

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
جامعة عمّار تليدي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT
كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT Sciences de la Matière



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la matière

Filière : chimie

Option : chimie inorganique

Présenté Par:

M^{elle} GRINAT Youssra

M^{elle} GRINAT Zohra

THÈME

Préparation, caractérisation et propriétés photo-catalytique de
MBiO₃ poudre

BenmoulaiHebboulZoulikha
Belhadj Soraya

Maître de conférences A
Maître de conférences B

Président
Examineur

MOUATTAH Dalila

Maître Assistant A

Rapporteur

Année Universitaire : 2021-2022

Remerciements

Avant tous, nous remercions Allah, le tout grand et puissant qui a aidé à arriver à ce moment en succès .

Ce travail de mémoire a été réalisé dans les laboratoires : pédagogique de des département de Sciences de la matière et LPCM à l'université Amar Telidji de Laghouat. Je tiens à remercier Monsieur le président de LPCM de nous avoir accueilli au sein de son équipe de recherche.

Nous tenons à exprimer notre gratitude à notre directrice de mémoire, M^{elle} MOUATTAH Dalila, et de la remercier de nous avoir guidés, aidés et Conseillés.

Nous exprimons nos plus vives gratitude à m^{dm} Benmoulai Hebboul Zoulikha professeur à l'université de laghouat pour avoir accepté la présidence de jury.

Nous exprimons aussi nos plus vives gratitude à m^{damme} le Belhadj Soraya MCB Maître de conférences B à l'université de laghouat pour avoir accepté d'examiner ce travail de master.

« Les derniers sont les premiers dans notre réalité ». nous ne saurons conclure sans remercier les personnes les plus chères: nos parents, nos sœurs et nos frères pour tout ce qu'ils m'ont apporté tant au niveau de nos Études qu'au niveau de la vie de tous les jours.

DEDICACE

- ***C'est avec une grande joie, que j'exprime ma gratitude et mes sentiments les plus nobles en dédiant ce travail à :***

A mes chers parents : a ma mère qui m'a encouragée durant toutes mes études , A mon père, source de ma vie ,

Ma grande famille, Mon frère YAHIA et sa mariée RABABE et mon frère YASSER et ANES et MAAMAR et des remerciements spéciaux à mon frère ABDALLAH et mes sœurs DJIHAN ,MALIKA ,ROKAI , SAFIA,ASMA , ZHAIRO et mon Oncle AISSA Et mon défunt grand père EL HADJ MAAMAR et EL HADJ ABDALLAH, et ma chère grand mère FATIMA et HALIMA et mon Oncle KHALED et À tous mes oncles, tantes, mes frères et mes tantes .

Tous ceux qui m'ont aidé à réaliser ce travail Rania Ghezal .

Tous mes amis et mes proches, Ihssan , Kawther ,Oumssoud, Aicha, Bouchra, Razika , Loubna ,Fairouz .

Remerciements particuliers à mes professeurs LAHOUL ABDELMALEK

GRINAT Youssra

DEDICACE

C'est avec une grande joie, que j'exprime ma gratitude et mes sentiments les plus nobles en dédiant ce travail à :

A mes chers parents : a ma mère qui m'a encouragée durant toutes mes études , A mon père, source de ma vie ,

Ma grande famille, Mes frères Ahmed Hamza Massoud ,et mes sœurs Amel ,Fatima ,Nedjma , khadoudj, aicha, douaa, maroi, youssra ,hind et ma grand père.

Tous ceux qui m'ont aidé à réaliser ce travail Rania Ghezal .

Tous mes amis et mes proches, Nour , Rofida , manel , lina .

GRINAT Zohra

LISTE DES FIGURES

La figure	Le titre de figure	La page
I.1	Deux façons de représenter la structure pérovskite	6
I.2	a) Structure cristalline de la pérovskite CaTiO ₃ , b) Matériau pérovskite CaTiO ₃ .	6
I.3	Diverses types de pérovskites	7
I.4	(a) pérovskites cubique, (b) pérovskite tétragonal orientation [001].	8
I.5	Structure rhomboédrique de pérovskite	8
I.6	Pérovskite Orthorhombique	9
I.7	Présentation de la maille monoclinique de cristal GdFeO ₃ .	9
I.8	Présentation de structure de pérovskite complexe	10
I.9	(a) Structure de dispositif commune des LED de pérovskite et (b) Injection et transport de porteurs dans les LED de pérovskite. HTL, couche de transport de trous; EML, couche émettrice; ETL, couche de transport d'électrons	14
I.10	Les architectures les plus utilisés dans les cellules solaires à base de pérovskite, (a) mésoporeux, (b) couche de recouvrement (Capping-layer), (c) n-i-p planaire et (d) p-i-n planaire	16
I.11	Diagramme de transfert des électrons et les processus de recombinaison dans les cellules solaires à base de pérovskite	17
I.12	Structures de quelques pérovskites à base Bismuth	18
I.13	Le schéma fonctionnel de la méthode de préparation par sol-gel	20
I.14	Le schéma fonctionnel de la méthode de préparation par Co-précipitation.	20
I.15	cycle de photo catalytique	23
II.1	(A) Diffusion des rayons X par un atome. (B) Principe de la diffraction des rayons X. (C). Diffractomètre Bragg-Brentano. (D) Grains diffractant dans une poudre	27

II.2	Diffractionnètre X'Pert PHILIPS.	28
II.3	Principe de la spectroscopie UV-Visible	29
II.4	Protocole de synthèse par voie sol-gel pour le BaBiO ₃	31
II.5	Protocole de synthèse par voie Co-précipitation pour le SrBaBiO ₃	34
II.6	Protocole de synthèse par voie sol-gel pour le K _{0.1} Sr _{0.9} BiO ₃	36
II.7	différentes poudres du système Sr _x Ba _{1-x} BiO ₃ avant et après les calcination	37
II.8	différentes poudres du système K _x Sr _{1-x} BiO ₃ avant et après les calcination.	37

LISTE DES TABLEAUX

Le tableau	Le Titre de tableau	La page
I.1	Les Propriétés et l'applications des matériaux pérovskites	13
I.2	Étude comparative des différentes méthodes de synthèse	21
II.1	Produits utilisés pour la synthèse	25
II.2	Caractéristiques physiques de précurseurs	30
II.3	Les rapports molaire et les masses nécessaires des précurseurs utilisés dans les différentes expériences	33
II.4	Les rapports molaire et les masses nécessaires des précurseurs utilisés dans les différentes expériences	35

Liste des abréviations

BV	Bande de Valence
BC	Bande de Conducteur
FTIR	Infra-Rouge
DRX	Diffraction des rayons X
UV	U.V visible
LED	Diode électroluminescente
MEB	Microscope électronique à balayage

SOMMAIRE

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	2
----------------------------	---

PARTIE I

Les pérovskites

« Mis au point bibliographique »

I. 1 Introduction	5
I.2 Généralité sur les pérovskites	5
I.2.1 Historique	6
I.2.2 Type de pérovskite	7
I.2.2.1 Les pérovskites simples	7
I.2.2.2 Pérovskite tétragonal	7
I.2.2.3 Pérovskite Rhomboédrique	8
I.2.2.4 Pérovskite Orthorhombique	8
I.2.2.5 Pérovskite monoclinique et triclinique.....	9
I.2.2.3 Les pérovskites complexes	9
I.2.3 Propriété de pérovskite	10
I.2.3.1 Les propriétés électriques	10
I.2.3.2 Propriétés diélectriques	11
I.2.3.2.1 La piézoélectricité	11
I.2.3.2.2 La ferroélectricité	11
I.2.3.2.3 L'antiferro électricité	12

I.2.3.3 Propriétés catalytiques	12
I.2.3.4 Propriété électro-optique	12
I.2.4 Applications des matériaux pérovskites	14
I.2.4.1 Diode électroluminescente (LED)	14
I.2.4.2 Laser	14
I.2.4.3 Cellules solaires	15
I.2.4.3.1 Pérovskites en cellules solaires	15
I.2.4.3.2 Architectures des cellules à base des pérovskites	15
I.2.4.3.3 Principe de fonctionnement de la cellule solaire à base de pérovskite	16
I.2.5. Utilisation des pérovskites	17
I.3 Pérovskite a base de Bismuth	18
I.3.1 Définition	18
I.3.2. Méthodes de synthèse	19
I.3.2.1 Synthèse par sol-gel	19
I.3.2.2 Synthèse par Co-précipitation	20
II.1.1 La comparaison entre ces méthodes	21
II.1.2 Les Propriétés des Pérovskite a base de bismuthe	21
II.1.2.1 Propriétés électriques	21
II.1.2.2 Propriétés photocatalyse	22
Conclusion	23

PARTIE II

« Synthèses et caractérisations des pérovskites »

Synthèse et caractérisation de la pérovskite de type ABO_3

Partie Expérimentale.....	25
II-1 Matériels et Méthodes	25
II.1.1 Matériels et produits utilisés	25
II.1.2 Méthode de caractérisation	25
II.1.2.1 Diffraction des rayons X sur poudre (DRX)	26
II.1.2.1.a Condition de diffraction	26
II.1.2.1.b L'appareillage	27
II.2 Analyse U.V visible	28
II.2.1 Principes de la mesure caractéristique principale.....	28
III. Protocole Expérimentale	29
III.1 Synthèses par sol-gel	29
III.1.1 Description des étapes de préparation	30
III.1.1.1 Pérovskite $BaBiO_3$	30
III.1.1.2 Pérovskite $CaBiO_3$	31
III.1.1.3 Pérovskite $LaBiO_3$	32
III.1.1.4 Pérovskite $SrBiO_3$	32
III.1.1.5 Pérovskite $ALBiO_3$	33
III.2 Synthèse de solutions solides.....	33
III.2.1 Synthèses par Co-précipitation	33

III.2.2 Préparation la solution	34
III.2.3 Synthèses par Sol-Gel :.....	35
IV. Résultats et discussion	38
IV.1Caractérisation par DRX.....	38
IV.2 Analyse U.V visible.....	40
Conclusion générale	45
Références bibliographiques	47

Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

Récemment, les photo-catalyseurs pérovskites à base de bismuth ont été largement explorés en raison de leur caractère unique. Les photo-catalyseurs en *Perovskite* à base de bismuth sont largement explorés en raison de leurs propriétés photo-physiques uniques et ils offrent un potentiel d'absorption de la lumière visible et une séparation de charge photo-induite améliorée.

Notamment, les composés de pérovskite à base de bismuth peuvent être établis et stabilisés dans l'état d'oxydation pentavalent (Bi^{5+}) dans les pérovskites à base de Bi suivantes: MBiO_3 ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Ag}$), [1-3] tandis que les pérovskites à base de bismuth à double état d'oxydation (Bi^{3+} et Bi^{5+}) ont tendance à montrer les plus grandes efficacités photo-catalytiques par rapport au bismuth à mono-oxydation.

Il convient de noter que les ions de bismuth (orbitale Bi 6s) participent à la formation effective des structures de bande d'énergie dans les systèmes MBiO_3 et qu'ils sont devenus prédominants lorsque les ions Bi possèdent des états d'oxydation doubles, où les ions Bi^{3+} 6s et Bi^{5+} 6s participent spécifiquement à la formation de VB et CB respectivement, [4] ce qui conduit essentiellement à des propriétés accordables dans les structures MBiO_3 . Cependant, l'augmentation des états de double oxydation de Bi peut conduire à la création de plus de défauts de vacance d'oxygène dans le système et cela peut affecter les propriétés du MBiO_3 [5,2].

Dans cette direction, le bismuthate dont la formule chimique est MBiO_3 et surtout CaBiO_3 est théoriquement proposé comme un oxyde de pérovskite ferroélectrique monophasé, qui peut être actif sous irradiation de lumière visible. Dans certaines plages de températures, Cette famille des pérovskites possède des propriétés uniques et très importantes en raison de cette structure cristalline: des propriétés piézoélectriques, pyroélectriques, ferroélectriques, anti-ferroélectriques, para-électriques, ferromagnétiques ou paramagnétiques [1].

Les objectifs principaux de notre travail ont été, tout d'abord, l'élaboration des Pérovskites à base de Bismuth : monométallique MBiO_3 avec M : Al, La, Ca, Ba, K et Sr et aussi deux systèmes de solutions solides: $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{BiO}_3$ et $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$, par différentes voies : sol-gel et Co-précipitation. Ensuite, nous nous sommes attachés à la caractérisation de ces oxydes. Particulièrement, nous avons focalisé notre attention pour identifier les phases cristallines par diffraction des rayons X puis nous avons étudié les propriétés d'absorption

optiques par spectroscopie U.V visible, et FTIR, afin de voir si celle-ci confirme que ces matériaux sont des bons candidats dans le domaine photo catalytique.

Le manuscrit, outre la présente introduction et une conclusion générale, est divisé en deux parties :

- La première partie présente un état de l'art sur les pérovskites en général, leurs propriétés et leurs applications ainsi que les méthodes et les techniques utilisées récemment pour la synthèse et la caractérisation de ces matériaux.
- La deuxième partie décrit, tout d'abord, la méthode de synthèse des différents poudres de $M\text{BiO}_3$ avec M : Al, La, Ca, Ba, K et Sr et de solutions solides: $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{BiO}_3$ et $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$, la vérification de formation des phases souhaitées (absence d'impuretés et de phases parasites) par diffraction des rayons X et en fin l'étude des propriétés d'absorption optique par U.V. visible et FTIR.

A la fin, une conclusion résume les résultats essentiels de notre travail et propose quelques perspectives pour améliorer ce travail.

Références :

- [1] N. Nuraje, K. Su, Perovskite ferroelectricnanomaterials. *Nanoscale***2013**, 5(19): 8752–80.
- [2]M.F.M. Zwinkels, O. Haussner, P. GovindMenon, S.G. Jaras, Preparation and characterization of LaCrO₃ and Cr₂O₃methane combustion catalystssupported on a Al₁₁O₁₈ and Al₂O₃-coated monoliths, *Catal. Today***1999**, 47 : 73-82.
- [3] S.M. Khetre, A.U. Chopade, C.J. Khilare, H.V. Jadhav, P.N. Jagadale, S.R. Bamane, J. Mater. Sci. Mater. Electron **2013**, 24 :4361-4366.
- [4] A. Jaiswal, R. Das, K. Vivekanand, T. Maity, P.M. Abraham, S. Adyanthaya, P. Poddar, *J. Appl. Phys***2010**, 107 : 013912.
- [5] N. Zarrin, S. Husain, W. Khan, S. Manzoor, Sol-gel derived cobalt doped LaCrO₃: Structure and physicalproperties, *Journal of Alloys and Compounds* **2019**, 784 : 541-555.

PARTIE I

Les pérovskites

« Mis au point bibliographique »

I.1 Introduction

Les oxydes mixtes sont des phases solides homogènes comportant plusieurs types de cations métalliques d'états d'oxydation différents; pour donner des structures cristallographiques bien définies Les cations se combinent avec les ions oxydes O^{2-} , Ces cations entraînent la variation des propriétés physiques telles que la structure cristallographique, la conductivité électrique et la surface spécifique. Les méthodes de préparations la nature chimique des cations ainsi que la composition chimique de ces oxydes sont d'une importance fondamentale. Parce qu'il contribue modifications importantes du comportement électrochimique de ces matériaux [1].

Les oxydes mixtes sont classés en trois familles :

➤ **Les pérovskites** : des oxydes de formule ABO_3 où A est un gros cation et B est un petit cation d'un métal de transition, par exemple : $CaTiO_3$, $SrTiO_3$, $BaBiO_3$.

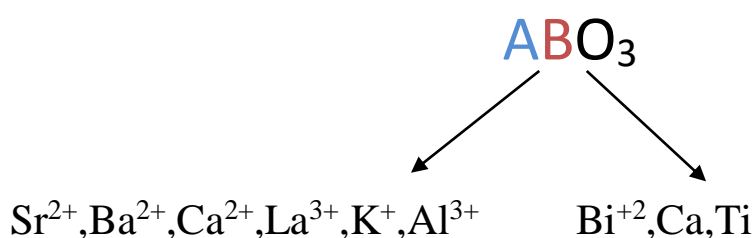
➤ **Les spinelles** : des oxydes de formules AB_2O_4 où A et B sont généralement des éléments appartenant aux métaux de transition, il existe des spinelles formes des cations A^{2+} et B^{3+} cas de (Co_3O_4) et des spinelles formés des cations A^{4+} et B^{2+} ($MnCo_2O_4$).

➤ **Les pyrochlores** : de formule $A_2B_2O_7$ où A est un cation du degré d'oxydation +3 et B au degré d'oxydation +4, par exemple : $Bi_2Ru_2O_7$, $2Zr_2O_7$. Il s'agit, le plus souvent, de composés à base de terres rares et de cations tétravalents.

Nous présentons dans ce premier chapitre une généralité sur les pérovskites et ses différentes structures ensuite nous présentons leurs principaux critères et propriétés. Puis, nous abordons les composés à base des pérovskites. [1]

I.2 Généralité sur les pérovskites

Tous les matériaux qui possèdent la structure cristalline pérovskite, comme $BaBiO_3$, $SrBiO_3$, $PbTiO_3$, $LaBiO_3$, peuvent être regroupés sous la formule chimique générale ABO_3 où A représenté un cation de grand rayon avec un nombre de coordination 12 (ex : Ba, Ca, La, Pb, Rb, Sr, Na, K...) et B un cation de rayon plus faible, de charge plus importante avec un nombre de coordination 6 (ex : Bi, Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta, ...), O est l'ion oxygène



La plupart des composés de formule ABO_3 cristallisent dans la structure pérovskite, qui correspond à la structure type $CatO_3$. Dans le cas idéal est décrite par une maille cubique de groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ où les atomes A occupent les sommets du cube, les atomes B le centre et les atomes d'oxygène O les faces (figure I.1). [2]

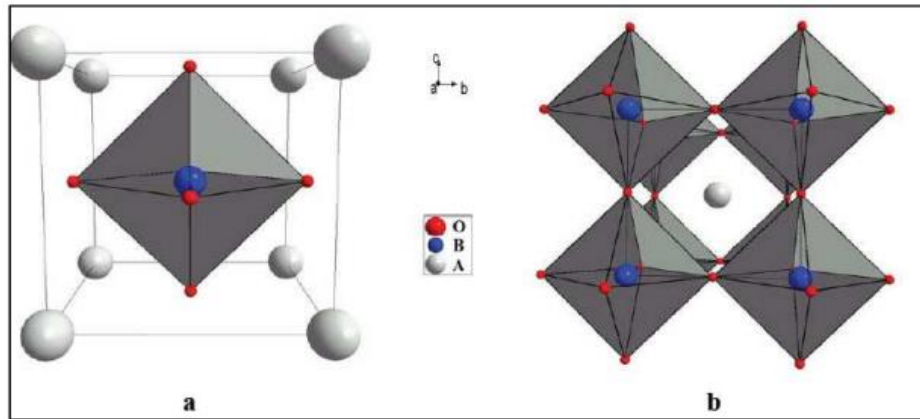
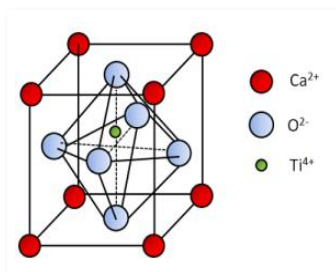


Figure I.1 : Deux façons de représenter la structure pérovskite

I.2.1. Historique

Le terme pérovskite a été associé en premier lieu à l'oxyde de titanate de calcium sa formule chimique $CaTiO_3$ de couleur (noir, brun, jaune), avec une structure cubique simple, cristal ionique massif découvert en 1839 par Gustave Rose, puis il s'est étendu à un nombre important d'oxydes cristallins et de cristaux ioniques massifs présentant une structure cristalline similaire. Le terme « pérovskite » vient du nom du minéralogiste russe Lev

Alekseevich Perovski (1792-1856) qui a étudié ces composés, mais le terme pérovskite désigne, aujourd'hui, un ensemble de composés possédant tous un même arrangement atomique ABX_3 , où A étant le cation le plus gros, B le plus petit et X l'anion. Cet anion peut être oxyde, fluorure et, en quelques cas, chlorure, bromure, iode, sulfure ou hydrure. Le cristal a été décrit pour la première fois en 1926 et publié en 1945. [3]



(a)



(b)

Figure I.2: a) Structure cristalline de la pérovskite $CaTiO_3$, b) Matériau pérovskite $CaTiO_3$.

I.2.2.Type de pérovskite

Généralement, il existe deux grands types de matériaux pérovskites qui sont classifiées en fonction de l'occupation en sites A et B, comme présente la figure I.2.2.

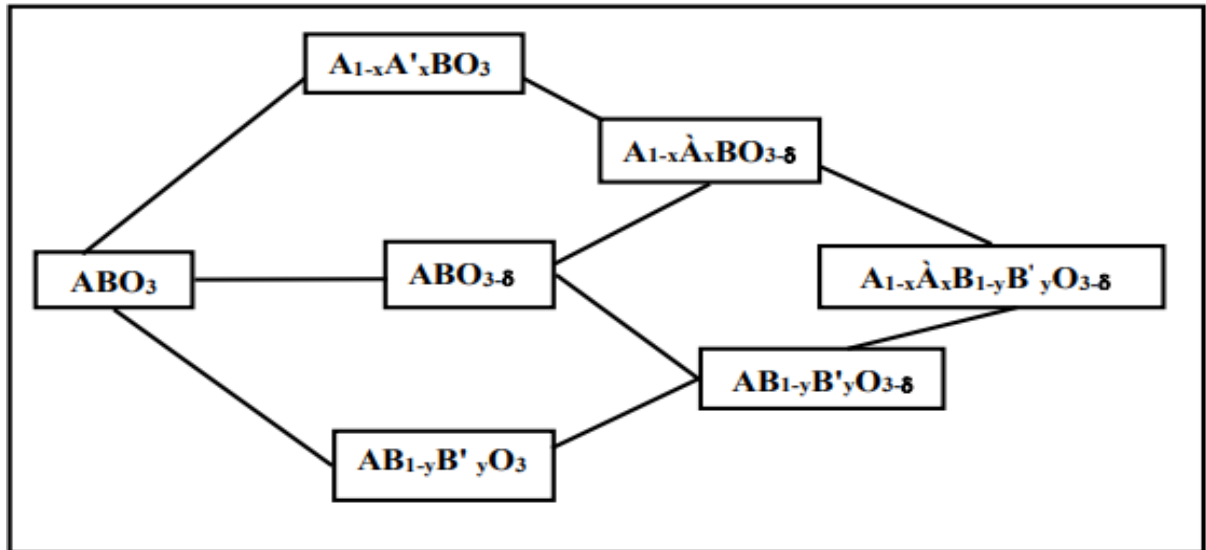


Figure I.3: Des diverses types des pérovskites .

I.2.2.1 Les pérovskites simples :

Dans lesquelles les sites A et B sont occupés par un seul type d'ions comme : $CaTiO_3$, $BaBiO_3$, $SrBiO_3$... [2]. Dans ce type on a trois types de structure cristallin :

I.2.2.1.1 Pérovskite tétragonal:

La figure du $BaTiO_3$ ferroélectrique à la température ambiante est éventuellement l'exemple le plus célèbre d'une pérovskite tétragonale, avec $a = 3.994 \text{ \AA}$, $c = 4.038 \text{ \AA}$ et $Z = 1$. Dans ces étapes les octaèdres TiO_6 sont un peu distordu (un lien Ti-O à 1.86 \AA , quatre à 2.00 \AA et une plus longue à 2.17 \AA). L'attachement du baryum, par quatre oxygènes à 2.80 \AA , quatre à 2.83 \AA et quatre autres à 2.88 \AA . Dans l'iso type $PbTiO_3$, les polyèdres TiO_6 sont plus tordus que dans $BaTiO_3$, celui-ci peut avoir un lien à la puissance plus forte de polarisation et la rayon ionique du Pb (II), ceci a été maintes fois discuté dans les systèmes comportant ce cation. [2]

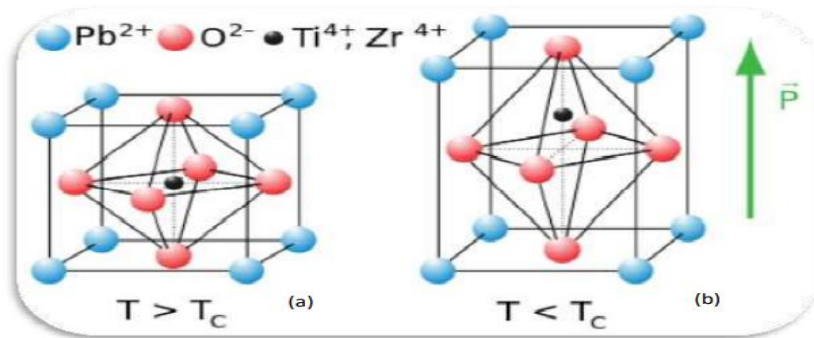


Figure I.4 : (a) pérovskites cubique, (b) pérovskite tétragonal orientation [001].

I.2.2.1.2 Pérovskite Rhomboédrique:

De nombreux matériaux, la maille cubique peut contenir une petite déformation à la symétrie rhomboédrique. Si cette déformation ne peut pas être à la maille unitaire, il se trouve une probabilité de l'indexer à la maille unitaire qui se compose d'une ou deux formules unitaires progressivement avec les angles rhomboédriques $\alpha \sim 90^\circ$ où $\alpha \sim 60^\circ$. Mais, d'une façon générale les anions sont déplacés comme l'exige la maille de plus vaste unité avec $\alpha \sim 60^\circ$. *LaAlO3*, *AlO3*, *LaNiO3* et *LaCoO3*. Sont Les exemples des pérovskites rhomboédriques. [2]

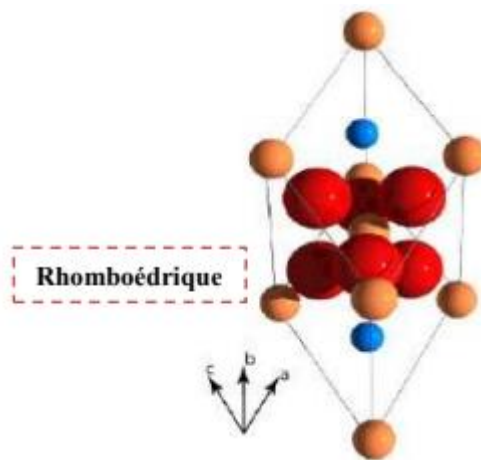


Figure I.5 : Structure rhomboédrique de pérovskite .

I.2.2.1.3 Pérovskite Orthorhombique:

Pour l'illustration de toutes les pérovskites orthorhombiques distordues la structure *GdfeO3* est éventuellement la plus utilisée. Son groupe d'espace est *Pbnm* et les paramètres de mailles 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 pseudo maille cubique a' par : $a \sim b \sim \sqrt{2}a'$ et $c \sim 2a'$. Les octaèdres de FeO_6 sont distordus et inclinés dans cette structure. Également le polyèdre GdO_{12} est strictement distordu, illustrant des coordinations (8 + 4). D'autres matériaux adoptant cette structure orthorhombique distordue sont $NaUO_3$, $NaMgF_3$, $LaYbO_3$ et un grand nombre de composés de lanthanide de type $LaCrO_3$, $LaGaO_3$, $LaFeO_3$, $LaMnO_3$, $LaRhO_3$,...[2]

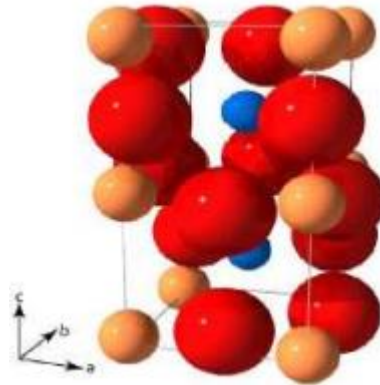


Figure I.6 : Pérovskite Orthorhombique .

I.2.2.1.4 Pérovskite monoclinique et triclinique:

Les mailles unitaires ($BiMnO_3$, $BiScO_3$) monocliniques ou ($AgCuF_3$ et $CsPbI_3$, $PbSnO_3$, $BiCrO_3$, etc.) tricliniques ont été mentionnées dans plusieurs cas. Mais, de nombreux cas, ces mailles se sont avérées être des pseudo mailles d'une vraie maille multiple. Par exemple ; les phases de-type $GdFeO_3$ ont été fréquemment classées sur les bases d'une pseudo maille monoclinique avec $a \sim b \sim a'$ et $\beta \sim 90^\circ$ [2].

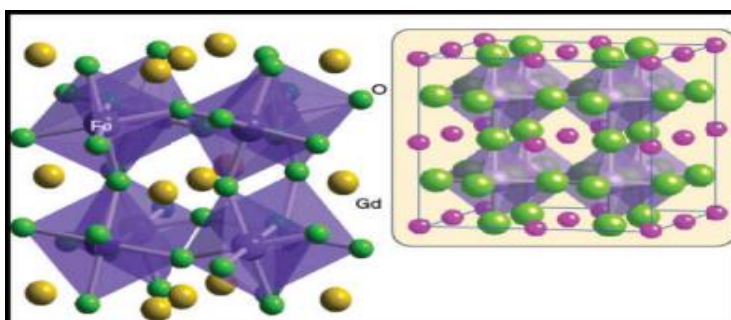


Figure I.7: Présentation de la maille monoclinique de cristal $GdFeO_3$.

I.2.2.2 Les pérovskites complexes :

dans lesquelles les sites A ou B sont occupés par deux ou plusieurs ions différents comme $Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ ou $Pb(Zr,Ti)O_3$ On peut trouver également des structures dans lesquelles

les deux types de sites A et B sont occupés simultanément par plusieurs cations comme $(Pb_{1-x}La_x)(Zr_yTi_{1-y})O_3$.

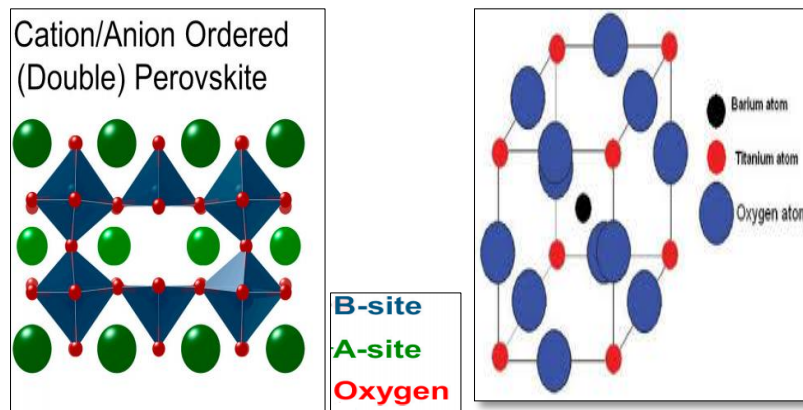


Figure I.8 : Présentation de structure de pérovskite complexe .

I.2.3 Propriété de pérovskite :

Ces dernières années, des matériaux de type pérovskite sont de plus en plus importants et intéressants car ils ont un grand potentiel pour contribuer à pile à combustible solide, transducteurs, actionneurs, électrolyte solide et résistance fixe, appareils électromécaniques, etc. en raison de la structure cristalline particulière, la conductivité électrique et piézoélectrique, propriétés électro-optique et le magnétisme, l'activité catalytique, la sensibilité de gaz, etc. Les piles à combustible à base de chromites de lanthane, oxyde solide (SOFC), $LaCrO_3$, ont été étudiées comme cathode et électro-catalyseurs d'anode potentiellement pour leur utilisation comme interconnexion matériaux pour l'empilement de cellules. Ces matériaux pérovskite sont rapportés pour être assez stables à la fois oxydants et réducteurs atmosphériques. Ils peuvent être facilement remplacés sur le A et Sites B avec éléments alcalino-terreux et métaux de transition respectivement, ce qui permet des modifications intéressantes de leur électronique ainsi que leurs propriétés catalytiques et pour leur utilisation comme interconnexion matériaux pour l'empilement de cellules. [3]

I.2.3.1 Les propriétés électriques :

Elles sont supraconductrices à des températures relativement élevées, elles transforment la chaleur ou la pression mécanique en électricité (piézoélectricité), placées dans un champ magnétique (magnétorésistance), s'accroissent les réactions chimiques (catalyseurs) et changent soudainement leur résistance électrique lorsqu'elles sont. De nombreuses études électrochimiques sur les électrodes à base de ces oxydes ont été effectuées en milieu aqueux

Elles ont révèlè un rôle électro catalytique important dans la réaction d'électrode à oxygène à température ambiante. [3]

I.2.3.2 Propriétés diélectriques :

Les oxydes à structure pérovskite sont majoritairement des matériaux isolants, caractérisés par leurs propriétés diélectriques. Les matériaux diélectriques sont définis par l'apparition d'une polarisation électrique, notée P, sous l'action d'un champ électrique

$$\mathbf{E} : \mathbf{P} = \epsilon_0 \cdot \chi \cdot \mathbf{E} \quad (1)$$

- ϵ_0 la permittivité du vide
- χ la susceptibilité diélectrique du matériau.

Ils sont généralement caractérisés par leur permittivité relative (constante diélectrique) notée ϵ_r ou K :

$$\epsilon_r = \epsilon \epsilon_0 = 1 + \chi \quad (2)$$

la permittivité du matériau. Ces matériaux peuvent aussi être classifiés selon leur ϵ Avec facteur de pertes $\tan(\delta)$ qui est caractéristique de la dissipation d'énergie dans le matériau.

$$\tan(\delta) = \epsilon'' / \epsilon' \quad (3)$$

Avec ϵ' la partie réelle de la constante diélectrique et ϵ'' sa partie imaginaire. [4]

I.2.3.2.1 La piézoélectricité :

C'est un phénomène correspondant à l'apparition de charges et donc d'une polarisation sous l'influence d'une contrainte mécanique. C'est l'effet piézoélectrique direct. Qui inverse correspond à la déformation d'un matériau sous champ électrique. Cette propriété n'est observée que dans les cristaux appartenant à une classe non-centrosymétrique. [4]

I.2.3.2.2 La ferroélectricité :

Les ferroélectriques sont des matériaux pyroélectriques pour lesquels la direction de polarisation peut être inversée par l'application d'un champ électrique, dont la valeur est supérieure à celle du champ coercitif E_c . Une définition simple de la ferroélectricité pourrait donc être : Un cristal ferroélectrique est un cristal qui possède une polarisation spontanée

inversible sous l'action d'un champ électrique et pouvant être représentée par un cycle d'hystérésis. [4]

I.2.3.2.3 L'anti ferroélectricité :

Dans les matériaux anti ferroélectriques, comme dans les matériaux ferroélectriques, il existe un déplacement des cations par rapport au centre de leur cavité. Toutefois, si ces déplacements se font tous dans le même sens dans le cas des ferroélectriques, ce n'est pas le cas pour les composés anti ferroélectriques : il existe donc pour chaque déplacement cationique son opposé au sein de la maille. Celle-ci sera donc nécessairement non-polaire. Cette mise en ordre est analogue à celle observée pour les matériaux ferroïques à ordre magnétique que sont les antiferromagnétiques, d'où par extension l'appellation d'anti ferroélectriques. Les matériaux anti ferroélectriques, comme les matériaux ferroélectriques, ont un comportement non linéaire en fonction du champ électrique. Toutefois, la polarisation de ces matériaux s'annule après la suppression du champ. La double boucle observée est caractéristique des matériaux antiferroélectriques. [4]

I.2.3.3 Propriétés catalytiques :

Les pérovskites de type ABX_3 présentent plusieurs propriétés intéressantes : optique, magnétique, électrique et catalytique, spectroscopie vibrationnelle. La catalyse d'oxydation des pérovskites oxydes, qui est l'application catalytique la plus importante, a été décrite dans nombre de recherches avec l'accent particulier sur l'influence de la structure et la composition de surface sur les propriétés catalytiques. [3]

I.2.3.4 Propriété électro-optique :

La propriété électro-optique de certains matériaux pérovskites se traduit par la modification de la propagation d'une onde électromagnétique à travers un matériau, les effets électro-optiques sont intensivement étudiés sur les matériaux $(Pb, La)(Zr, Ti)O_3$. Cet effet est appliqué aux dispositifs de guide d'ondes, micro-miroir déformable, doubleur de fréquence [5].

Tableau I.1: Les Propriétés et l'application des matériaux pérovskites. [6]

Propriété	Applications
Pyroélectrique	Détecteurs thermiques Imageurs IR Générateur d'énergie
Piézoélectricité direct	Déformation → Champ électrique: Générateurs d'impulsion haute tension (allumage des gaz, briquets) Capteurs (accéléromètres, imageurs IR, télécommande, microphones)
Inverse	Champ électrique → Déformation : Transducteurs ultrasonores de puissance (nettoyage ultrasonore, projecteur sonar en acoustique sous-marine) Actuateurs Moteurs piézoélectriques (ultrasonore) Imprimante jet d'encre Capteur sonar
Mixte	Filtres électromécanique
Ferroélectricité	Condensateurs Déphaseurs HF Filtres ultrasonores Transducteurs ultrasonores Mémoires non volatiles Diodes optiques Doubleurs Modulateurs
Antiferroélectricité	Transducteurs Condensateurs de stockage d'énergie

I.2.4.Applications des matériaux pérovskites :

I.2.4.1 Diode électroluminescente (LED) :

Les premières LED ont été présentées dans les années 90 à base de matériaux actifs étaient pour pérovskites halogénées, ils ont montré un plus fort potentiel gap. Ce qui a rendu possible la réalisation des LED multicolores. Parmi ces matériaux, les composés bromés et le composé $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$, en général qui présentent des propriétés optiques particulièrement avantageuses. Grâce à des architectures et des procédés de fabrications simples, les composants basés sur des technologies proches des OLED (diodes organiques) sont prometteurs. [5]

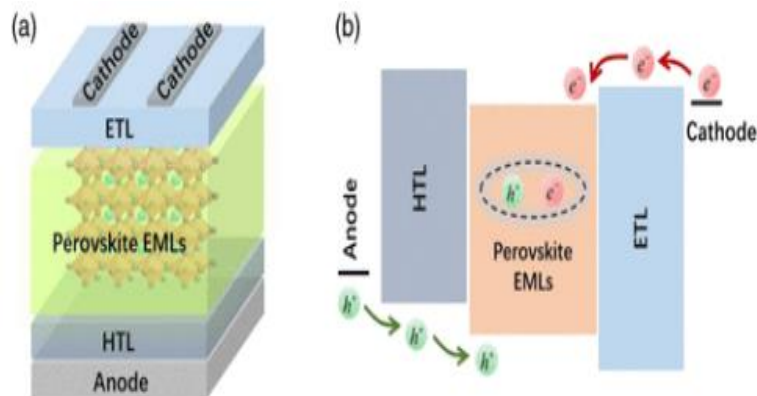


Figure I.9: (a) Structure de dispositif commune des LED de pérovskite et (b) Injection et transport de porteurs dans les LED de pérovskite. HTL, couche de transport de trous; EML, couche émettrice; ETL, couche de transport d'électrons.

I.2.4.2 Laser :

Kondo et ses collaborateurs ont observé en 1998, L'effet du laser sur les matériaux pérovskites. Où il y avait une émission laser à double excitation sur le composé en couches de pérovskite $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ à 16°C et sous pompage optique. Après 20 ans, Zhu ses collaborateurs ont réalisé des nanotubes à base de pérovskites tridimensionnelles. Ces nanotubes possèdent une longueur d'onde d'émission accordable à température ambiante. [5]

I.2.4.3 Cellules solaires :

I.2.4.3.1 Pérovskites en cellules solaires :

L'énergie solaire, ainsi que l'énergie éolienne, la biomasse, les marées et la géothermie sont en train de devenir des sources d'énergie alternatives pour notre planète dépourvue d'énergie. Parmi ces sources, l'énergie solaire est une énergie renouvelable et propre qui apporte une réponse aux préoccupations croissantes suscitées par le réchauffement de la planète et les gaz à effet de serre provenant des combustibles fossiles. Les technologies promettant une combinaison de coût réduit et de facilité de fabrication avec une meilleure matrice de récupération d'énergie offrent des opportunités intéressantes pour remplacer le silicium.

En tant que nouvel entrant dans ce domaine, les pérovskites aux halogénures organométalliques offrent des perspectives de captivation. La capacité de traitement en solution, l'absorption solaire à large spectre, les faibles pertes de recombinaison non radioactives et le potentiel de capitalisation de la recherche et du développement dans le domaine des cellules solaires organiques et sensibilisées aux colorants fournissent tous les ingrédients nécessaires au développement de cette technologie comme alternative à la domination du silicium. L'avènement de la pérovskite hybride a émerveillé les groupes de recherche du secteur photovoltaïque, car il a démontré une performance élevée et une croissance rapide au cours des 5 dernières années. Ces matériaux ont entraîné une augmentation de l'efficacité de conversion de l'énergie (PCE) pour les appareils photovoltaïques (PV) allant au-delà de 20% . [5]

I.2.4. 3.2 Architectures des cellules à base des pérovskites :

Il existe quatre architectures principales utilisées dans la conception et la fabrication des cellules solaires à base de pérovskite avec des performances différentes. Ces architectures sont appelées méso-poreux, couche de recouvrement. Pour la modélisation et la simulation numérique, il sera préférable d'utiliser la configuration d'une cellule solaire à couche mince à hétérojonction. Ces dernières caractérisent les cellules solaires à base de pérovskite, d'une manière similaire à la structure de cellules solaires à semi-conducteurs composites à couche mince, telles que CIGS. [5]

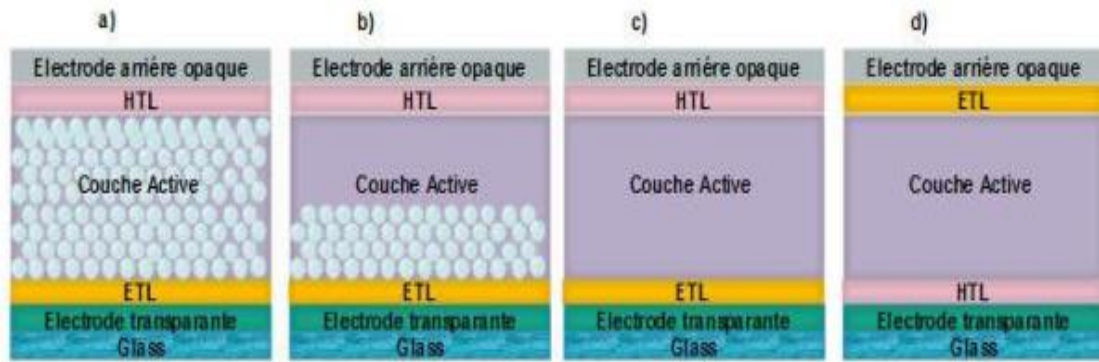


Figure I.10: Les architectures les plus utilisés dans les cellules solaires à base de pérovskite, (a) mésoporeux, (b) couche de recouvrement (Capping-layer), (c) n-i-p planaire et (d) p-i-n planaire.

Les configurations ci-dessus sont couramment utilisées dans les dispositifs à cellules solaires en pérovskite.

I.2.4.3.3 Principe de fonctionnement de la cellule solaire à base de pérovskite :

Un principe de fonctionnement simplifié de la cellule solaire à base de pérovskite implique l'absorption de photons par la couche d'absorbeur de pérovskite. L'absorbeur de pérovskite a une faible énergie de liaison à l'exciton qui indique la génération de porteurs de charge libre lors de l'absorption de photons et se produit en quelques picosecondes. Ces porteurs de charge libres générés sont ensuite transportés vers les contacts d'interface. Pendant le déroulement du transfert (figure I.11), le processus souhaité (flèche rouge) se déroule en trois étapes :

- Photo-excitation dans l'absorbeur de pérovskite (1).
- Transfert d'électrons dans l'ETL (2).
- Transfert de trous en HTL (ou transfert équivalent d'électrons de HTL en pérovskite) (3).

Un grand nombre de processus indésirables (flèche verte) peuvent survenir. Ils consistent en :

- ✓ Une recombinaison des espèces photo-générées (4).
- ✓ Un transfert de charge arrière aux interfaces de HTL et de TiO₂ avec de la pérovskite (5, 6).
- ✓ Un contact direct entre HTL et TiO₂ (7).

Enfin, après avoir surmonté les barrières d'extraction au niveau des interfaces, les porteurs de charge restants peuvent être transférés via des interfaces de contact sélectives et peuvent être extraits par les électrodes respectives. [5]

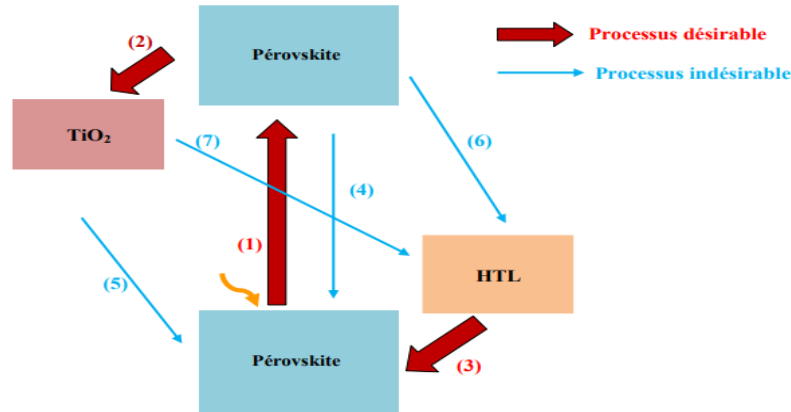


Figure I.11 : Diagramme de transfert des électrons et les processus de recombinaison dans les cellules solaires à base de pérovskite.

I.2.5. Utilisation des pérovskites :

La figure ci-dessous nous montrent que certaines pérovskites, à savoir $Sr_xLa_{1-x}MnO_3$, $Sr_xLa_{1-x}O_3$, $SrCeO_3$ et $SrTiO_3$ sont utilisés pour des applications de transport de l'oxygène (par exemple dans des électrodes à diffusion gazeuse).

Un autre intérêt des oxydes de type pérovskite est la très grande diversité des cations A et M. Il est ainsi possible d'ajuster les propriétés cristallographiques et électroniques des pérovskites pour les adapter aux applications en effectuant des substitutions appropriées. Toutefois, il est bien connu que la plupart des oxydes pérovskites présentent en général des écarts à la stœchiométrie en oxygène qui influent sur leurs propriétés (notamment les propriétés magnétiques, optiques, électriques, diélectriques).

En effet, à l'équilibre thermodynamique, la composition de la plupart d'oxydes et notamment les oxydes pérovskites dépend de la température et de la pression partielle d'oxygène. De nombreux travaux ont montré que la taille, la morphologie, la texture et la non-stœchiométrie des poudres jouent un rôle significatif sur les propriétés intrinsèques de ces matériaux. Il est connu que la non-stœchiométrie dans ces composés est due à la présence de défaut. [4,5]

I.3 Pérovskite à base de bismuth :

I.3.1. Définition :

Généralement, la préparation des pérovskites à base de bismuth $ABiO_3$ montre la difficulté de l'obtention des phases pures et bien cristallisées (voire la partie expérimentale) sans l'optimisation des différentes conditions de synthèse, quelle que soit la méthode : sol-gel, Co-précipitation... etc.

à titre d'exemple le $BaBiO_3$ a été synthétisé pour la première fois en 1963, qui appartient à la famille cristallographique de pérovskite, est connue par sa distorsion de charge, c'est-à-dire que Bi occupe deux sites distinctifs ayant une longueur de liaison de $Bi(1)-O = 2.28\text{\AA}$ et $Bi(2)-O = 2.12\text{\AA}$.

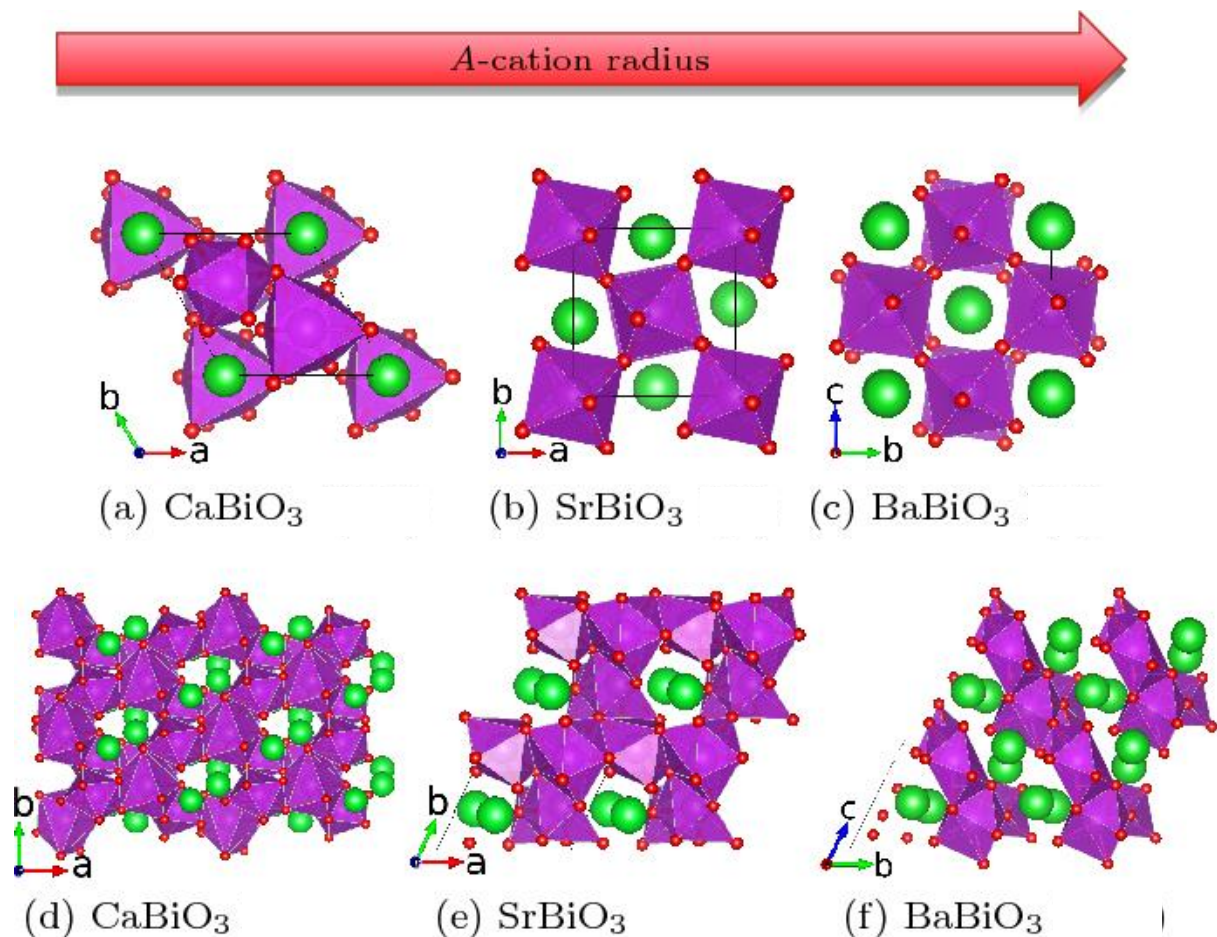


Figure I.12 : Structures de quelques pérovskites à base Bismuth.

Ces différences de distance sont à l'origine de la disproportion de charge survenue de la façon dont $2Bi^{4+} = Bi^{3+} + Bi^{5+}$, ce qui se traduit par la propriété isolante de ce composé. $BaBiO_3$ est la première pérovskite avec une structure où les ions du même élément, le bismuth, sont ordonnés. Selon les données de diffraction des rayons X et des neutrons, le $BaBiO_3$ monoclinique (groupe d'espace $I2/m$) existe à température ambiante et lors du chauffage subit des transformations de phase en phase rhomboédrique $R\bar{3}m$ à ~ 130 phases cubique à $\sim 480^\circ\text{C}$. [6]

I.3.2. méthodes de synthèse :

Des différentes méthodes de synthèse des oxydes mixtes sont offertes par la chimie du solide. Les propriétés physico-chimiques et catalytiques de ces dernières dépendent du mode et des conditions de préparation ainsi que de la température de synthèse, les procédés de fabrication jouent un rôle critique pour l'obtention des matériaux de haut qualité et augmenter leurs surfaces spécifiques.

- ✓ Dans notre travail nous préférons d'utiliser la synthèse par co-précipitation suivie par une calcination à différents température et le sol-gel . [6]

I.3.2.1 Synthèse par sol-gel :

Le mot sol-gel est composé de sol qui veut dire une suspension de particules colloïdales dans un liquide ; les particules ont typiquement un diamètre de 1 à 100 nm. Le mot gel, signifie un solide semi-rigide qui peut être colloïdal ou un polymère. [3]

Le procédé sol gel est un processus chimique couramment utilisé dans le domaine de recherche pour former des matériaux fins avec une bonne cristallinité.

La méthode pour obtenir le précurseur amorphe consiste à concentrer (par chauffage à 80°C environ) cette solution jusqu'à l'obtention d'un liquide visqueux .En continuant à chauffer, une réaction spontanée et brutale se produit conduisant à la formation du précurseur amorphe. Ce dernier est traité à plus haute température. [3]

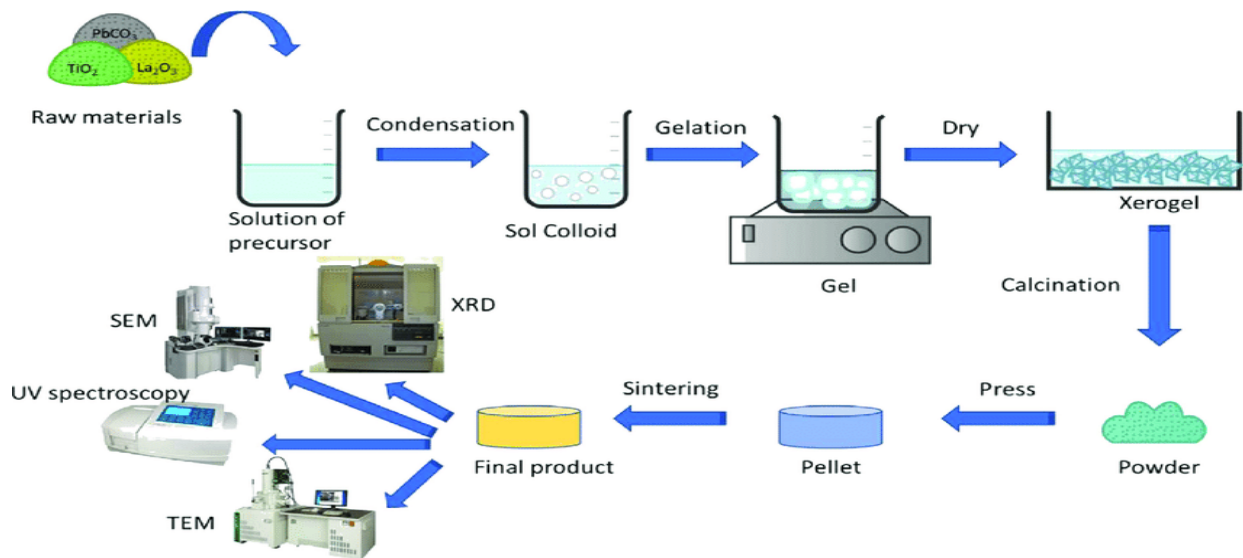


Figure I.13 : Le schéma fonctionnel de la méthode de préparation par sol-gel.

I.3.2.2 Synthèses par Co-précipitation:

Cette méthode est généralement appliquée pour obtenir des complexes chimiques sous forme d'oxydes mixtes à partir de précurseurs par précipitation simultanée de deux cations M et M' (M est un alcalin ou alcalino-terreux et M' est un métal de transition). après le mélange des deux solutions contenant les cations métalliques, la mesure du pH est nécessaire pour pouvoir suivre l'évolution de la précipitation. La précipitation a lieu à froid ou à chaud à un pH donné. Toutes les espèces ont été précipitées à pH basique sous forme d'oxalate ou hydroxyde, après les étapes de décantation, rinçage et filtration le précipité subit un lavage. Puis on le produit obtenu est séché le solvant, ensuite broyé pour diminuer la taille des grains de poudre. Finalement la calcination pour obtenir la phase pérovskite [7].

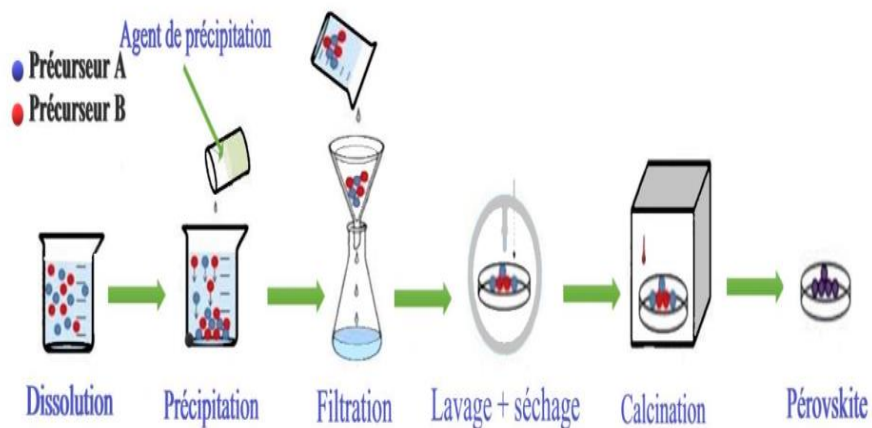


Figure I.14 : Le schéma fonctionnel de la méthode de préparation par Co-précipitation.

II.1.1 .La comparaison entre ces méthodes :

Les méthodes présentées permettent d'obtenir des poudres de pérovskite avec des surfaces spécifiques, des températures de calcination et des puretés convenant à une utilisation en catalyse. Le tableau 1 reprend les principaux avantages et inconvénients de chaque méthode.

Tableau I.2 : Étude comparative des méthodes différentes des synthèses .

Méthode	A avantages	Inconvénient
Sol-Gel	Flexible, dispersion homogène technologie mature Bonne homogénéité de la distribution des précurseurs et excellent control de la stœchiométrie. Pureté des précurseurs. Basses températures de préparation. Grande pureté.	Solvant. Résidus carbonés Séchage délicat. Coût élevé des alcoxydes. Changement volumique important durant la préparation de matériaux. La réaction est toxique
Co precipitation	Forte surfaces. Faible contamination C. stabilité thermique .	Solvants. Méthode dépendant de la pérovskite

Toutes ces méthodes donnent des résultats variables suivant la composition de la pérovskite préparée, et nécessitent une optimisation des paramètres de fabrication. Les moyens et le temps de séchage ainsi que les paramètres de calcination constituent aussi des facteurs importants. [3]

II.1.2 Les Propriétés des Pérovskite à base de bismuthe :

II.1.2.1 Propriétés électriques :

Le BaBiO_3 a un modèle de bande électronique simple, car la valence moyenne de Bi est de +4, c'est-à-dire composée principalement de Bi 6s orbital devrait être à moitié remplie. Cependant, BaBiO_3 expérimentalement est considéré comme un semi-conducteur avec une faible concentration de supports de charge. La largeur optique de la zone interdite BaBiO_3 est de 2,05 eV. Mais, le dopage du père A ou B supprime les ondes de densité de charge pour produire les phases supraconductrices métalliques, ce qui signifie que la propriété semi-

conductrice doit être changée en semi-métallique ou métallique par modification de la structure cristalline à une symétrie plus élevée avec un seul Bi site.

L'une des méthodes probables est une substitution partielle de cations à BaBiO_3 . Il a déjà été signalé que la substitution K du site Ba ou Pb l'un des sites Bi entraîne une variation de la structure cristalline vers une symétrie plus élevée accompagnée d'une transition semi-conducteur – métal et qu'une transition supraconductrice est également observée dans Ba et $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ ($x=0,1 - 0,35$). On peut conclure que l'état chimique de Bi a été affecté par la substitution de cation entraînant une variation de la structure cristalline et des propriétés de conduction électrique. La supraconductivité à haute température du K dopé dans le site Ba et du Pb dopé dans le site Bi a rendu ce composé très intéressant. [1]

II.1.2.2 Propriétés photocatalyse :

L'oxyde BaBiO_3 peut absorber la lumière avec une longueur d'onde $\lambda > 650\text{nm}$, qui couvre presque la région des UV à travers toute la lumière visible forte dans la lumière du soleil et l'éclairage d'une lampe intérieure. À notre connaissance, le matériau représente la bande interdite la plus étroite des photo-catalyseurs à oxyde .

De plus, les nouvelles propriétés photochimiques du matériau sont démontrées par la décomposition photo-catalytique des substances organiques (4-chlorophénol, aldéhyde acétique gazeux et solution aqueuse de bleu de méthylène), ainsi que par la mesure du photocourant sous irradiation en lumière visible. Le mécanisme possible est également discuté sur la base du calcul théorique et des résultats expérimentaux

Il est remarquable que BaBiO_3 ait la bande passante interdite la plus étroite parmi les photocatalyseurs d'oxyde contenant du bismuth. Par ailleurs, BaBiO_3 se caractérise par des potentiels adaptés d'une zone de valence et d'une zone de conductivité, et par une longue durée de vie et une grande mobilité des porteurs de charges générés par la lumière [1].

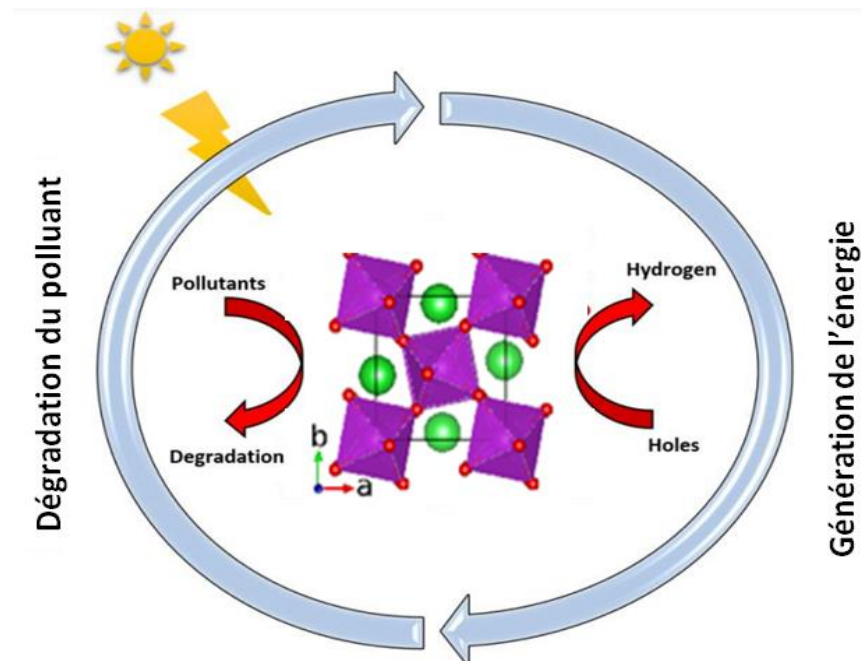


Figure I.15 : cycle de photo catalytique.

Conclusion :

Ce premier chapitre nous a permis d'exposer la théorie concernant les structures pérovskites. Les premiers paragraphes ont porté sur la Généralité des composés à structure pérovskite, ainsi que l'historique de la pérovskite. Nous avons ensuite pu décrire les différents types de pérovskites, que ce soit les formulations simples de ABX_3 , plus complexes existantes. Une fois les données structurales détaillées, nous sommes concentrés sur les propriétés attendues pour ces composés. Dans un premier temps, les propriétés électriques de ces matériaux ont été étudiées, notamment la piézoélectricité et la ferroélectricité et Anti-ferroélectricité et leur application.

Finalement, nous avons vu la possibilité d'obtenir des matériaux à base de bismuth avec les méthodes de synthèse et les propriétés des composés des pérovskites à base de bismuth.

PARTIE II

***Synthèses et caractérisations des pérovskites à base de
Bismuth***

Partie Expérimentale

II.1 Matériels et Méthodes

II.1.1 Matériels et produits utilisés :

Nous avons utilisé plusieurs produits chimiques et différents matériels dans ce travail, comme présenté dans le tableau suivant :

Tableau II.1 : Produits utilisés pour la synthèse.

Les produits chimiques	
Précurseurs	Solvants
Nitrate de bismuth pentahydraté $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Acide nitrique HNO_3
Nitrate de strontium $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	Acide citrique $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Nitrate de d'aluminium nonahydraté $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Ethanol
Barium dichloride dihydrate $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Eau distillé
Calcium chloride dihydrate $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
Lanthanum Chloride heptahydraté $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	
Matériels	
Étuve , Four tubulaire , Centrifugeuse	
Agitateur magnétique, Balance électrique , Bécher , Burette , Entonnoir	
Barreau magnétique, Éprouvette, pipette, bain sonore	
Pro-pipette , Thermomètre , papier filtre, spatule	

II.1.2 Méthode de caractérisation :

Nous avons utilisés différentes méthodes pour la caractérisation des oxydes pérovskite à base de bismuth synthétisés.

II.1.2.1 Diffraction des rayons X sur poudre (DRX)

Tout corps cristallisé peut être analysé par DRX. Un faisceau incident de rayon X tombe sur un ensemble de cristallites, orientés aléatoirement, suffisamment nombreux pour que toutes les orientations soient réalisées. Les raies intenses peuvent devenir diffusées et mal résolues avec l'augmentation du désordre structural. Les composés synthétisés peuvent comporter des défauts cristallins ou plusieurs phases et donner des diagrammes de diffraction bien ou mal résolus.[8]

II.1.2.1.a Condition de diffraction

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques dont la longueur d'onde est du même ordre de grandeur que les distances interatomiques, ils interagissent avec le nuage électronique des atomes par diffusion élastique (Figure 1 (A)). Lorsque les rayons X frappent un solide ordonné, ils sont diffusés de façon cohérente (diffractés) par les plans hkl vérifiant les conditions de Bragg (Figure 1 (B)). Ces plans sont parallèles à la surface de l'échantillon. A chaque famille de plans (hkl) de distance inter-réticulaire d_{hkl} , correspond à un pic du diffractogramme donné par l'angle 2θ , θ étant le demi-angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté (Figure 1 (C)). Ces angles de déviation sont caractéristiques de l'organisation des atomes dans la maille cristalline. Les ondes diffusées interfèrent alors entre elles. Dans le cas d'un cristal, les atomes sont ordonnés, ils sont placés à des intervalles réguliers, les interférences peuvent alors être constructives dans certaines directions de l'espace (les amplitudes s'additionnent) et destructives dans d'autres (les amplitudes s'annulent). Les angles de déviation correspondant aux interférences constructives, sont donnés par la loi de Bragg [8].

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \cdot \lambda \quad \text{où}$$

λ : la longueur d'onde du faisceau de rayon X incident.

θ : angle de diffraction

n : Ordre de réflexion

d_{hkl} : distance interoculaire caractérisant une famille de plans repérés par les indices de Miller h, k, l.

Dans le cas d'une poudre, les orientations des grains sont aléatoires, toutes les orientations cristallines sont présentes. Pour une incidence donnée, quelques cristallites, pour lesquelles les conditions de Bragg sont respectées, vont diffracter les rayons X incidents (Figure 3 (D)). L'organisation de la matière cristalline peut être sondée : les symétries cristallines, les paramètres de maille, la taille des cristallites. Une analyse plus poussée peut permettre de décrire les micro-distorsions des matériaux cristallins voire même la position des atomes.

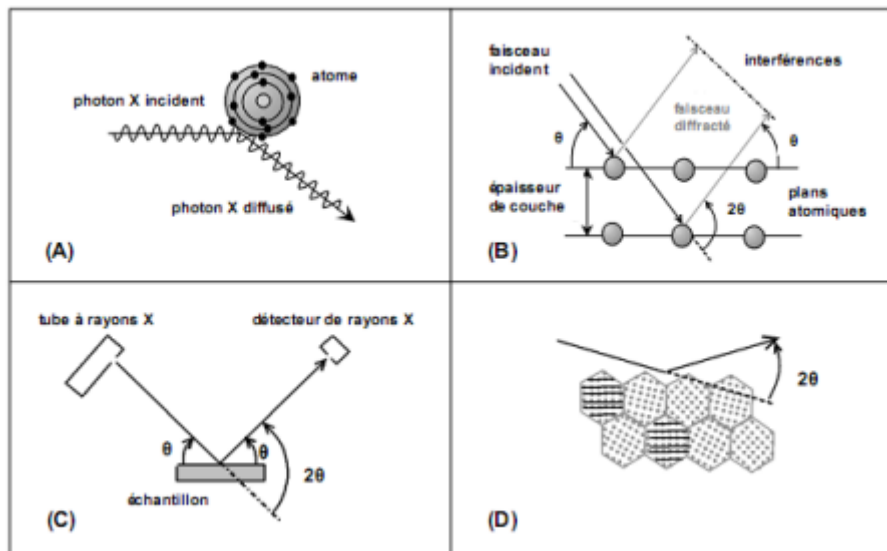


Figure II.1 : (A) Diffusion des rayons X par un atome. (B) Principe de la diffraction des rayons X. (C). Diffractomètre Bragg-Brentano. (D) Grains diffractant dans une poudre [8].

II.1.2.1.b L'appareillage

L'analyse radio cristallographique des échantillons à température ambiante a été réalisée avec le diffractomètre X'PertPRO (CRAPC LAGHOUAT) de géométrie de Bragg de caractéristiques suivantes :

- le générateur de rayons X (40 kV, 40 mA).
- l'anticathode en cuivre.
- l'angle d'émergence du faisceau à la sortie du tube est de 10° .
- la radiation $K\alpha_1$ du cuivre mono-chronométrique ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$).
- l'échantillon est placé verticalement au centre de goniomètre.
- le diffractomètre est équipé d'un compteur qui tourne de 2θ quand l'échantillon tourne d'un angle θ , et la fente d'analyse a une ouverture 0.04° .



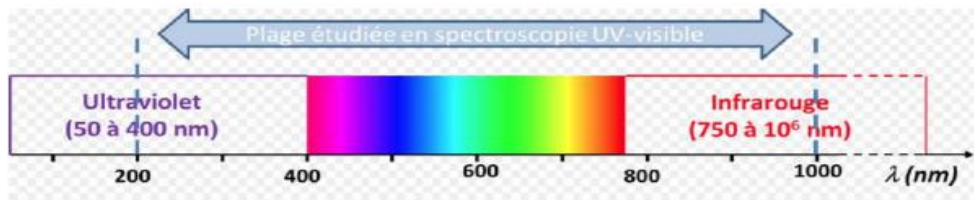
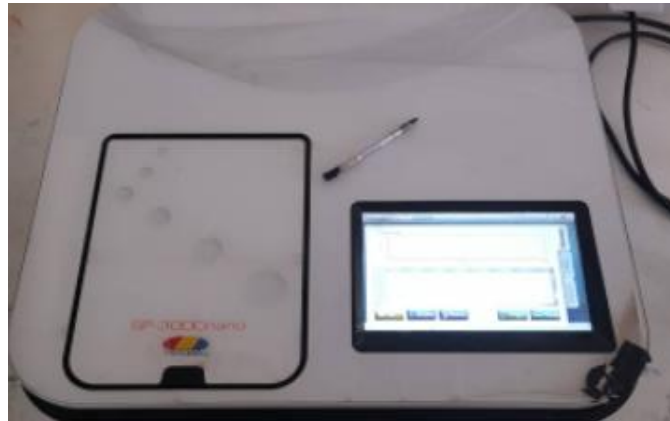
Figure II.2 : Diffractomètre X'Pert PHILIPS.

II.2 Spectroscopie UV-visible :

La spectroscopie UV-visible permet d'accéder qualitativement à des renseignements quant à la nature des transition présentes au sein de l'échantillon, mais également de détermine quantitativement la concentration d'espèces absorbant dans ce domaine spectral, cette spectroscopie est largement répandue en travaux pratiques de chimie ainsi qu'en analyse chimique ou biochimique ,Non destructive et rapide .

II.2.1 Principes de la mesure caractéristique principale :

Principalement, la technique de spectroscopie UV-visible est une analyse qu'étudie les propriétés de la matière, et plus particulièrement de certaines molécules, d'absorber certaines longueurs d'ondes du spectre UV-visible. Cette méthode est basée sur l'utilisation d'une spectroscopie qui détermine l'absorption d'une solution pour une plage de longueurs d'ondes judicieusement choisie ou pour une longueur d'onde donnée [9].



FigurII.3 : Principe de la spectroscopie UV-Visible.

III. Protocole Expérimentale :

Dans cette partie de protocole expérimentale, Nous préparons des oxydes mixtes de type pérovskite ABO_3 à base de bismuth par voie chimique, où A (Ca, Ba, Al, La, Sr) et B(Bi). Nous avons utilisés deux méthodes pour synthétiser ces oxydes nanométrique ou micrométrique. ainsi que la calcination à différents température afin d'obtenir des phases bien cristallisée.

III.1 Synthèses par voie sol-gel :

Dans le protocole(1) nous nous sommes particulièrement intéressées à la préparation par voie sol-gel de matériaux oxydes mixtes à structure définie type pérovskites ABO_3 , où A représenté un alcalino-terreux: (Ba, Al, La, Ca et Sr) et B: Bi. Pour la synthèse des différents oxydes, nous avons utilisé l'acide nitrique et l' H_2O comme solvants et l'acide citrique comme agent complexant.

Tableau II.2: Caractéristiques physiques de précurseurs.

produits chimiques	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Masse Nécessaire (g)	Etat et Couleur
Nitrate de bismuth pentahydrate	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	485.07	4.8507	Solide blanc
Calcium chloride dihydrate	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	147.02	1.4702	Solide blanc
Nitrate de d'aluminium nona hydrate	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	375.13	3.7513	Solide blanc
Bariumdichloridedihydrate	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	244.21	2.4422	Solide blanc
LanthanumChlorideheptahydrate	$\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	371.37	1.8568	Solide blanc
Nitrate de strontium	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	211.63	1.0581	Solide blanc
l'acide citrique	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	192.12	3.2424	Solide blanc

III.1.1 Description des étapes de préparation :

III.1.1.a pérovskite BaBiO_3 :

Le Protocol e cette synthèse comporte à réagie le nitrate de bismuth $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (10^{-2} moles) dans 10 ml de HNO_3 avec le Barium dichloride dihydrate $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (10^{-2} moles) dans 10 ml de H_2O . Un mélange blanc et homogène de ces deux solutions soumis à une agitation magnétique et thermique avec l'ajout de l'acide citrique (20ml, 0.02M). Après 1h30min de cette agitation thermique à $88^\circ\text{--}89^\circ\text{C}$, un gel de couleur jaune pâle est formé. Après le séchage dans l'étuve à 80°C pendant 24h, la poudre finale a été broyée et calcinée à différentes températures dans un four tubulaire.

- La synthèse a été effectuée selon le schéma réactionnel suivant :



La figure suivante est un organigramme qui présente toutes les étapes de cette synthèse.

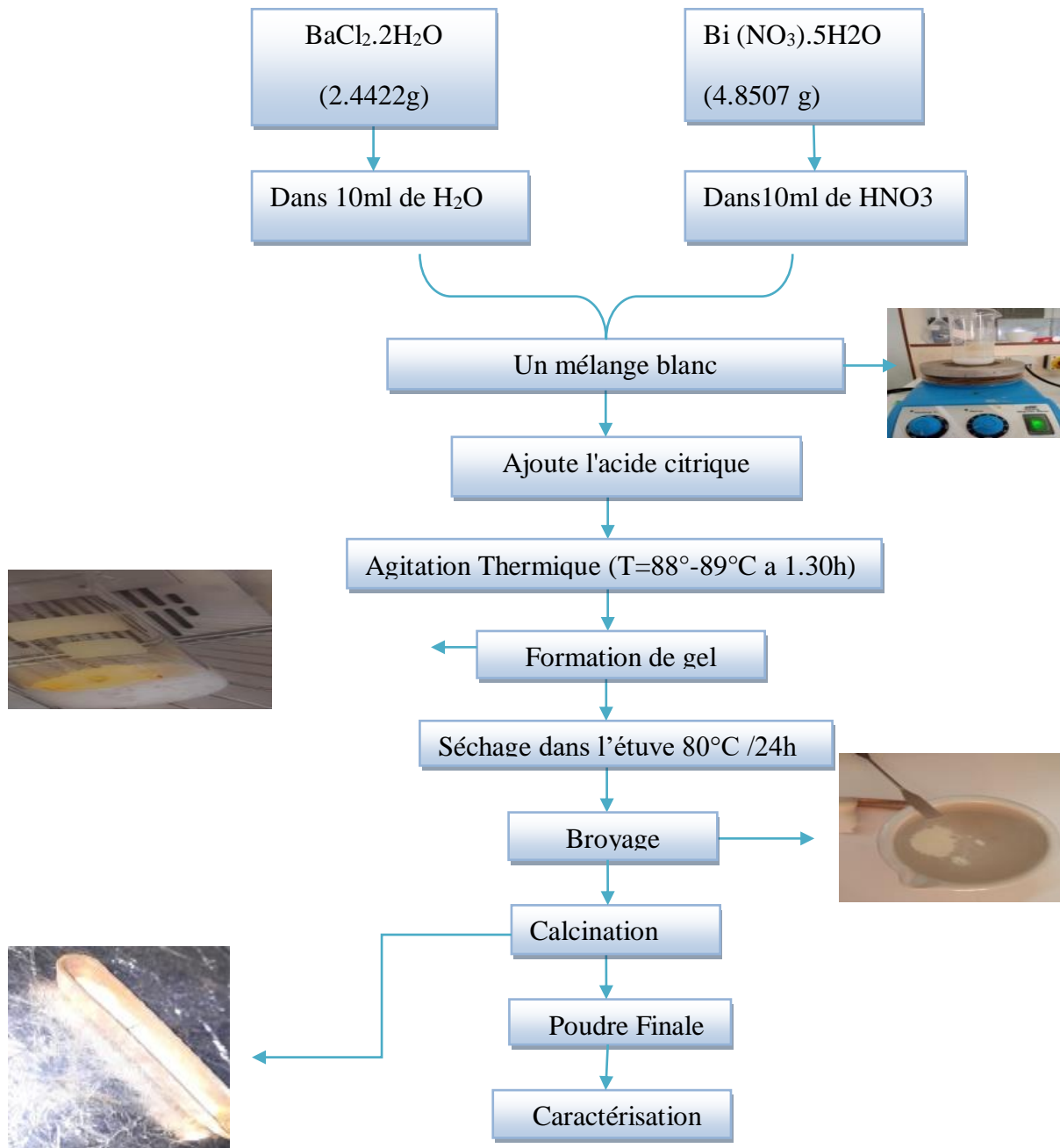


Figure II.4: Protocole de synthèse par voie sol-gel pour le BaBiO₃

III.1.2.b pérovskite CaBiO₃ :

Pour la préparation de la pérovskite (CaBiO₃), nous avons utilisé les mêmes étapes que celles mentionnées précédemment comporte à régie le nitrate de bismuth Bi(NO₃)₃.5H₂O (10⁻

²moles) dans 10 ml de HNO₃ avec le Calcium chlorure dehydrate CaCl₂ · 2H₂O (10⁻²moles) dans 10 ml de H₂O. Un mélange blanc et homogène de ces deux solutions soumis à une agitation magnétique et thermique avec l'ajout de l'acide citrique (20ml, 0.02M). Après 1h de cette agitation thermique à 88°-89°C, un gel de couleur blanc est formé. Après le séchage dans l'étuve à 80 C pendant 24h, la poudre finale a été broyée et calcinée à différentes températures dans un four tubulaire.

- La synthèse a été effectuée selon le schéma réactionnel suivant :



III.1.3.c pérovskite LaBiO₃ :

Pour la préparation de la pérovskite (LaBiO₃), nous avons utilisé les mêmes étapes que celles mentionnées précédemment comporte à réagir le nitrate de bismuth Bi(NO₃)₃.5H₂O (10⁻²moles) dans 10 ml de HNO₃ avec le Lanthane Chlorure Heptahydrate LaCl₃.7H₂O (10⁻²moles) dans 10 ml de H₂O. Un mélange blanc et homogène de ces deux solutions soumis à une agitation magnétique et thermique avec l'ajout de l'acide citrique (20ml, 0.02M). Après 45min de cette agitation thermique à 88°-89°C, un gel de couleur transparent et changement de couleur en Noisette est formé le gel final. Après le séchage dans l'étuve à 80 C pendant 24h, la poudre finale a été broyée et calcinée à différentes températures dans un four tubulaire.

- La synthèse a été effectuée selon le schéma réactionnel suivant :



III.1.4.d pérovskite SrBiO₃ :

Pour la préparation de la pérovskite (SrBiO₃), nous avons utilisé les mêmes étapes que celles mentionnées précédemment comporte à réagir le nitrate de bismuth Bi(NO₃)₃.5H₂O (10⁻²moles) dans 10 ml de HNO₃ avec le Nitrate de strontium Sr(NO₃)₂ (10⁻²moles) dans 10 ml de H₂O. Un mélange blanc et homogène de ces deux solutions soumis à une agitation magnétique et thermique avec l'ajout de l'acide citrique (20ml, 0.02M). Après 40min de cette agitation thermique à 88°-89°C , un gel de couleur jaune pale est formé . Après le séchage dans l'étuve à 80 C pendant 24h , la poudre finale a été broyé et calcinée à différentes températures dans un four tubulaire.

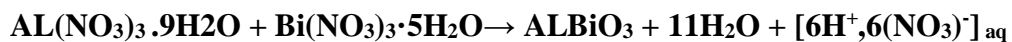
- La synthèse a été effectuée selon le schéma réactionnel suivant :



III.1.5.e pérovskite ALBiO₃ :

Pour la préparation de la pérovskite (ALBiO₃), nous avons utilisé les mêmes étapes que celles mentionnées précédemment comporte à réagie le nitrate de bismuth Bi(NO₃)₃.5H₂O 10-2moles dans 10 ml de HNO₃ avec le nitrate d'aluminium Al(NO₃)₃.9H₂O 10-2moles dans 10 ml d H₂O. Un mélange blanc et homogène de ces deux solutions soumis à une agitation magnétique et thermique à 88-89C avec l'ajout de l'acide citrique 50ml,0.6M. Après 1.38H de cette agitation thermique, un gel de couleur jaune pale est formé . Après le séchage dans l'étuve à 70 C pendant 24h, la poudre finale a été calcinée à différent températures dans un four tubulaire.

- La synthèse a été effectuée selon le schéma réactionnel suivant :



III.2 Synthèse de solutions solides

III.2.1 Synthèses par Co-précipitation :

La présente étude dans protocole(2) 'solution solide' nous nous sommes particulièrement intéressées à la préparation par Co-précipitation de matériaux oxydes mixtes à structure définie type pérovskites ((A_xA'_{1-x})BO₃), où A représenté un alcalino-terreux: (Sr) et A' : Ba et B: Bi avec x est variable (0.2, 0.4,0.6 et 0.8) .

Tableau II.3: Les rapports molaire et les masses nécessaires des précurseurs utilisés dans les différentes expériences.

Sr_xBa_{1-x}BiO₃							
Sr(NO₃)₂				BaCl₂·2H₂O			
Expérience	X	n (mol)	m(g)	(1-X)	n(mol)	m(g)	Résultat théorique
1	0.2	0.002	0.4232	0.8	0.008	1.9536	Sr_{0.2}Ba_{0.8}BiO₃
2	0.4	0.004	0.8465	0.6	0.006	1.4652	Sr_{0.4}Ba_{0.6}BiO₃
3	0.6	0.006	1.2697	0.4	0.004	0.9768	Sr_{0.6}Ba_{0.4}BiO₃
4	0.8	0.008	1.6930	0.2	0.002	0.4884	Sr_{0.8}Ba_{0.2}BiO₃

III.2.2 Préparation la solution :

Pour la préparation de cette solution on mélange les précurseurs BaCl₂·2H₂O et Sr(NO₃)₂ ont été dissoutes dans 10 ml l'eau distillé .Le mélange réactionnelle a permis l'obtention d'un solution homogène transparent que sera par la suit mise sous agitation, Après le mélange de ces deux solution et 30 min d'agitation magnétique on ajoute le nitrate de bismuth Bi(NO₃)₃·5H₂O(10⁻²moles) préparé (dissolution dans 10 ml de HNO₃) goutte a goutte jusqu'a la formation d'un précipité de couleur blanc.

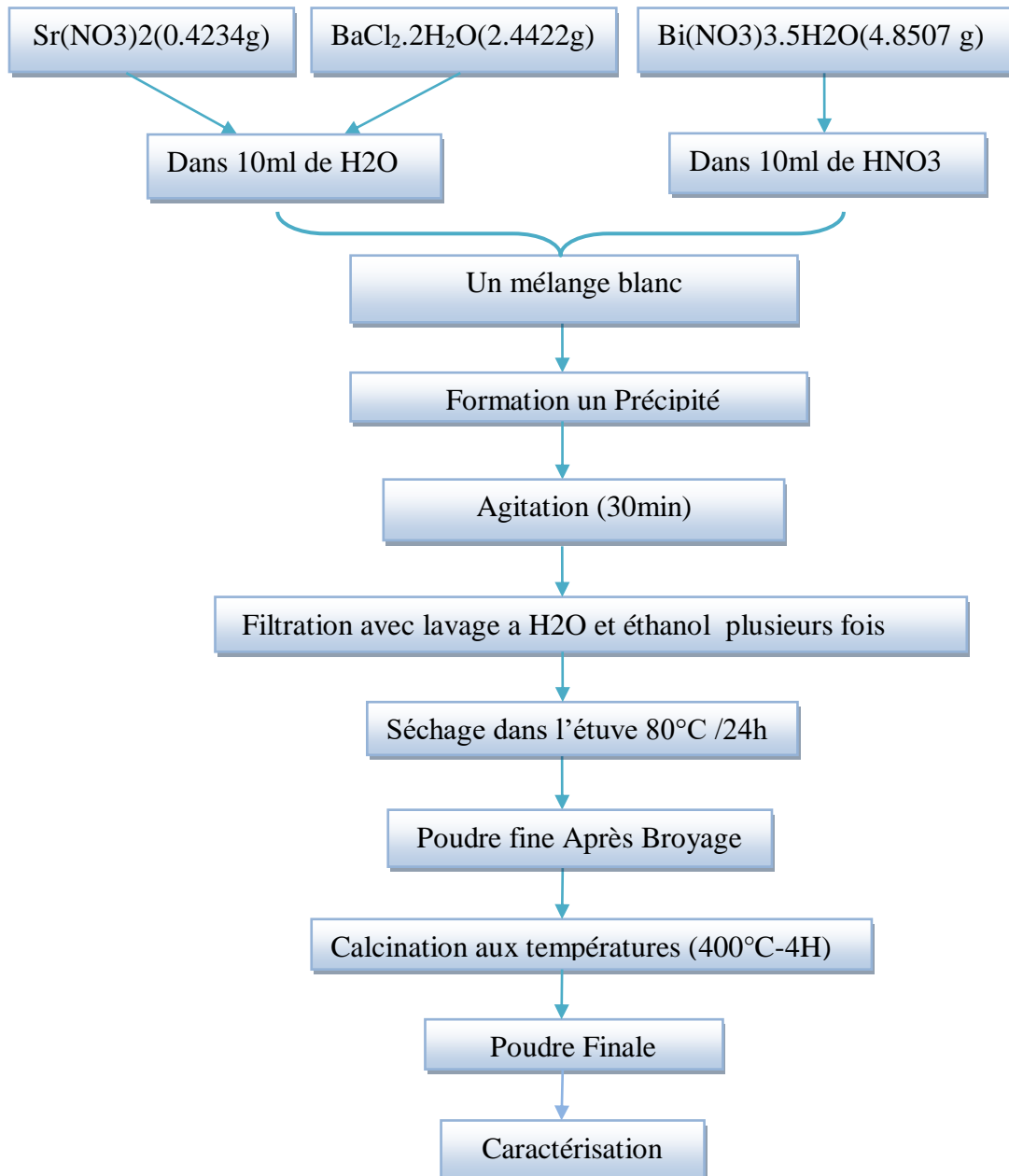


Figure II.5 : Protocole de synthèse par voie Co-précipitation pour le $Sr_xBa_{1-x}BiO_3$

Ces précipités ont été récupérés par centrifugeuse, lavages plusieurs fois par l'eau distillée et éthanol et séchés dans l'étuve à 80°C pendant 24h. À la fin, les poudres ont été broyées et calcinées à 400°C. L'organigramme précédent (Figure II.1.2) montre le protocole général de cette synthèse par Co-précipitation :

III.2.3 Synthèses par Sol-Gel :

La présente étude dans protocole(3) 'solution solide (2)' nous nous sommes particulièrement intéressées à la préparation par Sol-Gel de matériaux oxydes mixtes à

structure définie type pérovskites ((A_xA'_{1-x})BO₃), où A représenté un alcalino-terreux: (k) et A' : Sr et B: Bi avec x est variable (0.1,0.2,0.3,0.4,0.5,0.6) .

Tableau II.4: Les rapports molaire et les masses nécessaires des précurseurs utilisés dans les différentes expériences.

K_xSr_{1-x}BiO₃							
KNO₃				Sr(NO₃)₂			
Expérience	X	n (mol)	m (g)	1-X	n(mol)	m (g)	Résultat théorique
1	0.1	0.0005	0.0505	0.9	0.0045	0.9523	K _{0.1} Sr _{0.9} BiO ₃
2	0.2	0.002	0.2022	0.8	0.008	0.6930	K _{0.2} Sr _{0.8} BiO ₃
3	0.3	0.003	0.3033	0.7	0.007	0.4814	K _{0.3} Sr _{0.7} BiO ₃
4	0.4	0.004	0.4044	0.6	0.003	0.6348	K _{0.4} Sr _{0.6} BiO ₃
5	0.5	0.005	0.5055	0.5	0.0025	0.5290	K _{0.5} Sr _{0.5} BiO ₃
6	0.6	0.006	0.6066	0.4	0.002	0.04232	K _{0.6} Sr _{0.4} BiO ₃

L'organigramme suivant (Figure II.1.4) montre le protocole général de cette synthèse par Sol-Gel de l'expérience :

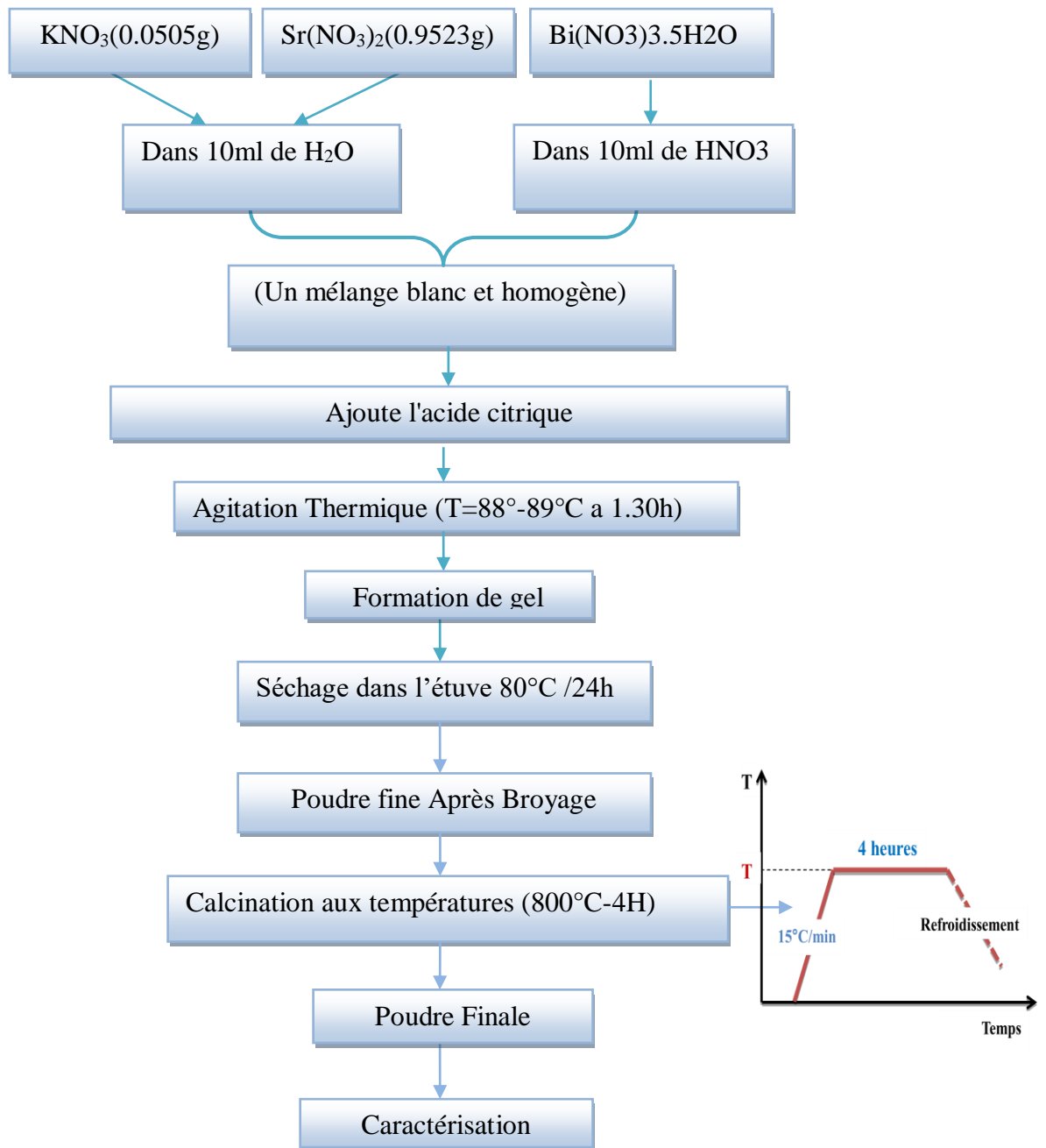


Figure II.6 : Protocole de synthèse par voie sol-gel pour le $K_xSr_{1-x}BiO_3$.

Certain photos de nos échantillons sont présentés dans la figure suivante:

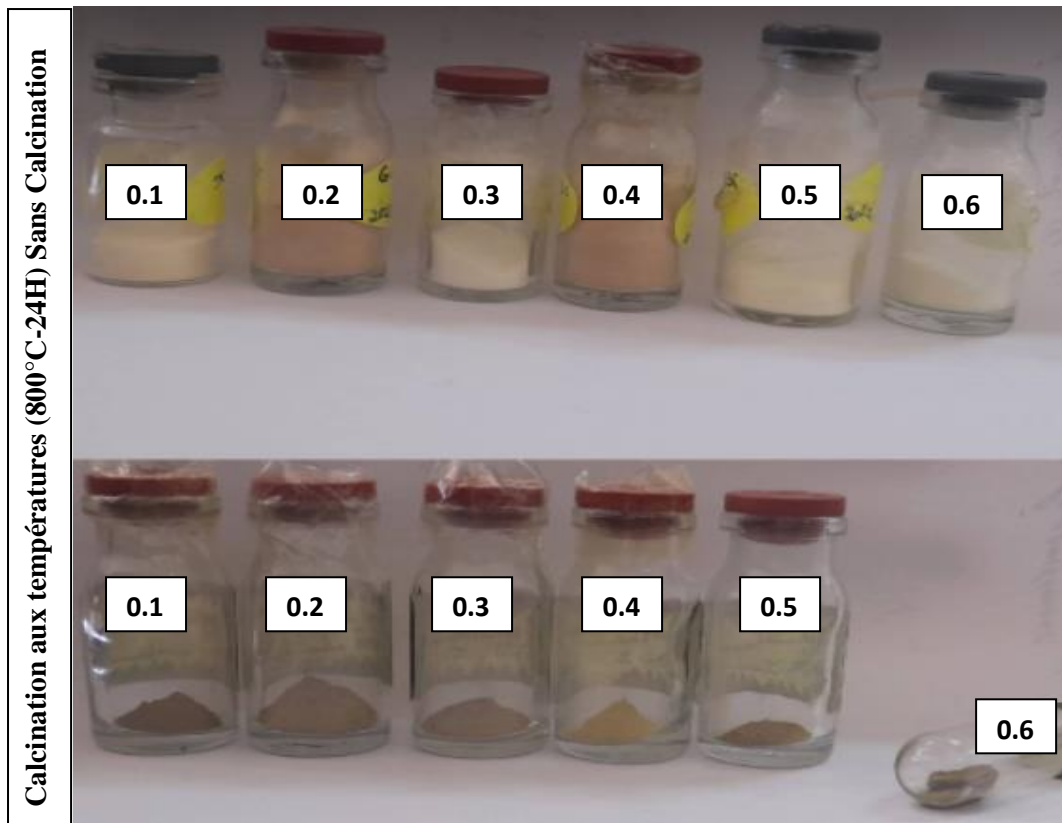


Figure II.7 :différentes poudres du système $Sr_xBa_{1-x}BiO_3$ avant et après les calcination.

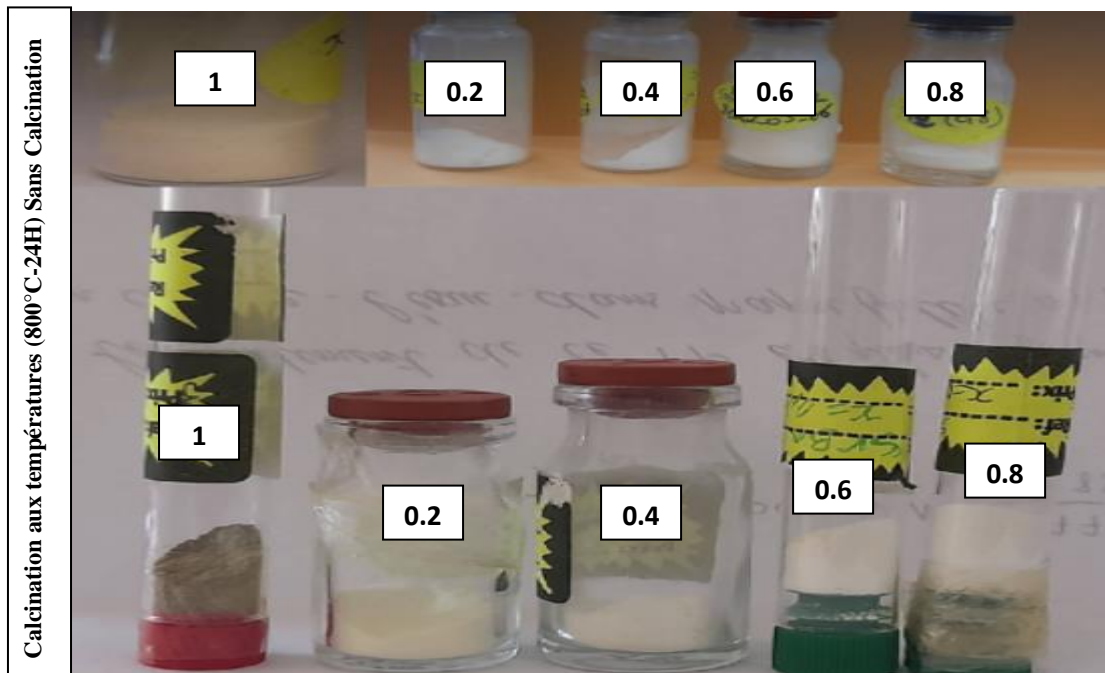


Figure II.8 : différentes poudres du système $K_xSr_{1-x}BiO_3$ avant et après les calcination.

la solution solide $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{BiO}_3$ à $x=0.2$ calciné à 400°C .

Comme indique la figure **II.10**, on observe :

- ✎ présentent 2 spectres différents, indiquent la présence de mélange des phases pour le premier échantillon et un autre pour le deuxième.
- ✎ Montre une bonne cristallinité pour les deux échantillons aucune phase amorphe a été détectées.

La figure **II.11** (b) représente le diffractogramme de poudre de la phase obtenue sans calcination, la comparaison avec la fiche ICSD (n°: #61499) de la phase BaBiO_3 , confirme l'existence de cette phase mais selon des traces. Cette phase cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace **I12/m1** et avec les paramètres de maille suivants: $a = 6.1721\text{\AA}$; $b = 6.1301\text{\AA}$; $c = 8.661\text{\AA}$ et $\beta = 90$. Les pics restes ont été bien identifiés comme des impuretés d'une phase de chlorure (ICSD #18154) probablement la phase non réagir du précurseur utilisé dans le protocole expérimental.

D'autre part le premier spectre confirme la mauvaise dissolution des précurseurs, tous les pics sont des phases non solubles de précurseurs et spécialement de chlorure.

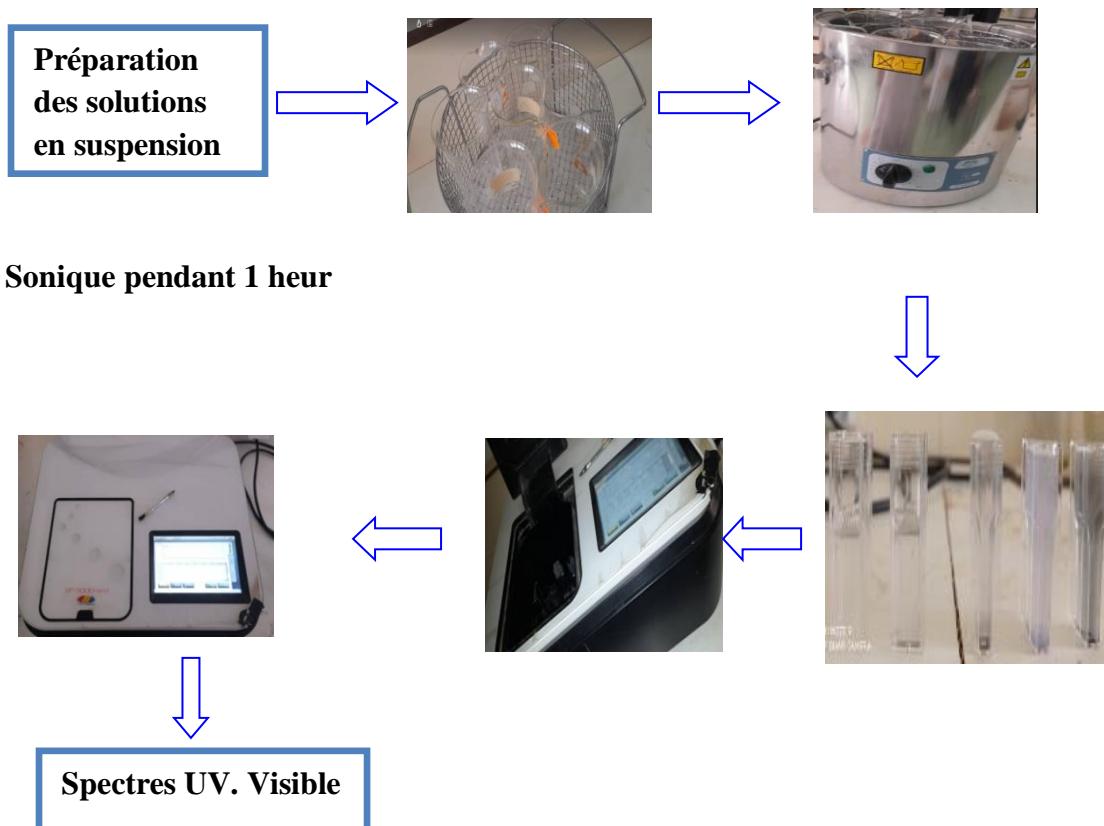
On recommande :

- ✓ D'utiliser les nitrates comme précurseurs pour améliorer la solubilité et éviter la présence des chlorures dans le produit final.
- ✓ Augmenter la température de calcination à $> 400^\circ\text{C}$ pour améliorer la cristallinité de la phase BaBiO_3 .

IV.2Analyse U.V visible :

✂ Préparation des échantillons pour l'analyse :

Dans cette partie d'UV. Visible nous avons utilisé l'eau distillée comme solvant, et nous préparé toutes les solutions en suspension comme les étapes suivantes :



FigureII.10: Les étapes de préparation des solutions en suspension pour l'analyse UV.V.

Les analyses ont été effectuées au laboratoire pédagogique (département de sciences de la matière) sur un spectromètre UV. Visible ' **SP3000 nano optima**'. Toutes les solutions ont été préparées en suspension avec une concentration de $C=0.03\text{g/l}$, utilisant l'eau distillée comme solvant.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'absorption optique de quelques oxydes pérovskites du système $(\text{K}_x\text{Sr}_{1-x}\text{BiO}_3)$ et système $(\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{BiO}_3)$, leurs spectres d'absorption ont été analysés comme le montre les figures.

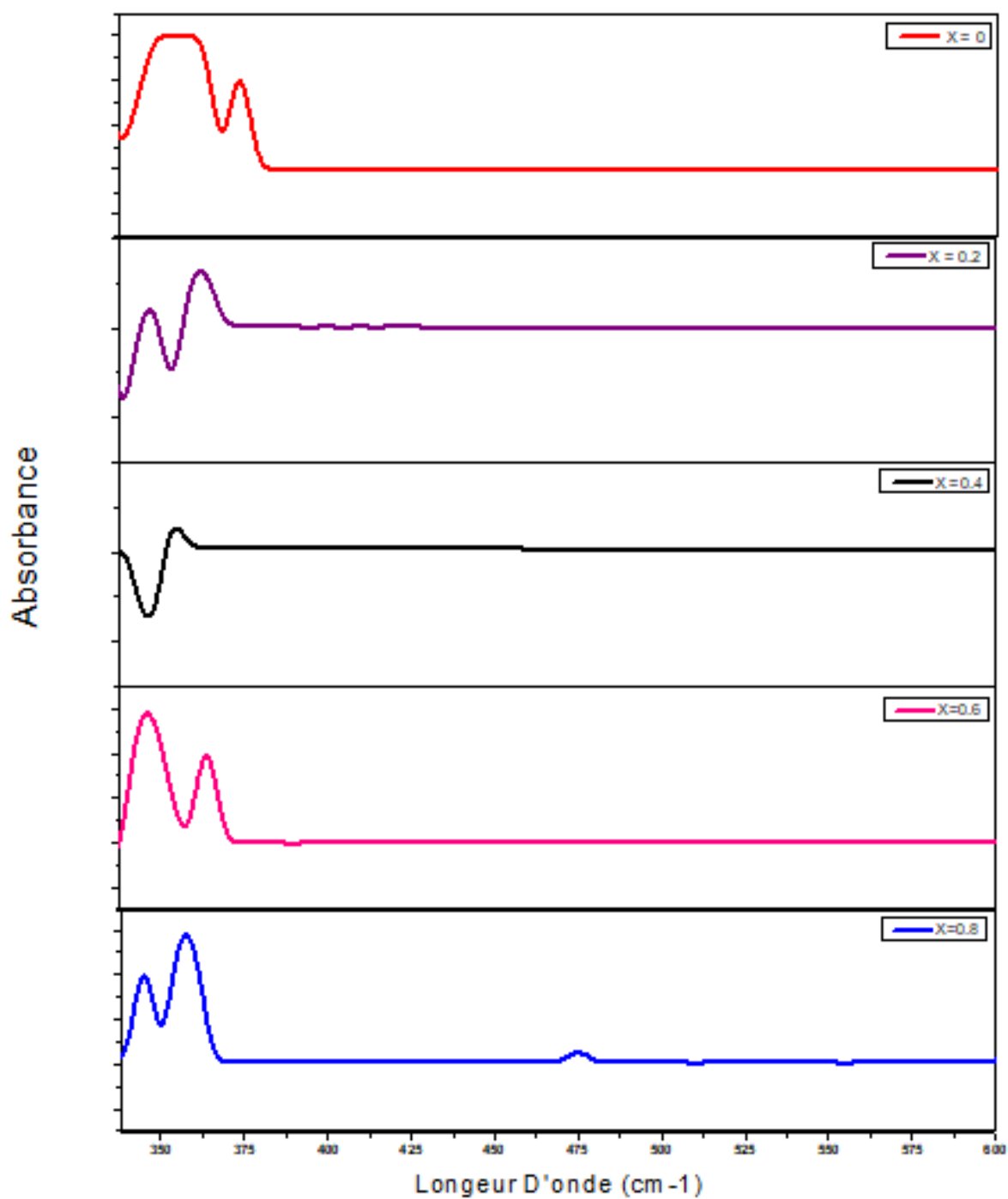


Figure II.11: spectres UV. Visible des poudres du système $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{BiO}_3$, pour les valeurs de $x=0, 0.2, 0.4, 0.6$, et 0.8 .

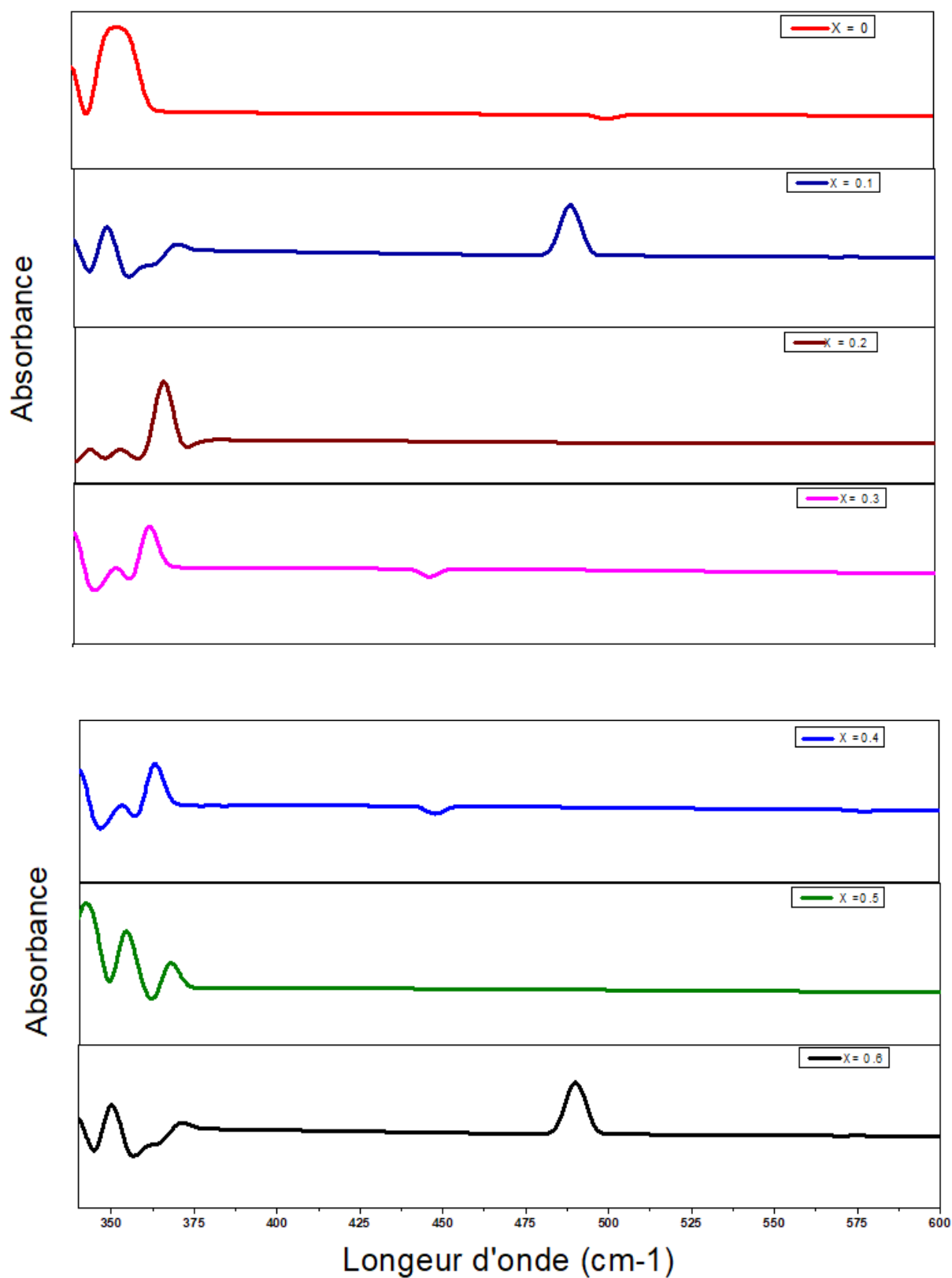


Figure II.12: spectres UV. Visible des poudres du système $\text{K}_x\text{Sr}_{1-x}\text{BiO}_3$, pour les valeurs de $X=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$, et 0.6 .

En général, l'étude des propriétés optiques est un utile très important pour explorer la nature optoélectronique des matériaux, en particulier les études d'absorption optique, qui servent de base pour décrire la structure de bande, calcul de la bande interdite et aussi d'autres constantes optiques de ces matériaux. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'absorption optique de quelques oxydes pérovskites à base de Bismuth monométalliques et dopés (solutions solides) dans la région ultraviolette-visible (UV/Vis). Afin d'examiner l'influence de ce dopage sur les propriétés d'absorbance optiques de ces échantillons du système ($\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{BiO}_3$) et système ($\text{K}_x\text{Sr}_{1-x}\text{BiO}_3$), leurs spectres d'absorption ont été analysés comme le montre les figures **II.11** et **II.12**.

Comme le présente la figure **II.14 (b)**, tous les spectres d'absorption de système

$\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{BiO}_3$ présentent des bandes autour de 350-380 nm liés au transfert de charge de l'ion de O^{2-} à l'ion Bi^{3+} .

- ✓ Par comparaison, dans le domaine visible (400-800 nm), l'absorbance pour les échantillons diminue en fonction de la longueur d'onde, ce qui confirme l'aptitude d'être utilisés comme *photo catalyseurs*.

Les spectres du système $\text{K}_x\text{Sr}_{1-x}\text{BiO}_3$ comme indique la figure ci-dessus (**figure II.15 (a)**), montre aussi l'existence des pics vers 340-380 nm qui sont liés au transfert des charges.

- ✓ Puisque l'absorbance de la lumière dans le domaine visible (400-800 nm) pour les échantillons diminue en fonction de la longueur d'onde, ils offrent donc, un potentiel pour être utilisés aussi comme *photo catalyseurs*.
- ✓ Une autre bande a été aussi observée dans les spectres des échantillons $x = 0.6$ et $x = 0.1$, dû à la mauvaise préparation des solutions en suspensions.

Conclusion Générale

Récemment, de nombreux travaux de recherche ont été consacrés à l'étude des matériaux de structure *pérovskite* ABO_3 . Dans certaines plages de températures, Cette famille des pérovskites possède des propriétés uniques et très importantes en raison de cette structure cristalline: des propriétés piézoélectriques, pyroélectriques, ferroélectriques, anti-ferroélectriques, para-électriques, ferromagnétiques ou paramagnétiques. En particulier, la synthèse de ces oxydes, sous forme monocristalline ou poly-cristalline avec micro- ou nanostructures, leur composition chimique et la simplicité de leur structure cristalline, sont également importants. À titre d'exemple, un tel matériau peut contenir à la fois différents cations en sites A et en sites B, ce sont donc la nature et les proportions de ces cations qui gèrent les propriétés du matériau.

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur la synthèse, la caractérisation et l'étude des propriétés optiques de quelques composés métalliques de structure pérovskite à base de Bismuth monométallique $MBiO_3$ avec **M : Ba, Ca, Sr, La, et Al** ; et aussi solutions solides $Sr_xBa_{1-x}BiO_3$ et $K_xSr_{1-x}BiO_3$. Ces composés ont été synthétisés par la méthode sol-gel et Co-précipitation et caractérisés par diffractions des rayons X sur poudre (seulement 2 échantillons). L'étude des propriétés optiques des deux solutions solides a été effectuée par UV. Visible afin d'étudier l'effet de dopage à l'absorption optique de tous les composés.

Les résultats obtenus montrent que :

- ✓ l'existence des impuretés des chlorures produite dans l'échantillon de $BaBiO_3$ préparé par co-précipitation sans calcination et avec calcination à $400^\circ C$.
- ✓ La cristallisation de la phase $BaBiO_3$ mais sous forme des traces. Cette phase cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace **I12/m1** et avec les paramètres de maille suivants: $a = 6.1721 \text{ \AA}$; $b = 6.1301 \text{ \AA}$; $c = 8.661 \text{ \AA}$ et $\beta = 90$.
- ✓ L'analyse U.V visible montre que dans le domaine visible (400-800 nm), l'absorbance pour tous les échantillons dopés de deux systèmes indique la présence des bandes autour 340-380 nm, et une diminution de cette absorbance en fonction de la longueur d'onde, ce qui confirme l'aptitude d'être utilisés comme photo catalyseurs.

Comme conclusion, on peut dire que cette substitution partielle des cations, stabilise les états d'oxydation inhabituelles des composants métalliques et crée des lacunes anioniques ou cationiques au sein du réseau de la pérovskite à base de Bismuth, ce qui fait très intéressant pour les réactions d'oxydation, car les lacunes peuvent augmenter la mobilité de l'oxygène du réseau à la surface, augmentant ainsi l'activité catalytique de l'oxydation.

À la fin de ce travail, on recommande:

- Compléter les analyses DRX et FTIR de tous les échantillons.
- Ajouter une analyse MEB pour étudier la morphologie et la taille des cristallites.
- Ajouter des tests catalytiques à fin de vérifier nos résultats.

Références bibliographiques :

[1]AhlemKsouri, Sonia Kaddour. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION PHYSICOCHIMIQUE DES OXYDES $BaBi_{1-x}Fe_xO_3$. MÉMOIRE DE MASTER. Université Med Khider-Biskra,2020,p.4.

[2] ARRAR Amina. Intitulé Synthèse Et Analyses Physiques De Surface Des Films Pérovskites Type $La_{1-x}Sr_xMnO_{3\pm\delta}$ Pour Des Applications Magnétiques ,Thèse de doctorat , 2018 – 2019 ,p 4-9 .

[3]Haouamdisabah, LemkademNesrine ,Khenguiachaima. Etude bibliographique sur l'élaboration et caractérisation physico-chimique d'un Oxyde Mixte $LaCrO_3$. MÉMOIRE DE MASTER. Université EchahidHammaLakdhar-EL-Oeud , 2020/2021 ,p5 et p14-15.

[4] Jérôme Lelièvre , Nouveaux matériaux sans plomb à base de bismuth : vers des composés de type $(A,A')(B)O_3$ et $(A,A')(BB')O_3$. Thèse de doctorat . Université de Limoges , Le 12 octobre 2017,p20-23.

[5] BENNAOUM Menouer ,Etude Théorique des Cellules Solaires à base de Pérovskites .THESE DE DOCTORAT. UNIVERSITE DJILLALI LIABES , 17/06/2021,p41.-45 .

[6]RabiaRahmani , Calcul des propriétés électroniques et magnétiques des pérovskites conductrices de type ABO_3 et leurs solutions solides par la théorie de la fonctionnelle densité.THESE DE DOCTORAT . UNIVERSITE Oran .2018.p23.

[7]Nadia Madoui , Synthèse et caractérisation d'oxydes par précipitation des sels précurseurs . THESE DE DOCTORAT .Université Mohamed Khider – Biskra .2017 p 45

[8] Dalila MOUATTAH , Synthèse et étude structurale de nouveaux composés bâtis autour des ligands asymétriques. Mémoire de Magister . Université amartelidji – laghouat .2011-2012, P 97-100.

[9] CHAIB Zineb , HAMDI Hadjer .Etude des oxydes de chromite de lanthane $LaCr_{1-x}Co_xO_3$ et $La_{1-x}Co_xCrO_3$ (synthèse et caractérisation).Mémoire de Master . Université amartelidji – laghouat .2020.2021 P 33 .

ملخص:

يهدف هذا العمل إلى تحضير أكاسيد مختلطة من نوع البيروفسكيت ذات الأساس البسميث. هذه المواد لديها خصائص كهروضغطية، كهروضوئية وحفزية جد مهمة. تم تحضير هذه المساحيق الصلبة " البيروفسكيت " $Sr_xBa_{1-x}BiO_3$ و $K_xSr_{1-x}BiO_3$ بطريقة سيترات الهلام متبوعة بالمعالجة الحرارية عند درجة الحرارة 800 درجة مئوية)، كذلك باستعمال طريقة الترسيب المشترك عند درجة الحرارة 400 درجة مئوية تم تحديد الأطوار المتبلورة باستعمال حيود الأشعة X وكذلك تم تحليل المساحيق الناتجة باستعمال تقنية تحليل الأشعة البنفسجية (uv.visible) لدراسة الخصائص الضوئية لمختلف مركبات البيروفسكيت المحضرة و قد خلصت نتائجنا الى وجد لإمكانية استعمال هذه المركبات كمحفزات.

الكلمات المفتاحية: البيروفسكيت، الأكاسيد المختلطة ، UV. Visible ، حيود الأشعة X، طريقة سيترات الهلام، طريقة الترسيب المشترك.

Résumé :

Ce travail vise à préparer des oxydes mixtes de type pérovskite à base de bismuth. Ces matériaux ont des propriétés piézoélectriques, électro-optique et catalytiques très importantes. Les poudres cristallines de pérovskite : $K_xSr_{1-x}BiO_3$ et $Sr_xBa_{1-x}BiO_3$ ont été préparées en utilisant la méthode sol-gel suivie par un traitement thermique à températures 800°C, et la méthode de co-précipitation à température 400°C Les phases cristallisées ont été identifiées par la diffraction des rayons X, et les poudres obtenues ont été analysées à la fin par UV. Visible, pour étudier les propriétés d'absorption optique des différents composés pérovskites préparés. Les résultats confirment l'aptitude d'être utilisés ces composés comme photo catalyseurs.

Mots clés : pérovskite, oxydes mixtes, UV. Visible, DRX, méthode sol-gel, co-précipitation.

Abstract:

The aim of this work is to prepare mixed oxides "perovskite type" based on bismuth. These materials have very important piezoelectric, thermal, magnetic and catalytic properties. All the perovskite powders of $K_xSr_{1-x}BiO_3$ and $Sr_xBa_{1-x}BiO_3$ were prepared using the sol-gel method followed by heat treatment at temperature 800°C, and the co-precipitation at temperature of 400°C. The crystalline phases were identified by X-ray diffraction, and then analyzed by using UV. Visible to study the optical properties of the different perovskite compounds synthesized. The results confirmed the ability of different powders as catalyzer compounds.

Keywords: pérovskite, mixed oxides, UV. Visible, X-ray diffraction, sol-gel method, co-precipitation.