



Université Mohamed Kheider de Biskra  
Faculté Des Sciences Exactes Et Des Science De La Nature et de la Vie  
Département Des Science De La Nature

# MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences de la Matière  
Filière : Chimie  
Spécialité : Chimie des matériaux

Réf. : CH04

---

Présenté et soutenu par :

**Amani CHIKH**

Le : 10/06/2024.

## Synthèse et caractérisation de l'oxyde mixte $CeNi_{1-x}Co_xO_3$ où ( $x= 0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) par voie solgel

---

### Jury :

Mme Oum keltoum KRIBAA	Pr	Université Med Khider Biskra	Présidente
Mme Noura ABDESSALEM	MCA	Université Med Khider Biskra	Examinatrice
Mme Ilham CHADLI	MCB	Université Med Khider Biskra	Promotrice

Année universitaire : 2023-2024

# REMERCIEMENTS

*En préambule à ce mémoire de master chimie des matériaux, je remercie ALLAH qui m'aide et m'a donné la patience et le courage durant ces longues années d'étude.*

*Ce travail est réalisé au Laboratoire de Chimie de Département des Sciences de la Matière de l'Université de Biskra.*

*J'adresse mes sincères remerciements à mon encadrant Dr. Ilham CHADLI, à qui j'exprime toute ma reconnaissance, de m'avoir encadré et encouragé tout le long de la réalisation de ce mémoire. Merci pour sa bonne volonté, sa patience et ses précieux conseils ainsi que pour la pertinence de ses remarques.*

*J'exprime aussi mes vifs remerciements aux membres du jury, Dr. Noura ABDESSALEM et Pr. Oum Keltoum KRIBAA, pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner mon travail et de l'enrichir par leurs remarques.*

*Pour conclure, je souhaite adresser mes remerciements à tout l'ensemble du personnel du département de Science de la Matière de la faculté des sciences exactes et science de la nature et de vie, aussi tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail.*

*Merci sincèrement.*

*Amani CHIKH*

# Dédicace

*Je dédie ce travail*

*À mes chers parents, que nulle dédicace ne peut exprimer mes sincères sentiments, pour leur patience illimitée, leur encouragement contenu, leur aide, en témoignage de mon profond amour et respect pour ses grands sacrifices.*

*À mes chères sœurs : tassnime, Yara et mes frères Abderrahmane, Chafik pour leur grand amour et leur soutien, qu'ils trouvent ici l'expression de ma haute gratitude.*

*À toute ma famille*

*À toutes mes amies :*

*Hadjer, Sabrina, Hafsa, Rania, Fadwa*

*À tous ceux qui me sont chers*

*À toute la promo 2ème Master chimie des matériaux 2024.*

*Amani CHIKH*

## *Liste des figures*

<b>N°</b>	<b>Figure</b>	<b>Page</b>
<b>I.1</b>	<i>Différents éléments des sites A et B qui peuvent être logés dans la structure ABO<sub>3</sub>.....</i>	<b>4</b>
<b>I.2</b>	<i>Représentation de la structure pérovskite cubique idéale de type pérovskite ABO<sub>3</sub>.....</i>	<b>6</b>
<b>I.3</b>	<i>Différents défauts ponctuels dans un réseau cristallin.....</i>	<b>13</b>
<b>I.4</b>	<i>Structure en bandes d'énergie des matériaux ; Isolants, Semi-conducteurs et Métaux.....</i>	<b>14</b>
<b>I.5</b>	<i>Dopage de type N et de type P.....</i>	<b>15</b>
<b>II.1</b>	<i>Schéma des différentes étapes du processus sol-gel.....</i>	<b>17</b>
<b>II.2</b>	<i>Gel polymérique.....</i>	<b>18</b>
<b>II.3</b>	<i>Gel colloïdal.....</i>	<b>18</b>
<b>II.7</b>	<i>Spectrophotomètre infrarouge à transformation de Fourier de type FTR-8400S SHIMADZU.....</i>	<b>23</b>
<b>II.8</b>	<i>Transitions entre les différents niveaux d'énergie HOMO-LUMO.....</i>	<b>24</b>
<b>II.9</b>	<i>Arrangement optique dans un spectrophotomètre à double faisceau.....</i>	<b>25</b>
<b>II.10</b>	<i>Absorption optique bande à bande entre la bande de valence occupée et la bande de conduction inoccupée.....</i>	<b>25</b>
<b>II.11</b>	<i>Structure de bande d'un semi-conducteur à gap: <b>a)</b> direct, <b>b)</b> indirect.....</i>	<b>26</b>
<b>II.12</b>	<i>Courbe <math>(ah\nu)^2 = f(h\nu)</math> pour la détermination du gap optique de CuO.....</i>	<b>27</b>
<b>III.1</b>	<i>Les produits (réactifs) utilisés dans la synthèse de CeNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> avec (x=0, 0.1, 0.2, 0.3).....</i>	<b>28</b>
<b>III.2</b>	<i>Les étapes de la synthèse de CeNiO<sub>3</sub> par la méthode citrate.....</i>	<b>31</b>
<b>III.3</b>	<i>Organigramme résumant la méthode d'élaboration de poudre des oxydes de composition CeNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x=0, 0.1, 0.2, 0.3) par la méthode sol gel.....</i>	<b>32</b>
<b>III.3</b>	<i>Mortier en agate et presse hydraulique pour préparation des échantillons.....</i>	<b>33</b>
<b>III.4</b>	<i>Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier FTIR- Shimadzu FTIR - 8400.....</i>	<b>33</b>
<b>III.5</b>	<i>Spectres IRTF de l'oxyde CeNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x=0, 0.1, 0.2, 0.3).....</i>	<b>34</b>
<b>III.6</b>	<i>Spectres d'absorptions UV-Visible de l'oxyde CeNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x=0, 0.1, 0.2, 0.3).....</i>	<b>35</b>

<b>III.7</b>	<i>Courbes <math>(ah\nu)^2 = f(h\nu)</math> pour les compositions <math>CeNi_{1-x}Co_xO_3</math> (<math>x=0, 0.1, 0.2, 0.3</math>).....</i>	<b>37</b>
<b>III.8</b>	<i>La variation de l'énergie de gap <math>E_g</math> en fonction de la teneur du dopage <math>x</math> dans <math>CeNi_{1-x}Co_xO_3</math> .....</i>	<b>37</b>

## *Liste des tableaux*

<i>N°</i>	<i>Tableau</i>	<i>Page</i>
<i>I.1</i>	<i>Quelques applications des oxydes type pérovskite selon leurs propriétés.....</i>	<b>11</b>
<i>III.1</i>	<i>Caractéristiques et provenance des réactifs de départ.....</i>	<b>29</b>
<i>III.2</i>	<i>Facteurs de tolérance pour les différents composants étudiés.....</i>	<b>29</b>
<i>III.3</i>	<i>Quantités des produits de départs et volumes d'éthanol pour dissoudre les sels précurseurs de nitrates et l'acide citrique.....</i>	<b>30</b>

## *Liste des Abréviations*

<i>Abréviation</i>	<i>Désignation</i>
BV	Bande de valence
BC	Bande de conduction
E <sub>g</sub>	Energie de gap
SOFC	Solid Oxide Fuel cell
DRX	Diffraction des rayons X
IRTF	Infrarouge à transformation de fourrier
UV-Visible	Ultraviolet-Visible

**TABLE DE MATIERE**

**LISTE DES FIGURES**

**LISTE DES TABLEAUX**

**LISTE DES ABREVIATIONS**

**INTRODUCTION GENERALE**

1

Références bibliographiques

**CHAPITRE I**

**ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

<b>I.1.Introduction .....</b>	<b>3</b>
<b>I.2.Généralités sur les oxydes mixtes .....</b>	<b>3</b>
<b>I.3.Généralités sur pérovskite .....</b>	<b>4</b>
<b>I.4.Structure pérovskite idéale .....</b>	<b>5</b>
<b>I.5.Condition de la stabilité de la structure .....</b>	<b>6</b>
<b>I.5.1.Ionicité des liaisons anions-cations .....</b>	<b>6</b>
<b>I.5.2.Facteur de tolérance t .....</b>	<b>7</b>
<b>I.5.3.Critère d'électro-neutralité .....</b>	<b>7</b>
<b>I.6.Types des Pérovskites.....</b>	<b>7</b>
<b>I.6.1.Pérovskite tétragonale.....</b>	<b>7</b>
<b>I.6.2.Pérovskite rhomboédrique.....</b>	<b>8</b>
<b>I.6.3.Pérovskite Orthorhombique.....</b>	<b>8</b>
<b>I.6.4.Pérovskite monoclinique et triclinique.....</b>	<b>8</b>
<b>I.6.5.Polymorphisme.....</b>	<b>9</b>
<b>I.7.Propriétés physico-chimiques et applications technologiques des structures pérovskites.....</b>	<b>9</b>
<b>I.7.1.Propriétés électriques .....</b>	<b>9</b>
<b>I.7.2.Propriétés diélectriques .....</b>	<b>9</b>
<b>I.7.3.Propriétés catalytiques .....</b>	<b>10</b>
<b>I.7.4.Propriétés photocatalytiques.....</b>	<b>10</b>
<b>I.7.5.Supraconductivité.....</b>	<b>11</b>
<b>I.7.6.Piézoélectricité.....</b>	<b>11</b>
<b>I.7.7.Ferroélectricité.....</b>	<b>11</b>
<b>I.8.Défaut dans les structures pérovskite.....</b>	<b>12</b>
<b>I.8.1.Description des défauts dans les cristaux.....</b>	<b>12</b>
<b>I.8.2.Défauts ponctuels .....</b>	<b>12</b>
<b>I.8.3.Type des défauts ponctuels.....</b>	<b>13</b>



<b>I.8.3.1.</b> Défauts intrinsèques.....	13
<b>I.8.3.1.1.</b> Défaut de Schottky .....	13
<b>I.8.3.1.2.</b> Défaut de Frenkel .....	13
<b>I.8.3.2.</b> Défauts extrinsèques.....	14
<b>I.9.</b> Les Semi-Conducteurs.....	14
<b>I.9.1.</b> Généralités sur les Semi-conducteurs .....	14
<b>I.9.2.</b> Types des Semi-conducteurs .....	15
<b>I.9.2.1.</b> Semi-conducteur intrinsèque .....	15
<b>I.9.2.2.</b> Semi-conducteurs extrinsèques.....	15

**Références bibliographiques**

**CHAPITRE II**

**METHODE DE SYNTHESE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION**

<b>II.1.</b> Introduction.....	16
<b>II.2.</b> Méthode de synthèse sol gel .....	16
<b>II.2.2.</b> Historique.....	16
<b>II.2.1.</b> Définition.....	16
<b>II.2.3.</b> Principe.....	17
<b>II.2.4.</b> Catégories de la méthode sol-gel.....	17
<b>II.2.4.1.</b> Sol-gel polymérique.....	17
<b>II.2.4.2.</b> Sol-gel colloïdal.....	18
<b>II.2.5.</b> Mécanismes réactionnels de la réaction sol-gel .....	18
<b>II.2.5.1.</b> Réactions de sol-gel polymérique.....	18
<b>II.2.5.</b> Réactions de sol-gel colloïdale.....	19
<b>II.2.6.</b> Séchage.....	19
<b>II.2.7.</b> Les paramètres influençant la synthèse sol-gel .....	20
<b>II.2.8.</b> Les avantages et les inconvénients.....	21
<b>II.2.8.1.</b> Les avantages .....	21
<b>II.2.8.2.</b> Les inconvénients .....	21
<b>II .3.</b> Techniques de caractérisation .....	21
<b>II .3.1.</b> Spectroscopie infrarouge à transformation de Fourier (IRTF) .....	21
<b>II .3.1.1.</b> Définition .....	21
<b>II .3.1.2.</b> Principe générale .....	22
<b>II .3.1.3.</b> Principe du fonctionnement du Spectromètre.....	22

<b>II.3.1.4.</b> Analyse des spectres IRTF.....	23
<b>II .3.2.</b> Spectroscopie UV-Visible .....	23
<b>II .3.2.1.</b> Définition.....	23
<b>II .3.2.2.</b> Principe générale.....	24
<b>II .3.2.3.</b> Principe de fonctionnement de spectrophotomètre.....	24
<b>II .3.2.4.</b> Absorption optique UV-visible.....	25
<b>II .3.2.4.1.</b> Principe.....	25
<b>II .3.2.4.2.</b> Gap direct et indirect.....	26
<b>II .3.2.4.3.</b> Détermination des énergies de gap.....	27
<b>Références bibliographiques</b>	
<b><u>CHAPITRE III</u></b>	
<b><u>SYNTHESE ET CARACTERISATION DE CeNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub></u></b>	
<b>III.1.</b> Introduction.....	28
<b>III.2.</b> Choix de matière première.....	28
<b>III.3.</b> Facteur de tolérance.....	29
<b>III.4.</b> Elaboration par vie sol-gel de solutions solide de CeNi <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> O <sub>3</sub> avec(x=0, 0.1, 0.2, 0.3).....	30
<b>III .5.</b> Caractérisation par spectroscopie infrarouge (IRTF).....	33
<b>III.5.1.</b> Préparation des échantillons.....	33
<b>III.5.2.</b> Analyse des spectres infrarouge.....	33
<b>III.6.</b> Caractérisation par spectromètre ultraviolet–visible .....	35
<b>III.6.1.</b> Analyse des spectres UV-Visible.....	35
<b>III.6.2.</b> Détermination de l'énergie de gap ( $E_g$ ).....	36
<b>Références bibliographiques</b>	
<b>Conclusion Générale</b> .....	38
<b>Résumé</b> .....	39

# *Introduction Générale*

### **Introduction Générale**

Les oxydes sont les minéraux les plus abondants dans la croûte et le manteau terrestres, formant des minéraux avec différents degrés de complexité structurale, des sels de roche les plus simples aux silicates les plus complexes. Parmi eux, les oxydes pérovskites ayant un bloc de construction  $ABO_3$ , où A et B sont des cations métalliques, constituent une famille très importante avec une structure assez simple mais admettant une très grande variété de cations [1].

Les oxydes métalliques de type pérovskite ont été largement étudiés et appliqués dans divers domaines au cours des dernières décennies en raison de leur extraordinaire variabilité de compositions et de structures avec des propriétés physiques et chimiques ciblées (par exemple, le comportement redox, la mobilité de l'oxygène, la conductivité électronique et ionique). Récemment, les oxydes métalliques pérovskites nanoporeux ont fait l'objet d'une grande attention en raison de leur morphologie et de leurs propriétés particulières, ainsi que de leurs performances supérieures [2].

L'intérêt porté aux oxydes de structure pérovskite  $ABO_3$ , depuis de nombreuses années, résulte dans la facilité de changer la nature des cations A et B présents dans la structure. Les modifications de ces éléments entraînent un changement des propriétés intrinsèques du matériau laissant ainsi la porte ouverte à toutes sortes de propriétés physiques en fonction de la nature chimique et électronique des atomes A et B [3].

Diverses méthodes sont disponibles pour synthétiser les oxydes de pérovskite, telles que la réaction à l'état solide, la co-précipitation, l'hydrothermale, la solvothermale et le sol-gel. Parmi celles-ci, la méthode Sol-Gel est l'une des techniques les plus simples pour synthétiser des nanostructures et des microstructures de haute qualité. Cette méthode présente plusieurs avantages par rapport à d'autres voies de synthèse, comme le contrôle de la texture, de la taille et des propriétés de surface des matériaux, la facilité de mise en œuvre, le faible coût, la haute qualité et la production de matériaux à grande surface [4]. En conséquence, elle a été choisie comme la méthode de prédilection.

Dans ce travail nous aborderons l'étude de l'effet de la substitution sur les propriétés de l'oxyde mixte  $\text{CeNiO}_3$ , un matériau pérovskite orthorhombique, est l'objet de recherches intensives en raison de ses propriétés magnétiques et électroniques uniques. En tant qu'oxyde de terre rare commun, l'oxyde à base de cérium présente les avantages d'une abondance naturelle, d'un constant diélectrique élevé, d'une bande interdite élevée, d'un faible coût, ainsi que d'états de valence variables entre  $\text{Ce}^{3+}$  et  $\text{Ce}^{4+}$ . Jusqu'à présent, les recherches sur les pérovskites à base de cérium sont peu nombreuses et la plupart d'entre elles se concentrent sur les comportements catalytiques plutôt que sur les performances électrochimiques [5].  $\text{CeNiO}_3$  est perçu comme un matériau d'anode prometteur pour les applications de supercondensateurs en raison de sa structure stable et de sa durée de vie prolongée [6]. Ces caractéristiques font un champ d'étude dynamique dans le domaine de la science des matériaux. Les investigations sur  $\text{CeNiO}_3$  ouvrent ainsi de nouvelles voies pour une meilleure appréhension des phénomènes physiques fondamentaux et pour l'avancement des technologies innovantes.

L'objectif de cette étude est de synthétiser des d'oxydes mixtes de composition  $\text{CeNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  d'où ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) par la voie sol-gel dite citrate, et d'étudier l'effet du dopage par Co au site B sur les propriétés structurales et optiques du  $\text{CeNiO}_3$ .

Cette mémoire est divisée en trois chapitres :

- ✓ Le premier chapitre présente une revue de la littérature couvrant les bases des structures des pérovskites de type  $\text{ABO}_3$  et de leurs propriétés associées.
- ✓ Le deuxième chapitre est divisé en deux sections. La première section détaille la méthode expérimentale utilisée pour la préparation des oxydes de type pérovskite par voie humide, incluant la technique sol-gel citée aux citrates. La seconde section décrit les diverses techniques physico-chimiques employées pour caractériser les poudres obtenues, incluant la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la spectroscopie UV-visible.
- ✓ Le troisième chapitre traite du processus de synthèse des oxydes élaborés par la méthode citrate, ainsi que de la caractérisation des échantillons à l'aide de la spectroscopie infrarouge et de la spectroscopie UV-visible. Les résultats obtenus sont ensuite discutés dans ce même chapitre.

Enfin, une conclusion générale résume l'essentiel de notre étude.

### **Références bibliographiques**

- [1] SANCHEZ, Florencio, OCAL, Carmen, et FONTCUBERTA, Josep. Tailored surfaces of perovskite oxide substrates for conducted growth of thin films. *Chemical Society Reviews*, 2014, vol. 43, no 7, p. 2272-2285.
- [2] HUANG, Xiubing, ZHAO, Guixia, WANG, Ge, et al. Synthesis and applications of nanoporous perovskite metal oxides. *Chemical science*, 2018, vol. 9, no 15, p. 3623-3637.
- [3] BEN MYA, Omar, OMARI, Mahmoud. Synthèse et Caractérisation de la pérovskite  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ . *International Journal of Scientific Research & Engineering Technology (IJSET)*, 2015, vol.3, p.146-149.
- [4] NAVAS, Daniel, FUENTES, Sandra, CASTRO-ALVAREZ, Alejandro, et al. Review on sol-gel synthesis of perovskite and oxide nanomaterials. *Gels*, 2021, vol. 7, no 4, p. 275.
- [5] HU, Quanli, YUE, Bin, SHAO, Hongyang, et al. Facile syntheses of cerium-based  $\text{CeMO}_3$  (M= Co, Ni, Cu) perovskite nanomaterials for high-performance supercapacitor electrodes. *Journal of materials science*, 2020, vol. 55, p. 8421-8434.
- [6] HARIKRISHNAN, M. P., NAVEENA, P., BASKARAN, N., et al. Fabrication of cerium nickel oxide ( $\text{CeNiO}_3$ ) nanoparticle on vanadium tetra sulphide ( $\text{VS}_4$ ) nanosheet composite materials as an enhanced electrode for supercapacitor applications. *Electrochimica Acta*, 2023, vol. 462, p. 142729.

# **Chapitre I**

## **Étude bibliographique**

## I.1.Introduction

Les oxydes de type pérovskite sont couramment synthétisés et étudiés en raison de leurs nombreuses applications dans divers domaines technologiques. Dans ce chapitre, nous présentons les principes de cristallographie liés à cette structure, ainsi que leurs propriétés, avantages et applications industrielles.

## I.2.Généralités sur les oxydes mixtes

Les oxydes mixtes, également désignés sous les appellations d'oxydes métalliques ou de matériaux inorganiques, revêtent une importance pratique significative. Ils se trouvent dans de nombreux minerais et participent à de multiples réactions chimiques.

Les oxydes mixtes sont des matériaux solides homogènes qui intègrent divers cations métalliques avec différents degrés d'oxydation. Ces cations s'associent aux ions oxydes  $O^{2-}$ , formant ainsi une structure cristalline bien définie. Les méthodes de préparation, la nature chimique des cations et la composition chimique de ces oxydes revêtent une importance cruciale. Ces cations influent sur les propriétés physiques telles que la structure cristalline, la conductivité électrique et la surface spécifique, entraînant ainsi des modifications significatives dans le comportement électrochimique de ces matériaux [1].

Trois catégories d'oxydes mixtes sont répertoriées comme suit :

- **Les pérovskites** : cette famille comprend des composés avec la formule  $ABO_3$ , où A est un gros cation et B est un petit cation de métal de transition. Des exemples sont  $CaTiO_3$ ,  $SrTiO_3$  et  $BiFeO_3$ .
- **Les spinelles** : des oxydes ont la formule  $AB_2O_4$ , où A et B sont généralement des métaux de transition. Certains spinelles sont composés de cations  $A^{+2}$  et  $B^{+3}$ , comme le  $Co_3O_4$ , tandis que d'autres sont composés de cations  $A^{+4}$  et  $B^{+2}$ , comme le  $MnCo_2O_4$ .
- **Les pyrochlores** : Certains composés ont la formule  $A_2B_2O_7$ , où A est un cation avec un degré d'oxydation de +3 et B a un degré d'oxydation de +4. Des exemples incluent  $Bi_2Ru_2O_7$  et  $La_2Zr_2O_7$  [2].

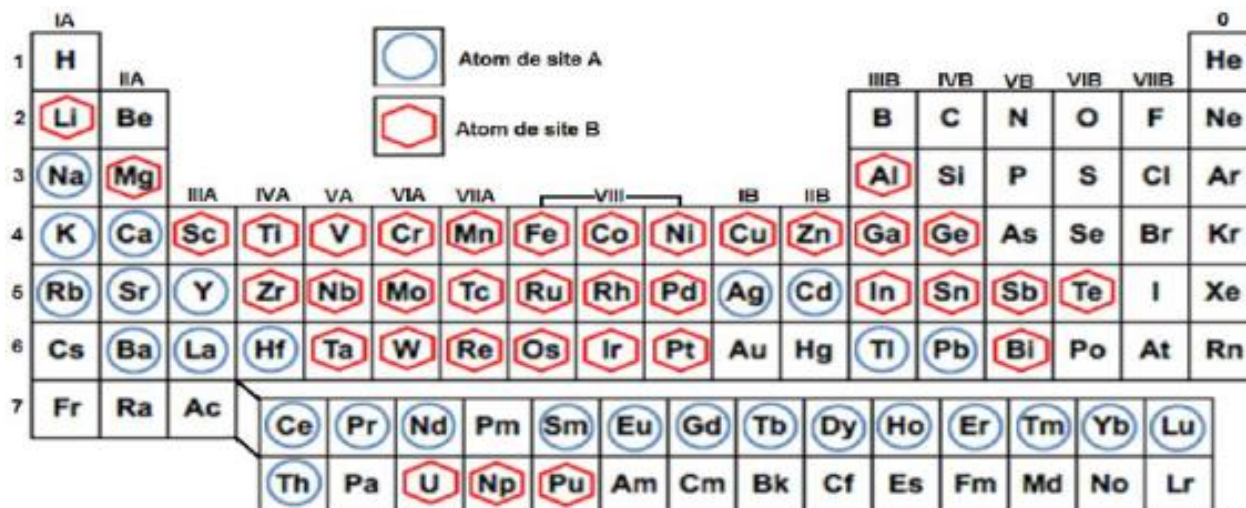


### I.3.Généralités sur pérovskite

Le terme "pérovskite" a été inventé pour la première fois par Gustav Rose en 1839 pour le minéral  $\text{CaTiO}_3$ , qui l'a nommé d'après le noble et minéralogiste russe, le comte Lev Alekseyevich von Perovski. Plus tard, en 1926, Victor Goldschmidt l'a utilisé pour la première fois comme terme général pour désigner le groupe de structures cristallines. Dans la nature, les pérovskites se présentent principalement sous forme d'oxydes, la majorité étant des silicates (tels que les minéraux bridgmanites), mais elles existent également sous forme de fluorures, de chlorures, d'hydroxydes, d'arséniures et de composés intermétalliques [3].

La formule chimique typique de la structure pérovskite d'oxyde est  $\text{ABO}_3$ , où A est un grand cation avec une valence comprise entre +1 et +3 (par exemple des ions alcalins, alcalino-terreux, terres rares) et B est un ion métallique de petite ou moyenne taille avec une valence comprise entre +3 et +5, souvent un ion de métal de transition, O est l'ion oxygène [4,5].

La diversité des propriétés (électroniques, magnétiques, optiques, catalytiques..) qui caractérisent les oxydes mixtes type pérovskite s'explique par le large éventail d'éléments de la classification périodique (près de 90 %) pouvant contribuer à la formation d'une structure pérovskite stable [6,7].



**Figure I.1:** Différents éléments des sites A et B qui peuvent être logés dans la structure  $\text{ABO}_3$ .

Les matériaux pérovskites purs ( $ABO_3$ ) ne présentent pas toujours les propriétés souhaitées. Pour les rendre utiles, le dopage des sites A et/ou B est nécessaire. Le dopage des sites A et/ou B améliore les propriétés et génère également des phénomènes très intéressants en raison de la modification de la structure cristalline, des longueurs de liaison, des états ioniques, etc. La formule chimique générale des sites A et B après dopage dans la matrice pérovskite peut être trouvée sous la forme de  $A_{1-x}A'_xB'O_3$  ( $0 < x < 1$ ) et  $AB_{1-y}B'_yO_3$  ( $0 < y < 1$ ), respectivement. Cependant, les pérovskites d'oxyde dopées simultanément aux sites A et B ont une formule générale  $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_3$  [8].

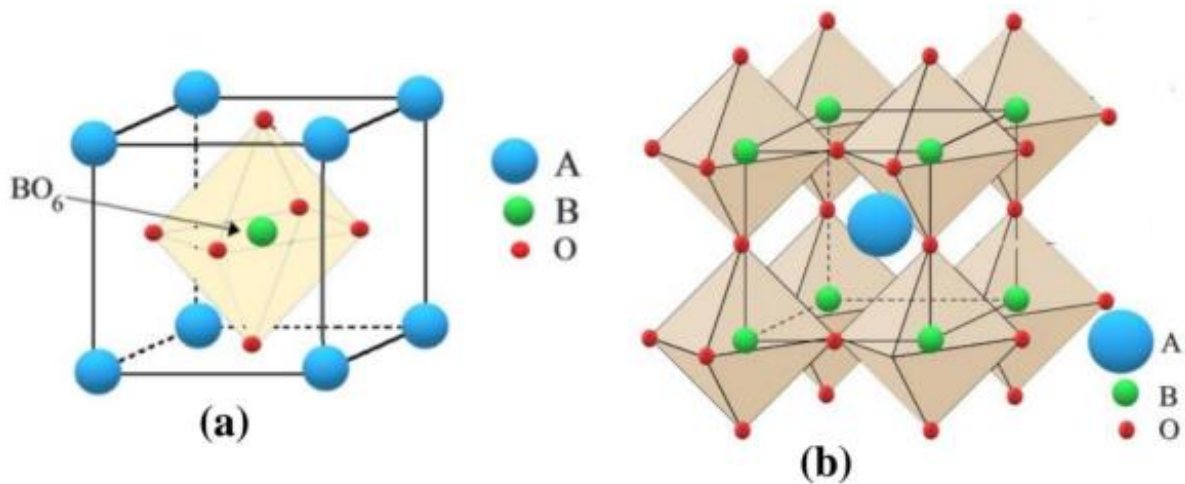
De cela on distingue deux types de pérovskites suivant l'occupation des sites A et B :

**1. Les pérovskites simples**, telles que  $PbTiO_3$ ,  $BaMnO_3$  et  $KNbO_3$ , ont un seul type d'atome occupant les deux sites.

**2. Les pérovskites complexes**, telles que  $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$ ,  $PbMg_{0.33}Nb_{0.67}O_3$  et  $PbCo_{0.25}Mn_{0.75}O_3$ , ont deux types d'atomes occupant soit le site A, soit le site B [9].

#### I.4. Structure pérovskite idéale

La structure pérovskite idéale est celle de plus haute symétrie et se trouve sous la forme cubique simple  $Pm\bar{3}m$  [10]. En fait, en fonction du choix de l'origine, il y a deux façons de décrire la structure. Dans la première (Figure. I.2 (a)) A se trouve à l'origine, dans la position **1a** (0, 0, 0), B se trouve au centre du cube, dans la position **1b** ( $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ), les oxygènes se trouvant au milieu de chaque face, dans la position **3c** ( $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ , 0). Dans la deuxième façon (Figure. I.2 (b)), l'origine est déplacée d'un vecteur ( $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ), ce qui amène A à occuper la position **1b** ( $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ), B la position **1a** (0, 0, 0) et les oxygènes se trouvent au milieu de chaque arête, dans la position **3c** (0, 0,  $\frac{1}{2}$ ). [11]. Dans la cellule unitaire d'une pérovskite, le cation "B" forme un arrangement octaédrique avec les anions O, c'est-à-dire  $BO_6$ , et le cation "A" occupe un site cuboctaédrique avec les anions O, c'est-à-dire  $AO_{12}$  [8].



**Figure I.2 :** Représentation de la structure pérovskite cubique idéale de type pérovskite  $ABO_3$ .

### I.5. Condition de la stabilité de la structure

Il convient de noter que la stabilité de la structure pérovskite est étroitement liée à deux paramètres fondamentaux: l'ionicité des liaisons anions-cations et le facteur de tolérance  $t$ .

#### I.5.1. 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. Le caractère ionique d'une composition  $ABO_3$  est quantifié à partir des différences d'électronégativités données par l'échelle de Pauling [9]:

$$\bar{\chi} = \frac{\chi_{A-O} + \chi_{B-O}}{2}$$

$\chi_{A-O}$  et  $\chi_{B-O}$  sont les différences d'électronégativité entre les cations A et B et les oxygènes associés. La stabilité de la structure pérovskite augmente lorsque les liaisons impliquées sont fortement ioniques [12].

### I.5.2. Facteur de tolérance $t$

Le choix des éléments constitutants de la pérovskite influence la structure du cristal ionique. On introduit le facteur de tolérance  $t$  par la relation (1) de façon à avoir un paramètre quantitatif caractérisant la cristallinité de la structure (Goldsmith1926) [13] :

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

Où  $r_A$ ,  $r_B$ , et  $r_O$  sont les rayons ioniques des ions A, B, et O, respectivement, avec les limites de  $r_A > 0,09 \text{ nm}$ ,  $r_B > 0,051 \text{ nm}$  et  $0,88 < t < 1,09$ .

Le facteur de tolérance peut être utilisé pour estimer la pertinence de la combinaison de cations pour la structure de la pérovskite. Il s'agit d'une mesure réelle du degré de distorsion de la pérovskite par rapport à la structure cubique idéale, de sorte que la valeur de  $t$  tend vers l'unité lorsque la structure se rapproche de la forme cubique. D'après l'équation, le facteur de tolérance diminue lorsque  $r_A$  diminue et/ou  $r_B$  augmente. Sur la base de l'analyse de la valeur du facteur de tolérance, Hines et al. Solely ont uniquement suggéré que la structure de la pérovskite peut être estimée. Pour  $1,00 < t < 1,13$ ,  $0,9 < t < 1,0$ , et  $0,75 < t < 0,9$ , la structure de la pérovskite est respectivement hexagonale, cubique et orthorhombique. Pour  $t < 0,75$ , la structure a été adoptée à la structure hexagonale de l'ilménite ( $\text{FeTiO}_3$ ) [14].

### I.5.3. Critère d'électro-neutralité

La formule chimique du matériau pérovskite doit avoir une charge neutre équilibrée, par conséquent, la somme des charges totales des sites A et B des cations doit être égale aux charges totales du site O (oxygène) de l'anion ou des anions. Une répartition appropriée des charges doit être obtenue sous les formes  $A^{3+}B^{3+}O_3$  ( $\text{LaFeO}_3$ ), ou  $A^{2+}B^{4+}O_3$  ( $\text{BaTiO}_3$ ), ou  $A^{1+}B^{5+}O_3$  ( $\text{KNbO}_3$ ) [14].

## I.6. Types des Pérovskites

### I.6.1. Pérovskite tétragonale

Lorsque A est plus grand,  $t > 1$  alors la liaison octaédrique B-O est déformé et une augmentation le long de l'axe C, se produit. Le composé le plus typique de cette classe est  $\text{BaTiO}_3$ . Il cristallise dans le groupe d'espace  $P4mm$ ,  $Z = 1$ ,  $a_0 = 0,3994 \text{ nm}$  et  $c_0 = 0,4038 \text{ nm}$ . Le composé  $\text{PbTiO}_3$ , montre une distorsion plus élevée. Dans ce dernier composé, l'augmentation du volume du cation A est combinée avec la nature de la monopaire du cation  $\text{Pb}^{2+}$ , conduisant à l'une des plus grandes valeurs de tétragonalité  $c_0/a_0$  de la structure de type pérovskite [15].

### I.6.2. Pérovskite rhomboédrique

Dans de nombreux matériaux, la structure cubique peut subir une légère déformation pour adopter une symétrie rhomboédrique. Si cette déformation ne modifie pas les dimensions de la maille unitaire, il est possible de l'associer à une maille contenant une ou deux formules unitaires, respectivement avec des angles rhomboédriques d'environ  $90^\circ$  ou  $60^\circ$ . Toutefois, les anions sont généralement déplacés pour s'adapter à la maille de plus grande unité avec un angle d'environ  $60^\circ$ .

Des exemples de pérovskites rhomboédriques incluent  $\text{LaAlO}_3$ ,  $\text{LaNiO}_3$  et  $\text{LaCoO}_3$ .  $\text{LaCoO}_3$  présente une structure rhomboédrique à température ambiante, mais subit deux transitions de phase intéressantes à des températures élevées. Elle passe d'abord à une autre phase rhomboédrique (de  $R3c$  à  $R3$ ), où les ions cobalt trivalents s'ordonnent de manière à alterner les plans (111) avec des ions Co (III) à haut et bas spin. À une température supérieure à  $937^\circ\text{C}$ , une seconde transition survient, maintenant le groupe d'espace  $R3$  mais modifiant brusquement l'angle de  $60,4$  à  $60,0^\circ$  [16].

### I.6.3. Pérovskite Orthorhombique

La structure de  $\text{GdFeO}_3$  est probablement l'exemple le plus caractéristique parmi toutes les pérovskites orthorhombiques déformées. Son groupe d'espace est  $Pbnm$  et les paramètres de maille sont :  $a = 5.346 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.616 \text{ \AA}$  et  $c = 7.666 \text{ \AA}$ , avec  $Z = 4$ . Ces paramètres sont liés à la maille cubique pseudo  $a'$  par :  $a \sim b \sim \sqrt{2}a'$  et  $c \sim 2a'$  [17].

Dans cette structure, les octaèdres  $\text{FeO}_6$  sont distordus et inclinés, tandis que le polyèdre  $\text{GdO}_{12}$  présente une distorsion sévère, montrant des coordinations  $(8 + 4)$ . D'autres matériaux adoptant cette structure orthorhombique déformée comprennent  $\text{NaUO}_3$ ,  $\text{NaMgF}_3$ ,  $\text{LaYbO}_3$  et de nombreux composés de lanthanides tels que  $\text{LnCrO}_3$ ,  $\text{LnGaO}_3$ ,  $\text{LnFeO}_3$ ,  $\text{LnMnO}_3$ ,  $\text{LnRhO}_3$ ...etc [18].

### I.6.4. Pérovskite monoclinique et triclinique

Dans de nombreux cas, des mailles cristallines monocliniques comme celles de  $\text{BiMnO}_3$  et  $\text{BiScO}_3$ , ou tricliniques telles que celles de  $\text{AgCuF}_3$ ,  $\text{CsPbI}_3$ ,  $\text{PbSnO}_3$ , et  $\text{BiCrO}_3$ , ont été identifiées. Cependant, il a été constaté que dans plusieurs de ces situations, ces mailles ne représentaient en réalité que des approximations de mailles multiples réelles. Par exemple, les phases similaires à  $\text{GdFeO}_3$  ont souvent été catégorisées comme ayant une pseudo maille monoclinique, caractérisée par des relations de longueurs de côtés telles que  $a \sim b \sim a'$  et un angle  $\beta$  d'environ  $90$  degrés [19].

### **I.6.5. Polymorphisme**

Comme mentionné précédemment, de nombreux matériaux de type pérovskite peuvent exister sous plusieurs formes polymorphes. Certaines de ces structures sont particulièrement importantes en ce qui concerne leurs propriétés physiques et leurs applications. Par exemple, dans des composés tels que  $\text{BaTiO}_3$  et  $\text{KNbO}_3$ , différentes transformations de phase sont observées en fonction de la température, passant de la structure rhomboédrique à l'orthorhombique, puis à la tétragonale et enfin à la cubique. Ces transitions de phase sont réversibles et toutes ces formes polymorphes possèdent une maille unitaire pseudo-cubique avec une longueur de côté d'environ 4 Å. Il est important de noter que toutes ces formes sont ferroélectriques à des températures plus basses [19].

### **I.7. Propriétés physico-chimiques et applications technologiques des structures pérovskites**

#### **I.7.1. Propriétés électriques**

De nombreux oxydes pérovskite démontrent une conductivité électronique élevée, comparable à celle des métaux. Des exemples classiques de ces oxydes incluent  $\text{LaCoO}_3$ ,  $\text{LaFeO}_3$  et  $\text{LaMnO}_3$ , qui sont désormais largement utilisés comme cathodes dans les Pile à combustible à oxyde solide SOFC.

. Trois types de conducteurs peuvent être distingués en fonction du mode prédominant de transport de courant :

- Les conducteurs électroniques, où le transport est assuré principalement par des électrons, comprenant les métaux, les semi-conducteurs et les supraconducteurs.
- Les conducteurs ioniques, où le transport est assuré par des atomes chargés.
- Les conducteurs mixtes, où le transport implique à la fois des électrons et des atomes chargés [20].

#### **I.7.2. Propriétés diélectriques**

Un diélectrique est un matériau qui s'oppose au passage du courant électrique. Celui-ci est caractérisé par une résistivité ( $\rho$ ) très élevée supérieure à  $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ . Par conséquent, c'est un matériau dont les charges électriques sont localisées et ne peuvent subir que de faibles déplacements par rapport à leurs positions d'équilibre. Cette aptitude à accepter une faible délocalisation de charges permet de définir la polarisabilité. Ainsi, sous l'action d'un champ électrique extérieur, un moment dipolaire apparaît [21].

### I.7.3. Propriétés catalytiques

Un catalyseur est une substance qui participe à une réaction mais qui reste inchangée à la fin de la réaction. Il n'est pas représenté dans l'équation chimique finale de la réaction. Les catalyseurs peuvent inclure des métaux, des oxydes, des bases, des sels, etc., et sont ajoutés au milieu réactionnel en quantités petites ou infimes. Les oxydes de pérovskite, par exemple, sont utilisés en catalyse pour diverses applications telles que la production d'hydrogène, la conversion du dioxyde de carbone, la décomposition des polluants atmosphériques, et la synthèse de produits chimiques organiques, entre autres [20].

### I.7.4. Propriétés photo-catalytiques

La photo-catalyse est un phénomène naturel dans lequel une substance, le photocatalyseur, initie une réaction chimique grâce à l'action de la lumière, sans se dégrader lui-même. Son principe est simple, il réside dans la décomposition et la dégradation de la matière sous l'action de rayons lumineux, principalement ultraviolets. Des réactions d'oxydation et de réduction peuvent ainsi se produire entre les électrons capturés et les substances chimiques absorbées [22].

Dans une réaction photo-catalytique, lorsque la lumière avec une énergie appropriée ( $h\nu \geq E_g$ ) tombe sur un matériau semi-conducteur, les électrons ( $e^-$ ) sont excités de la bande de valence (VB) à la bande de conduction (CB), laissant derrière eux des trous ( $h^+$ ). Il s'agit de l'étape de base impliquée dans tous les processus photo-catalytiques. En particulier, cette énergie doit être plus élevée pour que la migration des charges photo-générées ait lieu vers la surface du photo-catalyseur où elles peuvent être impliquées dans les réactions d'oxydoréduction [23].



Au cours des dernières décennies, une large gamme de photocatalyseurs pérovskites a été développée pour la division de l'eau et la dégradation des polluants organiques sous irradiation de lumière UV ou visible. Des quelques exemples d'oxydes pérovskites utilisés dans des applications photocatalytiques:  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,...etc. Le choix de l'oxyde pérovskite dépend de facteurs tels que la bande interdite, la stabilité et les exigences spécifiques de la réaction photocatalytique [24].



### I.7.5. Supraconductivité

Certains matériaux, une fois refroidis à une température spécifique sérieuse, présentent une résistance électrique nulle et expulsent des champs de flux magnétiques, ce phénomène étant appelé supraconductivité. Les pérovskites sont supraconductrices à des températures élevées. Elles sont utilisées dans les condensateurs, les appareils à micro-ondes et l'électronique ultrarapide [25].

### I.7.6. Piézoélectricité

La piézoélectricité est la capacité de certains matériaux à produire une charge électrique lorsqu'ils sont soumis à des contraintes mécaniques (effet direct) ou à générer une contrainte mécanique lorsqu'ils sont exposés à un champ électrique (effet indirect) [26].

### I.7.7. Ferroélectricité

La ferroélectricité est le phénomène qui se produit lorsqu'un champ électrique externe est appliqué à certains matériaux, entraînant une polarisation électrique spontanée. La découverte de la ferroélectricité dans les matériaux à base de pérovskite et d'autres titanates de baryum ( $\text{BaTiO}_3$ ) a ouvert la voie à de nouvelles applications différentes pour les matériaux ferroélectriques, ce qui a suscité un intérêt considérable pour d'autres types de matériaux ferroélectriques [25].

**Tableau I.1 :** Quelques applications des oxydes type pérovskite selon leurs propriétés [15,25].

Propriétés	Application	Composition typique
Conductivité électrique	Cellules solaires	$\text{SrFeO}_3$ , $\text{LaCoO}_3$ , $\text{LaNiO}_3$ , $\text{LaCrO}_3$
Conductivité ionique	Électrolyte solide Capteur d'hydrogène	$\text{La}(\text{Ca})\text{AlO}_3$ , $\text{CaTiO}_3$ , $\text{La}(\text{Sr})\text{Ga}(\text{Mg})\text{O}_3$ , $\text{BaZrO}_3$ , $\text{SrZrO}_3$ , $\text{BaCeO}_3$
Diélectrique	Condensateurs	$\text{BaTiO}_3$ , $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$
Propriété catalytique	Catalyseur	$\text{LaFeO}_3$ , $\text{La}(\text{Ce},\text{Co})\text{O}_3$
Supraconductivité	Supra-condensateur	$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_3$ , $\text{Ba}(\text{Pb},\text{Bi})\text{O}_3$
Piézoélectricité	Transducteurs électromécaniques	$\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ , $(\text{Bi}, \text{Na})\text{TiO}_3$
Ferromagnétique	Capteurs et actionneurs	$\text{BaTiO}_3$ , $\text{PdTiO}_3$



## I.8. Défaut dans les structures pérovskite

Les défauts en matériaux pérovskites peuvent résulter de l'insuffisance de cation dans les sites A ou de B aussi bien que de l'insuffisance et/ou excès de l'oxygène. Avant de détailler ce point, un aperçu général sur les défauts ponctuels dans les cristaux sera nécessaire.

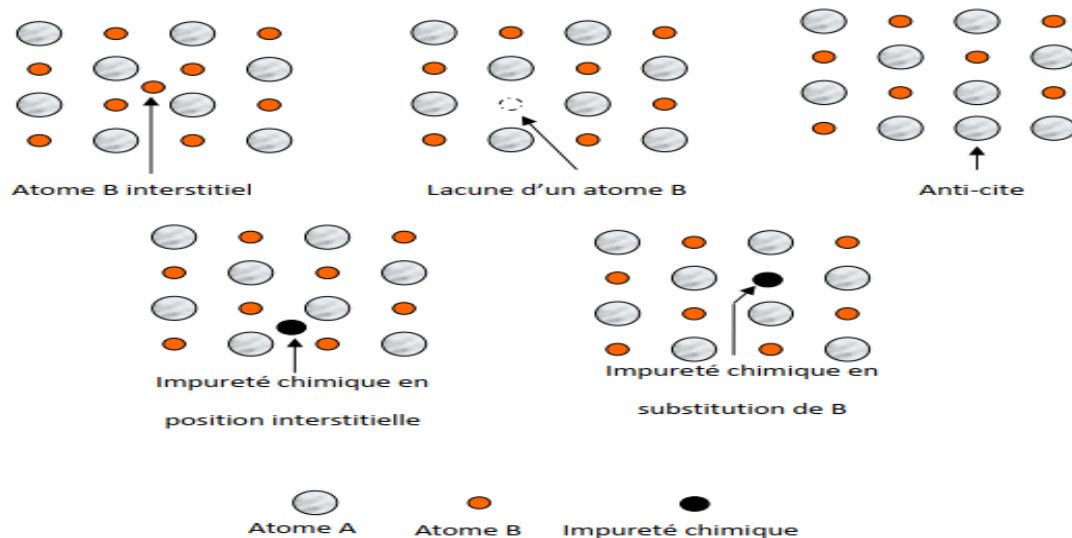
### I.8.1. Description des défauts dans les cristaux

En cristallographie, les défauts ponctuels se réfèrent à des anomalies dans la structure des cristaux qui n'affectent que des points isolés.

### I.8.2. Défauts ponctuels

Dans le cas simple d'un cristal ordonné AB on peut décrire plusieurs types de défauts montrés sur la figure I.3 :

- ❖ **Lacune** : Une lacune, également appelée vacance, se réfère à l'absence d'un atome dans le cristal. Par exemple, une lacune cationique entraîne une charge négative dans le cristal.
- ❖ **Interstitial** : Ce terme décrit la présence d'un atome additionnel situé entre les atomes du réseau cristallin. Lorsqu'un atome étranger s'insère entre les atomes du réseau, on parle de solution solide interstitielle.
- ❖ **Substitution** : La substitution se produit lorsqu'un atome étranger prend la place d'un atome du réseau cristallin, formant ainsi une solution solide de substitution.
- ❖ **Défaut de charge électrique** : Ce phénomène survient lorsqu'un site cristallin présente une charge différente (soit négative, avec la présence d'un électron libre, soit plus positive, avec un trou d'électron) par rapport aux autres sites du même type.
- ❖ **Défauts d'anti-site** : Dans le cas d'un cristal ordonné, où plusieurs types d'atomes alternent de manière stricte, des défauts d'anti-site peuvent apparaître. Ces défauts impliquent la présence d'atomes situés à des positions spécifiques dans le réseau cristallin, mais qui ne respectent pas la régularité chimique attendue [27].



**Figure I.3 :** Différents défauts ponctuels dans un réseau cristallin.

**I.8.3.Type des défauts ponctuels :** Il existe deux catégories principales de défauts ponctuels qui sont :

#### **I.8.3.1.Défauts intrinsèques**

Les défauts intrinsèques font partie intégrante de la structure du cristal. Ils ne changent pas la composition globale et de ce fait sont aussi qualifiés de défauts stœchiométriques. Ils sont repartis en deux groupes, sont :

##### **I.8.3.1.1.Défaut de Schottky**

Le défaut de Schottky se produit dans les cristaux ioniques lorsque des paires de sites cation-anion quittent leurs positions régulières dans la structure cristalline, créant ainsi des lacunes cationiques et anioniques. Ces paires de lacunes se déplacent vers la surface du cristal, où elles forment une charge électrique nette. Ce processus crée une diminution de la densité d'électrons dans la région touchée [28].

##### **I.8.3.1.2.Défaut de Frenkel**

Un atome quitte sa position normale et se met en position interstitielle. Dans le cas d'un cristal ionique, seuls les cations peuvent le faire, car ils sont plus petits que les anions. Ce type de défaut contribue à la conductivité électrique dans les solides ioniques [28].

### I.8.3.2. Défauts extrinsèques

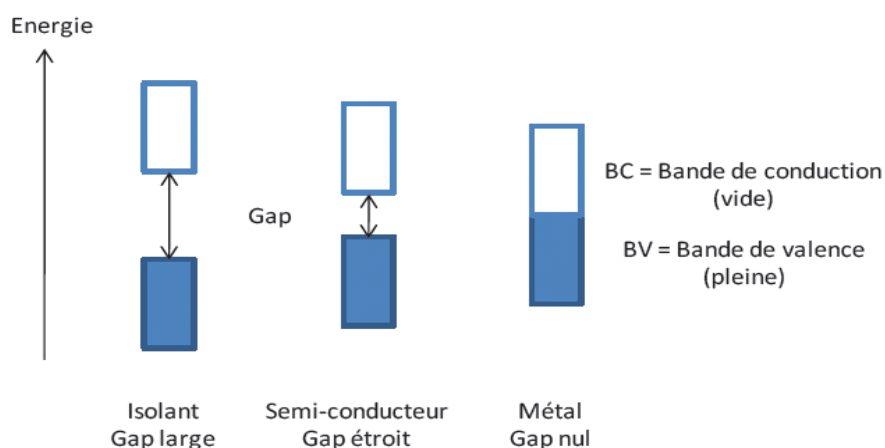
Les défauts extrinsèques signifient, l'introduction de lacunes dans un cristal par dopage avec une impureté choisie. Les lacunes ainsi créées sont des lacunes extrinsèques. Ce dopage provoque, d'une part le désordre d'atomes propres du sous-réseau cristallin (défauts de schottky et défauts de frenkel), et d'autre part il modifie la neutralité électrique du système. L'obtention de la neutralité électrique résulte de la mobilité des différents porteurs de charge, tel que anions, cations et électrons [29].

## I.9. Les Semi-conducteurs

### I.9.1. Généralités sur les Semi-conducteurs

Les semi-conducteurs sont des matériaux solides présentant une conductivité électrique intermédiaire entre celles des métaux et des isolants [30]. La conductivité électrique des semi-conducteurs  $\sigma$  à la température ambiante est comprise entre celle des métaux et celle des isolants  $10^{-9} < \sigma < 10^3 (\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1})$ . Elle peut varier sur plusieurs ordres de grandeurs sous l'effet de la température, de l'éclairement et la présence d'impuretés (dopage) [31].

Le modèle de la théorie des bandes permet de distinguer les matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolants par la largeur de leur gap (Figure I.4). En effet, les isolants possèdent un gap large ( $> 2 \text{ eV}$ ) qui ne permet pas le passage des électrons, les semi-conducteurs ont un gap faible qui permet un saut de la BV à la BC par simple excitation thermique des électrons, tandis que les métaux n'ont pas gap et les deux bandes peuvent être partiellement remplies [32].



**Figure I.4 :** Structure en bandes d'énergie des matériaux ; Isolants, Semi-conducteurs et Métaux.

## I.9.2. Types des semi-conducteurs

### I.9.2.1. Semi-conducteur intrinsèque

Un semi-conducteur intrinsèque est un semi-conducteur pur, c'est-à-dire sans défaut ni chimique ni structural, qui serait susceptible de modifier les densités de porteurs de charge.

Dans le cas non dégénéré, le niveau de Fermi est situé dans la bande interdite. A la température absolue  $T = 0$  K, la bande de valence est saturée et la bande de conduction est vide: il n'y a pas de porteurs de charge. Lorsque la température augmente, des électrons sont excités dans la bande de conduction et constituent la population d'électrons. Ils laissent dans la bande de valence des états inoccupés qui constituent la population de trous.

Par définition, le semi-conducteur intrinsèque est tel que chaque électron dans la bande de conduction provient de la bande de valence où un trou lui correspond. Cette situation conduit à une condition de neutralité électrique pour le semi-conducteur intrinsèque, écrite pour les nombres volumiques de porteurs de charge:

$$n = p = n_i$$

Où  $n_i$  est la densité de porteurs intrinsèques [33].

### I.9.2.2. Semi-conducteurs extrinsèques

La conductivité des semi-conducteurs peut être accrue d'une autre façon, en ajoutant certaines impuretés dans le cristal. On appelle ce procédé dopage et les semi-conducteurs ainsi dopés sont qualifiés de semi-conducteurs extrinsèques.

La technique du dopage augmente, selon la nature des atomes introduits, la densité des porteurs de charge à l'intérieur du matériau semi-conducteur. Si elle augmente la densité d'électrons, il s'agit d'un dopage de type N. Si elle augmente celle des trous, il s'agit d'un dopage de type P [34].

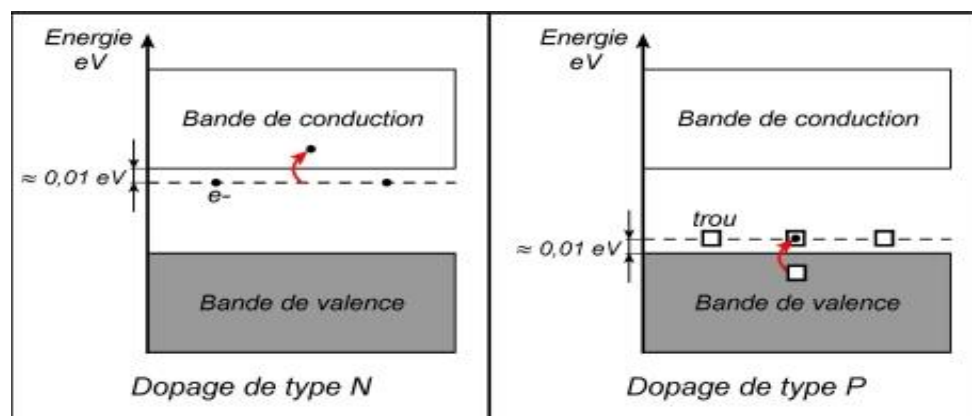


Figure I.5 : Dopage de type N et de type P.

### Références bibliographiques

- [1] KAMEL, Rida. Synthèse, caractérisation et propriétés catalytiques des oxydes  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$  (M= Sr et Ce). 2008. Thèse doctorat, Université Mentouri Constantine.
- [2] ABDEREZAK, GUEMACHE. Synthèse et caractérisations d'oxydes mixtes. 2008. Mémoire de magister. Université Mohamed Khider-Biskra.
- [3] AKKERMAN, Quinten A. et MANNA, Liberato. What defines a halide perovskite?. ACS energy letters, 2020, vol. 5, no 2, p. 604-610.
- [4] UPASEN, Settakorn. Chemical and structural stability of proton conducting perovskite ceramic for fuel cells and electrolyzers. 2015. Thèse de doctorat. Université Pierre et Marie Curie-Paris VI.
- [5] LOPES, Francisco Wendell Bezerra. Etude des oxydes  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  et  $\text{ABO}_3$  à base de terres rares pour des applications thermiques et catalytiques à haute température. 2011. Thèse de doctorat. Université de Toulon ; Université fédérale du Rio Grande do Norte (Natal, Brésil).
- [6] Luo, Y., Tan, G., Dong, G., Zhang, L., Huang, J., Yang, W., Zhao, C. and Ren, H., 2015. Structural transformation of  $\text{Sm}^{3+}$  doped  $\text{BiVO}_4$  with high photocatalytic activity under simulated sun-light. Applied Surface Science, 324, pp.505-511.
- [7] BERKANE WISSAM, Boudershem Gihad. Élaboration et caractérisation d'un matériau de structure pérovskite. 2022. Mémoire de master. Université Mohamed Khider de Biskra.
- [8] KUMAR, Dinesh, YADAV, R. Sagar, SINGH, A. Kumar, et al. Synthesis techniques and applications of perovskite materials. Perovskite Materials, Devices and Integration, 2020.
- [9] LEBID, Mahmoud. Etude de l'influence des conditions de synthèses sur les propriétés physicochimiques du système  $\text{LaFeO}_3$ . 2012. Mémoire de magister. Université Mohamed Khider-Biskra.
- [10] TRUFFET, Baptiste. Synthèse et étude de matériaux précurseurs avancés pour la planétologie expérimentale. 2022. Thèse de doctorat. Sorbonne Université.
- [11] PERCA, Cristian. Structure cristalline et magnétique de pérovskites  $\text{RBaMn}_2\text{O}_{6-d}$  (où  $d=0$  et  $0.5$ ). 2005. Thèse de doctorat. Université Paris Sud-Paris XI.

- [12] LELIEVRE, Jerome. Nouveaux matériaux sans plomb à base de bismuth: vers des composés de type  $(A, A')(B)O_3$  et  $(A, A')(B, B') O_3$ . 2017. Thèse de doctorat. Université de Limoges.
- [13] JEMLI, Khaoula. Synthèse et auto-assemblage de molécules de pérovskite pour la photonique et le marquage. 2016. Thèse de doctorat. Université Paris Saclay (COMUE); Faculté des sciences de Bizerte (Tunisie).
- [14] ATTA, Nada F., GALAL, Ahmed, et EL-ADS, Ekram H. Perovskite nanomaterials synthesis, characterization, and applications. *Perovskite materials—synthesis, characterisation, properties, and applications*, 2016, p. 107-151.
- [15] MOURE, Carlos et PEÑA, Octavio. Recent advances in perovskites: Processing and properties. *Progress in Solid State Chemistry*, 2015, vol. 43, no 4, p. 123-148.
- [16] BEN MYA, Omar. Synthèse et Caractérisation de la pérovskite  $La_{1-x}Sr_xFe_{0.7}Ni_{0.3}O_3$ . 2015. Thèse de doctorat. Université Mohamed Khider-Biskra.
- [17] GELLER, S. et WOOD, E. A. Crystallographic studies of perovskite-like compounds. I. Rare earth orthoferrites and  $YFeO_3$ ,  $YCrO_3$ ,  $YAlO_3$ . *Acta Crystallographica*, 1956, vol. 9, no 7, p. 563-568.
- [18] O.MDller , R.Roy, *The Major Ternary Structural Families*, Springer, New York, 1974.
- [19] HALIOUCHE, Abdelhak. Effet de la substitution du potassium sur les propriétés des oxydes  $LaCo_{0.9}Fe_{0.1}O_3$ . 2015. Thèse de magister. Université Mohamed Khider-Biskra.
- [20] I. TINA et Z. LAKHDARI. Étude de la Déficience Cationique Sur Le Comportement Electro –Catalytique d'un Oxyde de Structure Pérovskite. (2020).Mémoire de Master. Université Mohamed Khider de Biskra.
- [21] MAHIOUS, Ouardia. Synthèse et caractérisation d'un matériau diélectrique à base de titane de la composition  $(Na_{0.5} Bi_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO_3$ . 2013. Mémoire de Master. Université Moloud Mammeri –Tizi-Ouzou.
- [22] ATHEBA, Grah Patrick. Review of deposit and doping methods in solar photocatalysis for the treatment of wastewater. *Journal of Water Science & Environment Technologies*, 2017, vol. 2, no 2.
- [23] KUMAR, Ashish, KUMAR, Ajay, et KRISHNAN, Venkata. Perovskite oxide based materials for energy and environment-oriented photocatalysis. *Acs catalysis*, 2020, vol. 10, no 17, p. 10253-10315.

- [24] KANHERE, Pushkar et CHEN, Zhong. A review on visible light active perovskite-based photocatalysts. *Molecules*, 2014, vol. 19, no 12, p. 19995-20022.
- [25] ASSIREY, Eman Abdul Rahman. Perovskite synthesis, properties and their related biochemical and industrial application. *Saudi Pharmaceutical Journal*, 2019, vol. 27, no 6, p. 817-829.
- [26] ABOU DARGHAM, Sara. Films piézoélectriques sans plomb par une approche sol gel et applications potentielles dans les MEMS. 2016. Thèse de doctorat. Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambresis; Université Libanaise.
- [27] MEBARKA, Ouassaf. Non stoechiométrie et propriétés physiques dans le système  $La_{1-x}Ca_xCrO_3$ . 2005. Thèse de doctorat. Biskra, Université de Mohamed Kheider. Faculté des Sciences et des Sciences de l'Ingenieur.
- [28] ABDELMADJID, KHIAT. Étude et réalisation de structure pérovskite non stœchiométrique  $PbTiO_{3-\delta}$  pour des applications ferroélectrique. 2020. Thèse de doctorat. Université des sciences et de la technologie Mohamed Boudiaf d'Oran.
- [29] CHADLI, Ilham. Synthèse et caractérisation des sels précurseurs Par la méthode solgel. 2017. Thèse de doctorat. Université Mohamed Khider-Biskra.
- [30] LÉVY, Francis. Physique et technologie des semiconducteurs. PPUR presses polytechniques, 1995.
- [31] DESMARAIS, D. Semiconducteurs et diodes. *Bulletin de L'Union des Physiciens*, 1986, vol. 683, p. 735-750.
- [32] ZOHRA, ZEGGAI Fatima. Synthèse et caractérisation de nanocomposites par polymérisation de l'aminobenzyl amine et l'aniline dopées par la magnite échangée. 2016. Thèse de doctorat. Université Mustapha Stambouli de Mascara.
- [33] LÉVY, Francis. Physique et technologie des semiconducteurs. PPUR presses polytechniques, 1995.
- [34] DESMARAIS, D. Semiconducteurs et diodes. *Bulletin de L'Union des Physiciens*, 1986, vol. 683, p. 735-750.

**Chapitre II**

**Méthode de synthèse et techniques  
de caractérisation**



## II.1. Introduction

La morphologie, la microstructure et les propriétés physicochimiques, d'un matériau dépend fortement de la méthode de préparation. Il existe de nombreuses méthodes de préparation d'oxydes mixtes qui entrent dans le cadre de la synthèse par voie humide, nous citons par exemple : la co-précipitation, la méthode hydrothermal, le processus sol-gel ....etc.

Ce chapitre est consacré à la description de la méthode de synthèse adoptée dans ce travail, le procédé sol-gel, ainsi que les techniques de caractérisation physico-chimiques (la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la spectroscopie UV-visible) seront présentées.

## II.2.Méthode de synthèse sol gel

### II.2.2.Historique

Les premières expériences Sol-Gel ont été réalisées par Ebelmen et Graham en 1845. Leur travail a décrit la fabrication de la silice à partir d'un alcoxyde de silicium [Higginbotham2003]. À partir des années 1920, le gel est devenu un sujet d'intérêt majeur pour de nombreux chimistes, notamment Ostwald et Lord Rayleigh, qui ont étudié les "Liesegang Rings" [Henisch1970], observant la croissance des cristaux dans le gel. En 1950, Roy et ses collaborateurs ont réussi à obtenir des niveaux élevés d'homogénéité chimique dans les gels colloïdaux, facilitant ainsi la synthèse contrôlée d'un large éventail d'oxydes céramiques contenant des éléments tels que Si, Al, Ti, Zr, etc. [Hench1990] [1].

### II.2.1.Définition

La méthode sol-gel est une méthode de synthèse des matériaux tels que les verres, les céramiques et les hybrides à partir de précurseurs en solution. Cette approche, qualifiée de « chimie douce », permet la formation des poudres, des gels et des couches minces en empilement, incluant des nanoparticules de métalloxydes. Le terme « sol-gel » est dérivé de «solution-gélification», indiquant que le système passe d'un état liquide à un gel en fonction des conditions de synthèse et du stade de la réaction [2].Le sol se réfère à un type de suspension colloïdale où des particules solides flottent dans un liquide et le gel se caractérise par sa semi-rigidité, où le solvant est retenu prisonnier dans le réseau du matériau solide. Ce dernier peut être soit colloïdal, sous forme de sol concentré, soit polymérique [3].

### II.2.3.Principe

Le processus sol-gel commence par la création d'une suspension stable, appelée «sol», à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces suspensions évoluent ensuite lors de la gélification, où des interactions se produisent entre les espèces en suspension et le solvant. Cela aboutit à la formation d'un réseau solide tridimensionnel dans le milieu liquide, donnant lieu à un état appelé « gel ». Ces gels, qualifiés d'humides, subissent ensuite une transformation pour devenir une matière sèche et amorphe, par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (on obtient dans ce cas un xérogel). Un traitement thermique supplémentaire (la calcination) est effectué pour consolider le matériau [4].

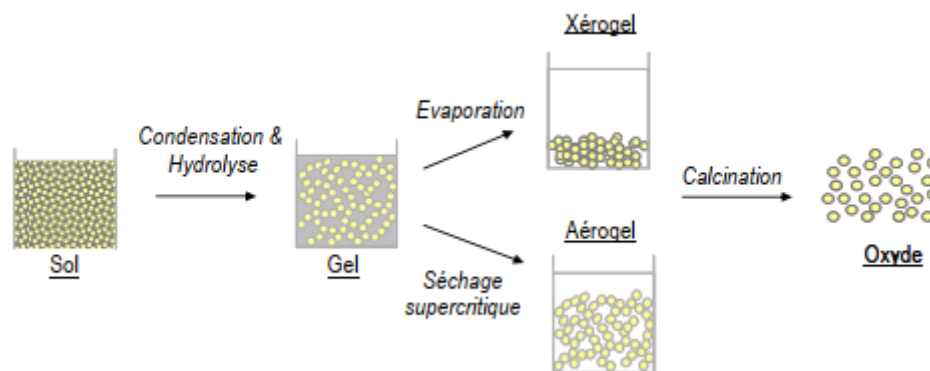


Figure II.1 : Schéma des différentes étapes du processus sol-gel.

### II.2.4.Catégories de la méthode sol-gel

Il existe deux catégories de techniques sol-gel : le sol-gel "polymérique" et le sol-gel "colloïdal". Ces deux méthodes se distinguent principalement par le type de précurseur employé (alcoxyde pour le sol-gel polymérique et sels métalliques pour le sol-gel colloïdal), ainsi que par les caractéristiques physico-chimiques du sol relatif aux conditions de polymérisation inorganique.

#### II.2.4.1.Sol-gel polymérique

C'est le procédé le plus courant où la transition du sol au gel se produit par la création de chaînes polymériques (processus de croissance) qui s'entrelacent pour former une structure tridimensionnelle, créant ainsi un gel "polymérique"(voir figure 2).

### II.2.4.2.Sol-gel colloïdal

Il repose sur la formation d'un sol, une dispersion de particules denses de taille nanométrique (de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres), qui est ensuite déstabilisée de manière contrôlée pour former un réseau tridimensionnel constitué des particules du sol, formant ainsi un gel "colloïdal"(voir figure 3) [5] .



Figure II.2:Gel polymérique

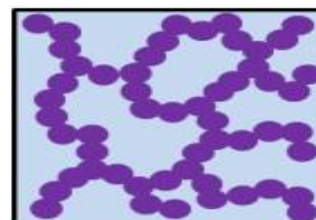


Figure II.3:Gel colloïdal

## II.2.5.Mécanismes réactionnels de la réaction sol-gel

### II.2.5.1.Réactions de sol-gel polymérique

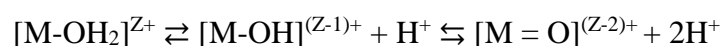
Les précurseurs utilisés pour la voie polymérique sont de type alcoxyde :  $M-(OR)_n$  où M un métal et R un groupement alkyl. Après leur dissolution, des macromolécules se forment et, au contact de l'eau, des réactions d'hydrolyse s'enclenchent pour former des groupements hydroxos ( $M-OH$ ). Après l'apparition de ces groupements hydroxos, vont s'ensuivre les réactions de condensation (alcoxolation, oxolation). Ces réactions vont former des ponts oxos ( $M-O-M$ ) et hydroxos ( $M-OH-M$ ) qui entraîneront la création d'un réseau tridimensionnel constitué de chaînes polymérisées. On a ainsi formation du gel polymérique [6].

- **Hydrolyse:** la réaction d'hydrolyse est basée sur un mécanisme de substitution nucléophile :  $M-(OR)_n + H_2O \rightarrow (OR)_{n-1}-M-OH + ROH$
- **Polycondensation:** Deux types de condensation peuvent se produire : la réaction de condensation implique un mécanisme d'addition nucléophile avec transfert de proton suivi de l'élimination d'une molécule d'alcool (alcoxolation) ou d'eau (oxolation) [7].
  - **Alcoxolation** : la réaction se déroule entre deux molécules d'alcoxyde : l'une est partiellement hydrolysée tandis que l'autre ne l'est pas. Le mécanisme réactionnel est le suivant :
 
$$(RO)_{n-x}M(OH)_x + M(OR)_n \rightarrow (RO)_{n-x}(OH)_{x-1}M-O-M(OR)_{n-1} + ROH$$
  - **Oxolation:** la réaction s'effectue entre deux molécules d'alcoxyde partiellement hydrolysées suivant le mécanisme ci-dessous [7]:
 
$$(RO)_{n-x}M(OH)_x + (RO)_{n-y}M(OH)_y \rightarrow (RO)_{n-x}(OH)_{x-1}M-O-M(OH)_{y-1}(OR)_{n-y} + H_2O$$

### II.2.5. Réactions de sol-gel colloïdale

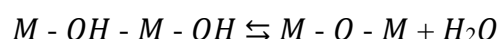
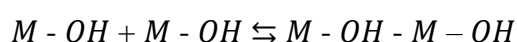
Le processus de sol-gel colloïdal repose principalement sur l'utilisation de sels métalliques comme précurseurs. En ajustant les conditions physicochimiques, on produit des particules colloïdales dispersées dans un solvant, créant ainsi une suspension colloïdale ou un sol. Ce sol subit ensuite une déstabilisation (par vieillissement, modification du pH, température, etc.), ce qui favorise la formation de liaisons entre les particules et conduit à la formation d'un gel colloïdal. Tout comme dans le processus de sol-gel polymérique, ces étapes impliquent des réactions d'hydrolyse et de condensation qui conduisent à la formation des nanoparticules dans le sol et à leur liaison ultérieure.

➤ **Hydrolyse** : Les sels métalliques sont, de manière générale, dissous en milieu aqueux.



➤ **Condensation** : s'effectue selon deux réactions :

- **L'olation** : entre des ions aquos et hydroxos pour former des ponts hydroxos (ou « ol ») (M-OH-M) :  $M - OH_2 + M - OH \rightleftharpoons M - OH - M + H_2O$
- **L'oxolation** : implique la formation de ponts oxo (M-O-M) entre des ions hydroxos. Il s'agit d'une substitution nucléophile se déroulant en deux étapes. Initialement, une addition nucléophile entre deux ions hydroxos conduit à la formation d'un pont hydroxo (ou "ol"), suivi de l'élimination d'une molécule d'eau en raison de l'instabilité induite par l'augmentation de la coordination du métal. En raison de ce processus en deux étapes, la réaction d'oxolation est plus lente que l'olation [5].



### II.2.6. Séchage

À partir de même solution et en fonction de mode de séchage du gel le matériau final prend des formes très différentes. Il existe plusieurs types de séchage permettant d'obtenir des types de matériaux différents :

-**Aérogels**: les aérogels résultent d'un séchage supercritique. Durant cette phase, le séchage est effectué dans un autoclave, ce qui permet de dépasser le point critique (Pc, Tc) du solvant présent dans les pores, annulant ainsi la distinction entre les phases liquide et vapeur. Les aérogels conservent approximativement le même volume que le gel humide et présentent une structure extrêmement poreuse [8].

-**Xérogels:** les xérogels sont des gels séchés à une température proche de la température ambiante et sous une pression atmosphérique. Le volume du matériau sec est généralement nettement inférieur à celui du gel humide [9].

### II.2.7. Les paramètres influençant la synthèse sol-gel

- **Le choix de l'alcoxyde et de sa concentration :** Ce choix se fait en fonction de la réactivité de l'alcoxyde, et du type de matériau souhaité. La concentration est cruciale pour la condensation. Une concentration faible signifie que les molécules sont plus éloignées, retardant ainsi les réactions [10].
- **la nature du solvant :** Le solvant choisi affecte la stabilité colloïdale, la vitesse des réactions, et la texture finale du matériau [11].
- **Le pH du sol:** Etant donnés les mécanismes mis en jeu lors de la gélification, il semble évident que le pH va jouer un rôle important dans l'évolution des réactions. En effet, les ions  $H_3O^+$  et  $OH^-$  n'ont pas la même influence sur les deux types de réaction : le cation  $H_3O^+$ , attiré par l'oxygène, facilite la substitution des groupes OR par  $OH^-$  (hydrolyse), tandis que l'anion  $OH^-$ , attiré par le métal M électro-négatif, privilégie la formation de liaison M-O-M (condensation). En résumé, on peut dire qu'un milieu acide favorise l'hydrolyse, alors qu'un milieu basique accélère la condensation [10].
- **Le catalyseur :** Il est à noter que la porosité et la densité du gel ou du réseau formé dépend du type de catalyseur aussi. En effet pour une catalyse acide, on obtient un matériau plus dense qu'avec une catalyse basique [11].
- **la température de réaction :** elle a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol, évidemment, plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides [10].

## II.2.8. Les avantages et les inconvénients

**II.2.8.1. Les avantages :** Les différents avantages de la méthode sol-gel sont les suivants :

- ✓ Il s'agit également d'un procédé à basse température, ce qui signifie qu'il consomme moins d'énergie et crée moins de pollution.
- ✓ Il s'agit d'une technique simple basée sur des réactions chimiques en phase liquide.
- ✓ La méthode peut produire une grande variété de matériaux tels que des matériaux céramiques, des micropoudres et des nanopoudres, des nanoparticules, des nanofils, des nanorods, des films minces, des matériaux hybrides inorganiques et organiques, etc
- ✓ Ce procédé peut être utilisé pour recouvrir des substrats de grande taille et de forme complexe grâce au dépôt en phase liquide.
- ✓ Ce procédé permet d'obtenir une pureté et une homogénéité élevées du matériau de départ et de contrôler plus facilement le niveau de dopage.
- ✓ Il permet de contrôler la stœchiométrie des systèmes multiphasiques, la forme, la taille des particules et les propriétés physicochimiques [3].

### II.2.8.2. Les inconvénients

- ✓ Les coûts élevés des précurseurs de synthèse.
- ✓ Les procédés sol-gel ne sont pas économiquement avantageux pour la production de grandes quantités de poudre.
- ✓ Les procédés sont souvent longs et complexes.
- ✓ La manipulation de grandes quantités de solvants pose problème.
- ✓ Certains composés chimiques présentent des risques pour la santé humaine [12].

## II .3.1. Spectroscopie infrarouge à transformation de Fourier (IRTF)

### II .3.1.1. Définition

La spectroscopie infrarouge (IR) a toujours été un outil puissant pour l'identification des matériaux qu'ils soient organiques ou inorganiques. Cependant, avec le développement de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), elle est devenue une méthode plus populaire pour l'analyse quantitative de mélanges complexes, ainsi que pour l'étude des phénomènes de surface et inter-faciaux [19]. Cette technique est rapide, sensible et permet d'analyser pratiquement n'importe quel échantillon, dans n'importe quel état. Par exemple, les liquides, les solutions, les pâtes, les poudres, les films, les fibres, les gaz et les surfaces peuvent tous être examinés en choisissant judicieusement la technique d'échantillonnage [13].

### II .3.1.2.Principe générale

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une technique d'analyse basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection de certaines vibrations de déterminer les fonctions chimiques présentes dans le matériau. Lorsque l'énergie apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le domaine IR entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$  correspond au domaine d'énergie de vibrations des molécules. Le rayonnement infrarouge est divisé en :

-Proche (NIR,  $\nu = 10\ 000 - 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ ).

-Moyen (MIR,  $\nu = 4\ 000 - 200\ \text{cm}^{-1}$ ).

-Lointain (FIR,  $\nu = 200 - 10\ \text{cm}^{-1}$ ).

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée, on peut déterminer les modes de vibrations actifs en infrarouge grâce à la théorie des groupes.

La position des bandes d'absorption va dépendre en particulier de la force de liaison et de la masse. Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant de l'identifier [14].

### II .3.1.3.Principe du fonctionnement du Spectromètre

- **La source** : L'énergie IR est émise par un corps noir incandescent. Ce faisceau passe à travers une ouverture qui contrôle la quantité d'énergie incidente sur l'échantillon.
- **L'interféromètre** : Comme son nom l'indique, l'interféromètre produit des signaux d'interférence, qui contiennent des informations spectrales IR générées après avoir traversé l'échantillon. Le faisceau entre dans l'interféromètre où le "codage spectral" a lieu. Le signal d'interférogramme résultant sort alors de l'interféromètre.
- **L'échantillon** : Le faisceau pénètre dans le compartiment de l'échantillon où il est transmis ou réfléchi par la surface de l'échantillon, en fonction du type d'analyse effectuée. C'est là que des fréquences d'énergie spécifiques, qui sont uniquement caractéristiques de l'échantillon, sont absorbées.
- **Le détecteur** : Le faisceau passe finalement au détecteur pour la mesure finale. Les détecteurs utilisés sont spécialement conçus pour mesurer le signal spécial de l'interférogramme.

- **L'ordinateur** : Le signal mesuré est numérisé et les signaux numérisés sont envoyés à l'ordinateur où le FT a lieu. Le spectre IR final de l'intensité en fonction de la fréquence est ensuite présenté à l'utilisateur pour interprétation [15].



**Figure II.7** : Spectrophotomètre infrarouge à transformation de Fourier de type FTR-8400S SHIMADZU.

#### II.3.1.4. Analyse des spectres IRTF

L'examen du spectre d'absorption en fonction de la fréquence incidente peut nous fournir des informations qualitatives et quantitatives sur les liaisons chimiques.

Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe sont des indicateurs des différents fonctions chimiques présents dans le matériau et dans le cas des oxydes, la spectroscopie infrarouge permet d'identifier les différentes liaisons métal oxygène, ainsi que les différents sites octaédriques et tétraédriques occupés par les cations dans certains cas.

De plus, l'intensité de l'absorption à une longueur d'onde spécifique est liée à la concentration du groupe chimique responsable de cette absorption [16].

### II .3.2.Spectroscopie UV-Visible

#### II .3.2.1.Définition

La spectroscopie ultraviolet-visible est l'une des techniques d'analyse et de caractérisation les plus répandues en science. Il existe une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration de l'absorbeur, ce qui rend la spectroscopie UV-Vis particulièrement intéressante pour effectuer des mesures quantitatives. Les photons ultraviolets et visibles sont suffisamment énergétiques pour faire passer les électrons à des états d'énergie plus élevés dans les molécules des matériaux.



La spectroscopie UV-Vis est un utile à l'exploration des propriétés électroniques des matériaux et des précurseurs de matériaux dans la recherche fondamentale et dans le développement de matériaux appliqués. Les matériaux qui peuvent être caractérisés par la spectroscopie UV-Vis comprennent les semi-conducteurs pour l'électronique, les lasers et les détecteurs ; les composants optiques transparents ou partiellement transparents ; les hôtes de laser à l'état solide ; les fibres optiques...etc.

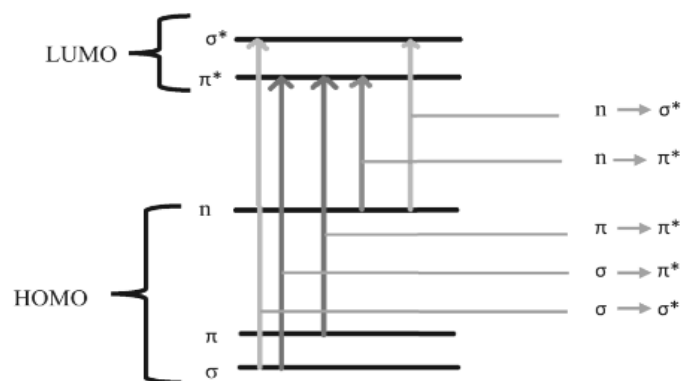
La gamme UV-Vis couvre également la plage de l'acuité visuelle humaine d'environ 200 à 800nm, ce qui rend la spectroscopie UV-Vis utile pour caractériser l'absorption, la transmission et la réflectivité d'une variété de matériaux technologiquement importants [17].

### II .3.2.2.Principe générale

Les molécules ayant des électrons  $\pi$  ou des électrons non liants absorbent la lumière UV ou visible pour exciter les électrons vers des orbitales d'énergie plus élevée. Lorsque le nombre de molécules augmente, l'ampleur de l'absorption augmente également. Cette spectroscopie fonctionne selon la loi de Beer-Lambert. La loi est donnée comme suit :

$$A = -\log T \text{ où } T = I/I_0$$

Ici, **A** : représente l'absorbance, **I<sub>0</sub>** et **I** représentent respectivement l'intensité de la lumière incidente et l'intensité de la lumière réfléchi. **T** représente la transmittance. Les transitions entre les différents niveaux d'énergie HOMO-LUMO sont illustrées dans la figure II.8 [18].



**Figure II.8:** Transitions entre les différents niveaux d'énergie HOMO-LUMO.

### II .3.2.3.Principe de fonctionnement de spectrophotomètre

- **Source lumineuse :** La source de lumière est la partie la plus importante de cette technique. Dans la plupart des cas, on utilise un filament de tungstène et une lampe à hydrogène-deutérium, car ces sources lumineuses couvrent l'ensemble de la région UV.

- **Monochromateur** : Cette partie de l'instrument est généralement composée de fentes et de prismes. Un spectrophotomètre à double faisceau est généralement utilisé dans cet instrument.
- **Cellule d'échantillonnage et de référence** : Cette cellule est généralement constituée de quartz ou de silice. Le verre ne peut pas être utilisé comme cellule car il absorbe la lumière dans la région UV. Le faisceau traverse les deux cellules.
- **Détecteur** : Le détecteur est la partie la plus importante de cette technique. Les cellules photoélectriques sont utilisées comme détecteur dans cet équipement.
- **Amplificateur** : L'objectif de l'amplificateur est d'amplifier le signal pour obtenir des données claires et compréhensibles.
- **Dispositifs d'enregistrement** : Ils sont utilisés pour générer et fournir les spectres des composés [3].

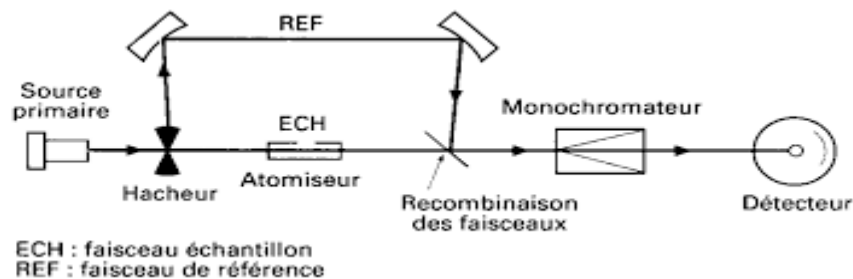


Figure II.9 : Arrangement optique dans un spectrophotomètre à double faisceau.

### II .3.2.4.Absorption optique UV-visible

#### II .3.2.4.1.Principe

Lors de l'absorption optique, l'énergie du photon absorbé est donnée à un électron, qui est ainsi transféré de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC). L'énergie entre la partie inférieure de la BC et la partie supérieure de la BV est l'énergie de bande interdite, appelée souvent énergie du gap,  $E_g$ . L'absorption ne peut avoir lieu que si l'énergie du photon  $h\nu$  soit supérieure à  $E_g$  (Figure II.10) [19].

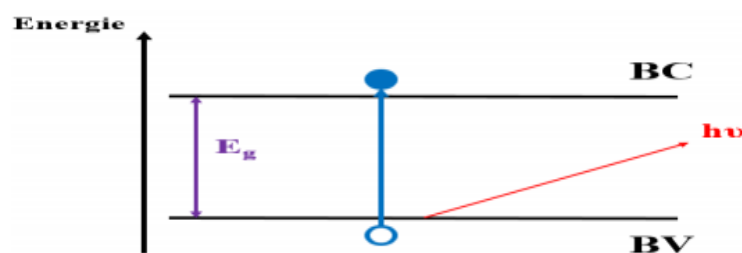
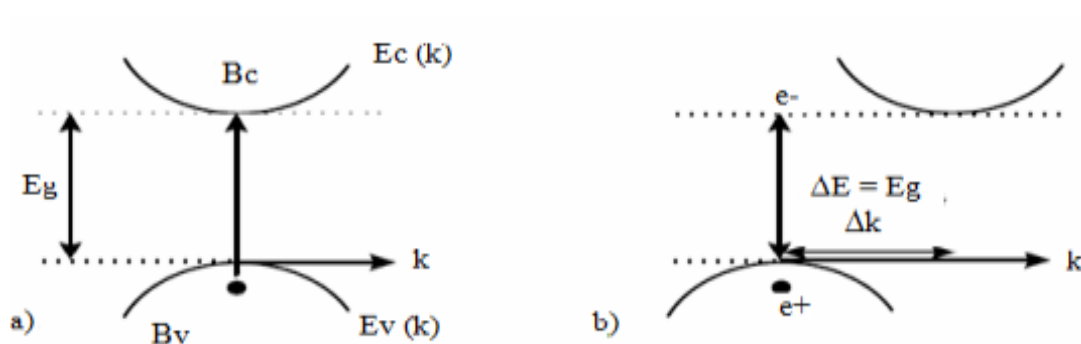


Figure II.10 : Absorption optique bande à bande entre la bande de valence occupée et la bande de conduction inoccupée.

En pratique, le principe de la technique consiste à exciter l'échantillon avec une source de lumière blanche et à recueillir l'intensité transmise par l'échantillon en fonction de la longueur d'onde. Les photons, dont l'énergie correspond à une transition optiquement permise par l'échantillon, sont absorbés. Celui-ci donne lieu à un minimum de transmission. Le maximum d'absorbance est obtenu pour une longueur d'onde qui correspond à l'énergie de transition bande à bande c'est-à-dire de la haute orbitale moléculaire occupée vers la basse orbitale moléculaire vacante "HOMO–LUMO" [19].

#### II .3.2.4.2. Gap direct et indirect

On parle de gap direct, lorsque le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont face à face (même valeur de  $k$ ) comme illustré dans la Figure II.7.a. La nature du gap joue un rôle essentiel dans l'interaction rayonnement matière, et donc dans le fonctionnement des composants utilisés en optoélectronique. Dans un semi-conducteur à gap direct, on peut dire qu'un électron du haut de la bande de valence peut passer dans la bande de conduction sans changer de quantité de mouvement lorsqu'il acquiert une énergie  $E_g$ . Alors que pour le gap indirect, le maximum de la bande de valence n'est pas en face du minimum de la bande de conduction (différents vecteurs d'onde  $k$ ) comme indiqué dans la Figure II.11.b. A basse température, où il y a peu de phonons dans le cristal, la transition n'est possible que si l'énergie du photon est suffisante pour exciter un électron de la bande de valence vers la bande de conduction [20].



**Figure II.11:** Structure de bande d'un semi-conducteur à gap: a) direct, b) indirect.

### II .3.2.4.3.Détermination des énergies de gap

La bande interdite optique a été calculée à l'aide de la relation de Tauc [28]. Elle est donnée par l'équation suivante :

$$(\alpha h\nu) = B [h\nu - E_g]^n$$

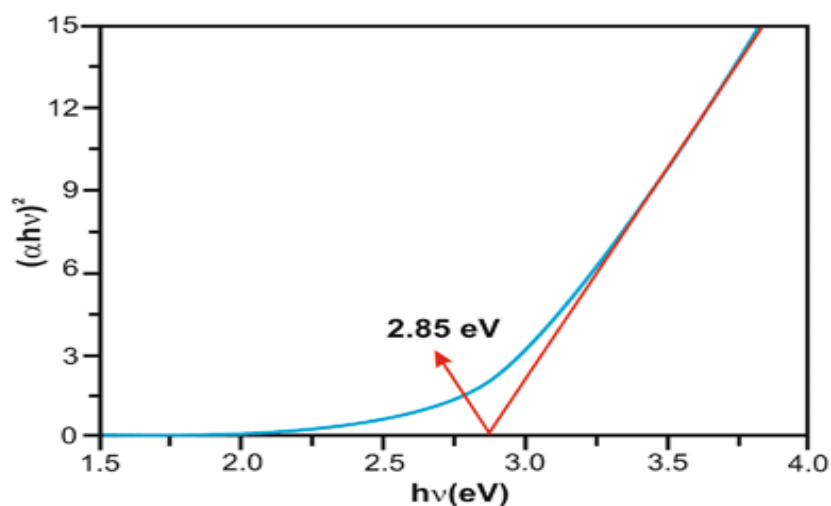
D'où  $\alpha$  est le coefficient d'absorption, " $h\nu$ " est l'énergie ( $h$  est une constante de Planks ayant la valeur  $6,625 \cdot 10^{-34}$  J/s).  $\nu$  est la fréquence du photon incident en Hz) du photon incident,  $E_g$  est la valeur de l'écart énergétique optique entre la bande de valence et la bande de conduction et  $n$  est la puissance qui décrit le processus de transition électronique pour une transition indirecte ( $n = 2$ ), et pour une transition directe ( $n = 1/2$ ). Le facteur  $B$  dépend de la probabilité de transition et est supposé être une constante dans la gamme des fréquences optiques (une constante indépendante de l'énergie) [21].

**-Le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) :** Le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) est obtenu à partir des données d'absorbance ( $A$ ) en fonction de la longueur d'onde en utilisant l'équation ci-dessous:

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

D'où : «  $d$  » est l'épaisseur de la pastille en cm [29].

pour déterminer une valeur de la bande interdite électronique  $(\alpha h\nu)^n$  ( $n = 1/2, 2$ ) est tracé en fonction de  $(h\nu)$ . Une courbe est obtenue à partir de laquelle la valeur de l'énergie de l'entrefer peut être extraite en extrapolant la partie linéaire de la courbe (Figure II.12) [22].



**Figure II.12:** Courbe  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$  pour la détermination du gap optique de CuO.

### Références bibliographiques

- [1] JOUILI, Mohamed. Caractérisations mécaniques et microstructurales des films de zircone obtenus par MOCVD et Sol-Gel. 2011. Thèse de doctorat. Université Paris Sud-Paris XI.
- [2] LABIDI, Sana. Elaboration des nanoparticules d'oxyde de zirconium par voie sol-gel: mise en forme et application pour la synthèse de biodiesel. 2015. Thèse de doctorat. Université Sorbonne Paris Cité.
- [3] PURI, Nitin K. Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications. IK International Pvt Ltd, 2021.
- [4] GADDARI, Abdelhadi. Nouvelle méthode d'élaboration par voie sol-gel des couches minces de dioxyde d'étain: Applications à la détection à température ambiante d'ozone et d'ammoniac. 2013. Thèse de doctorat. Université de Franche-Comté.
- [5] GOSSARD, Alban. Synthèse d'oxydes par voie sol-gel colloïdale: application aux précurseurs de combustibles nucléaires. 2014. Thèse de doctorat. Montpellier, Ecole nationale supérieure de chimie.
- [6] BRINKER, C. Jeffrey et SCHERER, George W. Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. Academic press, 2013.
- [7] SOULIÉ, Jérémy. Synthèse par voie sol-gel et réactivité in vitro de verres bioactifs dopés, mésostructurés et macrostructurés. Caractérisation par micro-faisceaux d'ions. 2010. Thèse de doctorat. Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II.
- [8] FENECH, Justine. Nouvelles compositions de revêtements de zircone substituée (Y, La, Sm, Er) élaborés par la voie sol-gel: application aux barrières thermiques multicouches. 2010. Thèse de doctorat. Toulouse 3.
- [9] BOKOV, Dmitry, TURKI JALIL, Abduladheem, CHUPRADIT, Supat, et al. Nanomaterial by sol-gel method: synthesis and application. Advances in Materials Science and Engineering, 2021, vol. 2021, p. 1-21.
- [10] ABBAD, Sara. Etude de l'effet du dopage et des paramètres de synthèse de poudres nanocristallines de  $\text{TiO}_2$  préparées par sol-gel sur les propriétés physiques et photo-catalytiques. 2022. Thèse de doctorat. Université d'Angers; Université larbi ben m'hidi d'oum| algerie.

- [11] TRABELSI, Ouissem. Etude des matériaux hybrides organiques-inorganiques élaborés par le procédé sol-gel. 2011. Thèse de doctorat. Université Reims CHAMPAGNE -ARRDENNE.
- [12] MAHAMAT, Baraka Mahamout. Mise en évidence d'effets magnétiques par voie Sol-gel sur des méta-lignes. 2016. Thèse de doctorat. Université de Lyon.
- [13] FAN, Mizi, DAI, Dasong, et HUANG, Biao. Fourier transform infrared spectroscopy for natural fibres. *Fourier transform-materials analysis*, 2012, vol. 3, p. 45-68.
- [14] AKOUCHE, Mariame. Synthèse prébiotique de Ribonucléotides sur des surfaces minérales. 2016. Thèse de doctorat. Université Pierre et Marie Curie-Paris VI.
- [15] DUTTA, Aastha. Fourier transform infrared spectroscopy. *Spectroscopic methods for nanomaterials characterization*, 2017, p. 73-93.
- [16] MEHADJEBI, Sara et CHAIEB, Abderrahmane. La synthèse des nano poudres de Cu O avec la méthode précipitation Sol-Gel en utilisant le précurseur CuSO<sub>4</sub> et l'étude de leurs propriétés structurales et optiques. 2015. Mémoire de magister. Université mentouri-costantine.
- [17] TISSUE, Brian M. Ultraviolet and Visible Absorption Spectroscopy. *Characterization of Materials*, 2002, p. 1-13.
- [18] PRAVEEN, Kumar M., MURICKAN, Rony Thomas, JOY, Jobin, et al. (ed.). *Electrospun Nanofibers from Bioresources for High-Performance Applications*. CRC Press, 2022.
- [19] YANGUI, Aymen. Etude des propriétés optiques et structurales des matériaux hybrides organiques-inorganiques à base de Plomb: émission de lumière blanche. 2016. Thèse de doctorat. Université Paris-Saclay (ComUE).
- [20] CHOVET, A. et MASSON, P. *Physique des semi-conducteurs*. Ecole Polytechnique–université de Marseille, 2004.
- [21] MIR, Feroz A., U REHMAN, Shakeel, ASOKAN, K., et al. Optical, DC and AC electrical investigations of 4-hydroxy coumarin molecule as an organic Schottky diode. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2014, vol. 25, p. 1258-1263.

- [22] KLEIN, Julian, KAMPERMANN, Laura, MOCKENHAUPT, Benjamin, et al. Limitations of the Tauc plot method. *Advanced Functional Materials*, 2023, vol. 33, no 47, p.1-19.

## **Chapitre III**

### **Synthèse et Caractérisation de $\text{CeNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$**



### III.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à la synthèse par voie sol-gel des poudres de composition  $CeNi_{1-x}Co_xO_3$  d'où ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ). La synthèse par voie sol-gel a été utilisée car elle donne des poudres de taille très fine, de bonne homogénéité et, de bonne surface spécifique. L'objectif de cette investigation est l'étude de l'effet du dopage par Co au site B sur les propriétés structurales et optiques de  $CeNiO_3$ . Les échantillons obtenus ont été caractérisés par l'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la spectroscopie UV-Visible.

### III.2.Choix de matière première

Pour la préparation de nos échantillons de formule  $CeNi_{1-x}Co_xO_3$  on a choisi un groupe des sels nitrates pur  $Ce(NO_3)_3$ ,  $Ni(NO_3)_2$ ,  $Co(NO_3)_2$  et l'acide citrique. La figure suivante montre les différents produits chimiques utilisés pour la synthèse de  $CeNi_{1-x}Co_xO_3$ .



Cerium (III) nitrate hexa hydrate



Nickel (II) nitrate hexa hydrate



Cobalt (II) nitrate hexa hydrate



Acide citrique

**Figure III.1** : Les produits (réactifs) utilisés dans la synthèse de  $CeNi_{1-x}Co_xO_3$  avec ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ).

Tableau III.1 : Caractéristiques des réactifs de départ.

Produits commercialisés	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Fournisseur
Cerium (III) nitrate hexa hydrate	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	434.23	99.9	Biochem Chemopharma
Nickel (II) nitrate hexa hydrate	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	290.8	98	Biochem Chemopharma
Cobalt (II) nitrate hexa hydrate	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	291.02	99	Biochem Chemopharma
Acide citrique	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	210.14	99.5	Biochem Chemopharma

### III.3.Facteur de tolérance

Avant de présenter tout résultat de caractérisation, il est utile de rappeler un paramètre essentiel : le facteur de tolérance. Ce facteur, noté  $t$ , permet de prédire la possibilité d'obtenir une structure pérovskite. Les valeurs pour les différents composants étudiés sont résumées dans le tableau III.2.

Tableau III.2: Facteurs de tolérance pour les différents composants étudiés.

Composition	Facteur de tolérance $t$
$CeNiO_3$	0.860
$CeNi_{0.9}Co_{0.1}O_3$	0.858
$CeNi_{0.8}Co_{0.2}O_3$	0.856
$CeNi_{0.7}Co_{0.3}O_3$	0.853

Les valeurs du facteur de tolérance, dérivées des rayons ioniques de Shannon [1], suggèrent que les diverses pérovskites envisagées sont réalisables.

Ces valeurs confirment que les structures de ces composés sont probablement légèrement distordues par rapport à une structure pérovskite idéale, conduisant à des systèmes cristallins orthorhombiques.

### III.4. Elaboration par voie sol-gel de solutions solide de $CeNi_{1-x}Co_xO_3$ avec ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ )

Les précurseurs des sels métalliques sont dissous dans un volume de solvant (éthanol 1:5), puis une quantité d'acide citrique est ajoutée goutte à goutte au mélange des solutions de nitrates. Le tout est laissé sous agitation pendant 2 heures pour assurer la dissolution des sels et la formation du complexe citrate-métal. Le mélange est chauffé entre 80 et 85°C jusqu'à évaporation du solvant, ce qui produit un gel. Ce gel est placé à l'étuve pendant 24 heures à 85°C. La poudre obtenue est broyée pendant 15 minutes et calcinée sous air dans un four à 550°C pendant 6 heures.

Pour synthétiser les oxydes mixtes de différentes compositions, des quantités stœchiométriques des réactifs ont été pesées. Les volumes d'éthanol utilisés pour dissoudre les sels précurseurs de nitrates et l'acide citrique sont résumés dans le tableau III.3.

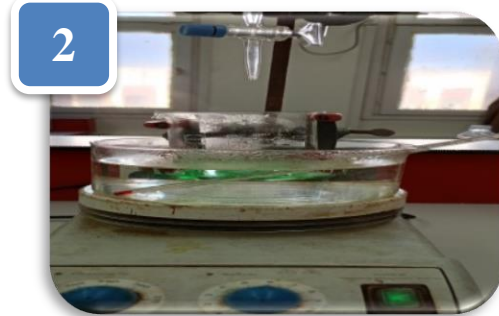
**Tableau III.3:** Quantités des produits de départ et volumes d'éthanol pour dissoudre les sels précurseurs de nitrates et l'acide citrique.

			Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>
<b>X=0</b>	CeNiO <sub>3</sub>	<i>La masse(g)</i>	3.5187	2.3582		3.41
		<i>Véthanol (ml)</i>	17.5	11.5		17
<b>X=0.1</b>	CeNi <sub>0.9</sub> Co <sub>0.1</sub> O <sub>3</sub>	<i>La masse(g)</i>	3.5168	2.1197	0.2357	3.41
		<i>Véthanol (ml)</i>	17.5	10.6	1.1	17
<b>X=0.2</b>	CeNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> O <sub>3</sub>	<i>La masse(g)</i>	3.5150	1.8831	0.4711	3.40
		<i>Véthanol (ml)</i>	17.5	9.5	2.3	17
<b>X=0.3</b>	CeNi <sub>0.7</sub> Co <sub>0.3</sub> O <sub>3</sub>	<i>La masse(g)</i>	3.5131	1.6489	0.7072	3.40
		<i>Véthanol (ml)</i>	17.5	8.2	3.5	17



1

précurseurs en solution



2

Agitation sous chauffage à  $80^{\circ}C$



3

Formation du gel



4

Séchage pendant une nuit à  $85^{\circ}C$



5

Obtention du soufflet après le séchage



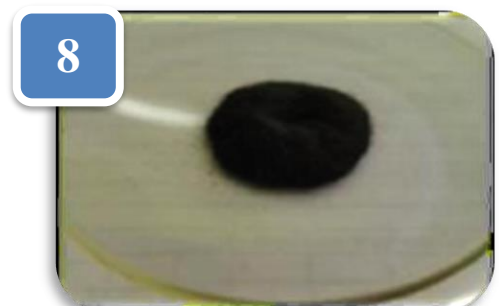
6

Broyage



7

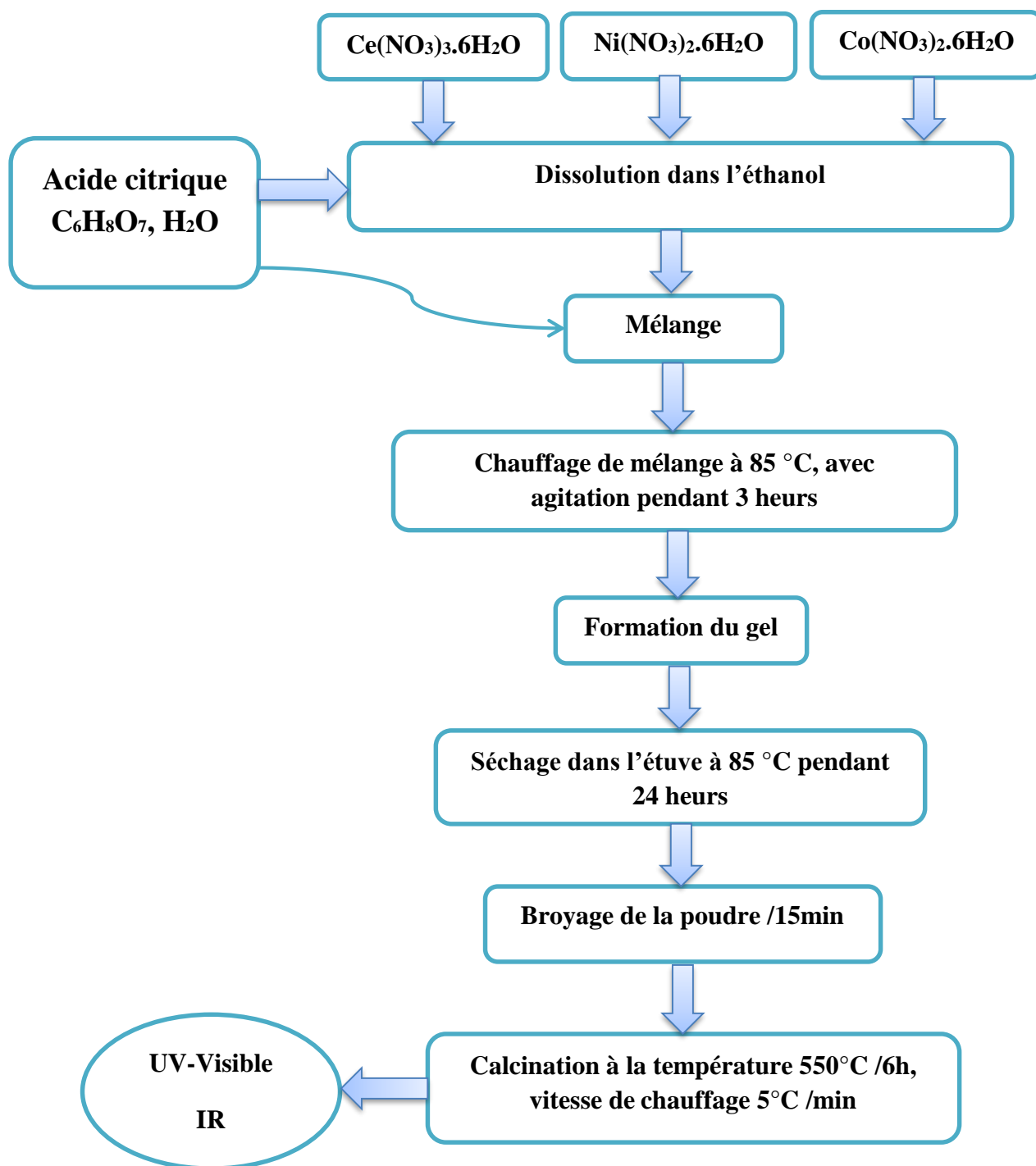
Calcination à  $550^{\circ}C$  (6h)



8

Produit final

Figure III.2 : Les étapes de la synthèse de  $CeNiO_3$  par la méthode citrate.



**Figure III.3:** Organigramme résumant la méthode d'élaboration de poudre des oxydes de composition  $CeNi_{1-x}Co_xO_3$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) par la méthode sol gel.

### III .5.Caractérisation par spectroscopie infrarouge (IRTF)

#### III.5.1. Préparation des échantillons

Les spectres Infrarouge en transmission ont été réalisés sur un spectrophotomètre à transformée de fourrier FT.IR-8400s SHIMADZU. Les longueurs d'onde étudiées sont comprises entre  $400-4000\text{ cm}^{-1}$  pour l'infrarouge moyen. La technique de granulé de KBr a été utilisée (1mg d'échantillon pour 200 mg de matrice de KBr) qui sont broyés dans un mortier en agate et ensuite comprimé par une presse hydraulique.



**Figure III.4:** Mortier en agate et presse hydraulique pour préparation des échantillons.



**Figure III.5 :** Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier FTIR- Shimadzu FTIR-8400.

#### III.5.2.Analyse des spectres infrarouge

Les spectres FTIR de  $CeNi_{1-x}Co_xO_3$  montrent des pics à  $3657\text{ cm}^{-1}$  pour vibration d'élongation de liaison OH et des pics à  $1592$  à  $1397\text{ cm}^{-1}$  pour les vibrations de déformation H-O-H de l'eau coordonnées. Dans la région de  $1100\text{ cm}^{-1}$ , les vibrations d'élongation correspondent à la bande Ni-O qui y est présente. La bande de la région  $990\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongation de Co-O. Une bande à  $702\text{ cm}^{-1}$  est mise en évidence en présence des bandes d'élongation Ce-O qui révèlent la formation des liaisons Ce-O [2-4]. Les statistiques FTIR des quatre échantillons correspondent à leur structure.

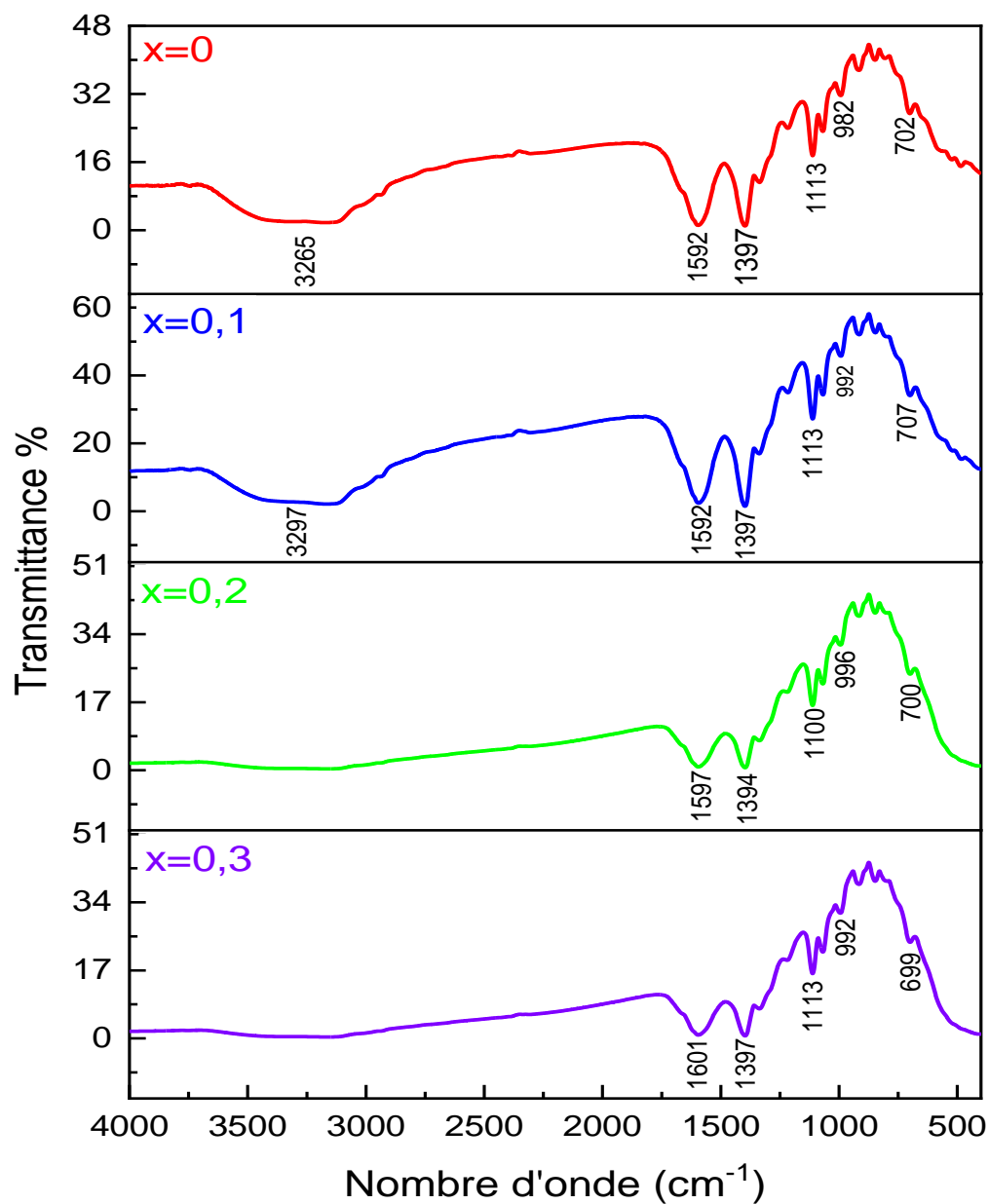


Figure III.6 : Spectres IRTF de l'oxyde  $CeNi_{1-x}Co_xO_3$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ).



## I.6. Caractérisation par spectromètre ultraviolet –visible

Nous avons effectué l'analyse UV-Vis de nos échantillons de composition  $CeNi_{1-x}Co_xO_3$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) sous forme de pastille, au niveau du Complexe des laboratoires de recherche scientifique (20 laboratoires de recherche) à l'université de Biskra.

### III.6.1. Analyse des spectres UV-Visible

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

Les quatre pérovskites présentent une forte bande d'absorption dans la région UV, typiquement autour de 270-320 nm. Cette bande est attribuée à des transitions de transfert de charge entre les orbitales  $O^{2-} 2p$  et les orbitales 3d des métaux de transition (Co, Ni) [5].

Une large bande d'absorption est observée à 380 nm dans le spectre, représentant les bandes d'absorption du Ni-O et du Ce-O [4].

Une bande d'absorption est observée dans la région visible pour  $CeNiO_3$ , généralement entre 479-501 nm, associée aux transitions d-d des ions  $Ni^{2+}$  dans un environnement octaédrique. Occasionnellement, un pic supplémentaire peut être observé autour de 554 nm peut-être lié à des transitions d-d de  $Ce^{3+}$  [5].

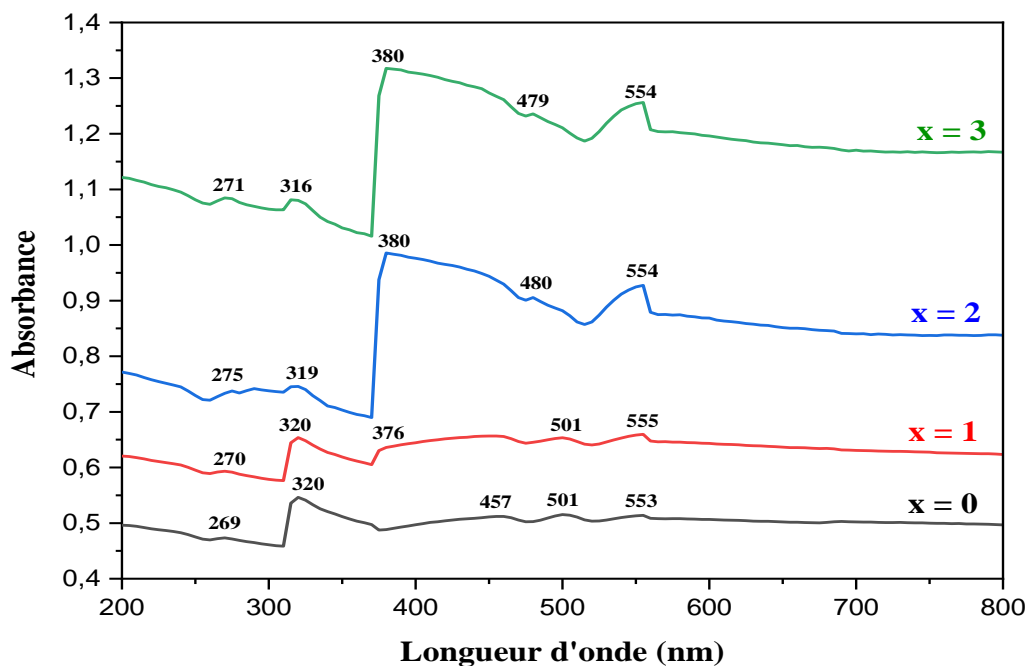


Figure III.7 : Spectres d'absorptions UV-Visible de l'oxyde  $CeNi_{1-x}Co_xO_3$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ).



### III.6.2. Détermination de l'énergie de gap ( $E_g$ )

L'estimation du gap optique des composés élaborés  $CeNi_{1-x}Co_xO_3$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) a été calculé en appliquant la relation de Tauc [6] pour un gap direct [2]:

$$(\alpha h\nu)^2 = B [h\nu - E_g]$$

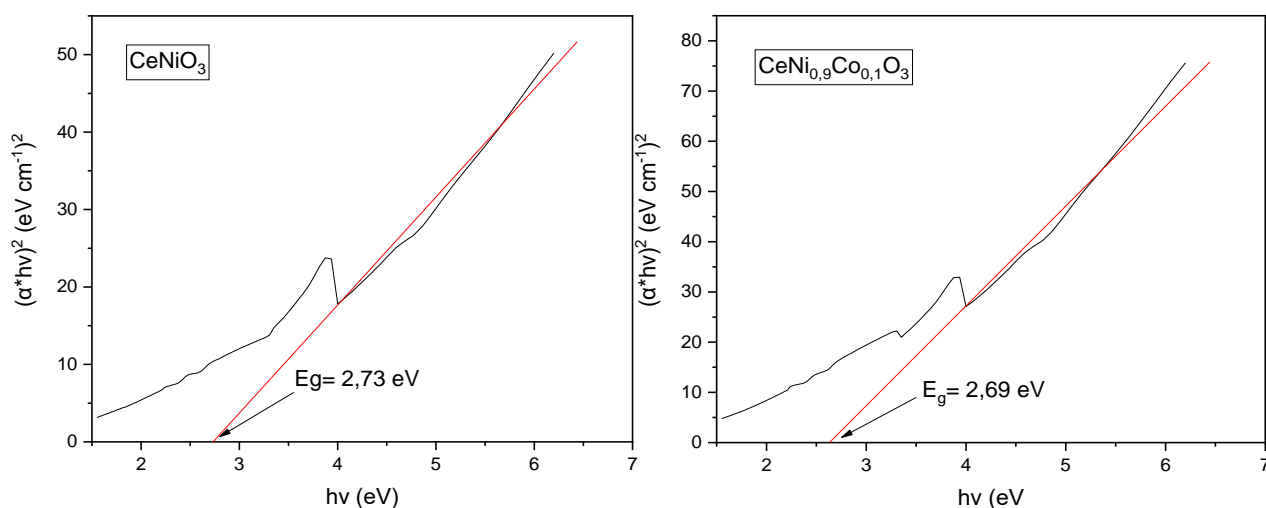
Où  $h$ ,  $\nu$ ,  $E_g$ ,  $\alpha$  et  $B$  sont respectivement la constante de Plank, la fréquence des photons, l'énergie de la bande interdite, le coefficient d'absorption optique et la constante de proportionnalité, respectivement.

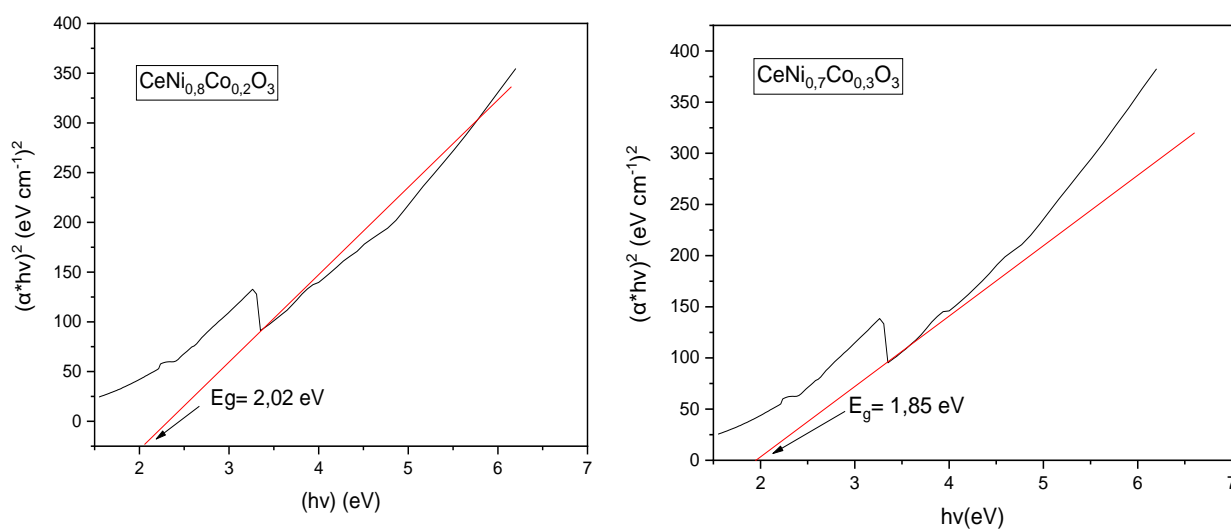
L'énergie de la bande interdite optique d'absorption  $E_g$  est obtenue en extrapolant la valeur  $h\nu$  de l'axe y à  $\alpha = 0$ . Comme le montre la figure III.8

Les valeurs calculées de la bande interdite  $E_g$  des échantillons  $CeNi_{1-x}Co_xO_3$  sont **2.73 eV**, **2.69 eV**, **2.02 eV** et **1.85 eV** pour  $x = 0$ ,  $x = 0.1$ ,  $x = 0.2$  et  $x = 0.3$  respectivement (voir figure III.8). La bande interdite a tendance à diminuer en augmentant le taux de substitution, comme le montre la figure III.9. La diminution de la bande interdite est attribuée à l'effet de dopage de Co au site B.

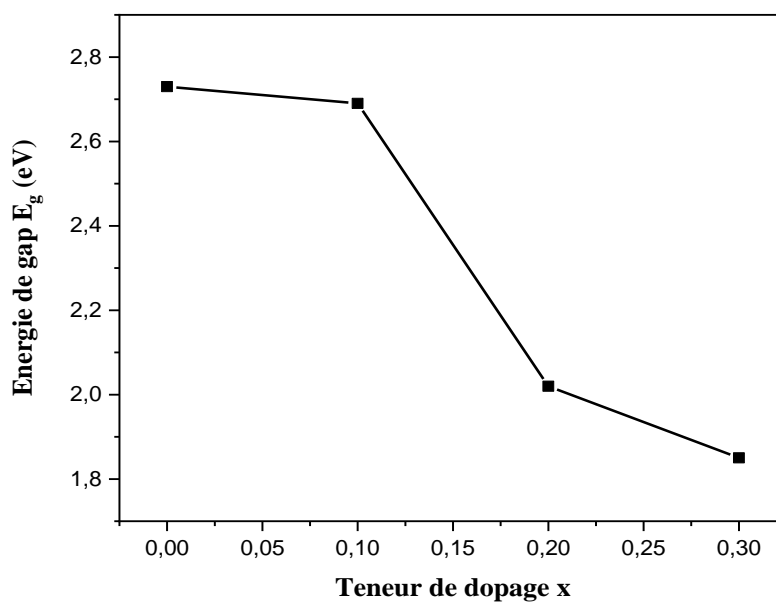
La valeur de bande interdite directe de  $CeNiO_3$  non dopé est d'environ 2.7 eV, ce qui est cohérent avec plusieurs travaux antérieurs dans la littérature [7, 8].

Ces résultats indiquent que l'oxyde  $CeNi_{1-x}Co_xO_3$  pourrait être utilisé dans des applications optiques, par exemple, les cellules solaires, la photo-catalyse.....etc.





**Figure III.7 :** Courbes  $(\alpha hv)^2 = f(hv)$  pour les compositions  $CeNi_{1-x}Co_xO_3$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ).



**Figure III.8 :** La variation de l'énergie de gap  $E_g$  en fonction de la teneur du dopage  $x$  dans  $CeNi_{1-x}Co_xO_3$ .

**Références bibliographiques**

- [1] Shannon, R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography*, 32(5), 751-767.
- [2] GUNASEKARAN, Ahalya, JAMES, Sneha, MARIDEVARU, Madappa C., et al. Configuration of Ce-doped  $LaNiO_3$  as an alternative to platinum-free counters electrodes for dye-sensitized solar cells. *International Journal of Energy Research*, 2022, vol. 46, no 15, p. 23643-23657.
- [3] ALENAD, Asma M., AHMAD, Naseeb, AMAN, Salma, et al. Engineering of the crystalline state towards a defective state of  $CeCoO_3$  perovskite for the OER process in alkaline medium. *Journal of Taibah University for Science*, 2023, vol. 17, no 1, p. 2231132.
- [4] AROCKIAM, S. Ignatius, REGIS, A. Peter Pascal, et BERCHMANS, L. John. Synthesis and characterisation of Nano crystalline Cerium nickelate ( $CeNiO_3$ ) powders using low temperature molten salt technique. *Int. J. ChemTech. Res*, 2012, vol. 4, no 2, p. 798-804.
- [5] KASHYAP, Shreyas J., SANKANNAVAR, Ravi, et MADHU, G. M. Synthesis and characterization of  $La(Ce, Ba)NiO_3$  perovskite-type oxides. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2022, vol. 35, no 7, p. 2107-2118.
- [6] KLEIN, Julian, KAMPERMANN, Laura, MOCKENHAUPT, Benjamin, et al. Limitations of the Tauc plot method. *Advanced Functional Materials*, 2023, vol. 33, no 47, p. 2304523
- [7] HU, Quanli, YUE, Bin, SHAO, Hongyang, et al. Facile syntheses of cerium-based  $CeMO_3$  (M= Co, Ni, Cu) perovskite nanomaterials for high-performance supercapacitor electrodes. *Journal of materials science*, 2020, vol. 55, p. 8421-8434.
- [8] DU, Zichen, PETRU, Cullen, YANG, Xiaokun, et al. Development of stable  $La_{0.9}Ce_{0.1}NiO_3$  perovskite catalyst for enhanced photothermochemical dry reforming of methane. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2023, vol. 67, p. 102317.

# *Conclusion Générale*

### Conclusion Générale

L'objectif de ce travail a porté sur l'élaboration par procédé sol-gel dite citrate et la caractérisation par spectroscopie infrarouge (IRTF) et spectrophotomètre UV-visible des oxydes mixtes de type pérovskite  $\text{CeNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  avec  $x = 0, 0.1, 0.2$  et  $0.3$  ainsi que l'étude de l'influence de la substitution dans le sous réseau B par le cobalt sur les propriétés structurales et optiques de la composition  $\text{CeNiO}_3$ . Les résultats obtenus ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- L'étude par spectroscopie infrarouge (IR) relatif aux oxydes  $\text{CeNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  avec  $x = 0, 0.1, 0.2$  et  $0.3$  montrent des pics à ( $1100, 990, 702 \text{ cm}^{-1}$ ) correspondent à les vibrations d'élongation des bandes Ni-O Co-O, Ce-O respectivement. Les statistiques FTIR des quatre échantillons correspondent à leur structure confirmant la formation des structures pérovskites.
- L'étude par spectroscopie UV-Visible relative aux compositions  $\text{CeNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  avec  $x = 0, 0.1, 0.2$  et  $0.3$  a montré une forte absorption UV ( $270-320 \text{ nm}$ ) due aux transitions de charge entre les orbitales  $\text{O}^{2-} 2p$  et  $3d$  des métaux de transition.  $\text{CeNiO}_3$  présente également une absorption dans le visible ( $479-501 \text{ nm}$ ) due aux transitions d-d des ions  $\text{Ni}^{2+}$  et un pic supplémentaire à  $554 \text{ nm}$  possiblement lié aux transitions d-d de  $\text{Ce}^{3+}$ .
- L'énergie de bande interdite (gap) des composés  $\text{CeNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ , où  $x$  varie de  $0$  à  $0.3$ , a été étudiée pour comprendre l'effet de la substitution du cobalt sur leurs propriétés optiques. Les résultats montrent une diminution progressive de l'énergie de gap avec l'augmentation de taux de cobalt, passant de  $2.73 \text{ eV}$  pour  $x = 0$  à  $2.69 \text{ eV}$  pour  $x = 0.1$ , puis à  $2.02 \text{ eV}$  pour  $x = 0.2$ , et enfin à  $1.85 \text{ eV}$  pour  $x = 0.3$ . Cette diminution progressive de l'énergie de gap suggère une transition vers des propriétés optiques différentes à mesure que le taux de cobalt dans le matériau augmente.

Ces résultats indiquent que l'oxyde  $\text{CeNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  avec  $x = 0, 0.1, 0.2$  et  $0.3$  synthétisé par voie sol-gel est un semi-conducteur et le dopage au site B par le Co améliore les propriétés électriques de  $\text{CeNiO}_3$ .

**Résumé :** Dans ce travail, une série d'échantillons de  $CeNi_{1-x}Co_xO_3$  avec des valeurs de  $x$  de 0, 0.1, 0.2 et 0.3 a été préparée en utilisant le procédé sol-gel. L'effet de la substitution de cobalt dans le site B sur les propriétés structurales et optiques du composé parent  $CeNiO_3$  a été examiné respectivement par spectroscopie infrarouge à transformation de fourrier (IRTF) et spectroscopie UV-Visible. L'analyse par spectroscopie infrarouge a montré que les spectres des quatre échantillons correspondent à leur structure pérovskite. La spectroscopie UV-Visible a révélé une diminution de l'énergie de bande interdite ( $E_g$ ) des échantillons avec l'augmentation du dopage en cobalt. Ces résultats indiquent que l'oxyde  $CeNi_{1-x}Co_xO_3$  avec  $x = 0, 0.1, 0.2$  et  $0.3$  est un semi-conducteur et le dopage au site B par le Co améliore les propriétés électriques de  $CeNiO_3$ .

**Mots clés :** pérovskite, sol gel,  $CeNiO_3$ .

**Abstract:** In this work, a series of  $CeNi_{1-x}Co_xO_3$  samples with  $x$ -values of 0, 0.1, 0.2 and 0.3 were prepared using sol-gel process. The effect of cobalt substitution in the B site on the structural and optical properties of the parent compound  $CeNiO_3$  was examined by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and UV-Visible spectroscopy respectively. The infrared spectroscopy analysis showed that the spectra of the four samples correspond to their perovskite structure. UV-Visible spectroscopy revealed a decrease in the bandgap energy ( $E_g$ ) of the samples with increasing cobalt doping. These results indicate that the oxide  $CeNi_{1-x}Co_xO_3$  with  $x = 0, 0.1, 0.2$  and  $0.3$  is a semiconductor and doping the B site with Co improves the electrical properties of  $CeNiO_3$ .

**Keywords :** perovskite, sol gel,  $CeNiO_3$ .

**المخلص:** في هذا العمل، تم تحضير سلسلة من عينات  $CeNi_{1-x}Co_xO_3$  بقيم ( $x = 0, 0.2, 0.3, 0.4$ ) باستخدام عملية صول جال (سترات). تم فحص تأثير استبدال الكوبالت في الشبكة الفرعية B على الخواص التركيبية والبصرية للمركب الأصلي  $CeNiO_3$  بواسطة التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR) والتحليل الطيفي بالأشعة فوق البنفسجية المرئية على التوالي. أظهر تحليل التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء أن أطيف العينات الأربع تتوافق مع بنيتها من نوع البيروفسكايت. وكشف التحليل الطيفي بالأشعة فوق البنفسجية والمرئية عن انخفاض في طاقة فجوة الحزمة ( $E_g$ ) للعينات مع زيادة مستوى التشبيط بالكوبالت. تشير هذه النتائج إلى أن أكسيد  $CeNi_{1-x}Co_xO_3$  بقيم  $x$  تساوي 0، 0.1، 0.2 و 0.3 هو شبه موصل، وأن تطعيم الموقع B بالكوبالت يحسن الخصائص الكهربائية لـ  $CeNiO_3$ .

**كلمات مفتاحية:** بروفسكايت ، محلول-هلام،  $CeNiO_3$ .



