



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Science Exacte et des Science de la Nature et de la Vie
Département des Science de la Matière

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine des sciences de la matière
Filière de Chimie
Spécialité des Chimie des Matériaux

Réf. : ...

Présenté et soutenu par :
Mebarki Torkia & Bahri Iness

Le : 26 /06/2022

Etude de l'énergie de Gap des oxydes pérovskite $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,3$)

Jury :

Dr	Ouakkaf Amira	M.C.B	Université M ^{ed} Khider de Biskra	Présidente
Dr	Chadli .Ilham	M.C.B	Université M ^{ed} Khider de Biskra	Rapporteur
Dr	Meklid Abdelhak	M.C.A	Université M ^{ed} Khider de Biskra	Examineur

Année universitaire : 2021/2022

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

١٤٣٨



Je dédie ce travail

À mes chers parents Aissa et Merzoug Farida :

Pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études. Ma grande joie est de vous voir heureux et fière dans ce jour.

À ma grande mère Mania :

Que dieu te bénisse et prolonge ta vie car tu es la lumière qui éclaircie mon chemin.

À mes chères sœurs Ines , Aya ,Oumaima et mes chers frères Ramzi et khalil.

Que dieu vous bénisse et vous prête une vie pleine de santé, de succès et de bonheur. Que la vie ne puisse jamais nous séparer.

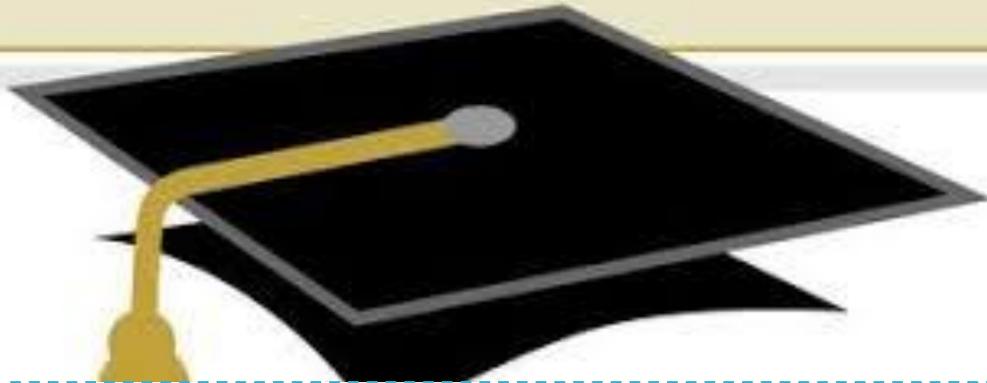
À ma prouche Madjda et ma tante Zoulikha.

Pour tout votre encouragement, votre foi en moi et en mes compétence.

Je remercie chaleureusement ma famille plus particulièrement mes oncles **Said, Toufik, Abdrazak** et **Lazhar** et mes amis : **Sif, Doudou, Zahra** et **Amira**. Et à ma binôme **iness**

TORKIA MEBARKI





Je dédie ce travail :

À mes chers parents, **Ahmed** et **Soufi Aldjia** tous leur amour, leur scarification, leur qu'ils et toute l'aide qu'ils m'ont apportée durant mes études toujours donné,

À l'âme pure qui nous a quitté, que dieu ait pitié de lui, et qu'il demeure au paradis, mon ancele **Soufi Djamel**.

À mon cher mari **Soufi Amir**, pour la patience et le soutien dont il a fait preuve pendant toute la durée de ce travail.

À mes belles sœurs (ahlem, Hafida et son fils kosay, fériale, bouthayna, widade, rawane, nour et mon petite lojaine)

tous ma famille bahri et ma deuxième soufi de mon mari

À mes meilleurs amis rabia habiba et nedjma

À ma binôme iman mebarki

BAHRI INESS



Remerciements

Ce travail de mémoire s'est déroulé à Université Mohamed Kheider "Biskra", au Laboratoire; de Chimie, du département des Sciences de la Matière, Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie. Tout d'abord, nous remercions Allah tout puissant, clément et miséricordieux, pour nous avoir donné le courage et la santé d'accomplir ce travail.

D'abord, nous aimerions chaleureusement remercier notre encadreur **Dr. Chadli Ilham** (M.C.B à l'université de Biskra) pour son soutien, sa disponibilité, ses encouragements et ses judicieux conseils, tout au long de notre cheminement, qui nous ont été très utiles pour tous ce qui concerne la finalisation de ce mémoire.

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury : **Dr. Ouakkaf Amira** (M.C.B à l'université de Biskra) et **Dr. Meklid Abdelhak** (M. C. A à l'université de Biskra) pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre travail en acceptant d'examiner, et d'enrichir par leurs conseils.

Nous tenons à remercier particulièrement le responsable de laboratoire de recherche LCME **Pr. Omari Mahmoud**, aussi tout le personnel de laboratoire de chimie surtout **Mme. Hayet Ben machiche** ingénieur de laboratoire de chimie, pour leurs soutient à facilité notre travail expérimental.

Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à tous les professeurs qui nous ont enseigné et qui par leurs compétences nous soutenu dans nos études.

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

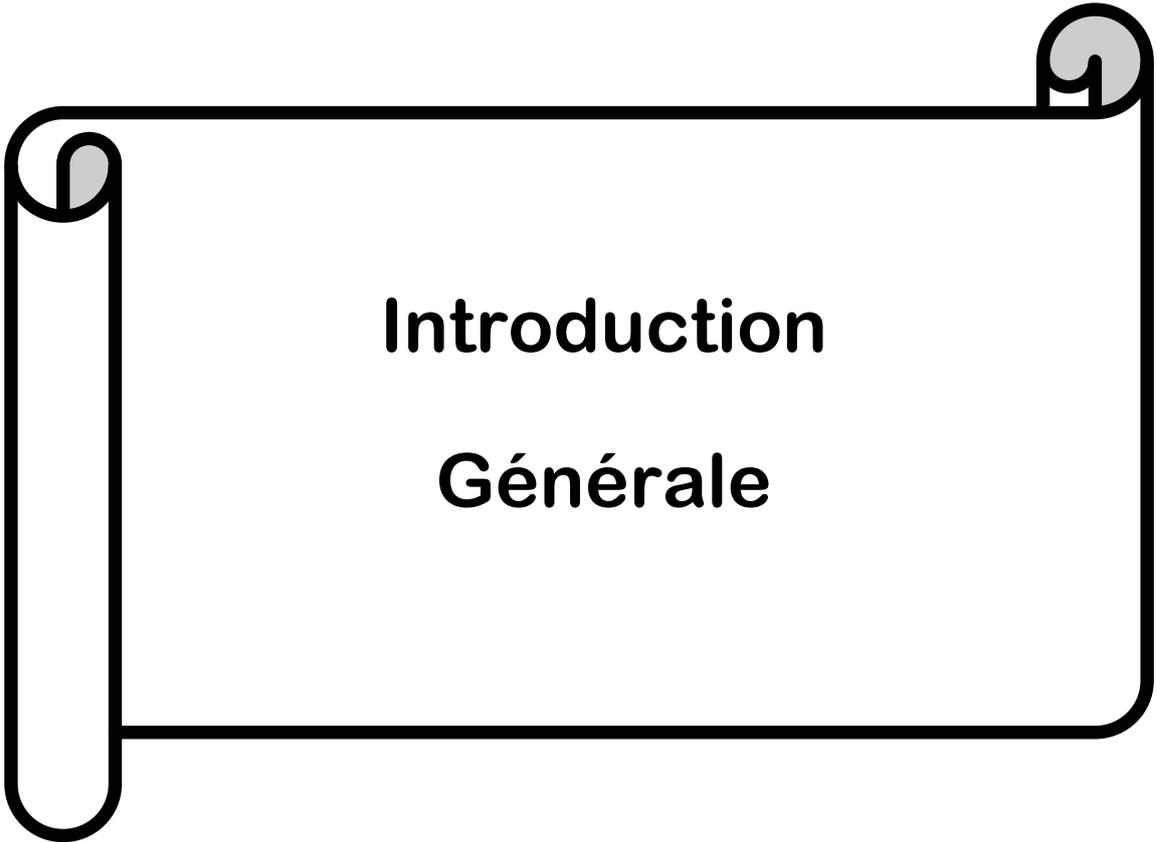
Introduction générale	1
Référence	2
Chapitre I : Etude bibliographique	3
I.1 .Introduction	4
I.2.Structure pérovskite	4
I.2.1 Description structurale de la pérovskite	4
I.2.2. Condition de stabilité de la structure pérovskite	5
I.2.3. Types de pérovskites	7
I.2.3.1. Pérovskite Tétraogonale	7
I.2.3.2. Pérovskite Rhomboédrique	7
I.2.3.3. Pérovskite Orthorhombique	8
I.2.3.4. Pérovskite monoclinique et triclinique	9
I.2.3.5. Polymorphisme	9
I.2.4. Défauts ponctuels	10
I.2.5. Association des défauts ponctuels	11
I.2.6. Propriétés physiques des pérovskites	11
I. 3. Les applications des oxydes pérovskites	12
I.4 .Influences de l'oxyde solide LaCrO_3	12
I. 5. Les matériaux semi-conducteurs et l'énergie de gap	13
I.5 .1. Les matériaux semi-conducteurs	13
I.5.2.L'énergie de gap	15
Référence	17
Chapitre II : Techniques expérimentales	19
II .1 .Introduction	20
II. 2. Méthodes de synthèse	20
II .2.1. Co-précipitation	20
II. 2.2. Voie sol-gel	21
II .2.3. Synthèse par réaction à l'état solide	23

II.3 .Techniques de caractérisation	24
II .3.1. Spectroscopie infrarouge (IR) à Transformée de Fourier	24
II .3.1.1. Principe	24
II .3.1.2. L'analyse des spectres infrarouge	25
II .3 .2 .Spectroscopie UV visible	26
II.3.2.1. L'énergie de gap	27
Référence	29
Chapitre III : synthés et techniques de caractérisation des poudres	30
III.1. Introduction	31
III.2.Synthèse des poudres céramiques de l'oxyde $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ par voie sol-gel.	31
III.2.1. Protocole de synthèse mise en forme des matériaux	32
III.3.Techniques de caractérisation (Analyse IR et Analyse UV /Vis)	36
III.3.1.Analyse par spectroscopie infrarouge	36
III.3.2.Analyse par spectroscopie UV /Vis	37
III.4. Résultat et discussion	37
III.4.1. Analyse par spectroscopie infrarouge	37
III.4.2.Analyse par spectroscopie UV /Vis	40
Référence	44
Concussion générale	46
Résumé	47

<u>Liste des figures</u>	Page
Figure I.1 : structure pérovskite ABO_3	4
Figure I.2 : Pérovskite Rhomboédrique	8
Figure I.3 : Pérovskite Orthombique	9
Figure I.4 : Les défauts ponctuels	10
Figure I.5 : Défaut de Frenkel et défaut de Schottky	11
Figure I.6 : Structure des bandes.	14
Figure I.7 : dopage de type N et de type P.	15
Figure I.8 : L'énergie de gap d'un semi-conducteur	16
Figure II.1 : Principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol-gel.	23
Figure II .2 : Schéma présentant le principe d'IR	24
Figure II 3 : vibration de valence / La vibration de déformation	25
Figure II .4 : Présentation de l'appareil infrarouge	26
Figure II.5 : Spectromètre UV-visible	26
Figure II.6 : Courbe $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ pour la détermination du gap optique.	28
Figure III.1 :Les produits de départ.	31
Figure III.2 : Les quantités des poudres	33
Figure III.3 : Les mélanges de synthèse 1.	33
Figure III.4 : Organigramme résumant la méthode d'élaboration des poudres d'oxyde	34
Figure III.5 : Exemple du gel formé.	34
Figure III.6 : Schéma de la procédure du passage de l'état Gel à l'état solide cristallin	35
Figure III.7 : Poudres obtenues après la calcination pendant 6h à (1000°C pour $LaCrO_3$) Et (1100°C pour $LaCr_{1-x}Zn_xO_3$ x=0,1-0,3).	35
Figure III.8 : Les étapes d'analyse IR	36

Figure III.9 : Réalisation de l'analyse UV/Vis	37
Figure III.10 : Spectre Infrarouge pour LaCrO_3	38
Figure III.11 : Spectre Infrarouge pour $\text{LaCr}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{O}_3$	38
Figure III.12 : Spectre Infrarouge pour $\text{LaCr}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{O}_3$	39
Figure III.13 : Spectre Infrarouge pour $\text{LaCr}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{O}_3$	39
Figure III.14 : Spectres Infrarouge pour $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($x=0-0.3$).	39
Figure III.15 : Spectres d'absorption optique Uv/Vis des poudres $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($x=0-0.3$) en solution d'éthanol.	40
Figure III.16-A : Tracés de $(h\nu\alpha)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour LaCrO_3	41
Figure III.16-B : Tracés de $(h\nu\alpha)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour $\text{LaCr}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{O}_3$	41
Figure III.16-C : Tracés de $(h\nu\alpha)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour $\text{LaCr}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{O}_3$	42
Figure III.16-D : Tracés de $(h\nu\alpha)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour $\text{LaCr}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{O}_3$	42
Figure III.17 : Variation de l'énergie de gap en fonction de la concentration de Zn.	43

Liste des tableaux	Page
Tableau I.1 : Différentes symétries adoptées par la structure pérovskite en fonction du facteur de tolérance	6
Tableau I.2 : Propriétés typiques des oxydes de pérovskite	12
Tableau III.1 : Les produits départ	32
Tableau III.2 : les quantités des poudres en gramme	32
Tableau III.3 : Volume en ml d'éthanol pour dissoudre les poudres	33



Introduction

Générale

Introduction Générale :

La technologie moderne d'aujourd'hui est principalement liée à la microélectronique et à l'optoélectronique, et cela affecte de nombreux domaines tels que Sciences spatiales, la médecine, les communications..., ce qui nécessite le développement de nouveaux nanomatériaux fonctionnels tels que les oxydes pérovskite moins chers et, ayant larges applications dans de nombreux domaines.

Aujourd'hui, l'énergie solaire devient de plus en plus économique, en utilisant les oxydes pérovskites à la place du silicium. La pérovskite peut augmenter l'efficacité énergétique et la fabrication de cellules photovoltaïques serait moins coûteuse. Le développement rapide du photovoltaïque à base de pérovskite nécessite des électrodes TCO (Transparent Conductive Oxides) compatibles [1,2]. L'oxyde de chromite de lanthane est un photocatalyseur optiquement actif dans le visible. Par conséquent, la détermination de la bande interdite (Gap) est très importante dans différents domaines d'application technologique tels que le photovoltaïque, les cellules solaires, la photoluminescence, les lasers ou les diodes [3,4].

L'objectif de ce travail est de synthétiser des oxydes mixtes de type pérovskite de formule $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($x = 0.0-0.3$) par la méthode sol-gel et d'étudier l'énergie de gap.

Ce mémoire est subdivisé en trois chapitres:

- Le premier chapitre sera consacré à une recherche bibliographique répertoriant des généralités sur les structures des pérovskites et sur leurs propriétés associées.
- Le deuxième chapitre fait l'objet des techniques expérimentales : méthodes de synthèse des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($x=0,0.3$), et techniques de caractérisation expérimentales physico-chimiques de ces oxydes.
- Le troisième chapitre présente le protocole expérimental de la synthèse des oxydes type pérovskite de formulation $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($x=0,0.3$) par la méthode sol-gel ainsi que les différentes techniques expérimentales pour caractériser les échantillons obtenus. Aussi la discussion et l'interprétation des résultats.

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

Références

- [1] H. Zhou, Q. Chen, G. Li, S. Luo, T.B. Song, H-S. Duan, Z. Hong, J. You and al, solar cells Science.(2014)
- [2] I. Grinberg, D. V. West, G. Gou, D. M. Stein, L. Wu, G. Chen, E. M. Gallo, et al, Nature.(2013).
- [3] J. Lv, M. Xu, S. Line, X. Shaoa, X. Zhanga, Y. Liud, Y. Wanga, Z. Chene et al, Nanomater Energy. (2018)
- [4] A. Belghachi, N. Limam, Chin J Phys. (2017)

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 .Introduction :

Les pérovskites sont une famille de matériaux qui ont montré, ces dernières années, une importance considérable dans le progrès technologique, notamment par leurs propriétés électriques telles que la pyroélectricité et la piézoélectricité, les effets électro-optiques linéaires et non linéaires, et les propriétés diélectriques et supraconductrices. Ces propriétés changent d'une pérovskite à l'autre en fonction de la structure cristalline et de la composition chimique des pérovskites.

Le nom de pérovskite remonte à 1839, lorsque le chimiste et minéralogiste allemand Gustav Rose donna le nom de pérovskite au minéral CaTiO_3 découvert par Russ L. A. Von Perovski. Le nom pérovskite a ensuite été généralisé à toutes les structures cristallines de type ABO_3 dont l'arrangement atomique est similaire à celui de CaTiO_3 .

I.2.Structure pérovskite :

I.2.1 Description structurale de la pérovskite :

Les matériaux à structure pérovskite ont pour formule générale ABX_3 . Typiquement, le site A est occupé par un / ou des cations de rayon ionique élevé (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} ...) comparativement à celui ou ceux occupant le site B (Ti^{4+} , Zr^{4+} , Fe^{3+} , Sc^{3+} ...). Les anions X sont généralement l'ion oxygène O^{2-} ou fluorure F^- .

L'intérêt de cette famille de matériaux réside dans la variété de combinaisons des cations A et B de tel sorte que les propriétés intrinsèques du matériau dépendent de la nature cationique et également la taille de ces éléments. Cette diversité de taille de ces derniers induit une distorsion ou une rotation des octaèdres BO_6 conduisant à un abaissement de la symétrie par rapport à la symétrie cubique et ainsi donner différentes structures. [1]

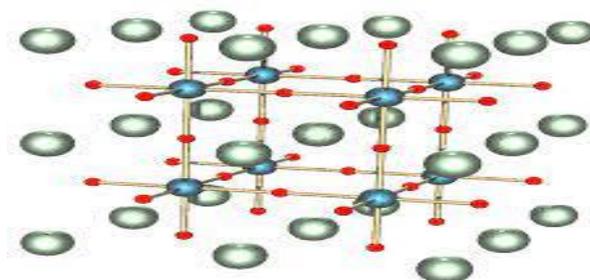


Figure I.1 : structure pérovskite ABO_3

Il existe deux grands types de matériaux pérovskites :

- Les pérovskites simples, pour lesquelles les sites A et B sont occupés par un seul type de cation, comme PbTiO_3 , BaTiO_3 , CaTiO_3 ...
- les pérovskites complexes, où les sites A et/ou B sont occupés simultanément par au moins deux cations différents, comme pour les compositions $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$, $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$... Cette catégorie englobe les solutions solides entre plusieurs composés à structure pérovskite (simples ou complexes). Dans ce type structural, il peut exister, ou non, un ordre dans l'arrangement des cations au sein de la structure.

Les pérovskites sont généralement représentées par un empilement d'octaèdres BX_6 liés entre eux par leurs sommets. Les cations B sont en coordinence 6 et les cations A localisés dans la cavité octaédrique formée par 8 octaèdres BX_6 [2]. Les pérovskites présentant une structure idéale cristallisent dans le groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, avec un paramètre de maille $a_p \approx 4 \text{ \AA}$. Le composé SrTiO_3 est souvent décrit comme l'archétype des pérovskites cubiques.

I.2.2. Condition de stabilité de la structure pérovskite :

Pour les structures idéales ou prototypes, tous les ions sont des tangentes entre eux. Par conséquent, l'octaèdre BO_6 est parfaitement régulier et forme un réseau 3D de cubes sans déformation. Cependant, la symétrie de la structure pérovskite peut être réduite en fonction des ions constitutifs. Dans cette étude, l'anion utilisé sera toujours O^{2-}

Ce sont donc les cations A et B qui affectent la symétrie de la structure. Par conséquent, la stabilité de la pérovskite dépend de trois facteurs :

a) Facteur de tolérance t (Goldschmidt) :

Goldschmidt [3] a défini un facteur de tolérance qui tient compte de la taille des cations pour caractériser les différentes structures dérivées de la structure pérovskite

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad \text{ou} \quad t = \frac{d_{A-O}}{\sqrt{2}d_{B-O}}$$

où r_A , r_B et r_O sont respectivement les rayons ioniques des cations A, B et de l'oxygène

CHAPITRE I : Étude bibliographique

et d_{A-O} et d_{B-O} les distances cation-oxygène. Alors la symétrie change selon la valeur de t , comme l'indique le tableau 1. [4]

Tableau I.1 : Différentes symétries adoptées par la structure pérovskite en fonction du facteur de tolérance [4]

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

Remarque : $t_{LaCrO_3} = \left(\frac{r_{La} + r_O}{\sqrt{2}(r_{Cr} + r_O)} \right) = \frac{0.104 + 0.14}{\sqrt{2}(0.061 + 0.14)} = 0,86$ (Orthorhombique)

b) . Ionicité des liaisons anions-cations :

La différence d'électronégativité entre les ions d'une structure pérovskite ABO_3 permet d'avoir un aperçu de la stabilité de la structure [5]. Les structures pérovskites seront d'autant plus stables thermiquement que le caractère ionique des liaisons cation-anion sera prononcé. L'ionicité des liaisons peut se calculer par la formule suivante :

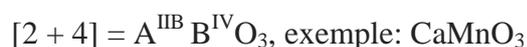
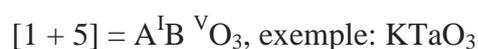
$$\bar{\chi} = (\chi_{A-O} + \chi_{B-O}) / 2$$

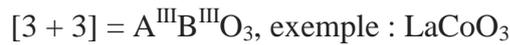
Où χ_{A-O} et χ_{B-O} sont les différences d'électronégativité entre les cations A et B et les oxygènes associés.

c) Critère d'électro-neutralité :

Pour former de l'oxyde de pérovskite, la couple (A^{m+}, B^{n+}) doit satisfaire aux pour un certain nombre de spécifications, nombres totaux d'oxydation m et n doit être égal à +6 jusqu'à ce que la charge du composé est généralement zéro.

Pour les systèmes Oxydes ABO_3 simples, la classification suivante peut être faite sur la base de l'équivalence cationique :





I.2.3. Types de pérovskites :

I.2.3.1. Pérovskite Tétraogonale :

L'exemple le plus célèbre d'une pérovskite tétraogonale est probablement $BaTiO_3$ ferroélectrique à température ambiante, $a = 3,994 \text{ \AA}$, $c = 4,038 \text{ \AA}$, $Z = 1$. Dans ce cas, les octaèdres de TiO_6 sont légèrement déformés (liaison Ti-O à $1,86 \text{ \AA}$, 4 oxygènes à $2,00 \text{ \AA}$ et un plus long à $2,17 \text{ \AA}$). Le baryum est coordonné par quatre oxygènes à $2,80 \text{ \AA}$, quatre oxygènes à $2,83 \text{ \AA}$ et quatre autres oxygènes à $2,88 \text{ \AA}$. dans l'iso type Les polyèdres $PbTiO_3$, TiO_6 sont plus tordus que $BaTiO_3$, ce qui peut être lié à la plus grande puissance de polarisation et au rayon ionique du Pb(II), qui a souvent été discuté dans les systèmes contenant ce cation [6].

I.2.3.2. Pérovskite Rhomboédrique :

Dans plusieurs matériaux, le réseau cubique peut souffrir de petites déformations en symétrie rhomboédrique (Figure I.2). Si cette déformation n'élargit pas la cellule unitaire, elle peut être indexée sur une cellule unitaire contenant une ou deux formules unitaires avec des angles rhomboédriques $\alpha \sim 90^\circ$ ou $\alpha \sim 60^\circ$, respectivement. Cependant, les anions sont généralement déplacés en fonction des besoins de la plus grande cellule unitaire de $\alpha \sim 60^\circ$.

Des exemples de pérovskites rhomboédriques sont $LaAlO_3$, $PrAlO_3$, $LaNiO_3$ et $LaCoO_3$. $LaCoO_3$ a une structure rhomboédrique à température ambiante, mais à haute température il subit deux transitions de phase intéressantes [7] vers une autre phase rhomboédrique ($R3c$ à $R3$) dans laquelle le cobalt trivalent est disposé de manière alternée (111) Plans à haut spin et ions Co(III) à faible spin. Au-dessus de 937°C , une deuxième transition se produit où le groupe d'espace $R3$ reste le même, mais l'angle passe de $60,4^\circ$ à $60,0^\circ$ [8].

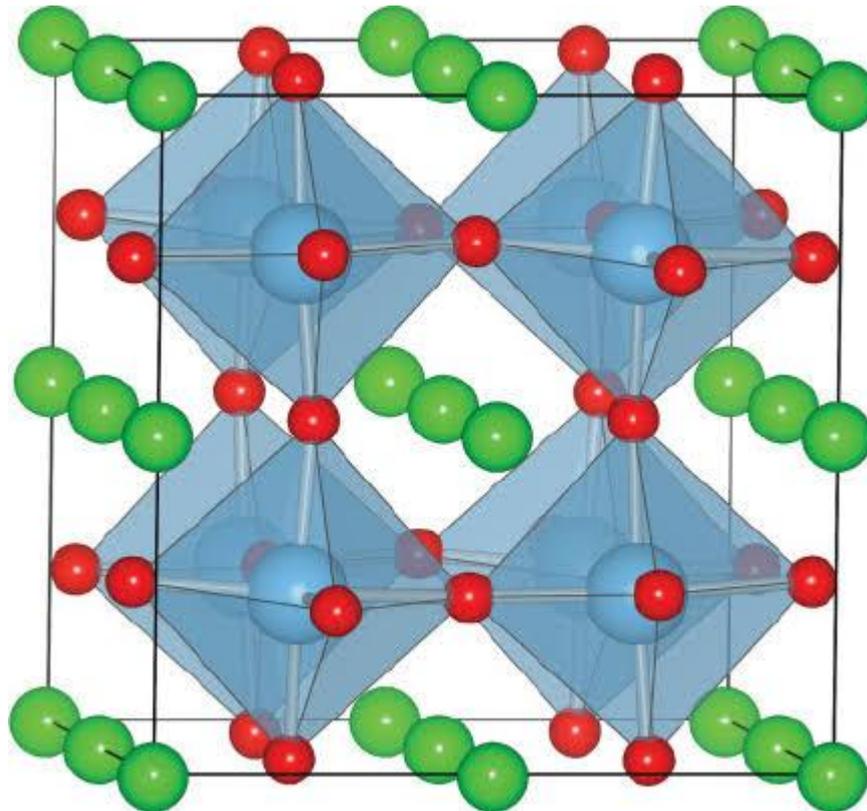


Figure I.2 : Pérovskite Rhomboédrique

I.2.3.3. Pérovskite Orthorhombique :

La structure $GdFeO_3$ est peut-être la plus révélatrice de toutes les pérovskites Tordu orthogonal. Son groupe d'espace est $Pbnm$, le paramètre de grille sont : $a = 5,346 \text{ \AA}$, $b = 5,616 \text{ \AA}$ et $c = 7,666 \text{ \AA}$, $Z = 4$. Ces paramètres sont les mêmes que la grille pseudo-cubique a' passe : $a \sim b \sim \sqrt{2}a'$ et $c \sim 2a'$ [9].

Dans cette structure, les octaèdres FeO_6 sont distordus et inclinés. Outre le polyèdre GdO_{12} est fortement déformé, montrant une coordination (8+4).

Autre matériaux utilisant cette structure de torsion orthogonale sont $NaUO_3$, $NaMgF_3$, $LaYbO_3$, un grand nombre de composés de lanthanides de type $LnCrO_3$, $LnGaO_3$, $LnFeO_3$, $LnMnO_3$, $LnRhO_3$ [10] et $LaMnO_3$ sont représentés sur la (Figure I.3).

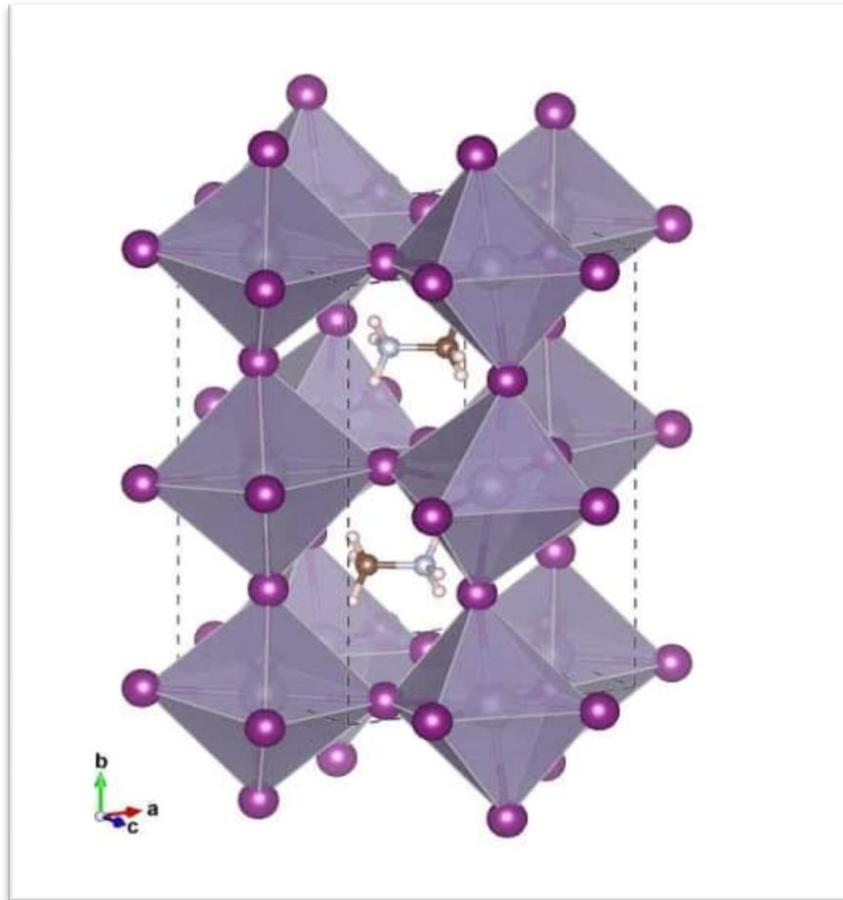


Figure I. 3 : Pérovskite Orthorhombique

I.2.3.4. Pérovskite monoclinique et triclinique :

Cellules monocliniques (BiMnO_3 , BiScO_3) ou (AgCuF_3 et CsPbI_3 , PbSnO_3 , BiCrO_3 , etc.) système triclinique a été mentionné dans plusieurs cas. Cependant, dans de nombreux cas, ces maillages se sont avérés être des pseudo-maillages de véritables multi grilles. Par exemple, les phases de type GdFeO_3 sont souvent classées dans les bases du pseudo-réseau monoclinique, $a \sim b \sim a'$ et $\beta \sim 90^\circ$ [11].

I.2.3.5. Polymorphisme :

Comme mentionné ci-dessus, un grand nombre de matériaux de type pérovskite présente de multiples modifications polymorphes. Certains d'entre eux sont très impliqués importantes pour les propriétés physiques et leurs applications.

Par exemple, dans BaTiO_3 et KNbO_3 , on observe les transitions suivantes
Hausse de température: rhomboèdre \leftrightarrow losange \leftrightarrow tétraèdre \leftrightarrow cube.

CHAPITER I : Étude bibliographique

Ces transitions de phase sont réversibles et toutes ces formes polymorphes Il existe une cellule unitaire pseudo-cubique, $a' \sim 4 \text{ \AA}$. Il convient de noter que, trois formes sont ferroélectriques à des températures plus basses [12].

I.2.4. Défauts ponctuels :

Ce sont des défauts sans dimension de l'ordre des distances interatomiques. Comme la montre la figure ci-dessous, il existe trois types de défauts ponctuels : les lacunes, les atomes interstitiels et les atomes substitués.

*Les lacunes: Ce défaut correspond à une position atomique inoccupée dans la structure. Les lacunes jouent un rôle important dans la diffusion à l'état solide, qui est le résultat du mouvement à longue distance des atomes, en particulier la base du traitement thermique.

*Les interstitiels : Ce sont des atomes qui s'insèrent dans l'espace du réseau. Si les atomes de l'insertion sont eux-mêmes des atomes du réseau, on parle d'atomes auto-interstitiels. Les défauts interstitiels jouent un rôle majeur dans la formation des alliages

*Atomes en substitution : C'est un atome étranger qui se place à un nœud du réseau. De tels défauts jouent également un rôle important dans la composition de l'alliage.

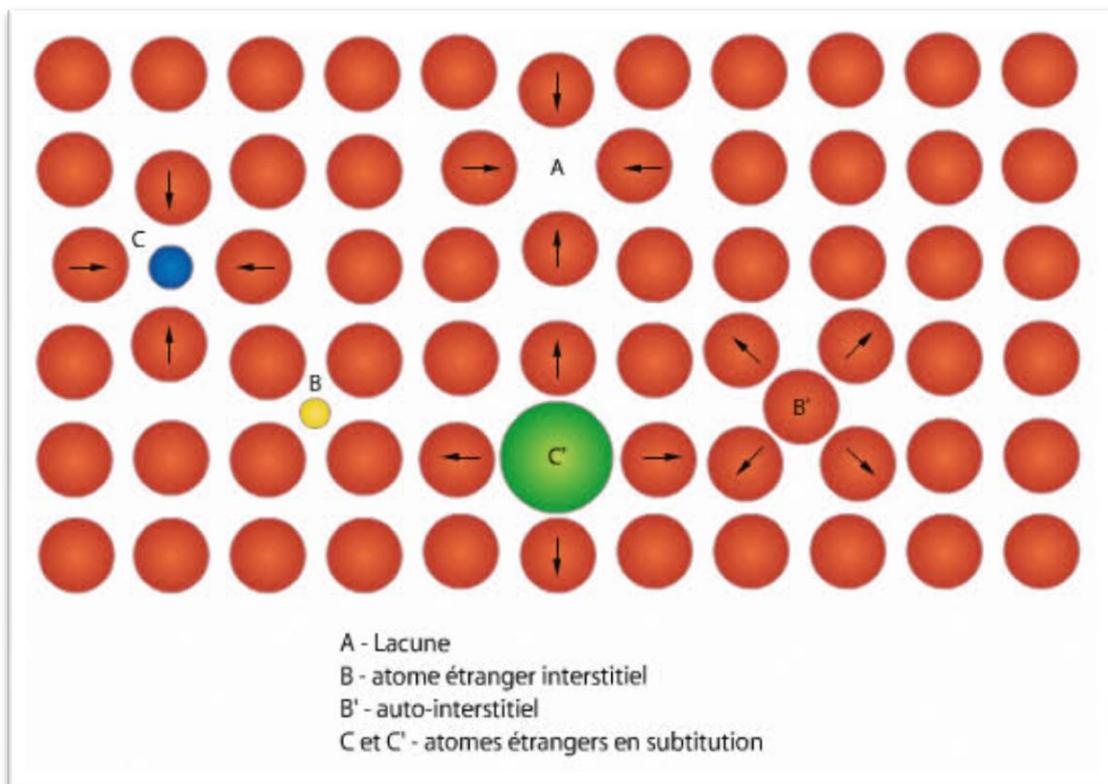


Figure I.4 : Les défauts ponctuels.

I.2.5. Association des défauts ponctuels :

- Défaut de Schottky : Lacune cationique doit être équilibrée par une lacune anionique.
- Défaut de Frenkel : Si le rayon du cation le permet, une lacune cationique peut être compensée par un cation en insertion

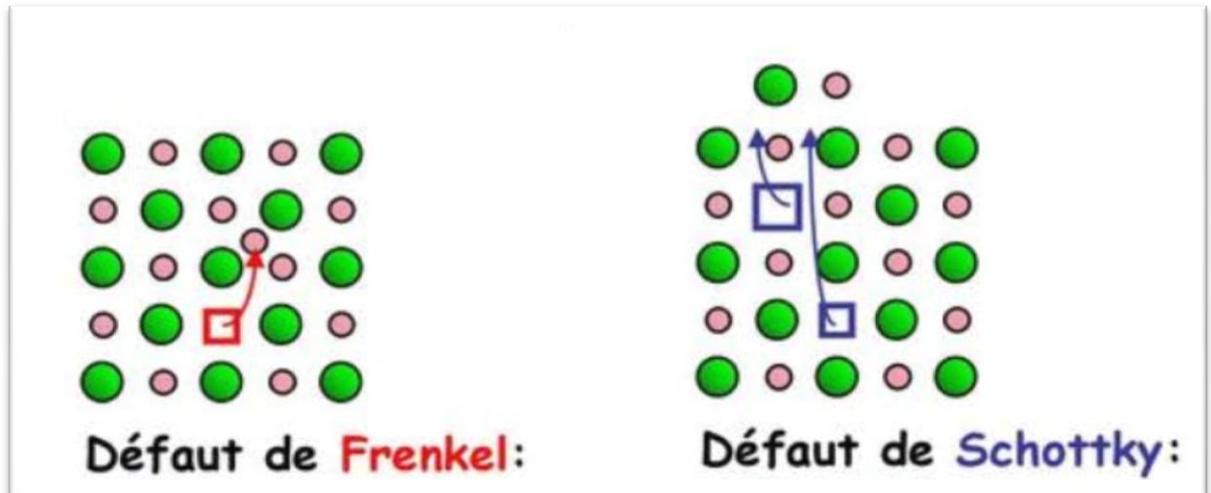


Figure I. 5 : Défaut de Frenkel et défaut de Schottky.

I.2.6. Propriétés physiques des pérovskites :

Les pérovskites, un véritable coffre au trésor pour la science des matériaux. Ces matériaux céramiques avec leur structure cristalline particulière présentent une variété étonnante de propriétés électroniques et magnétiques dont on cite quelques une :

* **Supraconductivité:** Les pérovskites sont des supraconducteurs à des températures élevées. Elles sont utilisées dans les condensateurs, les appareils à micro-ondes et l'électronique ultrarapide.

***Piézoélectricité :** Ces pérovskites transforment la pression mécanique ou la chaleur en électricité, elles sont utilisées dans les microphones, circuit d'allumage et capteurs sous-marins.

***Catalyseurs :** Elles accélèrent les réactions chimiques utilisées comme cathode dans les piles à combustible.

***Magnétorésistance :** Les pérovskites changent soudainement leur résistance électrique lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique. Elles sont utilisées dans les bandes et les disques magnétiques.

***Ferroélectricité :** La propriété selon laquelle un matériau possède une polarisation électrique à l'état spontané, polarisation qui peut être renversée par l'application d'un champ électrique extérieur comme $BaTiO_3$ et PZT [13].

I. 3. Les applications des oxydes pérovskites :

Les matériaux à structure pérovskite ont attiré une attention particulière de la part des chercheurs, ils leur sont apparentés par leurs diverses propriétés physico-chimiques (conduction mixte électronique et ionique, magnétisme, catalyse, etc.)

Composition des cations, leur non stœchiométrie et leur disposition structurale

Ces matériaux, dont les propriétés peuvent être modifiées à volonté, sont très prometteur et trouvant de nombreuses applications dans divers domaines de la chimie

Industrie comme électrolytes solides, catalyseurs, capteurs, matériaux électroniques

Modernes tels que les condensateurs, les mémoires, les équipements micro-ondes, l'électronique Ultra rapide [14]

Le tableau I.2 donne quelques exemples d'oxydes et leurs propriétés spécifiques [15,16]

Tableau I.2 : Propriétés typiques des oxydes de pérovskite [15]

Propriété typique	Composé
Propriété ferromagnétique	BaTiO ₃ , PdTiO ₃
Piézo-électricité	Pb(Zr, Ti)O ₃ , (Bi, Na)TiO ₃
Conductivité électrique	SrFeO ₃ , LaCoO ₃ , LaNiO ₃ , LaCrO ₃
Supraconductivité	La _{0,9} Sr _{0,1} CuO ₃
Conductivité ionique	CaTiO ₃ , La(Sr)Ga(Mg)O ₃ , BaZrO ₃ , SrZrO ₃ , BaCeO ₃
Propriété magnétique	LaMnO ₃ , LaFeO ₃
Propriété catalytique	LaCoO ₃ , LaMnO ₃ , BaCuO ₃
Électrode	La _{0,6} Sr _{0,4} CoO ₃ , La _{0,8} Ca _{0,2} MnO ₃

I.4 .Influences de l'oxyde solide LaCrO₃ :

La chromite de lanthane (LaCrO₃), un oxyde de pérovskite des terres rares a été étudié au cours des cinq dernières décennies en raison de leurs propriétés riches et intéressantes et essentiel applications technologiques. Depuis chromite de lanthane a un point de fusion élevé de 2490 °C avec conductivité électronique, il est souvent utilisé comme électrodes dans les générateurs magnéto hydrodynamiques (MHD) [17] et a également été trouvé pour une utilisation comme catalyseur d'oxydation pour la combustion de suie [18], réchauffeurs électriques [19] et les capteurs de NO_x [20] .

La chromite de lanthane est un matériau semi-conducteur de type p qui présente des bonnes propriétés comme une bonne stabilité physique et chimique pendant le processus d'oxydation et de réduction, activité électro catalytique, coefficient de dilatation thermique élevé et résistance mécanique élevée [21, 22]. Le dopage des métaux de transition à la chromite de lanthane, provoque la création de mélange ionique et électronique améliorant la conductivité de cet oxyde pérovskite. Ils ont été utilisés pour les électrodes et les matériaux d'interconnexion dans les piles à combustible à oxyde solide (SOFC) qui est un dispositif électrochimique solide, convertit l'énergie chimique en énergie électrique [23]. Habituellement, LaCrO_3 cristallise dans la structure orthorhombique.

La littérature a montré diverses techniques de préparation à la synthèse de chromites de lanthane qui comprennent la méthode sol-gel, traitement hydrothermique, synthèse par combustion par micro-ondes, méthode pechini, etc [24].

I. 5. Les matériaux semi-conducteurs et l'énergie de gap:

I.5 .1. Les matériaux semi-conducteurs :

Un semi- conducteurs est un intermédiaire entre un métal et un isolant. À $T = 0$ K, il se comporte comme un isolant, mais dès que la température augmente, il conduit l'électricité. La structure de la bande est similaire à celle d'un isolant (Figure I.6), avec une région interdite séparant la bande de valence de la bande de conduction, mais sa largeur est plus faible. Par exemple, le silicium vaut 1,17 eV et 1,52 eV pour l'AsGa .

À $T = 0$ K, la plus haute bande autorisée occupée est complètement remplie : c'est la bande de valence. La bande vide autorisée la plus basse est la bande de conduction ; elle est vide à $T=0$ K. Lorsque la température augmente, l'énergie thermique de brassage excite un certain nombre d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Comme ce n'est pas complètement rempli, si l'on a une conduction appliqué un champ électrique.

À cette conduction d'origine électronique, s'ajoute la conduction des trous, qui sont les lacunes laissées par les électrons dans la bande de valence. Pour un semi-conducteur, plus le nombre d'électrons dans la bande de conduction est élevé, c'est-à-dire plus la vitesse est élevée, plus la conductivité est élevée [25].

Il existe deux types de semi-conducteurs, l'un pur dit intrinsèque et l'autre dopé appelé extrinsèque.

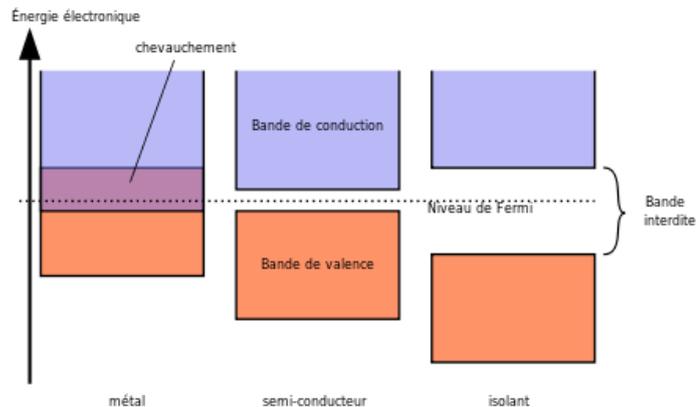


Figure I. 6 : Structure des bandes

a. Semi-conducteur intrinsèque :

Si le cristal est si pur que les impuretés contribuent de manière négligeable à la densité des porteurs de charge, on l'appelle un semi-conducteur intrinsèque. Dans le cas intrinsèque, les électrons de la bande de conduction ne peuvent provenir que des niveaux d'énergie de la bande de valence précédemment occupés, laissant des trous. Par conséquent, le nombre d'électrons dans la bande de conduction est égal au nombre de trous dans la bande de valence [26].

$$n_c(T) = p_v(T) \equiv n_i(T)$$

b. Semi-conducteur extrinsèque :

Les semi-conducteurs extrinsèques sont des semi-conducteurs intrinsèques dopés avec des impuretés spécifiques qui leur confèrent des propriétés électriques adaptées au domaine d'utilisation du matériau. L'introduction de ces dopants perturbe la bande interdite, créant des états accessibles au sein de ces bandes et rendant la bande interdite plus perméable. Selon le type de dopage, deux types de semi-conducteurs peuvent être distingués [27] : le type N et le type P (figure I.7).

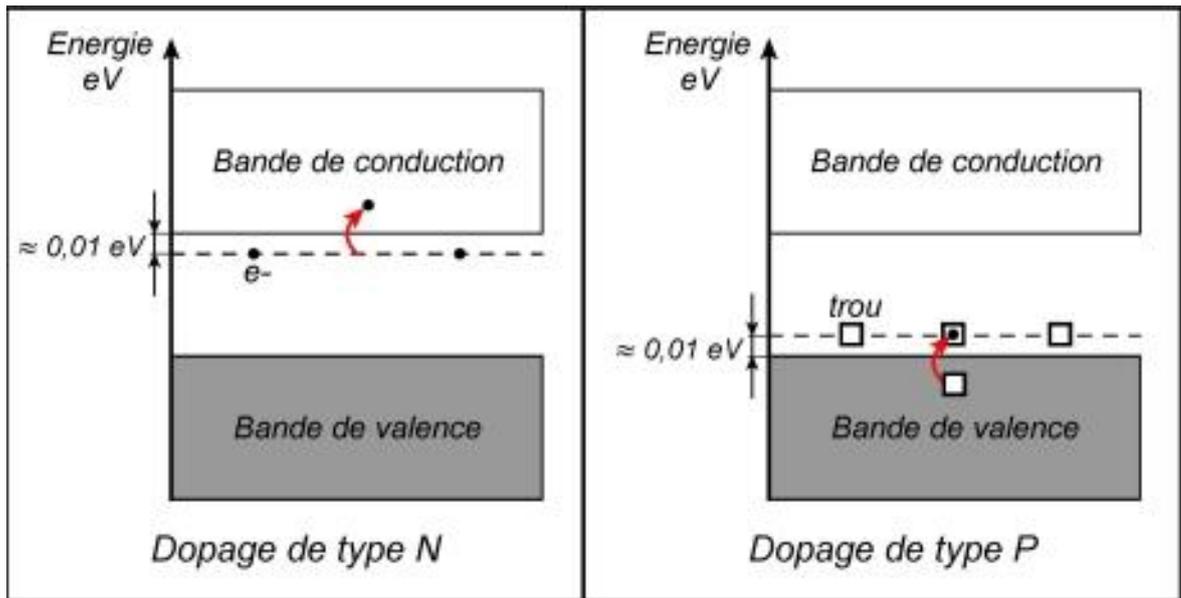


Figure I.7 : dopage de type N et de type P.

I.5.2.L'énergie de gap :

La différence d'énergie entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction est appelée écart d'énergie. C'est une masse de matériau semi-conducteur dont l'entrefer détermine une multitude de propriétés électroniques ou optiques [25].

L'énergie de gap est la différence entre le haut de la bande de valence d'un isolant ou d'un semi-conducteur et le bas de la bande de conduction. Alors que la bande de conduction est vide, la bande de valence est complètement remplie d'électrons. Néanmoins, les électrons de la bande de valence peuvent atteindre la bande de conduction s'ils acquièrent suffisamment d'énergie. La conductivité des semi-conducteurs est fortement liée à l'énergie de gap.

La bande de valence d'un semi-conducteur est, à température nulle, la dernière bande occupée par les électrons. La bande de conduction est la première bande vide à température nulle. Le gap est l'énergie minimum séparant la bande de valence de la bande de conduction. Il dépend de la température et varie d'environ 10 % entre 0 K et la température ordinaire. Cette dépendance a deux origines essentielles :

- ❖ la dilatation thermique du réseau cristallin qui modifie le potentiel périodique, donc la structure de bandes et la valeur du gap en énergie.

CHAPITRE I : Étude bibliographique

- ❖ les vibrations du réseau car elles dépendent de la température et modifient aussi la structure de bandes, donc la valeur du gap.

Ces deux effets sont de grandeur comparable et conduisent à une variation linéaire en T sauf à basse température où cette variation est quadratique. Ainsi, pour le silicium, on a $E_g(T = 0) = 1,17$ eV et $E_g(T = 300\text{ K}) = 1,12$ eV, avec une variation linéaire au-dessus de 200 K [25].

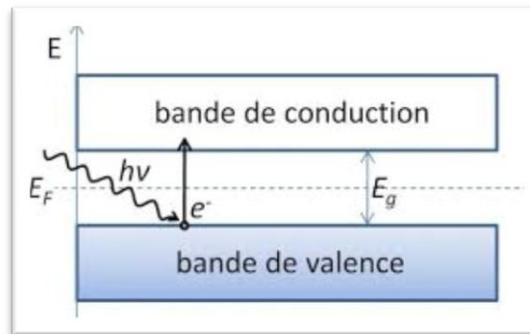


Figure I. 8 : L'énergie de gap d'un semi-conducteur.

Référence

- [1] F. Galasso, « Perovskites and High Tc Superconductors » (1990)
- [2] R. H. Mitchell, Perovskites: Modern and Ancient. Almaz Press (2002)
- [3] G. Beskow, « V. M. Goldschmidt: Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente », Geol. Foereningan Stockh. Foerhandlingar, vol. 46, no 6-7, p. 738- 743 (1924)
- [4] V. M. Goldschmidt, Geochemistry, Ed. Ely House, London: Oxford University Press (1958)
- [5] L. Pauling, The chemical bond, vol. 152. Cornell University Press Ithaca (1967)
- [6] Z. Marcos, L. David, chem. Mater. 12, 2763 (2000)
- [7] Zhang, R. Jiang, B. and CAO, W. Journal of applied Physic. 90(7):p3471-3475 (2001)
- [8] P.M. Raccach, J.B. Goodenough, Phys. Rev. 155, 932 (1967)
- [9] S. Geller, E.A. Wood, Acta Crystallogr. 9, 563 (1956)
- [10] O. Mdlar, R. Roy, The Major Ternary Structural Families, Springer, New York, (1974).
- [11] Malika Diafi thèse de doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra (2013)
- [12] Mahmoud Lebid, thèse de doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra (2016)
- [13] R. hasseni « Effet de la température de calcination et de l'agent de complexation sur les propriétés structurales d'un oxyde mixte », mémoire de master, Université Mentouri Biskra (2014)
- [14] A. Nouara, Synthèse et caractérisation de matériaux diélectriques à structures pérovskite complexe de type $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Ti}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_3$ (A= Sr, B= Zr, ...), Thèse, Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou (2011).
- [15] T. Ishihara, Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells, Springer (2013).
- [16] T. Broux, Caractérisations structurales in situ avancées d'oxydes de structures dérivées de la pérovskite pour des applications électrochimiques à haute température, Thèse, Rennes (2015)
- [17] D. B. Meadowcroft, Some properties of strontium-doped lanthanum chromite, Brit. J. Appl. Phys., 2, 1225 (1969)
- [18] S. Ifrah, A. Kaddomi, P. Gelin, G. Bergeret, On the effect of La-Cr-O phase composition on diesel soot catalytic combustion, Catal. Commun., 8, 2257 (2007).

- [19] A. Suvorov and A. P. Shevchik, A Heating Module Equipped with Lanthanum Chromite-Based Heaters, *Refract. Ind. Ceram.*, 45, 196 (2004).
- [20] W. L. David, F. C. Montgomery, T. R. Armstrong, NO-selective² NO_x sensing elements for combustion exhausts, *Sens. Actuators B* 111-112, 84 (2005).
- [21] F. Heydari, A. Maghsoudipour, M. Alizadeh, Z. Khakpour and M. Javaheri, Synthesis and evaluation of effective parameters in thermal expansion coefficient of $\text{Ln}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{M}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (Ln = La, Nd and M = Mn, Fe) perovskite oxide, *Bull. Mater. Sci.* 38, 1009 (2015)
- [22] G. Setz Luiz Fennando, H. Sonia Regina, Mello Castanho, Determining the Lanthanum Chromite Zeta Potential in Aqueous Media, *Mater. Sci. Forum*, 660-661, 1145 (2010)
- [23] M. Suzuki, H. Sasaki, A. Kajimura, Oxide ionic conductivity of doped lanthanum chromite thin film interconnectors, *Solid State Ionics*, 96, 83 (1997).
- [24] Yen Pei Fu, Hsin-Chao Wang, Shao-Hua Hu, Kok-Wan Tay, Electrical conduction behaviors of isovalent and acceptor dopants on B site of $(\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{CrO}_{3-\delta}$ peroskites, *Ceram. Int.*, 37 2127 (2011)
- [25] Ch. NGÔ et Hélène NGÔ, *Physique des semi-conducteurs*, Dunod (2012)
- [26] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, « *Physique des solides* », Ed EDP Science, France, (2002)
- [27] F. Lévy, « *Physique et technologie des semi-conducteurs* », Ed PPUR presses Polytechniques , (1995)

CHAPITRE II :

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

II.1 .Introduction :

La chimie à l'état solide offre une variété de façons de préparer des catalyseurs d'oxydes mixtes (Spinelle, pérovskite...etc). Les propriétés du catalyseur dépendent de la méthode et conditions de fabrication, et la température de synthèse cible il augmente également la surface spécifique et donne une plus grande activité catalytique.

Elle est causée par un effet géométrique. Divers procédés sont connus pour la synthèse d'oxydes : méthode de mélange telle que méthode sol-gel, hydrolyse à la flamme, méthode de co-précipitation, Synthèse solide, etc...

Ces méthodes sont répertoriées et comparées et tentent de déterminer la plupart des méthodes : c'est avantageux du point de vue du catalyseur. Les valeurs de surface servent de référence : en particulier, la température et la durée de la calcination, la pureté de la phase obtenue. [1]

II. 2. Méthodes de synthèse :

II .2.1. Co-précipitation :

La méthode de synthèse par co-précipitation proposée par Wackowski et les collaborateurs a utilisé du nitrate d'ammonium, ajouté à la solution du précurseur Pérovskite. Le produit obtenu est décomposé à 300°C puis calciné sous oxygène à 500°C. De cette façon, on obtient une pérovskite de surface spécifique de 30 m²/g.

Précurseurs (acétates, chlorures, nitrates) des sites A et B de la structure pérovskite : Mélanger dans l'eau. Le tout est ensuite précipité à pH alcalin : Forme oxalate ou hydroxyde, après des étapes intermédiaires de décantation, rinçage et filtration, le précipité a été lavé pour briser les agglomérats. Qualité Chimique (stœchiométrie, homogénéité) et physique (taille des particules, forme des particules) de ces poudres sont bonnes. [2]

Les paramètres suivants sont très importants :

*Contrôle du pH

* Temps d'agitation

*L'ordre d'introduction des réactifs dans la solution basique.

* Contrôle de la température ambiante. [3]

II. 2.2. Voie sol-gel :

Parmi les différentes méthodes utilisées pour synthétiser les matériaux, la méthode sol-gel est particulièrement utile pour fabriquer des matériaux homogènes sous forme de Poudres et films. Dans un procédé de synthèse sol-gel appelé « citrate », les précurseurs moléculaires contenus dans la solution de départ « sol » sont à base de divers mécanisme et forment un réseau d'oxyde "gel". Étape de séchage, puis Le traitement thermique peut éliminer les composés organiques pour former des oxydes inorganiques. Cette technique présente de nombreux avantages. Le plus important d'entre eux est la très grande pureté et homogénéité de la solution, qui est liée au fait que : Les différents composants sont mélangés à l'échelle moléculaire en solution, en contrôlant Porosité du matériau et taille des nanoparticules, traitement thermique requis Basse température et synthèse de matériaux non disponibles par d'autres techniques [4].

Notez, cependant, que ce processus produit un rétrécissement du matériau pendant le traitement chaleur et nécessite l'utilisation de certains précurseurs relativement coûteux. La voie sol-gel a développé des solutions pour produire des films minces par différentes méthodes méthode (dip-coatig, pulvérisation..).

De grandes quantités de matériaux peuvent également être préparées par la voie sol-gel lors de l'évaporation rapide du solvant. Peut également être formé par réaction avec l'eau pendant l'émulsion et/ou le séchage poudre. Des matériaux très poreux peuvent être obtenus dans lesquels le réseau Reste un gel solide après séchage. Selon les conditions de mise en œuvre (en qualité, dépôt de film, précipitation.) et traitement (chimique, physique, thermique.) , mise en forme des matériaux (matériaux solides, couches minces, fibres, poudres) et Des structures très différentes (denses, méso poreux, ultra poreux) peuvent être préparées.

Au cours du processus sol-gel, une formation progressive de Des liens existent dans le matériel final et il y en a plusieurs selon son degré d'avancement

État physique:

- ✓ Le sol est une substance stable et transparente en suspension dans les même liquides molécules ou particules plus ou moins denses entre 1 et 100 n.m.
- ✓ Un gel est un réseau tridimensionnel solide continu dans un liquide. essentiel La transition sol-gel est définie comme le cluster polymère atteignant récipient.

CHAPITERE II : Techniques expérimentales

- ✓ La viscosité du sol augmente avec le volume du sol Les particules, qui divergent alors, forment un solide qui acquiert un module d'élasticité.
- ✓ Les xérogels sont des solides poreux amorphes obtenus par évaporation liquide (xérogel ou aérogel dépend des conditions de séchage).
- ✓ Le matériau final est cristallisé par recuit, densification et élimination des résidus de réaction température plus élevée.

Terminologie :

Les termes sol et gel sont empruntés à la science des colloïdes, une discipline introduite Graham 1861.

Un sol est une dispersion stable de particules colloïdales dans un liquide. Pour les particules solides plus denses que les liquides restent dispersées et leur taille doit suffisamment faible pour que les forces responsables de la dispersion (mouvement brownien, interaction de van der Waals) est toujours supérieure à la gravité.

Un gel est un groupe de macromolécules solides, amorphes et tridimensionnelles qui gonflent se compose de solvants et contient des pores submicroniques. Si le réseau solide est constitué de particules colloïdales, les gels sont appelés colloïdes. Si le réseau solide est constitué de les macromolécules, les gels sont appelés polymères.

Pour de nombreuses applications, le gel doit être séché, c'est-à-dire opération d'élimination du solvant. Nous avons été guidés pour distinguer deux types de gel secs :

*Les xérogels : le séchage intervient par évaporation à pression atmosphérique et permet d'obtenir un matériau massif ou une poudre. [5]

*Les aérogels : le départ du solvant est réalisé par évacuation hypercritique conduisent à un matériau de très faible densité. [6]

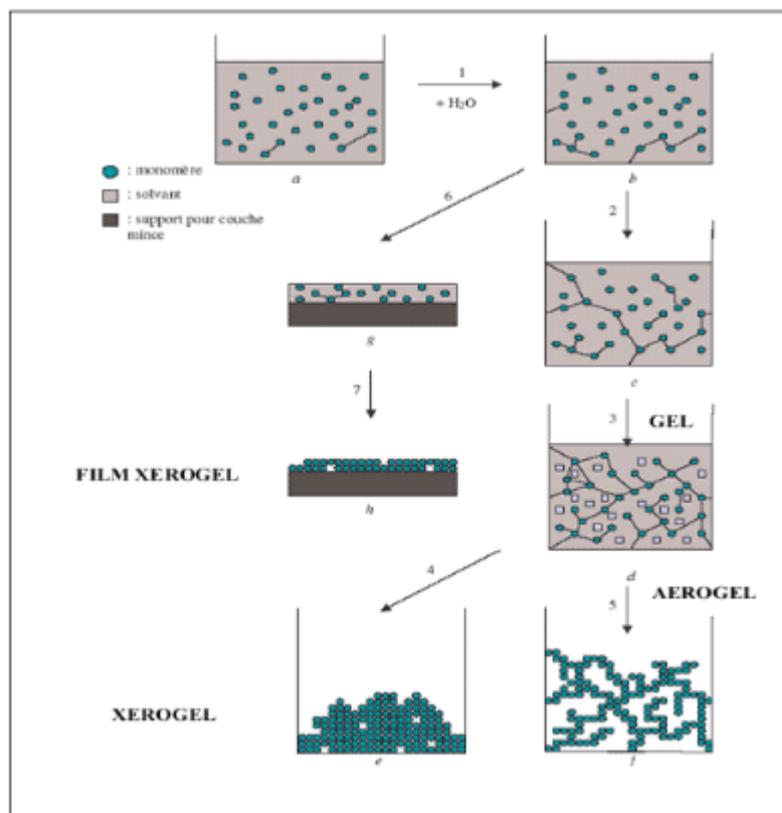


Figure II .1 : Principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol-gel.

II .2. 3. Synthèse par réaction à l'état solide :

La synthèse d'oxydes (pérovskites) par des réactions à l'état solide est l'une des La méthode la plus utilisée en chimie du solide. La base de cette méthode est réaction entre deux ou plusieurs substances solides par traitement thermique c'était initialement mixte. Formes de réactifs, oxydes et/ou carbonates poudre, pesée stoechiométriquement et soigneusement mélangée par moulin à mortier.

L'obtention d'un mélange homogène constitué de particules de petite taille aidera Ensuite, il y a la cinétique de la réaction. La poudre est ensuite traitée Cycle thermique continu jusqu'à l'obtention d'une seule phase. Typiquement 1000°C.

L'avantage de cette technique est qu'elle est très facile et rapide à maîtriser mise en œuvre car elle ne nécessite aucune préparation préalable de précurseurs. Ce L'effet de la taille des particules sur la vitesse de réaction et l'homogénéité du composé obtenu est très lente du fait de la diffusion à l'état solide.une canette ceci est compensé par la réalisation d'un broyage intermédiaire [7].

II .3. Techniques de caractérisation :

II .3.1. Spectroscopie infrarouge (IR) à Transformée de Fourier :

II .3.1.1. Principe :

L'analyse est effectuée à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier, qui envoie échantillonner le rayonnement infrarouge et mesurer la longueur d'onde. L'absorption du matériau et la force d'absorption. La figure (II.1) présente un schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier. Le faisceau infrarouge de la source lumineuse est dirigé vers l'interféromètre de Michelson, qui module chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans un interféromètre, le faisceau atteint un séparateur. La moitié du faisceau est dirigée vers le miroir fixe et l'autre moitié passe par le séparateur et est dirigée vers le miroir mobile. Lorsque les deux faisceaux de lumière se recombinaient, des interférences destructives ou constructives dépendent de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est ensuite réfléchi par les deux miroirs vers l'échantillon, où l'absorption se produit. Le faisceau qui arrive au détecteur est ensuite converti en un signal électrique. Le signal du détecteur est affiché sous forme d'interferogramme, c'est-à-dire de la signature en fonction de la position du miroir. [8]

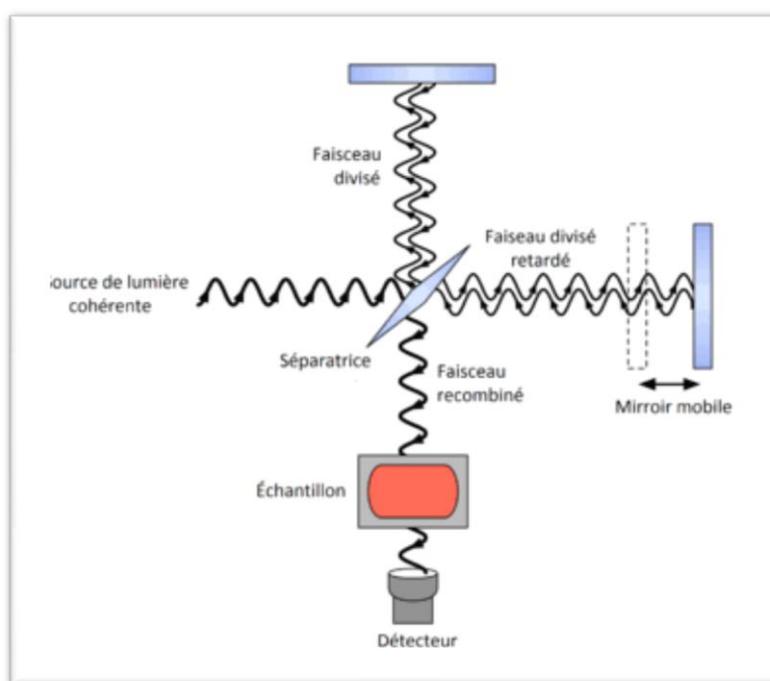


Figure II .2 : Schéma présentant le principe d'IR.

II .3.1.2. L'analyse des spectres infrarouge :

Lors de l'analyse d'échantillons, un mélange de la poudre 0,001 g et le KBr 0,2 g Prêt. Sous pression, des particules translucides se forment, puis on utilise le Spectromètre à transformée de Fourier. Les modes vibrationnels spécifiques et les caractéristiques des liaisons chimiques seront fait de rayonnement infrarouge. Le rayonnement incident pénètre la particule, donc Nous transmettrons à travers l'échantillon, le phénomène qui conduit à l'identification des espèces produits chimiques [9]. Les modes de vibration rencontrés sont :

- ✓ Vibrations de valence ou d'élongation (Figure II. 3) : vibrations entre deux atomes Étant donné que la distance interatomique change le long de l'axe de la liaison pendant cette période [10]. Vibration de déformation angulaire (Figure II.3) : vibration pendant cette période deux liaisons adjacentes forment des angles différents.
- ✓ Vibrations de déformation : vibrations dans des plans symétriques (basculement) et asymétriques (ciseaux) Symétrie non plane (basculement) et asymétrie (torsion).

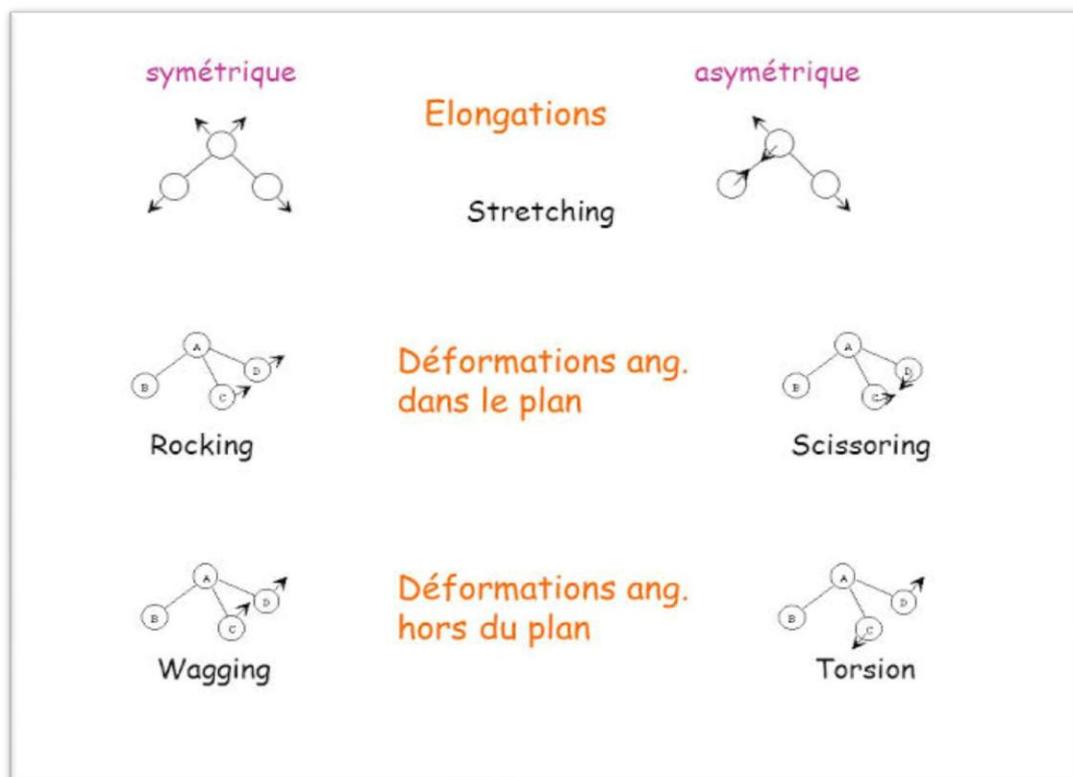


Figure II 3 : vibration de valence / La vibration de déformation.

II .3.1.3. Appareillage

L'appareil utilisé est un spectromètre à transformée de Fourier FTIR-8400S de type SGIMADZU dans le domaine de longueurs d'ondes compris entre 4000-400 cm^{-1} .(Figure II.4).



Figure II .4 : Présentation de l'appareil infrarouge.

II .3 .2 .Spectroscopie UV visible

La spectrophotométrie UV-Visible repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique et de la matière dans le domaine spectral de l'UV-visible et proche infrarouge (200-800 nm).



Figure II.5. Spectrophotomètre Uv -Visible

La spectrophotométrie renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser comme la transmission et l'absorption de la lumière, l'estimation du gap optique de l'oxyde élaboré par voie sol-gel citrate. Le principe de cette technique repose sur l'interaction de la lumière avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon. Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour passer d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie [11]. Nous avons utilisé un spectrophotomètre Uv/Vis de laboratoire de recherche de chimie moléculaire et environnement LCME (Figure II.5).

II.3.2.1. L'énergie de gap

L'énergie de gap direct peut être déduite à partir des mesures de l'absorption (qui correspond à l'excitation des électrons de la bande de valence à la bande de conduction). En traçant :

$$(\alpha h \sigma)^2 = f(h \sigma), \text{ d'où :}$$

α : coefficient d'absorption du matériau,

h : la constante de Planck.

$\sigma = c$ (vitesse de la lumière)/ λ (Longueur d'onde).

On obtient une courbe qui permet d'extraire la valeur de l'énergie de gap par extrapolation de la partie linéaire de la courbe (Figure II.6) [12].

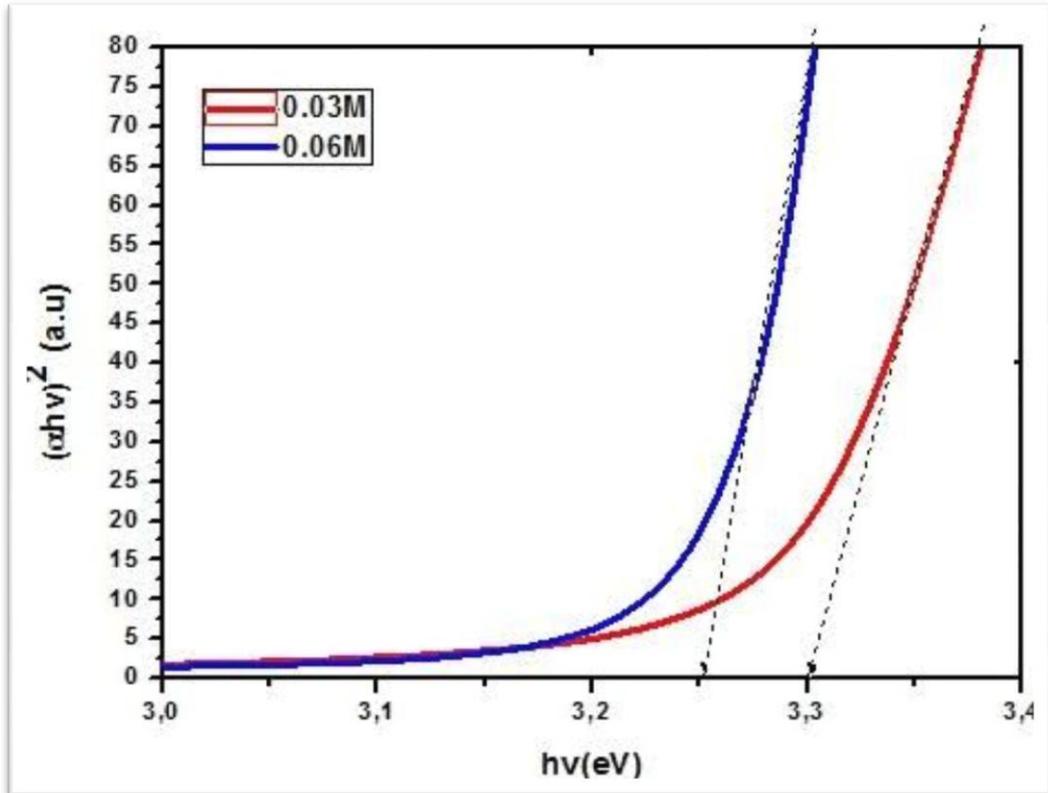


Figure II.6 : Courbe $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ pour la détermination du gap optique.

Référence

- [1] Yazid.Bouznit, Synthèse et caractérisation de pérovskites à base de lanthane, Mémoire de fin d'étude, Université de Jijel (2007).
- [2] Adika Kaltoum, Synthèse et caractérisation physicochimique des oxydes $\text{La Cr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$, thèse de doctorat, univrsité mohamed khider Biskra . (2015)
- [3] B. V. Tilak, R.S.Y.Srinivasan,Comprehensive treative of Electrochemistry, Ed Plenum press New York,(1982).
- [4] A .Hammouche, Thèse de Doctorat, Grenoble (France),(1989).
- [5] C. Boudaren, Thèse de Doctorat, Constantine (Algérie), (2002)
- [6] M. Muhammed, Y.Zhang, S.Andersson, Applied Catalysis B: Environmental 325-337(1995)
- [7] A.G.Murillo, thèse de l'université Claude Bernard Lyon I (2002)
- [8] L.Chebil, acylation des flavonoïdes par les lipases de candida antarctica et depseudomonascepacia: études cinétique, structurale et conformationnelle, institut national polytechnique de lorraine, (2006).
- [9] F.Saouli, Synthèse et caractérisation d'un matériau de structure pérovskite à base de lathane, thèse de doctorat, université Mohamed Khider de Biskra, (2011).
- [10] J.L.Bonardet, J. Fraissard, L'indispensable en liaisons chimiques:classes préparatoires, 1er cycle universitaire scientifique, IUT de chimie, ISBN : 2749500559, (2003)
- [11] A HAFDALLAH. Thèse doctorat, université de Constantine, (2016).
- [12] Afzal, Khan. Thèse de doctorat, université de Grenoble, (2011).

CHAPITRE III :
SYNTHÈS ET TECHNIQUES
DE CARACTÉRISATION
DES POUDRES

$\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($X = 0.0-0.3$)

III.1. Introduction

Nos oxydes pérovskites sont synthétisés de différentes étapes. Dans ce travail nous avons choisi le procédé sol-gel comme procédé de synthèse des poudres de composition $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ d'où ($X=0 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,3$) afin de mieux résultats en terme de taille et homogénéité et, surface spécifique.

Ce chapitre est divisé en deux parties :

- Premier partie sur la synthèse de la poudre $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ par la méthode sol-gel.
- Deuxième partie sur les techniques de caractérisation suivantes :
 - Spectroscopie infrarouge (IR) à Transformée de Fourier.
 - Spectroscopie UV-visible.

III.2.Synthèse des poudres céramiques de l'oxyde $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ par voie sol-gel.

Les oxydes que nous avons étudiés dans les travaux du mémoire ont été principalement élaborés par la technique sol-gel, cela donne des poudres céramiques homogènes et très fines.

Les produits de départ : (Nitrate de lanthane hexa hydraté $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Nitrate de zinc hexa hydraté $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, nitrate de chrome $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et Acide citrique $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$



Figure III.1: Les produits de départ.

Tableau III.1. Les produits de départ.

Les produits commercialisés	Masse molaire (g/mol)	Marque	Degré Pureté(%)
nitrate de lanthane hexa hydraté $\text{La}(\text{NO}_3)_3,6\text{H}_2\text{O}$	433,01g /mol	Biochemchemopharma	95%
nitrate de zinc hexa hydraté $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2,6\text{H}_2\text{O}$	297,48g/mol	Biochemchemopharma	98%
Nitrate de chrome nano hydraté $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3,9\text{H}_2\text{O}$	400,15g/mol	Biochemchemopharma	98%
Acide citrique hexa hydraté	210,14g /mol	VWR chemicals	99,5%

III.2.1. Protocole de synthèse mise en forme des matériaux :

L'utilisation de l'acide citrique dans ce processus car il a un rôle important en tant que pour la formation de agent de complexassions complexes d'ion métalliques cela se fait les étapes suivantes :

- **Etape 1:** Les poudres ont été pesées et chacune a été dissoute séparément dans l'éthanol. Les quantités choisies des sels pré-cuits pour 1mol sont résumées dans le tableau III.2

Tableau III.2 Quantités des poudres en gramme.

les oxydes	$\text{La}(\text{NO}_3)_3,6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3,9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2,6\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7,6\text{H}_2\text{O}$
X = 0	2.16505g	2.00075g	0	4.203g
X = 0.1	2.16505g	1.800675g	0.14874g	4.203g
X = 0.2	2.16505g	1.6006g	0.29748g	4.203g
X = 0.3	2.16505	1.400525g	0.44622g	4.203g

Tableau III.3. Volume en ml d'éthanol pour dissoudre les poudres

Les oxydes	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
X = 0	10.825	10.001	0	21.015
X = 0.1	10.825	9.003	0.7437	21.015
X = 0.2	10.825	8.003	1.4874	21.015
X = 0.3	10.825	7.0025	2.2311	21.015



Figure III.2. Les quantités des poudres



Figure III.3 : Les mélanges de synthèse 1.

- **Etape 2 :** Dans cette étape, le nitrate de chrome d'abord mélangé avec du nitrate de zinc puis avec du nitrate de lantane. La solution est mise sous agitation thermique à 75°C pendant environ deux heures jusqu'à l'obtention d'un gel. Ensuite, il est placé dans l'étuve pour le séchage pendant 24

heures à 100°C, après est broyé puis calciné sous air pendant 6 heures dans un four électrique différentes températures de calcination (1000°C pour LaCrO_3) et (1100°C pour $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ $x=0,1-0,3$) afin d'obtenir les poudres cristallisées (figure III.4).

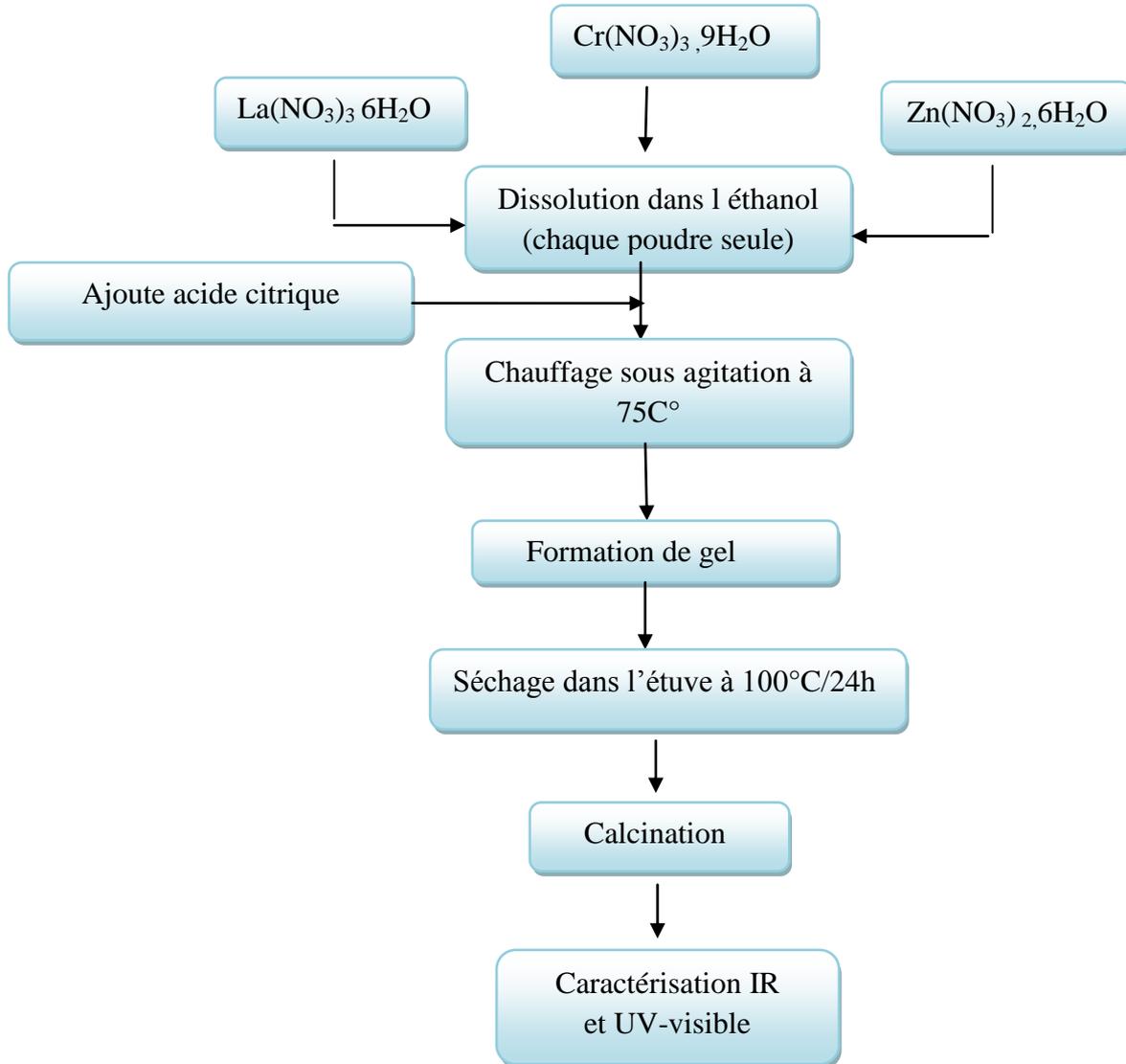


Figure III.4: Organigramme résumant la méthode d'élaboration des poudres d'oxyde

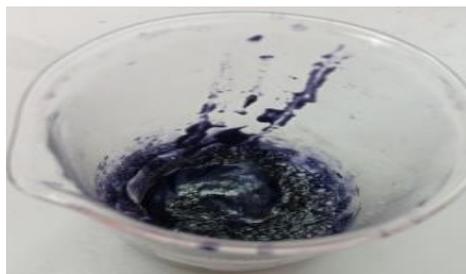


Figure III.5 : Exemple du gel formé.

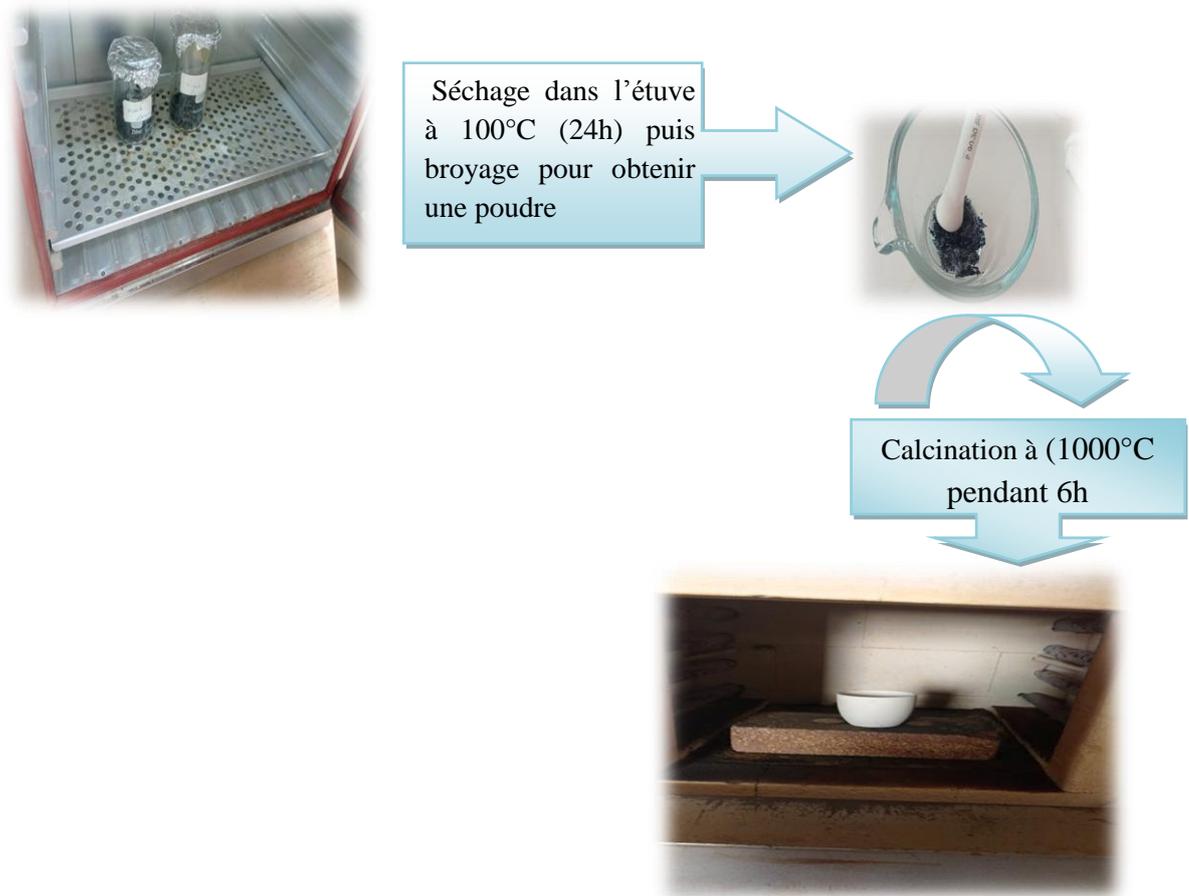


Figure III.6 : Schéma de la procédure du passage de l'état solide amorphe à l'état Solide cristallin.



Figure III.7 : Poudres obtenues après la calcination pendant 6h à (1000°C pour LaCrO_3) et (1100°C pour $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ $x=0,1-0,3$).

III.3. Techniques de caractérisation (Analyse IR, et Analyse UV/Vis).

Les caractéristiques étudiées des poudres $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ obtenue par le processus Sol gel ont été réalisées par les deux techniques telles que la spectroscopie infrarouge et l'analyse par spectroscopie UV/Vis.

III.3.1. Analyse par spectroscopie infrarouge.

Les analyses ont été réalisés sur un spectrophotomètre à transformée de Fourier FT-IR-8400s. Les longueurs d'onde étudiées sont comprises entre $4000-400\text{ cm}^{-1}$.

✚ Les étapes de cette analyse sont :

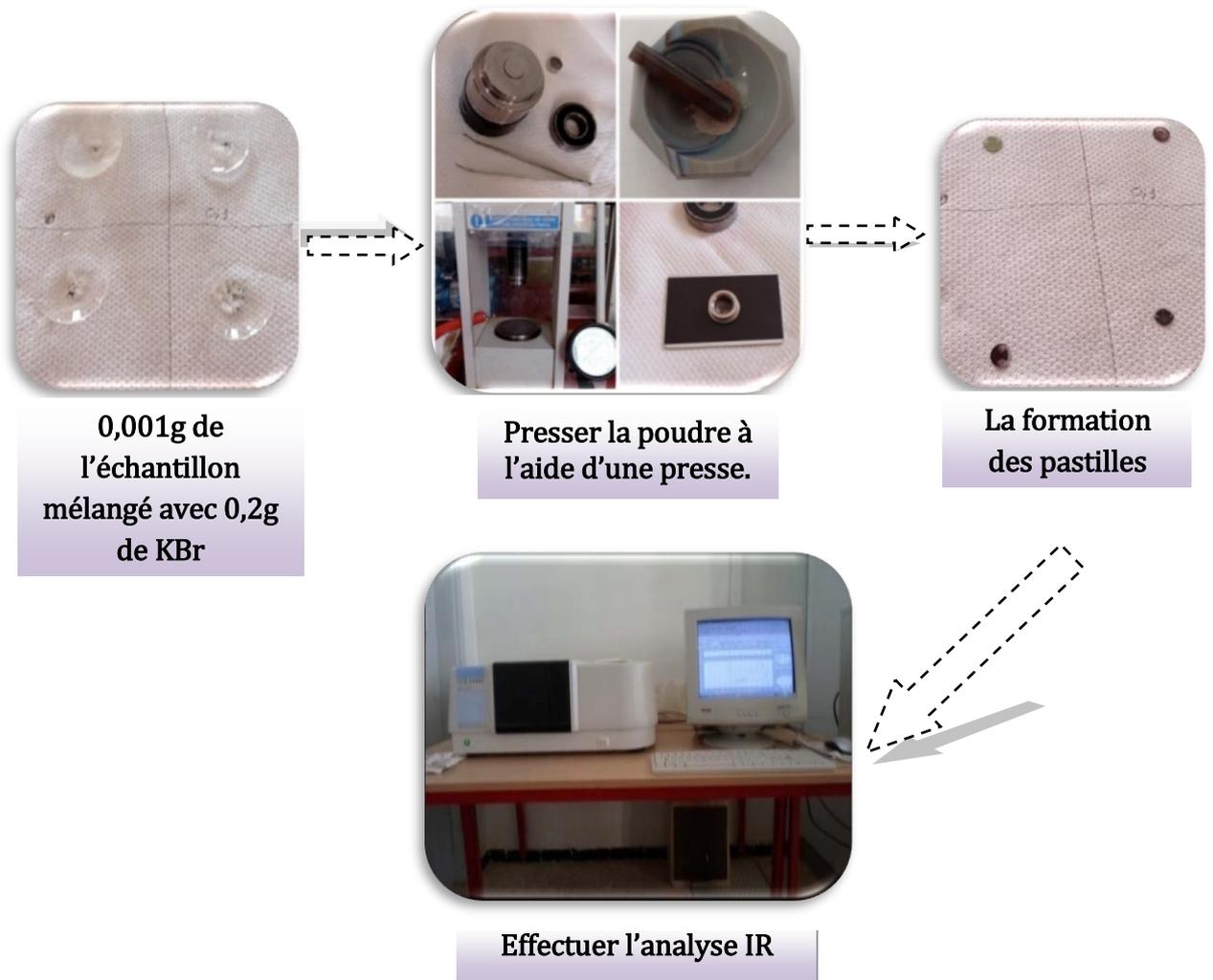


Figure III.8. Les étapes d'analyse IR

III.3.2. Analyse par spectroscopie UV/Vis

Nous avons réalisé l'analyse Uv-Vis pour les quatre échantillons des compositions de $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($x=0-0.3$) sous forme de pastille de 0,5g au niveau du laboratoire de recherche *LCME* de l'université de Biskra.

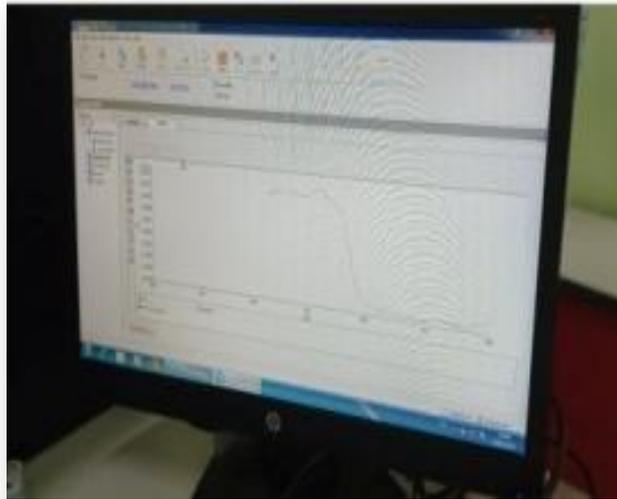


Figure III.9 : Réalisation de l'analyse UV/Vis

III .4. Résultats et discussion

Les échantillons des poudres synthétisées ont été caractérisés par la diffraction des rayons X antérieurement [1]. Ces analyses indiquent que toutes les compositions sont de système orthorhombique et de groupe d'espace $\text{Pbnm}(62)$. La suite de ces études expérimentales été par la caractérisation de nos échantillons par les deux techniques Infrarouge et Uv-visible.

III.4.1. Analyse par spectroscopie infrarouge

Les spectres FTIR montrent l'évolution des spectres de l'oxyde LaCrO_3 non-dopé et dopé au Zn dans le domaine de nombre d'onde de 4000 à 400 cm^{-1} comme l'indique les Figures III.9-III.12. Pour l'oxyde LaCrO_3 , la bande présentée à 604 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation Cr–O (mode ν_1), tandis que la bande à 430 cm^{-1}

Chapitre III : Synthèse et techniques de caractérisation des poudres

est associée au mode de vibration de déformation O–Cr–O (mode ν_2) [2]. Le dopage au Zinc décale légèrement ces bandes vers les nombres d'onde moins élevés, comme le montre la Figure III.14, d'où la bande située à 604 cm^{-1} pour le LaCrO_3 non-dopé a été déplacée à 595 cm^{-1} pour l'échantillon dopé à 30 %. Les bandes d'absorption à environ 1380 cm^{-1} et 1580 cm^{-1} [3,4] correspondent aux traces des nitrates (NO_3^-). L'origine de ces traces est l'aire contaminée. Le pic situé autour de 3200 cm^{-1} (figure III.10) est lié au mode de vibration d'élongation dû au groupe hydroxyle des molécules liées à l'eau de l'humidité de l'aire.

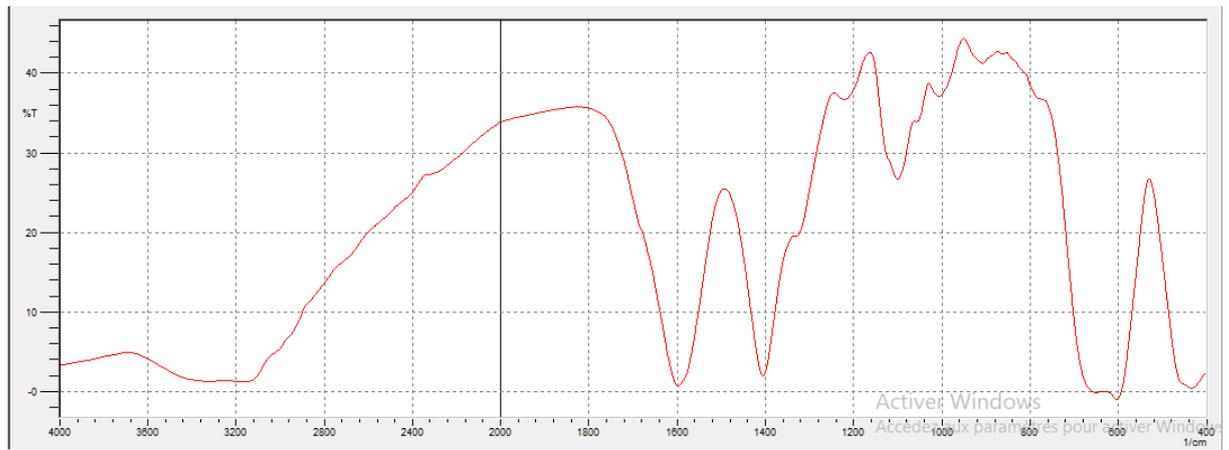


Figure III.10 : Spectre Infrarouge pour LaCrO_3

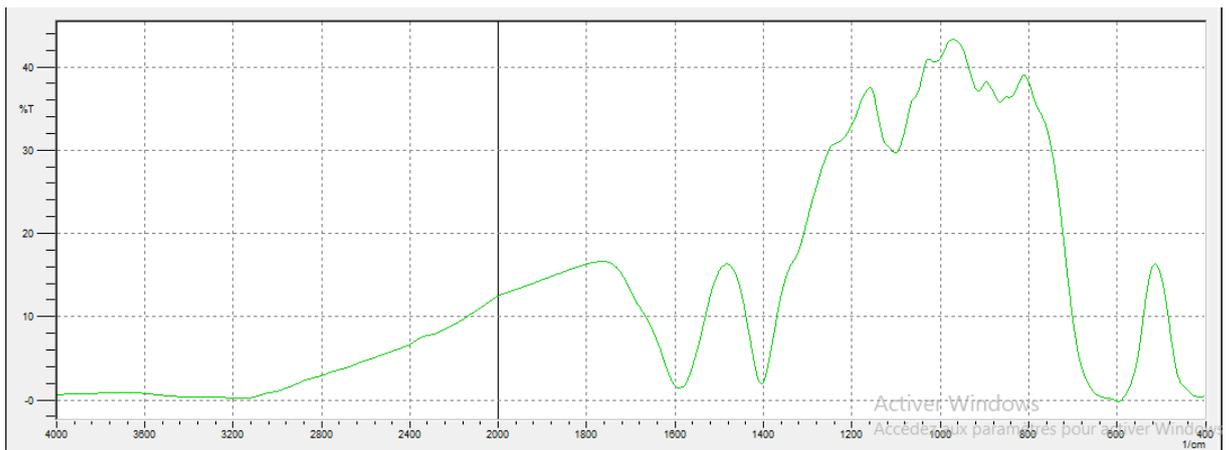


Figure III.11 : Spectre Infrarouge pour $\text{LaCr}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{O}_3$

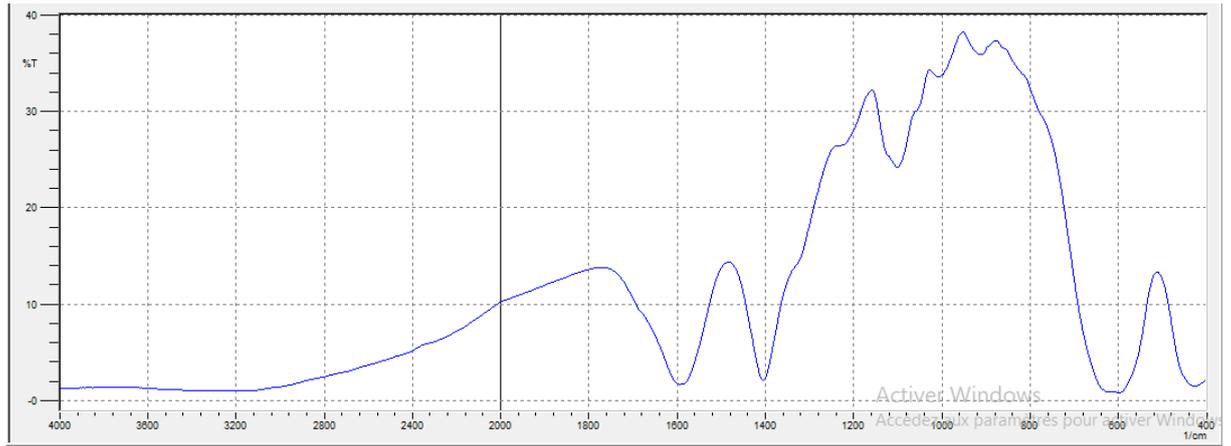


Figure III.12 : Spectre Infrarouge pour $\text{LaCr}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{O}_3$

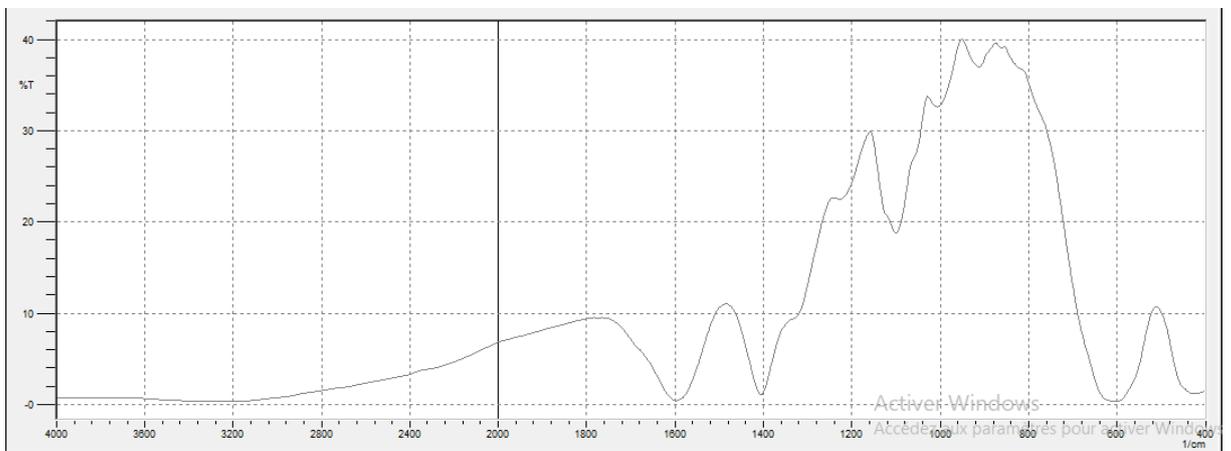


Figure III.13 : Spectre Infrarouge pour $\text{LaCr}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{O}_3$

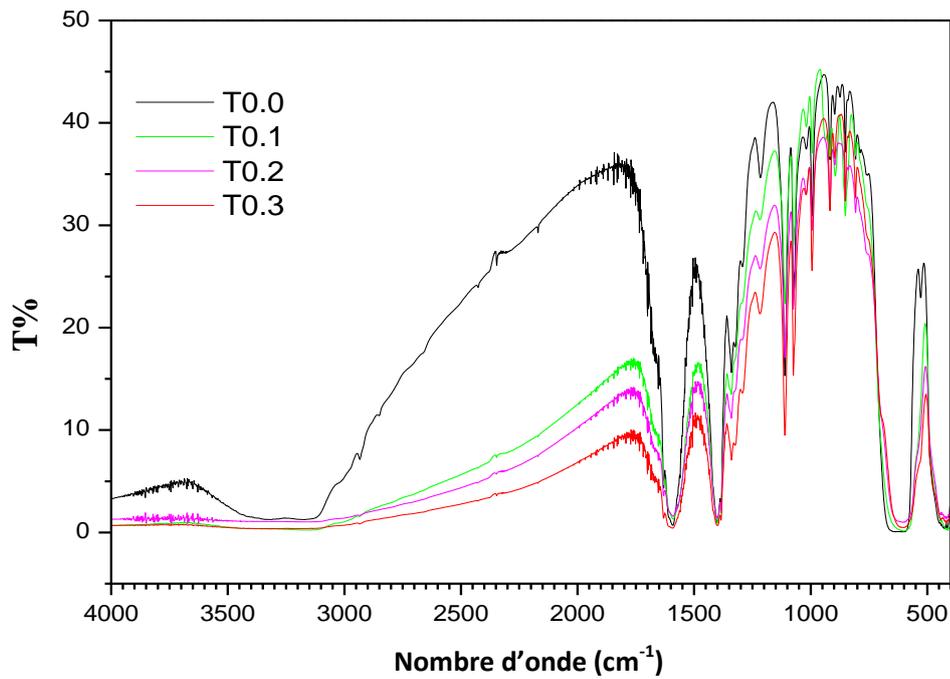


Figure III.14 : Spectres Infrarouge pour $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($x=0-0.3$).

III.4.2. Analyse par spectroscopie UV/Vis

- **Le coefficient d'absorption (α)** : Le coefficient d'absorption (α) est obtenu de données d'absorbance (A) (en fonction des longueurs d'ondes), en utilisant la relation suivante [5]:

$$\alpha = 2.303(A/d)$$

D'où : « **d** » est l'épaisseur de la pastille en cm.

- **Energie de gap**

La figure III.15, expose les la variation des spectres d'absorbance (A) en fonction des longueurs d'ondes λ (nm). De ces spectres, nous avons déduit l'énergie de gap E_g (eV) des oxydes pérovskites $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$.

Les figures III.16 (A-B-C-D), montrent les tracés de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie ($h\nu$ (eV)) des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$).

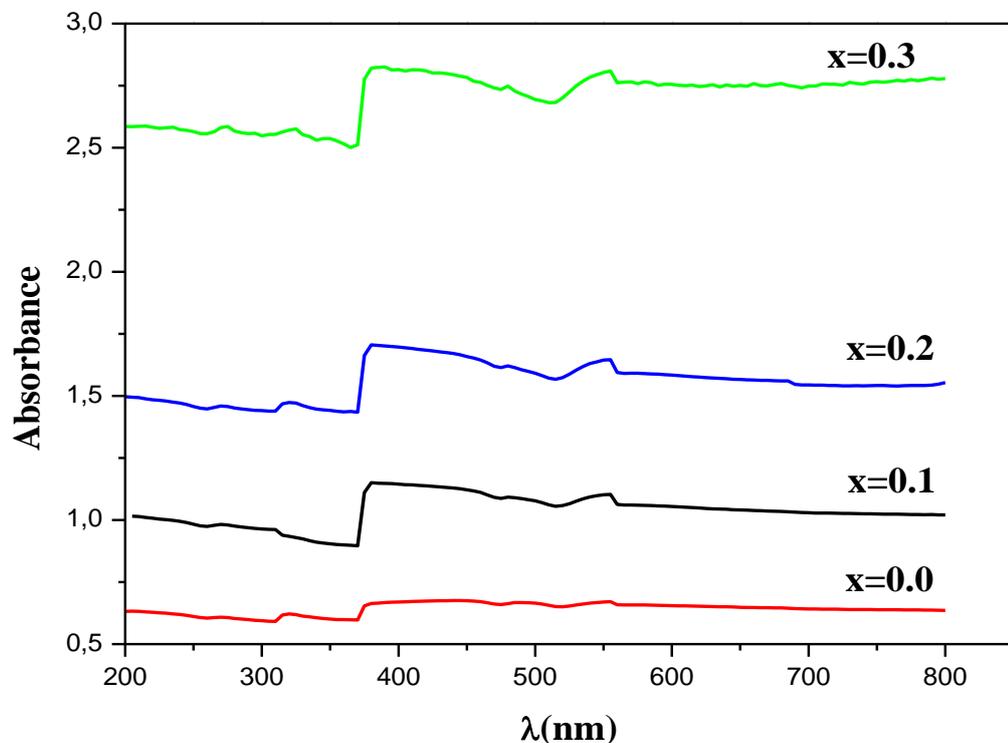


Figure III.15 : Spectres d'absorption optique UV/Vis des poudres $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($x=0-0.3$).

De ces figures, on remarque la diminution de l'énergie de gap de la valeur 2.8 eV à la valeur 2.59 eV en augmentant le pourcentage du Zinc de 0 à 30%.

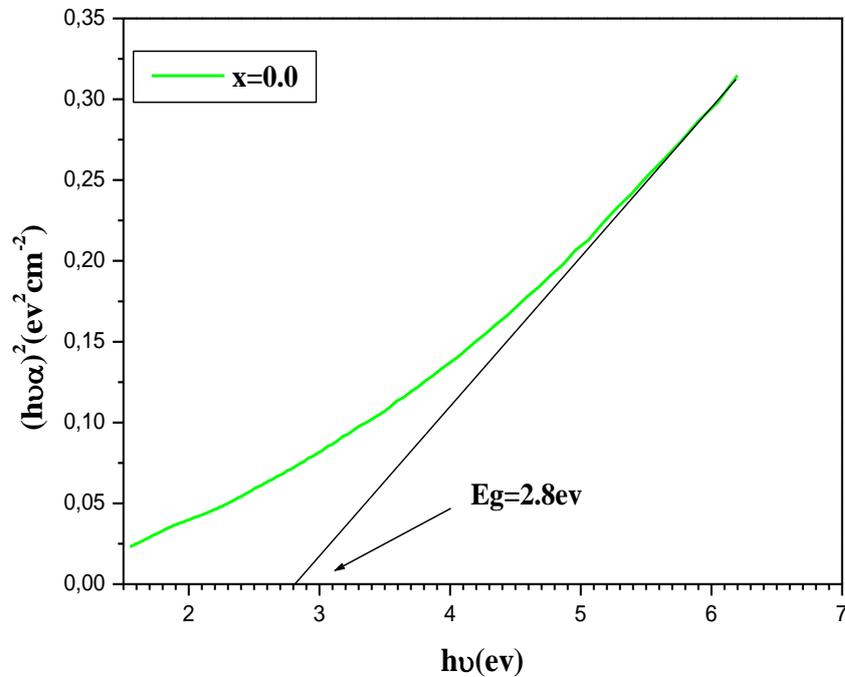


Figure III.16-A : Tracés de $(h\nu\alpha)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour LaCrO_3

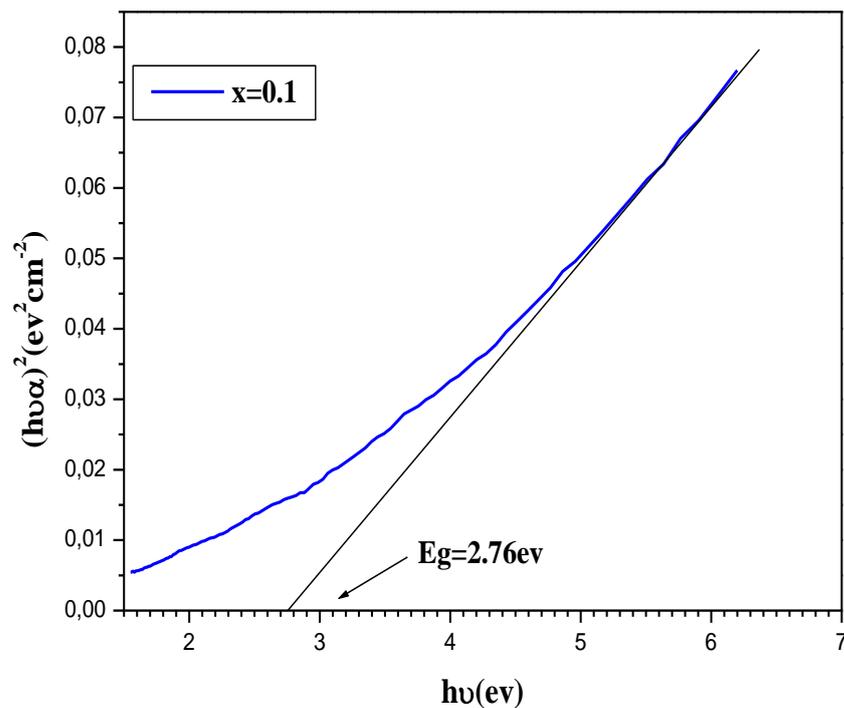


Figure III.16-B : Tracés de $(h\nu\alpha)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour $\text{LaCr}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_3$

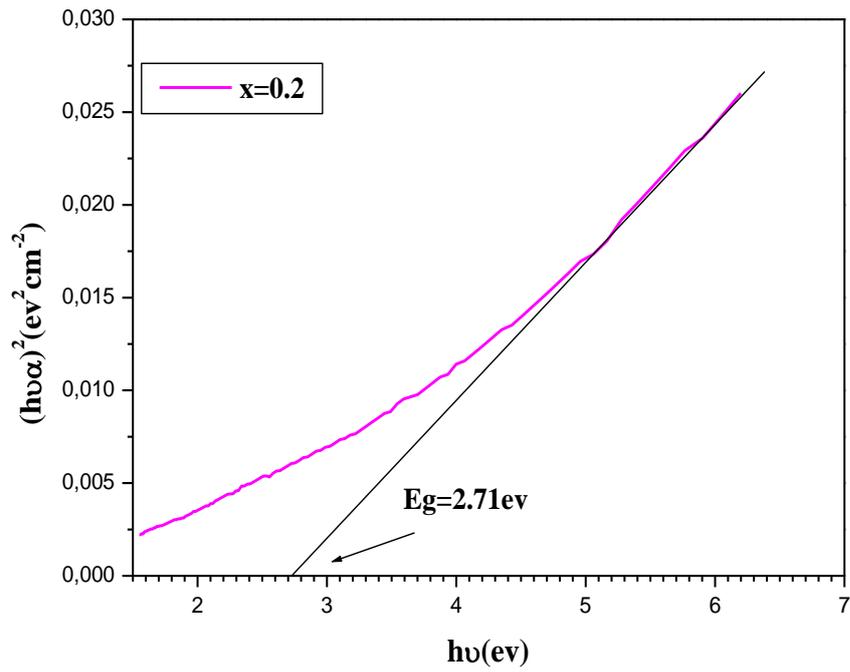


Figure III.16-C : Tracé de $(h\nu\alpha)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour $\text{LaCr}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_3$

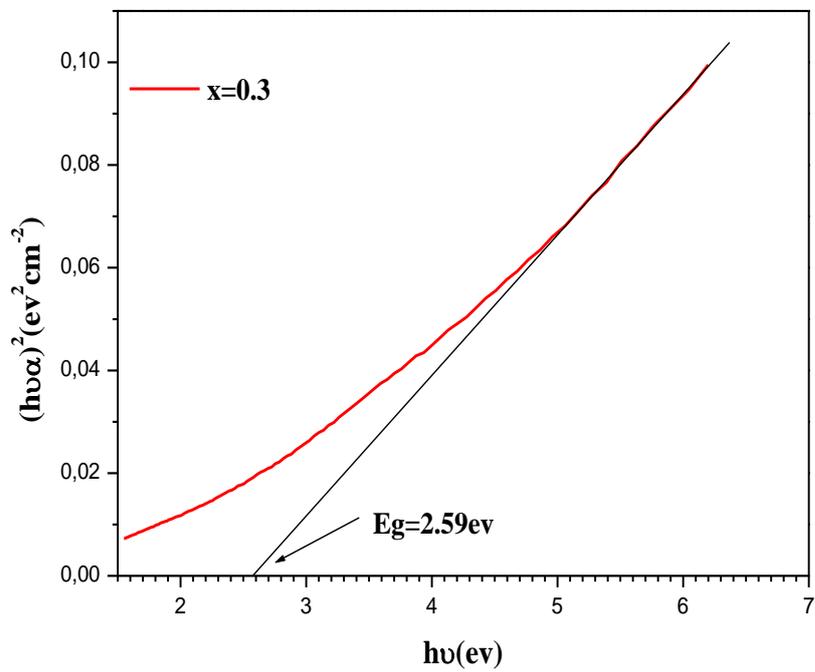


Figure III.16-D : Tracé de $(h\nu\alpha)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour $\text{LaCr}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}_3$

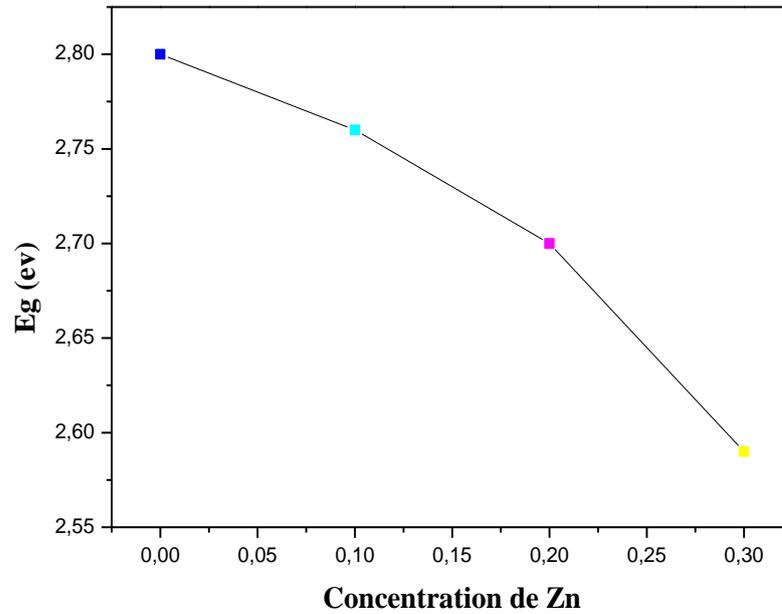
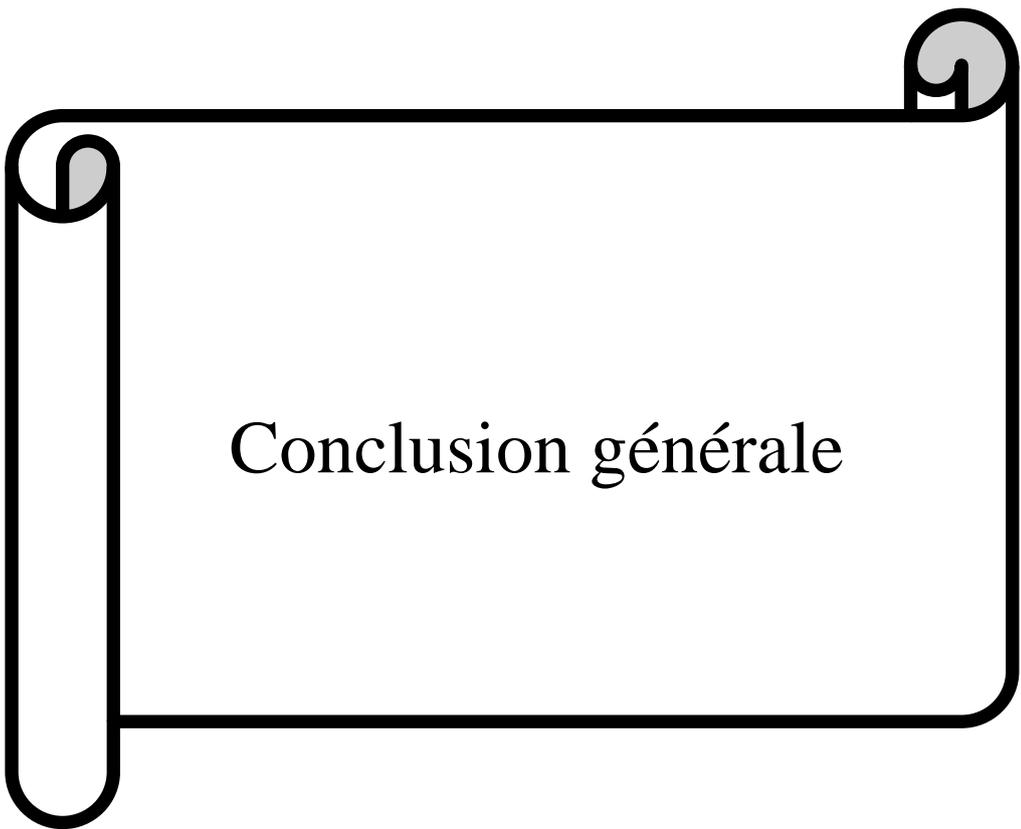


Figure III.17 : Variation de l'énergie de gap en fonction de la concentration de Zn.

Cette diminution du gap optique avec le taux de dopage (Figure III.17) est essentiellement due de l'augmentation de la concentration des électrons libres ou des trous, suite à l'introduction d'impureté (Zn^{+2}) dans l'oxyde $LaCrO_3$ [6]. En plus, d'après les valeurs d' E_g , on constate que les oxydes $LaCr_{1-x}Zn_xO_3$ ($x= 0, 0.2, 0.3$) synthétisés par voie sol gel citrate sont des semi-conducteurs [7].

Référence :

- [1] I.Chadli, M.Omari, M. A. Dalo, B. A. Albiss, « Preparation by sol–gel method and characterization of Zn-doped LaCrO₃ perovskite », *J Sol-Gel Sci Technol* **80**, 598–605 (2016)
- [2] A. Wrzesinska, A. Khort, I. Bobowska, A. Busiakiewicz, A. Wypych-Puszkarz, J. Nanomater. 2019, 11 (2019).
- [3] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, Sol–gel chemistry of transition metal oxides, *Prog. Solid State Chem.* 18 (4), 259 (1988).
- [4] C.J. Brinker, G.W. Scherrer, *Sol–Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol–Gel Processing*, Academic Press, Inc; New York, 59-64 (1990).
- [5] S. A. Hassan, « Characterization Study and Optical properties of (GA) Gum acacia / (MF) Melamine formaldehyde composites », *Tikrit Journal of Pure Science* 20 (4) (2015)
- [6] Kh. Dakhsi, B. Hartiti, S. Elfarrass, H. TCHOGNIA, M. Ebn Touhami, Ph. Thevenin. *Afrique SCIENCE* 10(3), 22 - 27, (2014).
- [7] M. Ghaffari, H. Huang, O. K. Tan, M. Shannon. *CrystEngComm*, 14, 7487–7492, (2012).

A graphic of a scroll with a black outline and a light gray interior. The scroll is partially unrolled, with the top and bottom edges curled up. The text "Conclusion générale" is centered on the unrolled portion of the scroll.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans cette étude, l'objectif de notre travail est consacré à la synthèse par la méthode Sol-gel (dite citrate), et la caractérisation des poudres ayant une structure pérovskite de formule générale $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ avec ($x= 0,0-0,3$). Les échantillons ont été caractérisés par les deux techniques FTIR et Uv-visible. Les différents résultats obtenus nous ont permis d'arriver aux résultats suivants:

La substitution d'une quantité ($0 \leq x \leq 0,3$) du chrome par le zinc dans LaCrO_3 influe sur les différentes propriétés physiques tels que la largeur de la bande interdite ou l'énergie de gap de cet oxyde.

Les spectres infrarouges (IR) montrent que toutes les compositions ayant les deux bandes caractéristiques de la structure pérovskite, plus l'augmentation du pourcentage du dopant Zn dans $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ de 0% à 30% décale légèrement ces bandes vers les nombres d'onde les moins élevés. Aussi, ces spectres justifient la pureté des phases pérovskite par l'absence des bandes d'absorption en plus.

Les spectres Uv-visible montrent la diminution de l'énergie de gap (E_g) de la valeur 2.8 eV à la valeur de 2.59 eV en augmentant le pourcentage du Zinc jusqu'au 30%. Indiquant l'évolution de la conductivité de LaCrO_3 par l'augmentation de la concentration des électrons libres ou des trous, suite à l'introduction d'impureté (Zn^{+2}) dans l'oxyde LaCrO_3 . En plus, on constate que les oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($x= 0, 0,2, 0,3$) synthétisés par voie sol gel citrate sont des semi-conducteurs.

Résumé

L'ensemble des travaux présentés dans ce mémoire a été axé sur la synthèse des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$) de structure pérovskite par voie sol-gel et caractérisation de ces poudres par Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) et Uv-Vis. L'analyse par spectroscopie infrarouge (IR) montre la pureté des phases par la présence des bandes attribuées à la vibration d'élongation Cr-O plus les bandes attribuées à la vibration de déformation Cr-O-Cr caractéristique à la structure pérovskite ABO_3 . Alors que l'analyse UV-Vis indique que les oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ sont des semi-conducteurs, et l'augmentation du pourcentage de Zinc jusqu'au 30% dans l'oxyde LaCrO_3 diminue l'énergie de gap de la valeur 2.8 eV à la valeur de 2.59 eV

Abstract

All the work presented in this brief has focused on the synthesis of the oxide $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$) perovskite structure by sol-gel and characterization of these powders by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and Uv-Vis. Infrared spectroscopy (IR) analysis shows the purity of the phases by the presence of bands attributed to the Cr-O elongation vibration plus bands attributed to the characteristic Cr-O-Cr deformation vibration to the ABO_3 perovskite structure. While the UV-Vis analysis indicates that $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ oxides are semiconductors, and the increase of the percentage of zinc up to 30% in the oxide LaCrO_3 decreases the energy gap from the value 2.8 eV to the value of 2.59 eV.

المخلص

ركزت جميع الأعمال المقدمة في هذا الموجز على توليف أكاسيد LaCrZnO_3 هيكل البيروفسكايت عن طريق Sol-gel وتوصيف هذه المساحيق بواسطة Fourier تحويل الأشعة تحت الحمراء الطيفية يُظهر تحليل مطيافية الأشعة تحت الحمراء IR نقاء المراحل من خلال وجود نطاقات تُعزى إلى اهتزاز الاستطالة Cr-O بالإضافة إلى النطاقات المنسوبة إلى اهتزاز تشوه Cr-O-Cr المميز إلى بنية البيروفسكايت ABO_3 . بينما يشير تحليل الأشعة فوق البنفسجية إلى أن أكاسيد LaCrZnO_3 هي أشباه موصلات، وزيادة النسبة المئوية للزنك حتى 30٪ في الأكسيد LaCrO_3 يقلل من فجوة الطاقة من القيمة 28 eV إلى القيمة 2.59 eV