



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

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine de Sciences de la matière

Filière de chimie

Chimie des matériaux

Réf. :

Présenté et soutenu par :

BRIKEL Dalal

Le : 02/06/2025

Elaboration et caractérisation d'un matériau de type pérovskite par la méthode sol gel

Jury :

Dr.	Fatima Zohra Sriti	MCA	Université de Med Khider Biskra	Présidente
Dr.	Ferhati Samiha	MAA	Université de Med Khider Biskra	Examinatrice
Dr.	Madoui Nadia	MCA	Université de Med Khider Biskra	Rapportrice

Année universitaire : 2024/2025

REMERCIEMENTS

Tous d'abord, nous remercions ALLAH tout puissant de nous avoir donnée la force et le courage pour réaliser ce travail.

Ce travail de mémoire s'est déroulé à l'Université de Biskra, aux laboratoires de chimie, du département des Science de la Matière.

*Nous voudrions exprimer nos sincères reconnaissances et nos profonds remerciements à notre encadreur **Dr. Madoui Nadia** d'avoir d'abord proposé ce thème, pour son encouragement, son attention, sa patience et surtout ses orientations très avisées qui nous ont aidé à poursuivre cette étude.*

*On tient à remercier également les membres du jury **Dr. Fatima Zohra SRITI** et **Dr. Farhati Samiha** pour avoir accepté d'évaluer et de juger ce modeste travail et de l'enrichir par leurs propositions.*

Nous souhaitons aussi remercier tous les enseignants de Chimie de département SM à l'Université Mohamed Khider pour leurs aide et disponibilité.

Enfin, Merci à tous ceux qui nous ont aidés de près et de loin pour réaliser ce modeste travail.

DÉDICACE

Je dédie ce mémoire

À mes chers parents, qui m'ont toujours poussé et motivé dans mes études et pour leur amour inestimable, leurs sacrifices, leur confiance, leur soutien et toutes les valeurs qu'ils ont su m'inculquer.

A moi –même pour patience, la persévérance et les efforts fournis, merci de ne pas avoir abandonné malgré toutes les difficultés.

Aux personnes dont le grand plaisir leurs revient en premier lieu pour leurs conseils, aides, et encouragements, À mes chères frère et sœurs. Et à toute mes proches amies.

A toute la promo 2ème Master chimie des matériaux 2025.

Brikel Dalal

Table des matières

Liste des figures

Liste des Tableaux

Liste des organigrammes

Introduction générale

Références bibliographiques..... 1

Chapitre I : Étude bibliographique

I.1.Introduction.....	6
I.2.Généralités sur les oxydes mixtes.....	6
I.3.Cristallochimie des oxydes mixtes a structure pérovskite.....	7
I.3.1. Généralités.....	7
I.3.2.Structure pérovskite idéale.....	8
I.4.Condition de la stabilité d'un structure pérovskite.....	9
I.4.1.Ionicité des liaisons anions-cations.....	9
I.4.2.Facteur de tolérance de Goldschmidt (t).....	9
I.4.3.Electro-neutralité de la structure.....	10
I.5.Types de la structure cristalline de pérovskite	11
I.5.1.Pérovskite tétragonale.....	11
I.5.2.Pérovskite rhomboédrique.....	11
I.5.3.Pérovskite Orthorhombique.....	12
I.5.4.Pérovskite monoclinique et triclinique.....	13
I.5.5.Polymorphisme.....	13
I.6.Propriétés des matériaux pérovskite et leurs applications.....	14
I.6.1.Propriétés électriques.....	14
I.6.2.Propriétés cataliques.....	15
I.6.3.Propriétés photo-catalytiques.....	15

I.6.4. Propriétés physique.....	16
I.6.4.1. Ferroélectricité.....	16
I.6.4.2. La supraconductivité.....	16
I.6.4.3. La piézoélectricité.....	17
I.6.4.4. La magnétorésistance.....	17
I.7. Les défauts dans la structure pérovskite.....	18
I.7.1. Description des défauts dans les cristaux.....	18
I.7.2. Défauts ponctuels.....	18
I.7.3. Types des défauts ponctuels.....	19
I.7.3.1. Les défaut intrinsèque.....	19
I.7.3.2. Les défauts extrinsèques.....	20
Références bibliographiques.....	21

CHAPITRE II :Méthode de synthèse et techniques de caractérisation

II.1. Introduction.....	24
II.2. Méthode de synthèse sol gel	24
II.2.1. Historique.....	24
II.2.2. Définition.....	24
II.2.3. Principe	25
II.2.4. Les voies de procédé de la méthode sol-gel.....	25
II.2.4.1. Voie inorganique ou colloïdale.....	25
II.2.4.2. Voie métallo-organique ou polymérique	26
II.2.5. Les étapes importantes de synthèse par méthode sol-gel.....	27
II.2.5.1. La synthèse de sol.....	27
II.2.5.2. La synthèse de gel.....	27
II.2.5.3. Séchage.....	28

II.2.5.4.Le traitement thermique	28
II.2.6.Les paramètres influençant la synthèse sol-gel.....	28
II.2.7.Les avantages et les inconvénients.....	29
II.2.7.1.Les avantages	29
II.2.7.2.Les inconvénients.....	29
II.3.Les méthode et caractérisation.....	29
II.3.1.Spectroscopie infrarouge à transformation de Fourier (IRTF)	29
II.3.1.1.Définition.....	29
II.3.1.2.Principe.....	29
II.3.1.3.Dispositif expérimentale.....	30
II.3.2.Spectroscopie UV-Visible	31
II.3.2.1.Définition.....	31
II.3.2.2.Principe.....	32
II.3.2.3.Principe de fonctionnement de spectrophotomètre.....	32
II.3.2.4.Absorption optique UV-visible.....	33
II.3.2.4.1.Principe.....	33
II.3.2.4.2.Détermination de énergie de gap.....	34
Références bibliographiques.....	36

CHAPITRE III : Résultats et discussion

III.1.Introduction.....	39
III.2.Choix de matière première	39
III.3.Elaboration par vie sol-gel de solutions solide de $\text{CaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ avec ($x=0, 0.1$).....	41
III.3.1 La synthèse de CaCrO_3	41
III.3.2 La synthèse de $\text{CaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$	41

III.4. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (IRTF).....	44
III.4.1. Analyse des spectres infrarouge.....	44
III.5. Caractérisation par spectromètre ultraviolet – visible.....	46
III.5.1. Analyse des spectres UV-Visible.....	46
III.5.2. Estimation de l'énergie de gap (E_g).....	48
Référence bibliographique.....	50
Conclusion générale	52
Résumé.....	53

Liste des figures

N°	Figure	Pages
I.1	Les éléments chimiques qui peuvent occuper les sites A et B de la structure Péroovskite ABO_3	7
I.2	Structure générale d'une pérovskite ABO_3	8
I.3	Structure cubique idéal de la pérovskite ABO_3	9
I.4	(a) pérovskites cubique, (b) pérovskite tétragonale orientation [001]	11
I.5	Maille rhomboédrique de l'oxyde mixte $LaCoO_3$	12
I.6	P_{nma} , structure orthorhombique	13
I.7	Les changements cristallographiques de l'oxyde $BaTiO_3$	14
I.8	Structure des bandes d'énergie dans un isolant, un semi-conducteur et un conducteur	15
I.9	Exemple de défauts ponctuels dans un cristal ordonné AB	18
I.10	Image d'un défaut de Schottky	20
I.11	Image d'un défaut de Frenkel	20
II.1	Présentation des étapes principales de la méthode sol-gel	25
II.2	Schéma représente Les deux voies de synthèse dans le procédé sol-gel	26
II.3	Les deux types de séchage	28
II.4	Schéma de principe du spectromètre FTIR	31
II.5	Présentation de l'appareil infrarouge	31
II.6	Principe des mesures de transmission UV-visible	33
II.7	Absorption optique bande à bande entre la bande de valence occupée et la bande de conduction inoccupée	34
II.8	Structure de bande d'un semi-conducteur à gap: a) direct, b) indirect	35

II.9	Représentation de la méthode de détermination de l'énergie de gap	35
III.1	Les étapes de la synthèse de $\text{CaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ ($x= 0, 0.1$) par la méthode sol gel	42
III. 2	Spectres IRTF pour les compositions CaCrO_3 et $\text{CaCr}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$ préparées par la méthode sol-gel et calcinées à une température de 800 °C	44
III.3	Spectres FTIR comparaison entre les deux composés CaCrO_3 et $\text{CaCr}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$ préparées par la méthode sol-gel et calcinées à une température de 800 °C	45
III.4	Spectres d'absorptions UV-Visible pour les compositions CaCrO_3 et $\text{CaCr}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$	47
III.5	Courbe $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ pour les compositions CaCrO_3 et $\text{CaCr}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$	48

Liste Des Tableaux

N°	Tableaux	Pages
I.1	Différentes symétries adoptées par la structure pérovskite en fonction du facteur de tolérance	10
I.2	Propriétés physiques de certains composés présentant la structure de type Pérovskite	17
III.1	Caractéristiques des réactifs de départ	40
III.2	Quantités des produits de départs	40
III.3	Volumes de l'eau distillée pour dissoudre les sels précurseurs de nitrates et l'acide citrique	41

Liste des organigramme

Organigramme II.1	Les différentes étapes de synthèse par la méthode sol-gel	27
Organigramme III.2	Organigramme résumant la méthode d'élaboration de poudre des oxydes de composition composé $\text{CaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.1$) par la méthode sol gel	43

Introduction générale

Introduction générale

Les oxydes mixtes suscitent un grand intérêt technologique et industriel. Leurs études occupent une place importante parmi les domaines investis par les chimistes de l'état solide. En effet, souvent on peut rencontrer un grand nombre d'oxydes mixtes possédant des propriétés physiques (électriques et magnétiques) remarquables qui explique l'intérêt dont ils ont fait l'objet [1]. Parmi les d'oxydes mixtes de type pérovskite de structure ABO_3 .

Les oxydes métallique de type pérovskite ont suscité un grand intérêt au cours des dernières décennies en raison de leur remarquable diversité en termes de composition et de structure, leur conférant des propriétés physiques et chimiques spécifiques, telles que le comportement redox, la mobilité de l'oxygène, ainsi que la conductivité électronique et ionique. Plus récemment, les pérovskites métalliques nanoporeuses ont attiré une attention croissante, notamment en raison de leur morphologie particulière et de leurs propriétés uniques, leur conférant des performances nettement supérieures dans diverses applications [2].

Les propriétés catalytiques des oxydes type pérovskite, ABO_3 , dépendent fondamentalement de la nature des ions A et B et de leur état de valence. Généralement, les ions du site A sont catalytiquement inactifs, contrairement à ceux du site B, bien que leurs natures influencent la stabilité de la pérovskite. Néanmoins, le remplacement d'une partie des ions aux sites A ou B par d'autres hétérovalents peut induire des modifications structurales liées à la génération des sites vacants d'oxygène et/ou des changements des états de valence des cations originaux. D'un point de vue catalytique, la présence de ces défauts structuraux pourrait favoriser la sorption chimique des réactifs ou d'autres espèces de l'acte catalytique approprié (transport d'oxygène, transfert d'électron, etc.)[3].

Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour synthétiser les oxydes de pérovskite, y compris la réaction à l'état solide, la Co-précipitation, le séchage par pulvérisation, et le sol-gel. Parmi ceux-ci, la méthode sol-gel utilisant des complexes amorphes de citrate s'est avérée produire une surface spécifique élevée avec une homogénéité chimique souhaitable. Elle a donc été choisie comme méthode privilégiée[4].

Parmi les nanomatériaux de type pérovskite plus étudiés ces dernières années, la chromite de calcium CaCrO_3 est un matériau pérovskite présente une structure cristalline orthorhombique et le groupe spatial Pnma , ce qui le rend similaire à GdFeO_3 . Les chromites de calcium dopées ont suscité un grand intérêt en raison de leurs utilisations possibles comme interconnexions céramiques ou revêtements pour interconnexions métalliques dans les SOFC qui fonctionnent à haute température. Leurs caractéristiques électriques et mécaniques exceptionnelles, ainsi que leur remarquable stabilité chimique dans les environnements réducteurs et oxydants, contribuent à leur large attention [5]. L'objectif de cette étude est de synthétiser des d'oxydes mixtes de pérovskite ABO_3 (CaCrO_3) par voie sol-gel dite citrate, et d'étudier l'effet du dopage par Mg^{+2} au site $\text{B}(\text{Cr}^{3+})$ sur les caractéristiques structurales de $\text{CaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$. Ce mémoire est divisé en trois chapitres :

- ✓ Le premier chapitre présente une étude bibliographique répertoriant des généralités sur les structures des pérovskites de type ABO_3 et sur 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 méthode de sol-gel . La seconde section décrit les diverses techniques physico-chimiques employées pour caractériser les poudres obtenues, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la spectroscopie UV-visible.
- ✓ Le troisième chapitre traite le processus de synthèse des oxydes élaborés par la méthode citrate, ainsi que la caractérisation des échantillons à l'aide de la spectroscopie infrarouge et de la spectroscopie UV-visible. Les résultats obtenus sont discutés dans ce chapitre.

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

Références bibliographiques

- [1] Abdellah. B, Synthèse, caractérisation et propriétés électriques d'oxydes mixtes dans les systèmes Sr-Ca-Bi-O et Sr-Sn-Ti-O, Thèse de doctorat, Université des sciences et de la technologie d'Oran, (2012)
- [2] HUANG. Xiubing, ZHAO.Guixia, WANG. Ge, et al, Synthesis and applications of nanoporous perovskite metal oxides. Chemical science, vol. 9, no 15, p. 3623- 3637, 2018.
- [3] RIDA Kamel, Synthèse, caractérisation et propriétés catalytiques des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$ (M=Sr et Ce), Thèse de doctorat. Université Mentouri de Constantine, (2002).
- [4] Gherbia Amani, Synthèse par voie sol-gel et caractérisation des oxydes perovskite $\text{CeNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ et $\text{CeNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$, Mémoire de Master, Université de Mohamed Khider de Biskra, (2023).
- [5] Muhammad Saeed, Aijaz Rasool Chaudhry, Kiran Batool, Exploring the multifaceted properties of zinc-doped nanocrystalline calcium chromite: A comprehensive investigation into structural, morphological, optical and magnetic behavior, vol 154, p 107618, (2024)

CHAPITRE I :

Etude bibliographique

I.1.Introduction :

Les pérovskites ont une large possibilité d'utilisation grâce à leurs différentes propriétés d'où vient l'intérêt de les étudier [1]. Dans ce chapitre nous nous intéressons à l'étude des principes de cristallographie liés à cette structure ainsi que les propriétés et les applications des composés ayant ce type de structure.

I.2.Généralité sur les oxydes mixtes :

Les oxydes mixtes sont des solides homogènes composés de cations métalliques présentant divers états d'oxydation, qui interagissent avec les ions oxyde (O^{2-}) pour former des structures cristallines bien organisées. La composition chimique des cations, leurs propriétés intrinsèques, ainsi que les méthodes de préparation des oxydes jouent un rôle essentiel dans la détermination de leurs caractéristiques. Ces facteurs influencent les propriétés physiques telles que la structure cristalline et la conductivité électrique, entraînant ainsi des changements significatifs dans le comportement électrochimique des matériaux [2].

Les oxydes mixtes se divisent en trois grandes catégories:

- ✓ **Les pérovskites:** Cette famille comprend des composés de formule générale ABO_3 , où A est un gros cation et B un petit cation d'un métal de transition (exemples : $SrTiO_3$, $BaFeO_3$).
- ✓ **Les spinelles:** Ces oxydes suivent la formule AB_2O_4 , où A et B sont généralement des métaux de transition. Il existe des spinelles formées des cations A^{2+} et B^{3+} , comme Co_3O_4 et des spinelles formées des cations A^{4+} et B^{2+} , comme $MnCo_2O_4$.
- ✓ **Les pyrochlores :** Ils ont pour formule générale $A_2B_2O_7$, où A est un cation avec un état d'oxydation de (+3) et B un cation avec un état d'oxydation de (+4). Exemples: $Bi_2Ru_2O_7$, $La_2Zr_2O_7$ [3].

Ces oxydes mixtes se positionnent comme une alternative prometteuse aux catalyseurs à base de métaux nobles. En raison de leur activité catalytique élevée, de leur coût réduit et de leur aptitude à fonctionner à haute température, ils offrent un potentiel considérable [4].

I.3.Cristallochimie des oxydes mixtes a structure pérovskite:

I.3.1.Généralités:

Le terme “pérovskite” a été introduit pour la première fois en 1839 par Gustav Rose pour désigner le minéral CaTiO_3 , qu'il a nommé en hommage au comte Lev Alekseyevich von Perovski, un noble et minéralogiste russe. Ce n'est qu'en 1926 que Victor Goldschmidt a étendu son usage pour englober un groupe plus large de structures cristallines. Dans la nature, les pérovskites se rencontrent principalement sous forme d'oxydes, avec une prédominance de silicates, notamment les minéraux de type bridgmanite. Elles existent également sous d'autres formes, telles que les fluorures, chlorures, hydroxydes, arséniures et composés intermétalliques [5].

La diversité des propriétés (électroniques, magnétiques, optiques, catalytiques..) qui caractérisent les oxydes mixtes type pérovskite est due au fait que la majorité des éléments de la classification périodique (près de 90%) peuvent participer à la formation d'une structure pérovskite stable, dès lors que A est un cation de la famille des métaux alcalino-terreux ou des métaux de transition et B un cation de la famille des métaux de transition 3d, 4d, 5d ou des métaux nobles ce qui élargit considérablement le nombre de combinaisons possibles, comme indiquer sur la figure (I.1) La flexibilité de la structure particulière de ces matériaux permet de faire varier leurs propriétés dans des limites très larges[6].

	IA																			0
1	H																			He
2	Li	Be																		Ne
3	Na	Mg																		Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
7	Fr	Ra	Ac	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
				Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			



Atom de site A



Atom de site B

Figure I.1 : Les éléments chimiques qui peuvent occuper les sites A et B de la structure

Pérovskite ABO_3 [6].

On identifie deux catégories de pérovskites selon l'occupation des sites A et B:

1. **Les pérovskites simples**, comme le PbTiO_3 , le BaMnO_3 et le KnbO_3 , possèdent un unique type d'atome qui occupe les deux sites.
2. **Les pérovskites complexes**, comme $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$, $\text{PbMg}_{0.33}\text{Nb}_{0.67}\text{O}_3$ et $\text{PbCo}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_3$, présentent deux sortes d'atomes occupant soit le site A, soit le site B [7].

I.3.2. Structure pérovskite idéale :

On appelle pérovskite oxyde un grand nombre d'oxydes mixtes qui sont généralement représentés par la formule chimique ABO_3 . Sa maille contient une seule molécule ABO_3 , où A symbolise un cation de grand rayon avec un nombre de coordination 12 (ex: Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K...) et B représente un cation de rayon plus faible, de charge plus importante et avec un nombre de coordination 6 (ex: Ti, Sn, Zr, Nb, Ta,...). O est l'ion oxygène [8].

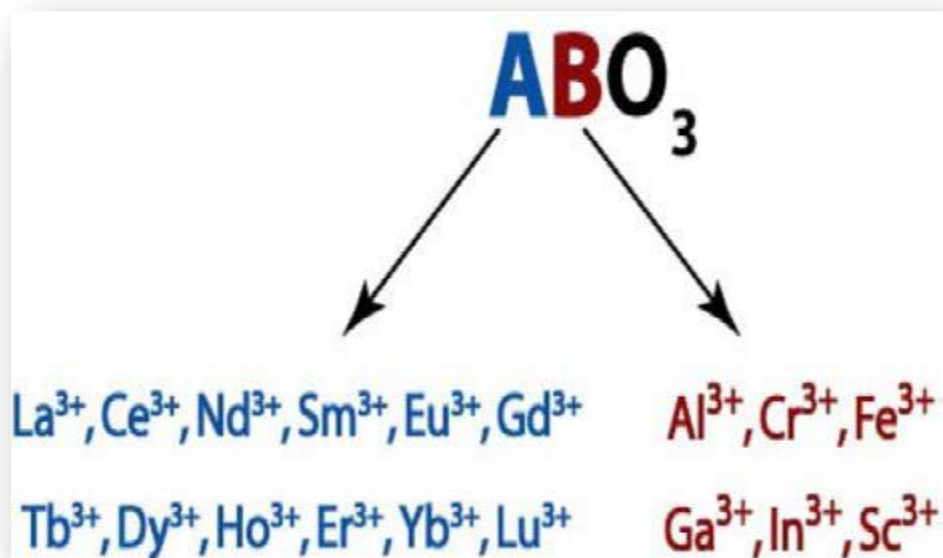


Figure I.2: Structure générale d'une pérovskite ABO_3 [8]

La structure pérovskite idéale est décrite par une maille cubique de groupe d'espace **Pm3m** où les atomes **A** occupent les sommets du cube, les atomes **B** le centre et les atomes d'oxygène **O** occupent les centres des faces (figure I.3)[8].

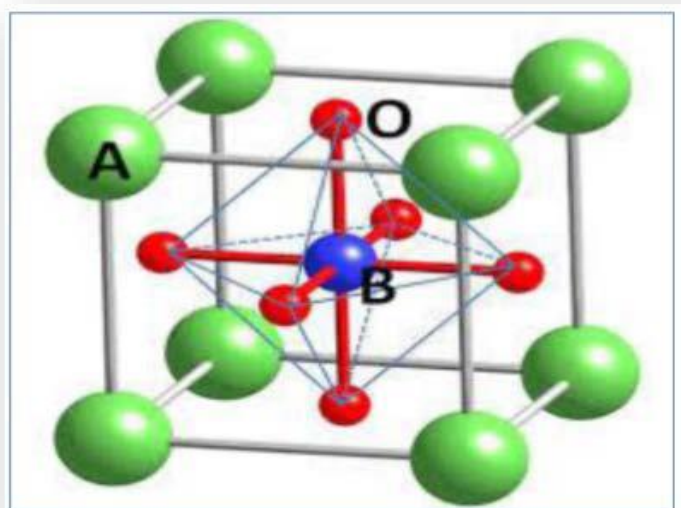


Figure I.3: Structure cubique idéal de la pérovskite ABO_3 [8]

I.4. Conditions de stabilité d'une structure pérovskite :

Pour qu'un composé de formule générale simple (ABO_3) possède une structure de type pérovskite, il doit satisfaire aux trois critères suivants : l'ionicté des liaisons anion-cation, le facteur de tolérance de Goldschmidt et l'électro-neutralité.

I.4.1. Ionicté des liaisons anions-cations:

La différence d'électronégativité entre les ions influence grandement la stabilité de la structure pérovskite. Selon l'échelle de Pauling, le caractère ionique de cette structure peut être déterminé à partir de la différence moyenne d'électronégativité :

$$\Delta E = \frac{\chi_{A-O} + \chi_{B-O}}{2} \quad \text{Eq .I.1}$$

χ_{A-O} et χ_{B-O} sont représentent respectivement les différences d'électronégativité entre A et O et B et O. Plus le caractère ionique des liaisons mises en jeu entre les cations et l'anion sera fort, plus la structure pérovskite sera stable[9].

I.4.2.Facteur de tolérance de Goldschmidt (t):

Le facteur de tolérance de Goldschmidt (t), permet d'étudier et d'expliquer la compacité, la stabilité, et les distorsions dans la structure pérovskite, ainsi que la stabilité de la structure cristalline en fonction des rayons ioniques. Ce facteur est décrit par la formule suivante :

$$t=\frac{(rA+rO)}{\sqrt{2}(rB+rO)}$$

Eq.I.2

r_A , r_B , et r_O sont les rayons ioniques des ions A, B, et O, respectivement, [9]

Ce facteur représente l'écart par rapport à la symétrie idéale, c'est-à-dire le des équilibre entre la longueur des liaisons <A-O> et <B-O> au sein de la structure pérovskite. Lorsque t est égal à 1, la structure est cubique. Si t est légèrement différent de 1, u ne distorsion rhomboédrique R3c peut apparaître, correspondant à une rotation des octaèdres BO₆ autour de la direction. Si t s'écarte encore plus de 1 (entre 0,86 et 0,9), le polyèdre autour des ions A est déformé, les angles B-O-B deviennent inférieurs à 180°, et la symétrie devient orthorhombique. Lorsque t est inférieur à 0,86, les octaèdres sont remplacés par des pyramides Le cation de transition B est alors en coordination plane carrée, formant ainsi des couches de type fluorine. Pour t > 1, une structure hexagonale apparaît[10].

Tableau I.1 : Différentes symétries adoptées par la structure pérovskite en fonction du facteur de tolérance t. [10]

Valeur de t	Symétrie observée
T < 0.85	Passage de pérovskite à fluorine
0.85 < t < 0.9	Orthorhombique
0.9 < t < 1	Rhomboédrique
t =1	Cubique
1 < t < 1.06	Hexagonale

I.4.3.Électro-neutralité de la structure:

La formule de la pérovskite doit avoir une charge équilibrée et neutre par conséquent, la somme des charges des ions A et B doit être égale à la charge totale des ions oxygène. Une distribution de la charge appropriée doit être obtenu sous les formes A¹⁺B⁵⁺O₃ (KNbO₃) ou A²⁺B⁴⁺O₃ (BaTiO₃), ou A³⁺B³⁺O₃ (LaFeO₃) [11].

I.5.Types de la structure cristalline de la pérovskite :

I.5.1.Pérovskite tétragonale :

L'exemple le plus connu d'une pérovskite tétragonale est probablement la forme à température ambiante du ferroélectrique BaTiO_3 , avec $a = 3,994 \text{ \AA}$, $c = 4,038 \text{ \AA}$, et $Z = 1$. Dans ce cas, les octaèdres TiO_6 sont quelque peu déformés (une liaison Ti-O à $1,86 \text{ \AA}$, quatre à $2,00 \text{ \AA}$ et une plus longue à $2,17 \text{ \AA}$). Le baryum est coordonné par quatre oxygènes à $2,80 \text{ \AA}$, quatre à $2,83 \text{ \AA}$ et quatre autres à $2,88 \text{ \AA}$. Dans l'iso type PbTiO_3 , les polyèdres TiO_6 sont plus déformés que dans le BaTiO_3 , un fait qui peut sûrement être lié au plus grand pouvoir polarisant du Pb(II) , qui a souvent été discuté en relation avec d'autres problèmes de structure et de liaison dans les systèmes contenant ce cation [12].

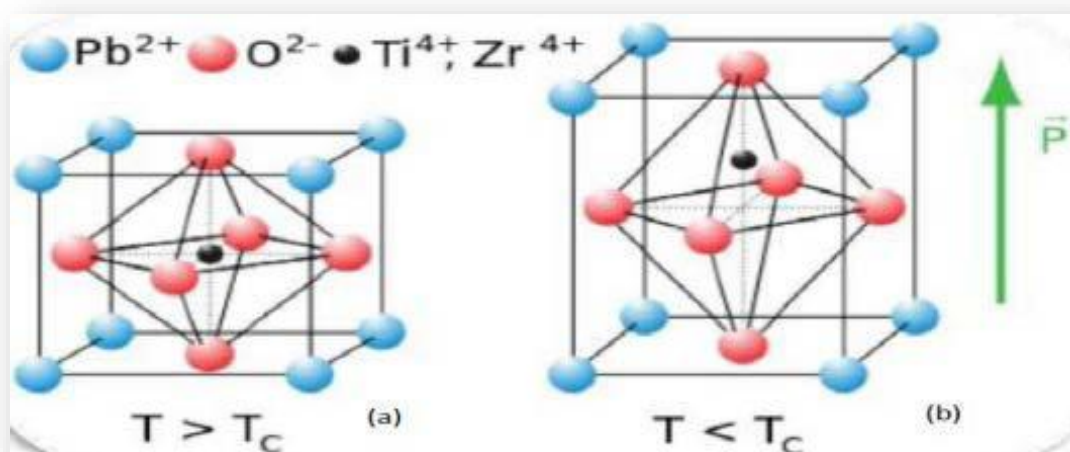


Figure I.4 : (a) pérovskites cubique, (b) pérovskite tétragonale orientation [001] [13].

I.5.2.Pérovskite Rhomboédrique :

Dans certains matériaux, une maille cubique peut présenter une légère déformation vers une symétrie rhomboédrique. Si cette déformation ne modifie pas la taille de la maille unitaire, il est possible de l'indexer à une maille unitaire contenant une ou deux formules unitaires respectivement avec des angles rhomboédriques d'environ 90° ou 60° . Cependant, les anions se déplacent généralement pour s'adapter à la maille de plus grande unité avec un angle 60° . Des exemples de pérovskites rhomboédriques incluent LaAlO_3 , LaNiO_3 et LaCoO_3 .

LaCoO_3 possède une structure rhomboédrique à température ambiante, mais à des températures élevées, il subit deux transitions de phase intéressantes. Il passe à une autre phase rhomboédrique (de $R3c$ à $R3$), où le cobalt trivalent est ordonné de manière à alterner les plans (111) avec des ions Co (III) à haut-spin et à bas-spin. Au-dessus de 937°C , une deuxième transition se produit, dans laquelle le groupe d'espace $R3$ est maintenu mais l'angle change brusquement de $60,4^\circ$ à $60,0^\circ$ [14].

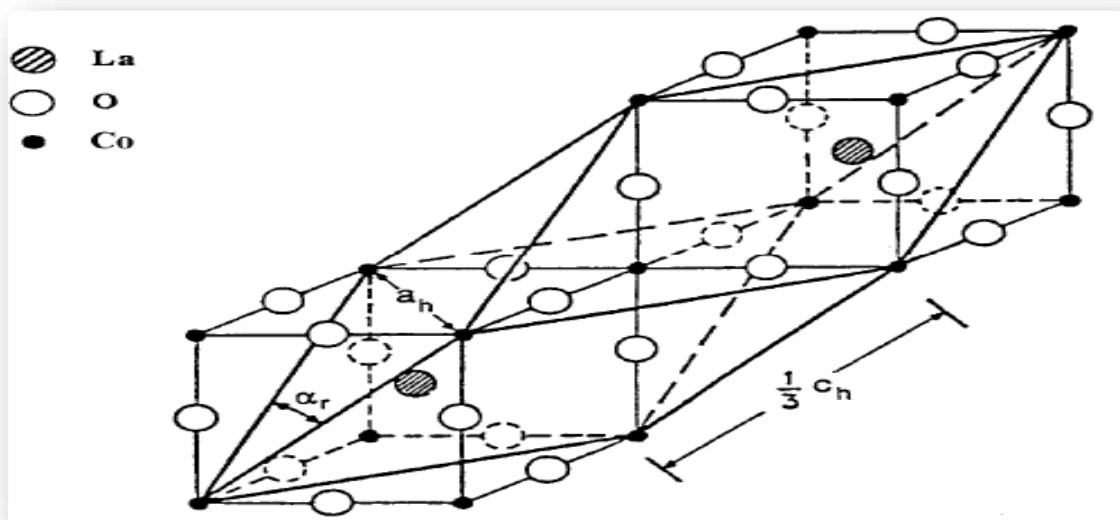


Figure I.5: Maille rhomboédrique de l'oxyde mixte LaCoO_3 [15]

I.5.3. Pérovskite Orthorhombique :

La structure de 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 $c \sim 2a'$.

Dans cette structure, les octaèdres FeO_3 sont déformés et inclinés. Le polyèdre GdO_{12} présente une distorsion sévère, montrant une coordination (8+4). D'autres matériaux adoptant cette structure orthorhombique déformée sont NaUO_3 , NaMgO_3 , LaYbO_3 et de nombreux composés de lanthanides du type LnCrO_3 , LnGaO_3 , LnFeO_3 , LnMnO_3 , LnRhO_3 , etc. [16]

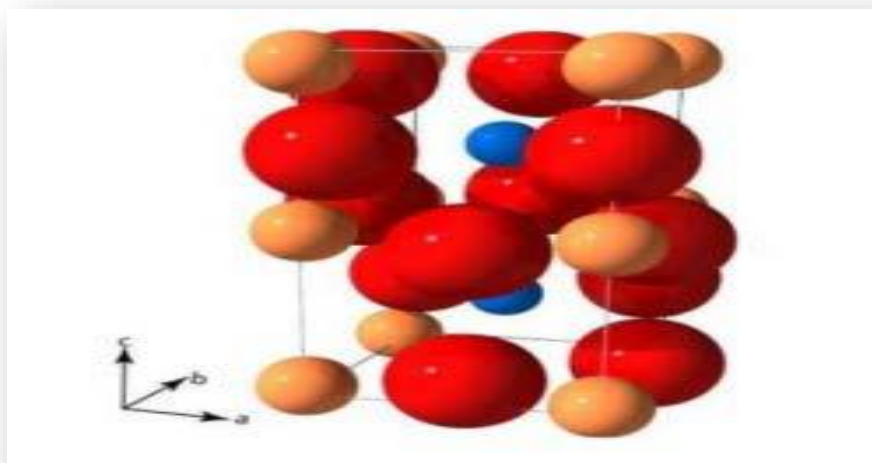


Figure I.6 : Structure orthorhombique [13].

I.5.4. Pérovskite monoclinique et triclinique :

Les mailles unitaires monocliniques (BiMnO_3 , BiScO_3) ou tricliniques (AgCuF_3 , CsPbI_3 , PbSnO_3 , BiCrO_3 , etc.) ont été rapportées dans plusieurs cas. Cependant, dans de nombreux cas, ces mailles se sont révélées être des pseudo-mailles d'une véritable maille multiple. Par exemple, les phases de type GdFeO_3 ont souvent été classées en se basant sur une pseudo-maille monoclinique avec $a \approx b \approx a'$ et $\beta \approx 90^\circ$. [17]

I.5.5. Polymorphisme:

Comme mentionné précédemment, de nombreux matériaux de type pérovskite présentent plusieurs modifications polymorphes. Certaines de ces modifications sont cruciales en raison de leurs propriétés physiques et de leurs applications. Par exemple, dans le BaTiO_3 et le KNbO_3 , les transformations suivantes sont observées avec l'augmentation de la température :

rhomboédrique $\leftrightarrow$ orthorhombique $\leftrightarrow$ tétragonale $\leftrightarrow$ cubique

Ces changements de phase sont réversibles et toutes ces formes polymorphes possèdent une maille unitaire pseudo-cubique avec $a' \approx 4 \text{ \AA}$. Il est important de noter que les trois premières formes sont ferroélectriques à des températures plus basses. [17]

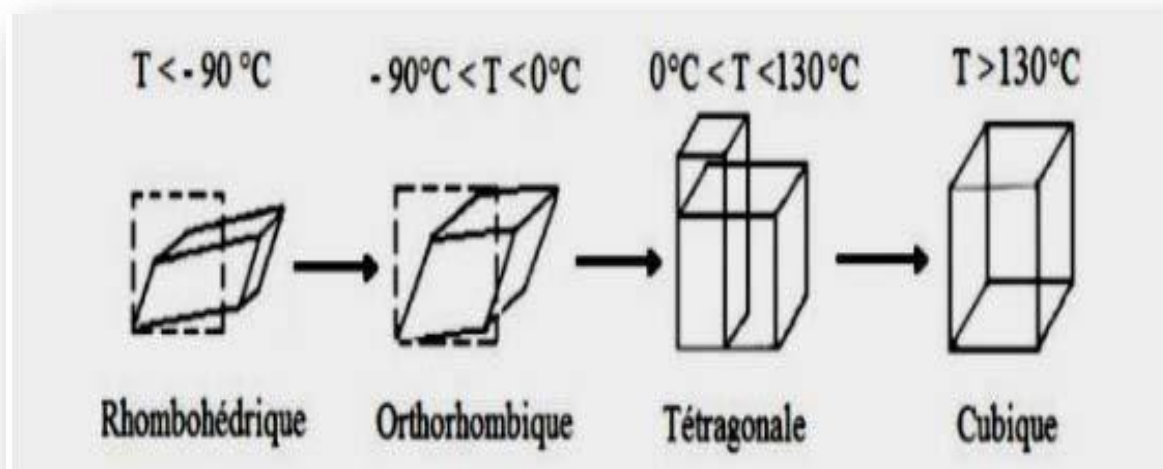


Figure I.7 : Les changements cristallographiques de l'oxyde BaTiO₃ [13].

I.6. Propriétés des matériaux pérovskite et leurs applications :

I.6.1. Propriétés électriques :

Les pérovskites sont essentielles dans l'électronique moderne, étant utilisées dans les mémoires, les condensateurs, les appareils à micro-ondes, les manomètres, et l'électronique ultrarapide, comme les trains à sustentation magnétique. Elles présentent des propriétés supraconductrices à des températures relativement élevées, transforment la pression mécanique ou la chaleur en électricité (piézoélectricité), accélèrent les réactions chimiques (catalyseurs) et changent soudainement leur résistance électrique sous un champ magnétique (magnétorésistance).

Ces matériaux prometteurs sont de plus en plus utilisés dans les céramiques transparentes, les colorants non polluants, les cellules photovoltaïques et les piles à combustible. Les pérovskites sont surnommées les caméléons chimiques en raison de la grande diversité de leurs propriétés. Un semi-conducteur électrique voit sa conductivité croître avec la température. Les semi-conducteurs à oxydes mixtes ont des écarts de stoechiométrie entraînant divers types de défauts (lacunes anioniques, cationiques). On les classe comme suit:

- ✓ Semi-conducteurs de type n : les porteurs de charge majoritaires sont des électrons.
- ✓ Semi-conducteurs de type p : la conductivité électrique est assurée par des trous positifs représentant des lacunes électriques.

Les oxydes mixtes des métaux de transition peuvent présenter des propriétés semi-conductrices de type p ou n [18].

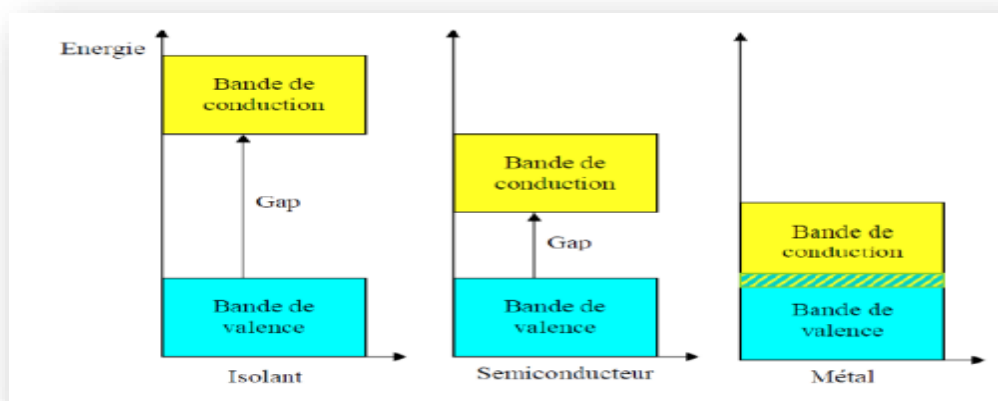


Figure I.8 : Structure des bandes d'énergie dans un isolant, un semi-conducteur et un conducteur [13].

I.6.2. Propriétés catalytique :

Un catalyseur est une substance qui participe à une réaction chimique sans en être altérée à la fin. Il ne figure pas dans l'équation chimique finale. Les catalyseurs peuvent être des métaux, des oxydes, des bases, des sels, etc., et sont introduits en petites ou très petites quantités dans le milieu réactionnel.

Les pérovskites ont fait l'objet de nombreuses études ces dernières années en raison de leurs propriétés catalytiques, offrant une large gamme d'applications en catalyse hétérogène, notamment en tant qu'électro-catalyseurs dans les piles à combustibles. [19]

I.6.3. Propriétés photo-catalytique:

La photo-catalyse est un processus naturel où un photocatalyseur, initie une réaction chimique grâce à l'énergie lumineuse, sans être consommé. 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.

Dans une réaction photo-catalytique, l'absorption de lumière d'énergie suffisante ($h\nu \geq E_g$) par un semi-conducteur provoque l'excitation d'électrons (e^-) de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC), créant des trous (h^+). Cette étape fondamentale

permet la migration des charges photo-générées vers la surface du photo-catalyseur où elles participent aux réactions d'oxydoréduction .



Au cours des dernières décennies, de nombreux photocatalyseurs pérovskites ont 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: SrTiO_3 , BiFeO_3 , BaTiO_3etc. Le choix de l'oxyde pérovskite dépend de facteurs tels que la bande interdite, la stabilité et les exigences spécifiques de la réaction photocatalytique [20].

I.6.4. Propriétés physique:

I.6.4.1. La ferroélectricité:

La ferroélectricité est le phénomène physique où certains matériaux développent une polarisation électrique spontanée sous l'influence d'un champ électrique externe. La découverte de la ferroélectricité dans les pérovskites et les titanates de baryum (BaTiO_3) a révolutionné le domaine des matériaux ferroélectriques ouvrant la voie à de nombreuses applications et stimulant la recherche sur d'autres ferroélectriques .

La propriété ferroélectrique est utilisée dans plusieurs applications, telles que : les dispositifs d'imagerie par ultrasons, les détecteurs d'incendie, les caméras infrarouges, les capteurs de vibrations, les condensateurs accordables, les dispositifs de mémoire, la RAM et les cartes RFID.. etc. [21]

I.6.4.2. La supraconductivité:

Certains matériaux, lorsqu'ils sont refroidis en dessous d'une température critique présentent une résistance électrique nulle et expulsent les champs de flux magnétique ce phénomène est connu sous le nom de supraconductivité. Les oxydes pérovskites, grâce à leur structure cristalline particulière, offre un excellent cadre pour l'étude et le développement matériaux supraconducteurs. Parmi ces matériaux les pérovskites contenant du cuivre agissent comme des supraconducteurs à haute température. Le premier exemple rapporté de pérovskite supraconductrice est La-Ba-Cu-O , et bien d'autres ont été découverts par la suite. Aujourd'hui, les oxydes pérovskites ont surpassé l'utilisation des composés inter-métalliques comme source de nombreux matériaux supraconducteurs, tels que les bronzes de tungstène césium et le sodium, le potassium et le rubidium. [21]

I.6.4.3.La piézoélectricité:

Certains matériaux ont la capacité de produire une charge électrique en réponse à une contrainte mécanique appliquée. Ce phénomène est connu sous le nom de piézoélectricité. Ainsi, lorsque certains cristaux sont soumis à une contrainte mécanique, ils deviennent polarisés à un degré proportionnel à la contrainte appliquée. D'autre part, lorsqu'ils sont exposés à un champ électrique, ils subissent une déformation, ce qui est connu sous le nom d'effet piézoélectrique inverse.

Les matériaux pérovskites dotés de propriétés piézoélectriques ont de nombreuses applications scientifiques précieuses, notamment: briquets électroniques, capteurs, microphones, sources de haute tension et d'énergie, capteurs de pression et de force..etc[21]

I.6.4.4. Magnétorésistance:

Les pérovskites changes soudainement leur résistance électrique lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique. Elle sont utilisées dans les bandes et les disques magnétiques[22].

Ces matériaux très prometteurs trouvent de plus en plus des applications dans les céramiques transparentes, les colorants non polluants, les cellules photovoltaïques ou les piles à combustible. Les pérovskites ont des possibilités d'utilisation quasi universelles car il est possible de faire varier dans des limites très larges leurs propriétés. C'est aussi la raison pour laquelle on les appelle aussi les caméléons chimiques[22].

Des matériaux importants de structure pérovskite, possédant des propriétés intéressantes peuvent être trouvés dans le tableau I.2[23].

Tableau I.2: Propriétés physiques de certains composés présentant la structure de type pérovskite[23]

Composition	Propriété physique	Application
CaTiO ₃	Diélectricité	Micro-onde
BaTiO ₃	Ferroélectricité	Mémoires d'ordinateur non-volatiles
PbZr _{1-x} Ti _x O ₃	Piézoélectricité	Sondes
Ba _{1-x} La _x TiO ₃	Semi-conducteur	Semi-conducteur

$Y_{0.33}Ba_{0.67}CuO_{3-\delta}$	Superconducteur	Détecteurs des signaux magnétiques
$(Ln,Sr)CoO_{3-\delta}$	Conducteur mixte ionique et électronique	Diffusion de gaz membranes
$BaInO_{2.5}$	Conducteur ionique	Électrolyte en piles à combustible
$AMnO_{3-\delta}$	Magétorésistance géante	Tête de lecture pour des disques durs

I.7. Les défauts dans la structure pérovskite:

Les défauts présents dans les matériaux de type pérovskite peuvent être attribués à un manque de cations sur les sites A ou B, ainsi qu'à un déficit ou un excès d'oxygène. Avant d'aborder ce sujet en détail, une présentation générale des défauts ponctuels dans les cristaux est indispensable.

I.7.1 Description des défauts dans les cristaux:

En cristallographie, les défauts ponctuels se réfèrent à des irrégularités dans l'organisation cristalline, limitées à certains nœuds spécifiques.

I.7.1.1 Défauts ponctuels:

Dans le cas d'un cristal ordonné AB, plusieurs catégories de défauts peuvent être définies, comme illustré dans la figure ci-dessous (Fig. I.9).

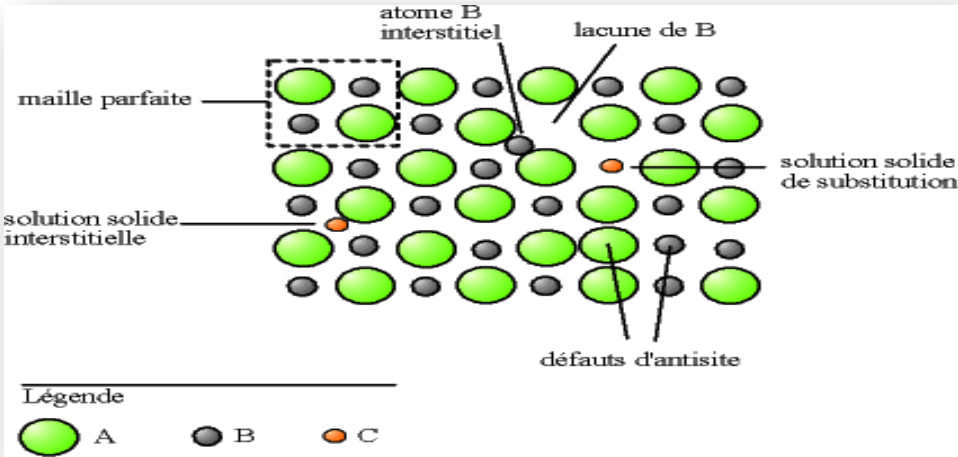


Figure I.9 : Exemple de défauts ponctuels dans un cristal ordonné AB. [24]

- ✓ **Lacune** : Une lacune (vacancy) correspond à l'absence d'un atome. Par exemple, une lacune cationique crée une charge négative dans le cristal.
- ✓ **Interstitiel** : Ce terme désigne la présence d'un atome étranger placé entre les atomes du réseau. Cela constitue une solution solide interstitielle.
- ✓ **Substitution** : La substitution fait référence à un atome étranger occupant la place d'un atome du réseau, formant ainsi une solution solide de substitution.
- ✓ **Défaut de charge électrique** : Un site du cristal peut présenter une charge électrique anormale, soit plus négative (électron libre) ou plus positive (trou d'électron), par rapport aux autres sites similaires.
- ✓ **Défauts d'anti-site** : Dans un cristal ordonné composé de différents types d'atomes avec une alternance chimique stricte, des défauts d'anti-site peuvent survenir. Ils se manifestent lorsque des atomes occupent un noeud du réseau tout en rompant l'ordre chimique régulier. [24]

I.7.1.2.Types des défauts ponctuels :

Ils se classent en deux catégories : les défauts intrinsèques et les défauts extrinsèques.

I.7.1.2.1.Défaut intrinsèque :

Les défauts intrinsèques résultent du fait que certains atomes du réseau n'occupent pas la position attendue.

On peut avoir deux types de défauts intrinsèque associés, soit que la création d'un défaut entraîne l'autre, par exemple, un atome se met en auto substitution et laisse une lacune, soit que les défauts s'attirent et s'associent car ils sont plus stables, par exemple lorsqu'ils créent chacun une charge opposée de l'autre [25].

- ✓ **Défaut de Schottky** : Il s'agit d'une association entre une lacune anionique et une lacune cationique dans les cristaux ioniques (figure I.10) [8]

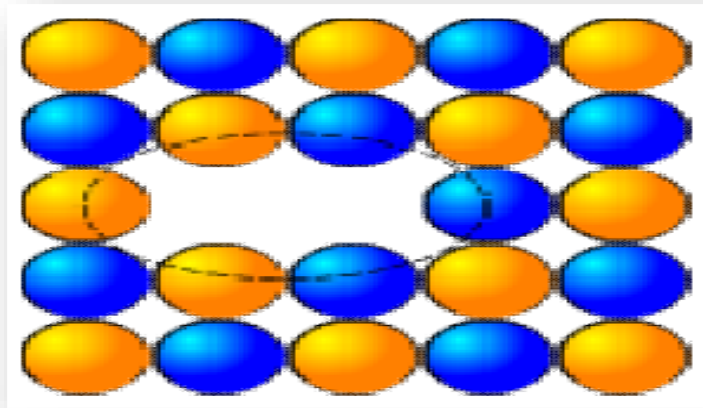


Figure I.10: Image d'un défaut de Schottky [8]

- ✓ **Défaut de Frenkel** : Ce défaut survient lorsqu'un atome quitte sa position normale pour occuper une position interstitielle. Dans les cristaux ioniques, seuls les cations, en raison de leur petite taille par rapport aux anions, peuvent adopter ce comportement (figure I.11). [8]

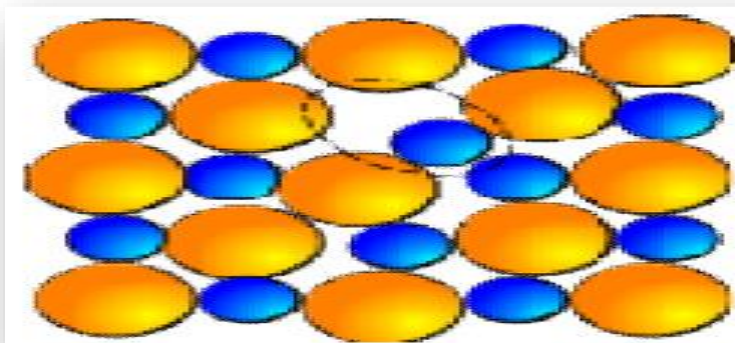


Figure I.11: Image d'un défaut de Frenkel[8]

I.7.1.2.2. Les défauts extrinsèques

Les défauts extrinsèques correspondent à des impuretés (atomes étrangers) placées dans le cristal soit en substitution d'un cristal soit en substitution d'un atome du réseau (c'est le cas de dopage des semi-conducteurs), soit en position interstitielle [25].

Références bibliographiques

- [1] ABBASSI Abd El Illah, Caractéristiques physiques des matériaux pérovskites et leurs applications : Calcul numérique et suivi expérimental, Mémoire de master Université, ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCEN, (2021).
- [2] N. Khellaf, Synthèse par voie sol-gel et caractérisation d'un photo catalyseur composite $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3 / \text{TiO}_2$ vis-à-vis de la production d'hydrogène et d'oxygène, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif-1, (2018).
- [3] ABDEREZAK. GUEMACHE, Synthèse et caractérisations d'oxydes mixtes, Mémoire de magister. Université Mohamed Khider-Biskra, (2008).
- [4] T. Khelifi, synthèse et caractérisation des nanoparticules à bas de $\text{Bi}_{1-x}\text{Al}_x\text{FeO}_3$. Application : capteur d'humidité, Mémoire de Master, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2017).
- [5] AKKERMAN, Quinten. A et MANNA. Liberato, What defines a halide perovskite?. ACS energy letters, vol. 5, no 2, p. 604-610, (2020).
- [6] BERKANE WISSAM, Boudierhem Gihad, Élaboration et caractérisation d'un matériau de structure pérovskite, Mémoire de master, Université Mohamed Khider de Biskra, (2022).
- [7] LEBID. Mahmoud, Etude de l'influence des conditions de synthèses sur les propriétés physicochimiques du système LaFeO_3 , Mémoire de magister, Université Mohamed Khider-Biskra, (2012).
- [8] Lynda DJOUDI, Synthèse et propriétés d'oxydes mixtes à base de Lanthane, Aluminium et Nickel, Thèse doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, (2016)
- [9] Z.Necira, « Étude de système quaternaire $x\text{PbZrO}_3$ - $y\text{PbTiO}_3$ - $z\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}, \text{Nb}_{2/3})_{1/2}\text{O}_3$ - $z\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{1/2}\text{O}_3$ près de la frontière morphotrope de phase (FPM) », thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, (2018).
- [10] OMARI Elies, Synthèse, propriétés rédox et catalytiques des oxydes polymétalliques $\text{La Fe}_{1-x}\text{M}_x \text{O}_3$ (M : Cu, Zn, Co), Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, (2021).
- [11] Nada F. Atta, Ahmed Galal and Ekram H ,El-Ads, Perovskite Nanoaterials –Synthesis, Characterization, and Applications, (2016).
- [12] Abdelhakim BENAICHA, Synthèse et propriétés des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$, Thèse de

- doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, (2018).
- [13] Ben chaira Hayet , Préparation , caractérisation et propriétés optique des pérovskites $\text{BiFe}_{1-x}(\text{Cr}_{x/2}\text{Al}_{x/2})\text{O}_3$, Mémoire de Master Université Mohamed Khider-Biskra, (2023).
- [14] Omar Ben Mya, Synthèse et Caractérisation de la pérovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$, Thèse de doctorat Chimie des matériaux, Université Mohamed Khider-Biskra, (2015).
- [15] Raccah, P.M, and Goodenough, J . B , First- order localized-electron collective-electron transition in LaCoO_3 . Physical Review ,Vol 155, No 3 , p 932-954, (1967).
- [16] E.j Baran, Structural chemistry and physicochemical properties of perovskite-like materials, vol 8, Issue 2, p 133-151, (1990).
- [17] Bourmal Belkis, Synthèse et caractérisation structurale des oxydes mixtes de structure perovskite $\text{SrCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$), Mémoire de master, Université Mohamed Khider-Biskra, (2019).
- [18] Mahmoud Lebid, Etude des propriétés physicochimiques des oxydes à base de lanthane, fer et magnésium, Thèse doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, (2016).
- [19] Imene AMIOUR, Elaboration et caractérisation des oxydes de type pérovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ($x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$), Mémoire de master en physique, Université de Jijel, (2021).
- [20] Chikh Amani, Synthèse et caractérisation des oxydes mixte type pérovskite par voie sol gel, Mémoire de Master Université Mohamed Khider-Biskra, (2024).
- [21] Eman Abdul Rahman Assirey, Perovskite synthesis, properties and their related biochemical and industrial application, vol 27, Issue 6, p 817-829, (2019).
- [22] Gaouaoua Amina, Synthèse et caractérisation d'un oxyde mixte de type $\text{SrCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$), Mémoire de master, Université Mohamed Khider-Biskra, (2019).
- [23] Mohammed Sadok MAHBOUB, Synthèse, caractérisation par diffraction X et spectroscopie Raman des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5-\delta}$ ($\delta = 0, 0.5$), Thèse doctorat, Université MENTOURI-CONSTANTINE, (2012).
- [24] OGBI Nour El Houda, MEKHEL Khaoula, Caractérisation physicochimique d'un oxyde pérovskite, Mémoire de master, Université Mohamed Khider-Biskra, (2020).
- [25] ADAIKA Kaltoum, Synthèse et caractérisation physicochimique des oxydes la $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$, Thèse de Doctorant, Université Mohamed Khider-Biskra, (2015).

CHAPITRE II

Méthode de synthèse et techniques de
caractérisation

II.1.Introduction :

Les propriétés des oxydes mixtes sont intrinsèquement liées à leur méthode de préparation, aux conditions de synthèse et à la température [1]. Dans ce chapitre, nous détaillons la méthode de synthèse dans ce travail et les techniques de caractérisation spécifique que nous avons employées pour leur synthèse (la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la spectroscopie UV-visible) seront présentées.

II.2.Méthode de synthèse sol gel

II.2.1.Historique

Les premières expériences Sol-Gel ont été menées par Ebelmen et Graham en 1845. Dans leurs travaux, ces auteurs ont décrit la synthèse de la silice à partir d'un alcoxyde de silicium. A partir des années 1920, le gel est devenu un centre d'intérêt considérable pour de nombreux chimistes, y compris Ostwald et Lord Rayleigh qui ont étudié le phénomène « Liesegang Rings », conduisant à la croissance des cristaux dans le gel. En 1950, Roy et ses collègues ont pu atteindre des niveaux élevés d'homogénéité chimique dans les gels colloïdaux, ce qui a permis la synthèse contrôlée d'un grand nombre d'oxydes de céramique comportant des éléments tels que Si, Al, Ti, Zr, etc [2].

II.2.2.Définition

Le procédé sol-gel est une méthode de chimie douce en plusieurs étapes, combinant réactions chimiques et transformations physiques, Il tire son nom de l'augmentation caractéristique de la viscosité, indiquant la formation d'un gel [3]. Un sol est défini comme une dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide. Pour que ces particules restent en suspension, il faut que leur taille soit suffisamment petite. La taille de ces particules varie entre 2nm et 0.2 μm . et Un gel peut être défini comme un réseau solide tridimensionnel expansé à travers un solvant. On distingue les gels colloïdaux des gels polymériques selon que le réseau est constitué de particules colloïdales ou de macromolécules. Le gel ainsi défini est un gel dit humide. Lorsque le solvant est évacué, on parle alors de gel sec [4].

II.2.3.Principe

La synthèse de matériaux par voie sol gel en laboratoire se déroule en trois étapes principales (figure II.1) :

- ✓ Formation d'un sol : mise en solution des précurseurs de base
- ✓ Gélification
- ✓ Formation d'un xérogel par le séchage

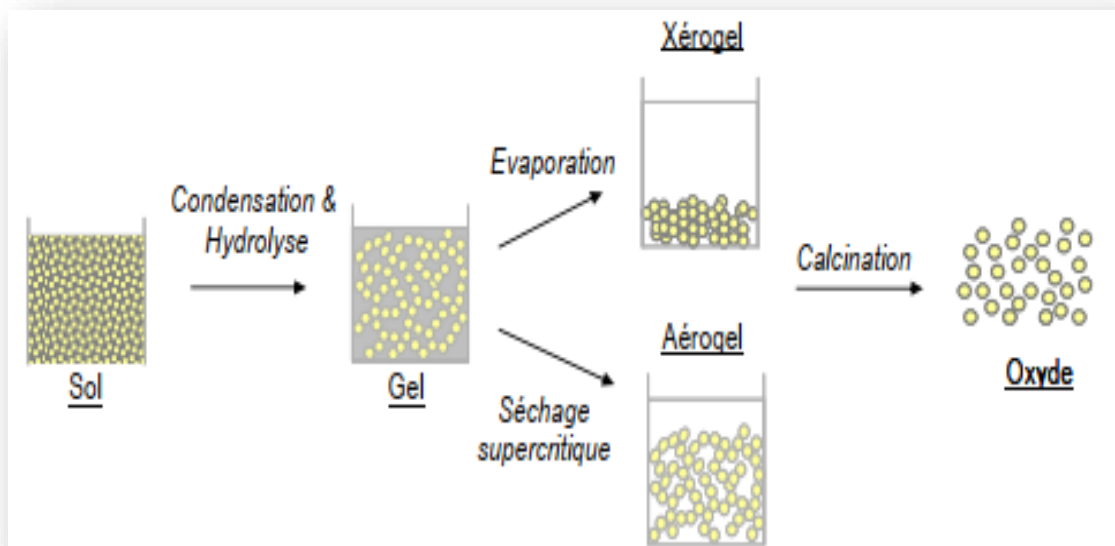


Figure II.1: Présentation des étapes principales de la méthode sol-gel

Afin d'obtenir une poudre cristallisée, le xérogel doit passer au traitement thermique [5].

II.2.4.Les voies de procédé sol gel :

Il existe deux de synthèse de sol gel qui est :

II.2.4.1.Voie inorganique ou colloïdale :

Obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures.....) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois, c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.

II.2.4.2. Voie métallo-organique ou polymérique :

Obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie.

Dans les deux cas voir la figure II.2 la réaction est initiée par hydrolyse (ajout d'eau pour la voie alcoxy et changement de pH pour former des hydroxydes pour la voie inorganique) permettant la formation de groupes M-OH puis intervient la condensation permettant la formation de liaisons M-O-M [6].

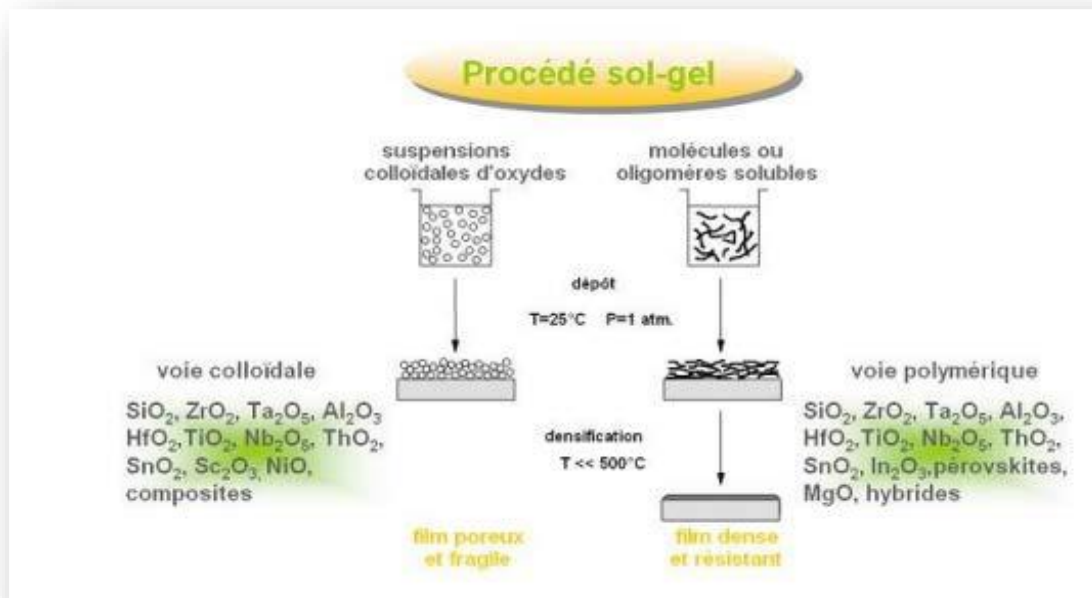
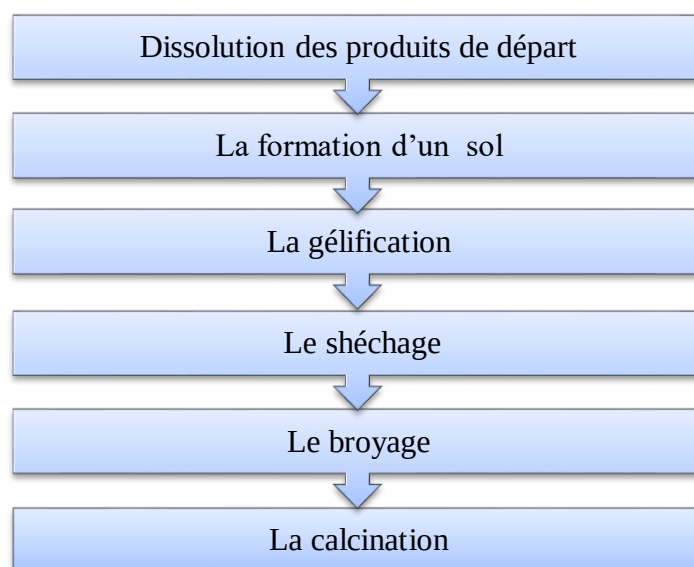


Figure II.2 : schéma représente Les deux voies de synthèse dans le procédé sol-gel [6].

II.2.5. Les étapes importantes de synthèse par la méthode sol-gel :

Ces étapes sont indiquées ci-contre :



Organigramme II.1: Les différentes étapes de synthèse par la méthode sol-gel [7].

I.2.5.1. La synthèse de Sol :

La solution, appelée sol, est généralement composée d'un précurseur, d'un solvant (souvent un alcool), parfois d'un catalyseur (acide ou basique), ainsi que d'eau. Chaque composant est minutieusement dosé, car les propriétés finales du gel en dépendent directement. Le choix du précurseur est déterminé par le matériau cible à obtenir, tandis que la sélection du solvant et du catalyseur dépend des caractéristiques chimiques du précurseur, qui constitue l'élément central de la solution.

Ainsi, la synthèse d'un « sol » se fait à température ambiante par ajout d'eau dans une solution organique acidulée ou basique contenant des précurseurs. C'est la réaction d'hydrolyse.

I.2.5.2. La synthèse de gel :

La condensation des produits hydrolysés conduit à la gélification du système donc formation du gel. Après le point de gel, il reste encore des molécules d'eau et/ou de solvant

non mobilisées, et une phase de vieillissement du gel est alors entamée, où des modifications physico-chimiques importantes surviennent.

II.2.5.3. Séchage :

Le séchage a pour but d'extraire le solvant présent dans les pores du gel, en le remplaçant par de l'air, tout en conservant au mieux la structure et l'intégrité du réseau solide formé. L'extraction peut être totale. Il existe deux modes de séchage (Figure II.3):

- Séchage évaporatif qui donne un xérogel.
- Séchage supercritique qui donne un aérogel.

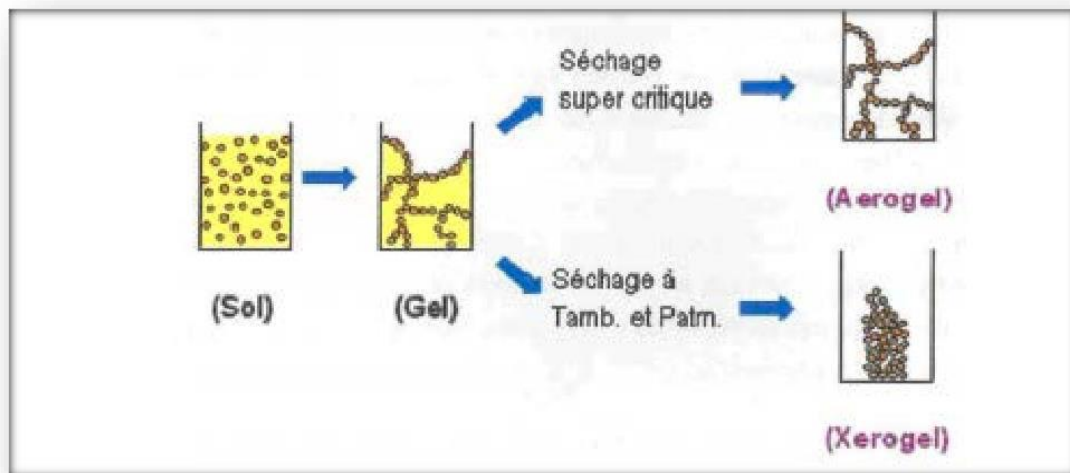


Figure II.3 : Les deux types de séchage[7].

I.2.5.4. Le traitement thermique :

Le traitement thermique opéré après l'élaboration des aérogels permet d'éliminer les résidus des précurseurs utilisés dans le sol. Il permet également de densifier le matériau et éventuellement de le cristalliser dans la phase désirée[7].

II.2.6. Les paramètres qui influencent la synthèse sol-gel:

1. La nature du métal (coordination, charge)
2. La nature du solvant
3. La nature de l'atmosphère réactionnelle
4. La température de réaction
5. Le temps de réaction [3]

II.2.7.Les avantages et les inconvénients de méthode de sol gel

II.2.7.1.Les avantages

- Grande pureté et meilleure homogénéité des solutions
- Contrôles de la porosité des matériaux et de la taille des nanoparticules
- L'élaboration de matériau à basse température et à pression atmosphérique permet de réduire potentiellement les coûts de fabrication
- Le procédé sol-gel permet d'élaborer les matériaux sous différentes formes (massif, fibre, poudre ou couches.). La mise en forme se faisant à partir d'une solution, des couches minces pourront être déposés sur une grande variété de substrats. [8]

II.2.7.2.Les inconvénients

- Temps de processus long
- Epaisseur du revêtement limitée à quelques micromètres.
- Prix de précurseurs élevés
- Maîtrise du procédé souvent délicate [9].

II.3.Les méthodes et caractérisations

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

II.3.1.1.Définition :

La spectroscopie infrarouge (FTIR) est une méthode d'analyse physico-chimique qui sonde les liaisons entre les noyaux atomiques et leurs arrangements. Cette méthode permet de caractériser de manière qualitative les dépôts, elle permet d'accéder directement à l'information moléculaire et à la nature chimique du matériau analysé, et par conséquent, de corréler les propriétés physiques du film déposé aux conditions d'élaboration.

La technique est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé et permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau[10].

II.3.1.2.Principe :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) repose sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Cette technique permet d'identifier les fonctions chimiques présentes grâce à la détection des vibrations

Chapitre II Méthode de synthèse et techniques de caractérisation

spécifiques des liaisons chimiques. Lorsque la longueur d'onde du rayonnement coïncide avec l'énergie de vibration d'une liaison moléculaire, celle-ci absorbe le rayonnement, entraînant une diminution de l'intensité du signal réfléchi ou transmise est enregistrée.

Le domaine spectral utilisé s'étend de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} , correspondant aux énergies vibratoires des molécules. Toutefois, toutes les vibrations moléculaires ne donnent pas lieu à une absorption infrarouge ; cela dépend de la géométrie et de la symétrie de la molécule. Les vibrations actives en infrarouge peuvent être déterminées grâce à la théorie des groupes.

Les positions des bandes d'absorption dépendent principalement de la différence d'électronégativité entre les atomes et de leur masse. Ainsi, chaque matériau présente un spectre d'absorption infrarouge unique, directement lié à sa composition chimique et à sa structure, ce qui permet son identification [11].

II.3.1.2. Dispositif expérimental :

Le rayonnement infrarouge émis par une source continue traverse d'abord un diaphragme, puis est dévié vers un interféromètre de Michelson. Cet interféromètre module chaque longueur d'onde du faisceau selon une fréquence distincte. À l'intérieur de l'interféromètre, le faisceau atteint une lame séparatrice : une moitié est réfléchie vers un miroir fixe, tandis que l'autre moitié traverse la séparatrice et est dirigée vers un miroir mobile. Lorsque les deux faisceaux se recombinent, ils interfèrent, créant des interférences constructives ou destructives selon la position du miroir mobile.

Le faisceau modulé, réfléchi par les deux miroirs, est ensuite dirigé vers l'échantillon où certaines longueurs d'onde sont absorbées. Le faisceau résiduel atteint alors un détecteur, qui convertit le signal lumineux en signal électrique. Ce signal prend la forme d'un interférogramme, représentant l'intensité en fonction de la position du miroir mobile. Cet interférogramme résulte de la superposition de toutes les fréquences du faisceau. Une transformée de Fourier permet ensuite de convertir ce signal en un spectre infrarouge. La figure II.4 illustre le schéma de principe d'un spectromètre FTIR[12]

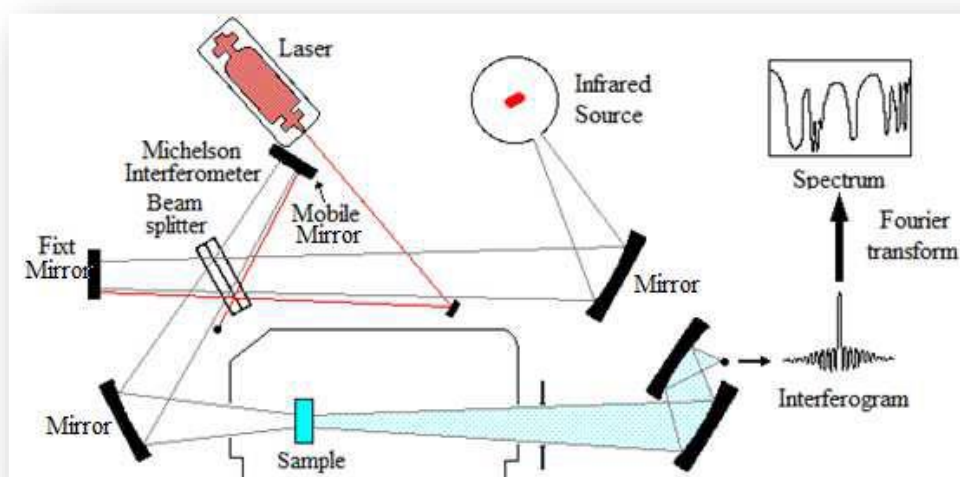


Figure II. 4.Schéma de principe du spectromètre FTIR[13].

L'appareil utilisé est un spectromètre à transformée de Fourier (FTIR) de marque SGIMADZU FTIR-8400 PC dans le domaine de longueurs d'ondes compris entre $4000\text{ cm}^{-1} - 400\text{ cm}^{-1}$.(Figure II.5).[14]



Figure II .5 : Présentation de l'appareil infrarouge.[14]

II .3.2.Spectroscopie UV-Visible :

II.3.2.1.Définition

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

Chapitre II Méthode de synthèse et techniques de caractérisation

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. [15]

L'absorption d'un rayonnement électromagnétique par des molécules dans le domaine énergétique de l'ultraviolet (λ : 200- 400 nm) et le visible (λ : 400- 800 nm) donne lieu à des transitions entre différents niveaux électroniques. L'envoi d'un photon de fréquence ν provoque une variation de l'état d'énergie de l'espèce chimique. L'énergie nécessaire pour passer de l'état E_n à l'état E_{n+1} ou l'inverse est : $\Delta E = E_{n+1} - E_n = h \nu$ (h : constante de Plank). [16]

II.3.2.2.Principe :

La spectroscopie d'absorption UV- Visible est l'une des méthodes les plus utilisées de l'analyse quantitative dans divers domaines tels que : la physique, la chimie, la biochimie, etc.

Le principe de la spectroscopie d'absorption UV- Visible, repose sur des transitions électroniques ; i.e. le passage d'un électron d'une orbitale stable vers une orbitale instable, engendrées par l'absorption de radiations électromagnétiques dans les régions Ultra Violet (200- 400 nm) et Visible (400- 800 nm) . Lorsqu'une molécule est soumise à un rayonnement dans le domaine UV Visible, les spectres sont dus aux transitions électroniques et correspondent à des spectres d'émission ou d'absorption. Pour toutes les molécules mises en solution, le solvant vient masquer la structure fine du spectre et celui-ci se présente alors sous la forme de bandes plus ou moins larges.

Lorsque la spectroscopie d'absorption UV- Visible est utilisée sur des eaux naturelles ou des eaux usées, la diminution de l'intensité du rayonnement lumineux mesurée après traversée de la cellule résulte de la conjonction de la diffusion du rayonnement par les particules et l'absorption moléculaire du rayonnement par la molécule [17].

II.3.2.4. Principe de fonctionnement de spectrophotomètre :

Le principe de spectrophotomètre consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV- Visible. Un monochromateur mobile permet de sélectionner des longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme spectrale. Le faisceau de photons à la longueur d'onde

sélectionnée est réfléchi par un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur, puis le faisceau traverse l'échantillon et la référence. Enfin, un amplificateur permet de comparer l'intensité transmise par rapport à l'intensité d'émission. Cette spectroscopie électronique consiste à mesurer l'atténuation d'un rayon lumineux incident d'intensité I_0 en fonction de la longueur d'onde lorsque celui-ci traverse un milieu homogène d'épaisseur d contenant une espèce absorbante.

Le spectrophotomètre UV-visible est constitué de lampe comme source lumineuse, de monochromateur pour sélectionner la longueur d'onde et de détecteur (figure II.6). Les spectres obtenus donnent la variation relative de la transmission T (%) en fonction de la longueur d'onde en (nm). [18]

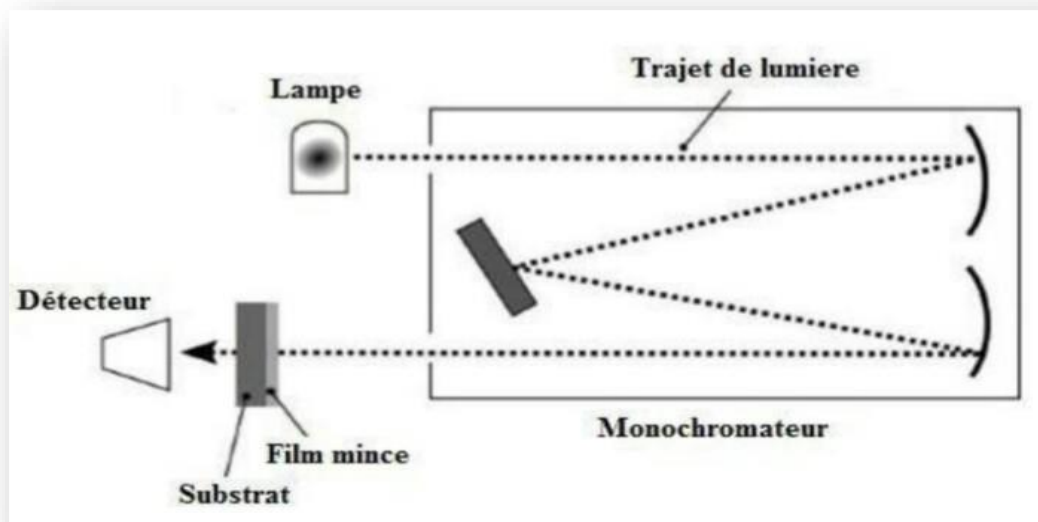


Figure II.6: Principe des mesures de transmission UV-visible [18]

II.3.2.5. Absorption optique UV-visible

II.3.2.5.1. 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.7).

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].

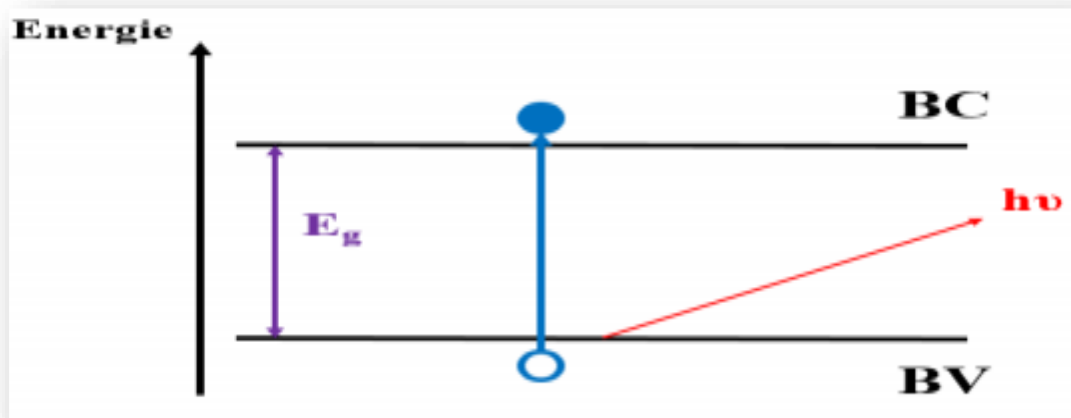


Figure II.7 : Absorption optique bande à bande entre la bande de valence occupée et la bande de conduction inoccupée[19]

II.3.2.5.2.Détermination de énergie de gap :

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) (Figure II.8.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.8.b [20].

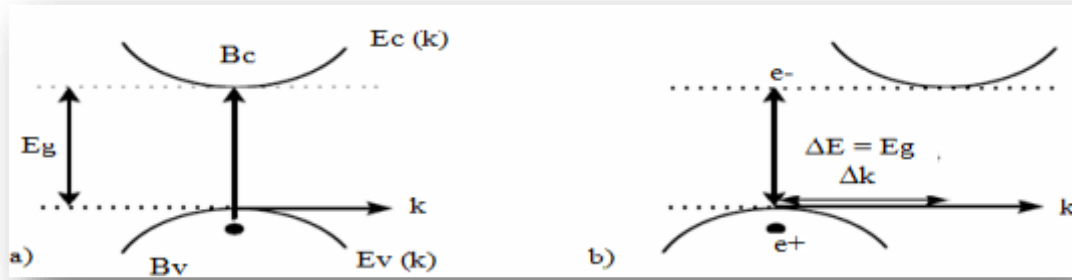


Figure II.8: Structure de bande d'un semi-conducteur à gap: **a)** direct, **b)** indirect[20].

Le gap optique est calculé à partir du modèle de Tauc dans la région de forte absorption :

$$(\alpha h\nu) = A[h\nu - E_g]^n \quad \text{Eq. II.1}$$

Où n est un entier dépendant de la nature de transition ; dans le cas d'un gap direct, $n=1/2$ et alors que pour un gap indirect, $n=2$, h est la constante de Planck, ν est la fréquence, A est une constante qui dépend des propriétés du matériau et (α) est le coefficient d'absorption déterminé à partir des mesures expérimentales de l'absorbance (A) suivant la relation:

$$\alpha = \frac{2.303 A}{d} \quad \text{Eq. II.2}$$

Où d est l'épaisseur de l'échantillon. En extrapolant la courbe à ordonnée nulle c'est-à-dire pour $(\alpha h\nu)^n = 0$, nous en déduisons la valeur expérimentale du gap optique E_g figure II.9

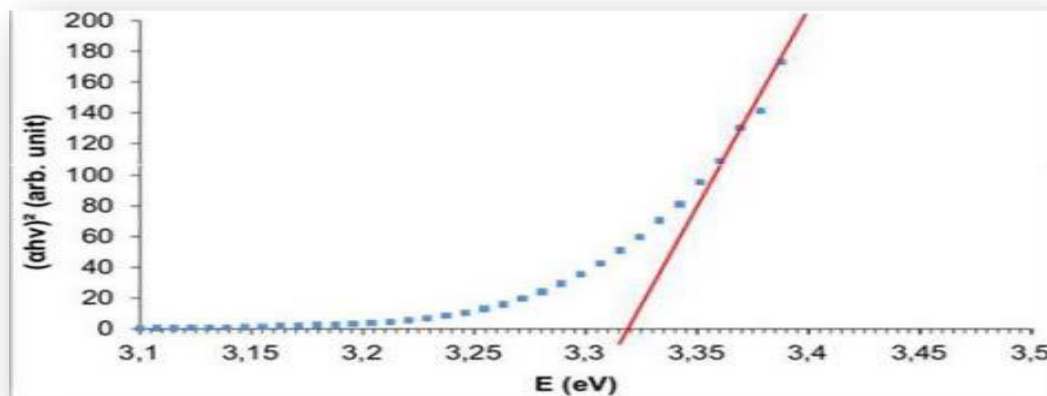


Figure II.9 : Représentation de la méthode de détermination de l'énergie de gap [21].

Références bibliographiques

- [1] Farida Bouremmad, Les manganites de type pérovskite : Synthèse, structure cristalline et propriétés électriques et catalytiques, Thèse de doctorat, Université MENTOURI –CONSTANTINE, (2010)
- [2] JOUILI, Mohamed. Caractérisations mécaniques et microstructurales des films de zircone obtenus par MOCVD et Sol-Gel, Thèse de doctorat, Université Paris Sud-Paris XI, (2011)
- [3] OMARI Elies, Synthèse, propriétés rédox et catalytiques des oxydes polymétalliques $\text{La Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ (M : Cu, Zn, Co), Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, (2021)
- [4] Jean-Marie NEDELEC, Élaboration par voie sol-gel et caractérisation de gels de silice dopés et de guides d'ondes plans aluminosilicates photosensible, Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de LILLE, (1998)
- [5] Ilham CHADLI, Synthèse et caractérisation des sels précurseurs par la méthode sol gel, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, (2017)
- [6] ZOUAOUI Selma et ZINE Kenza, Synthèse par voie Sol-gel et caractérisation de l'oxyde $\text{SrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=0,0.2, 0.3$), Mémoire de master, Université Mohamed Khider-Biskra, (2019)
- [7] Ben Ibrahime Meriem, Nouioua Nour Elhouda ,Synthèse et caractérisation de quelques pigments organique et inorganique, Mémoire de master, Université Mohamed Khider-Biskra, (2020)
- [8] BOUZID Asma, Elaboration et caractérisation des films minces de CuCo_2O_4 non dopés et dopés Cr en utilisant la technique de trempage-tirage (Dip coating), Mémoire de Master, Université Ibn Khaldoun –Tiaret, (2021)
- [9] Baraka Mahmoute Mahamat, Mise en évidence d'effets magnétique par voie Sol-gel sur des méta-lignes , Thèse de doctorat, Université Jean Monnet de Saint-Étienne, (2016)
- [10] HADJADJ Naima, Etude microstructurale et optique des films minces nanostructurés du SnO_2 dopé azote par spray pyrolyse ultrasonique, Thèse de doctorat, Université Ibn Khaldoun – Tiaret, (2018)
- [11] Latifa CHEBIL, Acylation des flavonoïdes par les lipases de *Candida antarctica* et de *Pseudomonas cepacia*: études cinétique, structurale et conformationnelle, Thèse de doctorat, institut national polytechnique de lorraine, Algérie, (2006)

- [12] Mohamed JOUILI, Caractérisations Mécaniques et Microstructurales des Films de Zircône Obtenus Par MOCVD et Sol-Gel, Thèse de doctorat, l'Université de Paris-Sud, (2011)
- [13] W .Brügel, An introduction to infrared spectroscopy, Methuen & Co, Ltd, (1962)
- [14] Nadia Madoui, Synthèse et caractérisation d'oxydes par précipitation des sels précurseurs, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra,(2017)
- [15] Hachani Samira et Bourezg Souhila ,Caractérisation physicochimique d'oxydes mixtes, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider-Biskra,(2021)
- [16] WARDA TIBERMACHINE, Etude structurale et propriétés des oxydes de structure spinelle $Ni_{1-x}Fe_xAl_2O_4$, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, (2019)
- [17] BEN AISSA Akila, Présentée pour l'obtention du diplôme de Doctorat en Sciences En Génie des procédés, Thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine, (2010)
- [18] TORCHI Ilhem ,Étude des propriétés physico-chimique d'un matériau solide $NdCoO_3$ Par méthode sol gel, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider-Biskra, (2022).
- [19] YANGUI. Aymen, Etude des propriétés optiques et structurales des matériaux ,hybrides organiques-inorganiques à base de Plomb: émission de lumière blanche, Thèse de doctorat, Université Paris-Saclay et Université de Sfax, (2016).
- [20] A. Mebrek. Elaboration et caractérisation de céramiques $ZnO-TiO_2$, Thèse de Doctorat Université Badji mokhtar Annaba, (2018).
- [21] Ben chaira Hayet , Préparation , caractérisation et propriétés optique des pérovskites $BiFe_{1-x}(Cr_{x/2}Al_{x/2})O_3$, Mémoire de Master Université Mohamed Khider-Biskra, (2023).

Chapitre III : *Résultats et discussion*

III.1.Introduction :

Ce chapitre traite la synthèse par voie sol-gel des poudres de composition $\text{CaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ d'où ($x = 0, 0.1$). 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 [1]. L'objectif de cette investigation est l'étude de l'effet du dopage par Mg au site B sur les propriétés structurales du CaCrO_3 . Les échantillons obtenus ont été caractérisés par :

- L'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).
- La spectroscopie UV-Visible.

III.2.Choix de matière première :

Pour la préparation de nos échantillons de formule $\text{CaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.1$) on a choisi un groupe des nitrates pur $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ et l'acide Citrique. Le tableau suivant montre les différents produits chimiques utilisés pour la synthèse.

Tableau III.1 : Caractéristiques des réactifs de départ.

Produits commercialisés	Formule Chimique	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Fournisseur
	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	236.15	99	Biochem Chemopharma
	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	400.15	99	Biochem Chemopharma
	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	256.41	99	Biochem Chemopharma

	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	210.14	99.5	Biochem Chemopharma
---	------------------------	--------	------	------------------------

Pour synthétiser les oxydes mixtes de différentes compositions, des quantités stœchiométriques des réactifs ont été pesées avec un volume d'eau distillée pour dissoudre les sels précurseurs de nitrates et l'acide citrique (Tab. III.2 et tab. III.3).

Tableau III.2: Quantités des produits de départs.

		Les masses en grammes (g)			
	Oxydes	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$
X=0	$CaCrO_3$	16.859	28.567	/	30.004
X=0.1	$CaCr_{0.9}Mg_{0.1}O_3$	17.199	26.229	1.867	30.609

Tableau III.3 : Volumes de l'eau distillée pour dissoudre les sels précurseurs de nitrates et l'acide citrique

	Volumes de l'eau distillée (ml)			
Oxydes	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$
$CaCrO_3$	84.296	142.838	/	150.023
$CaCr_{0.9}Mg_{0.1}O_3$	85.996	131.147	9.337	153.0494

III.3.Elaboration par voie sol-gel de solutions solide de $\text{CaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ avec ($x = 0.0, 0.1$)

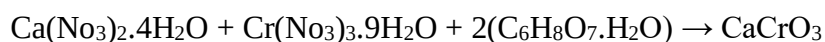
III.3.1 La synthèse de CaCrO_3 :

Après pesée des précurseurs on dissout l'acide citrique $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et chaque nitrate, nitrates de Calcium $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et nitrates de Chrome $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, dans l'eau distillée. Chaque solution est agitée magnétiquement pendant quelques minutes.

Puis on mélange les solutions des nitrates dans un seul bécher, ensuite on immerge le bécher dans un bain -marie chauffé entre 80 et 90°C et on ajoute goutte à goutte la solution d'acide citrique qui est placée dans une burette graduée. Le tout est laissé sous chauffage et une agitation vive pendant 3h, pour assurer la dissolution des sels et la formation du complexe citrate-métal, jusqu'à l'évaporation du solvant (l'eau), ce qui produit un gel.

Le gel obtenue est placé à 100°C dans l'étuve pendant 24 h, la poudre obtenue est broyée pendant 1h puis calcinée pendant 6 heures dans un four à une température de 800°C avec une vitesse de 5°C /min.

La réaction de la formation de CaCrO_3 est :



III.3.2 La synthèse de $\text{CaCr}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$

Durant la synthèse du composé $\text{CaCr}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$, dopé au site B avec du nitrate de Magnésium $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, nous avons suivie les même étapes qui ont été mises en œuvre dans la préparation de CaCrO_3 .

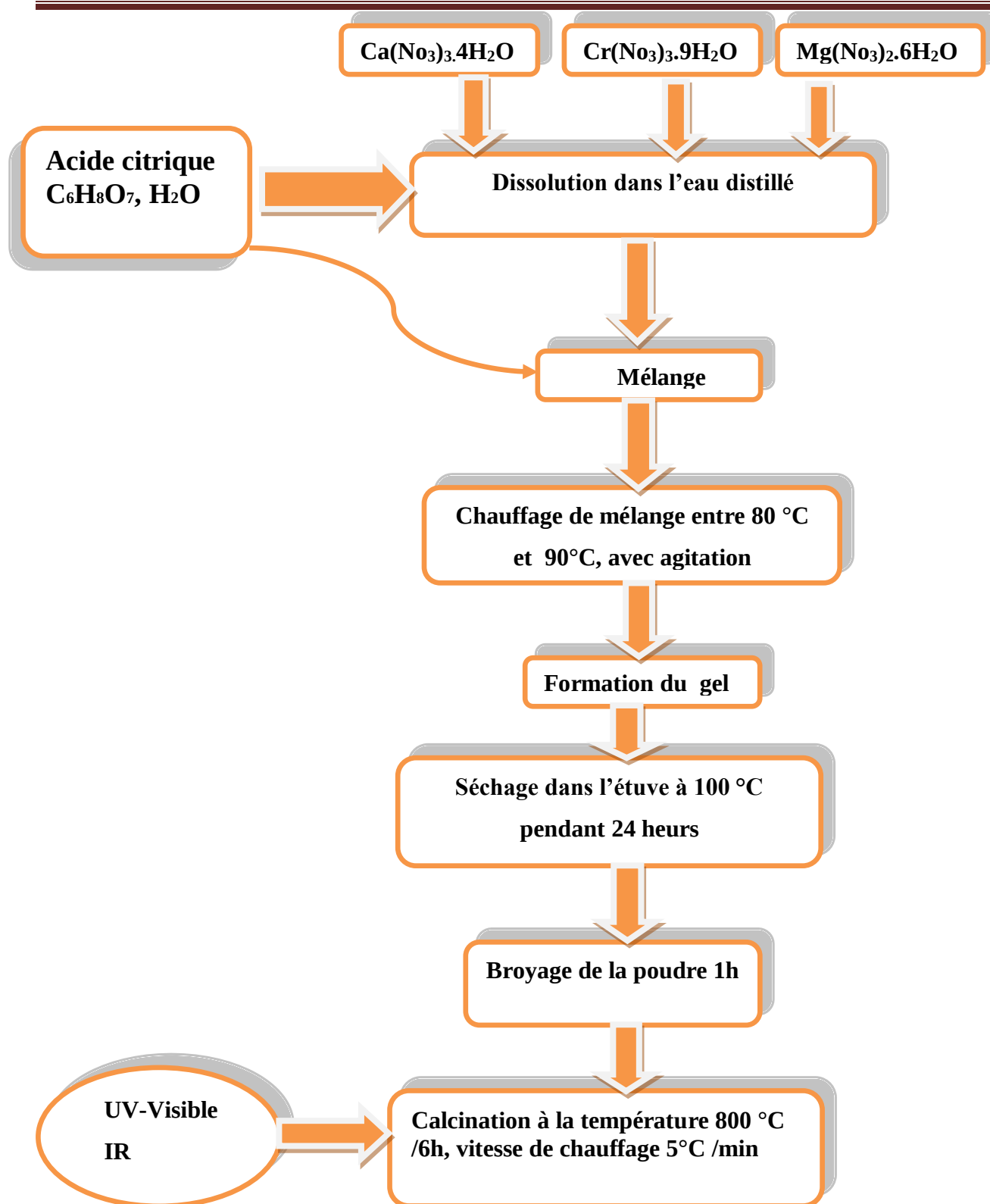
La réaction de la formation de $\text{CaCr}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$ est :



Les étapes de la synthèse de $\text{CaCr}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$ ($x = 0, 0.1$) sont illustrées sur la figure III.1 et l'organigramme III.2.



Figure III.1 : Les étapes de la synthèse de $\text{CaCr}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$ ($x = 0, 0.1$) par la méthode sol gel



Organigramme III.1 : Organigramme résumant la méthode d'élaboration de poudre des oxydes de composition composé $\text{CaCr}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$ ($x = 0, 0.1$) par la méthode sol gel.

III.4.Caractérisation par spectroscopie infrarouge (IRTF)

III.4.1. Analyse par infrarouge IR

Les spectres infrarouge en transmission ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier FT.IR-8400s. Les mesures ont été effectuées dans la gamme de l'infrarouge moyen, entre $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$. La technique de granulé de KBr a été utilisée : 1 mg d'échantillon pour 300 mg de matrice de KBr. Les spectres infrarouge relatifs à l'oxyde pérovskite CaCrO_3 et $\text{CaCr}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$ obtenues par calcination des poudres amorphes à température 800°C pendant 6 heures, sont présentés sur la Figure . III.2 et la Figure. III.3.

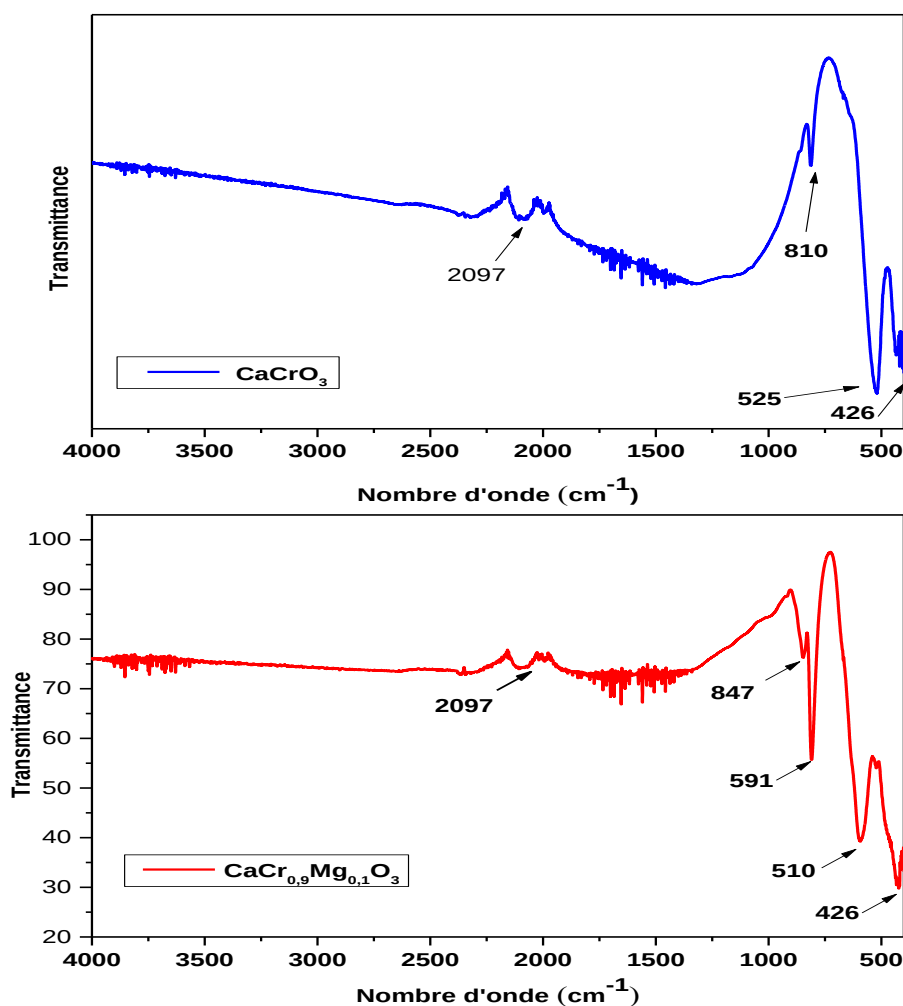


Figure. III.2:Spectres IRTF pour les compositions CaCrO_3 et $\text{CaCr}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$ préparées par la méthode sol-gel et calcinées à une température de 800°C

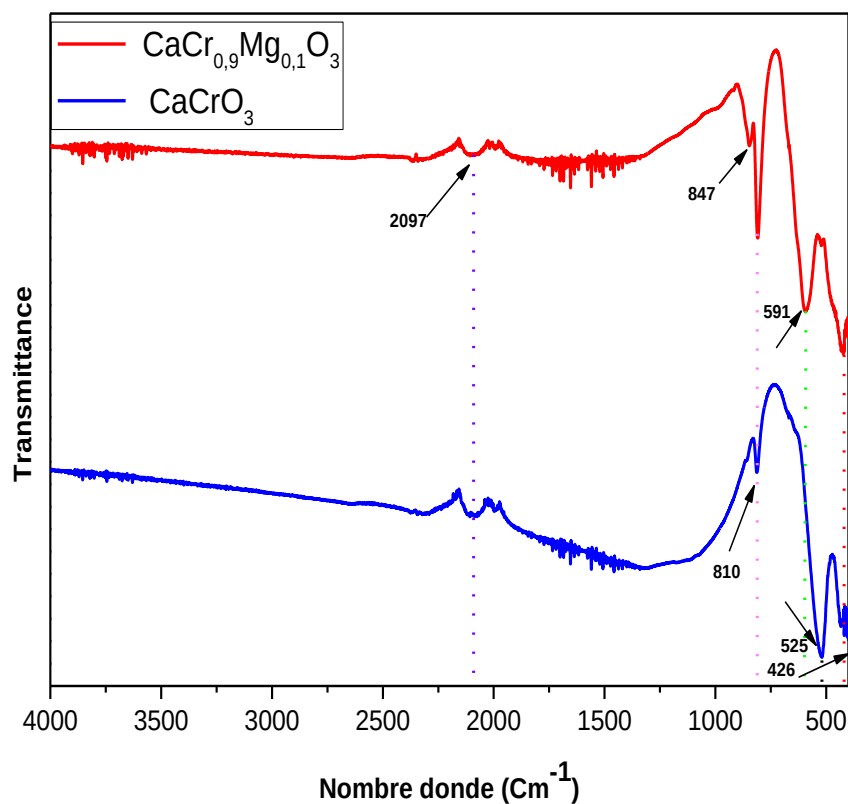


Figure. III.3: Spectres FTIR comparaison entre les deux composés CaCrO_3 et $\text{CaCr}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$ préparées par la méthode sol-gel et calcinées à une température de 800 °C

Les bandes d'absorption détectées entre 600 et 400 cm^{-1} étaient liées à la formation d'oxydes métalliques (Ca–O, Cr–O, Mg–O), ce qui est indicatif de la structure pérovskite[1]. Plus précisément, les pics observés à 525 cm^{-1} , 591 cm^{-1} et 426 cm^{-1} ont été attribués aux vibrations d'étirement le long de l'axe M–O et aux vibrations de flexion des liaisons M–O, respectivement. Ces caractéristiques sont typiques des groupes octaédriques MO_6 présents dans les composés pérovskites [2, 3].

Les légers décalages des pics d'absorption à 525 cm^{-1} et 591 cm^{-1} dans l'échantillon dopé $\text{CaCr}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$ suggère que le dopage de Mg n'a pas perturbé de manière significative la structure cristalline de CaCrO_3 [4].

De plus, le pic à 847 cm^{-1} était indicatif de la présence d'ions nitrate piégés (NO_3^-) au sein des hétéro structures CaCrMgO , correspondant aux vibrations symétriques et asymétriques de la liaison N–O [5].

Selon J. Tiburcio et al. [6], l'ajout de Mg en tant qu'agent dopant peut augmenter la quantité de groupes nitrate (NO_3) piégés dans la structure, résultant des résidus de réactif lors de la synthèse. Ce phénomène pourrait expliquer la présence du pic à 847 cm^{-1} spécifiquement dans les échantillons dopés, car il est probablement associé aux modes de vibration des ions NO_3^- incorporés en raison du dopage au Mg. Par conséquent, un pic à 810 cm^{-1} dans les matériaux CaCrMgO indique la cristallinité du matériau [7].

Dans notre étude, nous avons observé un pic similaire pour les deux échantillons. Enfin, la bande nette observée à 2097 cm^{-1} était indicative de la présence de dioxyde de carbone atmosphérique dans les échantillons [2].

III.5. Caractérisation par spectromètre ultraviolet -visible

III.5.1. 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).

L'effet du dopage par le dopant Mg sur les propriétés optiques de CaCrO_3 a été étudié à température ambiante en enregistrant leurs spectres UV-Vis, comme le montre la figure III.4

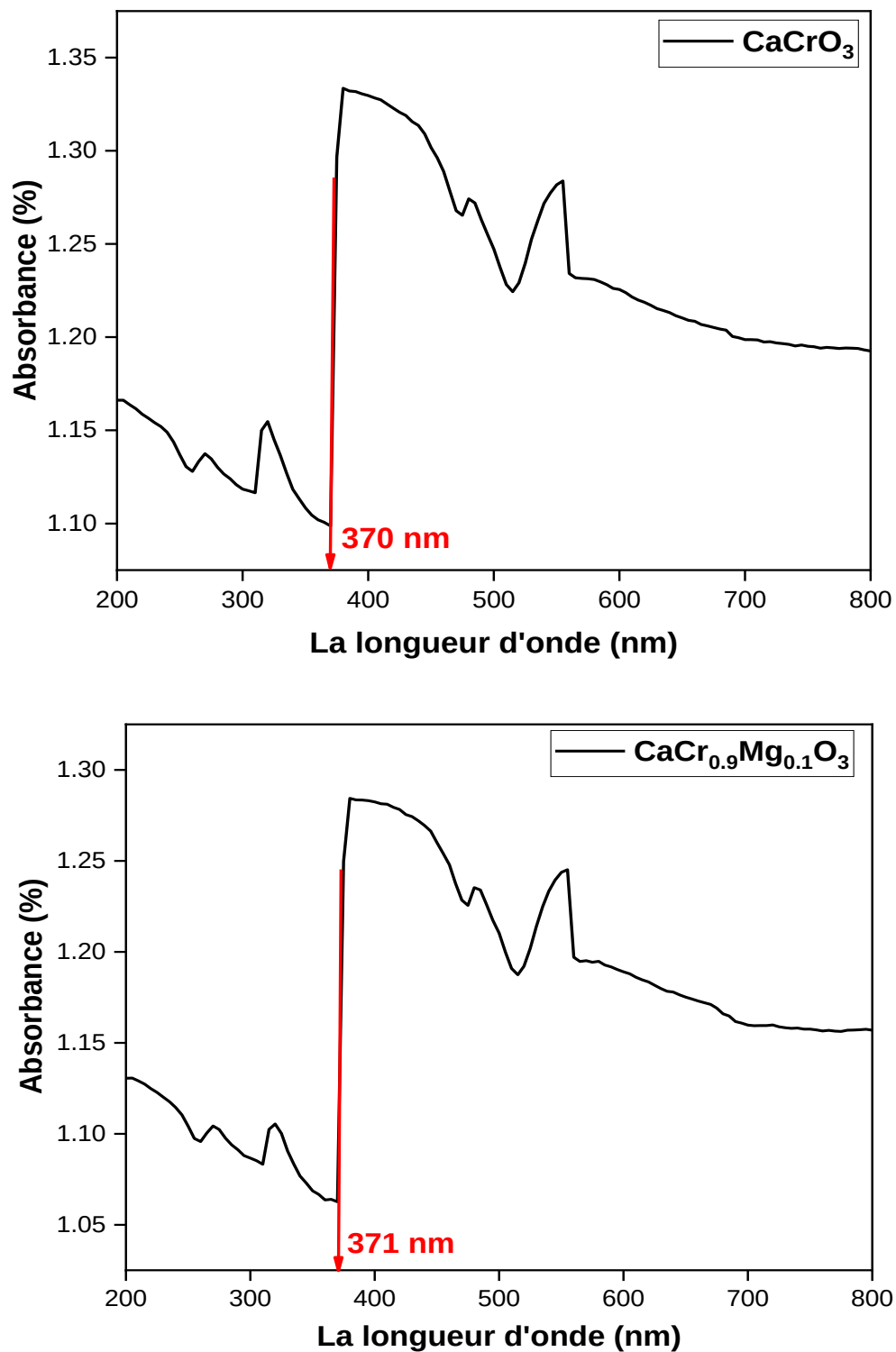


Figure III.4: Spectres d'absorptions UV-Visible pour les compositions CaCrO_3 et $\text{CaCr}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$

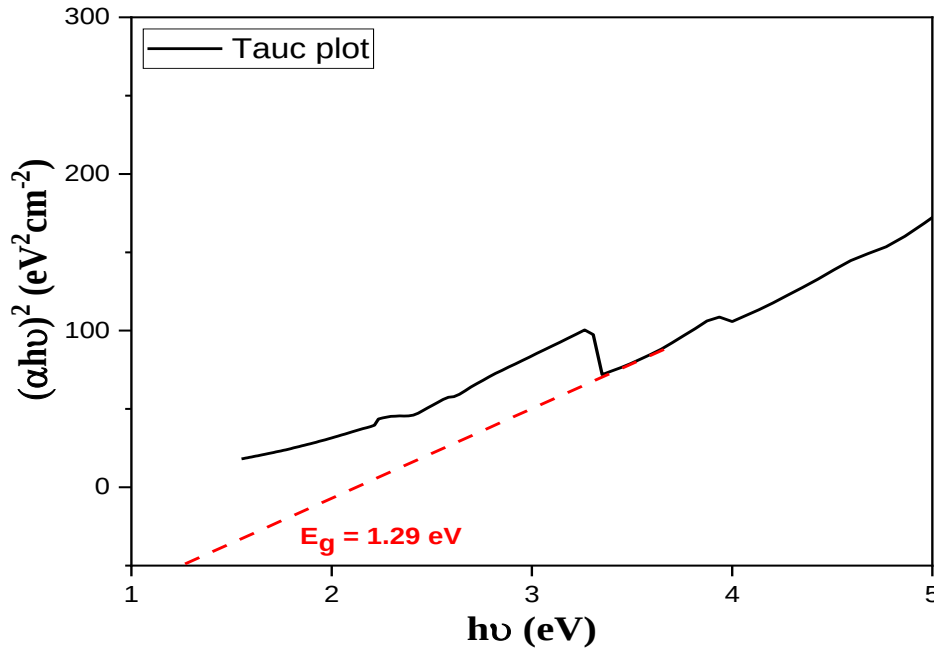
La figure III.4 présente les spectres d'absorption UV-visible des échantillons de pérovskite non dopée CaCrO_3 et dopée $\text{CaCr}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$; une différence significative est observée entre les deux matériaux. L'échantillon dopé montre un léger déplacement du bord d'absorption vers des longueurs d'onde plus élevées (de 370 nm à 371 nm), traduisant une réduction de la bande interdite. Ces bandes sont attribuées à la transition métal-métal [8-11], traduisant une réduction de la bande interdite.

III.5.2. Estimation de l'énergie de gap (E_g)

L'estimation du gap optique des composés élaborés CaCrO_3 et $\text{CaCr}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$ a été calculé en appliquant la relation de Tauc [12] (Eq1) pour un gap direct du composé pur CaCrO_3 et dopé $\text{CaCr}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$

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

La valeur estimée de E_g est déduite par extrapolation de la partie linéaire de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ sur l'axe des abscisses ($h\nu$), comme le montre la figure III.5



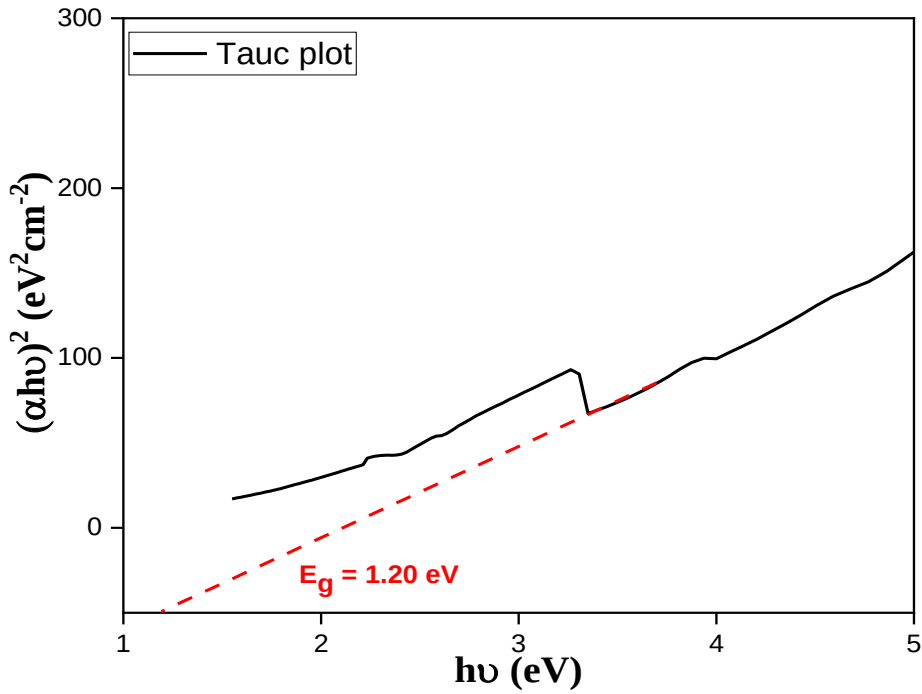


Figure III.5: Courbe $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ pour les compositions CaCrO_3 et $\text{CaCr}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$

La pérovskite non dopée possède une valeur de bande interdite d'environ 1,29 eV, tandis que la pérovskite dopée affiche une valeur réduite à 1,20 eV. Cette diminution est attribuée à l'effet du dopage, qui modifie la structure électronique du matériau en facilitant la transition des électrons vers la bande de conduction sous l'effet de l'irradiation lumineuse. Ce rétrécissement de la bande interdite favorise une meilleure absorption de la lumière visible, ce qui rend la pérovskite dopée plus prometteuse pour les applications photo catalytiques.

Références bibliographiques

- [1] Ilham CHADLI, Synthèse et caractérisation des sels précurseurs Par la méthode sol gel, Thèse de doctorant, Université Mohamed Khider-Biskra,(2017)
- [2] Amin M, Rafique HM, Yousaf M et al. J Mater Sci: Mater Electron 28:17234–17244. (2017)
- [3] Xu JH, Ke H, Jia DC et al . J Alloys Compd 472:473–477. (2009)
- [4] Wu H, Xue P, Lu Y, Zhu X . J Alloys Compd 731:471–477. (2018)
- [5] Wang C, Gao S, Zhang Y et al. Colloids Surf A Physicochem Eng Asp. (2022)
- [6] Mazouzi DE, Djani F, Soukeur A et al. Surfaces and Interfaces. (2024)
- [7] Tibu]rcio J, Sacari E, Chacaltana J et al. Energies (Basel). (2023)
- [8] Dhanya SR, Nair SG, Satapathy J, Kumar NP. American Institute of Physics Inc. (2019)
- [9] A. P. Blessington Selvadurai, V. Pazhanivelu, R. Murugaraj, Supercond Nov Magn, 27, 839- 844. (2014)
- [10] Y. G. Xiao, W. Q. Zhong, Z. Y. Deng, F. S. Yan, L. Jin, Materials Science : Materials Electronics, 26, 1–7. (2015)
- [11] T. Gholam, L. R. Zheng, J. O. Wang, H. J. Qian, R. Wu, H. Q. Wang, Nanoscale Research Letters, 14, 1-12. (2019)
- [12] S. Chaturvedi, R. Das, P. Poddar, S. Kulkarni, RSC Advances, 5, 23563–23568. (2015)
- [13] J. Tauc and F. Abeles, Optical Properties of Solids; North-Holland: Amsterdam, (1970)

Conclusion générale

Conclusion Générale

L'objectif de ce travail a porté sur l'élaboration par procédé sol-gel voie citrate et la caractérisation par spectroscopie infrarouge (IRTF) et spectrophotomètre UV-visible des oxydes mixtes de type pérovskite $\text{CaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ avec ($0.0 \leq x \leq 0.1$) ainsi que l'étude de l'influence de la substitution dans le sous réseau B par le Mg sur les propriétés structurales et optiques de la composition CaCrO_3 .

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

- ✓ L'examen par spectroscopie infrarouge (IRTF) pour toutes les compositions a révélé : Les bandes d'absorption détectées entre 600 et 400 cm^{-1} étaient liées à la formation d'oxydes métalliques (Ca–O, Cr–O, Mg–O), ce qui est indicatif de la structure pérovskite.
- ✓ Plus précisément, les pics observés à 525 cm^{-1} , 591 cm^{-1} et 426 cm^{-1} ont été attribués aux vibrations d'étirement le long de l'axe M–O et aux vibrations de flexion des liaisons M–O, respectivement. Ces caractéristiques sont typiques des groupes octaédriques MO_6 présents dans les composés pérovskites.
- ✓ Les spectres d'absorption UV-visible des échantillons de pérovskite non dopée CaCrO_3 et Dopée $\text{CaCr}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$; une différence significative est observée entre les deux matériaux. L'échantillon dopé montre un léger déplacement du bord d'absorption vers des longueurs d'onde plus élevées (de 370 nm à 371 nm), traduisant une réduction de la bande interdite. Ces bandes sont attribuées à la transition métal-métal et traduisant une réduction de la Bande interdite.
- ✓ La pérovskite non dopée possède une valeur de bande interdite d'environ $1,29 \text{ eV}$, tandis que la pérovskite dopée affiche une valeur réduite à $1,20 \text{ eV}$. Cette diminution est attribuée à l'effet du dopage, qui modifie la structure électronique du matériau en facilitant la transition des électrons vers la bande de conduction sous l'effet de l'irradiation lumineuse. Ce rétrécissement de la bande interdite favorise une meilleure absorption de la lumière visible, ce qui rend la pérovskite dopée plus prometteuse pour les applications photo catalytiques.

Résumé : Dans ce travail deux échantillons CaCrO_3 et $\text{CaCr}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$, ont été préparée en adoptant le procédé sol-gel voie citrate. L'effet de la substitution dans le sous réseau B par le Magnésium sur les propriétés structurales et optiques de la composition mère CaCrO_3 a été étudié par spectroscopie infrarouge (IRTF) et spectroscopie UV-Visible respectivement. L'étude par spectroscopie infrarouge (IRTF) a montré deux bandes fortes entre 400 et 600 cm^{-1} . Ces bandes sont liées à l'environnement entourant l'octaèdre MO_6 dans la pérovskite ABO_3 . La spectroscopie UV-Visible a révélé que l'énergie de gap E_g des échantillons a diminué avec l'augmentation du taux de dopant Mg. Ce rétrécissement de la bande interdite favorise une meilleure absorption de la lumière visible, ce qui rend la pérovskite dopée plus prometteuse pour les applications photo catalytiques.

Mots clés : Procédé, UV-Visible, gap, optiques, photocatalyse.

Summary: In this work, two samples CaCrO_3 and $\text{CaCr}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$ were prepared using the citrate sol-gel method. The effect of magnesium substitution in the B sublattice on the structural and optical properties of the parent composition CaCrO_3 was studied using infrared spectroscopy (IRTF) and UV-Visible spectroscopy, respectively. The infrared spectroscopy study showed two strong bands between 400 and 600 cm^{-1} . These bands are related to the environment surrounding the MO_6 octahedron in the ABO_3 perovskite. UV-Visible spectroscopy revealed that the energy gap (E_g) of the samples decreased with the increasing Mg dopant concentration. This narrowing of the band gap promotes better absorption of visible light, making the doped perovskite more promising for photocatalytic applications.

Keywords: Process, UV-Visible, gap, optics, photocatalysis.

ملخص: في هذا العمل تم تحضير عينات CaCrO_3 و $\text{CaCr}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$ ، بطريقة صول جال سترات تمت دراسة تأثير الاستبدال في الشبكة الفرعية B بالمغنيزيوم على الخصائص البنيوية والبصرية للمركب الأم CaCrO_3 بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء (IRTF) ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية المرئية على التوالي. أظهرت دراسة التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (IRTF) وجود نطاقين قويين ترددهما بين 400 و 600 cm^{-1} . ترتبط هذه النطاقات بالبيئة المحيطة بثمانية السطوح MO_6 في البيروفسكايت ABO_3 . أظهر التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية أن طاقة الفجوة E_g للعينات إنخفضت مع زيادة مستوى المنشط Mg. يعمل هذا التضييق في فجوة النطاق على تعزيز امتصاص الضوء المرئي بشكل أفضل، مما يجعل البيروفسكايت المضاف أكثر فعالية في تطبيقات التحفيز الضوئي.

الكلمات المفتاحية : العملية، الأشعة فوق البنفسجية المرئية، الفجوة، البصريات، التحفيز الضوئي.



تصریح شرفی

خاص بالالتزام بقواعد النزاهة العلمية لإنجاز بحث
(ملحق القرار 1082 المؤرخ في 2021/12/27)

إلى الماضي أسفله،

السيدة (ة): بن بقليل دلاله
الصفة: طالب سنة ثانية ماستر كيمياء تخصص: كيمياء المواد

الحامل (ة) لبطاقة التعريف الوطنية رقم: 2.1.1.52972 الصادرة بتاريخ: 05/13/2022
 المسجل بكلية: علموج القيمة: قسم: علوم مادة: والمكلف
 بانجاز أعمال بحث : مذكرة ماستر في الكيمياء

Elaboration et caractérisation d'un matériau piézo
de type pérovskite par la méthode de sol gel

أصرح بشرفي أنني ألتزم براءات المعيير العلمية والمنهجية ومعايير الأخلاقيات المهنية والنزاهة الأكاديمية المطلوبة في أبحاثي. البحث المذكور أعلاه وفق ما ينص عليه القرار رقم 1082 المؤرخ في 2021/12/27 المحدد للقواعد المتعلقة بالوقاية من المراقبة العلمية ومكافحتها.

التاريخ: 2025/05/26

إمضاء المعنى بالمر

Bor.