

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE**



**LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE MOHAMED SADDIK  
BEN YAHIA - JIJEL**



**FACULTE DES SCIENCES EXACTE ET INFORMATIQUE  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

**Mémoire présenté pour obtenir le diplôme de  
Master en physique  
Spécialité : physique des matériaux**

**Par :**

**Aicha BOUTAS**

**Nawal BOUSBIA**

**Intitulé**

**Synthèse et caractérisation de nanoparticules de  
CeO<sub>2</sub> dopé à l'ytterbium**

Soutenu le **06/07/2022** devant le jury :

Président :	A. BOUMAIZA	Prof	Université de Jijel
Rapporteur :	A. BOUAINE	Prof	Université de Jijel
Examineur :	S. BOUDJAOUI	M.C.B	Université de Jijel

# *Remerciements*

*Ce travail a été réalisé au sein de laboratoire d'étude des matériaux (LEM), université de Jijel, faculté des sciences exactes et informatique, département de physique.*

*Tout d'abord, nous remercions le bon Dieu, pour nous avoir aidé et donné la force, le courage et la patience durant toutes ces années d'études.*

*Nous voudrions adresser nos remerciements les plus sincères à Monsieur « **Abdelhamid Bouaine** » professeur à l'université de Jijel et notre encadreur pour sa patience, sa rigueur et sa disponibilité durant notre préparation de ce mémoire.*

*Nous adressons nos sincères remerciements aux membres du jury de discussion :*

*Monsieur A.Boumaiza, Prof à l'université Mohammed Sadik Ben Yahia, pour avoir accepté de présider notre jury.*

*Madame S.Boudjaoui, MCB à l'université Mohammed Sadik Ben Yahia, pour l'honneur qu'ils m'ont fait accepter d'examiner notre travail.*

*En fin, nous adressons nos sincères remerciements à toutes nos familles et nos amis de près ou de loin qui n'ont toujours encouragé tout au long de la réalisation de ce projet d'étude.*

*Merci à vous tous...*

# *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail :*

*A mes très chers parents : Ammer et Fatima*

*A mes frères : Zino, Abdo et Houssam*

*A mes sœurs : Widad et Chahira*

*A mon petit neveu Zaid.....*

*A mon binôme : Aicha .....*

*A mes amies : Dikra, Bicha, Hassi, Mayssa*

*Nawal Bousbia*

# Dédicace

*Je dédie ce modeste travail :*

*A la mémoire de mes chers grands-parents : Ibrahim et Amer.*

*A mes très chers parents, pour l'amour qu'ils m'ont toujours donné, leurs encouragements et toute l'aide qu'ils m'ont apportée durant mes études.*

*A mes frères : Adil et Yasser, Et à mon cousin Muhammad.*

*A mes sœurs : Dounia, Chahira, Ghania, Et ma tante Saida.*

*A mon binôme Nawal et mes amies Adila, doudi, Rania, et Dikra.*

*A tous ceux que j'aime*

*Aicha Boutas*

## Table des matières

Liste des figures.....	i
Liste des tableaux.....	ii
Liste des abréviations.....	iii
Introduction générale.....	1
Références.....	3

### Chapitre 1 : Etude Bibliographique

Introduction.....	4
1.1. Généralité sur les terres rares.....	4
1.1.1. Historique.....	4
1.1.2. Définition des terres rares.....	4
2.1. Généralité sur l'oxyde de cérium( $\text{CeO}_2$ ).....	5
2.2. Propriétés et applications de $\text{CeO}_2$ .....	6
a. Propriétés structurales de $\text{CeO}_2$ .....	6
b. Propriétés physiques de $\text{CeO}_2$ .....	8
c. Propriétés opto-électroniques de $\text{CeO}_2$ .....	8
c.1. Propriétés électroniques.....	9
c.2. Propriétés optiques.....	9
d. Propriétés électriques de $\text{CeO}_2$ .....	10
e. Propriétés catalytiques de $\text{CeO}_2$ .....	10
2.3. Applications de $\text{CeO}_2$ .....	10
2.3.1. Applications industrielles de $\text{CeO}_2$ .....	11
2.3.2. Applications photocatalytiques.....	11
2.3.3. Utilisation pour le polissage du verre optique.....	11
2.3.4. Utilisation pour la décoloration du verre .....	11
2.4. Applications des nanoparticules de $\text{CeO}_2$ .....	12
2.5. Conclusion.....	12

Références.....	13
-----------------	----

## **Chapitre 2 : Méthodes de synthèse et techniques de caractérisation**

Introduction.....	16
1. Les nanoparticules.....	16
1.1. Définition des nanoparticules.....	16
1.2. Types des nanoparticules.....	17
2. Méthodes de synthèse des nanoparticules.....	17
2.1. Synthèse par voie physique.....	18
2.1.1. Ablation laser.....	18
2.1.2. Implantation ionique.....	19
2.1.3. évaporation/Condensation.....	19
2.2. Synthèse par voie chimique.....	19
2.2.1. Méthode Sol-Gel.....	20
- Principe de la méthode sol-gel.....	20
- Avantages de la méthode sol-gel.....	20
- Inconvénients du sol-gel.....	21
2.2.2. Méthode de Co-précipitation.....	21
-Principe.....	21
- Grands paramètres de la synthèse.....	22
- Avantages de la méthode de Co-précipitation.....	22
- Inconvénients.....	22
3. Techniques de Caractérisation.....	22
3.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	22
3.1.1. Principe.....	24
3.1.2. Détermination de la taille de cristallites.....	25
3.1.3. Paramètre de la maille.....	26
3.1.4. Contraintes.....	26

3.2. Spectroscopie de photoluminescence.....	27
3.2.1. Principe de la méthode.....	27
4. Conclusion.....	28
Références.....	29

### **Chapitre 3 : Résultat et discussion**

Introduction.....	32
3.1 Elaboration de CeO <sub>2</sub> pur et dopé à l'ytterbium.....	32
3.1.1 Produits utilisés.....	32
3.1.2 Elaboration de CeO <sub>2</sub> pur (non dopé).....	32
3.1.3 Elaboration des nanoparticules de CeO <sub>2</sub> dopées à l'ytterbium.....	34
3.2 Caractérisation de nanoparticules de CeO <sub>2</sub> pur et dopés l'ytterbium.....	36
3.2.1 Caractérisation structurale (DRX).....	36
3.2.2Caractérisation optique (Photoluminescence).....	40
Conclusion.....	42
Références.....	43
Conclusion générale.....	44

## Liste des figures

Figure	page
Figure 1.1 : Les éléments de terres rares dans le tableau de Mendeleïev	5
Figure 1.2 : Oxyde de cérium CeO <sub>2</sub>	6
Figure 1.3 : Schéma de la structure de type fluorine de CeO <sub>2</sub>	7
Figure 1.4 : Représentation de la structure électronique de CeO <sub>2</sub>	9
Figure 2.1 : Gamme des tailles de nanoparticules comparées à celles des principales structures chimiques et biologiques	16
Figure 2.2 : Représentation schématique des deux types de préparation de nanoparticules «bottom up » et « top down »	17
Figure 2.3 : Schéma du principe de l'ablation laser pulsé	19
Figure 2.4 : Les étapes de synthèse par voie sol-gel	20
Figure 2.5 : Les étapes de synthèse par voie Co-précipitation	21
Figure 2.6 : Plans inter réticulaires	24
Figure 2.7 : Diffractomètre à rayon X et le schéma de principe d'un diffractomètre	25
Figure 2.8 : Principe de la détermination de la largeur à mi-hauteur	26
Figure 2.9 : Schéma de principe et photographie du montage de PL	27
Figure 3.1: Graphe qui montre la calcination pour la préparation de CeO <sub>2</sub> pur et dopé.	33
Figure 3.2 : Organigramme de synthèse de nanoparticules CeO <sub>2</sub> pur par Co-précipitation	34
Figure 3.3 : Organigramme de synthèse de nanoparticules de CeO <sub>2</sub> dopé ytterbium par Co-précipitation.	36
Figure 3.4 : Diagrammes de diffraction X des poudres de CeO <sub>2</sub> pur et dopé 0.5%.	37
Figure 3.5 : la fiche JCPDS de CeO <sub>2</sub> .	38
Figure 3.6 : Les spectres de la PL des nanoparticules de CeO <sub>2</sub> pur et dopé CeO <sub>2</sub> :Yb 0.5 (at.%) avec différents longueurs d'onde d'excitation : $\lambda_{ex}$ =350 nm (a), 360 nm (b), 380 nm (c) et 400 nm (d).	41



## Liste des tableaux

Tableaux	Page
Tableaux 1.1 : Quelques données cristallographiques de CeO <sub>2</sub>	7
Tableaux 1.2 : Propriétés physiques du CeO <sub>2</sub>	8
Tableaux 3.1 : Caractéristiques des produits utilisés dans la synthèse	32
Tableau 3.2 : Produits chimiques utilisés dans la préparation de CeO <sub>2</sub> dopé avec Yb par Co-précipitation.	35
Tableau 3.3 : Taille de cristallites de CeO <sub>2</sub> et CeO <sub>2</sub> : Yb 0.5 at.%	39
Tableau 3.4 : Valeur moyenne de $d_{hkl}$ , a et $\epsilon$ .	39

## Liste d'abréviations

CeO<sub>2</sub> : oxyde de cérium.

LERE: Light earth rare elements.

HERE: Heavy earth rare elements.

SO<sub>x</sub> : Oxyde de soufre.

NO<sub>x</sub> : Oxyde de nitrogène.

Z : le nombre atomique.

CaF<sub>2</sub> : fluorure de calcium.

a,b,c :les paramètres de maille.

UV : ultrat-violet.

UVB : ultrat-violet type B.

E<sub>a</sub>: l'énergie d'activation.

TWC: Three way catalyst.

OSC : capacité du stockage d'oxygène.

NPs : les nanoparticules.

Sol-gel : solution-gélification.

DRX : diffraction des rayons X.

JCPDS: Joint commitee for powder diffraction standards.

PL : photoluminescence.

h : la constante de blank.

c : la célérité de la lumière.

d<sub>hkl</sub> : la distance inter réticulaire des plans (hkl).

µm : Micromètre (1 µm = 10<sup>-6</sup> mètre)

nm : Nanomètre (1 nm = 10<sup>-9</sup> mètre)

Å : Ångström (1 Å= 10<sup>-10</sup> mètre)

*Introduction*  
*Générale*

## **Introduction générale :**

Les nanomatériaux et les nano-objets manufacturés représentent des domaines de la recherche scientifique et de l'industrie en pleine expansion. Ils ont particulièrement attiré l'attention grâce à leurs propriétés thermiques, électriques, magnétiques et optiques qui diffèrent de celles du matériau solide massif correspondant. Depuis plusieurs années et grâce à ces propriétés singulières, l'étude des nanoparticules a suscité beaucoup d'intérêt, aussi bien d'un point de vue théorique qu'expérimental.

L'objectif de la nanotechnologie consiste à fabriquer des matériaux ayant une taille des grains inférieurs à 100 nanomètres avec des propriétés améliorées [1]. Ces nanomatériaux sont composés par des nanoparticules, qui sont des agglomérats des millions d'atomes qui forment une molécule dont la dimension est comprise entre 1 et 100 nm ou plus globalement inférieure à 1  $\mu\text{m}$  [2]. Les nanoparticules ayant des propriétés structurales, optiques, électroniques, et catalytiques intéressantes.

Le cérium (Ce) est un métal gris argent, il s'oxyde facilement dans l'air pour former l'oxyde de cérium ( $\text{CeO}_2$ ) [3]. Les nanoparticules d'oxyde de cérium sont des nano-objets métalliques qui possèdent deux états d'oxydation +3 et +4, mais l'état la plus stable est  $\text{CeO}_2$ .

Il existe plusieurs méthodes de synthèse pour préparer celui de  $\text{CeO}_2$ : soit par des méthodes de synthèse physique, comme : l'ablation laser et Implantation ionique, soit par des méthodes de synthèse chimiques tels que : le sol-gel et la co-précipitation que nous l'avons utilisé dans notre travail.

L'oxyde de cérium est utilisé dans plusieurs domaines comme le polissage mécanique du verre, l'industrie, la décoration, la cosmétique,...

L'objectif de ce travail est d'élaborer les nanoparticules d'oxyde de cérium pur et dopé par un élément de terre rare (Ytterbium) par la méthode de co-précipitation, et l'étude de ses propriétés structurales et optiques à partir de différentes techniques de caractérisation : la diffraction de rayons X (DRX) et la spectroscopie de la photoluminescence (PL) .

Ce travail comprend principalement trois chapitres :

Le premier chapitre, d'étude bibliographique générale, sera divisé en deux parties: le premier représente une revue sur les terres rares, et la deuxième représente une généralité sur le matériau utilisée (l'oxyde de cérium  $\text{CeO}_2$ ), ses propriétés et surtout ses applications.

Le deuxième chapitre est consacré à des rappels sur les procédés d'élaboration, et en détaille la méthode de la Co-précipitation. Ensuite, les techniques qui utilise dans l'analyse de nos échantillons : la diffraction des rayons X (DRX) et la photoluminescence (PL).

Le troisième chapitre présente les étapes suivies pour élaborer ces poudres, les résultats obtenus et la discussion de la caractérisation des échantillons synthétisées.

Finalement, ce travail se termine par une conclusion synthétique résumant les résultats majeurs obtenus au cours de ce mémoire.

**Référence :**

[1] A. Bouzar, *synthèse de nanoparticule d'or et leur caractérisation par granulométrie laser*, mémoire de master, université de Tlemcen(2017).

[2] U. Kreibig and M. Vollmer. *Optical properties of métal clusters*. Springer, Berlin (1995).

[3] M. L. Aouissi, *Élaboration, caractérisation et étude catalytique de nouvelles phases de matériaux mixtes à base de cérium*, mémoire de master, université de Biskra (2015).

**CHAPITRE 1 :**  
**ÉTUDE**  
**BIBLIOGRAPHIQUE**

## **Introduction :**

Ce chapitre s'articule autour de deux parties. La première partie situe une introduction générale sur les terres rares et la deuxième partie présente des rappels bibliographiques concernant les propriétés structurales, optiques, électriques, physiques, chimiques, et les applications des nanoparticules d'oxyde de cérium ( $\text{CeO}_2$ ).

## **Partie 1 : Les terres rares :**

### **1.1 Généralité sur les terres rares :**

#### **1.1.1 Historique :**

L'histoire de la découverte des terres rares est une des plus longues et des plus compliquées de toutes celles qui concernent les sciences physico-chimiques. Le premier minerai de terre rare "Cérite " a été trouvé en 1750, mais il est considéré d'abord comme un composé de tungstène. Il fallut plus de cinquante ans pour que, simultanément, Klaproth et Berzelius mettent en évidence un oxyde encore inconnu, la « Cérine». En 1794, Johan Gadolin avait découvert la première terre rare, dénommée d'abord "ytterbia ", puis "yttria". Des études ultérieures sur la Cérine et l'Yttria ont montré qu'en fait ces substances sont un mélange complexe de plusieurs éléments inconnus mais chimiquement similaires [1].

#### **1.1.2 Définition des terres rares :**

Les terres rares forment un groupe de 17 éléments chimiques métalliques repris dans le tableau périodique de Mendeleïev (Figure 1.1). Elles rassemblent 15 lanthanides (le lanthane, le cérium, le praséodyme, le néodyme, le prométhéum, le samarium, l'euporium, le gadolinium, le terbium, le dysprosium, l'holmium, l'erbium, le thulium, l'ytterbium et le lutétium) auxquels s'ajoutent deux autres éléments, le scandium et l'yttrium, en raison de leurs propriétés chimiques voisines car ils se situent dans la même colonne de classification périodique [2].

Ces éléments sont généralement divisés en deux sous-groupes, le sous-groupe de cérium des éléments de terres rares «légers» (Light rare earth elements LREE) qui comprend de La à Eu et le sous-groupe d'yttrium des éléments de terres rares «lourds» (Heavy earth rare elements HREE), qui comprennent les éléments lanthanides restants, Gd à Lu , ainsi que



l'yttrium. Le scandium, lorsqu'il est classé comme un élément de terre rare, n'est inclus pas dans les classifications LREE ni HREE [3].

Tableau périodique de Mendeleïev montrant les terres rares en vert. Les terres rares sont : Scandium (Sc), Yttrium (Y), Lanthanoïdes (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) et Actinoïdes (Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr).

Figure 1.1 : Les éléments terres rares en vert dans le tableau de Mendeleïev [2].

Les terres rares sont des métaux et des composés métalliques qui sont utilisés dans un grand nombre d'objets de notre quotidien, comme les téléphones portables, les téléviseurs à écran plan, les billets de banque, lampes à faible puissance, missiles et imagerie médicale [4].

## Partie 2 : l'oxyde de cérium ( $\text{CeO}_2$ )

### 2.1. Généralité sur l'oxyde de cérium ( $\text{CeO}_2$ ) :

Le cérium a été découvert au début du 19<sup>ème</sup> siècle et est un élément de la famille désignée par le nom de terres rares ou lanthanides dont le nombre atomique  $Z = 58$  [5]. Le cérium est la terre rare la plus abondante, représentant en moyenne 40 à 50 % des terres rares totales [6]. Cet élément provient de la production minière en Chine, identifié comme pays exportateur, et fait partie du métal Terres rares dites "légères". Instable en présence d'oxygène, facilement oxydé en composés tapez  $\text{CeO}_2$  [7, 8]. Plusieurs matériaux contiennent le cérium peut également être utilisé comme détergent  $\text{SO}_x$  (oxyde de soufre)

ou dans amélioration des rendements de plusieurs réactions. Lui aussi Présent dans les formulations de lentilles, généralement pour la décoloration ou comme abrasif notamment pour le polissage de certains verres [9].



Figure 1.2 : L'oxyde de cérium  $CeO_2$ .

## 2.2. Propriétés et applications de l'oxyde de cérium :

### a- Propriétés structurales de $CeO_2$ :

La fluorine est une espèce minérale composée de fluorure de calcium ( $CaF_2$ ) avec des traces d'autre composé tel que l'yttrium, cérium, silicium [10].

Par sa configuration électronique  $[Xe] 4f^2 6s^2$ , le cérium peut avoir deux états d'oxydation : +3 et +4. Thermodynamiquement, il est instable sous sa forme métallique en présence d'oxygène. Par conséquent, en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène, dépend de la température et de la pression partielle d'oxygène  $O_2$ . La forme la plus stable de l'oxyde de cérium est  $CeO_2$ . L'oxyde de cérium se cristallise dans la structure de type fluorite ( $CaF_2$ ) et de groupe spatial  $Fm\bar{3}m$ . Le réseau  $Ce^{+4}$  est un réseau cubique à faces centrées dans lequel 100% des sites tétraédriques est ions  $O^{-2}$ . La structure peut aussi être décrite comme un simple réseau cubique d' $O^{-2}$ , où 50% le site cubique est occupé. Par conséquent, la coordination du cérium est 8 et la coordination de l'oxygène est 4. le paramètre de maille de la sérine est  $a=0.541$  nm[11].

Les espèces cristallines de l'oxyde de cérium et leurs structures cristallines correspondantes sont les suivantes [12] :

- $CeO_2$  de structure cubique, nommée Céline ou le cérium est  $Ce^{+4}$ .

- $\text{Ce}_2\text{O}_3$  de structure hexagonale ou le cérium est  $\text{Ce}^{+3}$ .
- $\text{Ce}_6\text{O}_{11}$  de structure monoclinique ou sont présents cinq  $\text{Ce}^{+4}$  pour un  $\text{Ce}^{+3}$ .
- $\text{CeO}$  de structure cubique ou le cérium est  $\text{Ce}^{+2}$ .

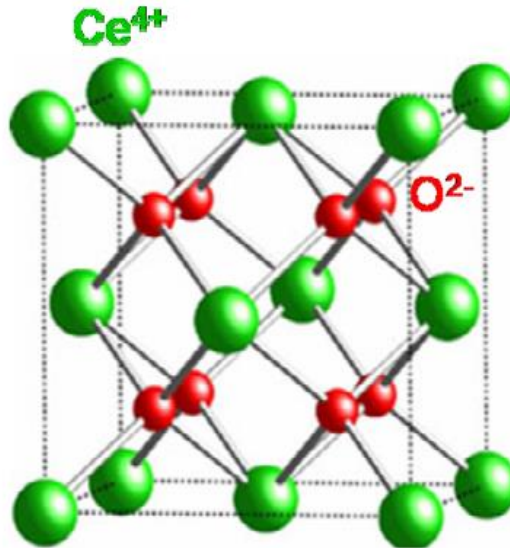


Figure 1.3 : Schéma de la structure de type fluorine de  $\text{CeO}_2$ .

Le tableau suivant résume quelques données cristallographiques propres à la structure fluorine dans laquelle se cristallise l'oxyde de cérium [13, 14].

Propriété	$\text{CeO}_2$
Système cristallin	Cubique
Groupe spatial	$\text{Fm}\bar{3}\text{m}$
Paramètre de maille	5.41 Å
Coordonnées atomiques	Ce (0,0, 0) O ( $a/4$ , $a/4$ , $a/4$ ) O ( $a/4$ , $3a/4$ , $a/4$ )
Distance inter-réticulaire relative à la raie la plus intense	$d_{(111)} = 0,312 \text{ Å}$

Tableau 1.1 : Quelques données cristallographiques de  $\text{CeO}_2$ .

## b-Propriétés physiques

L'oxyde de cérium  $\text{CeO}_2$  pur est un solide de couleur jaune pâle, probablement due au transfert de charge  $\text{Ce} (+4)\text{-O} (-2)$ , la structure de la cériine peut subir un nombre considérable de réductions sans aucun changement de phase, même à des températures très élevées.

La couleur de  $\text{CeO}_2$  est sensible à la présence d'autres Lanthanides, par exemple l'ajout de 0,02 % de praséodyme donne une couleur jaune brunâtre [15].

Propriétés	Valeurs
Masse molaire	172.12 $\text{g.mol}^{-1}$
Masse volumique	7.22 $\text{g.cm}^{-3}$
Solubilité dans l'eau	Insoluble dans l'eau
Autre solubilité	Insoluble dans l'acide dilué
Point de fusion	2750K
Conductivité thermique	12 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Chaleur spécifique	460 $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
L'indice de réfraction	2.1 visible 2.2 infrarouge
Module de young	165.109 $\text{N.m}^{-1}$
La dureté	5-6

Tableau 1.2 : Propriété physique du  $\text{CeO}_2$  [16.17].

## c-Propriétés opto-électroniques de $\text{CeO}_2$ :

On peut expliquer les propriétés optiques qui caractérisent l'oxyde de cérium et l'évolution du gap optique avec la modification de la composition chimique par la connaissance de sa structure électronique.

### c-1-propriétés électroniques :

La bande de valence est constituée par les orbitales 2p pleines de l'oxygène et la bande de conduction par les orbitales 5d vides du cérium. Ces deux bandes sont séparées d'environ 5,75 eV et les niveaux 4f vides se situent à environ 3,19 eV au-dessus de la bande de valence [18, 19].

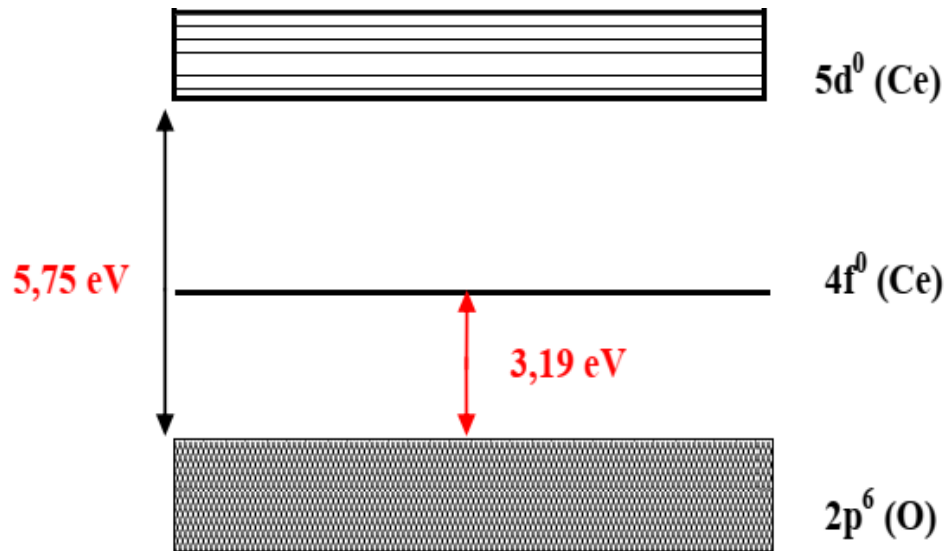


Figure 1.4 : Représentation de la structure électronique de CeO<sub>2</sub>[12].

### c-2-Propriétés optiques :

De couleur beige, le CeO<sub>2</sub> fait partie de la famille des semi-conducteurs à bande interdite directe [20]. Des calculs de structure de bande ont montré que sa bande de valence a principalement un caractère 2p (O) alors que sa bande de conduction présente essentiellement un caractère 5d (Ce). La différence énergétique entre ces deux niveaux est d'environ 5,75 eV [21]. Le niveau 4f (Ce) vide du cation Ce<sup>+4</sup> est cependant situé entre ces deux niveaux (figure 1.3). Ceci explique la plus faible bande interdite obtenue expérimentalement de 3,19 eV (389nm). Les propriétés d'absorption du CeO<sub>2</sub> dans l'UV sont donc dues à un transfert de charge entre les orbitales moléculaires 2p de l'oxygène et les orbitales 4f du cérium, vides dans le cas de Ce<sup>+4</sup>[22]. Son spectre d'absorption UV visible est composé d'une large bande dont le maximum se situe généralement dans l'UVB (ultra-violet type B)[23]. La position spectrale de cette bande dépend notamment de la taille et de la forme des particules [12, 24].

### **d-Propriétés électriques :**

A basse température ( $T < 600\text{ °C}$ ) et haute pression partielle d'oxygène (état de la cérine à pression atmosphérique et température ambiante), la cérine est un semi-conducteur de type n et les principaux porteurs de charge sont des électrons.

À des températures plus élevées ( $600\text{ °C} < T < 800\text{ °C}$ ) et à faible pression d'oxygène, la conductivité globale est similaire à la conduction électronique (provenant de la réduction des ions cérium).

Pour des températures supérieures à  $800\text{ °C}$ , on doit tenir compte dans la conductivité totale de la conduction induite par les lacunes en oxygène en plus de la conduction électronique provenant de la réduction de l'ion cérium.

Pour la cérine pure la conductivité peut également être influencée par la taille des cristallites qui modifie la conduction au niveau des joints de grains ainsi que l'énergie d'activation ( $E_a$ ).

Par substitution ionique, la conductivité est modifiée avec l'apparition d'une conductivité extrinsèque[25].

### **e-Propriétés catalytiques de $\text{CeO}_2$ :**

La mobilité des atomes d'oxygène dans l'oxyde de cérium et son domaine de non stœchiométrie qui permette passage en milieu oxygéné de l'état réduit  $\text{CeO}_{2-x}$  à l'état stœchiométrique  $\text{CeO}_2$  [26, 27]. Il a la capacité de stocker l'oxygène puis de le restituer facilement[28]. Cette propriété de céder ou de capter l'oxygène peut jouer un rôle important dans les réactions oxydo-réductrices ou dans les milieux pauvres en oxygène, d'où son utilisation dans les pots catalytiques[10].

## **2.3-Les applications de $\text{CeO}_2$ :**

L'oxyde de cérium est un matériau extrêmement polyvalent qui s'utilise aujourd'hui dans un grand nombre d'applications couvrant plusieurs domaines techniques différents. Dans cette partie, une brève discussion sur certaines des applications commerciales et industrielles les plus connues de l'oxyde de cérium.

### **1-Les applications industrielles de l'oxyde de cérium :**

Parmi les nombreuses applications de la cérine, La cérine ( $\text{CeO}_2$ ) a été largement utilisé comme un élément important de catalyseurs automobiles à trois voies (TWC : Three ways catalyst) pour éliminer les gaz polluants d'échappement. Le terme trois voies signifie que l'on traite simultanément : les oxydes d'azote  $\text{NO}_x$ , le monoxyde de carbone CO et les hydrocarbures imbrûlés  $\text{C}_x\text{H}_y$ [5].La cérine est utilisée comme tampon d'oxygène en raison de ses excellentes propriétés OSC (Capacité de stocker l'oxygène) [29].

### **2-Les applications photocatalytiques :**

Bien qu'il soit transparent pour la lumière visible, il absorbe fortement les rayons ultraviolets, c'est donc un remplacement potentiel de l'oxyde de titane en photo catalyse, en particulier pour le traitement de l'eau et le « water splitting ».L'utilisation de  $\text{CeO}_2$  en photo catalyse est principalement due à ses propriétés électroniques : un semi-conducteur avec une bande interdite qui permet la génération de charges sous irradiation UV. Cependant, bien que la morphologie des particules de  $\text{CeO}_2$  affecte leur photo réactivité, les paramètres régissant l'activité photo catalytique de  $\text{CeO}_2$  restent flous [29].

### **3-Utilisation pour le polissage du verre optique :**

Le polissage du verre optique utilise de l'oxyde de cérium plus ou moins pur. Il remplace totalement l'oxyde de fer et peut être utilisé sur tous types de surfaces à polir : verres de lunettes (2g par verre), optique de précision, cristaux, miroirs, devant de tubes TV.

Après avoir façonné la pièce avec une meule diamantée, ramollissez-la avec un abrasif (carbure de silicium ou diamant) en suspension aqueuse, puis utilisez un polissage à la poudre pour éliminer les éventuels givrages restants. L'oxyde de cérium est également dans la suspension aqueuse [30].

La dureté élevée de la cérine permet de l'utiliser comme abrasif pour le polissage et le nettoyage des verres ophtalmiques et optiques.

### **4-Utilisation pour la décoloration du verre :**

L'oxyde de cérium est également utilisé pour décolorer le verre en raison de ses propriétés oxydantes et de sa faible absorption de la lumière visible. En effet, le verre contient des ions  $\text{Fe}^{+2}$  bleu-vert comme principale impureté colorante. Le changement de couleur du



verre se produit en deux étapes : La première étape (décoloration chimique) est l'oxydation du fer divalent par le cérium tétravalent en fer trivalent de couleur jaune très pâle. La teinte jaunâtre produite par le premier traitement est éliminée en introduisant un colorant (un autre oxyde de terre rare) qui absorbe fortement cette couleur (décoloration physique) : oxyde de néodyme ou oxyde d'erbium [31].

## **2. 4-Applications des nanoparticules d'oxyde de cérium :**

Les utilisations industrielles des nanoparticules (NPs) d'oxyde de cérium ( $\text{CeO}_2$ ) sont similaires à celles de l'oxyde de cérium.

Les NPs de  $\text{CeO}_2$  sont utilisées dans plusieurs domaines grâce à leurs deux grandes propriétés : absorption des UV et catalyse. On les trouve donc dans des peintures et revêtements de protection du bois, pour éviter l'altération des surfaces en extérieur. Du fait de leur propriété catalytique, on les retrouve aussi dans des détecteurs à oxygène commercialise notamment un additif constitué de nanoparticules de  $\text{CeO}_2$  stabilisées [32].

L'utilisation de cet additif ne nécessite pas de modifier le moteur. Son ajout (5 ppm) à du diesel permet de réduire les émissions de fumée et économiser le diesel grâce aux qualités de catalyseur d'oxydation et de combustion des nanoparticules d'oxyde de cérium [33].

Les nanoparticules d'oxyde de cérium (CeNPs, nanoceria) sont également largement utilisées dans le polissage/nivellement mécano-chimique, la protection contre la corrosion et les cellules solaires [34].

## **Conclusion :**

Dans ce chapitre, on a fait une généralité sur les terres rares, et une étude bibliographique sur l'oxyde de cérium, ses propriétés et ses applications.



**Référence :**

- [1] A. Idivan Vieira-Nunes, *transport d'ions sous l'effet d'un champ électrique en milieu poreux : application à la séparation de terres rares par électrophorèse à focalisation*, Thèse de doctorat, Polytechnique de Lorraine(1999).
- [2] B.SHOUL, *Contribution à l'étude des propriétés physiques des matériaux à base de terre rares méthode de premier principe*, Thèse de doctorat, Université de Djillali Liabes (2019).
- [3] A. Jordens, Y. P. Cheng, K. E. Waters, *A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals*, Minerals Engineering 41 (2013) 97–114.
- [4] Z.CHOUR, *Valorisation de terres rares à partir de plantes hyperaccumulatrices*, Thèse de doctorat, Université de Lorraine(2018).
- [5] A. Boudjemline. *Etude des propriétés des matériaux dioxydes*. Thèse de doctorat. Université Ferhat Abbas Sétif(2012).
- [6] K. Bru, P. Christmann, J.F. Labbé, G. Lefebvre. *Panorama 2014 du marché des Terres Rares*, Rapport public, BRGM/RP-64330-FR, Vol. 193 (2015)65-75.
- [7] M. Funabiki, T. Yamada, K. Kayano, *Auto exhaust catalysts*. Catalysis Today, vol10 (1991)33–43.
- [8] A. Trovarelli, P. Fornasiero, *Catalysis by ceria and related materials*. 2<sup>nd</sup> Ed, Imperial College Press, vol. 908(2002)131.
- [9] I. Moog, *Sur des oxydes de cérium contenant des nanostructures et de morphologies contrôlées*, Thèse de doctorat, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I(2012).
- [10] M.L. Aouissi, *Élaboration, caractérisation et étude catalytique de nouvelles phases de matériaux mixtes à base de cérium*, mémoire de master, Université Mohamed Khider Biskra (2015).
- [11] L. Truffault, *Synthèse et caractérisation de nanoparticules à base d'oxydes de cérium et de fer pour la filtration des UV dans les produits solaires*, Thèse de doctorat, Université d'Orléans, University of Wollongong (Wollongong, Australie) (2010).

- [12] A. Elaziouti, *Élaboration et caractérisation d'oxydes mixtes semi-conducteurs à Jonction Hétérogènes de type p-n : application à la photocatalyse pour la dépollution*, thèse de doctorat, Université Mohamed Boudiaf Oran (2014).
- [13] S. Bernal, J.J. Calvino, M.A. Cauqui, J.M. Pintados, J.M.R. Izquierdo, *Appl. Catalysis B, Environmental*, vol.16 (1998) 127
- [14] CH. BenMouhoub, *Elaboration électrochimique de matériaux composites à base de films de Polypyrrole et de nanoparticules d'Oxyde de Cérium (PPy/CeO<sub>2</sub>) Application à la protection du Fer contre la corrosion*, thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou (2015).
- [15] L. Bourja, *Etude du système CeO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour applications catalytiques et conductimétriques*, Thèse de doctorat, Université Ibn Zohr d'Agadir et, l'université du Sud-Toulon-Var (2011).
- [16] M. Mogensen, N. Sammes, G.A. Tompsett, *Solid State Ionics*, vol.129 (2000) 63-94.
- [17] U.S. Environmental Protection Agency, *Toxicological review of Cerium Oxide and Cerium Compounds*, vol.118 (2009) 35-55.
- [18] E. Wuilloud, B. Delley, W-D. Schneider, Y. Baer, *Phys. Rev, Lett* 53(1984), 202-205.
- [19] L. Sronek, *Nouveaux oxydes et oxyfluorures divisés à base de cérium à propriétés anti UV*, Thèse de doctorat, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I (2007).
- [20] F. Zhang, Q. Jin, S -W Chan. *Ceria nanoparticles, size distribution and shape*. *J. Appl. Phys.*, 95 (2004) 4319-4326
- [21] F. Chevre, F. Munoz, C. F. Baker, F. Tessier, O. Larcher, S. Boujday, C. ColbeauJustin, R. Marchand, *UV absorption properties of ceria-modified compositions within the fluorite-type solid solution CeO<sub>2</sub>-Y<sub>6</sub>WO<sub>12</sub>*. *Journal of Solid State Chemistry*, 179(2006) 3184- 3190.
- [22] Y -W. Zhang, R. Si, C -S. Lia, C -H Yan, C -X. Xiao, Y. Kou, *Facile Alcoholothermal Synthesis, Size-Dependent Ultraviolet Absorption, and Enhanced CO Conversion Activity of Ceria Nanocrystals*, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 10159-10167.

- [23] H. -I. Chen, H. -Y Chang, *Synthesis of nanocrystalline cerium oxide particles by the precipitation method*. *Ceramics International*, 31 (2005) 795-802.
- [24] X. Lu, X. Li, F. Chen, C. Ni, Z. Chen, *Hydrothermal synthesis of prism-like mesocrystal CeO<sub>2</sub>*, *Journal of Alloys and Compounds*, 476 ,(2009)958-962.
- [25] M. MAACHE, *Elaboration de films minces d'oxydes semi-conducteurs par voie Sol-Gel. En vue d'application aux Optoélectroniques, capteurs et biomédicaux*, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider Biskra, (2014)
- [26] A. Tschipe, J.Y. Ying, H.L. Tuller, *Sensors and Actuators*, B31,(1996)111-114.
- [27] H.P. Zhou, R. Si, W.G. Song, C.H. Yan, *Journal of Solid State Chemistry* 182,(2009) 2475-2485.
- [28] Y. Zhang, S. Anderson, M. Muhammed, *Applied Catalysis B* 6,(1995) p325-337.
- [29] O. MATZ, *Dissociation de H<sub>2</sub> sur des surfaces d'oxydes de cérium : étude de la réductibilité*, Thèse de doctorat, Sorbonne Université (2019).
- [30] M. Diawara, *Modélisation DFT des propriétés catalytiques de la Céline utilisée comme matériaux d'interface dans les Piles à Combustible à Oxyde Solide (SOFC)*, Chimie théorique physique, Université Paris sciences et lettres, Université des sciences, des techniques et des technologies de Bamako (USTTB)(2019).
- [31] N. Zgheib, *Élaboration de particules de latex composites à base d'oxyde de cérium par polymérisation radicalaire en milieu aqueux dispersé. Alimentation et Nutrition*, thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon I (2011).
- [32] B. Agathe, *Effets éco toxicologiques de nanoparticules de dioxyde de cérium en milieu aquatique : d'une évaluation en conditions mono spécifiques à l'étude de chaînes trophiques expérimentales en microcosme*, thèse de doctorat, Université de Toulouse (2015).
- [33] B.O. Lakhache, O. Aouadji, *Élimination du rouge neutre par des procédés d'oxydation avancée*, mémoire de master, Université Dr Moulay Tahar Saïda (2017).
- [34] A. Dhall, W. Self, *Cerium Oxide Nanoparticles: A Brief Review of Their Synthesis Methods and Biomedical Applications*, *antioxidants* (2018).

## **Chapitre 2 :**

***Méthodes de synthèse et  
techniques de caractérisation.***

### Introduction :

Après avoir présenté les propriétés principales de l'oxyde de cérium et nombreuses de ses applications dans le premier chapitre, on passe à la deuxième chapitre qui dans la première partie, nous nous concentrons sur certaines des méthodes de préparation tout en détaillant la méthode que nous avons utilisée pour préparer notre nanoparticule : la Co-précipitation.

La deuxième partie sera consacrée à la présentation des différentes techniques de caractérisation utilisées dans notre étude.

### 1. Les nanoparticules :

Intéressons-nous au préfixe « nano » : ce dernier vient du grec « nanos » et signifie « nain », les scientifiques l'utilisent dans les unités de mesure pour exprimer l'échelle du milliardième. Nous parlons ici de structures à l'échelle du nanomètre soit 1 milliardième de mètre [1].

#### 1.1 Définition des nanoparticules :

Sont des collections de centaines à des milliers d'atomes qui forment au moins un objet d'une taille comprise entre 1 et 100 nm. Par conséquent, la définition n'inclut pas les objets dont les dimensions minimales sont comprises entre 100 et 1000 nm. Ces particules, bien que de taille nanométriques, sont désignées comme submicrométriques. A titre de comparaison avec les structures organiques naturelles, les nanoparticules se situent principalement dans la gamme de taille correspondant aux protéines (Figure 2.1) [2].

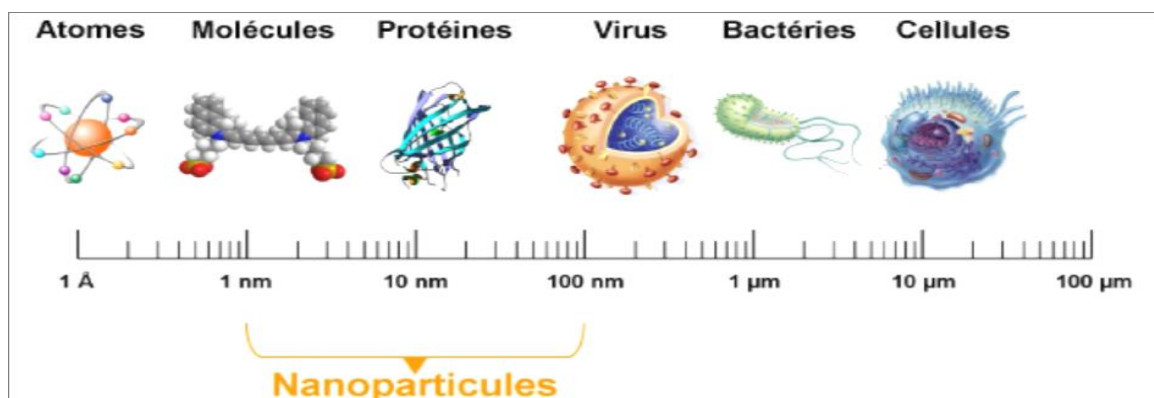


Figure 2.1. Gamme de tailles des nanoparticules comparée à celles des principales structures chimiques et biologiques [2].

## 1-2 Les type des nanoparticules :

Il existe 4 types de nanoparticules [3-4]:

- **Naturelles** : résultant essentiellement des phénomènes de nucléation et de condensation des gaz et vapeurs dans l'atmosphère (poussières volcaniques...).
- **Sous-produits** : (ex : provenant d'une soudure ou de la combustion du diesel).
- **Traditionnelles** : (ex : oxyde de titane, silice, noir de carbone...).
- **Synthétiques** : (ex : les nanotubes, les fullerènes...).

## 2. Méthodes de synthèse des nanoparticules :

Les nanomatériaux sont des composants essentiels dans de nombreuses applications, notamment la médecine, les semi-conducteurs, la catalyse et l'énergie. La synthèse de nanoparticule peut être classée en deux principales approche qui incluent différentes méthodes résumées sur la (figure2.2) la première méthode est approche ascendante «Bottom-Up» et la deuxième méthode est approche descendante «Top-Down ».

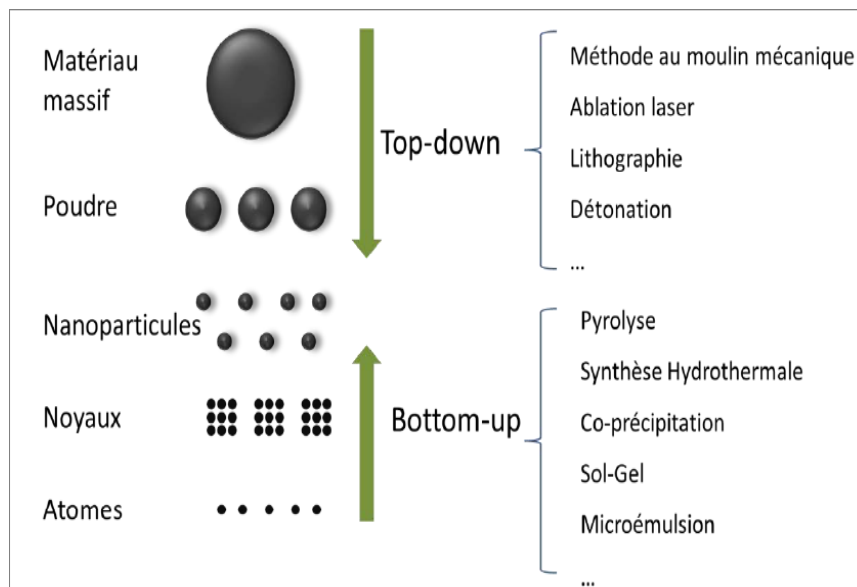


Figure 2.2 : Représentation schématique des deux types de préparation de nanoparticules

"Bottom up" et "Top down"[5].

- L'approche « top-down » consiste en un solide qui a des dimensions supérieures au micromètre et tend vers des tailles plus petites. Les particules ainsi synthétisées présentent généralement une grande dispersion en taille et en forme.

- L'approche « Bottom up » : consiste la création de structures à l'échelle atomique ou moléculaire en assemblant la matière atome par atome, molécule par molécule ou agrégat par agrégat. Ces méthodes sont classées en deux catégories : Les méthodes d'élaboration par voie chimique et celles par voie physique [6].

### **2.1. Synthèse par voie physiques :**

Les procédés décrits dans ce paragraphe concernent la préparation de nanoparticules(amas) à partir de l'état de vapeur du matériau, qui est obtenu en chauffant le matériau ou en le bombardant avec un faisceau d'électrons ou en le dissolvant thermiquement à l'aide de faisceaux laser, puis la vapeur est refroidie en le frappant avec un gaz inerte, et devient ainsi fortement saturé. Le matériau est collecté le plus rapidement possible sur une paroi froide, de façon à éviter la croissance ou la coalescence des amas. Ces méthodes nécessitent des appareillages lourds ainsi que des matériaux coûteux pour obtenir une quantité très limitée de nanoparticules.

#### **2.1.1. Ablation laser :**

L'ablation laser est une technique utilisée pour la production de nanoparticules, certaines méthodes d'analyses de matériaux et/ou pour produire un dépôt en couche mince atomique. Dans cette technique, un faisceau laser pulsé de haute puissance est focalisé à l'intérieur d'une chambre à vide pour frapper une cible dans le matériau, l'interaction laser- cible se traduit par une éjection brutale de la matière sous forme d'un panache de plasma. La plupart du temps, un laser de type (ND : YAG) est utilisé pour préparer les nanoparticules. De nombreux facteurs affectent le produit final, tels que le type de laser, le nombre d'impulsions, et la puissance du laser utilisé [7].

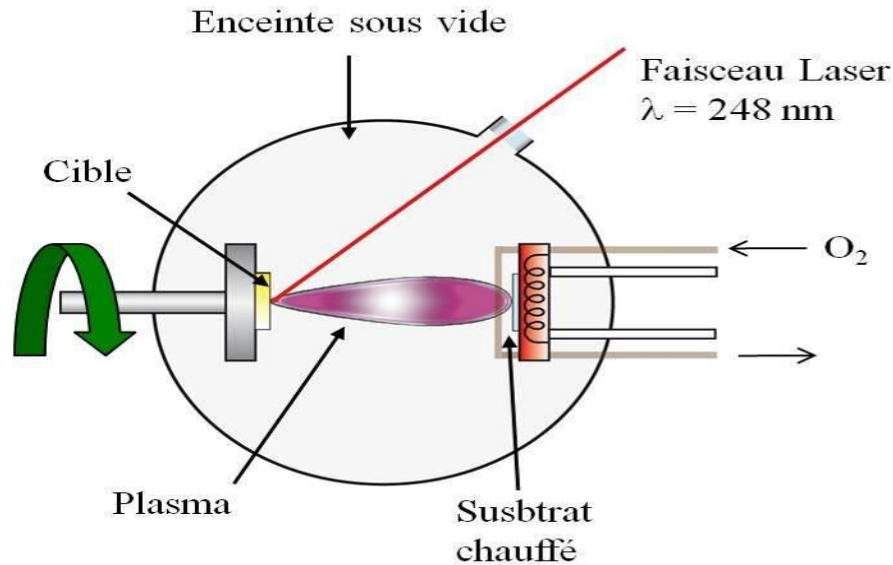


Figure 2.3 :Schéma du principe de l'ablation laser pulsé[8].

### 2.1.2. Implantation ionique :

L'implantation ionique est un processus physique qui implante des nanoparticules dans une matrice. Il s'agit de bombarder le matériau avec des ions accélérés à une certaine énergie. Ces ions sont projetés sur une cible dont la température peut être contrôlée. La forte fluence de l'implant permet d'induire la nucléation des particules dans la région proche de la surface [9].

### 2.1.3. L'évaporation et la condensation :

L'évaporation thermique est une technique simple qui consiste à évaporer le matériau par chauffage par bombardement par canon électrique ou par effet Joule, puis à condenser cette vapeur métallique à la surface du substrat afin d'obtenir des nanoparticules dispersées [1].

## 2.2. Synthèse par voie chimique :

Les méthodes chimiques ont l'avantage d'être plus simple à mettre en œuvre, moins coûteuses et offrent un large éventail de paramètres permettant généralement un bon contrôle morphologique. Elles permettent d'obtenir des nanomatériaux en grande quantité. Principalement elles consistent en une décomposition de précurseurs moléculaires ou une réduction d'un sel métallique contenant les éléments composants les futures particules [6].

Il y a deux principales méthodes : Sol-gel et la co-précipitation.



### 2.2.1. La méthode Sol-gel :

La méthode Sol-gel « solution-gélification » est une méthode de synthèse de verre, de céramiques ou de matériaux hybrides à partir de précurseurs en solution. C'est une technique de « chimie douce » qui permet de réaliser des poudres ou des gels en plus des couches minces à partir d'empilement des nanoparticules d'oxydes métalliques [10].

A partir des précurseurs il existe deux voies de synthèse Sol-gel qui sont :

- **Voie inorganique (colloïdale) :** dans laquelle le précurseur est un alcoxyde dissout dans un solvant organique. Le facteur qui contrôle la gélification est le taux d'eau ajoutée.
- **Voie métallo-organique (polymérique) :** où le précurseur est un sel métallique en solution dans l'eau. Le facteur qui contrôle la gélification dans ce cas est le pH [11].

#### - Principe de la méthode Sol-gel :

Le principe de base du procédé Sol-gel est le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques (hydrolyse et condensation), le plus souvent à température ambiante [12].

L'élaboration des matériaux par le procédé Sol-gel transite par les quatre étapes importantes (figure 2.4) : (1) mise en solution des précurseurs de base, (2) gélification, (3) séchage et (4) éventuellement, un traitement thermique [13.14].

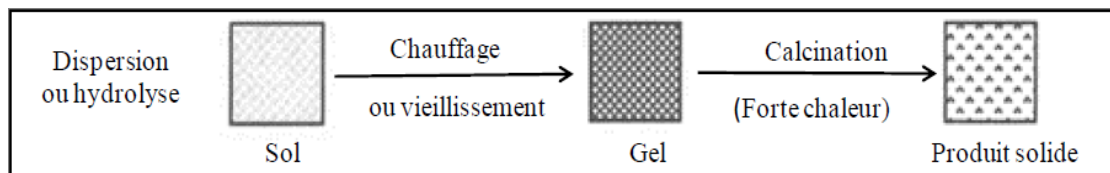


Figure 2.4 : Les étapes de synthèse par voie Sol-gel [15].

#### - Les avantages de la méthode Sol-gel :

- Synthèse à basse température possible.
- La synthèse Sol-gel conduit à des produits d'excellente qualité.
- Facile à préparer différentes tailles des particules.
- Bon contrôle de la microstructure et de la mono-dispersité [16].

**- Les inconvénients de Sol-gel :**

-Ce procédé est couteux et difficile à mettre en œuvre.

-Temps de réaction relativement plus long.

**2.2.2. La méthode de co-précipitation :**

Parmi les nombreuses méthodes de chimie douce possibles : (décomposition des précurseurs, micro émulsion, Sol-gel.....), la co-précipitation peut conduire à l'obtention de plus grandes quantités de poudre et à des tailles des grains nanométriques [17].

**- Le principe :**

La synthèse par la méthode de co-précipitation permet l'obtention de produits de précurseurs par précipitation simultanée de deux cations M et M' (M étant un alcalin ou un alcalino-terreux et M'un métal de transition). Généralement après le mélange des deux solutions contenant les cations métalliques, la mesure du pH est nécessaires pour pouvoir suivre l'évolution de la précipitation, après dissolution des masses adéquates d'oxydes métalliques, les solutions sont mélangées progressivement puis diluées. La précipitation a lieu à froid ou à chaud à un pH donné. Toutes les espèces ont été précipités à pH basique sous forme d'oxalate ou hydroxyde, après les étapes intermédiaires de décantation, rinçage et filtration le précipité subit un lavage destiné à enlever les impuretés organique. Puis on le produit obtenue est séché pour évaporé le solvant, ensuite broyé pour diminué la taille des grains de poudre. Finalement le précipité doit subir une calcination pour obtenir la phase désirée [18].Ce procédé est schématisé sur la figure 2.5 :

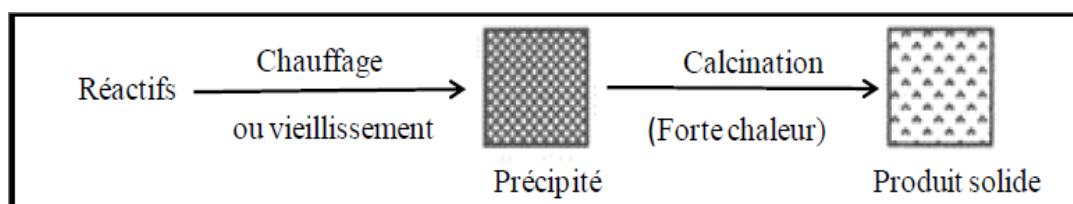


Figure 2.5 : Les étapes de synthèse par voie de co-précipitation [15].

### **- Les grands paramètres de synthèse :**

- Contrôle de la température ambiante.
- Contrôle du pH.
- Temps d'agitation.
- Ordre d'introduction des réactifs dans la solution basique [19].

### **- Les avantages de la co-précipitation :**

- Homogénéité du mélange des sels obtenu lors de la précipitation.
- Obtention d'une surface spécifique de produits importante.
- Haute pureté du produit.
- Contrôle de la morphologie des produits.
- Faible traitement thermique.
- Un procédé simple, économique et rapide [18].

### **- Les inconvénients :**

- Le contrôle de pH au cours de synthèse est obligatoire (le pH du milieu réactionnel constitue des paramètres indispensables pour la majorité des réactions de co-précipitation car il détermine la nature et la stœchiométrie du précipité).

## **3. Techniques de caractérisation:**

Dans cette partie, nous présentons également les différentes techniques de caractérisation utilisées pour étudier les échantillons de CeO<sub>2</sub> purs et dopés à l'Ytterbium.

### **3.1. La diffraction des rayons X :**

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique utilisée pour déterminer la structure et les orientations cristallographiques des matériaux [20]. Elle étudie la diffraction des rayons X d'un échantillon après l'interaction de ces rayons avec les atomes du matériau [21]. Ses applications diverses apportent des connaissances sur la structure des cristallites

## Chapitre 2 Méthodes de synthèse et techniques de caractérisation

(paramètres de maille), la composition, la taille moyenne des grains et les textures présentes par comparaison avec des bases de données de plus de 69500 composés de fiches JCPDS (Joint Committee For Powder Diffraction Standards). Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques compris entre 0.01 et 100Å, mais le domaine utilisé pour la caractérisation des matériaux est [0.1-10]Å.

Les rayons X possèdent un double caractère ondulatoire et corpusculaire. Ils peuvent être assimilés dans le second cas à un ensemble des particules se propageant à la vitesse de la lumière et dont l'énergie est donnée par :

$$E = h \nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.1)$$

Où :

$h = 6.6254 \cdot 10^{-34}$  J.S (constant de Planck)

$\nu$ : la fréquence ( $s^{-1}$ )

$\lambda$ : la longueur d'onde (nm).

$c \cong 3.108$  m/s (vitesse de la lumière)

L'application numérique donne:

$$E \text{ (eV)} = \frac{1398}{\lambda \text{ (nm)}}$$

La diffraction des rayons X est un phénomène de diffusion cohérente qui se produit lorsqu'ils interagissent avec la matière organisée. L'onde diffractée résulte de l'interférence des ondes diffusées par chaque atome. Elle dépend donc de la structure cristallographique. Un faisceau incident de rayons X monochromatiques est focalisé sur l'échantillon à caractériser de ce fait il interagit avec le nuage électronique des atomes. Si l'échantillon présente une structure cristalline il peut y avoir un phénomène de diffraction (figure 2.6), lorsque les ondes associées aux rayons X sont en phase, ce qui arrive lorsque la condition de Bragg est satisfaite [22] :

$$2d_{(hkl)} \sin\theta = n\lambda \quad (2.2)$$

Tel que:

$d_{(hkl)}$  : représente la distance inter réticulaire des plans (hkl) du réseau cristallin.

$\lambda$ : la longueur d'onde du faisceau incident.

$n$ : un entier qui représente l'ordre de la réflexion.

$\theta$  : représente l'angle de diffraction de Bragg.

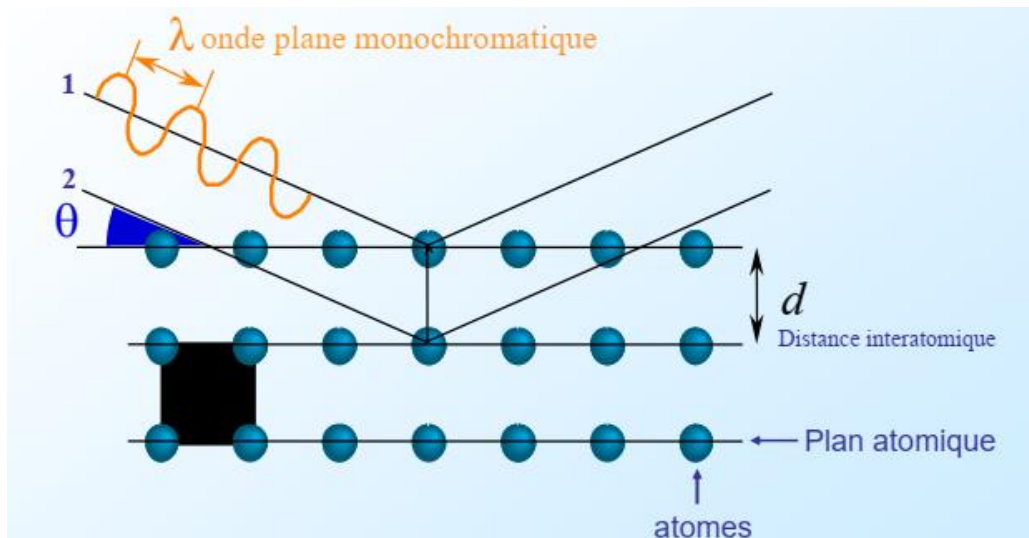


Figure 2.6 : Plans inter réticulaires

### 3.1.1. Principe de DRX :

Lorsque le faisceau de rayons X monochromatique émis par le tube est dirigé et limité par une fente de divergence afin de contrôler la surface de l'échantillon situé au centre du goniomètre.

Le faisceau est focalisé par une fente réceptrice placée devant le détecteur qui enregistre l'intensité. L'anode du tube à Rayons X, les cristallites de l'échantillon participant à la diffraction et la fente du détecteur se trouvent sur le cercle de focalisation. Les Rayons X collectés par le détecteur sont convertis en impulsions électriques qui permettent de tracer les diagrammes de l'intensité du rayonnement diffracté en fonction de l'angle de diffraction

:  $I=f(2\theta)$  qui sont la base de l'analyse [23,24]. Lorsque les rayons X entrent en contact avec la matière, plusieurs phénomènes peuvent se produire :

- L'absorption (transformation de l'énergie absorbée en chaleur par la vibration du réseau).
- La transmission, fraction de rayons X qui n'interagit pas avec l'échantillon (utilisée en imagerie).
- La fluorescence, émission d'un rayonnement X secondaire lors de l'excitation du matériau par le rayonnement X incident utilisé pour déterminer la composition chimique des matériaux.
- La diffusion, phénomène consistant en un changement de direction d'une particule ou en l'émission d'un photon à la suite d'une collision avec un électron d'une orbitale atomique. Cette diffusion peut impliquer ou non un changement d'énergie. S'il n'y a pas de changement d'énergie, on parle de diffusion élastique (ou diffusion Rayleigh). Dans le cas contraire on parlera de diffusion inélastique (ou diffusion Compton)[25].

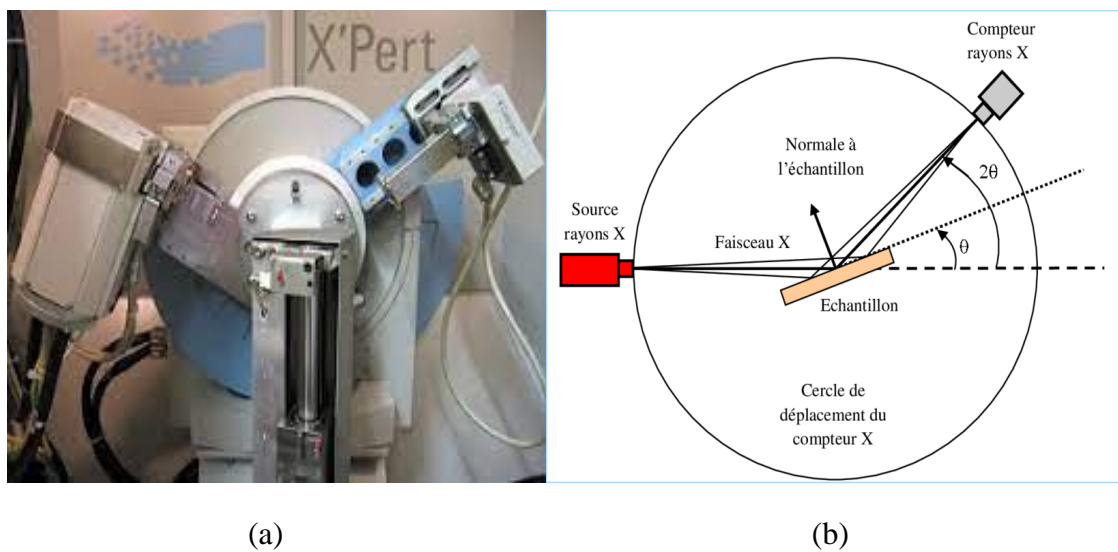


Figure 2.7 : (a) diffractomètre à rayon X (b) le schéma de principe d'un diffractomètre.

### 3.1.2. Détermination de la taille des cristallites :

On peut déterminer la taille des cristallites d'un échantillon à partir des diagrammes de diffraction on utilise la relation de Scherrer [26,27]

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta_{hkl}} \quad (2.3)$$

Où:

D: la taille moyenne des cristallites (nm).

$\beta$ : La largeur à mi-hauteur (rad).

$\theta$ : l'angle de diffraction.

$\lambda$ : la longueur d'onde de rayon X (nm).

### 3.1.3. Les paramètres de la maille:

La distance interréticulaire  $d_{(hkl)}$  est dépend au paramètres de la maille (a,b et c) et aux indices de Miller (h,k et l) par la relation suivante:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (2.4)$$

### 3.1.4. Les contraintes:

Les contraintes sont les forces internes qu'influent sur la matière, elles peuvent varier les paramètres de la maille et par conséquent, fait un décalage des pics [27].

On peut calculer ces contraintes par la relation suivant:

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (2.5)$$

Où :

$\varepsilon$  : Les contraintes

$\beta$ : La largeur à mi-hauteur.

$\theta$  : L'angle de diffraction.

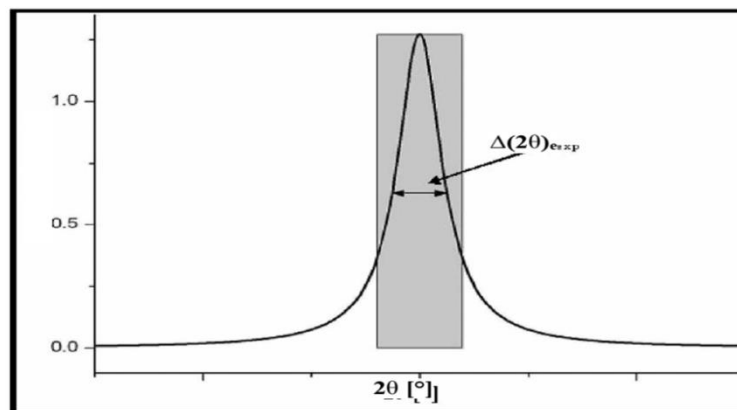


Figure 2.8: Principe de détermination de la largeur à mi-hauteur.

### 3.2. Spectroscopie de photoluminescence :

La fluorescence est une émission de lumière de très courte durée, provenant de molécules ou ions portés dans un état excité, par une stimulation lumineuse dont les longueurs d'onde se situent dans un domaine allant de l'infrarouge à l'Ultra-Violet.

Il y a deux types de spectres peuvent être mesurés: les spectres d'émission et ceux d'excitation [28].

Dans la photoluminescence, le processus d'excitation consiste en l'excitation d'électrons à une énergie plus élevée ces électrons subissent habituellement divers processus de relaxation, dans certains cas, des photons peuvent être rayonnés. La période entre l'absorption et l'émission peut être extrêmement courte [29, 30].

#### 3.2.1. Le principe de PL:

Un rayonnement laser est envoyé sur l'échantillon comportant une densité  $N$  de centres optiquement actifs. Sous l'effet du laser, les centres optiquement actifs sont excités puis se dés excitent pendant un temps caractéristique  $\tau$ , émettant des photons de longueur d'onde  $\lambda$ . Ces photons sont ensuite dirigés vers la fente d'entrée d'un monochromateur à réseaux. Les photons sont ensuite détectés soit par un photomultiplicateur opérant dans le visible (300 – 800 nm), soit par un photomultiplicateur opérant dans l'infrarouge (800 – 1600 nm).

En PL continue, la longueur d'onde excitatrice est fixée et on mesure l'intensité de photoluminescence en fonction de la longueur d'onde [29].

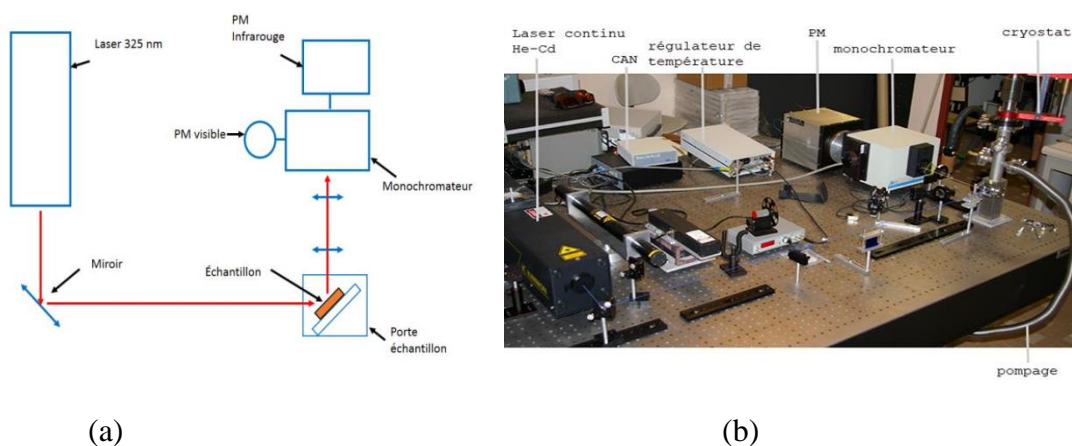


Figure 2.9:(a) Schéma de principe et (b) photographie du montage de PL.



### **Conclusion :**

Dans ce chapitre on a vu les méthodes utiliser dans la préparation des nanoparticules, avec ses avantages et inconvénients, aussi nous avons présenté les techniques de caractérisation utilisée dans ce travail.

### Référence :

- [1] L.Daragnes, *Les nanoparticules de dioxyde de titane, leur place dans l'industrie cosmétique et ses dangers*, thèse de Doctorat, Université de Bordeaux(2018).
- [2] M.Goutayer, *Nano-émulsions pour la vectorisation d'agents thérapeutiques ou diagnostiques ; étude de la biodistribution par imagerie de fluorescence in vivo*, thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie (2008).
- [3]S.Kendouli, *Préparation et fonctionnalisation de quelques nanostructures sous forme de nanofibres*, mémoire de Magister, université de Mentouri – Constantine(2012).
- [4] S. Deckers, *Effets biologiques de nanoparticules manufactures : influence de leurs caractéristiques*, thèse de doctorat, Institut des Sciences et Industries du Vivant et de L'Environnement (2008).
- [5]T.Bsaibess, *Nanoparticules organiques ultra-brillantes pour l'imagerie, biologique*, thèse de Doctorat, Université de Bordeaux(2015).
- [6] Z.Kataya, *Effets de température sur les nanoparticules de CoAg : structure et effets de ségrégation*. Thèse de doctorat, Université d'Orléans(2013).
- [7] T. Satyanarayana, S.Sudhakar Reddy, A Review on Chemical and Physical Synthesis Methods of Nanomaterials, *International Journal for Research in Applied Science & Engineering Technology*, Vol .6(2018)2884-2889.
- [8] A. Le Febvrier, *Couches minces et multicouches d'oxydes ferroélectrique (KTN) et diélectrique (BZN) pour applications en hyperfréquences*, thèse de doctorat, Université Rennes 1(2012).
- [9] B. Djamel Eddine, *Elaboration et étude de nanoparticules Au/TiO<sub>2</sub> et Ag/TiO<sub>2</sub>*, Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine(2012).
- [10] S. LABIDI, *Elaboration des nanoparticules d'oxyde de zirconium par voie Sol-gel : Mise en forme et application pour la synthèse de biodiesel*, thèse de doctorat, université de Paris 13(2015).
- [11] E.I.Ko, Sol-gel process, *Handbook of heterogeneous catalysis*, Editeurs: G.Ertl, H.Knozinger, J.Weitkmap; Wiley –VCH: Weinheim (1997) 86 – 94.
- [12]M. MAACHE, *Elaboration de films minces d'oxydes semiconducteurs par voie Sol-gel*, thèse de doctorat, université de Mohamed Khider de Biskra (2014).
- [13] D.S.Bae, K.S.Han, S.H.Choi, *Solid State Ionics* 109 (1998) 239 - 245.
- [14] Z.Cranjak Orel, I.Mušivec, *Nanostructured Materials*, Vol.12 (1999) 399 – 404.

## Chapitre 2 Méthodes de synthèse et techniques de caractérisation

- [15] A. Khaled, *Elaboration, caractérisation et études des propriétés physicochimiques d'oxydes mixtes ternaires de type Lanthanide- métal de transition-oxygène  $La_xM_yO_z$* , thèse de doctorat, université de Jijel(2014).
- [16] A. Rane, K. Kanny, V.K. Abitha and S. Thomas, "Methods for Synthesis of Nanoparticles and Fabrication of Nanocomposites", *Synthesis of Inorganic Nanomaterials: Advances and Key Technologies*, S. Bhagyaraj, O.S. Oluwafemi, N Kalarikkal, S. Thomas, Woodhead Publishing , page 312 (2018) chapitre 5.
- [17]A. Bouaine, *Elaboration et caractérisation des semi-conducteurs et des oxydesMagnétiques*, thèse de doctorat, université de Jijel (2010).
- [18] N.Madoui,*Synthèse et caractérisation d'oxydes par précipitation des sels précurseurs*, thèse de doctorat, université Mohamed Khider de Biskra (2017).
- [19]K.ADAIKA, *Synthèse et caractérisation physicochimique des oxydes  $La Cr_{1-x}Cu_xO_3$* , thèse de doctorat, université Mohamed Khider de Biskra (2015).
- [20] S. RAHMANE, *Elaboration et caractérisation de couches minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron*, thèse de doctorat, Université de Mohamed Kheider de Biskra (2008).
- [21] A.Boumezoued, *Etude et préparation par Sol-gel de nanomatériaux à base d'oxyde semi-conducteur et leurs applications*, thèse de doctorat, Université Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi(2020).
- [22]H. Atout,*Dégradation des polluants organiques par des procédés d'oxydation avancée : Synthèse des matériaux photo catalytiques*,thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Setif-1(2018).
- [23] J.L.Martin, A.George, *Caractérisation expérimentale des matériaux II (Analyse par rayon X, électrons et neutron)*, presses polytechnique et universitaire romandes, (1998)107-120 chapitre 2.
- [24]I. Cheniti,*Synthèse et caractérisation des couches minces d'oxyde d'étain ( $SnO_2$ ) dopé au Cérium*, mémoire de master, université Jijel (2021).
- [25] F. Serna, J. Lagneau, J.M. Carpentier,*La diffraction des rayons X : une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologique*, Centre de Recherches de l'Industrie Belge de la Céramique, vol. 116(2014) 1-12.

## Chapitre 2 Méthodes de synthèse et techniques de caractérisation

[26] A. Bohre, K. Awasthi, *Immobilization of Radioactive Waste in Ceramic Based Hosts*, Germany (2014).

[27] Z. Sofiani, *Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO*, Thèse de Doctorat, Université d'Ibn Tofail Maroc (2007).

[28] L. Dalizar Ben Jemaa, *Nouveaux matériaux pour l'optique non linéaire: Synthèses et études structurales et vibrationnelles de quelques phases cristallisées et vitreuses appartenant aux systèmes  $TeO_2-Tl_2O-Ag_2O$  et  $TeO_2-Tl_2O-CeO_2$* , thèse de doctorat, Université de Sfax et de Limoges, (2010).

[29] F. HILD, *Etude de la structure et des propriétés optiques de couches minces d'oxydes d'étain dopés avec des terres rares (Ce, Tb, Yb)*, thèse de doctorat, Université de Lorraine, (2016).

[30] M. Balestrieri, *Transparent conductive oxides with photon converting properties in view of photovoltaic applications: the cases of rare earth-doped Zinc Oxide and Cerium Oxide*, thèse de doctorat, Université de Strasbourg, (2014).

**Chapitre 3 :**  
***Résultat et discussion***

**Introduction :**

Ce chapitre est divisé en deux parties. Dans La première partie nous détaillerons le protocole d'élaboration utilisé dans la synthèse de nos poudres appelé « la méthode de co-précipitation». La deuxième partie est consacrée à la présentation et la discussion des résultats obtenus à partir de l'analyse des échantillons préparés.

**3.1. Elaboration de CeO<sub>2</sub> pur et dopé à l'Ytterbium :**

Nos échantillons ont été préparés par la méthode de co-précipitation décrite au chapitre 2, cette méthode présente de nouvelles caractéristiques qui présentent un intérêt considérable en raison de son faible coût, sa préparation facile et la qualité de ses résultats.

**3.1.1. Les produits utilisés :**

Les caractéristiques des produits chimiques utilisés dans la préparation des nanoparticules d'oxyde de cérium dopé et non dopé sont reportées dans le tableau 3.1 :

Produit	Symbole chimique	Masse Molaire (g/mol)	Pureté	Etat physique
Nitrate de cérium (III) Hexahydrate	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ×6H <sub>2</sub> O	434.22	99.00%	Solide
Nitrate D'ytterbium	N <sub>3</sub> O <sub>9</sub> Yb <sub>6</sub> ×5H <sub>2</sub> O	449.13	99.9%	Solide
Ammoniaque	NH <sub>4</sub> OH	35.05	28%	Liquide
L'eau distillée	H <sub>2</sub> O	18.01	/	Liquide

Tableau 3.1 : *Caractéristiques des produits utilisés dans la synthèse.*

**3.1.2 Elaboration de CeO<sub>2</sub> pur (non dopé) :**

La cériine pure a été synthétisée via la technique de la précipitation à partir de nitrates de cérium hexahydratés Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>×6H<sub>2</sub>O. Les nitrates sont utilisés en raison de leur grande

solubilité dans les milieux aqueux. L'eau distillée et l'ammoniaque ont été utilisées pour le processus de solvant.

#### a. la préparation de la solution :

- dans un bécher nous dissolvons 5.045697 g de nitrate de cérium ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ) dans 500 ml d'eau distillée à la température ambiante avec l'agitation magnétique pour 10 min (solution 1).
- la solution 2 est préparée par le mélange de 31.155 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  et 18.845 ml d'eau distillés à la température ambiante.
- nous ajoutons, à la solution 1 (0.02 M) la solution 2 goutte à goutte, jusqu'à atteindre un pH voisinant 10 avec agitation magnétique pendant 2h30min à la température ambiante.

#### b. mélanger sans agitation :

Lorsque la réaction est finie, le mélange reste à la température ambiante, sans agitation durant 17 heures pour précipiter.

#### c. séchage :

Le précipité obtenu est séché à plaque chauffante à  $T=60^\circ\text{C}$  durant 12 heures pour obtenir les précurseurs secs par évaporation du solvant. La poudre séchée est plus agglomérée et moins fine de couleur jaune, ainsi réalisé est mise dans un mortier pour le broyage.

#### d. calcination :

Dans l'étape de calcination, On met la poudre obtenue au four à une température de  $750^\circ\text{C}$ , nous réglons aussi la rampe à  $7^\circ\text{C}/\text{min}$ , après nous lançons la poudre à une température de  $750^\circ\text{C}$  pendant 4 heures.

Après le refroidissement, nous avons broyé et pesé la poudre qui porte de couleur jaune.

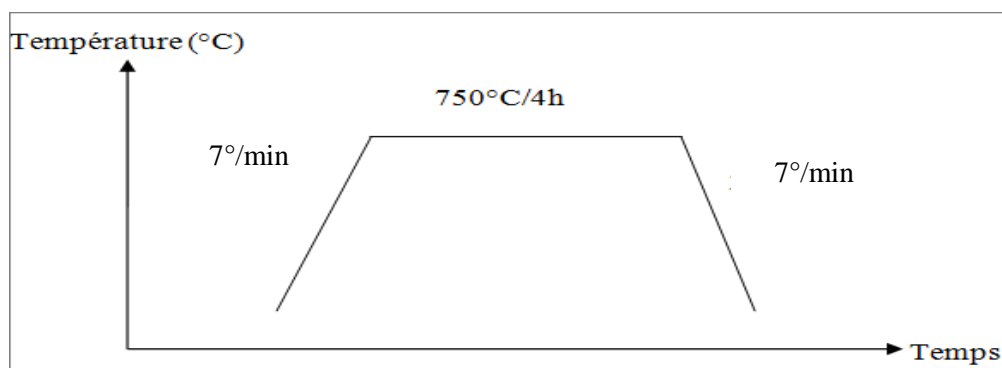


Figure 3.1 : Graphe qui montre la calcination pour la préparation de  $\text{CeO}_2$  pur et dopé.

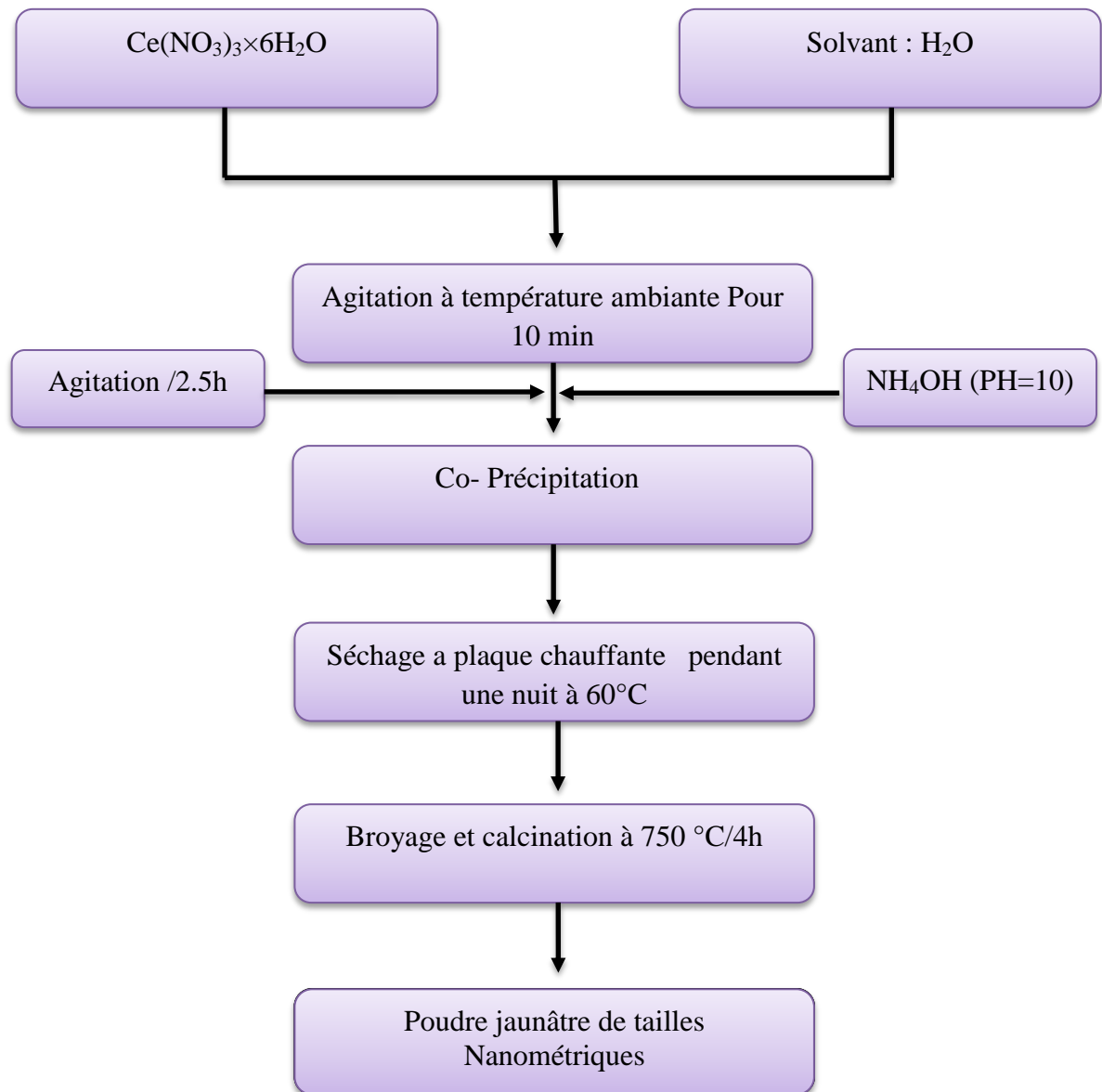


Figure 3.2 : Organigramme de synthèse de nanoparticules  $\text{CeO}_2$  pur par la co-précipitation.

### 3.1.3 Elaboration des nanoparticules de $\text{CeO}_2$ dopée à l'Ytterbium :

Pour la préparation des solutions dopées, nous avons suivi le même procédé que pour la préparation de la solution pure. La seule différence est l'ajout de nitrate d'ytterbium ( $\text{N}_3\text{O}_9\text{Y}_6 \times 5\text{H}_2\text{O}$ ) à la solution de nitrate de cérium avant l'étape d'ajout du  $\text{NH}_4\text{OH}$  (précipitation). Le tableau suivant résume les différentes quantités utilisées dans le procédé de préparation d'oxyde dopé à l'Ytterbium dans différentes proportions.



L'échantillon	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ×6H <sub>2</sub> O	NH <sub>4</sub> OH	H <sub>2</sub> O	N <sub>3</sub> O <sub>9</sub> Y <sub>6</sub> ×5H <sub>2</sub> O
CeO <sub>2</sub>	5.045967g	31.155 ml	18.845 ml	0
CeO <sub>2</sub> : Yb 0.5 at. %	5.0161107g			0.0260721g

Tableau 3.2 : *Produits chimiques utilisés dans la préparation de CeO<sub>2</sub> dopé avec du Yb par Co-précipitation.*

- Les Différentes étapes de synthèse CeO<sub>2</sub> dopé Yb sont regroupées dans l'organigramme suivant (figure 3.3)

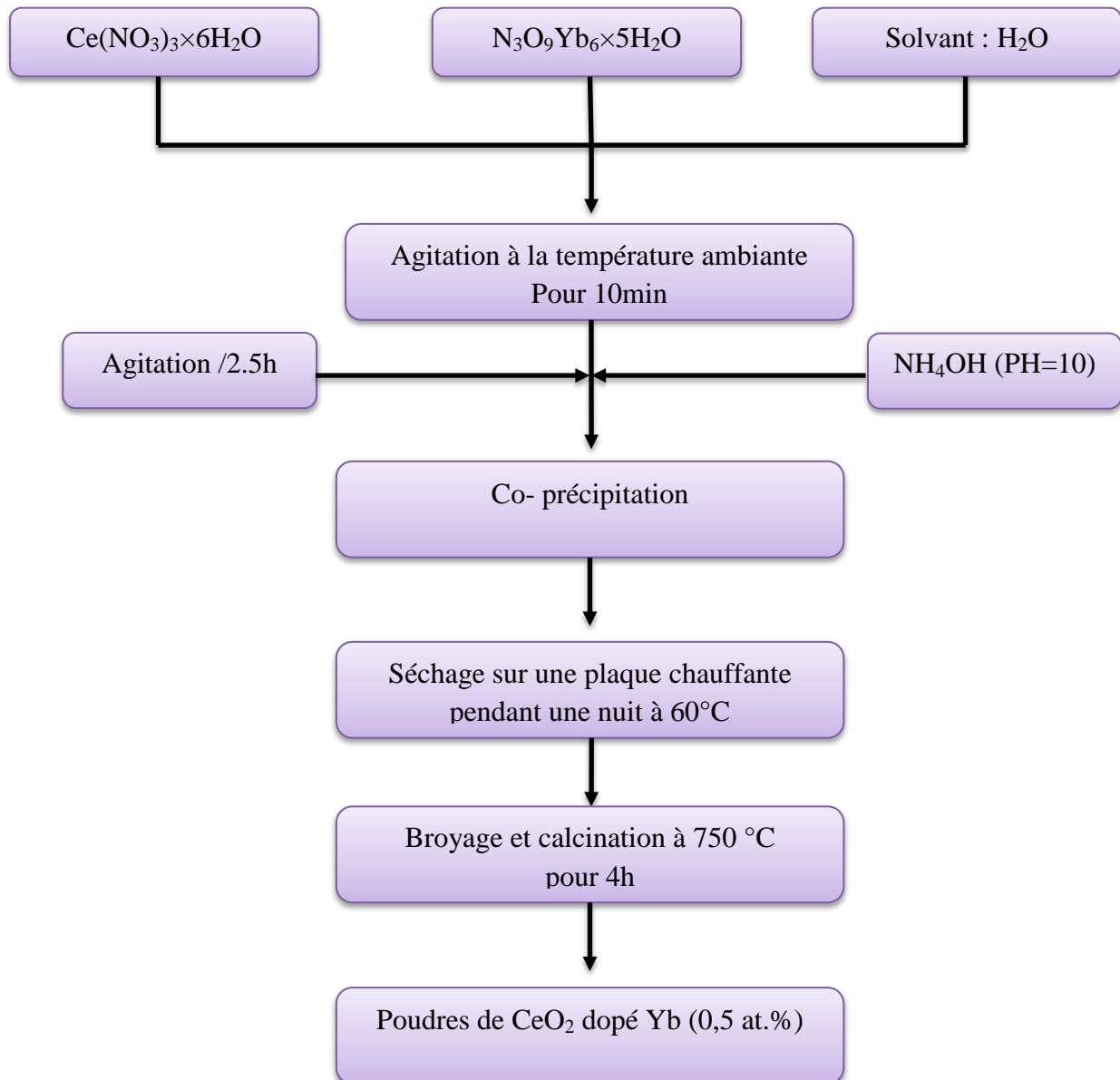


Figure 3.3 : Organigramme de synthèse de nanoparticules de  $\text{CeO}_2$  dopé ytterbium par co-précipitation.

### 3.2. Caractérisation de nanoparticules de $\text{CeO}_2$ pur et dopés l'ytterbium :

On a effectué la caractérisation cristallographique par la diffraction des rayons X (DRX) et caractérisation optique par la photoluminescence (PL).

#### 3.2.1. Caractérisation structurale (DRX) :

Les deux échantillons élaborés ont été analysés par diffraction des rayons X. Où nous déterminerons les différentes propriétés structurales pour calculer certaines des constantes

qui peuvent être extraites, telles que : Taille des cristallites, paramètre de maille et les contraintes.

Les différents diagrammes obtenus ont été enregistrés à température ambiante, dans un large domaine angulaire ( $25^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ ). La figure 3.4 représente les diffractogrammes obtenus pour l'oxyde de cérium pure et dopé au Yb 0.5 at.% synthétisé par la méthode co-précipitation et calcinée à  $750^\circ\text{C}$  pendant 4h.

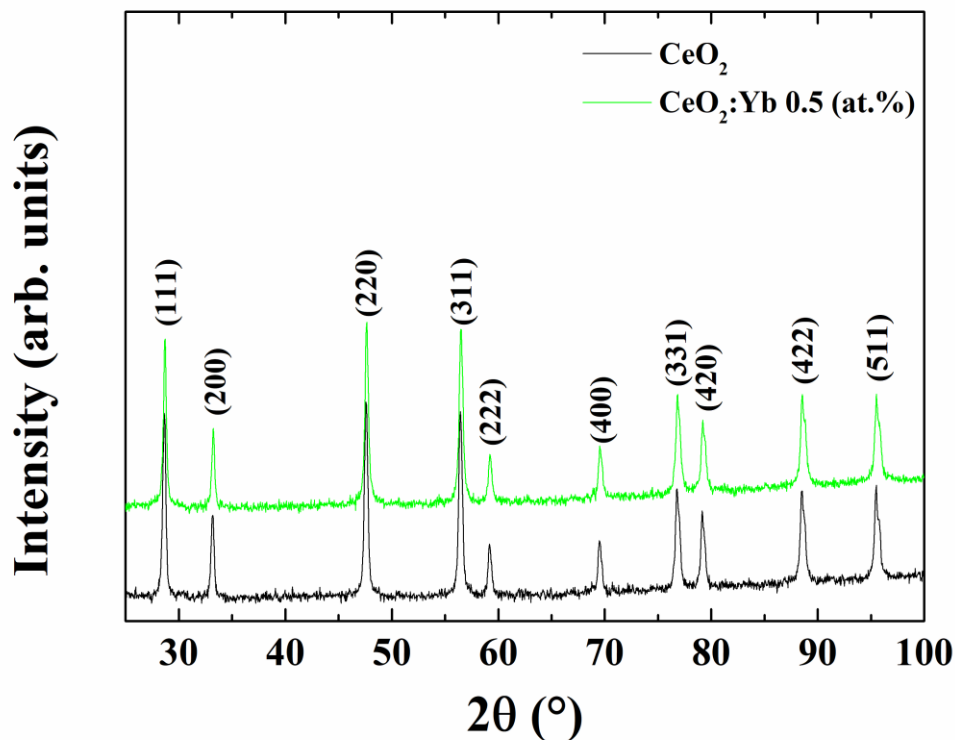


Figure 3.4 : Diagrammes de diffraction X des poudres de CeO<sub>2</sub> pur et dopé au Yb 0.5 at.%.

En analysant les diagrammes obtenus on observe la présence de plusieurs raies, ce qui prouve que les échantillons sont poly-cristallins.

L'identification de ces raies se fait en comparant les diagrammes expérimentaux aux données de référence du fichier standard JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards). On note que les raies de diffraction des deux échantillons préparés correspondent aux données du fichier JCPDS (34-0394) figure 3.5 de la cérium pure (CeO<sub>2</sub>). Donc on conclue que les poudres préparées sont des nanoparticules d'oxyde de cérium (NPs CeO<sub>2</sub>) qui possède une structure cubique de type fluorine et appartenant au

groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ . Aucune phase secondaire à base de l'Ytterbium n'a été observée dans la limite de détection de la méthode DRX.

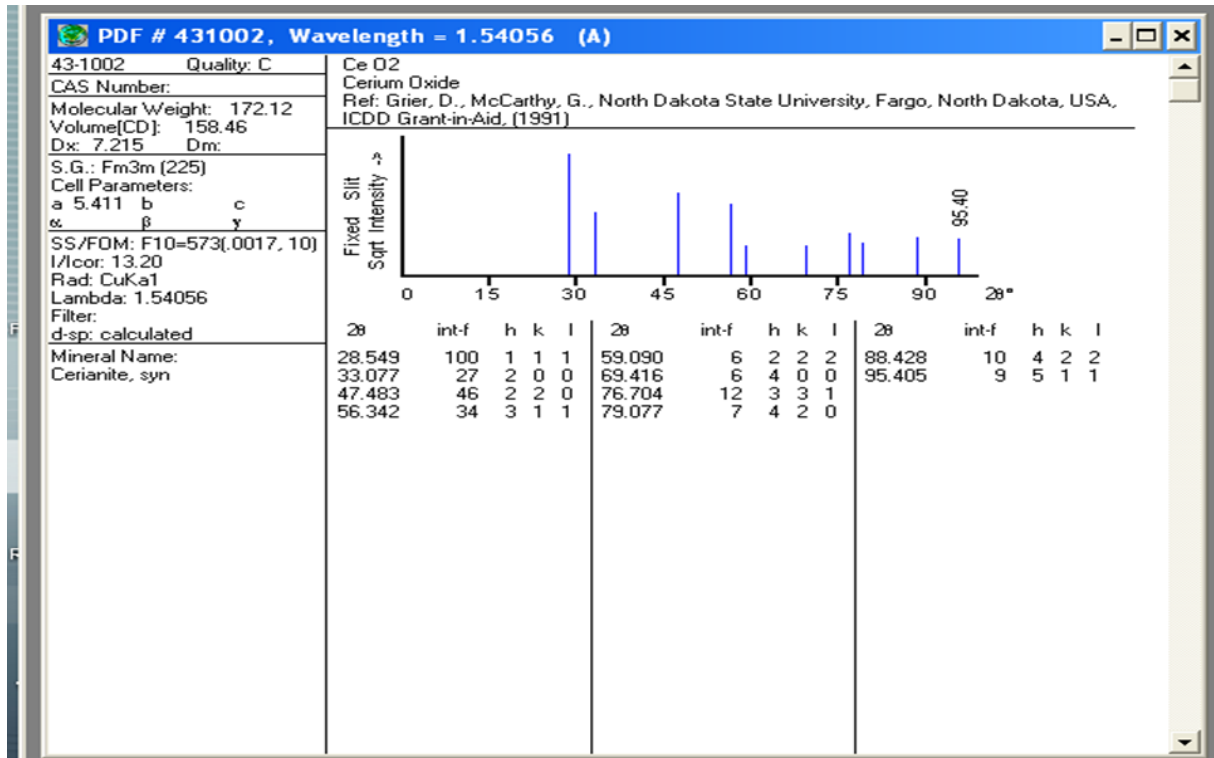


Figure 3.5 : la fiche JCPDS de  $CeO_2$ .

**Calcul les paramètres de mailles et les tailles des cristallites « a » et « D » :**

Pour calculer les paramètres de maille et la taille des cristallites, nous avons utilisé les pics les plus intenses, soient (111), (220) et (311).

Le calcul de la taille des cristallites est effectué en utilisant la formule de Debye-Scherrer équation (2.3) du chapitre 2:

L'échantillon	$2\theta(^{\circ})$	(hkl)	FWHM( $^{\circ}$ )	Taille des Cristallites (nm)	$D_{\text{moy}}$ (nm)
CeO <sub>2</sub>	28.634	(111)	0.3599	22.78	22.21
	47.586	(220)	0.3972	21.86	
	56.4555	(311)	0.4096	22.01	
CeO <sub>2</sub> :Yb 0.5 (at.%)	28.6907	(111)	0.3585	22.87	21.33
	47.6373	(220)	0.4174	20.81	
	56.5016	(311)	0.44418	20.30	

Tableau 3.3 : La taille des cristallites de CeO<sub>2</sub> et CeO<sub>2</sub>:Yb 0.5 (at.%).

D'après le tableau (3.3) : la taille moyenne des cristallites de CeO<sub>2</sub> et CeO<sub>2</sub>:Yb sont de tailles nanométrique qui confirme que tous les poudres sont des nanoparticules avec une taille de l'ordre de 22 nm et 21 nm pour CeO<sub>2</sub> pur et dopé au Yb préparés par la technique de co-précipitation ces résultats sont très proche aux résultats obtenu par Biju Joy [1].

Le paramètre de maille « a » a été calculé à l'aide de l'expression de la distance inter réticulaire (2.4) en fonction des indices de Miller (hkl) et de la loi de Bragg (2.2) du chapitre 2 on utilise le pic le plus intense (220) du CeO<sub>2</sub> pure et dopé à l'Yb. On a calculé aussi les contraintes on utilise la relation (2.5) du chapitre 2. Le résultat obtenu est présenté dans le tableau suivant :

L'échantillon	la distance inter réticulaire ( $d_{220}$ ) (Å)	Paramètre de maille a (Å)	Contraintes ( $\epsilon$ )
CeO <sub>2</sub>	1,9086	5,398	$9.08 \times 10^{-2}$
CeO <sub>2</sub> :Yb 0,5 (at.%)	1.9067	5,393	$9.54 \times 10^{-2}$

Tableau 3.4 : La valeur moyenne de  $d_{hkl}$ , a et  $\epsilon$ .

D'après les résultats du tableau 3.4, On constate que le paramètre de maille  $a$  du réseau diminué de 5.398 à 5.393 Å après le dopage avec l'Ytterbium. Ceci peut être attribué au fait que les ions d'Yb<sup>+3</sup> est inséré aux sites interstitiels et aux joints de grain puisque les

contraintes sont augmentées après le dopage de  $9.08 \times 10^{-2}$  à  $9.54 \times 10^{-2}$  et de la nature extensive.

### 3.2.2 Caractérisation optique (Photoluminescence) :

La photoluminescence (PL) est une technique optique non destructive, qui a été utilisée pour étudier la structure de bande et les niveaux des impuretés dans un semi-conducteur. Dans notre cas, le spectre de PL utilisé pour comprendre les propriétés optiques, l'état de surface, les défauts de la surface et les lacunes d'oxygène des NPs  $\text{CeO}_2$  [2]. La figure (3.6) représente les spectres d'émission de Photoluminescence des nanoparticules de  $\text{CeO}_2$  pur et dopé par l'Yb (0.5 at.%) à la température ambiante, avec différents longueurs d'onde d'excitation qui sont : 350 nm, 360 nm, 380 nm et 400 nm.

Tous les échantillons présentent des positions de pics similaire mais on constat qu'il y a des diminutions dans les intensités.

- ❖ Les quatre spectres (figure 3.6: a, b, c, et d) de photoluminescence contiennent presque les mêmes pics d'émission : 387 nm, 469 nm, 540 nm, 622 nm et 672 nm pour la longueur d'onde d'excitation  $\lambda=350$  nm ; 387 nm, 469 nm 545 nm et 622 nm pour la longueur d'onde d'excitation  $\lambda=360$  nm ; 415 nm, 469 nm 482 nm, 493 nm, 554 nm, 575 nm et 622 nm pour la longueur d'onde d'excitation  $\lambda=380$  nm ; 436 nm, 469 nm 565 nm, 604 nm et 622 nm pour la longueur d'onde d'excitation  $\lambda=400$  nm.
- ❖ Les pics 387 nm, 415 nm, 436 nm et 451 nm: représentant les émissions en bordure de bande (NBE : near-band-edge).
- ❖ Une émission ultraviolette à 387 nm (3.21 eV) est attribuée à recombinaison excitonique. Elle est due à la transition 5d-4f de  $\text{Ce}^{+3}$  entre l'état  $5d^1$  et l'état  $4f^1$  [3].
- ❖ les émissions de bleue claire à 469 nm (2.65 eV) jusqu'à l'émission orange à 672 nm (1.84 eV) qui sont associés à des lacunes d'oxygène qui peuvent être expliquées par le transfert de porteur de charge entre la bande de conduction 4f (Ce) et la bande de valence 2p (O) des nanoparticules de  $\text{CeO}_2$  [4].
- ❖ Les pics d'émission à 575 nm (2.16 eV) émissions jaune et 604 nm (2.16 eV) émissions jaune-orange est due au transfert de charge entre les ions de ( $\text{Ce}^{+4}$ ) et les ions de ( $\text{O}^{-2}$ ) dans les nanoparticules de  $\text{CeO}_2$ .

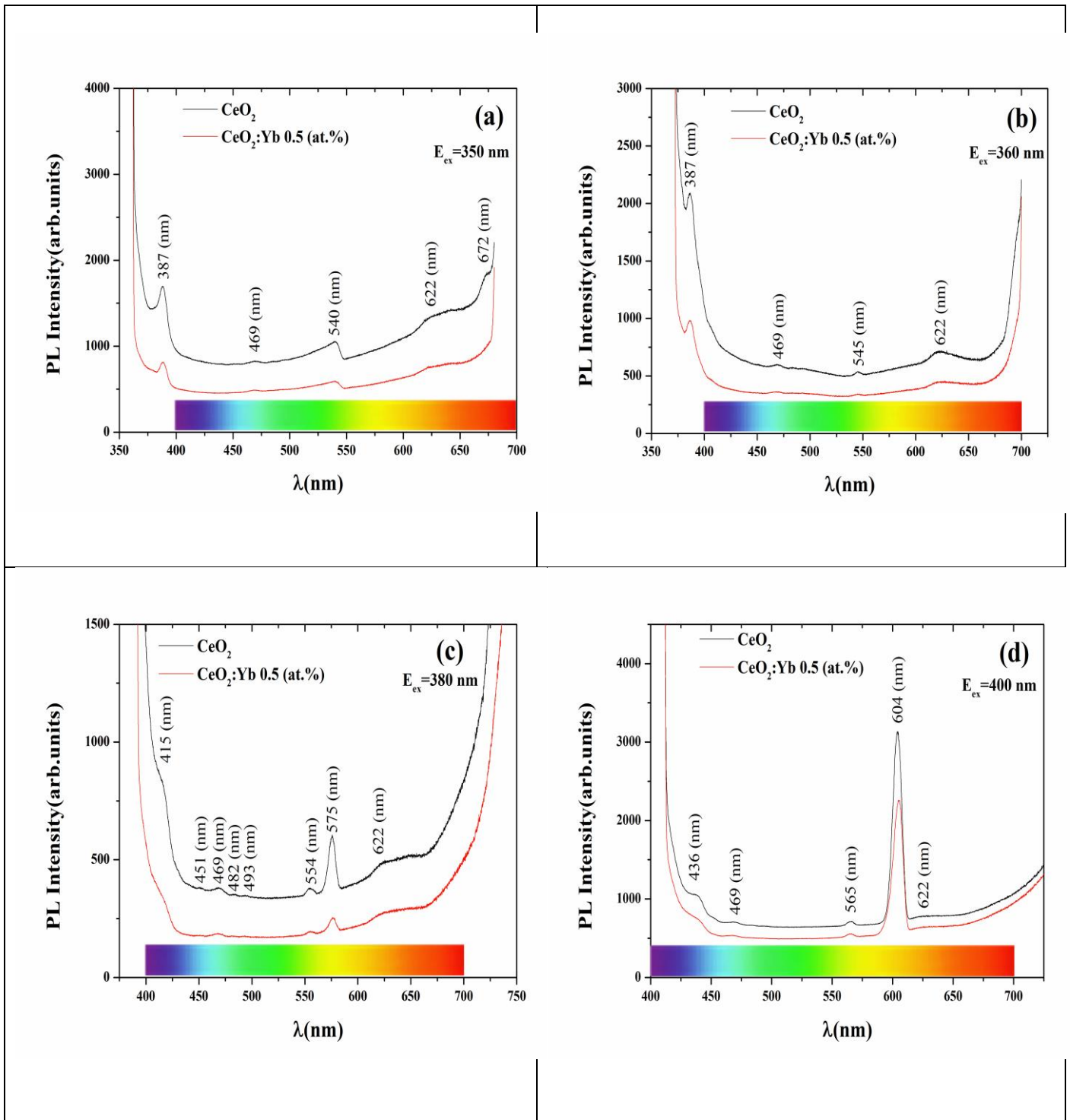


Figure 3.6 : Les spectres de la PL des nanoparticules de  $\text{CeO}_2$  pur et dopé  $\text{CeO}_2:\text{Yb } 0.5\text{ (at.%)}$  avec différents longueurs d'onde d'excitation :  $\lambda_{ex}=350\text{ nm}$  (a),  $360\text{ nm}$  (b),  $380\text{ nm}$  (c) et  $400\text{ nm}$  (d).

**Conclusion :**

Nous avons réussi à élaborer et caractériser des nanoparticules de CeO<sub>2</sub>:Yb préparé par la méthode de co-précipitation à la température ambiante. L'effet du dopage sur les propriétés structurale et optique de nos nanoparticules a été étudié. Les diagrammes de diffraction de DRX montrent que les nanoparticules obtenues se cristallisent dans la structure cubique. La spectroscopie PL montre que les nanoparticules de CeO<sub>2</sub>:Yb ayant l'émission de la lumière bleu-jaune-orange.



**Référence:**

- [1] B. Joy, *Synthese and characterization of monoethanolamine capped cerium oxide nanoparticles*, open access international journal of science and engineering, vol 2 (2017) 89-93.
- [2] A. Muthuvel, M. Jothibas, C. Manoharan, S. Johnson Jayakumar, *Synthesis of CeO<sub>2</sub> - NPs by chemical and biological methods and their photocatalytic, antibacterial and in vitro antioxidant activity*, Springer Nature B.V(2020) .
- [3] C. Zhang, F.Meng , L.Wang , M.Zhang , Z.Ding, *Morphology selective synthesis method of gear-like CeO<sub>2</sub> microstructures and their optical properties*, Materials Letters 130 (2014) 202–205.
- [4] N.Ramjeyanthi, M.Alagar, D.Muthuraman, *Synthesis, Structural and Optical Behavior of Cerium Oxide Nanoparticles by Co-Precipitation Method*, International Journal of Scientific Research in Science and Technology, vol 4 (2018) 962-1013.

### **Conclusion générale et perspectives:**

L'oxyde de cérium  $\text{CeO}_2$  possède encore aujourd'hui une forte attractivité pour des applications industrielles, du fait de nombreuses propriétés intéressantes: propriétés structurales, optiques, électriques, magnétiques et tenue mécanique à relativement haute température, résistance à l'oxydation, faible coût d'élaboration.

L'objectif de ce travail été de réaliser la synthèse et la caractérisation des nanoparticules de  $\text{CeO}_2$  pure et dopé à l'ytterbium par la méthode de co-précipitation. Cette méthode est très intéressante, présente l'avantage d'utiliser une chimie douce et de conduire à des produits de haute pureté, et d'une bonne homogénéité du mélange des sels obtenus lors de la précipitation. Elle présente aussi l'avantage d'un bon contrôle du taux de dopage, faible coût et ne nécessite pas d'équipement important.

L'analyse par la diffraction des rayons X montre que l'échantillon de  $\text{CeO}_2$  pure présente des pics plus intense de diffraction à  $28,634^\circ$ ,  $47,586^\circ$ ,  $56,455^\circ$  correspondant respectivement aux plans (111), (220) et (311) de  $\text{CeO}_2$ , indiquant que  $\text{CeO}_2$  a été préparé avec succès par la méthode de co-précipitation.

Les nanoparticules de  $\text{CeO}_2$  pur et dopé à l'ytterbium  $\text{CeO}_2:\text{Yb}$  0,5 (at.%) cristallisent sous la structure cubique de groupe d'espace  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ . La taille moyenne des nanoparticules est estimées à l'aide de la relation de Debby-Scherrer, elle est de l'ordre de 22 nm et 21 nm pour les nanoparticules  $\text{CeO}_2$  pures et  $\text{CeO}_2:\text{Yb}$  0,5 (at.%), respectivement.

L'analyse par photoluminescence (PL) des nanoparticules montre respectivement, une émission UV à 387 nm, et plusieurs pics d'émission dans le visible à différentes longueurs d'ondes : 415 nm, 469 nm, 540 nm, 575 nm ,604 nm et 622 nm qui correspondent aux violet, bleu, vert, jaune et orange. Le dopage au l'ytterbium réduit l'intensité de toutes les émissions, cela est dû à la détérioration de la structure cristalline du réseau de  $\text{CeO}_2$ .

Au vu de ces résultats, des études complémentaires et des améliorations doivent encore être apportées pour la réalisation de l'élaboration des nanomatériaux  $\text{CeO}_2:\text{Yb}$  x (at.%). Cette étude sera poursuivie au-delà de ce travail de mémoire. Parmi les perspectives envisageables il faut retenir :

## *Conclusion générale et perspectives*

---

- Mesures par spectroscopie Mössbauer.
- Microscopie électronique à balayage (MEB) et en transmission (TEM).
- la spectroscopie UV-Vis.

## الملخص:

يهتم هذا العمل بتحضير ودراسة خصائص الجسيمات النانومترية لأكسيد السيريوم النقي والمطعم بعنصر الايتربيوم و المحضرين بطريقة الترسيب المساعد في درجة حرارة الغرفة، انطلاقاً من نترات السيريوم و نترات الايتربيوم. تم اختيار هذه الطريقة لكونها بسيطة و اقتصادية وذات نتائج جيدة.

تمت دراسة الخصائص البنيوية والضوئية عن طريق انعراج الأشعة السينية و التلألؤ الضوئية على التوالي. النتائج المتحصل عليها بواسطة (DRX) تبين التركيب المكعب للجسيمات النانوية لأكسيد السيريوم النقية و المطعمة بينما أظهر التلألؤ الضوئي (PL) انبعاث الأشعة فوق البنفسجية والانبعاثات المرئية المتعلقة بعيوب السطح (فجوات الأكسجين) مثل اللون البنفسجي والأزرق والأخضر و الاصفر و البرتقالي مع الإشارة إلى أن ايونات الإيتربيوم قللت من شدة جميع الانبعاثات.

الكلمات المفتاحية: الجسيمات النانوية، أكسيد السيريوم، الايتربيوم، الترسيب المساعد، انعراج الأشعة السينية، التلألؤ الضوئي.

## Résumé :

Ce travail porte sur la préparation et l'étude des propriétés de nanoparticules d'oxyde de cérium pur et dopé à l'ytterbium synthétisés à partir de nitrate de cérium et de l'ytterbium par la méthode de co-précipitation à température ambiante. Cette méthode a été choisie parce qu'elle est simple, économique et donne des bons résultats.

Les propriétés structurales et optiques ont été étudiées par diffraction des rayons X et photoluminescence, respectivement. Les résultats obtenus par DRX en montrant la structure cubique de nanoparticules de  $CeO_2$  pure et dopé. La Photoluminescence (PL) a montré une émission d'UV et d'émissions dans le visibles liés aux défauts de surface (lacunes d'oxygène) comme le violet, bleu et vert, jaune et orange a indiqué, en notant que le dopage par l'ytterbium réduit l'intensité de toutes les émissions.

Mots-clés : Nanoparticules,  $CeO_2$ , Ytterbium, Co-précipitation, DRX, PL.

## Abstract :

This work focuses on the preparation and study of the properties of pure cerium oxide and doped with ytterbium synthesized from cerium and ytterbium nitrate by co-precipitation technique at room temperature. This method was chosen because it is simple, economical and gives good results.

The structural and optical properties were studied by X-ray diffraction and photoluminescence, respectively. The results obtained by XRD show the cubic structure of pure and Yb doped  $CeO_2$  nanoparticles. Photoluminescence (PL) showed UV emission and visible emissions related to surface defects (oxygen vacancies) such as violet, blue, green, yellow and orange, noting that ytterbium doping reduces the intensity of all emissions.

Key words: Nanoparticles,  $CeO_2$ , Ytterbium, Co-precipitation, DRX, PL.