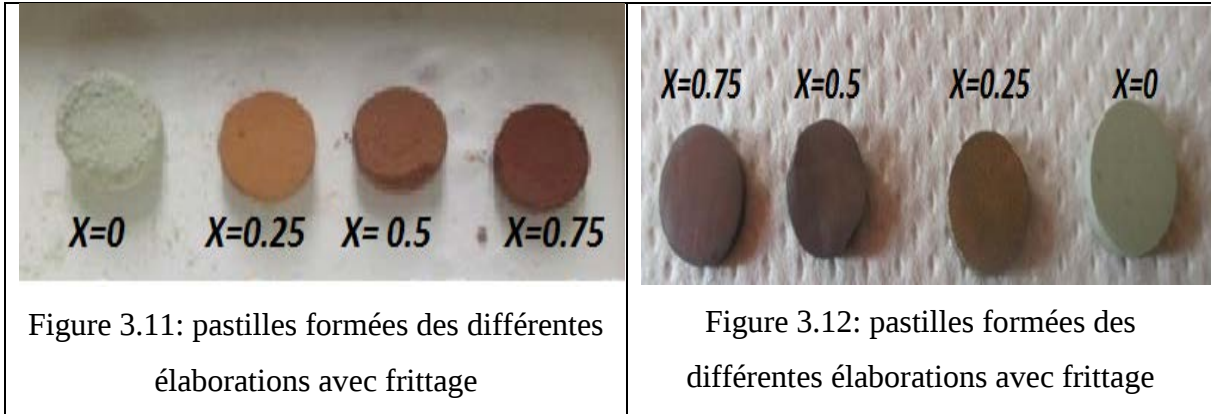


Figure 3.10. Représentation schématique de la méthode de synthèse en plusieurs étapes des mousses hétéro structurelles poreuses $100-x$ STO/ x NFO.

De la même manière La mise en forme des échantillons est une étape primordiale faite sous pression uniaxiale 100MPa en utilisant une presse hydraulique (figure 3.6), où la forme

cylindrique de diamètre fixe (11 mm) et d'épaisseur variable sont donnés aux échantillons illustrés dans les figures 3.11 et 3.12.



5. Techniques de caractérisation:

5.1. Diffraction des rayons X :

La diffraction de rayons X (DRX) est une technique de caractérisation physico-chimique qui permet d'identifier les phases cristallines en présence dans le matériau et de déterminer leurs caractéristiques cristallographiques. L'un des phénomènes d'interaction des rayons X avec la matière cristalline est sa diffraction produite par les plans réticulaires qui forment les atomes du cristal. Un cristal diffracte un faisceau de rayons X qui le traverse pour produire des faisceaux à des angles spécifiques en fonction de la longueur d'onde des rayons X, de l'orientation du cristal et de la structure du cristal. Ceci est montré dans la figure 3.1 [6].

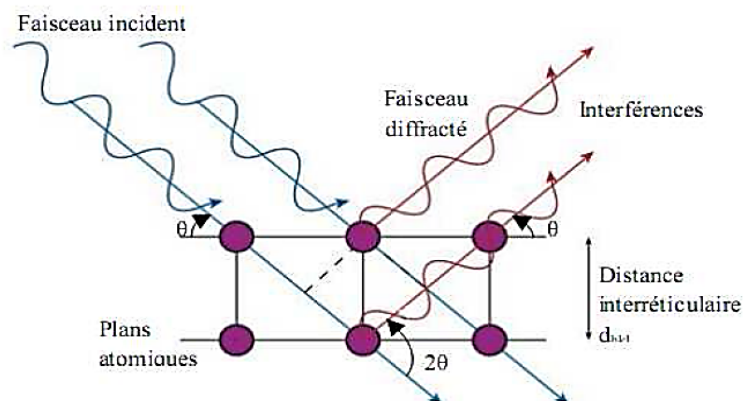


Figure 3.13. La diffraction de rayons X par les plans réticulaires

Dans la version macroscopique de la diffraction des rayons X, une certaine longueur d'onde de rayonnement interfère de manière constructive lorsqu'elle est partiellement réfléchi entre des surfaces (c'est-à-dire les plans atomiques) qui produisent une différence de trajectoire égale à un nombre entier de longueurs d'onde. Cette condition est décrite par la loi de Bragg [7].:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (9)$$

Où :

n est un nombre entier, λ est la longueur d'onde du rayonnement, d est l'espacement entre les surfaces et θ est l'angle entre le rayonnement et les surfaces.

Cette relation démontre que les effets d'interférence ne sont observables que lorsque le rayonnement interagit avec des dimensions physiques qui sont approximativement de la même taille que la longueur d'onde du rayonnement. Étant donné que les distances entre les atomes ou les ions sont de l'ordre de 10^{-10} m (1Å), les méthodes de diffraction nécessitent un rayonnement dans la région des rayons X du spectre électromagnétique, ou des faisceaux d'électrons ou de neutrons d'une longueur d'onde similaire.

Les spectres de rayons X permettent donc d'identifier et d'analyser toute matière cristalline. Le degré de cristallinité ou d'ordre conditionne la qualité du résultat obtenu. Pour ce faire, un diffractomètre est nécessaire. Fondamentalement, un diffractomètre à rayons X se compose d'un générateur de rayons X, d'un goniomètre, d'un porte-échantillon et d'un détecteur de rayons X, tel qu'un film photographique ou un compteur proportionnel mobile. Les instruments les plus couramment utilisés pour générer des rayons X sont les tubes à rayons X, qui interagissent avec les atomes de la cible métallique avec des électrons à haute énergie (10-100keV) qui éliminent les électrons du noyau. Ainsi, un électron de l'enveloppe externe remplit le trou de l'enveloppe interne et émet un photon de rayons X. Deux cibles courantes sont le Mo et le Cu, qui émettent fortement des rayons X K_{α} à 0,71073 et 1,5418Å, respectivement. Outre la raie principale, d'autres raies d'accompagnement apparaissent, qui doivent être éliminées afin de faciliter l'interprétation des spectres. Celles-ci sont partiellement supprimées par l'utilisation de monochromateurs à cristaux.

Dans les diffractomètres de poudre, (figure 3.14) un détecteur de photons remplace le film photographique (ou un détecteur annulaire) utilisé dans les appareils photo. Les premiers modèles étaient des systèmes sans mise au point qui utilisaient les foyers du tube à rayons X et

nécessitaient des temps de collecte de données relativement longs, ce qui donnait une résolution plutôt médiocre. En effet, la majorité des diffractomètres de poudre disponibles dans le commerce utilisent le système de parafofocalisation de Bragg-Brentano [8]. Un instrument donné peut fournir une configuration $\theta/2\theta$ horizontale ou verticale ou une configuration θ/θ verticale. A l'intérieur, tous les rayons diffractés par des cristallites convenablement orientées dans l'échantillon à un angle 2θ convergent vers une ligne au niveau de la fente de réception. Les rayons X sont détectés par un détecteur de rayonnement, généralement un compteur à scintillation ou un compteur proportionnel à gaz scellé. La fente de réception et le détecteur sont couplés ensemble et se déplacent autour d'un cercle afin de balayer une gamme d'angles 2θ (Bragg). Pour les balayages $\theta/2\theta$, le goniomètre fait tourner l'échantillon autour du même axe que le détecteur, mais à la moitié de la vitesse de rotation. La surface de l'échantillon reste donc tangentielle au cercle de mise au point. En plus d'être un dispositif permettant de régler avec précision les angles θ et 2θ , le goniomètre sert également de support à toutes les fentes et autres éléments qui composent le diffractomètre. Le but des collimateurs à plaques parallèles est de limiter la divergence axiale du faisceau et donc de contrôler partiellement la forme du profil de la ligne diffractée. Il s'ensuit que le centre de la surface de l'échantillon doit se trouver sur l'axe du goniomètre et que cet axe doit également être parallèle à l'axe de la ligne focale, de la fente de divergence et de la fente de réception.

L'identification s'accompagne pratiquement toujours d'une comparaison systématique du spectre obtenu avec un spectre standard (un modèle), tiré de l'un des catalogues de fichiers de données sur les poudres de rayons X, publiés par l'American Society for Testing and Materials (JCPDS). Les profils de diffraction d'un mélange d'échantillons cristallins sont constitués des spectres de chacune des substances cristallines présentes, superposés. En outre, une analyse précise des transitions de phase dans les matériaux SGS peut également être réalisée en analysant des échantillons traités à différentes températures de recuit ou même en effectuant une analyse XRD in situ.

L'analyse quantitative des profils de diffraction peut être variée. Nous décrirons brièvement la mesure de la taille des grains dans les échantillons polycristallins qui, comme nous l'avons vu précédemment, est un paramètre crucial dans la SGS.

La détermination de la taille des cristaux dans une poudre peut être effectuée grâce à des mesures qui doivent être faites sur le profil des pics de diffraction. L'une des fonctions qui décrit le mieux les profils de diffraction des poudres est la fonction de Voigt. Elle consiste en un produit de convolution d'une fonction lorentzienne et gaussienne et permet de :

- 1- de modéliser simultanément les contributions à l'élargissement des raies dues à la taille (composante lorentzienne) et à la déformation (composante gaussienne).
- 2- de séparer les contributions instrumentales et celles de l'échantillon au profil de la raie diffractée. L'élargissement instrumental est dû à des causes telles que la largeur des fentes, la taille de l'échantillon, la pénétration dans l'échantillon, une focalisation imparfaite, etc.



Figure 3.14 : diffractomètre (Shimadzu LabX 6000 ; (Tokyo, Japon)

5.2. Raman

La spectroscopie Raman est une technique de caractérisation qui permet d'analyser les vibrations moléculaires des échantillons [9]. Lorsqu'un faisceau lumineux est envoyé sur un échantillon, une partie de la lumière est diffusée de manière élastique, c'est-à-dire qu'elle conserve la même énergie que la lumière incidente. Par ailleurs, une petite partie de la lumière est diffusée de manière inélastique, ce qui signifie qu'elle perd ou gagne de l'énergie. Cette lumière diffusée inélastiquement contient des informations sur les vibrations moléculaires de l'échantillon.

Lorsque la molécule est placée dans un champ électromagnétique, un transfert d'énergie du champ vers la molécule ne se produit que lorsque la différence d'énergie entre deux états quantifiés est égale à $h\nu$, h étant la constante de Planck et ν la fréquence de la lumière. Comme les niveaux de rotation sont relativement proches les uns des autres, les transitions entre ces niveaux se produisent à des fréquences basses, apparaissant spectres rotationnels purs entre 1 cm^{-1} et 10^2 cm^{-1} (régions ultraviolette et visible).

En ce qui concerne les spectres vibrationnels, lorsqu'une molécule comporte n atomes, il existe $3n-6$ vibrations indépendantes ($3n$ degrés de liberté moins les trois coordonnées liées aux mouvements de translation et de rotation) ; pour les molécules linéaires, $3n-5$. Ces vibrations dites normales peuvent être observées par différentes techniques, mais surtout par diffusion infrarouge et Raman. La rotation et la vibration des molécules sont toutes deux impliquées dans l'adsorption du rayonnement infrarouge, mais comme la rotation moléculaire n'est généralement pas résolue dans la plupart des spectres infrarouges et Raman, nous ne tiendrons pas compte de cette considération supplémentaire. Tout comme la spectroscopie IR, le Raman est une technique inestimable pour la caractérisation des matériaux. Dans le domaine de la caractérisation des semi-conducteurs, l'utilisation des microscopes Raman est aujourd'hui très répandue car elle permet une microanalyse non destructive et quantitative des structures et des propriétés électroniques. En raison de sa résolution supérieure à celle de la spectroscopie FTIR, de sa polyvalence et de sa simplicité en termes de manipulation des échantillons et de la possibilité d'acquérir l'ensemble des spectres (de 4000 à 10 cm^{-1}) avec le même instrument, la spectroscopie Raman, et plus particulièrement la spectroscopie micro-Raman, est de plus en plus utilisée par rapport à d'autres techniques spectroscopiques similaires. En particulier, outre l'application bien connue de l'identification des composés, un grand nombre de travaux rapportés portent par exemple sur la caractérisation de la concentration et de la mobilité des porteurs libres, la caractérisation de la déformation et de la qualité des cristaux, la détermination de l'orientation locale des cristaux, etc. Il convient de noter que si les spectres IR et Raman analysent fondamentalement le même comportement vibratoire de la molécule, ils ne sont pas des doubles exacts car les règles de sélection et les intensités relatives des bandes diffèrent dans de nombreux cas.

Les spectres Raman proviennent de la polarisation électronique provoquée par la lumière UV ou visible. Le mécanisme par lequel le rayonnement incident interagit avec les niveaux d'énergie vibratoire moléculaire trouve son origine dans le phénomène général de la diffusion de la lumière, dans lequel le rayonnement électromagnétique interagit avec un nuage d'électrons déformable (polarisable) pulsé, cette interaction étant modulée par les vibrations moléculaires, c'est-à-dire qu'elle dépend de la structure chimique des molécules responsables de la diffusion.

Si une molécule est irradiée par une lumière monochromatique de fréquence ν ayant une intensité de champ électrique E , en raison de la polarisation électronique induite dans les molécules par cette lumière incidente, elle présente un moment dipolaire induit p qui, pour de faibles valeurs de E , peut être exprimé comme suit :

$$P = \alpha E$$

où α est le tenseur de polarisation.

Dans la diffusion Raman normale, le tenseur de polarisation est symétrique ($\alpha_{xy} = \alpha_{yx} = \alpha_{zy}$). Dans les molécules, α elle n'est pas constante puisque certaines vibrations et rotations peuvent la faire varier.

Le rayonnement dispersé peut être de trois types : la diffusion élastique, dite diffusion Rayleigh, qui a la même longueur d'onde que celle de la source ; la diffusion Raman anti-Stokes, qui a une fréquence plus élevée ; et la diffusion Raman Stokes, qui a une fréquence plus basse. Étant donné que la variation de la polarisabilité sera plus petite que la polarisabilité elle-même, la diffusion Raman devrait être moins intense que la diffusion Rayleigh, comme c'est le cas. Concrètement, la diffusion Raman est un facteur 10^{-3} à 10^{-4} plus faible que la diffusion Rayleigh, car il faut une source d'excitation puissante pour observer la diffusion Raman. La dépendance linéaire de la diffusion Raman avec l'intensité du faisceau incident et la concentration de l'échantillon est également déduite.

L'intensité d'une bande Raman dépend de la polarisabilité de la molécule, de l'intensité de la source, de la concentration des groupes actifs et d'autres facteurs. Sans absorption, l'intensité de l'émission Raman augmente avec la quatrième puissance de la fréquence de la source. Les intensités Raman sont directement proportionnelles à la concentration des espèces actives.

Comme les raies Raman représentent des différences de fréquence par rapport à la fréquence incidente, elles sont également appelées décalages Raman et sont désignées par $\Delta\nu$ en cm^{-1} . Elles sont indépendantes de la longueur d'onde d'excitation.

Par conséquent, les raies anti-Stokes sont plus faibles que dans le spectre décalé vers le rouge où elles apparaissent comme des raies Stokes. Le rapport des intensités des paires de raies équivalentes $I_{\text{anti-stokes}}/I_{\text{stokes}}$ diminue lorsque la fréquence de vibration augmente et diminue avec la température.

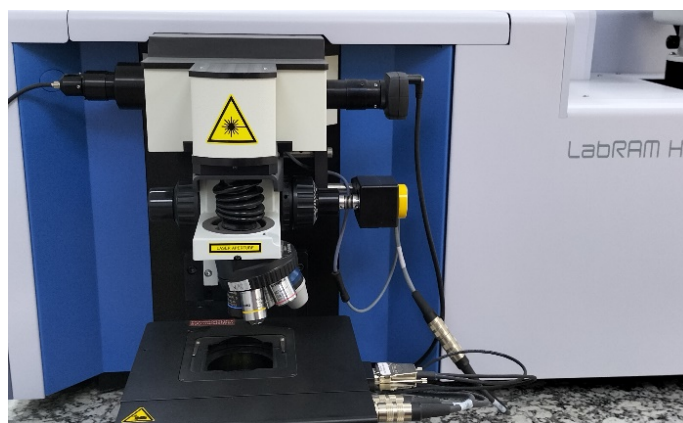


Figure 3.15 : Spectromètre Raman LABRAM HR – 800[6].

Il existe essentiellement deux types d'équipements Raman : Macro et micro Raman. Le premier présente l'avantage d'une zone d'illumination plus élevée sur l'échantillon, ce qui est idéal pour les liquides et les échantillons en poudre, et l'inconvénient de la difficulté à focaliser l'échantillon. L'équipement utilisé pour les deux méthodes est fondamentalement le même, seul un microscope optique conventionnel étant ajouté pour la spectroscopie micro-Raman.

5.3. Transformée de Fourier Infra Rouge

La spectroscopie infrarouge est une technique très utile pour la caractérisation des matériaux, car elle fournit non seulement des informations sur la composition et la structure des molécules, mais aussi des informations morphologiques. La base de la spectroscopie infrarouge transformée de Fourier, également connue sous le nom de FTIR, est l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon analysé. L'identification des liaisons B-O et O-B-O de la structure ABO_3 dans les cristaux de pérovskite par l'étude des spectres d'absorption infrarouge [10] confirme le développement souhaité de la phase pérovskite. L'amplitude physique de ces raies spectrales infrarouges peut être décrite par la transmission ($T = I / I_0$) ou l'absorption ($A = -\log(T)$, où I_0 et I représentent les intensités incidente et transmise, respectivement, de l'échantillon.

Les échantillons analytiques se présentent sous forme de pastilles. Ils sont fabriqués en mélangeant 0,2 g de KBr (desséché) avec 0,001 g d'échantillon, qui est ensuite broyé dans un mortier en agate et comprimé par une presse hydraulique. Un spectrophotomètre à transformée de Fourier alpha de Bruker a été utilisé car il permet une analyse simultanée dans le domaine des nombres d'onde entre 400 et 4000 cm^{-1} .

5.4. Microscopie électronique à transmission

La microscopie électronique à transmission (MET) est une technique de microscopie qui utilise un faisceau d'électrons pour produire des images à haute résolution de la structure d'échantillons très fins. Les électrons sont accélérés dans un tube à vide et focalisés sur l'échantillon, traversant celui-ci pour produire une image à l'écran [11].

L'un des principaux avantages du MET est son excellente résolution horizontale (c'est-à-dire la distance horizontale entre deux détails d'objet à peine séparables l'un de l'autre), car elle dépend de la longueur d'onde du rayonnement utilisé, c'est-à-dire que plus la longueur d'onde est petite, plus la résolution est grande. Dans le MET, le rayonnement incident est un faisceau d'électrons dont la longueur d'onde est de la forme :

$$\lambda(nm) \cong \sqrt{\frac{1.5}{V}} \quad (11)$$

où V est la tension d'accélération (en volts) appliquée aux électrons incidents.

L'interaction entre le faisceau incident et l'échantillon n'est pas seulement superficielle, mais dans un certain volume de l'échantillon. Ce volume est plus important lorsque le potentiel d'accélération est plus élevé, mais il est plus petit lorsque le numéro atomique moyen de l'échantillon est plus élevé.

Il existe une grande variété de TEM en fonction de ses caractéristiques spécifiques.:

- Le CTEM (TEM conventionnel) ne détecte que les électrons transmis.
- Le HRTEM (High Resolution TEM) permet de détecter les électrons diffractés selon une large gamme d'angles.

Ces microscopes peuvent également être équipés d'un détecteur chimique afin d'identifier les éléments présents dans l'échantillon.

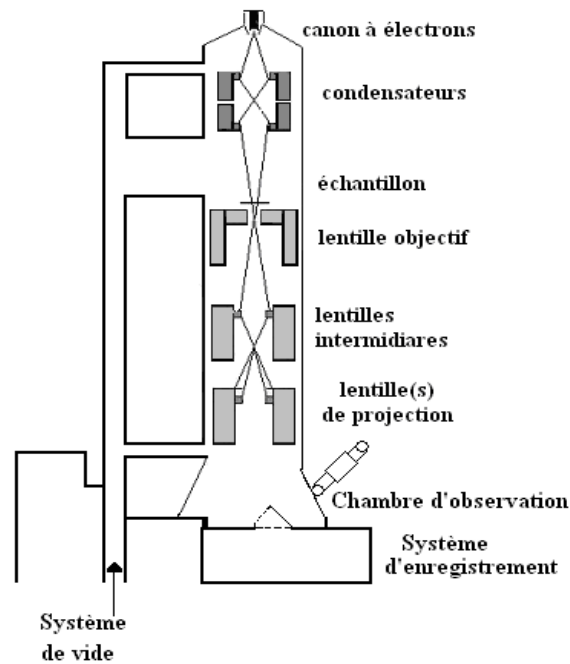


Figure 3.16 : Représentation simplifiée du microscope électronique à transmission [11].

5.5. Microscope électronique à balayage :

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique utilisée pour visualiser la surface d'un échantillon solide avec une résolution élevée. Cette technique utilise un faisceau d'électrons pour balayer la surface de l'échantillon et collecter les signaux électriques qui sont produits par les interactions électrons-matière. Les signaux sont ensuite interprétés pour créer une image en deux ou trois dimensions de l'échantillon. Lors du balayage d'un échantillon par un faisceau d'électrons, plusieurs interactions peuvent se produire, telles que [6,12]:

- 1- Émission d'électrons secondaires: Les électrons primaires peuvent frapper la surface de l'échantillon et éjecter des électrons de la surface, appelés électrons secondaires. Ces électrons secondaires peuvent être détectés pour former des images.
- 2- Rétrodiffusion d'électrons primaires: Les électrons primaires peuvent également subir une diffusion élastique, appelée rétrodiffusion, lorsqu'ils interagissent avec les atomes de l'échantillon. Cette rétrodiffusion peut également être détectée pour former des images.
- 3- Émission d'électrons Auger: Les électrons primaires peuvent également éjecter des électrons des couches internes des atomes de l'échantillon, appelés électrons Auger.

Cette émission d'électrons Auger peut être détectée pour fournir des informations sur la composition de l'échantillon.

- 4- Émission de rayons X: Lorsque les électrons primaires frappent les atomes de l'échantillon, ils peuvent également éjecter des électrons des couches internes des atomes, créant des lacunes électroniques. Les électrons des couches supérieures peuvent ensuite tomber pour remplir ces lacunes, émettant des rayons X caractéristiques qui peuvent être détectés pour fournir des informations sur la composition de l'échantillon.
- 5- Émission de photons UV-visible: Les électrons primaires peuvent également exciter des électrons dans les couches externes des atomes, ce qui peut entraîner l'émission de photons UV-visible. Cette émission peut également être détectée pour fournir des informations sur l'échantillon.

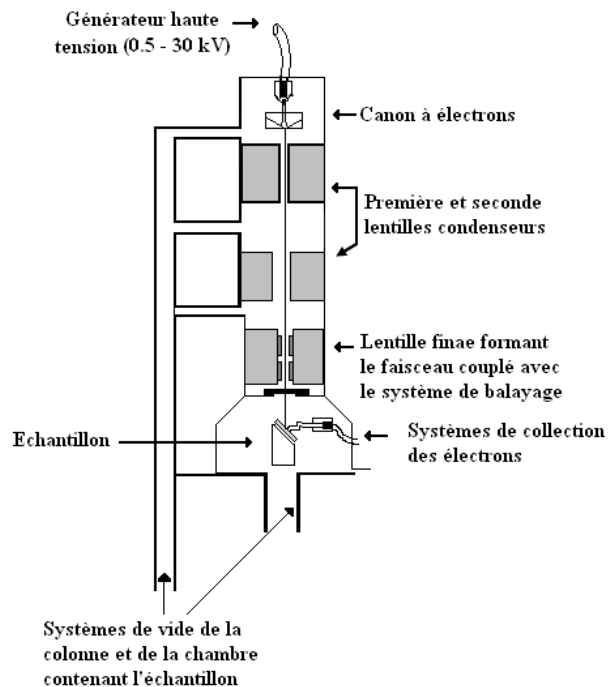


Figure 3.17 : Représentation simplifiée du microscope électronique à balayage (MEB) [11]

Toutes ces radiations sont produites simultanément lors du balayage de l'échantillon par un faisceau d'électrons. Chaque effet peut être exploité pour l'imagerie en utilisant une technique de détection adéquate. Les signaux électriques générés par chaque interaction électrons-matière sont enregistrés et utilisés pour construire l'image. L'image est généralement acquise en balayant complètement la surface choisie de l'échantillon avec le faisceau d'électrons.

5.6. Magnétométrie à échantillon vibrant :

La magnétométrie à échantillon vibrant est une méthode de mesure de champs magnétiques utilisée pour détecter les propriétés magnétiques des matériaux [13,14]. Elle utilise un échantillon vibrant, généralement une petite tige en matériau magnétique, qui est soumise à un champ magnétique oscillant. Lorsque l'échantillon est soumis à un champ magnétique oscillant, il se met à vibrer à une fréquence spécifique appelée fréquence de résonance. Cette fréquence de résonance dépend des propriétés magnétiques de l'échantillon, telles que la susceptibilité magnétique et la coercivité. En mesurant la fréquence de résonance de l'échantillon vibrant, on peut déterminer les propriétés magnétiques du matériau. La magnétométrie à échantillon vibrant présente plusieurs avantages par rapport à d'autres méthodes de mesure de champs magnétiques. Elle est non destructive, rapide, sensible et peut être utilisée pour mesurer les propriétés magnétiques d'échantillons très petits. Elle peut également être utilisée pour mesurer les variations de propriétés magnétiques en fonction de la température et de la pression.

5.7. Mesure de la surface spécifique (BET)

La théorie de Brunauer, Emmett et Teller (BET) est utilisée pour décrire l'adsorption physique des molécules de gaz sur la surface d'un matériau solide. Elle repose sur l'idée que l'adsorption se produit en couches multiples sur la surface, formant une monocouche adsorbée [12].

En effet, l'adsorption des molécules se produit lorsque la pression du gaz augmente, atteint un point de saturation et se stabilise. La surface spécifique du matériau peut être déterminée en utilisant l'équation de BET, qui relie la quantité d'adsorption de gaz à la pression relative. Elle est donnée par la relation suivante :

$$\frac{P}{V(P-P_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} * \frac{P}{P_0} \quad (12)$$

Avec :

V : volume adsorbé à la pression d'équilibre P .

V_m : le volume correspondant à la saturation de la surface par une monocouche (cm^3/g).

P : pression de la vapeur saturante du gaz à la température de l'expérience.

$C = \exp \frac{(E_1 - E_L)}{RT}$ où E_1 et E_L sont respectivement l'énergie d'adsorption de la première couche et l'énergie de condensation de l'adsorbat. R et T sont la constante molaire des gaz et la température.

Le traçage de $\frac{P}{V(P-P_0)}$ en fonction de $\frac{P}{P_0}$ permet d'obtenir une droite de la forme $y = ax + b$ où la pente a est égale à $\frac{C-1}{V_m C}$ et b est égale à $\frac{1}{V_m C}$. Cette courbe permet de calculer V_m et C .

La surface spécifique S_{BET} exprimée en m^2/g est donc calculée par la relation suivante :

$$S_{BET} = \frac{V_m N_A \sigma}{m V_M} \quad (13)$$

Avec :

N_A : le nombre d'Avogadro.

σ : Surface occupée par une molécule de vapeur (pour N_2 $\sigma = 16,2 \text{ \AA}^2$).

m : La masse de l'échantillon (g).

V_M : le volume molaire de l'adsorbat ($V_M = 22414 \text{ cm}^3/\text{mol}$ dans l'azote dans les conditions CNPT).

5.8. Mesure diélectrique

Les mesures diélectriques sont des techniques utilisées pour caractériser les propriétés électriques d'un matériau diélectrique tel que la permittivité diélectrique. Cette mesure permet de déterminer la capacité d'un matériau à stocker de l'énergie électrique dans un champ électrique [10]. La méthode utilisée est celle des impédances variables. Cette méthode consiste à comprendre le comportement d'un matériau sous un champ électrique de fréquence variable.

La polarisation macroscopique P qui résulte l'application du champ électrique E à un diélectrique est donnée par la relation suivante :

$$P = \varepsilon_0(\varepsilon_r - 1)E = \varepsilon_0 \chi E \quad (14)$$

Avec : $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$ est la constante diélectrique du vide.

χ est susceptibilité du matériau.

La permittivité est une grandeur complexe définit dans le cas général par :

$$\varepsilon^* = (\varepsilon'_r - j\varepsilon''_r) \quad (15)$$

La partie imaginaire de la permittivité exprime une dissipation d'énergie. Le facteur de perte diélectrique est donné par :

$$D = tg(\delta) = \frac{\varepsilon''_r}{\varepsilon'_r} \quad (16)$$

Afin de réaliser les mesures diélectriques, les échantillons sont placés entre deux électrodes de l'analyseur d'impédance, et sont soumis à une tension sinusoïdale d'amplitude dont la fréquence est variée. On mesure alors l'impédance résultante et le déphasage du courant induit. Ces mesures peuvent également être faites à différentes températures. L'échantillon étudié se comporte donc comme un condensateur traversé par un courant.

Cette configuration est assimilée à un circuit électrique équivalent formé par une résistance montée en parallèle avec un condensateur comme le montre la figure 3.18 ci-dessous :

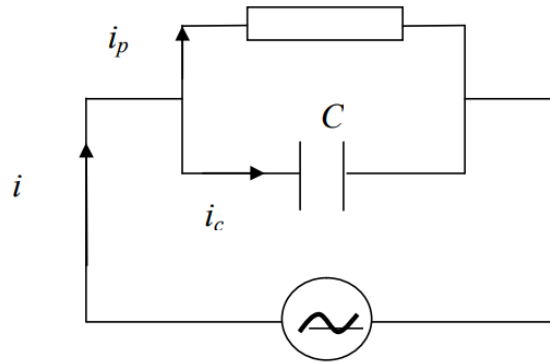


Figure 3.18 : Circuit équivalent du montage

L'impédance du circuit électrique équivalent est complexe et donnée par la relation suivante :

$$Z = R + jX \quad (17)$$

Avec R est la partie réelle qui représente la résistance, et X est la partie imaginaire qui représente la réactance.

L'impédance du circuit équivalent peut aussi être exprimée la capacité C_p (F) et le coefficient de pertes $tg(\delta)$ déduits de Z avec les relations suivantes :

$$tg(\delta) = \frac{R}{X} \quad (18)$$

$$C_p = \frac{X}{2\pi f(R^2 + X^2)} \quad (19)$$

En connaissant ces deux valeurs, et connaissant l'épaisseur e et la surface s , on peut trouver la permittivité ϵ et l'impédance complexe Z .

$$\epsilon' = \frac{C_p e}{\epsilon_0 S} \quad (20)$$

$$\epsilon'' = \epsilon' tg(\delta) \quad (21)$$

L'impédance Z_x d'un échantillon pour des fréquences allant jusqu'à une centaine de MHz est déterminée par l'utilisation d'un pont de mesure. L'échantillon est ainsi inséré dans une des branches du pont soumis à un signal électrique alternatif de fréquence réglable comme le montre la figure suivante :

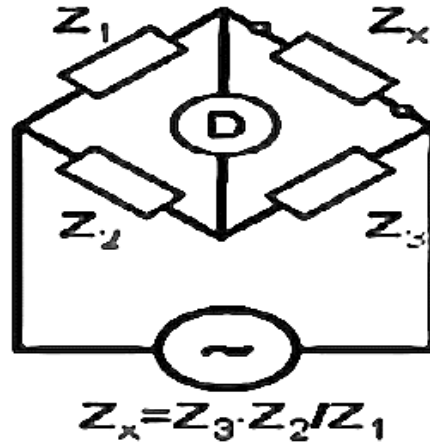


Figure 3.19 : Principe de fonctionnement d'un pont de mesure d'impédance manuel.

Les composants d'impédance Z_1 , Z_2 et Z_{x3} sont ajustés jusqu'à ce que le courant mesuré par le D soit nul, alors on peut calculer la valeur de Z_x par la relation :

$$Z_x = \frac{Z_3 Z_2}{Z_1} \quad (22)$$

5.9. Détermination du gap optique

La détermination du gap optique par absorption est fondée sur le phénomène d'absorption de la lumière par le matériau dans une gamme de longueurs d'onde. Lorsque le matériau absorbe une partie d'énergie de la radiation électromagnétique, l'absorption est accompagnée d'une transition électronique d'un niveau d'énergie inférieur à un niveau d'énergie supérieur [16,17].

Le spectrophotomètre est utilisé pour mesurer l'absorption. L'échantillon est placé dans un support approprié et positionné dans le chemin optique de l'instrument. Le spectrophotomètre envoie un faisceau de lumière à travers l'échantillon et mesure l'intensité de la lumière transmise. Le spectre d'absorption est enregistré en mesurant l'atténuation de l'intensité lumineuse à différentes longueurs d'onde. Le spectre d'absorption obtenu est analysé pour déterminer le gap optique. Dans un matériau avec une bande interdite, l'absorption est généralement faible dans la plage de longueurs d'onde correspondant à la bande interdite, et augmente brusquement juste au-dessus de cette plage. Le gap optique est déterminé en

observant le point d'inflexion du spectre d'absorption, c'est-à-dire le point où l'absorption augmente rapidement.

L'énergie de gap (E_g) est la différence entre le niveau d'énergie inférieur et le niveau d'énergie supérieur, c'est à dire elle correspond donc à la première transition optique de plus basse énergie que peut absorber le matériau.

$$E_g = \Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda_{lim}} = \frac{1241}{\lambda_{lim}} \quad (23)$$

λ_{lim} est déterminée à partir du spectre d'absorption du matériau.

5.10. Cartographie au microscope électronique

La cartographie au microscope électronique est une technique utilisée pour étudier et visualiser la distribution spatiale des éléments ou des propriétés d'un échantillon à l'échelle microscopique. Elle combine les avantages de l'imagerie à haute résolution du microscope électronique avec la capacité de détecter et de cartographier la composition chimique ou d'autres caractéristiques de l'échantillon [18].

Pour réaliser une cartographie au microscope électronique, plusieurs techniques peuvent être utilisées, notamment la microanalyse par dispersion d'énergie des rayons X (EDX) et la spectroscopie d'électrons rétrodiffusés (EBSD). Ces techniques permettent d'obtenir des informations sur la composition chimique, la structure cristalline et l'orientation des grains dans l'échantillon.

La microanalyse par dispersion d'énergie des rayons X (EDX) est utilisée pour détecter les éléments présents dans l'échantillon. Lorsque le faisceau d'électrons du microscope interagit avec l'échantillon, il provoque l'émission de rayons X caractéristiques des éléments présents. En détectant et en analysant ces rayons X, il est possible de déterminer la composition élémentaire de différentes régions de l'échantillon et de cartographier leur distribution spatiale.

La spectroscopie d'électrons rétrodiffusés (EBSD) est utilisée pour étudier l'orientation des grains dans l'échantillon. En utilisant un détecteur spécifique, les électrons rétrodiffusés par l'échantillon sont recueillis et analysés. Cette technique permet de déterminer l'orientation cristallographique des grains et de créer des cartes montrant la distribution des orientations cristallines.

En combinant ces techniques avec l'imagerie à haute résolution du microscope électronique, il est possible de générer des cartes détaillées montrant la composition chimique, la structure cristalline et l'orientation des grains à l'échelle microscopique.

La cartographie au microscope électronique peut être réalisée à la fois en mode de balayage (MEB) et en mode de transmission (MET).

Dans le cas du microscope électronique à balayage (MEB), le MEB est utilisé pour l'imagerie de surface et la cartographie des éléments chimiques à l'échelle microscopique. Dans cette technique, un faisceau d'électrons est balayé sur la surface de l'échantillon, et les signaux générés par les interactions des électrons avec l'échantillon sont détectés. Ces signaux peuvent inclure des électrons rétrodiffusés (BS), des électrons secondaires (SE) et des rayons X caractéristiques. En cartographiant ces signaux, on peut obtenir des informations sur la topographie de surface, la composition chimique et la distribution des éléments.

Dans le cas du microscope électronique à transmission (MET), le MET est utilisé pour l'imagerie et l'analyse de la structure interne des échantillons à une échelle atomique. Dans cette technique, un faisceau d'électrons est transmis à travers l'échantillon, et l'image est formée par la diffusion et la transmission des électrons à travers l'échantillon. Le MET peut être utilisé pour visualiser des échantillons minces, tels que des sections transversales d'échantillons biologiques ou des échantillons préparés par des techniques de microscopie électronique en transmission. La cartographie au MET peut-être réalisée en utilisant des techniques telles que la spectroscopie d'énergie dispersée en rayons X (EDX) ou la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) pour analyser la composition chimique et les propriétés structurales des échantillons.

6. Conclusion :

Le but de ce chapitre était de : présenter les procédures expérimentales de synthèse à l'état solide pour la pérovskite, sol gel auto-combustion pour le spinelle inversée et la méthode hybride qui associe les deux précédentes, ainsi que la présentation des différentes techniques de caractérisations utilisés (aspect théorique et appareillage) après l'élaboration de la pure STO, la spinelle inverse NFO et en fin La hétérostructure en forme de mousse poreuse.

Références :

- [1] J. A. Dean, Lange's handbook of chemistry. New York; London: McGraw-Hill, Inc., (1999).
- [2] A. Boutarfaia, "Synthèse, caractérisations et étude structural des céramiques PZT de type pérovskite $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ca}_x [(\text{Zr}_Y \text{Ti}_{1-Y})_{0.75} (\text{Sb})_{0.25}] \text{O}_3$."
- [3] D. L. Hankey and J. V Diggers, "Solid- State Reactions in the System $\text{PbO}-\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2$," J. Am. Ceram. Soc., vol. 64, no. 12, p. C-172, (1981).
- [4] G. S. Upadhyaya, Sintered Metallic and Ceramic Materials: Preparation, Properties, and Applications. Wiley, (1999).
- [5] D. Bernache-Assollant, Chimie physique du frittage. Hermes, (1993)
- [6] R. BENREDOUANE, « Influence des méthodes d'affinement cristallographique sur l'identification- optimisation- quantification- paramétrique des structures cristallines : application aux oxydes $\text{A}_3\text{B}_3\text{O}_7$ ($\text{A} = \text{R}, \text{Ba}, \text{Ca}$ / $\text{B} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Zn}$) », thèse de doctorat en sciences en physique, Université Des Frères Mentouri De Constantine, (2018).
- [7] N. BOUCHAALA, « Etude des propriétés structurale et physicochimique des systèmes Nd-Fe-Co », thèse de doctorat en chimie, Université de Sfax, (2017).

- [8] J. P. EBERHART, "Structural and Chemical Analysis of Materials", John Wiley and Sons, (1991).
- [9] S. R. SHANNIGRAHI AND S. TRIPATHY, "Micro-Raman spectroscopic investigation of rare earth-modified lead zirconate titanate ceramics," *Ceram. Int.*, vol. 33, no. 4, pp. 595–600, (2007).
- [10] J. T. LAST, "Infrared-absorption studies on barium titanate and related materials," *Phys. Rev.* vol. 105, no. 6, p. 1740, (1957).
- [11] W.BEKHTI, « Synthèse par voie hydrothermale et caractérisation des micro/nanostructures d'Oxyde de Zinc » thèse de doctorat en physique, Université d'Oran , (2015).
- [12] Y. LENG, « Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods » 2nd edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, (2013).
- [13] K. BOUAROURI, « Synthèse et caractérisation de composés mixtes organo-inorganiques nanostructurés. Application dans le domaine des nanocomposites », thèse de magister en génie chimique, Université de Sétif, (2015).
- [14] Y. SAAD DJABALLAH, « étude des propriétés magnétiques des composés à base d'oxyde de cérium », mémoire de master en physique, Université de Guelma, (2021).
- [15] T. PERRIER, « Développement d'un micro-magnétomètre vibrant », thèse de doctorat en électronique et optoélectronique, nano- et micro-technologies, Université de Paris Saclay, (2022).
- [16] A. KHIAT, « Étude et réalisation de structure pérovskite non stœchiométrique $\text{PbTiO}_{3-\delta}$ pour des applications ferroélectriques », thèse de doctorat en sciences en physique, USTO, (2020).
- [17] H. FERJANI, « Synthèse, études structurales et caractérisations physico-chimiques de nouveaux matériaux hybrides organiques-inorganiques basés sur les chlorobismuthates(III) », thèse de doctorat en sciences en chimie, Université de Tunis, (2014).

[18] I. ELLOUMI, « Caractérisation des propriétés diélectriques du bois et des composites bois-polymère », mémoire de maîtrise en ingénierie, Université du Québec, (2016).

[19] D. IHIAWAKRIM, « Étude par les techniques avancées de microscopie électronique en transmission de matériaux fragiles », thèse de doctorat physique de la matière condensée, Université de Strasbourg, (2019).

Chapitre IV

Résultats et Discussions

1. Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter les propriétés structurale, morphologique, magnétique et diélectrique des matériaux élaborés par les différentes méthodes de synthèses : l'état solide pour la pérovskite SrTiO_3 , sol gel auto combustion pour la spinelle inversée NiFe_2O_4 et celle de la mousse par la fusion des deux techniques précédentes $(1-x)\text{STO}/_x\text{NFO}$.

2. Propriétés microstructurales

2.1. Caractérisation des phases par Diffraction En Rayon X

Pour assurer que les structures cristallines et la cristallinité des nano-poudres que nous cherchons telles que la NiFe_2O_4 et le SrTiO_3 ainsi que les nano-composites de mousse poreuse $(100-x)\text{STO}/_x\text{NFO}$ ont été bien élaborés, nous nous sommes intéressés à l'identification des phases et propriétés structurales des nanomatériaux de départ calcinés à 1000°C et des céramiques composites, obtenues à 1100°C , ces dernières ont été déterminées par diffraction des rayons X à l'aide du diffractomètre (Shimadzu LabX 6000 ; (Tokyo, Japon) ; utilisant le rayonnement $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$)). L'intensité et la tension de la source de rayons X ont été réglées à 40 mA et 40 kV, respectivement. Les échantillons ont été scannés en mode réflexion dans la gamme $20\text{-}80^\circ$ en (2θ degrés) avec un incrément de $0,02^\circ$ par pas et un temps par pas de 0,2 s.

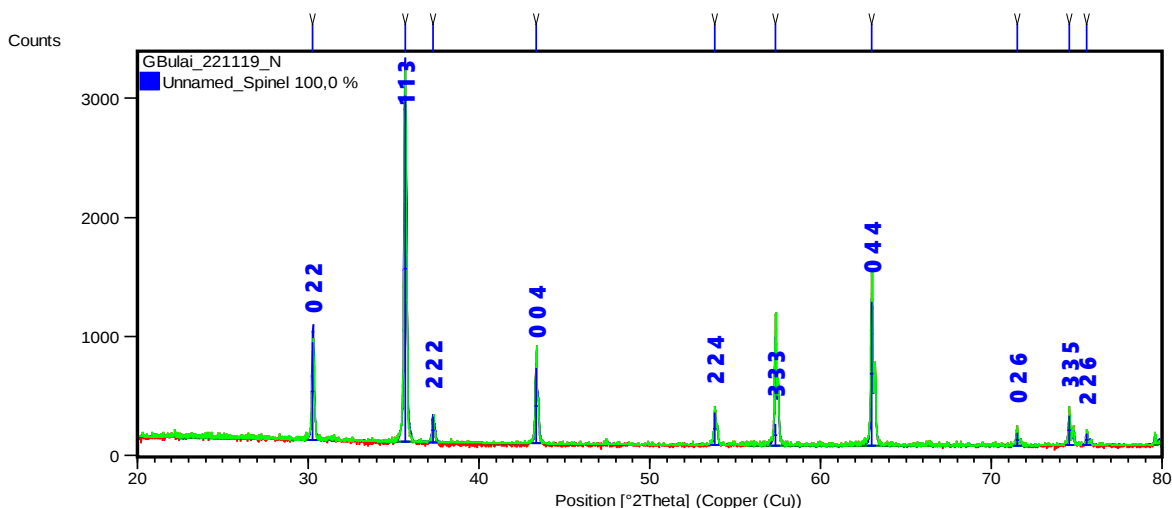


Figure 4.1 : Diffractogrammes DRX en poudre de la phase spinelle cubique pure NiFe_2O_4

La figure 4.1 représentative d'un diffractogramme de diffraction de la pure NFO acquise et traitée par le logiciel panalytical highscore en faisant référence à sa fiche ASTM.

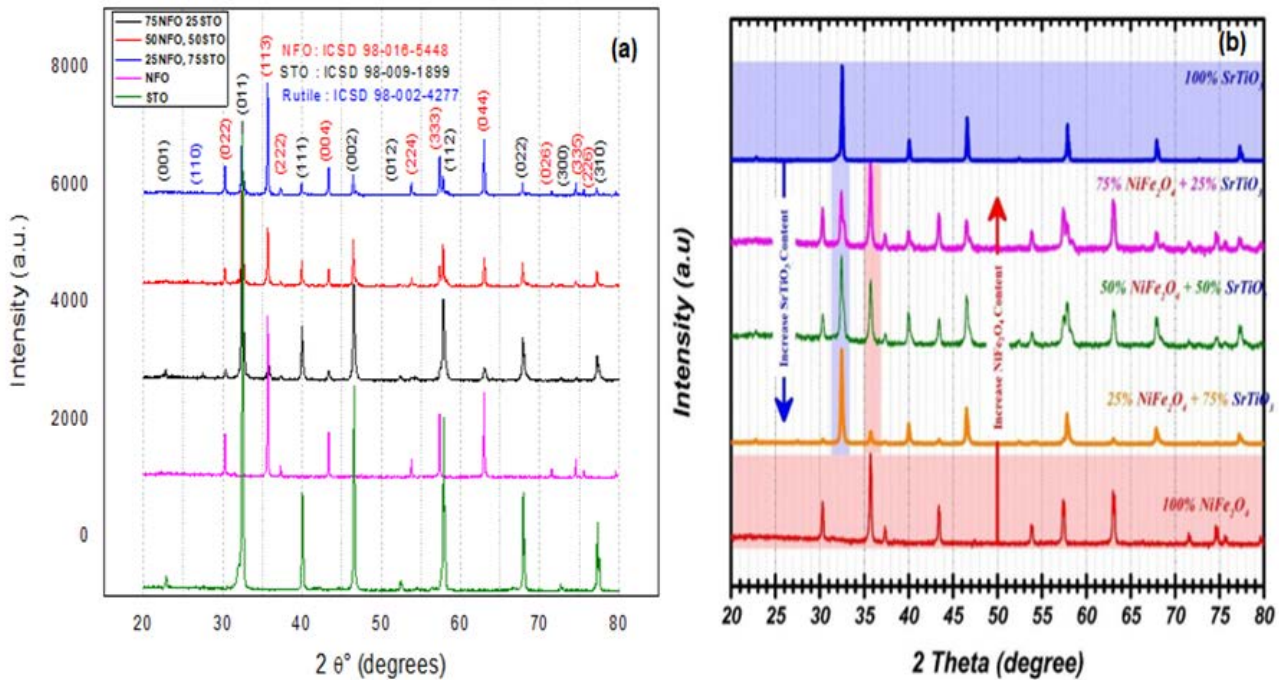


Figure 4.2 : (a) Diffractogrammes des nanopoudres (1-x) STO/x NFO avec les références de SrTiO₃ /NiFe₂O₄, (b) Traitement refinement Rietveld des spectres DRX à l'aide du logiciel full prof

L'analyse de diffraction par rayons X a été utilisée pour examiner la structure cristalline et la cristallinité des nanopoudres, y compris le pur SrTiO₃ et NiFe₂O₄, ainsi que le nano composite à mousse poreuse (1-x) STO/xNFO, à température ambiante dans la plage de 20 à 80 degrés. (Figure 2a).

Les pics de diffraction pour SrTiO₃ et NiFe₂O₄ ont été référencés aux numéros ICSD 98-009-1899 et 98-016-5448, respectivement, sans présence de phases secondaires ou d'autres impuretés. Le SrTiO₃ a une structure cubique avec phase de Ruddlesden-Popper (RP) riche en Sr [1,2], (voir Tableau 1). Les structures cristallines de ces derniers des différentes poudres poreuses (1-x) STO/xNFO a été référencié simplement en utilisant la méthode cristallographique conventionnelle (Raffinement Rietveld), (voir Annexe2) qui montre simultanément dans le même spectre les pics de diffraction de la pérovskite et du spinelle inverse. (Figures 2(b)), grâce à cette méthode nous avons pu estimer un pourcentage 2 % de TiO₂ Rutile dans le nano-composite de mousse poreuse 75STO/25NFO.

Tableau 4.1 : Paramètres de maille déterminés après amélioration par la méthode de Rietveld.

Echantillon	Groupe d'espace	Paramètres de maille (Å)	Volume (Å ³)	Facteurs de fiabilité Facteur R de Bragg / facteur RF
SrTiO₃	<i>Pm-3m</i>	$a=b=c=3.9034(3)$	59.476(3)	0.796/ 0.899
NiFe₂O₄	<i>Fd-3m</i>	$a=b=c=8.3402(3)$	580.141(4)	1.79 / 3.97
TiO₂	<i>P42/m n m</i>	$a=b=4.5912(2)$ $c= 2.9697(6)$	62.601(4)	5.01/13.2

La méthode de Debye-Scherrer nous a permis de déterminer la taille des cristallites de la pérovskite, la spinelle inverse et celles des poudres nanoporeuses ainsi on remarque que la taille moyenne des cristallites de NFO est proportionnelle avec le pourcentage en masse de sa présence dans le mélange, (voir Tableau 2)

Tableau 4.2: Récapitulatif de la taille moyenne des cristallites estimées par la méthode de Debye- Sherer.

Echantillon	75STO/25NFO	50STO/50NFO	25STO/75NFO	Pure NiFe ₂ O ₄	Pure SrTiO ₃
SrTiO₃					
Taille moyenne de cristallite (nm)	49	51	53	/	55
NiFe₂O₄					
Taille moyenne de cristallite (nm)	45	72	81	50	/

2.2. Caractérisation Des Phases Par FTIR

L'analyse a été faite grâce à Spectrum TwoTM Modèle PerkinElmer qu'est un spectromètre IR adapté à l'analyse quotidienne dans une plage de longueur d'onde : 8300 – 350 cm⁻¹. La figure.3 montre les spectres FTIR à température ambiante des échantillons de la pérovskite SrTiO₃ et celle de la spinelle inverse NiFe₂O₄, ainsi que le nano composites $(1-x)$ STO/ x NFO avec les différents pourcentages massique x : (0, 0,25, 0,5 et 0,75). Les spectres respectifs de 100%NFO, 75 STO/25NFO, 50 STO/50NFO, 25 STO/75NFO ne présente aucune bande entre (1000 -4000) cm⁻¹ ce qui montre que les matériaux synthétisés sont purs car ils ne contiennent aucun résidu organique (sublimation totale de la matière organique). Une bande d'absorption autour de 472 Cm⁻¹. Aux allant tours de 540 cm⁻¹ (voir figure 4.4) est détecté dans les spectres qui a été rapporté que ces une bande caractéristique de NiFe₂O₄ et d'une autre part la même bande est là dans le spectre de STO à 550 cm⁻¹ montre clairement des liaisons métal-oxyde

typiques dans la structure de la pérovskite qui sont attribuées à $[\text{TiO}_6]^{2-}$ [3].

Les bandes impliquant la présence des éléments tel que le Sr n'apparaissent pas, en raison que cette technique de caractérisation soit insensible aux éléments lourds [3].

Donc ça sera difficile de faire la distinction entre ces bandes dans le cas des trois spectres des composites $(1-x)$ STO/ x NFO.

En ce qui concerne le STO, sur son spectre un pic d'environ 1070 cm^{-1} [4] qui apparait est dû à vibrations de l'étirement de la liaison symétrique C-O, on peut la revoir sur les spectres des 3 composites 75 STO/25NFO, 50 STO/50NFO, 25 STO/75NFO.

Aux environs de 1477 cm^{-1} une bande d'absorption caractéristique à la formation de SrTiO_3 .

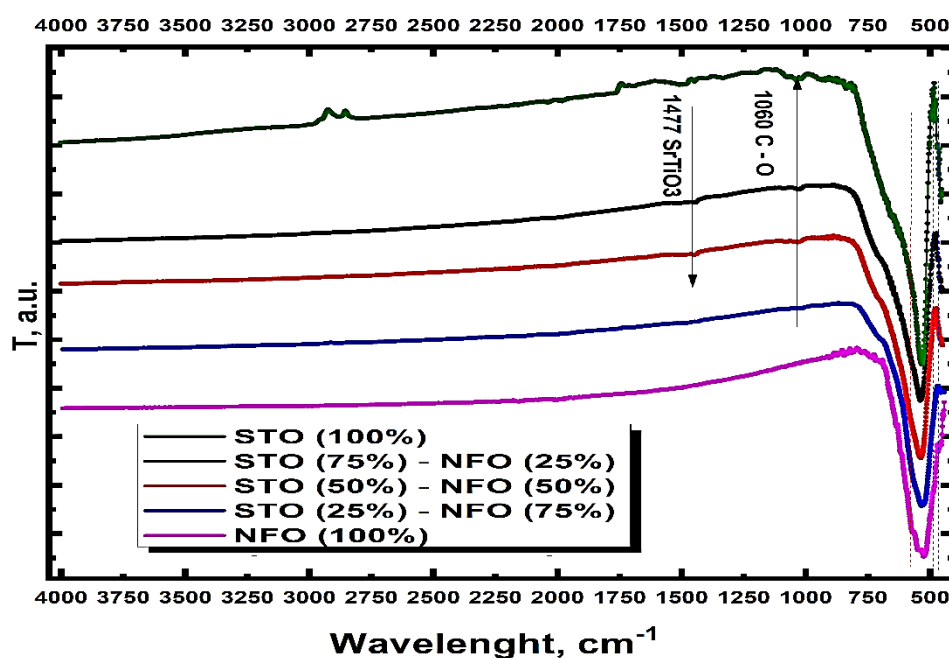


Figure 4.3 : Spectres FTIR à température ambiante pour les différents matériaux élaborés.

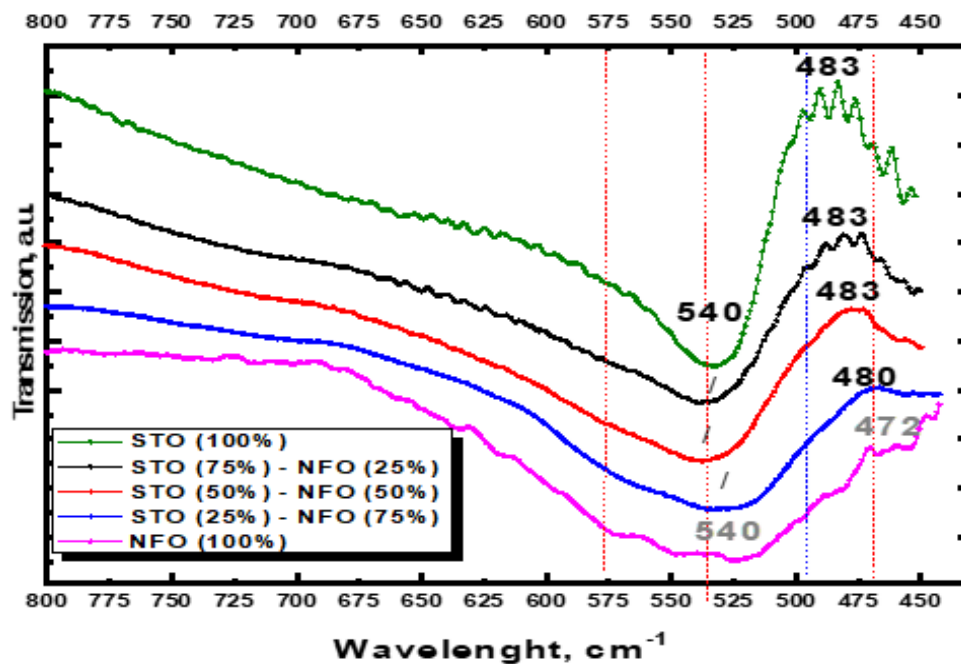


Figure 4. 4 : Spectres FTIR à température ambiante pour les différents matériaux élaborés avec élargissement de la zone entre (400 – 800) Cm^{-1} .

2.3. Caractérisation des phases par RAMAN

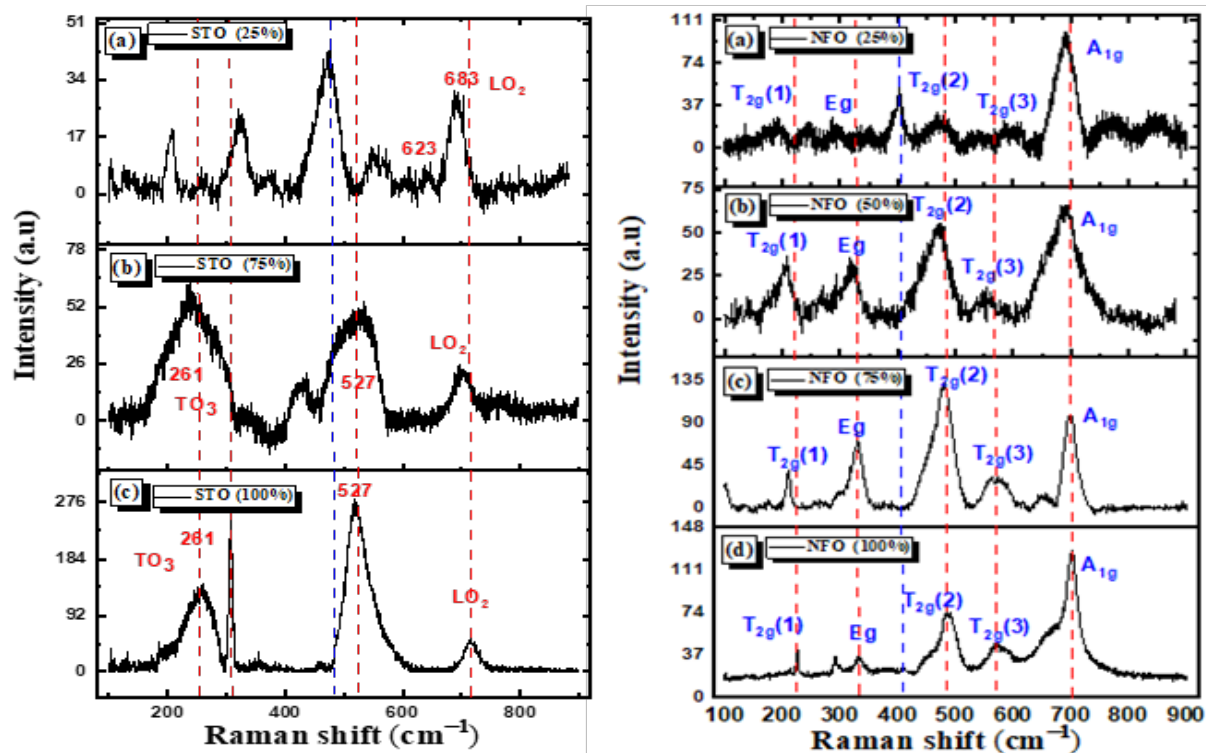


Figure 4.5 : Spectres Raman des échantillons calcinés A : zone blanche 100% STO (1000°C), 25STO, 75STO (1100°C). B : zone marron NFO (100 25,50, 75) % calcinés à une température de (1100°C),

Dans cette étude, l'investigation spectroscopique Raman a été effectuée à l'aide d'un spectromètre, HORIBA LABRAM HR Raman, opérant en mode spectrographe avec un hologramme dispersif réseau 600 rainures/mm avec une plage de fréquence (633, 785, and 325 nm).

Les échantillons sont examinés en mode rétrodiffusion en utilisant un objectif de x50 sur la plaque d'un microscope confocal Olympus fixé au spectromètre. Le détecteur utilisé est un Symphony IGA avec un appareil de couplage à azote liquide refroidi par charge. La lumière diffusée par Rayleigh est éliminée en utilisant le filtrage holographique 633 et 785 nm. Une résolution de 2 cm^{-1} dans la plage entre 100 et 5000 cm^{-1} est fournie par la taille de la fente d'entrée de 100 mm. Afin d'améliorer le rapport signal-bruit dans la gamme spectrale, des acquisitions répétées utilisant les rendements les plus élevés sont accumulées. Les spectres sont calibrés à l'aide d'une plaquette en silicium d'un rayon de $520,5\text{ cm}^{-1}$.

Les spectres en partie B représentant celle de la composition en pourcentage en NFO respectivement (100, 75, 50 et 25) % région marron dans les poudres synthétisées, il est clair que les spectres ressemblent à ceux d'une structure spinelle inversé NiFe_2O_4 , ils sont de bonnes qualités et correspondent à des travaux antérieurs trouvés dans la littérature, le NFO cristallise dans une structure spinelle (groupe d'espace : (Fd-3m)) et les calculs théoriques de groupe donnent cinq bandes actives RAMAN A_{1g} , E_g , $3T_{2g}$ (1,2,3). [5]

Nous remarquons que plus le pourcentage est important de NFO dans le composite plus les bandes sont plus fines comme celles de 100% NFO (bandes fines). En faisant la comparaison entre les spectres a, b, c, et d nous remarquerons que les bandes sont proches de celle de la littérature cela peut être expliquer par le fait que les nanomatériaux présentent un comportement un peu amorphe.

La partie A représenté par les spectres de STO (région blanche dans nos échantillons) est subdivisée en deux partie mode de 1^{er} ordre $100\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ et le mode 2^{eme} ordre $600\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ parmi les bandes qui ont été détecté à 263 et 536 cm^{-1} ils sont attribuées aux modes TO_3 (SrTiO_3 cubique bande O-Sr-O) et TO_4 respectivement. La bande à 623 cm^{-1} correspondent au modes LO_2 . Les modes Raman de premier ordre montrent une augmentation significative de l'intensité Raman par rapport à celle des modes TO_3 et TO_4 , Les modes Raman de premier ordre montrent une augmentation significative de l'intensité Raman par rapport à celle de l'ajout du pourcentage du SrTiO_3 dans le mélange. En raison de l'effet de déformation des lacunes d'oxygène du strontium, les modes Raman du premier ordre augmentent de façon significative du titanate de strontium. [6]

2.4. Caractérisation morphologique par MEB :

La morphologie des échantillons a été étudiée à l'aide de l'analyse FE-MEB, effectuée sur un Carl Zeiss NEON 40EsB (Jena, Allemagne) avec émission thermique de champ Schottky et colonne d'ions Ga accélérée. Le FE-SEM les micrographes ont été collectés à différentes tensions d'accélération et d'agrandissement (1,8 kV, 50 kX 20 kV, 200 kX, 1.8 kV 100 kX et 5 kV 150 kX).

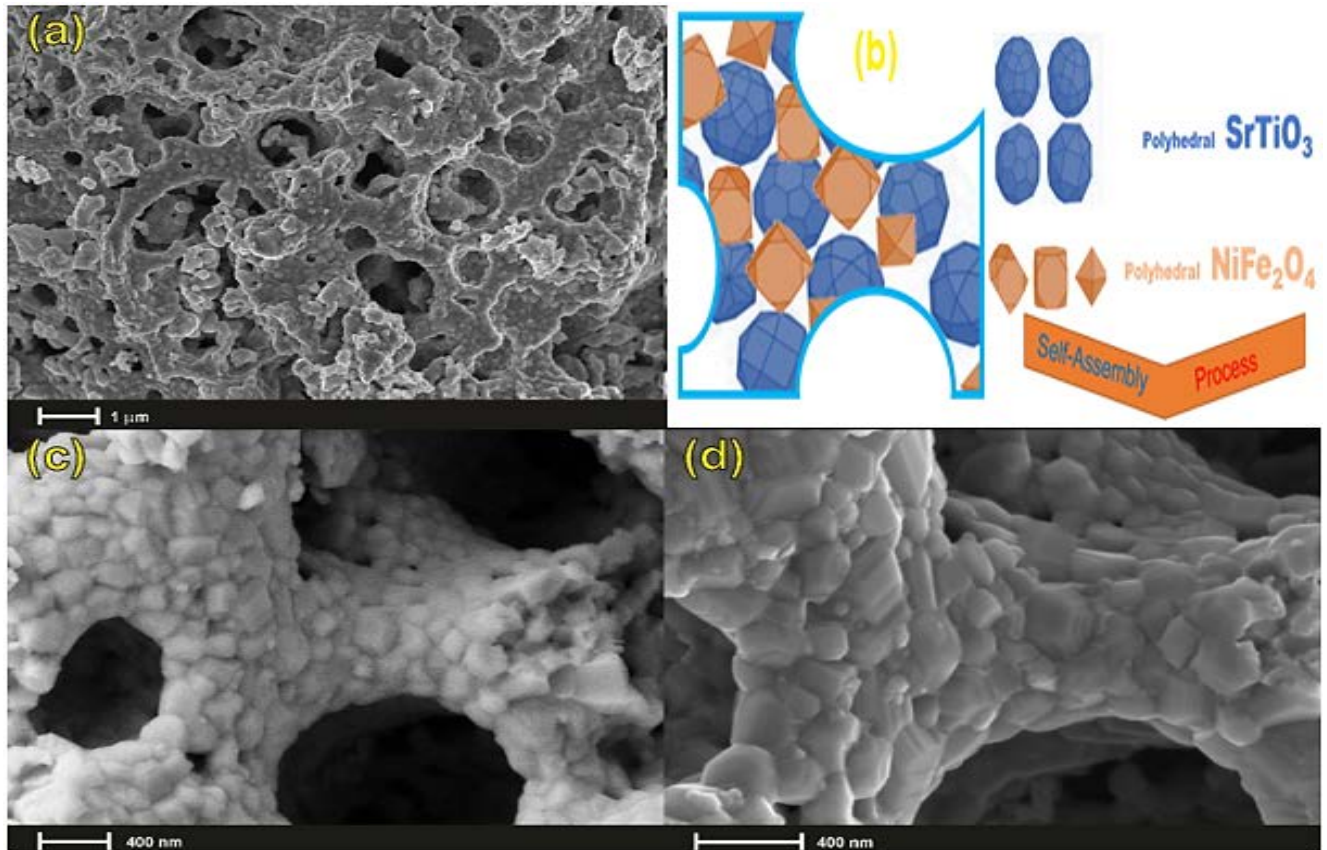
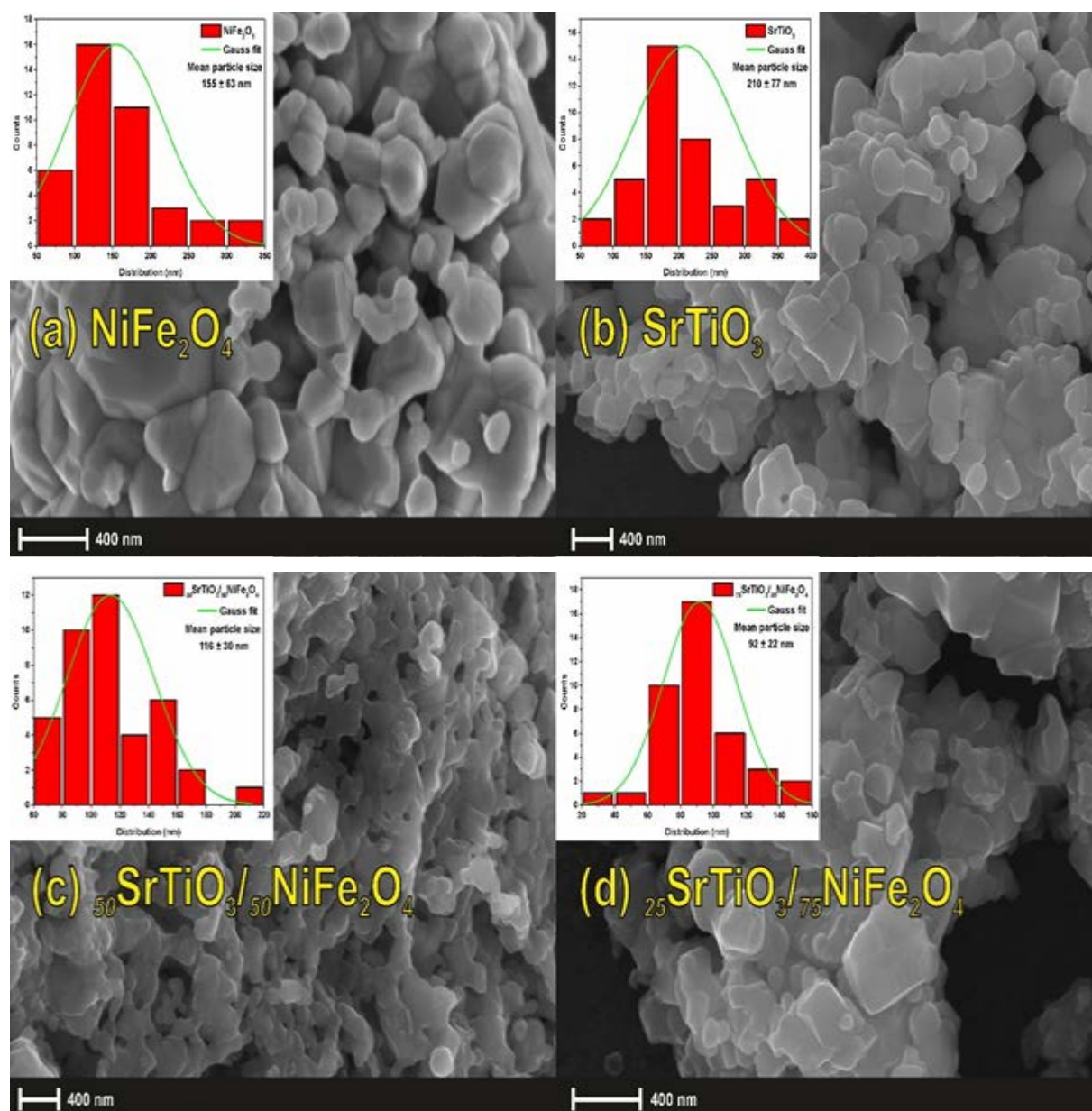


Figure 4.6 : Image FE-MEB de la structure poreuse (a) [échelle 1 μm , électrons haute tension EHT = 5 KV et MAG = 10 kX], (b) [illustration des polyèdres de STO/NFO formant la mousse poreuse], et (d) [échelle 400nm, électron haute tension EHT = 5 KV et MAG = 45 kX], formé de la combustion automatique de la hiérarchie hybride 3D Xerogel composé de nanoparticules SrTiO_3 , de nickel et de glycinate de fer.

- Formation des pores :

Le mécanisme de formation des pores dans les composés $(1-x) \text{STO}/x\text{NFO}$ est illustré dans la Figure 6. L'interaction des particules dépend de l'auto-combustion sol-gel, qui joue un rôle clé dans la détermination de la morphologie de la nano composite poreuse. Ici, un mécanisme

probable de formation des pores dans un cadre hautement poreux est proposé et implique l'autoassemblage de SrTiO_3 via le processus de gélification du nitrate de nickel, du nitrite de fer et de la glycine. Dans la première étape, les nanoparticules polyédriques SrTiO_3 ont été synthétisées par la réaction à l'état solide du carbonate de strontium et du dioxyde de titane avec un ratio molaire de 1 :1 et traitées thermiquement dans l'air pendant 9 h à une température de 1000°C . Ensuite, ces nanoparticules polyédriques SrTiO_3 sont utilisées comme modèle pour former un xerogel hiérarchique 3D composé de nickel et ferglycinate à une température de 80°C pendant 60 min. Enfin, le cadre hautement poreux a été converti en nano composite à mousse poreuse.



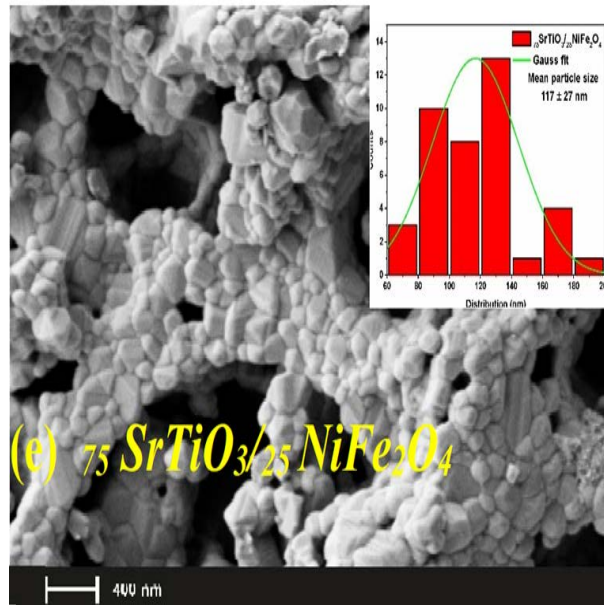


Figure 4.7 : images FE-MEB (a) pristine NiFe_2O_4 [scale 400 nm, electron high tension EHT = 50 KV/MAG = 35 kX], (b) pure SrTiO_3 [scale 400 nm, electron high tension EHT = 20 KV/MAG = 20 kX], (c) $_{50}\text{STO}/_{50}\text{NFO}$ [scale 400 nm, electron high tension EHT = 20 KV /MAG = 25 kX], (d) $_{25}\text{STO}/_{75}\text{NFO}$ [scale 400 nm, electron high tension EHT = 20 KV /MAG = 35 kX] Histogrammes (inséré) montrant la répartition de la taille des particules dans le STO, NFO et les $_{(1-x)}\text{STO}/_{x}\text{NFO}$ en utilisant le logiciel ImageJ. La valeur moyenne de la particule La taille et les erreurs.

La figure 4.7 montre les images FE-MEB du modèle SrTiO_3 obtenu à partir de la réaction à l'état solide, la NiFe_2O_4 pure via une auto-combustion sol-gel, et sa composition-dépendante évolution morphologique suivant différents rapports de poids $x = 0, 50, 75$ et 100 wt % de NiFe_2O_4 dans le système $_{100-x}\text{STO}/_{x}\text{NFO}$. Les histogrammes insérés dans la figure, montrent les distributions de la taille des particules des matériaux de départ calcinés et du $_{50}\text{STO}/_{50}\text{NFO}$ et du $_{25}\text{STO}/_{75}\text{NFO}$ et ceux de $_{75}\text{STO}/_{25}\text{NFO}$. Il est clair qu'avec l'augmentation de la teneur en NFO dans le système, la moyenne de taille des particules diminue, en raison de la taille de particule plus petite de la ferrite.

Comme on le voit à la Figure 7b, le modèle se compose de nanoparticules polyédriques hautement non uniformes. Lorsque ces nanoparticules polyédriques réagissent avec différentes quantités de solutions aqueuses Ni^{2+} et Fe^{3+} (en ce qui concerne la stoechiométrie des composites) à la température ambiante en présence de glycine, ils forment des structures non homogènes. La structure devient de plus en plus désordonné à mesure que la quantité de

NiFe_2O_4 augmente, tandis que le nanocomposite hautement poreux-éponge est obtenu au ratio de masse 3:1 pour $\text{SrTiO}_3\text{:NiFe}_2\text{O}_4$ (Figure 7e), ce qui indique la ration optimale des réactifs. En outre, la sélection de la glycine, comme carburant et agent de combustion, dans cette synthèse a été fait selon sa température de combustion caractéristique, car il affecte la taille des cristaux, la stabilisation structurale, et la morphologie. La glycine s'allume à basse température, mais la réaction exothermique est forte et violente avec une grande quantité de gaz libéré et une enthalpie élevée conduisant à une augmentation des cristallites ainsi qu'à une bonne formation et une pureté élevée de la structure de type spinelle. Nos expériences révèlent que lorsque la concentration du glycinate aqueux Ni^{2+} et Fe^{3+} augmente, la structure de mousse poreuse s'effondre partiellement pour accueillir la formation d'un mélange de systèmes non homogène des deux composants.

2.5. Caractérisation morphologique par TEM :

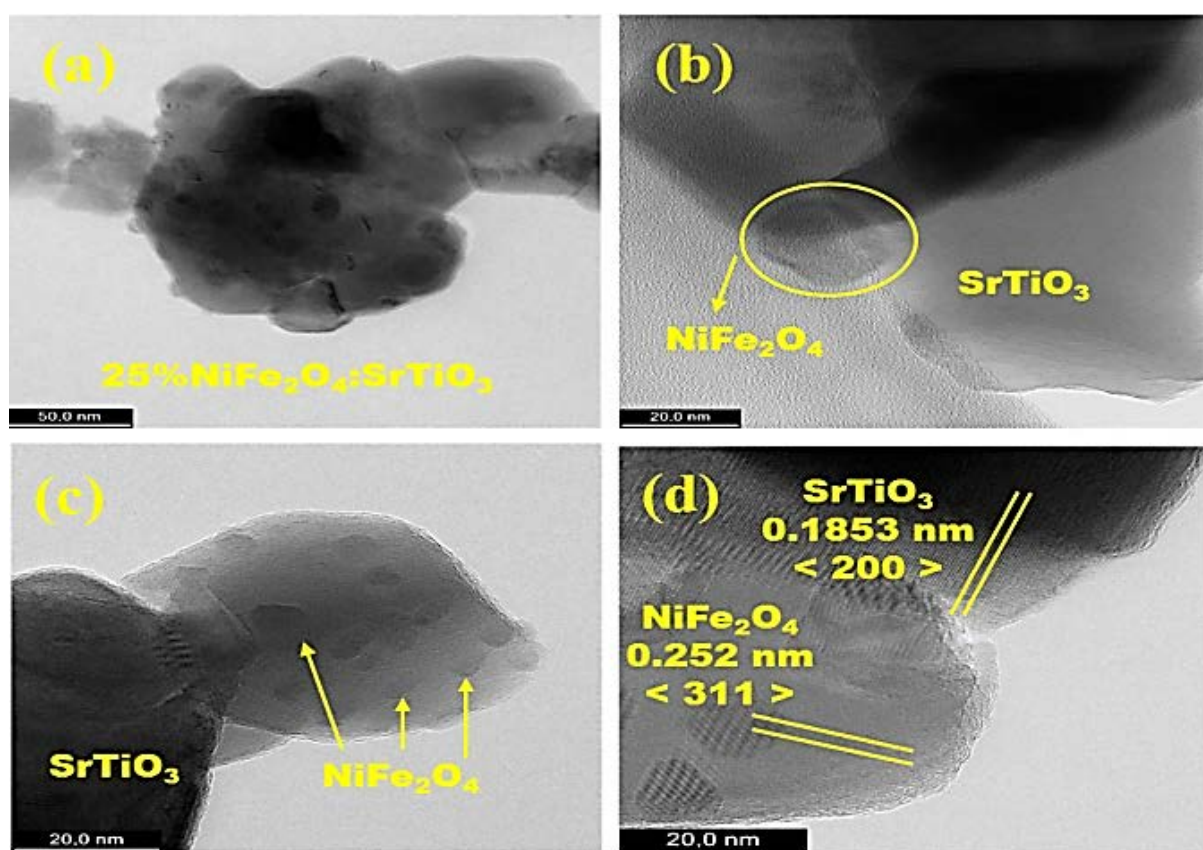


Figure 4.8 : Image TEM de la structure 75STO/25NFO [échelle 50nm] (a), image Haute Résolution -TEM de l'échantillon mousse poreuse : nanoparticules NiFe_2O_4 interconnectées avec des nanoparticules SrTiO_3 polyédriques [échelle 20 nm] (b–d).

Des micrographies électroniques à haute résolution des échantillons calcinés ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à transmission équipé d'une spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDS) (Carl Zeiss LIBRA 200 MC Nanomaterials 2022, 12, 138 4 de 16 UHR-TEM) ; (Jena, Allemagne) (avec un grossissement de 700 kX et une tension d'accélération HV de 200 kV). Les échantillons ont été préparés en dispersant la poudre dans de l'isopropanol par ultrasons et en laissant une goutte sécher sur une plaque de carbone, et en laissant sécher une goutte de cette poudre sur une grille de cuivre recouverte de carbone.

La microscopie électronique de transmission (TEM) et l'imagerie TEM haute résolution (HRTEM) ont été effectués afin d'observer plus en détail la nature morphologique et la structure des composites $_{100-x}\text{STO}/_x\text{NFO}$, nous nous sommes intéressés à un échantillon : $_{75}\text{STO}/_{25}\text{NFO}$. La figure 8 a-d révèle : les nanoparticules interconnectées NFO avec des nanoparticules polyédraux STO conduisant à la nature poreuse du nano composite $_{75}\text{STO}/_{25}\text{NFO}$, ainsi qu'une autre caractéristique intéressante des petites attaches de particules NiFe_2O_4 indiquées par les flèches jaunes présentes sur la surface de la STO. En outre, il peut être observé à partir de la Figure 8d que le rapport optimal 3 :1 des composants forme des chaînes en bulk plutôt qu'une structure de type corp/coquille.

2.6. Confirmation de l'interconnexion par Spectroscopie EDS :

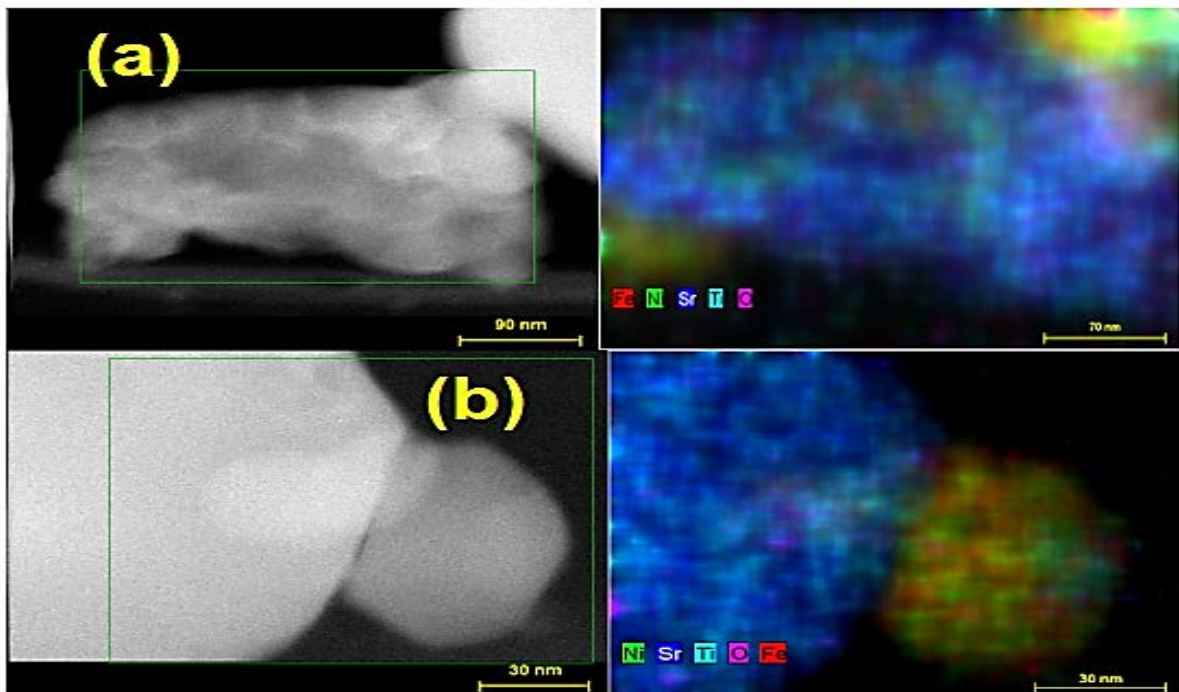


Figure 4.9 : (a) Image TEM à champ sombre de l'attachement de particules NFO sur SrTiO₃ (25STO/75NFO) [échelle 90 nm] (b) Image TEM à champ sombre de l'attachement de NiFe₂O₄ sur nanoparticules SrTiO₃ polyèdre(75STO/25NFO) [échelle 50 nm] et la cartographie élémentaire correspondante pour tous les éléments Fe, Ni, Sr, Ti,

Afin de mieux voir la connexion existante entre les nanoparticules de NFO et STO La spectroscopie de dispersion de l'énergie TEM (TEM-EDS) des images de cartographie élémentaire de ₇₅STO/₂₅NFO nano composite révèle la répartition uniforme des atomes de Sr, Ti et O dans le nano-composite (figure 9) tandis que les atomes Fe et Ni apparaissent attachés et entre à la surface et interconnectés respectivement à la phase pérovskite.

2.7. Analyse De La Porosité de nos matériaux BET

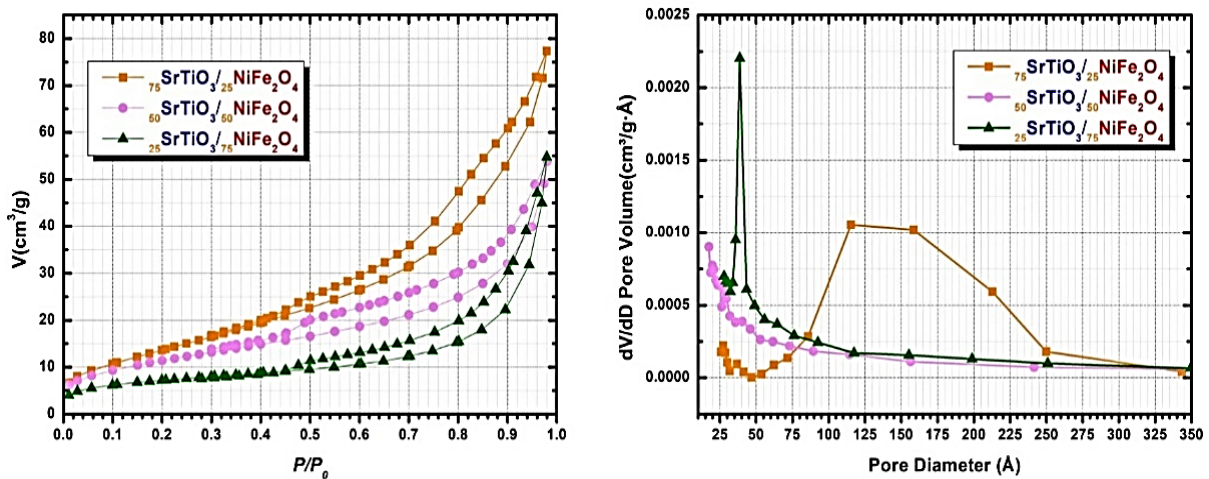


Figure 4.10 : Isothermes d'adsorption d'azote des nano composites (à gauche), et les distributions de taille des pores moyennes correspondantes (à droite)

La surface spécifique et la taille des pores des échantillons calcinés ont été mesurées par la méthode des isothermes d'adsorption-désorption de gaz, en utilisant de l'azote comme adsorbat à 78 K sur un analyseur Quantachrome Nova 2200 et les échantillons ont été dégazés pendant 4 h à 250 °C avant d'être testés. Le spectre d'absorption UV-Vis du nanocomposite 75STO/25NFO dans la gamme de longueurs d'onde 200-1100 nm a été étudié à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis Shimadzu.

La Figure 10 présente les mesures isothermiques d'adsorption-désorption d'azote des composites, ce qui permet d'analyser leurs propriétés de surface. Les isothermes de type IV avec une courbe d'hystérèse étroite de type H3, selon la classification IUPAC, indiquent clairement la présence de matériaux mésoporeux. Ces matériaux sont caractérisés par des pores

de taille moyenne dans la gamme de 2,0 à 50,0 nm [7].

La boucle d'hystérèse de type H3 fournit des informations importantes sur la forme et la connectivité des pores internes [8]. Dans notre étude, les boucles d'hystérèse de type H3 sont associées à une structure poreuse présentant des pores de tailles et de formes irrégulières [9]. Cela suggère une distribution variée de la taille des pores et une structure poreuse complexe dans les échantillons.

Une caractéristique intéressante observée dans nos résultats est l'augmentation progressive de la quantité de N₂ adsorbée à partir de faibles pressions relatives pour tous les échantillons. Cependant, une augmentation abrupte de la quantité de N₂ adsorbée à de faibles valeurs de pression relative (P/P_0) démontre que les échantillons présentent des surfaces spécifiques relativement grandes. Cela indique que ces composites sont capables de fournir une zone d'interaction importante pour l'adsorption de gaz.

De plus, l'observation de boucles d'hystérèse à des pressions relatives élevées suggère clairement la présence d'une structure poreuse dans les échantillons, en particulier pour le nanocomposite 75STO/25NFO. Cela suggère que ce matériau présente une connectivité poreuse significative, favorisant l'adsorption de gaz à des pressions plus élevées.

L'analyse de la distribution de la taille des pores confirme ces observations. Le composite 75STO/25NFO présente une distribution monomodale avec des diamètres de pores moyens compris entre 13,97 et 15,86 nm, calculés à partir des isothermes de désorption et d'adsorption de BJH, respectivement [10]. Cela indique la présence de pores de taille relativement importante, offrant une grande surface d'interaction pour les réactions chimiques et l'adsorption de gaz.

En revanche, les composites 50STO/50NFO et 25STO/75NFO montrent une distribution linéaire et étroite des pores, respectivement, avec des diamètres moyens de pores plus petits. Cela suggère une restriction partielle de l'entrée des molécules de gaz d'azote dans ces échantillons, ce qui peut avoir une incidence sur leur réactivité et leurs performances photocatalytiques [11].

Enfin, les caractéristiques texturales calculées, telles que la surface spécifique BET et Langmuir, ainsi que le volume des pores, révèlent que le nano composite 75STO/25NFO présente les valeurs les plus élevées. Cela suggère que ce matériau mésoporeux offre une plus grande contribution de mésopores à la surface spécifique, ce qui peut favoriser une plus grande réactivité et une adsorption accrue d'espèces réactives dans des expériences photocatalytiques ultérieures. Ces propriétés en font un candidat prometteur pour des applications catalytiques et environnementales.

Tableau 4.3 : Caractéristiques texturales des nano composites obtenus.

Echantillon	Surface BET m^2g^{-1}	Region Surface de Langmuir $(\text{m}^2\text{g}^{-1})$	Volume des Pores (Adsorption) $(\text{cm}^3\text{g}^{-1})$	Volume des Pores (Desorption) $(\text{cm}^3\text{g}^{-1})$	Profondeur moyenne des (Adsorption) (nm)	Profondeur moyenne des (Desorption) (nm)
75STO/25NFO	52 ± 1	75 ± 1	0.148 ± 0.004	0.146 ± 0.004	15.86 ± 0.91	13.97 ± 0.7
50STO/50NFO	39 ± 1	59 ± 3	0.082 ± 0.001	0.074 ± 0.003	8.30 ± 0.77	7.44 ± 0.9
25STO/75NFO	25 ± 2	36 ± 1	0.078 ± 0.002	0.074 ± 0.006	7.76 ± 1.12	7.36 ± 0.6

2.8. Détermination du GAP Optique :

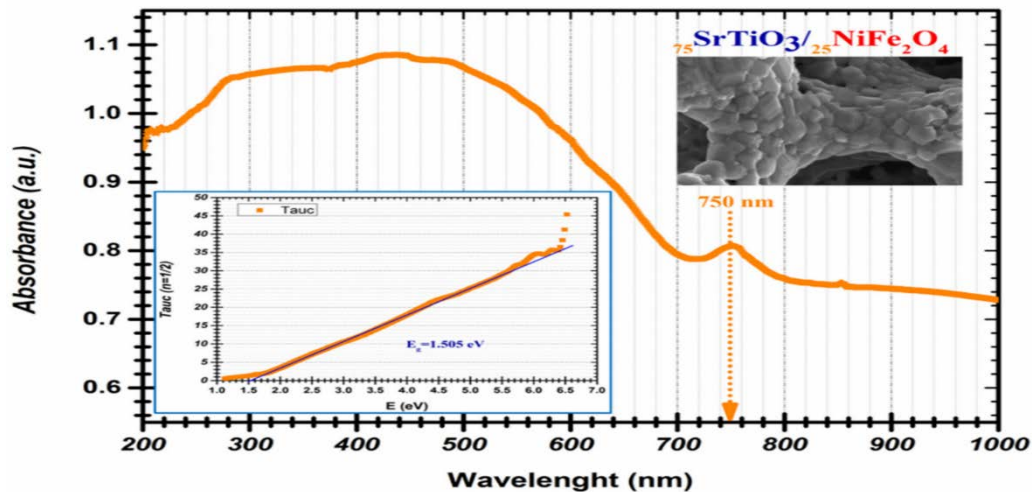


Figure 4.11 : Spectre d'absorption UV-vis de 75STO/25NFO nanocomposite en tant que structure hiérarchique de mousse poreuse /en (Insertion) plan Tauc correspondant pour la détermination du GAP.

Pour mettre en évidence les propriétés optiques de nos échantillons $(1-x)$ STO/ x NFO nous nous sommes fixés sur le spectre d'absorption UV-Vis du nano composite 75STO/25NFO en structure hiérarchique de mousse poreuse qui est présenté dans la figure 11. Il a été largement documenté dans la littérature que la pure NiFe_2O_4 atteint continuellement la région de la lumière visible ($300\text{ nm} < \lambda < 1000\text{ nm}$), contrairement au pur SrTiO_3 , dont la bande d'absorption diminue brusquement à environ 388 nm. En conséquence, le NiFe_2O_4 pur peut réagir à la fois aux UV et à la lumière visible, tandis que le SrTiO_3 ne réagit qu'à l'UV. L'écart de bande de 1,5 eV est calculé en extrapolant la section linéaire des isothermes d'adsorption d'azote de la figure 11 des

nano composites et les distributions de taille des pores moyennes associées en utilisant la relation de Tauc : $((\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g))$, De ce point de vue, les hétéro-union de STO/NFO apportent la complémentarité qui devrait exister entre les deux composants. (Tableau 4) résume quelques résultats trouvés dans la littérature en guise de comparaison avec notre valeur de GAP trouvé. Il est à noter que le pic d'absorption caractéristique de NiFe_2O_4 à environ 750 nm. Cette étude n'est autre qu'une première étape de la recherche sur ces nanomatériaux, qui est assez complexe. Ici, nous avons voulu attirer l'attention sur ce phénomène si fascinant qu'est l'attachement des deux nanomatériaux et est utilisé dans les applications techniques et environnementales modernes.

Tableau 4.4 : Tableau comparatif des différentes valeurs de GAP de NiFe_2O_4 , SrTiO_3 et $\text{SrTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ composite trouvé dans la littérature.

Matériau	composition	Valeur du GAP (eV)	Référence
SrTiO_3	pur	3.20	[12]
SrTiO_3	pur	3.15	[13]
NiFe_2O_4	pure	1.70	[14]
NiFe_2O_4	pure	1.82	[13]
NiFe_2O_4	pure	1.40	[15]
$\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{NiFe}_2\text{O}_4$	50% $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / 50% NiFe_2O_4	1.38	[15]
$\text{SrTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4$	15% SrTiO_3 / 85% NiFe_2O_4	1.42	[13]
75STO/25NFO	75%SrTiO_3 25%NiFe_2O_4	1.50	Notre étude

2.9. Caractérisation Magnétique

La variation des propriétés magnétiques des matériaux élaboré purs et composites céramiques a été étudiée par boucle d'hystérie obtenue à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM, Princeton/Lakeshore M3900, Lake Shore Cryotronics, Westerville, OH, États-Unis) température ambiante sous un champ magnétique dans la plage de ± 10 kOe.

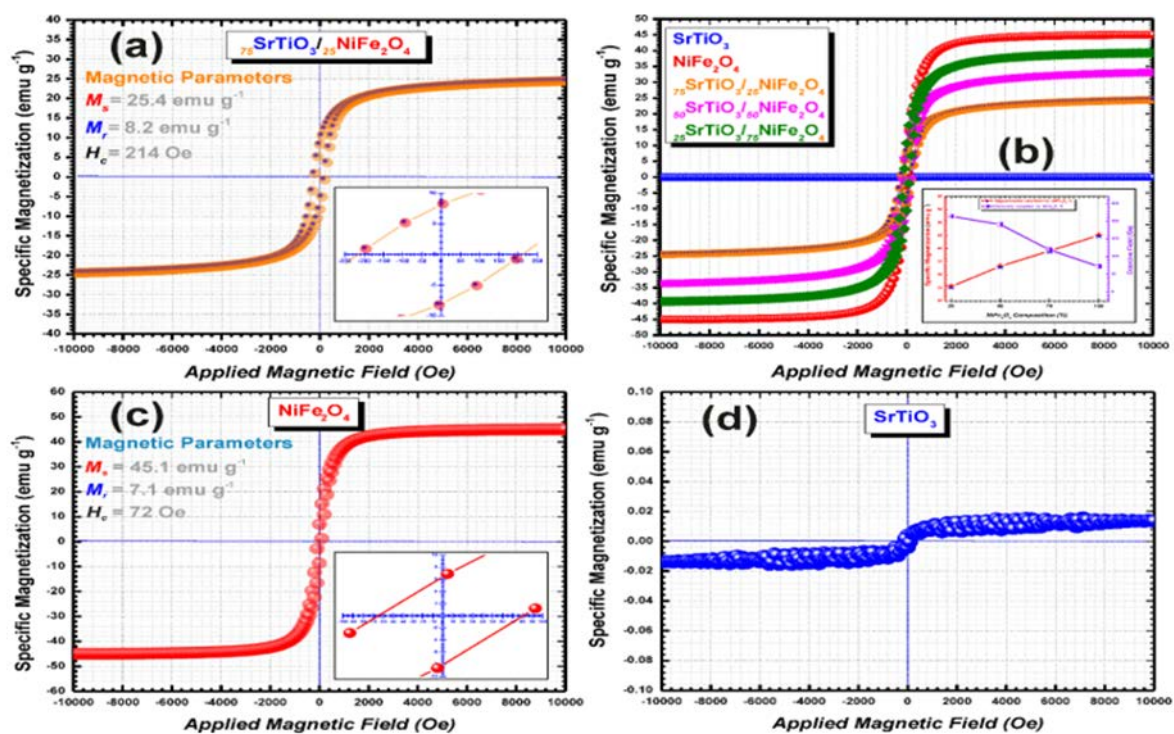


Figure 4.12 : Les boucles d'hystérésis à la température ambiante de (a) la nanostructure 75STO/25NFO, (b) tous les composites synthétisés avec un pourcentage de phase spinelle différent (c) les nanoparticules de NiFe_2O_4 inorganiques, (d) des nanoparticules SrTiO_3 inorganiques.

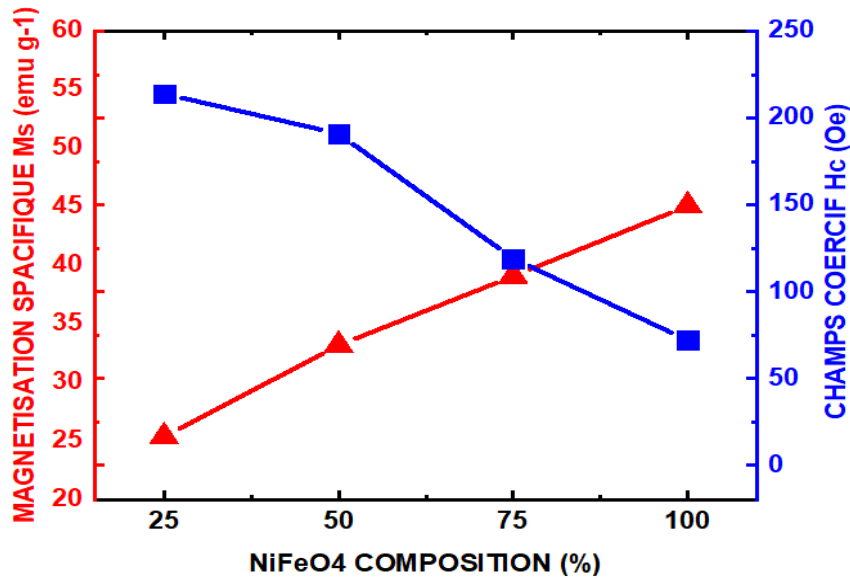


Figure 4.13 : Variation de la magnétisation de saturation et le champ magnétique coercitif (coercivité) en fonction du pourcentage des phases spinelle.

Les boucles d'hystérésis à température ambiante de nos matériaux purs et composites sont représentées dans la Figure 12. En effet, comme le montre la Figure 12 d, les boucles d'hystérésis enregistrées à la température ambiante révèlent que le pur SrTiO_3 n'a pas de magnétisme ; cependant, les nanoparticules NiFe_2O_4 inorganiques montrent un comportement ferromagnétique avec la magnétisation de saturation (MS) d'environ 45 emu g^{-1} (Figure 12C).

Echantillon	Magnétisation spécifique (emu/g)	Magnetisation Remanente (emu/g)	Champ Coercive (Oe)	Références
SrTiO_3	-	-	-	Notre étude
$75\text{SrTiO}_3/25\text{NiFe}_2\text{O}_4$	25.4	8.2	214	Notre étude
$50\text{SrTiO}_3/50\text{NiFe}_2\text{O}_4$	33.2	10.5	191	Notre étude
$25\text{SrTiO}_3/75\text{NiFe}_2\text{O}_4$	39.1	10.2	119	Notre étude
NiFe_2O_4	45.1	7.1	72	Notre étude
$\text{SrTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ nanotubes poreux	10	n.a	n.a	[16]
$\text{SrTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ nanoparticule-dans des nanotubes	18	n.a	n.a	[16]
NiFe_2O_4	40	n.a	n.a	[17]
85% NiFe_2O_4 15% SrTiO_3	23.3	n.a	n.a	[17]

Tableau 4.5 : Propriétés magnétiques de ses composites : NiFe_2O_4 , SrTiO_3 et $\text{SrTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4$.

Compte tenu de la présence du SrTiO_3 non magnétique, les valeurs de la magnétisation spécifique M_s pour les composites synthétisés avec des rapports différents de NiFe_2O_4 de 25% à 75% (figure 12b), sont inférieures à celles de la phase spinelle pure et elles sont entre 25 et 39 emu g^{-1} (voir Tableau 5). Il est intéressant de noter que la magnétisation ne diminue pas proportionnellement à la quantité de SrTiO_3 non magnétique présente dans la composition des échantillons. (Figure 12b). De plus, la valeur de coercivité la plus élevée est déterminée pour l'échantillon 75STO/25NFO, (figure 13) peut-être en raison de la haute anisotropie magnéto-cristalline, mettant l'accent sur la même tendance décrite par vide-supra. Le phénomène mentionné nécessite plus de travaux expérimentaux corroborés par simulation théorique pour évaluer sans équivoque les propriétés magnétiques des nanocomposites préparés en assemblage hiérarchique ainsi qu'en forme non homogène.

2.10. Propriétés diélectriques Analyse comparative

Afin d'assurer une bonne mesure de propriétés diélectriques nous avons préparé nos échantillons calcinés en forme de pastille cylindrique avec un diamètre de 12 mm et d'une épaisseur de 1,5 mm obtenu à 140 MPa à l'aide d'une presse à main (Carver Inc., modèle 4350) L, Wabash, IN, États-Unis d'Amérique et un traitement thermique de 3 h à 700°C), par la suite nous avons métalliser faces polies des pastilles avec de l'argent Ag, l'analyse a été effectué dans une large plage de température (20–200 °C) et $2 \div 2 \times 10^6$ Hz pour la fréquence, en utilisant un Agilent E4980A Precision LCR Meter (Santa Clara, comme aux États-Unis).

L'évolution avec la fréquence des parties réelles et imaginaires de la permittivité pour le matériau de départ et les composites préparés est comparativement présentée dans la figure 14a-h. Pour une meilleure compréhension de la permittivité extrinsèque des matériaux composites, SrTiO_3 a été préparé dans les mêmes conditions que les composites pour l'analyse diélectrique. La dépendance de fréquence de la partie réelle et imaginaire de la permittivité de la céramique SrTiO_3 pure à quelques températures est illustrée dans la Figure 14 a, e, montrant un comportement différent par rapport aux composites. À basse fréquence, l'échantillon présente une forte décomposition et à haute fréquence (105-106) Hz, où tous les phénomènes extrinsèques ont été annulés, la permittivité tend à ses valeurs intrinsèques ~ 1100 . D'autre part, la part réelle de permittivité par rapport à la fréquence indique des comportements diélectriques assez similaires pour tous les composites. La dispersion de fréquence est plus élevée avec l'augmentation de la température et cette augmentation est accrue à des fréquences inférieures.

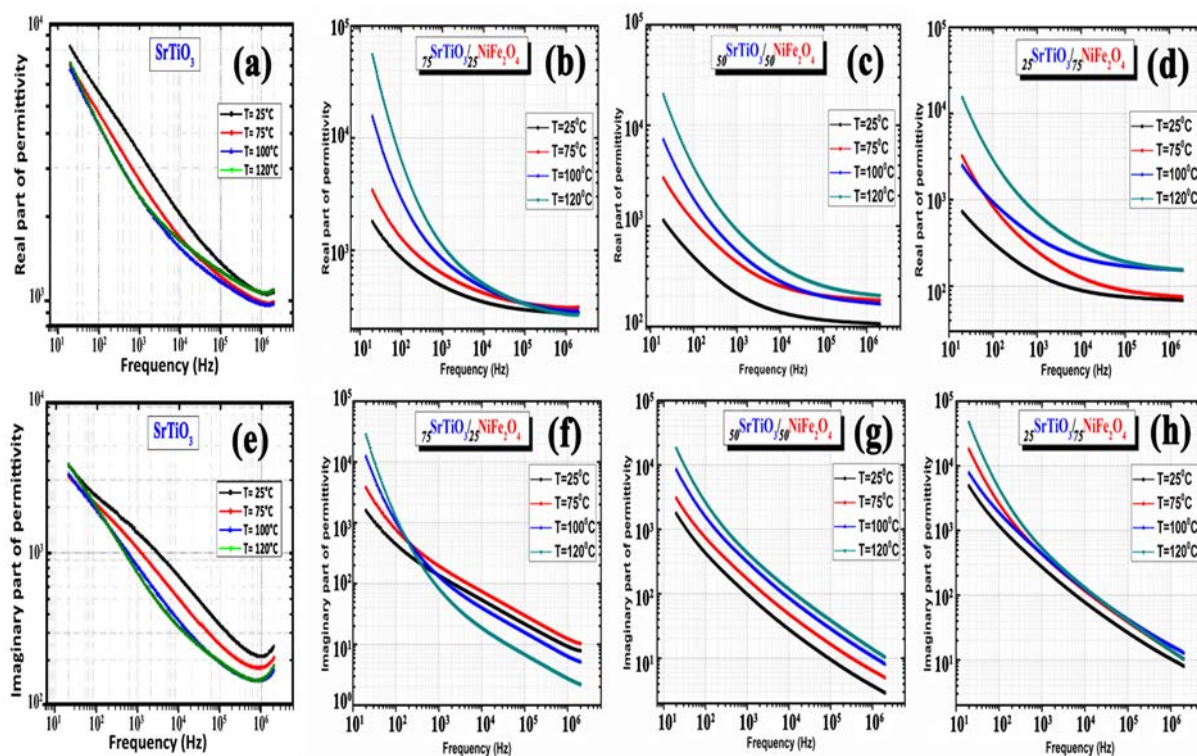


Figure 4.14 : Réponse diélectrique des matériaux synthétisés en fonction de la fréquence pour quelques températures (25 75 100 120°C) (a, e) représentent parties réelle et imaginaire de la permittivité du SrTiO_3 et (b-d) partie réelle de la permittivité et (f-h) partie imaginaire de la permittivité des composites 100-xSTO/x NFO.

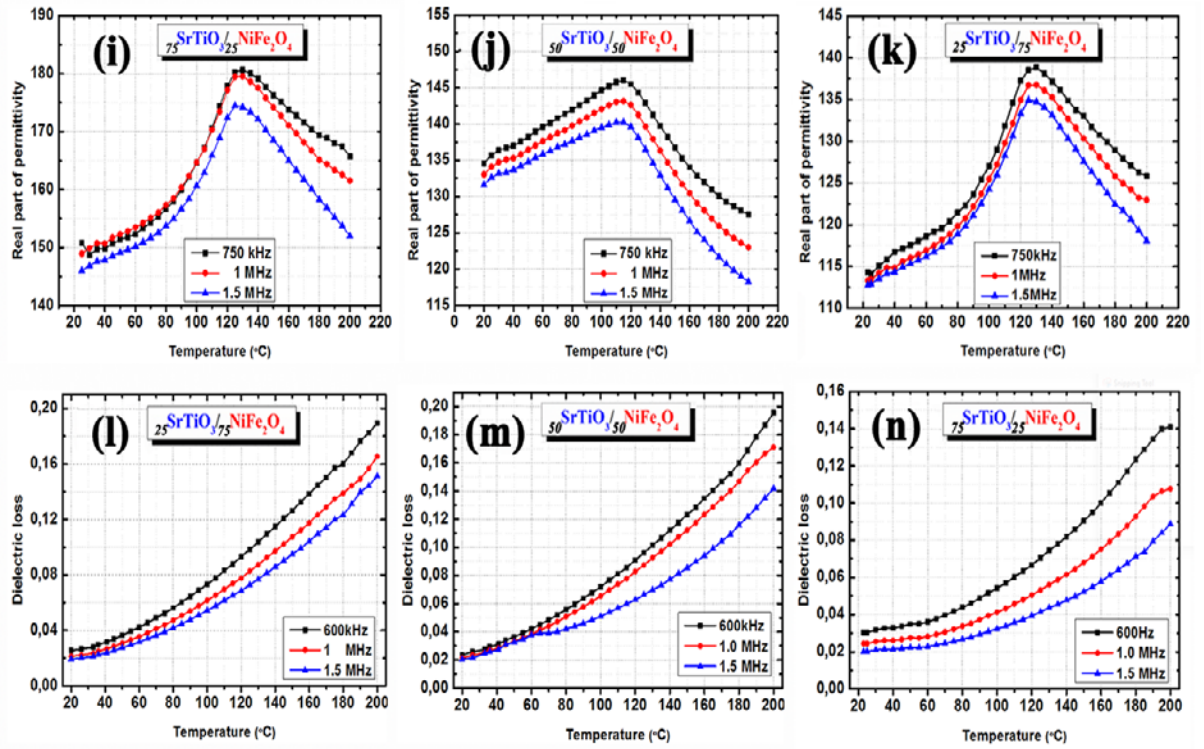


Figure 4.15 : Dépendance en température des caractéristiques diélectriques à quelques fréquences sélectionnées pour les composites 100-xSTO/x NFO fréquences sélectionnées pour les composites 100-xSTO/x NFO : (i-k) permittivité partie réelle ; (l-n) perte diélectrique.

Le composite 75STO/25NFO montre une permittivité plus élevée à basse fréquence, augmentant avec la température. Pour l'exemple, à $f = 1$ kHz, la permittivité suppose des valeurs d'environ 457 à 25 °C et 1072 à 120 °C, tandis que pour le composite 25STO/75NFO, environ 131 et 710 aux mêmes températures, respectivement. Les parties imaginaires de la permittivité (Figure 14f-h) montrent une forte diminution avec une fréquence de 2×10^4 à ~ 2 pour 75STO/25NFO et de 3×10^4 à 10 pour 25STO/75NFO composites, respectivement, à la fréquence entre 20 Hz à 106 Hz et 120 °C. Les deux composites montrent une dégradation à basse fréquence de la partie réelle et imaginaire de la permittivité, qui augmente fortement avec la température. Cependant, en dehors de la variation linéaire observée dans le cas du composite 50STO/50NFO, les deux matériaux présentent un comportement différent: températures indépendantes lorsque la fréquence et la température sont croissantes. Alors que pour le composite 50STO / 50NFO, ces mécanismes extrinsèques semblent être annulés pour une fréquence supérieure à 105 Hz, dans le cas des composites 75STO/25NFO et 25STO/75NFO ils continuent d'exister dans toutes les fréquences étudiées. Les différences observées montrent

que les contributions extrinsèques sont légèrement différentes dans ces types de composites. Les contributions extrinsèques sont dues aux relaxations de Maxwell-Wagner et à la conductivité dc causée par les espèces à charge lente activées à des fréquences basses et à des températures élevées [18].

La relaxation Maxwell-Wagner est liée à des inhomogénéités et des interfaces [19], et il semble que les meilleures caractéristiques diélectriques obtenues pour le composite 75STO/25NFO légèrement dépendant de la température sont une conséquence de différentes propriétés micro structurales, par exemple, morphologie hiérarchique mousse poreuse par attachement de particules. À une fréquence élevée (environ 105 Hz), où les relaxations liées au défaut de charge ne sont plus actives, la permittivité tend à sa valeur intrinsèque [20,21]. Pour cette fréquence, à 120 °C, des valeurs autour de ~ 320 pour 75STO/25NFO (indépendante de la température), ~ 250 pour 75 STO/25 NFO (température dépendante) et ~ 190 pour 25STO/75NFO, sont trouvés. Les pertes diélectriques à des fréquences élevées (1 MHz) (figure 15 l-n) semblent indépendantes du type composite, dépendant de la température et sont dans la plage de 0,02 0,18 pour des températures comprises entre 20 et 200 °C.

La dépendance en température de la permittivité montre quelques différences pour les composites en fonction de la composition (Figure 15 i-k). Un large maximum de permittivité peut être détecté dans la plage d'environ 120-140 °C pour tous les composites et il provient d'un caractère relaxant ou d'une réduction du caractère ferroélectrique [22,23]. La forme et la position du maximum de permittivité sont affectées par un effet diélectrique extrinsèque qui tend à couvrir le comportement ferroélectrique intrinsèque des composites et la permittivité diminue avec la température et la fréquence. La forme du maximum de permittivité peut s'expliquer par des variations locales de composition et des différences morphologiques [24].

3. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons pu voir qu'en combinant les techniques d'autocombustion à l'état solide et sol-gel, le processus de synthèse séquentielle discuté dans ce chapitre permet la production réussie de $100-x$ STO/ x NFO avec ($x= 25,50, 75$) % sous forme de mousse poreuse. Le diagramme XRD des poudres des composites résultants ont montrés les pics de diffraction de la pérovskite STO et de la spinelle inverse NFO simultanément. Avec une énergie de bande interdite de 1,505 eV et une permittivité de 457 à température ambiante, la combinaison 75STO/25NFO présente une réponse puissante à la lumière visible. En outre, la permittivité du composite 75STO/25NFO est proportionnelle à l'augmentation de la température et présente

une permittivité accrue aux basses fréquences. Les études morphologiques FE-MEB et HR-TEM montrent que NiFe_2O_4 est empilé avec précision pendant la consolidation des particules. Les valeurs les plus élevées de la BET et de surface de Langmuir, de 52 et $75 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, ainsi que la densité des pores, ont été démontrées par le nano composite 75STO/25NFO est le plus poreux. Lorsque le rapport x dans $100\text{xSTO}/\text{xNFO}$ est passé de 25 à 100, les valeurs de l'aimantation spécifique ont augmenté de 25,4 à 45,1 emu/g. La coercivité de l'échantillon 75STO/25NFO a affiché la valeur la plus élevée de 214 Oe. En mettant l'accent sur l'assemblage colloïdal de la fixation des particules de NiFe_2O_4 en présence de SrTiO_3 , le processus de synthèse séquentiel utilisé pour créer le nano composite est considéré comme une hétérojonction.

Références :

- [1] Viennois, R.; Hermet, P.; Machon, D.; Koza, M.M.; Bourgogne, D.; Fraisse, B.; Petrović, A.P.; Maurin, D. Stability and Lattice Dynamics of Ruddlesden–Popper Tetragonal Sr_2TiO_4 . *J. Phys. Chem. C*, **124**, 27882–27893. (2020)
- [2] Ge, W.; Zhu, C.; An, H.; Li, Z.; Tang, G.; Hou, D. Sol–gel synthesis and dielectric properties of Ruddlesden–Popper phase $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 1, 2, 3, \infty$). *Ceram. Int.*, **40**, 1569–1574. (2014)
- [3] F. Ansari, A. Sobhani, and M. Salavati-Niasari, “PbTiO₃/PbFe₁₂O₁₉ nanocomposites: green synthesis through an eco-friendly approach,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 85, pp. 170–175, (2016).
- [4] P.T. Tunç, F. Apaydin, K. Yildiz, *J. Therm. Anal. Calorim.* **127**, 63–69 (2017).
- [5] Kreisel, G. Lucazeau, H. Vincent, *J. Solid State Chem.* **137** 127] (1998).
- [6] M.Schumacher, G.W.Dietz, R. Waser, “Electrode influence on the charge transport through SrTiO₃ thin films”, *Integrated Ferroelectrics*, vol. 10, pp. 231–245 Oct. (1995).
- [7] Luque, R.; Campelo, J.M.; Luna, D.; Marinas, J.M.; Romero, A.A. Catalytic performance of Al-MCM-41 materials in the Nalkylation of aniline. *J. Mol. Catal. A Chem.*, **269**, 190–196. (2007)
- [8] Kruk, M.; Jaroniec, M. Gas adsorption characterization of ordered organic- inorganic nanocomposite materials. *Chem. Mater*, **13**, 3169–3183. (2001).
- [9] Walerczyk, W.; Zawadzki, M.; Grabowska, H. Solvothermal Synthesis and Catalytic Properties of Nanocrystalline $\text{ZnFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ ($x = 0, 1, 2$) Spinel in Aniline Methylation. *Catal. Letters* , **142**, 71–80. (2012)
- [10] Li, Y.; Zhou, X.; Luo, W.; Cheng, X.; Zhu, Y.; El-Toni, A.M.; Khan, A.; Deng, Y.; Zhao, D. Pore Engineering of Mesoporous Tungsten Oxides for Ultrasensitive Gas Sensing. *Adv. Mater. Interfaces* , **6**(1), 1801269. (2019).

- [11] Kushwaha, S.; Sreelatha, G.; Padmaja, P. Physical and chemical modified forms of palm shell: Preparation, characterization and preliminary assessment as adsorbents. *J. Porous Mater.*, 20, 21–36. (2013).
- [12] Reunchan, P.; Ouyang, S.; Umezawa, N.; Xu, H.; Zhang, Y.; Ye, J. Theoretical design of highly active SrTiO₃-based photocatalysts by a codoping scheme towards solar energy utilization for hydrogen production. *J. Mater. Chem. A*, 1, 4221–4227. (2013)
- [13] Xia, Y.; He, Z.; Lu, Y.; Tang, B.; Sun, S.; Su, J.; Li, X. Fabrication and photocatalytic property of magnetic SrTiO₃/NiFe₂O₄ heterojunction nanocomposites. *RSC Adv.*, 8, 5441–5450. (2018)
- [14] Zeng, K.; Zhang, D. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 36, 307–326. (2010)
- [15] Borhan, A.I.; Gherca, D.; Cojocaru, S.; Lupu, N.; Roman, T.; Zaharia, M.; Palamaru, M.N.; Iordan, A.R. One-pot synthesis of hierarchical magnetic porous γ -Fe₂O₃@NiFe₂O₄ composite with solid-phase morphology changes promoted by adsorption of anionic azo-dye. *Mater. Res. Bull.*, 122, 110664. (2020)
- [16] Chen, Y.; Lai, Z.; Zhang, X.; Fan, Z.; He, Q.; Tan, C.; Zhang, H. Phase engineering of nanomaterials. *Nat. Rev. Chem.*, 4, 243–256. (2020)
- [17] George, C.N.; Thomas, J.K.; Jose, R.; Kumar, H.P.; Suresh, M.K.; Kumar, V.R.; Wariar, P.R.S.; Koshy, J. Synthesis and characterization of nanocrystalline strontium titanate through a modified combustion method and its sintering and dielectric properties. *J. Alloys Compd.*, 486, 711–715. (2009)
- [18] Yu, Z.; Ang, C. Maxwell–Wagner polarization in ceramic composites BaTiO₃–(Ni_{0.3}Zn_{0.7})Fe_{2.1}O₄. *J. Appl. Phys.*, 91, 794–797. (2002),
- [19] Zeng, F.; Cao, M.; Zhang, L.; Liu, M.; Hao, H.; Yao, Z.; Liu, H. Microstructure and dielectric properties of SrTiO₃ ceramics by controlled growth of silica shells on SrTiO₃ nanoparticles. *Ceram. Int.*, 43, 7710–7716. (2017).

- [20] Jonscher, A.K. *Dielectric Relaxation in Solids*; Chelsea Dielectrics Press Limited: London, UK, (1983).
- [21] Li, G.; Liu, H.; Wang, Z.; Hao, H.; Yao, Z.; Cao, M.; Yu, Z. Dielectric properties and relaxation behavior of Sm substituted SrTiO₃ ceramics. *J. Mater. Sci. Mater. Electron*, 25, 4418–4424. (2014).
- [22] Lu, S.G.; Xu, Z.K.; Wang, Y.P.; Guo, S.S.; Chen, H.; Li, T.L.; Or, S.W. Effect of CoFe₂O₄ content on the dielectric and magnetoelectric properties in Pb(ZrTi)O₃/CoFe₂O₄ composite. *J. Electroceramics*, 21, 398. (2008)
- [23] Bammannavar, B.K.; Naik, L.R. Electrical properties and magnetoelectric effect in (x) Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄+(1-x) BPZT composites. *Smart Mater. Struct* 18, 085013. (2009),
- [24] Pei, Y.; Li, Q.; Shi, W.; Zhang, B.; Chen, Q.; Yue, X.; Xiao, D.; Zhu, J. Effect of CoFe₂O₄ content on the dielectric and magnetoelectric properties in CoFe₂O₄/Pb (Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.35} Ti_{0.65}O₃ composites. *Ferroelectrics*, 410, 82–87. (2010)

Conclusion générale

En conclusion, cette thèse rapporte des résultats originaux sur l'influence du pourcentage de ferrites de nickel ajouté dans le mélange élaboré par voie chimique (méthode sol gel auto combustion de par la structure cristallographique ou nous avons vu qu'il s'agit que de matériaux purs prouvé par le FTIR (SrTiO_3 , NiFe_2O_4 et celles des composites en pourcentages massique $(1-x)$ STO/ x NFO) pas de résidus organiques dans les mélanges. La DRX a montré qu'il s'agit bien des structures cristallographiques pures de STO et de NFO existence de phases secondaires sauf pour l'échantillon où un petit pic estimé à 2% de TiO_2 qui n'a pas réagi.

La morphologie de nos échantillons que le MEB nous a révélé une morphologie en mousse poreuse pour le 75STO/25NFO et que l'agent de combustion Glycine a été un bon choix afin d'avoir des structures spongieuses.

En revanche le TEM à haute résolution a montré comment que le STO est consolidé avec le NFO et nous avons pu estimer aussi la tailles des particules de NFO se trouvant à l'intérieur du STO, le mapping a réussi à montrer qu'il ne s'agit pas d'une structure corp coquille mais d'une structure en BULK.

Pour les propriétés magnétiques (VSM) les nanoparticules NiFe_2O_4 inorganiques montrent un comportement ferromagnétique avec la magnétisation de saturation (MS) d'environ 45 emu g^{-1} La technique a révélé aussi que la quantité de matériaux magnétique que la magnétisation ne diminue pas proportionnellement avec la quantité de SrTiO_3 non magnétique présente dans la composition des échantillons.

L'analyse diélectrique a montré que la permittivité du composite 75STO/25NFO est élevée à basse fréquence et augmente avec la température, comparables à celles des valeurs du composé 25STO/75NFO. Les parties imaginaires de la permittivité diminuent à mesure que la fréquence augmente. Les composites 75STO/25NFO et 25STO/75NFO démontrent une dégradation des parties réelles et imaginaires de la permittivité de basse fréquence qui augmente avec la température. Le composite 50STO/50NFO a une variation linéaire unique. Les contributions extrinsèques, telles que les relaxations de Maxwell-Wagner et la conductivité DC, sont présentes à des fréquences basses et à des températures élevées.

En perspectives nous prévoyons une étude de modélisation et calculs de premiers principes afin de comprendre ce genre de systèmes et les mettre en œuvre dans des applications industrielles : prévoir des dépôts de couches minces : par évaporation thermique, PLD pour différents domaines à savoir le médical, couche antibactérienne, capteur à gaz, dispositif RF.

TABLE 1 publications Récentes (2008-2018) sur les méthodes de préparation du SrTiO₃ nano-matériau.

Preparation Method	Structure	Particle Size, nm	Reference (Year)
Sol-precipitation coupled with hydrothermal synthesis	Nanocubes	60-120	(2008)
Polymerised complex	Nanoparticles	25-100	(2008)
Solid-state reaction	Nanoparticles	110-150	(2008)
Ball milling-assisted solid-state reaction	Nanoparticles	30	(2008)
Sol-gel combustion	Nanopowders (spherical)	20-30	(2008)
Sol-gel	Nanopowders	N/A	(2009)
Molten salt reaction	Submicron crystallites and nanocrystals	20-184	(2010)
Microwave heating technique	Nanopowders	28-68	(2010)
Solvothermal	Nanoparticles	50-80	(2010)
Molten salt reaction	Nanocubes	64-182	(2011)
Microwave-assisted hydrothermal	Nanospheres	N/A	(2012)
Microwave-assisted hydrothermal	Nanocubes	46-57	(2012)
Sol-gel hydrothermal	Nanoparticles	30-150	(2012)
Hydrothermal	Mesocrystals	100-200	(2012)
Solvothermal	Nanocubes	Approximately 20	(2013)
Sol-gel combustion	Nanoparticles	45-56	(2013)
Hydrothermal	Nanocubes	20-200	(2014)
Solvothermal	Nanocubes, nanospheres, nanoflakes	24-43	(2014)
Rapid sol-precipitation	Nanocubes	4-13	(2014)
Hydrothermal	Microspheres	30-46	(2015)
Solid-state reaction (flux based)	Nanocubes	300	(2015)
Electrospinning	Nanotubes	Approximately 100	(2015)
Ultrasound-assisted wet chemical	Nanocrystals	7-17	(2015)
Solid-state crystal growth (SSGC)	Single crystals	N/A	(2016)
Flux-mediated method	Nanocubes (irregular shape)	200-3000	(2016)
Hydrothermal	Core-shell microspheres	Approximately 700	(2017)
Ultrasound-assisted hydrothermal	Mesoporous nanopowder	8-18	(2017)
Hydrothermal	Nanocubes	30-56	(2018)

TABLE 2 parametres Hydrothermal étudiés recement.

Parameters						Particle Shape/Size, nm	Reference (Year)
Sr Precursor	Ti Precursor	Sr:Ti Mole Ratio	Alkaline Medium/ Molarity, M	Time, h	Temperature, °C		
SrCl ₂ .6H ₂ O	TiCl ₄	N/A	KOH/4	0~6.2	20~60	Nanoparticles	(2004)
SrOH ₂ .8H ₂ O	TiO ₂ (P25)	10:1	KOH/50	1~120	150	Nanoparticles/20~50	(2010)
SrCl ₂ .6H ₂ O	C ₁₂ H ₂₈ TiO ₄	1:1	KOH	0~2.6	140	Nanocubes/46~57	(2012)
Sr (Ac) ₂ . H ₂ O	Ti (SO ₄) ₂	N/A	KOH/2	24	240	Nanocrystals/100~200	(2013)
SrOH ₂ .8H ₂ O	TiO ₂ (P25)	1:1	NaOH/1~5	24	130	Nanocubes/20~200	(2014)
SrOH ₂ .8H ₂ O	TiO ₂ (P25)	1:1	NaOH/3	12~96	130	Nanocubes/20~200	(2014)
SrOH ₂ .8H ₂ O	TiO ₂ (P25)	1:1	NaOH/3	72	100~180	Nanocubes/20~200	(2014)
Sr (Ac) ₂	Ti[OCH (CH ₃) ₂] ₄	N/A	NH ₄ OH	12	120	Porous nanoparticles/450~800	(2014)
Sr (Ac) ₂	TiO ₂	N/A	KOH/10	24	220	Nanocubes/90~150	(2014)
SrOH ₂ .8H ₂ O	TiO ₂	1:1	N/A	40	160	Nanoparticles	(2014)
Sr (NO ₃) ₂	TiB ₂	1:1	NaOH/3	24~72	200	Nanoparticles	(2014)
SrOH ₂ .8H ₂ O	TiO ₂	1:1 and 1:2	NaOH/50	20~60	220	Nanoparticles/32~45	(2015)
SrCl ₂ .2H ₂ O	TiOSO ₄ . yH ₂ SO ₄ . yH ₂ O	1:1	KOH/6	0~8	140	Microspheres/30~46	(2015)
SrCl ₂ .2H ₂ O	TiOSO ₄ . yH ₂ SO ₄ . yH ₂ O	1:1	KOH/6	1	140	Microspheres/30~46 (with/ without stirring parameter)	(2015)
SrOH ₂ .8H ₂ O	TiO ₂ (P25)	1:1	KOH/3.5 mmol	72	150	Nanocubes/50	(2015)
SrOH ₂ .8H ₂ O	TiO ₂ nanotube array films	N/A	N/A	0~6	150	Nanotubes	(2017)
SrOH ₂	TiO ₂ nanotubes	N/A	N/A	1~3	180	Nanotubes	(2017)
SrOH ₂ .8H ₂ O	TiO ₂	N/A	N/A	12	180	Nanocubes/20~50	(2017)
Sr (NO ₃) ₂	Ti (OBu) ₄	N/A	NaOH	24	180	Nanoparticles	(2017)
SrCl ₂ .6H ₂ O	Ti (OBu) ₄	N/A	NaOH/1	6	180	Microspheres	(2017)
SrOH ₂ .8H ₂ O	TiO ₂	1:1	KOH/3	72	60~180	Nanocubes/30~56	(2018)
SrOH ₂ .8H ₂ O	[CH ₃ CH(O ⁻) CO ₂ NH ₄] ₂ Ti(OH) ₂	N/A	NaOH/5	72~120	150	Nanoparticles/20~40	(2018)
Sr (Ac) ₂	Ti (OBu) ₄	1:1	Glycerol	N/A	240	Nanocubes/20~200	(2018)
SrOH ₂ .8H ₂ O	(C ₄ H ₉ O) ₄ Ti	N/A	NaOH/12	20	90	Nanowires	(2018)
Sr(OH) ₂	TiO ₂	1:0.98	NaOH/5	1	180	Nanocubes/10~100	(2019)

TABLE 3 la liste des applications photocatalytiques du SrTiO₃

Photocatalyst	Applications and Uses	Light Source	Reference (Year)
Rh-SrTiO ₃	PEC water splitting	300 W Xe lamp ($\lambda > 420$ nm)	(2011)
LaFeO ₃ thin films grown on Nb-SrTiO ₃	PEC water splitting	300 W Xe lamp	(2015)
rGO wrapped SrTiO ₃ flower-like nanostructure	Hydrogen production from formic acid	N/A	(2018)
SrTiO ₃ anisotropic facets	Photochemical water splitting	300 W Xe lamp	(2016)
SrTiO ₃ /TiO ₂ NT	Photochemical water splitting	Simulated sunlight lamp (310 W/m ² , XHA500)	(2016)
Ternary CdS/Au/3DOM-SrTiO ₃	Photochemical water splitting	300 W Xe lamp	(2017)
Facet functionalised SrTiO ₃ (001) and (023)	Photochemical water splitting	500 W Xe lamp	(2016)
CdSe/SrTiO ₃ nanocomposites	Photochemical water splitting	300 W Xe lamp	(2019)
SrTiO ₃ grown on GaAs (001)	PEC water splitting	300 W Xe lamp	(2017)
ZnO/SrTiO ₃	Photochemical water splitting and fuel cell	300 W Xe lamp	(2018)
SrTiO ₃ nanocubes	PEC water splitting	100 W Hg lamp	(2018)
SrTiO ₃ /AgPO ₄	Photocatalytic water oxidation (O ₂ production)	300 W Xe lamp ($\lambda > 420$ nm)	(2014)
Ag/Fe ₃ O ₄ bridged SrTiO ₃ /GCN	Photochemical water splitting and degradation of levofloxacin	300 W Xe lamp	(2018)
Polythiophene/mp SrTiO ₃	Degradation of methylene blue	250 W visible lamp	(2018)
Mn-SrTiO ₃ nanocubes	Degradation of tetracycline	250 W Xe lamp ($\lambda > 420$ nm)	(2015)
SrTiO ₃ nanocubes	Degradation of crystal violet	15 W 365 nm UV lamp	(2014)
Cr-SrTiO ₃ nanoplates	Cr (VI) removal	500 W Xe lamp ($\lambda > 420$ nm)	(2019)
mp N-SrTiO ₃	Degradation of methyl orange	400 W halogen lamp ($\lambda > 400$ nm)	¹⁰² (2019)
SrTiO ₃ /TiO ₂ nanosheets exposed (001) facets	Degradation of rhodamine B	300 W Xe lamp (250 < λ < 380 nm)	(2014)
Bimodal-pore SrTiO ₃ microspheres	Cr (VI) removal	500 W Xe lamp	(2016)
BiVO ₄ /SrTiO ₃ nanocomposites	Degradation of sulfamethoxazole	500 W Xe lamp	(2017)
TiO ₂ /SrTiO ₃ and SrTiO ₃ microspheres (Rh, Ru, Pt decorated)	Phenol oxidation and degradation	UV-Vis light ($\lambda > 350$ nm)	(2017)
Ag-SrTiO ₃	Degradation of NO in air	300 W Xe lamp	(2016)
SrTiO ₃ (decorated with SrCO ₃)	Degradation of NO in air	300 W Xe lamp ($\lambda > 420$ nm)	(2018)

Cr-SrTiO ₃	Degradation of NO in air	LED lamps 2 W/m ² in different wavelengths (390, 445, 530, 627 nm)	(2013)
Ag, F-SrTiO ₃	Degradation of VOCs (Toluene)	300 W Xe lamp ($\lambda > 420$ nm)	(2018)
Surface hydroxylation SrTiO ₃	Degradation of VOCs (Toluene)	300 W Xe lamp (300 < λ < 400 nm)	(2016)
Ag ₃ PO ₄ /Cr-SrTiO ₃	Degradation of VOCs (Isopropanol)	300 W Xe lamp (420 < λ < 800 nm)	(2013)
Carbon nitride polymer sensitisation and N ⁻ SrTiO ₃ /TiO ₂ NT heterostructure	Degradation of VOCs (Toluene)	300 W Xe lamp	(2017)
Cu _x O nanocluster loaded SrTiO ₃ nanorod thin film	Reduction of CO ₂ into CO (using H ₂ O)	Hg ⁻ Xe lamp	(2016)
Rh-SrTiO ₃	Reduction of CO ₂ into CO (using H ₂)	N/A	(2018)
B-SrTiO ₃	Reduction of CO ₂ into CH ₄	300 W Xe lamp	(2017)
Cr-SrTiO ₃	Reduction of CO ₂ into CH ₄	300 W Xe lamp ($\lambda > 420$ nm)	(2015)

SrTiO ₃	Reduction of CO ₂ into CO (using H ₂ O)	300 W Xe lamp	(2018)
Ag-SrTiO ₃	Reduction of CO ₂ into CO	300 W Xe lamp ($\lambda > 420$ nm)	(2018)
SrTiO ₃	Dye sensitised solar cell	N/A	(2017)
SrTiO ₃ /ZnO nanocomposites	Dye sensitised solar cell	AM 1.5G (100 mW/cm ²)	(2018)
TiO ₂ /SrTiO ₃	Dye sensitised solar cell	AM 1.5G (100 mW/cm ²)	(2015)
SrTiO ₃	Dye sensitised photoelectrosynthesis cell	75 mW/cm ² chopped light (445 nm)	(2016)

Les figures S1-S6 montrent l'affinement Rietveld des rayons X réalisé à l'aide du programme FullProf 2000 par ajustement de profil, avec une forme de pic modélisée par une fonction Pseudo-Voigt utilisant le modèle de Thomson Cox Hastings.

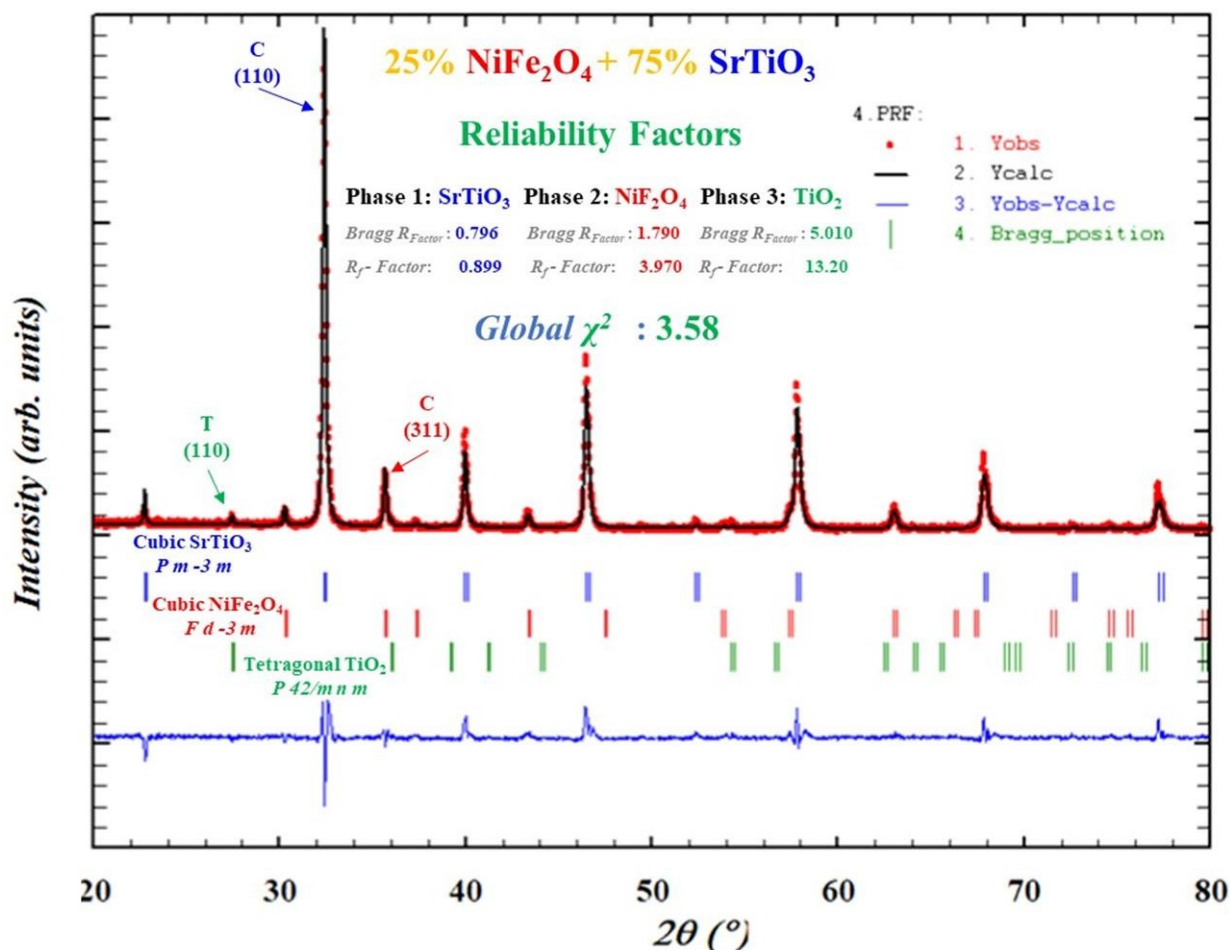


Figure S1. L'affinement Rietveld du 75STO/25NFO. La ligne noire continue représente les meilleurs ajustements aux données expérimentales, la ligne bleue représente les différences entre les données expérimentales et calculées tandis que les marqueurs verticaux représentent les positions des pics de Bragg en bleu pour la phase pérovskite cubique, en rouge pour la phase spinelle cubique et en vert pour la phase TiO₂ tétragonale.

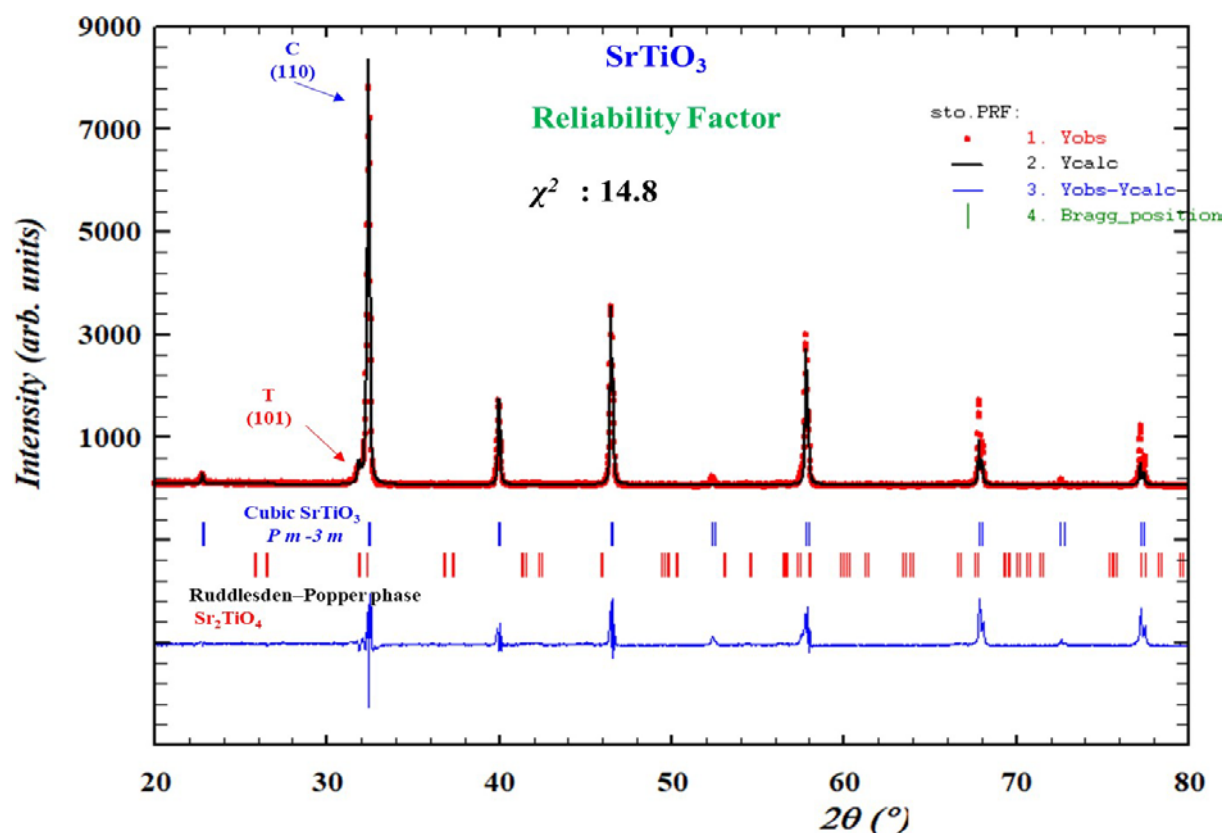


Figure S2. L'affinement à partir des modèles DRX et L'affinement de Rietveld des nanoparticules de SrTiO_3 . La ligne continue noire est le meilleur ajustement aux données expérimentales, la ligne bleue représente les différences entre les données expérimentales et calculées tandis que les marqueurs verticaux représentent les positions des pics de Bragg en bleu pour la phase de pérovskite cubique et en rouge pour la phase de Ruddlesden-Popper.

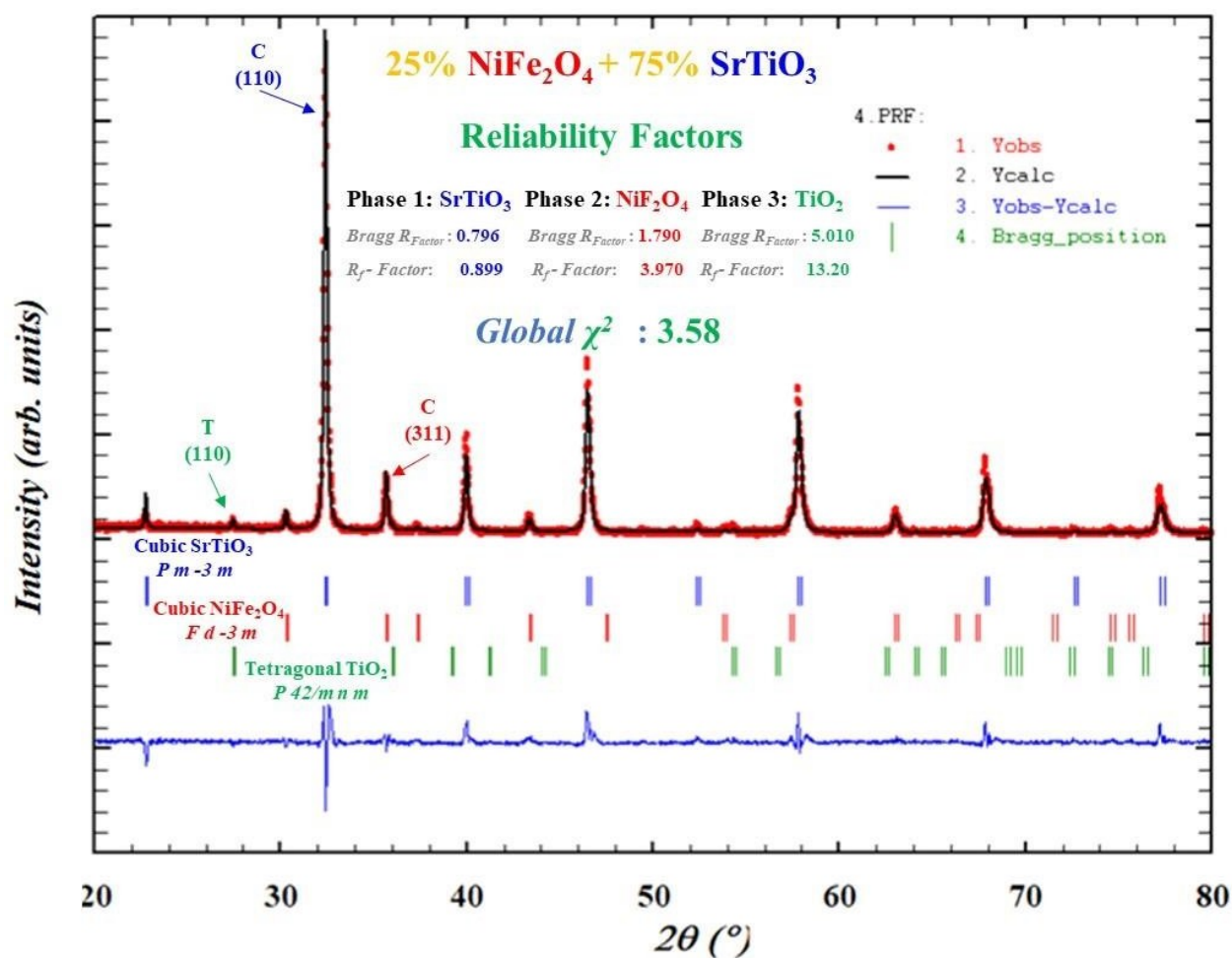


Figure S3. L'affinement Rietveld de SrTiO₃ avec 25% de NiFe₂O₄. La ligne noire continue est le meilleur ajustement aux données expérimentales, la ligne bleue représente les différences entre les données expérimentales et calculées tandis que les marqueurs verticaux représentent les positions des pics de Bragg en bleu pour la phase pérovskite cubique, en rouge pour la phase spinelle cubique et en vert pour la phase TiO₂ tétragonale.

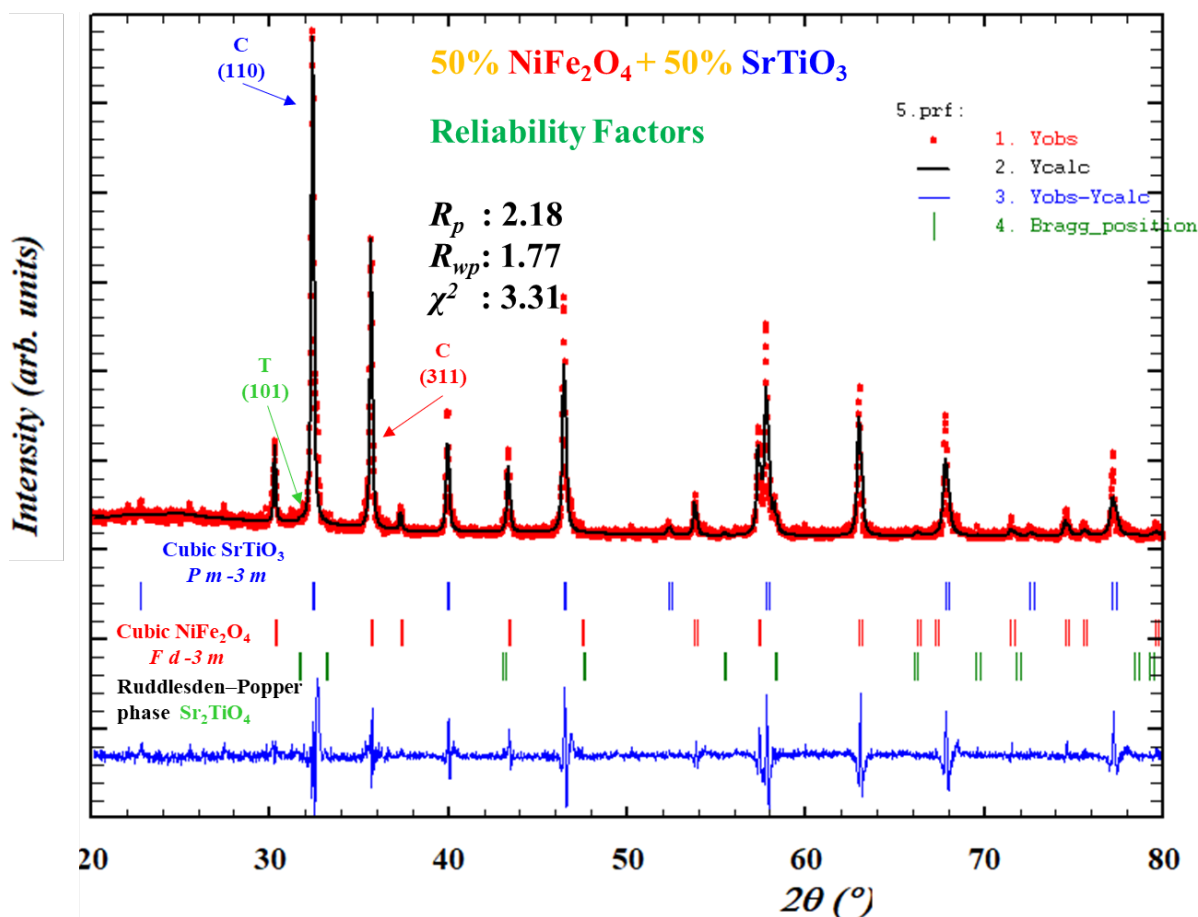


Figure S4. L'affinement Rietveld de SrTiO₃ avec 50% de NiFe₂O₄. La ligne noire continue est le meilleur ajustement aux données expérimentales, la ligne bleue représente les différences entre les données expérimentales et calculées tandis que les marqueurs verticaux représentent les positions des pics de Bragg en bleu pour la phase de pérovskite cubique, en vert pour la phase de pérovskite tétragonale et en rouge pour la phase de spinelle cubique.

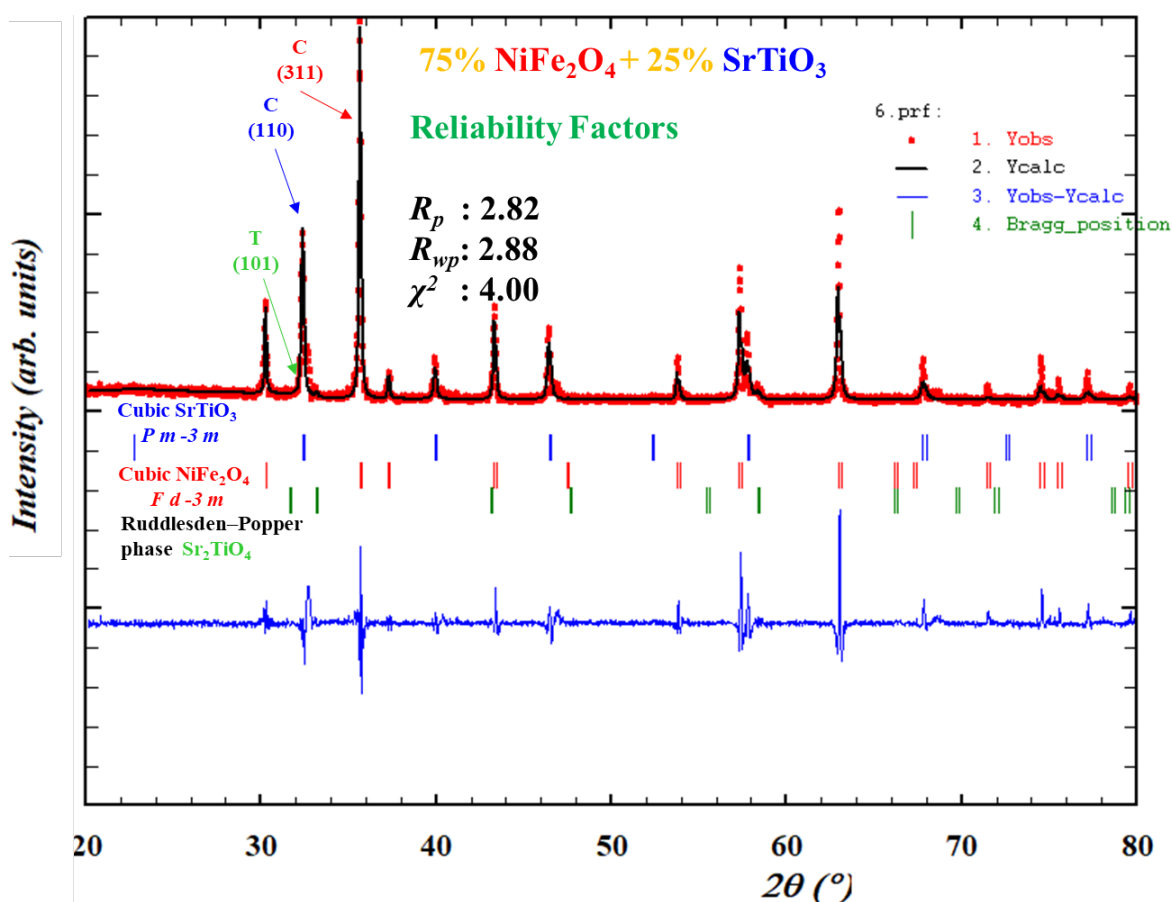


Figure S5. L'affinement Rietveld de SrTiO_3 avec 75% de NiFe_2O_4 . La ligne noire continue est le meilleur ajustement aux données expérimentales, la ligne bleue représente les différences entre les données expérimentales et calculées tandis que les marqueurs verticaux représentent les positions des pics de Bragg en bleu pour la phase de pérovskite cubique, en vert pour la phase de pérovskite tétragonale et en rouge pour la phase de spinelle cubique.

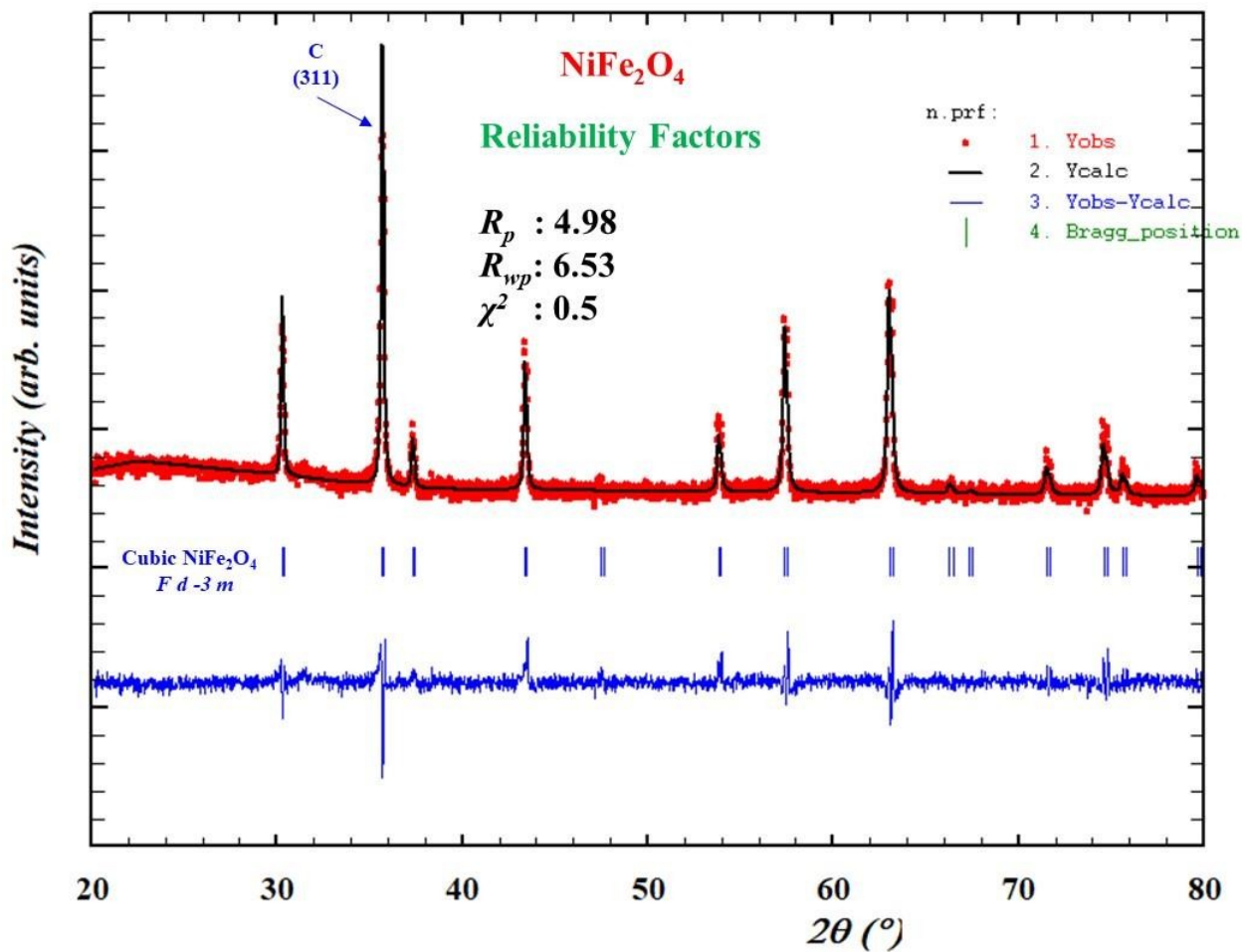


Figure S6. L'affinement Rietveld des nanoparticules de NiFe₂O₄. La ligne noire continue est le meilleur ajustement aux données expérimentales, la ligne bleue représente les différences entre les données expérimentales et calculées tandis que les marqueurs verticaux représentent les positions des pics de Bragg en bleu pour la phase spinelle cubique.



Article

Sequential Synthesis Methodology Yielding Well-Defined Porous 75%SrTiO₃/25%NiFe₂O₄ Nanocomposite

Ilyes Baba-Ahmed ¹, Daniel Ghercă ^{2,†}, Alexandra-Raluca Iordan ³, Mircea Nicolae Palamaru ³, Carmen Mita ³, Rachid Baghdad ⁴, Gabriel Ababei ² , Nicoleta Lupu ² , Mohamed Amine Benamar ⁵ , Abdelkader Abderrahmane ⁶, Tiberiu Roman ⁷, Georgiana Bulai ⁷ , Liviu Leontie ⁸ and Adrian Iulian Borhan ^{2,3,*,†}

- ¹ Laboratory of Fundamental and Applied Physics (FUNDAPL), Physics Department, Sciences Faculty, Saad Dahleb Blida 1 University, BP 270, Blida 09000, Algeria; baba.ing.ebm@gmail.com
- ² National Institute of Research and Development for Technical Physics, 47 Mangeron Boulevard, 700050 Iasi, Romania; dgherca@phys-iasi.ro (D.G.); gababei@phys-iasi.ro (G.A.); nicole@phys-iasi.ro (N.L.)
- ³ Faculty of Chemistry, Alexandru Ioan Cuza University of Iasi, 11 Carol I Boulevard, 700506 Iasi, Romania; alexandra.iordan@uaic.ro (A.-R.I.); palamaru@uaic.ro (M.N.P.); cmita@uaic.ro (C.M.)
- ⁴ Synthesis and Catalysis Laboratory, Matter Sciences Faculty, Ibn Khaldoun University of Tiaret, Tiaret 14000, Algeria; baghdadrachid@gmail.com
- ⁵ Laboratory of Fundamental and Applied Physics (FUNDAPL), University Center of Tamenghasset, Amine Elokkel Elhadj Moussa Eg-Akhamouk, BP 10034, Sersouf, Tamenghasset 11000, Algeria; benamardz64dz@yahoo.fr
- ⁶ Department of Electrical Engineering, Chosun University, 375, Seosuk-dong, Dong-gu, Gwangju 501759, Korea; abderrahmane.abdelkader@gmail.com
- ⁷ Integrated Center of Environmental Science Studies in the North-Eastern Development Region (CERNESIM), Department of Exact and Natural Sciences, Institute of Interdisciplinary Research, Alexandru Ioan Cuza University of Iasi, 700506 Iasi, Romania; tiberiu.roman@chem.uaic.ro (T.R.); georgiana.bulai@uaic.ro (G.B.)
- ⁸ Faculty of Physics, Alexandru Ioan Cuza University of Iasi, 11 Carol I Boulevard, 700506 Iasi, Romania; lleontie@uaic.ro
- * Correspondence: adrian.borhan@uaic.ro
- † These authors contributed equally to this work.



Citation: Baba-Ahmed, I.; Ghercă, D.; Iordan, A.-R.; Palamaru, M.N.; Mita, C.; Baghdad, R.; Ababei, G.; Lupu, N.; Benamar, M.A.; Abderrahmane, A.; et al. Sequential Synthesis Methodology Yielding Well-Defined Porous 75%SrTiO₃/25%NiFe₂O₄ Nanocomposite. *Nanomaterials* **2022**, *12*, 138. <https://doi.org/10.3390/nano12010138>

Academic Editor: Yun-Mo Sung

Received: 9 December 2021

Accepted: 28 December 2021

Published: 31 December 2021

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Abstract: In this research, we reported on the formation of highly porous foam SrTiO₃/NiFe₂O₄ (100−*x*STO/*x*NFO) heterostructure by joint solid-state and sol-gel auto-combustion techniques. The colloidal assembly process is discussed based on the weight ratio *x* (*x* = 0, 25, 50, 75, and 100 wt %) of NiFe₂O₄ in the 100−*x*STO/*x*NFO system. We proposed a mechanism describing the highly porous framework formation involving the self-assembly of SrTiO₃ due to the gelation process of the nickel ferrite. We used a series of spectrophotometric techniques, including powder X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FESEM), transmission electron microscopy (TEM), N₂ adsorption isotherms method, UV-visible diffuse reflectance spectra (UV-Vis DRS), vibrating sample magnetometer (VSM), and dielectric measurements, to investigate the structural, morphological, optical, magnetic, and dielectric properties of the synthesized samples. As revealed by FE-SEM analysis and textural characteristics, SrTiO₃-NiFe₂O₄ nanocomposite self-assembled into a porous foam with an internally well-defined porous structure. HRTEM characterization certifies the distinctive crystalline phases obtained and reveals that SrTiO₃ and NiFe₂O₄ nanoparticles were closely connected. The specific magnetization, coercivity, and permittivity values are higher in the 75STO/25NFO heterostructure and do not decrease proportionally to the amount of non-magnetic SrTiO₃ present in the composition of samples.

Keywords: heterostructure; nanocomposite; porous foam SrTiO₃/NiFe₂O₄; solid-state reaction; sol-gel auto-combustion

1. Introduction

Nanomaterials such as nanoparticles, nanowires, nanotubes, nanorods, and quantum dots present unique optoelectronic, electrical, magnetic, and mechanical properties [1]. The development of new strategies to assemble these nanomaterials into patterned heterostructures with multiple functionalities and tailored physical properties is an urgent need for application in nanotechnological devices. The heterostructures offer attractive new possibilities for device applications due to the controlled integration of complementary nanocomponents, which exhibit synergistic effects that combine multiple functionalities in one structure [2,3]. The rapid advances in materials synthesis methods have made it possible to synthesize nanomaterials with well-defined sizes, shapes, structures, and morphologies. Although many heterostructure [4,5] systems have been reported, very few articles have shown the effect of morphology on the physical parameters [6]. Zheng et al. [1] explain that the assembling process of nanomaterials “is critically dependent on the nanostructure morphologies including domain patterns and shapes as well as structures and properties of the interfaces”. Starting from this concept, we present, in this study, how the colloidal assembly of NiFe_2O_4 nanoparticles can induce structural and morphological changes in a SrTiO_3 matrix, that presents a superposition of cubic and tetragonal phases, depending on the weight ratio x of NiFe_2O_4 . Moreover, the colloidal assembly of the attachment of the NiFe_2O_4 particles in the presence of seed SrTiO_3 particles by using the sol-gel auto-combustion method leads to an open and porous foam morphology. The system $\text{SrTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ is known mostly for its capability as a visible-light-driven photocatalyst [7,8]. SrTiO_3 (STO) is a prototypical cubic perovskite oxide with unique physical properties, such as wide bandgap, high dielectric constant, thermal stability, and large permittivity [9–11]. Besides, SrTiO_3 is known as versatile powder support for the formation of heterostructures with specific properties for technological applications [12–16], because SrTiO_3 , as an intrinsic paraelectric, is able to stabilize ferroelectric order via substrate-induced strain, cation doping, ^{18}O isotope substitutions, and defect engineering [17]. Hence, to induce ferromagnetic properties into SrTiO_3 , some researchers reported doping of STO using iron (Fe) [18], cobalt (Co) [19], manganese (Mn) [11] or by using non-magnetic sp-additives [12]. Recently, a ceramic composite of STO and nickel ferrite NiFe_2O_4 (NFO) has been reported to show ferroelectric, ferromagnetic, and magneto-dielectric properties [13]. NFO is a well-known nanomaterial with high Curie temperature, high chemical, and structural stability [14], having useful magnetic and electrical properties [8]. NFO is used in a wide range of applications including, electrical memory and switching devices [15], high-performance lithium-ion batteries [16], photocatalysis [20], and cancer therapy [21–23]. On the other hand, porous materials [24,25] have been obtained in the past decade [26,27] by various methods such as self-assembly of primary nanoparticles [28], combustion [29,30], smelting reaction [31], hydrothermal [32]. According to the literature [33], we tried here to extend the sol-gel auto-combustion method for the synthesis of porous heterostructure foams due to the possibility of controlling the chemical composition, homogeneity, morphology, shape, and phase composition of the materials. Unique and interesting features of $\text{SrTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ binary composite have gained currently great attention from many research studies [8,34]. Yongmei Xia et al. [34] showed from TEM images of $\text{SrTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ nanocomposites, that NiFe_2O_4 particles are uniformly dispersed onto the SrTiO_3 without any accumulation, proving that the prepared nanocomposite is a uniform mixture of SrTiO_3 and NiFe_2O_4 nanoparticles [34]. Moreover, in order to obtain hierarchical $\text{SrTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ composite nanostructures with an excellent light response, Panpan Jing et al. [8] used single-spinneret electrospinning and a side-by-side-spinneret electrospinning technique. In fact, the main advantage of these techniques is high productivity, but the formation of an uneven distribution of fiber diameter is difficult to avoid, while in the present study the uniformity of such nanocomposite is considered beneficial for our experimental ability to design useful photocatalytic properties in a rational way.

The results presented in this work aim to highlight a new topic and findings on the formation of the porous foam $\text{SrTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ (namely $100-x\text{STO}/x\text{NFO}$), heterostructure

by joint solid-state reaction and sol-gel auto-combustion technique. The mechanism of colloidal assembly is discussed in the present study based on the weight ratio x ($x = 0, 25, 50, 75$, and 100 wt %) of NiFe_2O_4 in the $100-x\text{STO}/x\text{NFO}$ system. The rational synthesis presented in this study, with emphasis on the colloidal assembly of the attachment of the NiFe_2O_4 particles in the presence of SrTiO_3 , represents a step forward in reaching multifunctional properties. These advances are at the core of progress in photocatalytic applications, including water remediation (dyes and pharmaceutical drugs degradation) and especially in water splitting (photocatalytic generation of H_2). Thus, synthesized porous $75\%\text{SrTiO}_3/25\%\text{NiFe}_2\text{O}_4$ nanocomposite materials offer flexibility for integrating multiple functionalities such as catalytic activity, adsorption capacity, photocatalytic activity, and magnetic properties that make them attractive for applications in photocatalysis.

2. Materials and Methods

2.1. Porous Heterostructure Foams $100-x\text{STO}/x\text{NFO}$ Multistep Synthesis Method

Analytical grade precursors have been used to synthesize our materials, such as strontium carbonate (SrCO_3 , 99%, UCB chemicals; Brussels, Belgium), titanium dioxide (TiO_2 , 99%, Loba Feinchemie; Fischamend, Austria), nickel (II) nitrate ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 97%, Sigma Aldrich; Steinheim am Albuch, Baden-Württemberg, Germany), iron (III) nitrate ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 98%] Sigma Aldrich; Steinheim am Albuch, Baden-Württemberg, Germany), glycine ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, 99.7%, Merck; Steinheim am Albuch, Baden-Württemberg, Germany). First, the solid-state technique was used for the fabrication of the pristine SrTiO_3 (STO) nanoparticles by mixing strontium carbonate and titanium dioxide with a molar ratio of 1:1. To ensure high homogeneity, the mixture was ground in an agate mortar for 6 h after adding a few drops of ethanol. Thereafter, the powder was calcined in air for 9 h at a temperature of 1000°C . Pristine NiFe_2O_4 (NFO) were synthesized via a sol-gel auto-combustion method by mixing nickel nitrate, iron nitrate and glycine with a molar ratio of 1:2:1 in 10 mL total volume of distilled water. The solution was agitated at speed of 300 rpm and temperature of 80°C for 60 min until gelation occurs. Then, the as-prepared gel was heated on a sand bath for 6 h with a temperature-increasing step of 50°C up to 350°C , where the auto-ignition started suddenly, quickly, and violently with the flame. The typical experimental procedure used for the synthesis method is given as follows: first, the pristine synthesized STO powder is mixed with nickel nitrate, iron nitrate, and glycine with a molar ratio of 1:2:1, in 10 mL of distilled water. Thereafter, gelation was achieved after 30 min under magnetic agitation of the solution at a speed of 300 rpm and temperature of 80°C , followed by auto-ignition of the as-prepared gel in a sand bath for 6 h with a temperature increasing step of 50°C up to 350°C . In the end, the powder was kept for 9 h at a temperature of 1100°C to obtain a stabilized structure. Thus, the newly heterostructures, designated as of $100-x\text{STO}/x\text{NFO}$, were obtained at a different mass percentage of NiFe_2O_4 . Otherwise, to get insight over system design, primordially we consider the structural, magnetic, and optical properties translated in terms of morphology.

2.2. Porous Heterostructure $100-x\text{STO}/x\text{NFO}$ Characterization

Phase identification and structural properties of starting nanomaterials calcined at 1000°C and composite ceramics, obtained at 1100°C , were determined by X-ray diffraction (Shimadzu LabX 6000; (Tokyo, Japan); diffractometer using $\text{Cu-K}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)). The intensity and voltage of the X-ray source were set at 40 mA and 40 kV, respectively. The samples were scanned in reflection mode in the range $20\text{--}80^\circ$ in 2θ with a step increment of 0.02° per step and a time per step of 0.2 s. Next, the morphology of the samples was studied using FE-SEM analysis, carried out on a Carl Zeiss NEON 40EsB; (Jena, Germany) with thermal Schottky field emission and accelerated Ga ions column. The FE-SEM micrographs were collected at different acceleration voltage and magnifications (1.8 kV, 50 kX 20 kV, 200 kX; 1.8 kV, 100 kX; and 5 kV, 150 kX). High-resolution electron micrographs of the calcined samples were taken by using a transmission electron microscope equipped with energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) (Carl Zeiss LIBRA 200 MC

UHR-TEM); (Jena, Germany) (at magnification of 700 kX and accelerating voltage HV of 200 kV. The samples for high resolution transmission electron microscopy (HR-TEM) were prepared by ultrasonically dispersing the powder in isopropanol and allowing a drop of this to dry on a carbon-coated copper grid. The specific surface area and the pore size of the calcined samples were measured by gas adsorption–desorption isotherms method, using nitrogen as adsorbate at 78 K on a Quantachrome Nova 2200 analyzer and the samples being degassed for 4 h at 250 °C before testing. UV-Vis absorption spectrum of the $_{75}\text{STO}/_{25}\text{NFO}$ nanocomposite in the wavelength range of 200–1100 nm was investigated by using a Shimadzu UV-Vis spectrophotometer. The energy of the bandgap (E_g) was calculated using *Tauc's* method [35]. The variation of magnetic properties of the composite ceramics was studied by hysteresis loop obtained using a vibrating sample magnetometer (VSM, Princeton/Lakeshore M3900, Lake Shore Cryotronics, Westerville, OH, USA), at room temperature under a magnetic field in the range of ± 10 kOe. Dielectric properties of the calcined samples, in a wide temperature range (20–200 °C) and for the frequency $2 \div 2 \times 10^6$ Hz, were carried out on the Ag-electrodes applied to the polished faces of the pelletized samples by using an Agilent E4980A Precision LCR Meter (Santa Clara, CA, USA). The cylindrical pellets with a diameter of 12 mm and 1.5 mm thickness were obtained at 140 MPa by using a Hand Press (Carver Inc., Model 4350.L, Wabash, IN, USA) and thermal treatment of 3 h at 700 °C.

3. Results

3.1. Microstructural Characterization

The crystal structure and crystallinity of nanopowders, as pristine SrTiO_3 and NiFe_2O_4 , as well as $_{75}\text{STO}/_{25}\text{NFO}$ porous-foam nanocomposite, were analyzed using X-ray diffraction analysis performed at room temperature in the 20–80° (2 θ degree) range (Figure 1).

The diffraction peaks can be indexed to ICSD no. 98-009-1899 for SrTiO_3 and to ICSD no. 98-016-5448 for NiFe_2O_4 , obtained via a sol-gel auto-combustion method without any other impurity or secondary phases. The pristine SrTiO_3 obtained by solid-state reaction presents a cubic structure and a Sr-rich Ruddlesden-Popper (RP) phase [36,37]. After combining simultaneously, the above two synthetic methodologies, $_{75}\text{STO}/_{25}\text{NFO}$ porous-foam nanocomposite was obtained as presented in Figure 1b. The diffraction peak of both, perovskite and inverse spinel, respectively are tracked together in the powder XRD pattern of the obtained foam. Thus, the sequential synthesis methodology addressed in this study allows the formation of a novel porous foam nanocomposite $_{75}\text{STO}/_{25}\text{NFO}$. Compared with the cubic perovskite and the inverse spinel-type structures, the diffraction lines of both SrTiO_3 and NiFe_2O_4 phases are present in the XRD pattern of the nanocomposites (Figure S1). The traditional crystallographic approach for structure determination (Rietveld refinement) was sufficient to confirm the crystal structure of the nanocomposites (Figures S2–S7). Rietveld analysis showed that the rutile TiO_2 is present as a secondary phase because SrTiO_3 is locally nonstoichiometric having Sr-rich RP phase. Using the normalized reference intensity ratio method (RIR), the percentage of rutile TiO_2 phase in the $_{75}\text{STO}/_{25}\text{NFO}$ porous-foam nanocomposite was determined to be about 2%.

According to data output from Rietveld refinement, as presented in Table 1, the crystallite size is 45 nm for NiFe_2O_4 and 49 nm for SrTiO_3 , respectively. In the case of composite, the Rietveld refinement was made by indexing the present phases, and their crystallite sizes were calculated by decomposing each corresponding diffraction peak, calculating FWHM. Therefore, the crystallite size values for NFO and STO were found to be 55 and 50 nm, respectively.

From the FE-SEM analysis of the $_{75}\text{STO}/_{25}\text{NFO}$ porous-foam nanocomposite, the hierarchically porous material was formed by joint solid-state and sol-gel auto-combustion techniques. Hierarchical porosity is quite desirable for adsorption and photocatalytic processes and thus $_{75}\text{STO}/_{25}\text{NFO}$ as visible-light-driven porous-foam nanocomposite with high contact surface area, high storage volume, ready mass transport, and a well-

controlled porosity, which grant to this material a very high adsorption capacity and a high photocatalytic efficiency.

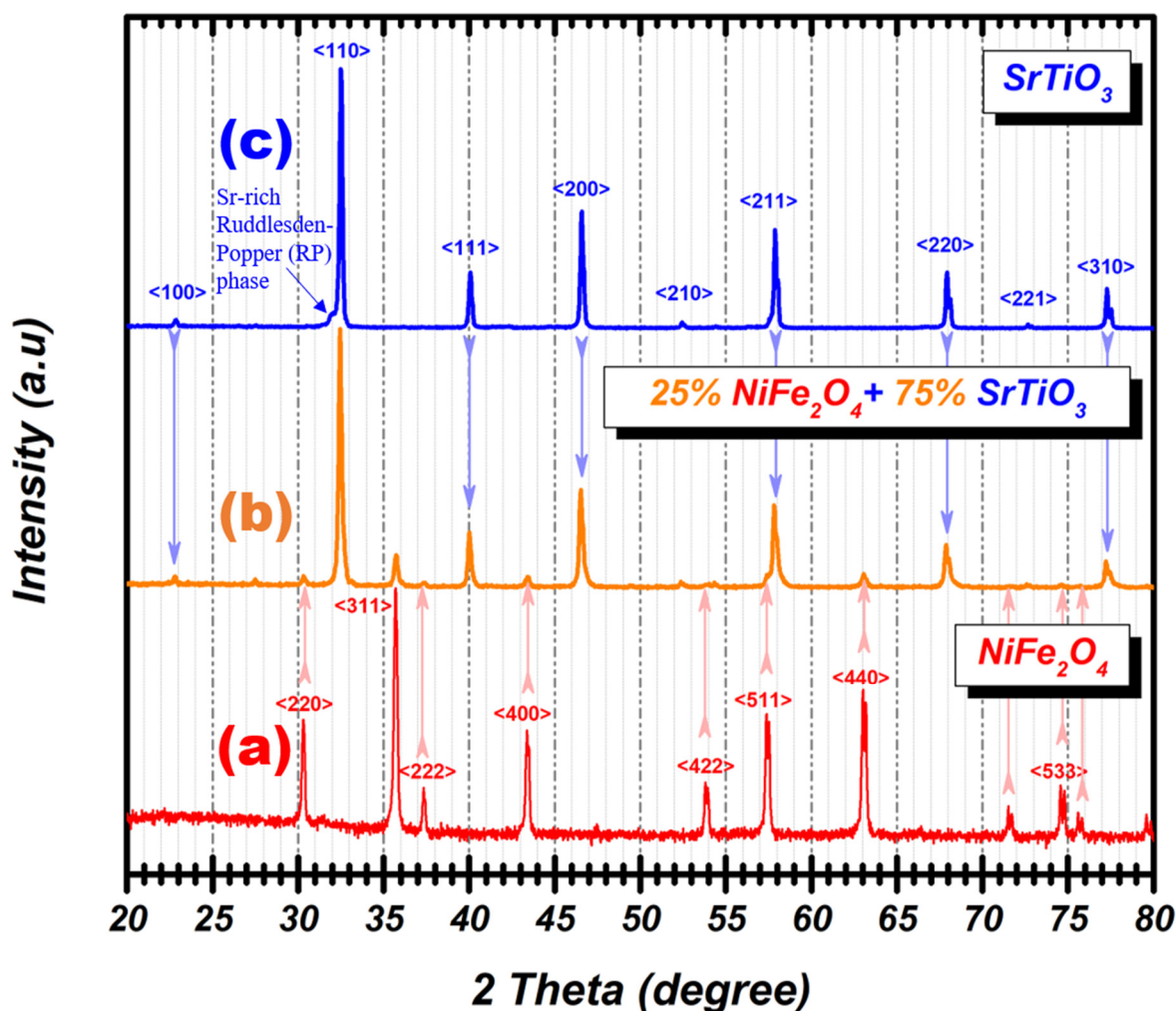


Figure 1. Powder XRD diffractograms of (a) pure cubic spinel phase NiFe_2O_4 synthesized by sol-gel auto-combustion method, (b) $_{75}\text{STO}/_{25}\text{NFO}$ porous-foam nanocomposite formed by joint solid-state and sol-gel auto-combustion techniques and annealed at 1100°C , and (c) pristine cubic perovskite phase SrTiO_3 synthesized by solid-state technique by mixing strontium carbonate and titanium dioxide with a molar ratio of 1:1 and thermal treated for 9 h at 1000°C .

Table 1. Determined Cell Parameters after Rietveld refinement.

Sample	Space Group	Direct Cell Parameters ($\text{\AA}$)	Direct Cell Volume ($\text{\AA}^3$)	Reliability Factors
SrTiO_3	$Pm\bar{3}m$	$a = b = c = 3.9034(3)$	$59.476(3)$	$0.796/0.899$
NiFe_2O_4	$Fd\bar{3}m$	$a = b = c = 8.3402(3)$	$580.141(4)$	$1.79/3.97$
TiO_2	$P4_2/mnm$	$a = b = 4.5912(2)$ $c = 2.9697(6)$	$62.601(4)$	$5.01/13.2$

The pore formation mechanism in $_{75}\text{STO}/_{25}\text{NFO}$ is shown in Figure 2. Particle interaction is dependent on sol-gel auto-combustion, which plays a key role in determining the morphology of the porous nanocomposite. Herein, a probable mechanism of pore formation in a highly porous framework is proposed and involves the self-assembly of SrTiO_3 via the gelation process of the nickel nitrate, iron nitrate, and glycine. In the first step, polyhedral SrTiO_3 nanoparticles were synthesized via the solid-state reaction of stron-

tium carbonate and titanium dioxide with a molar ratio of 1:1 and thermally treated in the air for 9 h at a temperature of 1000 °C. Next, these polyhedral SrTiO_3 nanoparticles are used as a template to form a 3D hierarchical xerogel composed of nickel and iron glycinate at a temperature of 80 °C for 60 min. Finally, the highly porous framework was converted to porous-foam $_{75}\text{STO}/_{25}\text{NFO}$ nanocomposite on a sand bath for 6 h with a temperature-increasing step of 50 °C until auto-ignition occurs.

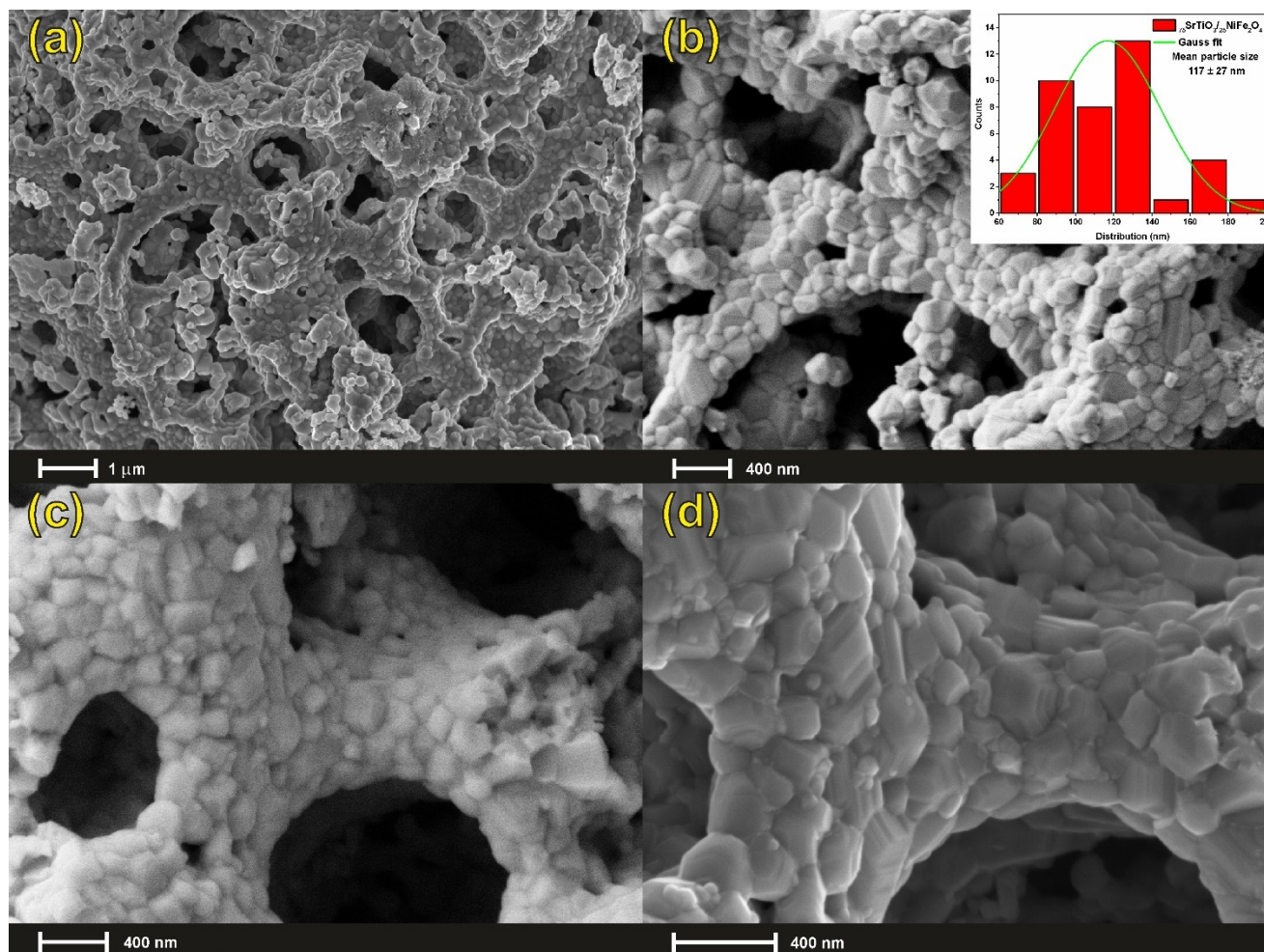


Figure 2. FE-SEM image of the porous structure (a) [scale 1 μm, electron high tension EHT = 5 KV and MAG = 10 kX], (b) [scale 400 nm, electron high tension EHT = 1.8 KV and MAG = 25 kX], (c) [scale 400 nm, electron high tension EHT = 5 kV and MAG = 30 kX], and (d) [scale 400 nm, electron high tension EHT = 5 KV and MAG = 45 kX], formed from the auto-combustion of hybrid 3D hierarchical xerogel composed of SrTiO_3 nanoparticles, nickel, and iron glycinate. Histogram (b-inserted) showing the particle size distribution of the $_{75}\text{STO}/_{25}\text{NFO}$ [SD: ±27 nm].

To understand the morphological evolution of the $_{75}\text{STO}/_{25}\text{NFO}$ nanocomposite into a hierarchical porous-foam structure, composition-dependent experiments were performed.

Figure 3 depicts the FE-SEM images of the SrTiO_3 template obtained from the solid-state reaction, pure NiFe_2O_4 via a sol-gel auto-combustion, and its composition-dependent morphological evolution following different weights ratio $x = 0, 50, 75$, and 100 wt % of NiFe_2O_4 in the $_{100-x}\text{STO}/_{x}\text{NFO}$ system. Histograms, inserted in Figure 3, show the particle size distributions of the calcined starting materials and the $_{50}\text{STO}/_{50}\text{NFO}$ and the $_{25}\text{STO}/_{75}\text{NFO}$. It is clear that with the NiFe_2O_4 increasing content in system, the average particle size decreases, due to the smaller particle size of the ferrite.

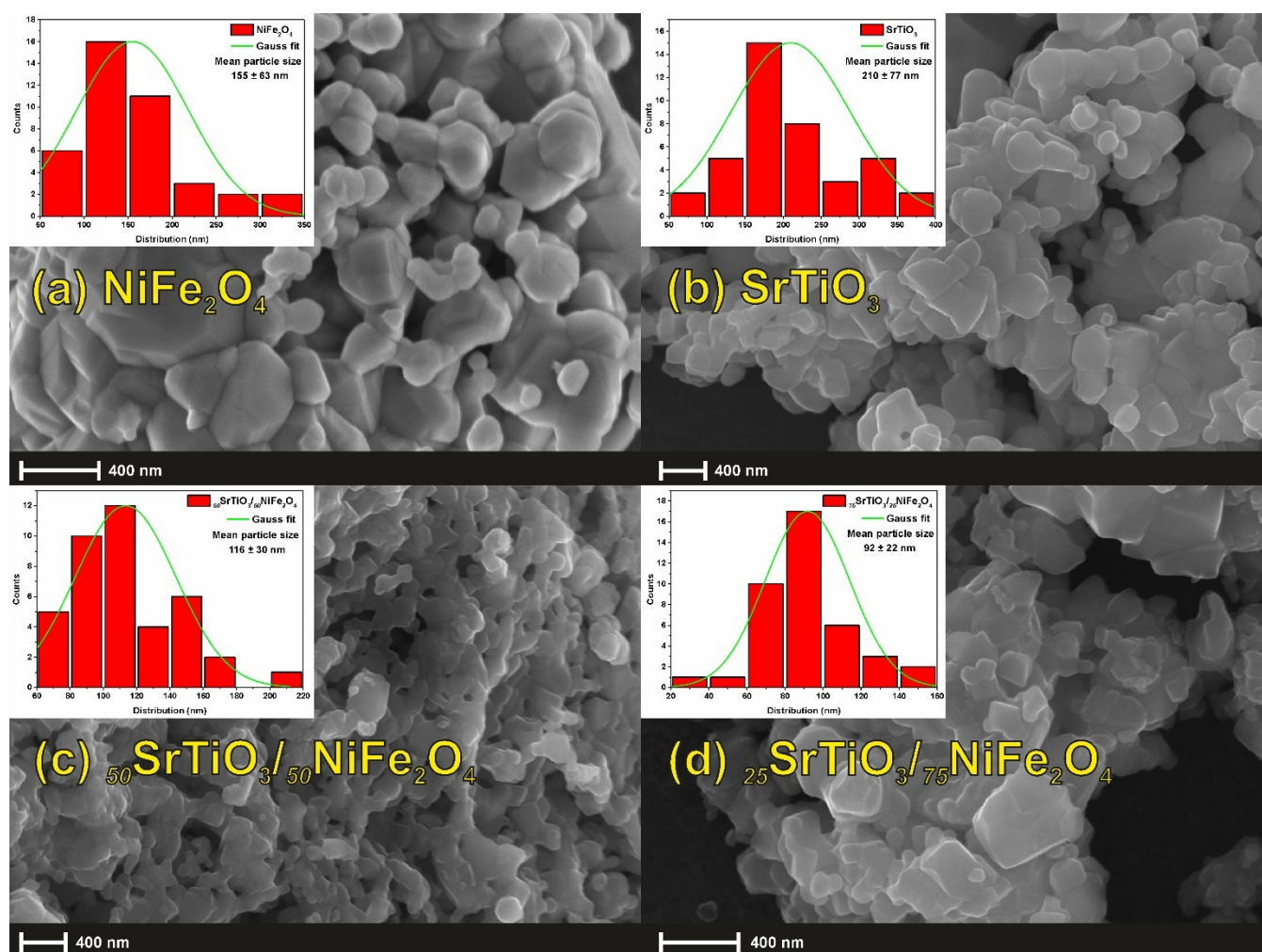


Figure 3. FE-SEM images of (a) pristine NiFe_2O_4 [scale 400 nm, electron high tension EHT = 50 KV and MAG = 35 kX], (b) pristine SrTiO_3 [scale 400 nm, electron high tension EHT = 20 KV and MAG = 20 kX], (c) $_{50}\text{SrTiO}_3/_{50}\text{NiFe}_2\text{O}_4$ [scale 400 nm, electron high tension EHT = 20 KV and MAG = 25 kX], and (d) $_{25}\text{SrTiO}_3/_{75}\text{NiFe}_2\text{O}_4$ [scale 400 nm, electron high tension EHT = 20 KV and MAG = 35 kX] composites. Histograms (inserted) showing the particle size distribution of the starting materials and the two composites by using the ImageJ software. The mean value of the particle size and the errors (standard deviation (SD)) were calculated by a Gaussian distribution applied to the histograms obtained.

As seen in Figure 3b, the template consists of highly nonuniform polyhedral nanoparticles. When these polyhedral nanoparticles were reacted with different amounts of aqueous Ni^{2+} and Fe^{3+} solutions (concerning composition stoichiometry) at room temperature in the presence of glycine, they form nonhomogeneous frameworks. The framework becomes more and more disordered as the amount of NiFe_2O_4 increases, while highly porous-foam nanocomposite is obtained at the 3:1 mass ratio for $\text{SrTiO}_3\text{:NiFe}_2\text{O}_4$ (Figure 2a–d), thereby indicating the optimal quantity of the reactants. Moreover, the selection of glycine, as fuel and chelating agent, in this synthesis was made according to its characteristic combustion temperature, because it affects the size of the crystallites, the structural stabilization, and the morphology. Glycine ignites at low temperatures, but the exothermic reaction is strong and violent with a large amount of gas released and high enthalpy leading to an increase in crystallites along with a good formation and high purity of the spinel-type structure. Our additional experiments reveal that when the concentration of the aqueous Ni^{2+} and Fe^{3+} glycinate was increased, the porous-foam-like structure partially collapsed to accommodate the formation of a nonhomogeneous system mixture of the two components.

To observe in more detail the morphology nature and lattice structure of $_{75}\text{STO}/_{25}\text{NFO}$, both transmission electron microscopy (TEM) and high-resolution TEM (HRTEM) imaging were performed. Figure 4a–d reveals the interconnected NiFe_2O_4 nanoparticles with polyhedral SrTiO_3 nanoparticles leading to porous nature of $_{75}\text{STO}/_{25}\text{NFO}$ nanocomposite, as well as another interesting feature of small NiFe_2O_4 particle attachments indicated by the yellow arrows present on the surface of the SrTiO_3 . Furthermore, it can be observed from Figure 4d that the optimum 3:1 ratio of components forms bulk chains rather than a core-shell type structure. The TEM energy dispersive spectroscopy (TEM-EDS) elemental mapping images of $_{75}\text{STO}/_{25}\text{NFO}$ nanocomposite reveals the uniform distribution of Sr, Ti, and O atoms in the nanocomposite (Figure S8) while Fe and Ni atoms appear attached and among to the surface and interconnected respectively to the perovskite phase.

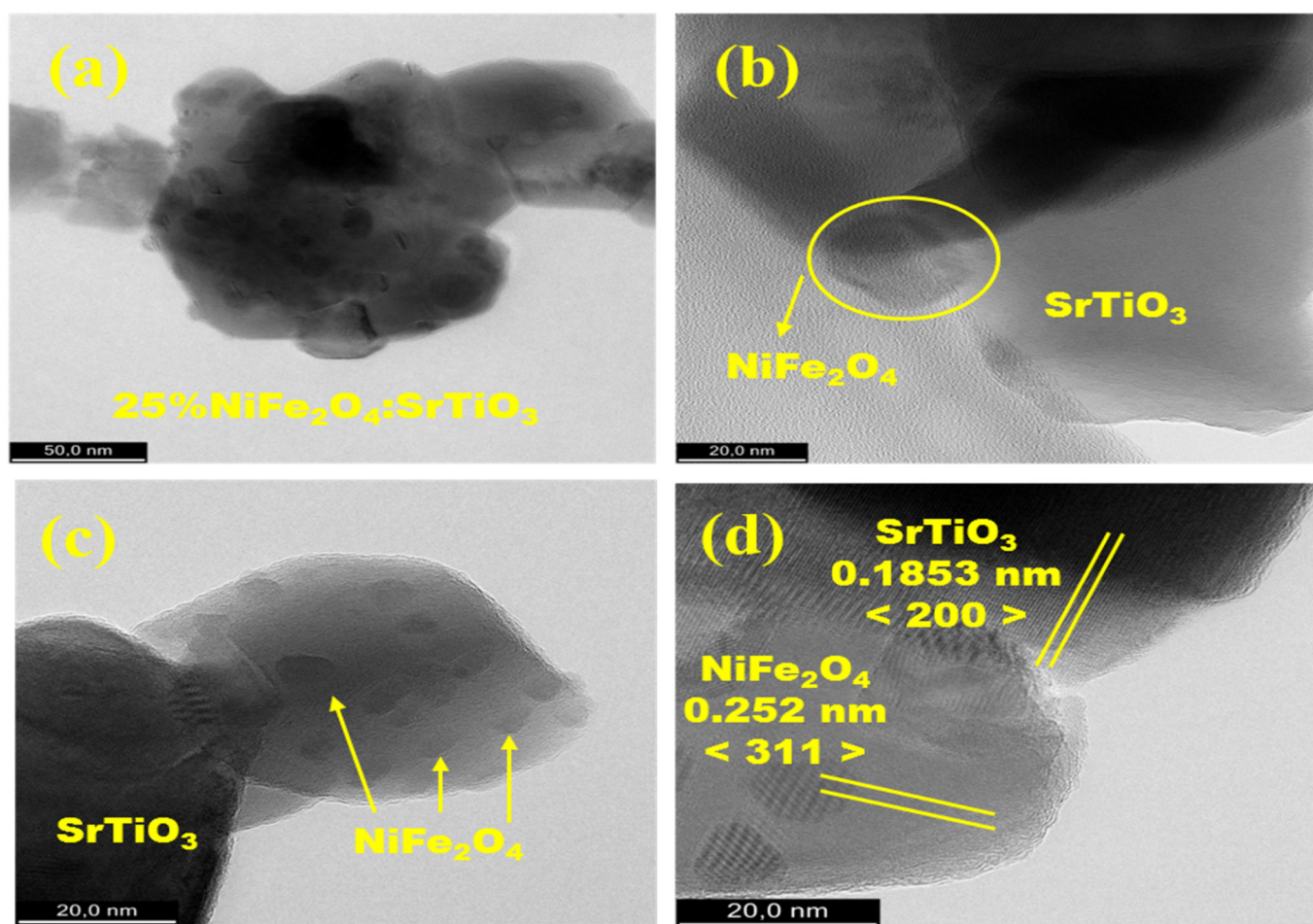


Figure 4. TEM image of the $_{75}\text{STO}/_{25}\text{NFO}$ structure [scale 50nm] (a), HR-TEM image of the optimum hole interconnected NiFe_2O_4 nanoparticles with polyhedral SrTiO_3 nanoparticles [scale 20 nm] (b–d).

Figure 5 shows the nitrogen adsorption–desorption isotherms measurements of the composites and the corresponding average pore size distributions. It is found that all isotherms are of type IV with a H_3 narrow hysteresis curve according to the IUPAC classification, characteristic of mesoporous materials (pores size in the range of 2.0–50.0 nm) [38]. The type of hysteresis loop provides information about the shape and connectivity of the inner pores [39], which plays an important role in the rate of gas adsorption. In our materials, H_3 type hysteresis loops are associated with a porous structure that has pores with irregular size and shapes [40]. For all analyzed samples a gradual increase of the amount of N_2 adsorbed from relatively small values of relative pressure is observed. However, the sudden increase in the amount of N_2 adsorbed at low values of relative pressure, P/P_0 , proves that the samples present relatively large specific surface areas. Moreover, hys-

teresis loop at high relative pressures can be found, indicating the presence of porous structure, especially for the $_{75}\text{STO}/_{25}\text{NFO}$ nanocomposite. The pore size distribution curve of $_{75}\text{STO}/_{25}\text{NFO}$ shows a monomodal distribution with average pore diameters of between 13.97 and 15.86 nm (calculated from BJH desorption and adsorption isotherms, respectively) [41]. The $_{50}\text{STO}/_{50}\text{NFO}$ exhibits a linear pore distribution with average pore diameter between 8.23 nm and 7.44 nm and the $_{25}\text{STO}/_{75}\text{NFO}$ composite shows a narrow pore-size distribution with pore size of about 7.5 nm. Moreover, t-Plot micropore volume [42] is negative for all composites, meaning the samples do not contain micropores. The calculated textural characteristics of the samples, by using BET, BJH and t-plots methods, are summarized in Table 2. As expected, $_{75}\text{STO}/_{25}\text{NFO}$ nanocomposite has the highest S_{BET} and Langmuir surface area, of 52 and $75 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectively, as well as pore volume, suggesting that meso-pores make the largest contribution to the surface area. In this way, meso-porosity is produced in $_{75}\text{STO}/_{25}\text{NFO}$ composite leading to an ordered porous structure, as confirmed by FE-SEM and HR-TEM. $_{50}\text{STO}/_{50}\text{NFO}$ and $_{25}\text{STO}/_{75}\text{NFO}$ composites showed smaller S_{BET} and pore volume, suggesting the entry of the nitrogen gas molecules was partially restricted [43]. Nearly double values of pore volume and diameter (0.148 nm and 15.86 nm, respectively) and larger size of specific surface area suggest that $_{75}\text{STO}/_{25}\text{NFO}$ nanocomposite can provide more active sites and adsorb more reactive species in further photocatalytic experiments.

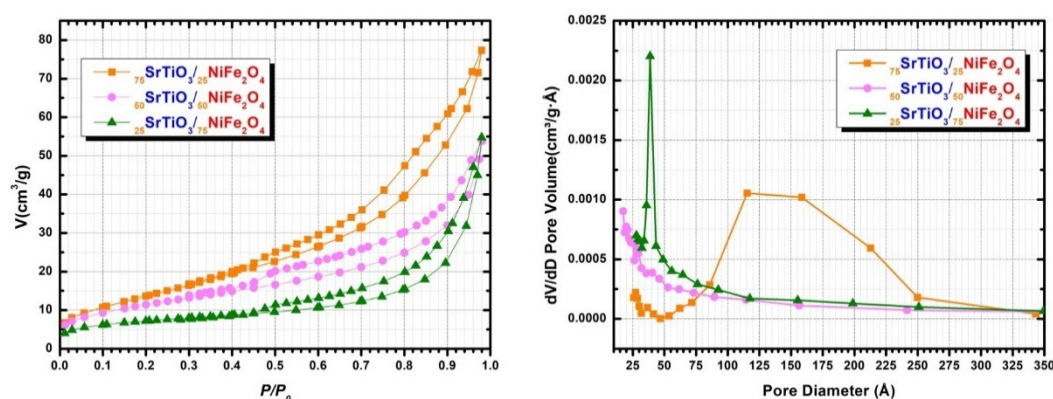


Figure 5. Nitrogen adsorption isotherms of the nanocomposites (left), and the corresponding average pore size distributions (right).

Table 2. Textural characteristic of the obtained nanocomposites.

Sample	BET Surface Area ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	Langmuir Surface Area ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	Volume of Pores (Adsorption) ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	Volume of Pores (Desorption) ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	Average Pore Width (Adsorption) (nm)	Average Pore Width (Desorption) (nm)
$_{75}\text{STO}/_{25}\text{NFO}$	52 ± 1	75 ± 1	0.148 ± 0.004	0.146 ± 0.004	15.86 ± 0.91	13.97 ± 0.78
$_{50}\text{STO}/_{50}\text{NFO}$	39 ± 1	59 ± 3	0.082 ± 0.001	0.074 ± 0.003	8.30 ± 0.77	7.44 ± 0.97
$_{25}\text{STO}/_{75}\text{NFO}$	25 ± 2	36 ± 1	0.078 ± 0.002	0.074 ± 0.006	7.76 ± 1.12	7.36 ± 0.64

Figure 6 shows the UV-Vis absorbance spectra of the $_{75}\text{STO}/_{25}\text{NFO}$ nanocomposite as a hierarchical porous-foam structure to reveal the optical properties. It is very well studied in the literature that the absorption band of pure SrTiO_3 sharply drops at about 388 nm whereas that of the pure NiFe_2O_4 continuously extends to the visible-light region ($300 \text{ nm} < \lambda < 1000 \text{ nm}$). This means that SrTiO_3 only has a response to the UV light but the pure NiFe_2O_4 can respond to both the UV and visible light. Using Tauc's relation: $((\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g))$, the bandgap of 1.5 eV is determined by extrapolating the linear portion of the curve to the energy axis as shown in Figure 6 (inset). We can note that the $_{75}\text{STO}/_{25}\text{NFO}$ nanocomposite with a hierarchical porous-foam structure has extended absorption spectra into the visible light region. Interestingly, it is noteworthy that the

characteristic absorption peak of NiFe_2O_4 at about 750 nm still exists in that of synthesized hierarchical porous-foam and is certified further to the earlier reports about the similar composite nanoparticles and from this point of view, the heterojunctions of $\text{SrTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ bring up the complementarity that should exist between the two components (Table 3). Note that the study of these nanomaterials is a complex one, and here is presented only the first stage, in which we wanted to highlight an extremely interesting phenomenon of colloidal attachment of two reference nanomaterials in current technological and environmental applications.

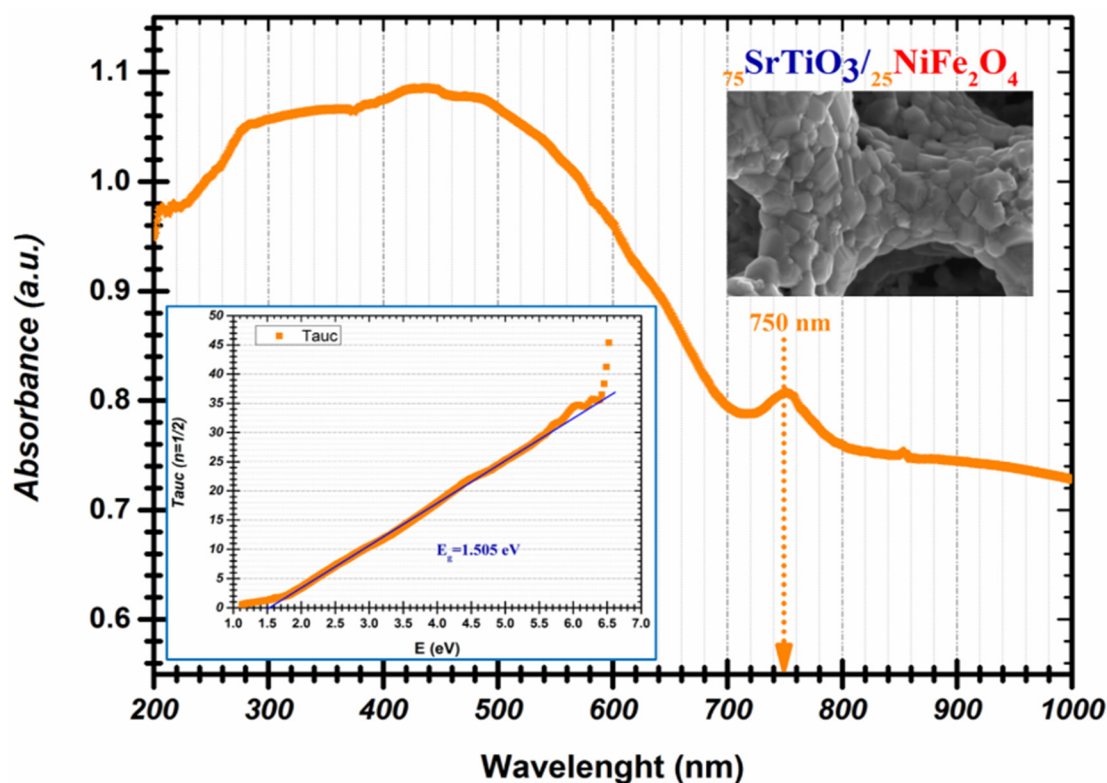


Figure 6. UV-vis DRS of $_{75}\text{STO}/_{25}\text{NFO}$ nanocomposite as hierarchical porous-foam structure and (Inset) corresponding Tauc plot for bandgap determination.

Table 3. Bandgap values of NiFe_2O_4 , SrTiO_3 and $\text{SrTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ composite thereof.

Compound	Composition	Band Gap Values (eV)	References
SrTiO_3	pristine	3.20	[7]
SrTiO_3	pristine	3.15	[34]
NiFe_2O_4	pristine	1.70	[44]
NiFe_2O_4	pristine	1.82	[34]
NiFe_2O_4	pristine	1.40	[45]
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4$	50% $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 50% NiFe_2O_4	1.38	[45]
$\text{SrTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4$	15% SrTiO_3 85% NiFe_2O_4	1.42	[34]
$_{75}\text{STO}/_{25}\text{NFO}$	75% SrTiO_3 25% NiFe_2O_4	1.50	This Study

Room temperature hysteresis loops of our pure and composite materials are represented in Figure 7. Indeed, as shown in Figure 7d the recorded room temperature hysteresis loops reveal that the pure SrTiO_3 has no magnetism; however, pristine NiFe_2O_4 nanopar-

ticles show a ferromagnetic behavior with the saturation magnetization (M_s) of about 45 emu g^{-1} (Figure 7c).

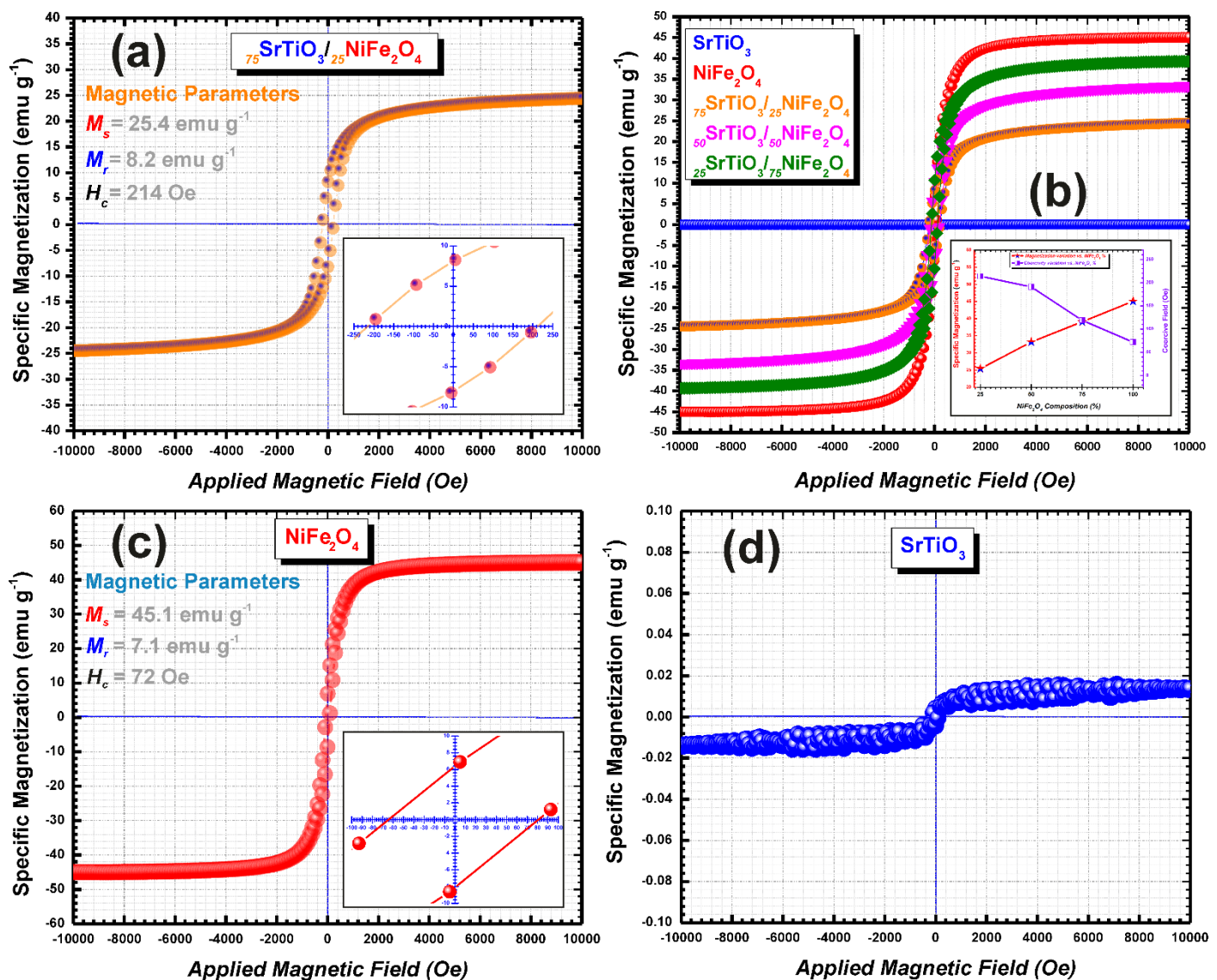


Figure 7. Room temperature hysteresis loops of the (a) $75\text{STO}/25\text{NFO}$ nanostructure, (b) all composites synthesized with different spinel phase percentage together with inset graph showing the magnetization and coercivity variation with spinel phase ratios, (c) pristine NiFe_2O_4 nanoparticles with inset graph showing the loop at near-zero magnetic field, and (d) pristine SrTiO_3 nanoparticles.

Considering the presence of the non-magnetic SrTiO_3 , the M_s values for the synthesized composites with different ratios of NiFe_2O_4 from 25% up to 75% (Figure 7b), are lower than that of the pure spinel phase and they are between 25 and 39 emu g^{-1} (see Table 4). It is interesting to note that the magnetization does not decrease proportionally to the amount of non-magnetic SrTiO_3 present in the composition of samples (Figure 7b). Moreover, the highest coercivity value is determined for the $75\text{STO}/25\text{NFO}$ sample, maybe due to the high magneto crystalline anisotropy, emphasizing the same trend described vide-supra. The mentioned phenomenon needs more experimental work corroborated with theoretical simulation to unequivocally assess the magnetic properties of the as-prepared nanocomposites in hierarchical assembly as well in nonhomogeneous form.

Table 4. Magnetic properties of NiFe₂O₄, SrTiO₃, and SrTiO₃/NiFe₂O₄ composites thereof.

Sample	Specific Magnetization (emu g ^{−1})	Remanent Magnetization (emu g ^{−1})	Coercive Field (Oe)	References
SrTiO ₃	-	-	-	This Study
75SrTiO ₃ /25NiFe ₂ O ₄	25.4	8.2	214	This Study
50SrTiO ₃ /50NiFe ₂ O ₄	33.2	10.5	191	This Study
25SrTiO ₃ /75NiFe ₂ O ₄	39.1	10.2	119	This Study
NiFe ₂ O ₄	45.1	7.1	72	This Study
SrTiO ₃ /NiFe ₂ O ₄ porous nanotubes	10	n.a	n.a	[8]
SrTiO ₃ /NiFe ₂ O ₄ nanoparticle-in nanotubes	18	n.a	n.a	[8]
NiFe ₂ O ₄	40	n.a	n.a	[34]
85% NiFe ₂ O ₄ 15% SrTiO ₃	23.3	n.a	n.a	[34]

3.2. Comparative Analysis of the Dielectric Properties

The evolution with the frequency of the real and imaginary parts of permittivity for the starting material and the composites prepared is comparatively presented in Figure 8a–h. For a better understanding of the extrinsic permittivity of the composite materials, SrTiO₃ was prepared under the same conditions as the composites for the dielectric analysis. The frequency dependence of real and imaginary part of permittivity of pure pristine SrTiO₃ ceramic at few temperatures are shown in Figure 8a,e, showing a different behavior compared to that of composites. At low frequency, the sample presents a strong decay and at high frequency (10⁵–10⁶) Hz, where all the extrinsic phenomena were canceled, the permittivity tends to its intrinsic values ~1100.

On the other hand, the real part of permittivity vs. frequency indicates rather similar dielectric behaviors for all composites. The frequency dispersion is higher with increasing temperature and this increase is enhanced at lower frequencies. The 75STO/25NFO composite shows higher permittivity at low frequencies, increasing with temperature. For example, at $f = 1$ kHz, the permittivity assumes values of about 457 at 25 °C and 1072 at 120 °C for the 75STO/25NFO, while for the 25STO/75NFO composite, of about 131 and 710 at the same temperatures, respectively. Imaginary parts of permittivity (Figure 8f–h) show a strong decrease with frequency from 2×10^4 to ~2 for 75STO/25NFO and 3×10^4 to 10 for 25STO/75NFO composites, respectively, at the frequency between 20 Hz to 10⁶ Hz and 120 °C. Both composites show a low-frequency decay of the real and imaginary part of permittivity, which strongly increases with temperature. However, apart from the linear variation observed in the case of 50STO/50NFO composite, the two materials appear to be temperature independent with increasing frequency and temperature. While for 50STO/50NFO composite, these extrinsic mechanisms seem to be canceled for frequency higher than 10⁵ Hz, in case of the 75STO/25NFO and 25STO/75NFO composites, they continue to exist in all investigated frequency range. The observed differences show that extrinsic contributions are slightly different in these types of composites. The extrinsic contributions are due to Maxwell–Wagner relaxations and dc-conductivity caused by the slow-charged species activated at low frequencies and high temperatures [46]. The Maxwell–Wagner relaxation is related to inhomogeneities and interfaces [47], and it seems that the better dielectric characteristics obtained for slightly temperature-dependent 75STO/25NFO composite are a consequence of different microstructural properties, e.g., hierarchical porous-foam morphology by particle attachment. At high frequency (around 10⁵ Hz), where the charge defect-associated relaxations are no longer active, the permittivity tends to its intrinsic value [48,49]. For this frequency, at 120 °C, values around ~320 for 75STO/25NFO (independent with temperature), ~250 for 75STO/25NFO (temperature-dependent) and ~190 for 25STO/75NFO (temperature dependent), are found. The dielectric losses at high frequencies (1 MHz) (Figure 8l–n) seem to be independent of the composite type, temperature-dependent and are in the range of 0.02–0.18 for temperatures between 20 and 200 °C.

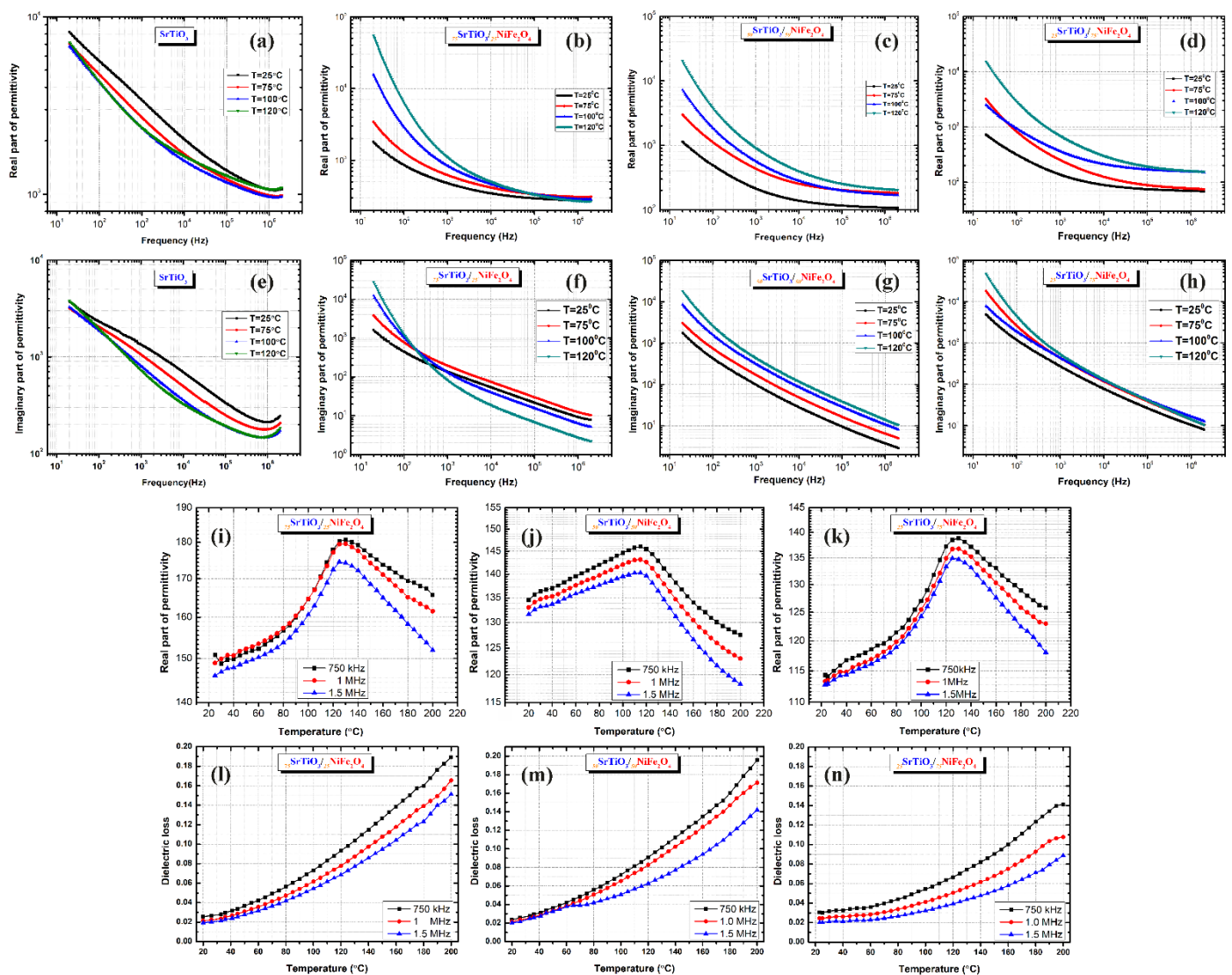


Figure 8. Dielectric dispersion at few temperatures of the materials: (a,e) real and imaginary parts of permittivity of the SrTiO_3 ; and (b–d) real part of permittivity and (f–h) imaginary part of permittivity of $_{100-x}\text{STO}/_x\text{NFO}$ composites. Temperature dependence of the dielectric characteristics at a few selected frequencies for $_{100-x}\text{STO}/_x\text{NFO}$ composites: (i–k) permittivity; (l–n) tangent loss.

The temperature dependence of permittivity shows some differences for the composites according to the composition (Figure 8i–k). A broad permittivity maximum can be detected in the range of about 120–140 $^{\circ}\text{C}$ for all composites and it originates from a relaxor character or a reduction of ferroelectric character [50,51]. The shape and the position of the permittivity maximum are affected by an extrinsic dielectric effect that tends to cover the intrinsic ferroelectric behavior in the composites and the permittivity decreases with temperature and frequency. The shape of the permittivity maximum might be explained by local compositional variations and morphological differences [52].

4. Conclusions

Sequential synthesis methodology addressed in this study enables the successful fabrication of $_{75}\text{STO}/_{25}\text{NFO}$ as porous-foam in nature by joint solid-state and sol-gel auto-combustion technique. The diffraction peak of both, perovskite and inverse spinel, respectively, were tracked together in the powder XRD pattern of the obtained composite. The $_{75}\text{STO}/_{25}\text{NFO}$ composite exhibits a powerful visible light response with a band gap energy of 1.505 eV and a value of the room temperature permittivity of 457. In addition,

$_{75}\text{STO}/_{25}\text{NFO}$ composite shows higher permittivity at low frequencies, which is proportional to the temperature increase. Morphological analyses performed by FE-SEM and HRTEM reveal that the consolidation of particles occurs by exact stacking of NiFe_2O_4 particles along crystal facets of SrTiO_3 . $_{75}\text{STO}/_{25}\text{NFO}$ nanocomposite showed the highest S_{BET} and Langmuir surface area values, of 52 and $75 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectively, as well as pore volume, which can suggest that meso-pores make the largest contribution to the surface area. The values of the specific magnetization increased from 25.4 to 45.1 emu g^{-1} when the ratio x in $_{100-x}\text{STO}/_x\text{NFO}$ increases from 25 to 100. The coercivity showed the highest value of 214 Oe for the $_{75}\text{STO}/_{25}\text{NFO}$ sample. The nanocomposite can be considered as the famous heterojunction connection by sequential synthesis methodology addressed in this study with emphasis on the colloidal assembly of the attachment of the NiFe_2O_4 particles in the presence of SrTiO_3 .

Supplementary Materials: The following supporting information can be downloaded at: <https://www.mdpi.com/article/10.3390/nano12010138/s1>, Figure S1. The superimposed XRD patterns of perovskite phases (SrTiO_3) synthesized with different ratios of spinel phase (NiFe_2O_4); Figure S2. The Rietveld refinement of the $_{75}\text{STO}/_{25}\text{NFO}$. Black solid line is the best fits to the experimental data, the blue line represents the differences between the experimental and calculated data while the vertical markers represent the Bragg peaks positions in blue for Cubic perovskite phase, in red for Cubic spinel phase and in green for Tetragonal TiO_2 phase; Figure S3. Le Bail refinement from laboratory XRD patterns at RT The Rietveld refinement of SrTiO_3 nanoparticles. Black solid line is the best fits to the experimental data, the blue line represents the differences between the experimental and calculated data while the vertical markers represent the Bragg peaks positions in blue for Cubic perovskite phase and in red for Ruddlesden–Popper phase; Figure S4. The Rietveld refinement of SrTiO_3 with 25% of NiFe_2O_4 . Black solid line is the best fits to the experimental data, the blue line represents the differences between the experimental and calculated data while the vertical markers represent the Bragg peaks positions in blue for Cubic perovskite phase and in red for Cubic spinel phase and in green for Tetragonal TiO_2 phase; Figure S5. The Rietveld refinement of SrTiO_3 with 50% of NiFe_2O_4 . Black solid line is the best fits to the experimental data, the blue line represents the differences between the experimental and calculated data while the vertical markers represent the Bragg peaks positions in blue for Cubic perovskite phase, in green for Tetragonal perovskite phase and in red Cubic spinel phase; Figure S6. The Rietveld refinement of SrTiO_3 with 75% of NiFe_2O_4 . Black solid line is the best fits to the experimental data, the blue line represents the differences between the experimental and calculated data while the vertical markers represent the Bragg peaks positions in blue for Cubic perovskite phase, in green for Tetragonal perovskite phase and in red Cubic spinel phase; Figure S7. The Rietveld refinement of NiFe_2O_4 nanoparticles. Black solid line is the best fits to the experimental data, the blue line represents the differences between the experimental and calculated data while the vertical markers represent the Bragg peaks positions in blue for Cubic spinel phase; Figure S8. TEM dark field image of NiFe_2O_4 particle attachment on SrTiO_3 polyhedral nanoparticles (a) and the corresponding elemental mapping for all elements Fe, Ni, Sr, Ti, O (b) Sr, Ti (c) and Fe, Ni (d).

Author Contributions: Conceptualization, D.G., A.-R.I., M.N.P., N.L., L.L. and A.I.B.; Data curation, G.A., N.L. and A.A.; Formal analysis, I.B.-A., R.B., M.A.B. and T.R.; Investigation, I.B.-A., D.G., C.M., R.B., G.A., N.L., M.A.B., T.R. and G.B.; Methodology, D.G., M.N.P. and A.I.B.; Project administration, A.-R.I. and A.I.B.; Resources, A.I.B., A.-R.I. and M.N.P.; Supervision, A.-R.I. and L.L.; Validation, I.B.-A., T.R., G.B. and L.L.; Writing—original draft, I.B.-A., A.I.B., D.G., C.M. and T.R.; Writing—review & editing, N.L., A.A., D.G., A.-R.I. and A.I.B. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This work was supported by a grant of the Ministry of Research, Innovation and Digitization, CNCS/CCCDI-UEFISCDI, project number PN-III-P1-1.1-TE-2019-2037, within PNCDI III and by a grant of the Ministry of Research, Innovation and Digitization, CNCS/CCCDI-UEFISCDI, project number PN-III-P2-2.1-PED-2019-4215, within PNCDI III.

Data Availability Statement: The data presented in this study are available from the corresponding author on request.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

- Zheng, H.; Zhan, Q.; Zavaliche, F.; Sherburne, M.; Straub, F.; Cruz, M.P.; Chen, L.-Q.; Dahmen, U.; Ramesh, R. Controlling self-assembled perovskite–spinel nanostructures. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 1401–1407. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
- Lendlein, A.; Trask, R.S. Multifunctional materials: Concepts, function-structure relationships, knowledge-based design, translational materials research. *Multifunct. Mater.* **2018**, *1*, 10201. [\[CrossRef\]](#)
- Gibson, R.F. A review of recent research on mechanics of multifunctional composite materials and structures. *Compos. Struct.* **2010**, *92*, 2793–2810. [\[CrossRef\]](#)
- Ren, K.; Zheng, R.; Xu, P.; Cheng, D.; Huo, W.; Yu, J.; Zhang, Z.; Sun, Q. Electronic and Optical Properties of Atomic-Scale Heterostructure Based on MXene and MN (M= Al, Ga): A DFT Investigation. *Nanomaterials* **2021**, *11*, 2236. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
- Ren, K.; Sun, M.; Luo, Y.; Wang, S.; Yu, J.; Tang, W. First-principle study of electronic and optical properties of two-dimensional materials-based heterostructures based on transition metal dichalcogenides and boron phosphide. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *476*, 70–75. [\[CrossRef\]](#)
- Chen, Y.; Lai, Z.; Zhang, X.; Fan, Z.; He, Q.; Tan, C.; Zhang, H. Phase engineering of nanomaterials. *Nat. Rev. Chem.* **2020**, *4*, 243–256. [\[CrossRef\]](#)
- Reunchan, P.; Ouyang, S.; Umezawa, N.; Xu, H.; Zhang, Y.; Ye, J. Theoretical design of highly active SrTiO₃-based photocatalysts by a codoping scheme towards solar energy utilization for hydrogen production. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 4221–4227. [\[CrossRef\]](#)
- Jing, P.; Du, J.; Wang, J.; Lan, W.; Pan, L.; Li, J.; Wei, J.; Cao, D.; Zhang, X.; Zhao, C.; et al. Hierarchical SrTiO₃/NiFe₂O₄ composite nanostructures with excellent light response and magnetic performance synthesized toward enhanced photocatalytic activity. *Nanoscale* **2015**, *7*, 14738–14746. [\[CrossRef\]](#)
- Vivek, S.; Geetha, P.; Saravanan, V.; Kumar, A.S.; Lekha, C.S.C.; Sudheendran, K.; Anantharaman, M.R.; Nair, S.S. Magnetoelectric coupling in strained strontium titanate and Metglas based magnetoelectric trilayer. *J. Alloys Compd.* **2019**, *789*, 1056–1061. [\[CrossRef\]](#)
- Coey, J.M.D.; Venkatesan, M.; Stamenov, P. Surface magnetism of strontium titanate. *J. Phys. Condens. Matter* **2016**, *28*, 485001. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
- Kleemann, W.; Dec, J.; Tkach, A.; Vilarinho, P.M. SrTiO₃—Glimpses of an Inexhaustible Source of Novel Solid State Phenomena. *Condens. Matter* **2020**, *5*, 58. [\[CrossRef\]](#)
- Bannikov, V.V.; Shein, I.R.; Kozhevnikov, V.L.; Ivanovskii, A.L. Magnetism without magnetic ions in non-magnetic perovskites SrTiO₃, SrZrO₃ and SrSnO₃. *J. Magn. Magn. Mater.* **2008**, *320*, 936–942. [\[CrossRef\]](#)
- Ke, H.; Zhang, H.; Zhou, J.; Jia, D.; Zhou, Y. Room-temperature multiferroic and magnetodielectric properties of SrTiO₃/NiFe₂O₄ composite ceramics. *Ceram. Int.* **2019**, *45*, 8238–8242. [\[CrossRef\]](#)
- Jian, G.; Xue, F.; Zhang, C.; Yan, C.; Zhao, N.; Wong, C.P. Orientation dependence of elastic and piezomagnetic properties in NiFe₂O₄. *J. Magn. Magn. Mater.* **2017**, *442*, 141–144. [\[CrossRef\]](#)
- Dey, P.; Debnath, R.; Singh, S.; Mandal, S.K.; Roy, J.N. Irreversibility in room temperature current–voltage characteristics of NiFe₂O₄ nanoparticles: A signature of electrical memory effect. *J. Magn. Magn. Mater.* **2017**, *421*, 132–137. [\[CrossRef\]](#)
- Jin, R.; Jiang, H.; Sun, Y.; Ma, Y.; Li, H.; Chen, G. Fabrication of NiFe₂O₄/C hollow spheres constructed by mesoporous nanospheres for high-performance lithium-ion batteries. *Chem. Eng. J.* **2016**, *303*, 501–510. [\[CrossRef\]](#)
- Xu, R.; Huang, J.; Barnard, E.S.; Hong, S.S.; Singh, P.; Wong, E.K.; Jansen, T.; Harbola, V.; Xiao, J.; Wang, B.Y. Strain-induced room-temperature ferroelectricity in SrTiO₃ membranes. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 1–8.
- He, J.; Lu, X.; Zhu, W.; Hou, Y.; Ti, R.; Huang, F.; Lu, X.; Xu, T.; Su, J.; Zhu, J. Induction and control of room-temperature ferromagnetism in dilute Fe-doped SrTiO₃ ceramics. *Appl. Phys. Lett.* **2015**, *107*, 12409. [\[CrossRef\]](#)
- Zhang, W.; Li, H.-P.; Pan, W. Ferromagnetism in electrospun Co-doped SrTiO₃ nanofibers. *J. Mater. Sci.* **2012**, *47*, 8216–8222. [\[CrossRef\]](#)
- Zhu, H.-Y.; Jiang, R.; Fu, Y.-Q.; Li, R.-R.; Yao, J.; Jiang, S.-T. Novel multifunctional NiFe₂O₄/ZnO hybrids for dye removal by adsorption, photocatalysis and magnetic separation. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *369*, 1–10. [\[CrossRef\]](#)
- Gorgizadeh, M.; Azarpira, N.; Sattarahmady, N. In vitro and in vivo tumor annihilation by near-infrared photothermal effect of a NiFe₂O₄/C nanocomposite. *Colloids Surf. B Biointerfaces* **2018**, *170*, 393–400. [\[CrossRef\]](#)
- Rodrigues, A.R.O.; Rio, I.S.R.; Coutinho, E.M.S.; Coutinho, P.J.G. Development of NiFe₂O₄/Au nanoparticles covered with lipid bilayers for applications in combined cancer therapy. In Proceedings of the Fourth International Conference on Applications of Optics and Photonics, Lisbon, Portuga, 31 May–4 June 2019; Volume 11207, p. 112071O.
- Cabral, T.C.S.; Ardisson, J.D.; de Miranda, M.C.; Gomes, D.A.; Fernandez-Outon, L.E.; Sousa, E.M.B.; Ferreira, T.H. Boron nitride nanotube@NiFe₂O₄: A highly efficient system for magnetohyperthermia therapy. *Nanomedicine* **2019**, *14*, 3075–3088. [\[CrossRef\]](#)
- Zhang, Y.; Xie, M.; Roscow, J.; Bao, Y.; Zhou, K.; Zhang, D.; Bowen, C.R. Enhanced pyroelectric and piezoelectric properties of PZT with aligned porosity for energy harvesting applications. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 6569–6580. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
- Roscow, J.I.; Lewis, R.W.C.; Taylor, J.; Bowen, C.R. Modelling and fabrication of porous sandwich layer barium titanate with improved piezoelectric energy harvesting figures of merit. *Acta Mater.* **2017**, *128*, 207–217. [\[CrossRef\]](#)
- Castro, A.; Morère, J.; Cabañas, A.; Ferreira, L.P.; Godinho, M.; Ferreira, P.; Vilarinho, P.M. Designing nanocomposites using supercritical CO₂ to insert Ni nanoparticles into the pores of nanopatterned BaTiO₃ thin films. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 1083–1089. [\[CrossRef\]](#)

27. Castro, A.; Martins, M.A.; Ferreira, L.P.; Godinho, M.; Vilarinho, P.M.; Ferreira, P. Multifunctional nanopatterned porous bismuth ferrite thin films. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 7788–7797. [[CrossRef](#)]
28. Baumgartner, J.; Dey, A.; Bomans, P.H.H.; Le Coadou, C.; Fratzl, P.; Sommerdijk, N.A.J.M.; Faivre, D. Nucleation and growth of magnetite from solution. *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 310–314. [[CrossRef](#)]
29. Deshpande, K.; Mukasyan, A.; Varma, A. Direct synthesis of iron oxide nanopowders by the combustion approach: Reaction mechanism and properties. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4896–4904. [[CrossRef](#)]
30. George, C.N.; Thomas, J.K.; Jose, R.; Kumar, H.P.; Suresh, M.K.; Kumar, V.R.; Wariar, P.R.S.; Koshy, J. Synthesis and characterization of nanocrystalline strontium titanate through a modified combustion method and its sintering and dielectric properties. *J. Alloys Compd.* **2009**, *486*, 711–715. [[CrossRef](#)]
31. Leventis, N.; Chandrasekaran, N.; Sadekar, A.G.; Sotiriou-Leventis, C.; Lu, H. One-pot synthesis of interpenetrating inorganic/organic networks of CuO/resorcinol-formaldehyde aerogels: Nanostructured energetic materials. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4576–4577. [[CrossRef](#)]
32. Brun, N.; García-González, C.A.; Smirnova, I.; Titirici, M.M. Hydrothermal synthesis of highly porous carbon monoliths from carbohydrates and phloroglucinol. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 17088–17096. [[CrossRef](#)]
33. Zhang, X.; Han, D.; Hua, Z.; Yang, S. Porous Fe₃O₄ and gamma-Fe₂O₃ foams synthesized in air by sol-gel autocombustion. *J. Alloys Compd.* **2016**, *684*, 120–124. [[CrossRef](#)]
34. Xia, Y.; He, Z.; Li, Y.; Tang, B.; Sun, S.; Su, J.; Li, X. Fabrication and photocatalytic property of magnetic SrTiO₃/NiFe₂O₄ heterojunction nanocomposites. *RSC Adv.* **2018**, *8*, 5441–5450. [[CrossRef](#)]
35. Kočí, K.; Obalová, L.; Matějová, L.; Plachá, D.; Lacný, Z.; Jirkovský, J.; Šolcová, O. Effect of TiO₂ particle size on the photocatalytic reduction of CO₂. *Appl. Catal. B Environ.* **2009**, *89*, 494–502. [[CrossRef](#)]
36. Viennois, R.; Hermet, P.; Machon, D.; Koza, M.M.; Bourgogne, D.; Fraisse, B.; Petrović, A.P.; Maurin, D. Stability and Lattice Dynamics of Ruddlesden–Popper Tetragonal Sr₂TiO₄. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 27882–27893. [[CrossRef](#)]
37. Ge, W.; Zhu, C.; An, H.; Li, Z.; Tang, G.; Hou, D. Sol–gel synthesis and dielectric properties of Ruddlesden–Popper phase Sr_{n+1}TiO_{3n+1} (n = 1, 2, 3, ∞). *Ceram. Int.* **2014**, *40*, 1569–1574. [[CrossRef](#)]
38. Luque, R.; Campelo, J.M.; Luna, D.; Marinas, J.M.; Romero, A.A. Catalytic performance of Al-MCM-41 materials in the N-alkylation of aniline. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2007**, *269*, 190–196. [[CrossRef](#)]
39. Kruk, M.; Jaroniec, M. Gas adsorption characterization of ordered organic–inorganic nanocomposite materials. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3169–3183. [[CrossRef](#)]
40. Walerczyk, W.; Zawadzki, M.; Grabowska, H. Solvothermal Synthesis and Catalytic Properties of Nanocrystalline ZnFe_{2–x}Al_xO₄ (x = 0, 1, 2) Spinel in Aniline Methylation. *Catal. Letters* **2012**, *142*, 71–80. [[CrossRef](#)]
41. Li, Y.; Zhou, X.; Luo, W.; Cheng, X.; Zhu, Y.; El-Toni, A.M.; Khan, A.; Deng, Y.; Zhao, D. Pore Engineering of Mesoporous Tungsten Oxides for Ultrasensitive Gas Sensing. *Adv. Mater. Interfaces* **2019**, *6*(1), 1801269. [[CrossRef](#)]
42. Han, S.; Hyeon, T. Simple silica-particle template synthesis of mesoporous carbons. *Chem. Commun.* **1999**, *19*, 1955–1956. [[CrossRef](#)]
43. Kushwaha, S.; Sreelatha, G.; Padmaja, P. Physical and chemical modified forms of palm shell: Preparation, characterization and preliminary assessment as adsorbents. *J. Porous Mater.* **2013**, *20*, 21–36. [[CrossRef](#)]
44. Zeng, K.; Zhang, D. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2010**, *36*, 307–326. [[CrossRef](#)]
45. Borhan, A.I.; Gherca, D.; Cojocaru, S.; Lupu, N.; Roman, T.; Zaharia, M.; Palamaru, M.N.; Iordan, A.R. One-pot synthesis of hierarchical magnetic porous γ-Fe₂O₃@NiFe₂O₄ composite with solid-phase morphology changes promoted by adsorption of anionic azo-dye. *Mater. Res. Bull.* **2020**, *122*, 110664. [[CrossRef](#)]
46. Yu, Z.; Ang, C. Maxwell–Wagner polarization in ceramic composites BaTiO₃–(Ni_{0.3}Zn_{0.7})Fe_{2.1}O₄. *J. Appl. Phys.* **2002**, *91*, 794–797. [[CrossRef](#)]
47. Zeng, F.; Cao, M.; Zhang, L.; Liu, M.; Hao, H.; Yao, Z.; Liu, H. Microstructure and dielectric properties of SrTiO₃ ceramics by controlled growth of silica shells on SrTiO₃ nanoparticles. *Ceram. Int.* **2017**, *43*, 7710–7716. [[CrossRef](#)]
48. Jonscher, A.K. *Dielectric Relaxation in Solids*; Chelsea Dielectrics Press Limited: London, UK, 1983.
49. Li, G.; Liu, H.; Wang, Z.; Hao, H.; Yao, Z.; Cao, M.; Yu, Z. Dielectric properties and relaxation behavior of Sm substituted SrTiO₃ ceramics. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2014**, *25*, 4418–4424. [[CrossRef](#)]
50. Lu, S.G.; Xu, Z.K.; Wang, Y.P.; Guo, S.S.; Chen, H.; Li, T.L.; Or, S.W. Effect of CoFe₂O₄ content on the dielectric and magnetoelectric properties in Pb(ZrTi)O₃/CoFe₂O₄ composite. *J. Electroceramics* **2008**, *21*, 398. [[CrossRef](#)]
51. Bammannavar, B.K.; Naik, L.R. Electrical properties and magnetoelectric effect in (x) Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄^{4+(1–x)} BPZT composites. *Smart Mater. Struct.* **2009**, *18*, 085013. [[CrossRef](#)]
52. Pei, Y.; Li, Q.; Shi, W.; Zhang, B.; Chen, Q.; Yue, X.; Xiao, D.; Zhu, J. Effect of CoFe₂O₄ content on the dielectric and magnetoelectric properties in CoFe₂O₄/Pb (Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.35} Ti_{0.65}O₃ composites. *Ferroelectrics* **2010**, *410*, 82–87. [[CrossRef](#)]