

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLICUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عمّار ثليجي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT

كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT SCIENCES DE LA MATIERE



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Chimie

Option : Chimie Inorganique

Par :

Mr NEBEG IBRAHIM

Mr MERIGUI ABOU ELQASSIM

THÈME

Etude des oxydes type pérovskite ABO_3

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

Mr GUIBADJ Abdenacer

Professeur

Président

Mr HERIZI Abdallah

Maitre-assistant A

Examineur

M^{me} HEBBOUL Zoulikha

Maitre de conférences A

Examineur

M^{elle} MOUATTAH Dalila

Maitre-assistant A

Rapporteur

Année Universitaire 2017- 2018

Remerciements

Les travaux de recherche qui font l'objet de ce mémoire ont été réalisés au sein du Département de science de la matière dans le laboratoire pédagogie à l'Université de Laghouat.

*On tiens tout d'abord à remercier notre directrice de thèse Melle **MOUATTAH DALILA** maitre-assistante chargée de cours à l'université de Laghouat, pour la qualité de son encadrement, son soutien, sa continuelle disponibilité et ses qualités humaines. Nous voulons lui exprimer nos sentiments sincères et respectueux,*

*Nous voulons également remercier Monsieur **Guibadj Abdenacer** Professeur à l'université Amar Telidji de Laghouat de nous avoir fait l'honneur de présider notre jury de thèse, ainsi que Monsieur **Harizi Abdallah** Maitre-assistant A et Madame **Benmoulai Hebboul Zoulikha** Maitre de conférence B à l'université Amar Telidji de Laghouat qui ont accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs. Leurs remarques pertinentes et leurs commentaires précieux suite à la lecture de notre manuscrit nous ont permis de mettre la touche finale à celui-ci.*

On tiens à remercier le chef de département de science de la matière à l'Université Amar Telidji de Laghouat et tous nos enseignants durant ces 5ans d'études en licence et Master.

Nous n'oublions pas tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

Dédicace

Toutes les lettres ne sauraient trouver les mots qu'il faut. . . Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, l'amour, Le respect, la reconnaissance.

Je dédie cette mémoire de Master :

A MON TRÈS CHER PÈRE : MERIGUI Mohamed

Autant de phrases et d'expressions aussi éloquentes soit-elles ne sauraient exprimer ma gratitude et ma reconnaissance. Tu as su m'inculquer le sens de la responsabilité, de l'optimisme et de la confiance en soi face aux difficultés de la vie. Tes conseils ont toujours guidé mes pas vers la réussite. Que Dieu le tout puissant te préserve, t'accorde santé, bonheur, quiétude de l'esprit et te protège de tout mal.

A MA TRÈS CHÈRE MÈRE : GUEFFAFkhiera

Autant de phrases aussi expressives soient-elles ne sauraient montrer le degré d'amour et d'affection que j'éprouve pour toi. Tu m'as comblé avec ta tendresse et affection tout au long de mon parcours. Tu n'as cessé de me soutenir et de m'encourager durant toutes les années de mes études. En ce jour mémorable, pour moi ainsi que pour toi, reçoit ce travail en signe de ma vive reconnaissance et mon profond estime. Puisse le tout puissant te donner santé, bonheur et longue vie afin que je puisse te combler à mon tour.

A ceux qui m'ont influencé par eux-mêmes et m'ont enseigné la science de la vie

A ceux qui m'ont montré quelle est la plus belle de la vie et qui ont goûté avec eux les plus beaux moments.

Mes frères: Mostapha, Messaoud, Omar, Fadila, Abdelhafid, Abdelmadjid, et à ma petite sœur Fatima zahra.

Comme je souhaite le succès à mon cher frère Bou Bakar pour discuter de la thèse de doctorat.

Surtout à mon frère aîné Djamel, qui est mon deuxième père et qui m'a soutenu dans ma vie et dans mon école de carrière.

A qui je manquerai, et j'espère qu'ils me manqueront, que Dieu a fait mes frères en Dieu et que j'ai aimés en Dieu, Les étudiants du département sciences de la matière.

Abou elQassim

Dédicace

Toutes les lettres ne sauraient trouver les mots qu'il faut. . . Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, l'amour, Le respect, la reconnaissance.

Je dédie cette mémoire de Master au:

*A MON TRÈS CHER PÈRE : **NEBEG Ahmed***

Autant de phrases et d'expressions aussi éloquentes soit-elles ne sauraient exprimer ma gratitude et ma reconnaissance. Tu as su m'inculquer le sens de la responsabilité, de l'optimisme et de la confiance en soi face aux difficultés de la vie. Tes conseils ont toujours guidé mes pas vers la réussite. que Dieu le tout puissant te préserve, t'accorde santé, bonheur, quiétude de l'esprit et te protège de tout mal.

*A MA TRÈS CHÈRE MÈRE : **MEDJALED Fatima Zahra***

Autant de phrases aussi expressives soient-elles ne sauraient montrer le degré d'amour et d'affection que j'éprouve pour toi. Tu m'as comblé avec ta tendresse et affection tout au long de mon parcours. Tu n'as cessé de me soutenir et de m'encourager durant toutes les années de mes études. En ce jour mémorable, pour moi ainsi que pour toi, reçoit ce travail en signe de ma vive reconnaissance et mon profond estime. Puisse le tout puissant te donner santé, bonheur et longue vie afin que je puisse te combler à mon tour.

A ceux qui m'ont influencé par eux-mêmes et m'ont enseigné la science de la vie

A ceux qui m'ont montré quelle est la plus belle de la vie et qui ont goûté avec eux les plus beaux moments.

*Mes chers frères: Frère aîné **Aissa** et ma sœur Affectueux **Zineb, Sarra, Mohamed**, et à ma petite sœur **Oum el Kfrier**, Je souhaite que Dieu les protéger de tout mal.*

A qui je manquerai, et j'espère qu'ils me manqueront, que Dieu a fait mes frères en Dieu et que j'ai aimés en Dieu, Les étudiants du département sciences de la matière.

Liste des abréviations

ICDD	International Centre for Diffraction Data
JCPDS	Joint committee for powder diffraction standards
d_{hkl}	distances interréticulaires
CIF	Crystallographic information file
MDI	Multiple Document Interface
DRX	diffraction des rayons X
ICSD	Inorganique Crystal structure database
SAXS	Small Angl Xray Scatting

LISTE DES FIGURES

La figure	Le titre de figure	La page
I.1	présentation d'une maille de pérovskite idéale.....	4
I.2	présentation d'une maille de pérovskite tétragonale (BaTiO ₃).	5
I.3	Structure cristalline du LaCoO ₃	6
I.4	Structure de double pérovskite.....	7
I.5	Exemples des capteurs et actionneur.....	8
I.6	procédé sol-gel.....	10
I.7	procédé de précipitations.....	11
II.1	four tubulaire.....	14
II.2	PH-mètre.....	14
II.3	diffractomètre X'Pert PHILIPS.....	16
II.4	Principe de la loi de Wulff-Bragg.....	17
II.5	Informatique de commande.....	17
II.6	Image de la capture d'écran de la base de données FINDIT .	19
II.7	Image de la capture d'écran de logiciel POUDRIX	20
II.8	Image de la capture d'écran de logiciel GRETEP	21
II.9	Image de la capture d'écran de logiciel DIAMOND	22
II.10	Etape de précipitation.....	25
II.11	Etape de filtration et récupération de précipité.....	25
II.12	Etape de broyage.....	25

II.13	Etape de calcination.....	26
II.14	diagramme de traitement thermique.....	26
II.15	photographies des poudres préparées à différents PH et avant et après la calcination à différents températures	27
II.16	Organigramme de synthèse de AlCrO_3 par Co-précipitation	28
II.17	Diffractogrammes des poudres A, B et C des échantillons 1, 6 et 11 respectivement.	30
II.18	Diffractogrammes des poudres D et E des échantillons 2 et 12 respectivement	31
II.19	Comparaison des diffractogrammes expérimentaux D et A des échantillons 2 et 1 respectivement.	32
II.20	Comparaison des diffractogrammes expérimentaux B, C et E des échantillons 6, 11 et 12 respectivement	32
II.21	L'entourage de L'atome de lanthane.....	36
II.22	sphère de coordination de L'atome de lanthane.....	36
II.23	sphère de coordination de L'atome de chrome.....	37
II.24	sphère de coordination de L'atome de lanthane avec les ligands CrO_6 .	38
II.25	Géométrie octaédrique de CrO_6	38
II.26	Géométrie de LaO_9	39
II.27	présentation de la maille de LaCrO_3	39
II.28	Structure tridimensionnelle les plans A (010) B (001) C (100).	40
II.29	Structure tridimensionnelle dessiné par diamond.....	41
II.30	Structure tridimensionnelle présent les polyèdre LaO_9 et CrO_6	42
II.31	Structure tridimensionnelle présent les polyèdre dans la structure de LaCrO_3	43

LISTE DES TABLEAUX

Le tableau	Le titre de tableau	La page
II.1	Quantités des produits utilisés.....	24
II.2	Les analyses DRX effectuées.....	29
II.3	Données et paramètres cristallographiques de composé LaCrO ₃	33
II.4	coordonnées atomiques dans le LaCrO ₃	33
II.5	Longueurs des liaisons (Å) et les contributions de valence dans les composés LaCrO ₃ .	34
II.6	différents angles dans les composés LaCrO ₃	35

SOMMAIRE

I.INTRODUCTION GENERALE.....	1
------------------------------	---

PARTIE 1

Mise au Point Bibliographique

I .1 Introduction	4
I.2 Généralités	4
I .2.1 Historique	4
I .2.2 Structure pérovskite idéale.....	4
I.2.3 Les type des structures pérovskite.....	5
I.2.3.1 Pérovskites simples	5
I.2.3.1 a)Pérovskite tétragonale	5
I.2.3.1 b)Pérovskite Rhomboédrique	5
I.2.3.1 c) Pérovskite Orthorhombique	6
I.2.3.2 Pérovskites complexes	6
I.2.4 Critères de stabilité	7
I.3 Propriétés et applications des pérovskites	7
I.4Méthodes de synthèse	8

I.4.1 Synthèse par réaction à l'état solide.....	8
I.4.2 Synthèse par voie sol-gel	9
I.4.3 Synthèse par Co-précipitation	10

Partie II

« Partie expérimentale »

Synthèse, caractérisation et description structurale

II.1 Introduction	13
II.2 Matériel et méthodes	13
II.2.1 synthèse et caractérisation	13
II.2.1.a) Four tubulaire	13
II.2.1 .b) PH-mètre.....	14
II.2.1 .c) Matériaux utilisés	15
II.2.2 Méthode de caractérisation	15
II.2.2.1 Diffraction des Rayons X sur poudre	15
II.2.2.1. a) principe de diffraction des rayons X.....	16
II.2.2.1.b) Identification des phases:.....	17
II.2.2.1.c) Applications :.....	17
II.2.3 Méthode d'analyse cristallographique (logiciels utilisés) ...	18

II.2.3.1 FINDIT	19
II.2.3.2POUDRIX	20
II.2.3.3 GRETEP	21
II.2.3.4 DIAMOND	21
II.2.4 Méthode de calcul.....	23
II.3 Protocole expérimental.....	24
II.3.1 Mode opératoire.....	24
II.3.2 Conditions de traitement thermique.....	26
II.4 Résultats et discussion.....	29
II.4.1 Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre.....	29
II.4.2 Etude structurale de LaCrO₃.....	33
II.4.2.1 Enregistrement des données cristallines.....	33
II.4.2.2 Description structurale.....	34
II.4.2.2.a) Environnement des différents atomes dans la structure pérovskite de LaCrO₃.....	34
II.4.2.2.b) La géométrie des deux polyèdres LaO₉ et CrO₆.....	38
II.4.2.2.c) Description de la maille.....	39
II.4.2.2.d) Structure cristalline.....	40
IV. conclusion.....	44
V. référence bibliographique	46

I. Introduction générale :

L'omniprésence de l'électronique au quotidien fait des matériaux piézoélectriques et ferroélectriques des éléments importants, bien que discret, de nos vies. Ces matériaux sont aussi bien utilisés dans les voitures, où des injecteurs piézoélectriques permettent de réguler la consommation, que dans nos téléphones portables où écran tactile et filtres hyperfréquences font appels aux matériaux piézo et ferroélectriques en passant par les systèmes de stockage numériques, faisant appel à des mémoires ferroélectriques non volatiles [1].

Si le premier matériau utilisé pour ses propriétés ferroélectriques a été le sel de *Rochelle*, utilisé dans les phonographes, ce sont actuellement *les pérovskites*, telles que le titanate de baryum (BaTiO_3), les niobates d'alcalins ($(\text{Li,Na,K})\text{NbO}_3$), les titanates de bismuth et d'alcalin ($(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ et $(\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$) ainsi que leurs solutions solides ($(\text{Ba,Ca})(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$, $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$), qui sont les plus utilisés. Ces matériaux présentent en effet les meilleures propriétés piézoélectriques et ferroélectriques, avec un coût de fabrication limité. Ils ont aussi l'avantage de pouvoir être utilisés dans une large gamme d'applications [2,3].

Dans cette optique que nous nous sommes intéressés aux matériaux de type pérovskite. Les différentes études menées sur ces matériaux ont permis d'orienter notre travail et nous ont conduits à nous fixer deux objectifs :

- Le premier de l'étude sur ces matériaux de façon à prendre un avis cultivé sur leurs méthodes de préparation, leurs propriétés ainsi que leurs applications.
- Le deuxième de l'essai de préparation d'un *pérovskite* par la méthode de co-précipitation et de l'étude structurale de ces matériaux spécifiques.

Dans notre travail nous préférons premièrement, d'utiliser *la co-précipitation* comme méthode de synthèse pour l'obtention des composés *pérovskites* puis la calcination à différentes températures, deuxièmement les caractérisations par la diffraction des rayons X sur poudre et troisièmement l'étude structurale d'un pérovskite **LaCrO₃**.

Notre travail est divisé en deux Parties :

✎ La première portera sur l'étude bibliographique des différentes propriétés de *pérovskites*, ainsi leurs différentes structures. Leurs méthodes de synthèse et de caractérisation seront mises en avant. Les différentes applications sur ces matériaux ferroélectriques et piézoélectriques seront également mises à leur point.

✎ La deuxième présente la synthèse de composé pérovskite à base d'Aluminium et de chrome. Ainsi que la caractérisation des échantillons par les rayons

X. Les résultats ont été bien évidemment discutés par une méthode comparative par l'utilisation de POUDRIX et finalement une description structurale détaillée d'un composé pérovskite **LaCrO₃** a été cultivé de manière précise.

✍ A la fin une conclusion générale globe notre travail de façon à mener nos résultats.

PARTIEI

« Mise au Point Bibliographique »

I.1 Introduction :

les pérovskites telles que BaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT) ou $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 (PMN-PT)...etc, présentent en effet les meilleures propriétés piézoélectriques et ferroélectriques, avec un coût de fabrication limité[4]. Ils ont aussi l'avantage de pouvoir être utilisés dans une large gamme d'applications. Cette première partie présentera les généralités sur la structure pérovskite, et les structures dérivées, ainsi que sur les propriétés électriques de ces oxydes et leurs méthodes de synthèses.

I.2 Généralités :

I.2.1 Historique :

La pérovskite a été décrite pour la première fois vers 1830 par le géologue *Gustave Rose*, son nom provient de celui de *Lev Aleksevich Von Pérovski*, un minéralogiste russe. Initialement, elle était un minéral précieux, un titanate de calcium CaTiO_3 avec une structure cubique simple, 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, iodure, sulfure ou hydrure [5].

I.2.2 Structure pérovskite idéale

On désigne sous la dénomination pérovskite oxyde un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique ABO_3 . Sa maille contient une seule molécule ABO_3 (figure I.1(a, b)) où **A** représenté un cation de grand rayon avec un nombre de coordination 12 (ex : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K...) et **B** un cation de rayon plus faible, de charge plus importante avec un nombre de coordination 6 (ex : Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta, ...). O est l'ion oxygène.

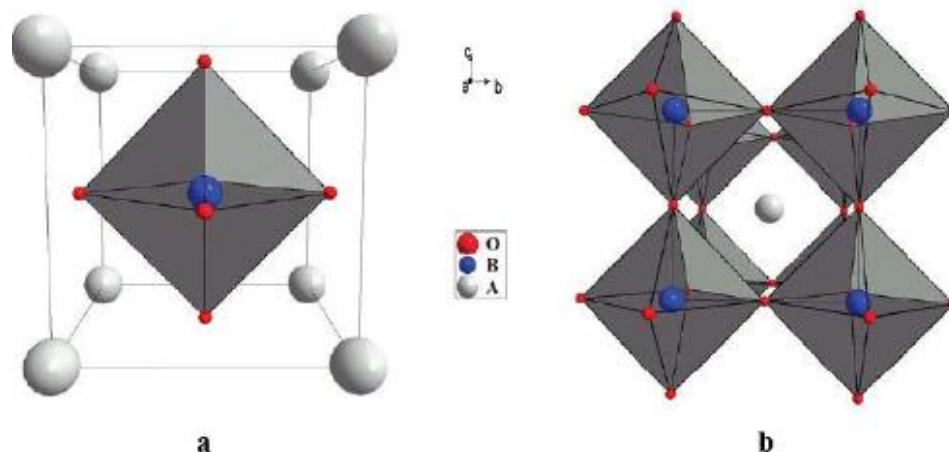


Figure. I.1 : présentation d'une maille de pérovskite idéale.

La structure pérovskite idéale est décrite par une maille cubique de groupe d'espace $Pm3m$ où les atomes **A** occupent les sommets du cube, les atomes **B** le centre et les atomes d'oxygène les faces (**figure I.1**)[5].

I.2.3 Les type des structures pérovskite :

Il existe deux grands types de matériaux pérovskites :

- *Les pérovskites simples*, pour lesquelles les sites **A** et **B** sont occupés par un seul type de cation, comme $PbTiO_3$, $BaTiO_3$, $CaTiO_3$...
- *Les pérovskites complexes*, où les sites **A** et/ou **B** sont occupés simultanément par au moins deux cations différents, comme pour les compositions $(Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$, $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $(Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{1-y}Zr_y)O_3$...

I.2.3.1 Pérovskites simples:

I.2.3.1 a)Pérovskite tétragonale:

L'exemple le plus connu d'une pérovskite tétragonale est probablement la forme du $BaTiO_3$ ferroélectrique à la température ambiante, avec les paramètres de maille $a = 3.994 \text{ \AA}$, $c = 4.038 \text{ \AA}$ et multiplicité $Z = 1$. Dans ce cas les octaèdres TiO_6 sont légèrement distordus (une liaison Ti-O à 1.86 \AA , quatre à 2.00 \AA et une plus longue à 2.17 \AA). Le baryum est coordonné, par quatre oxygènes à 2.80 \AA , quatre à 2.83 \AA et quatre autres à 2.88 \AA [7].

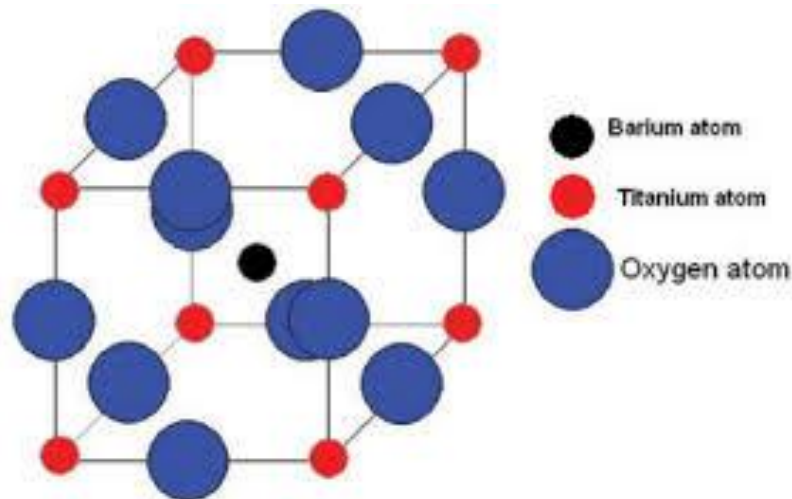


Figure. I.2 : présentation d'une maille de pérovskite tétragonale ($BaTiO_3$).

I.2.3.1 b)Pérovskite Rhomboédrique:

$LaCoO_3$ a une structure rhomboédrique à température ambiante, mais à températures élevées il subit deux transitions de phase intéressantes se transformant à une autre phase Rhomboédrique ($R3c$ à $R3$), où le cobalt trivalent est ordonné de telle manière à avoir une

alternance des plans (111) avec haut-spin et bas-spin des ions Co (III). Au-dessus de 937°C, une deuxième transition se produit, dans laquelle le groupe d'espace **R3** est maintenu mais l'angle change abruptement de 60.4 à 60.0°[8].

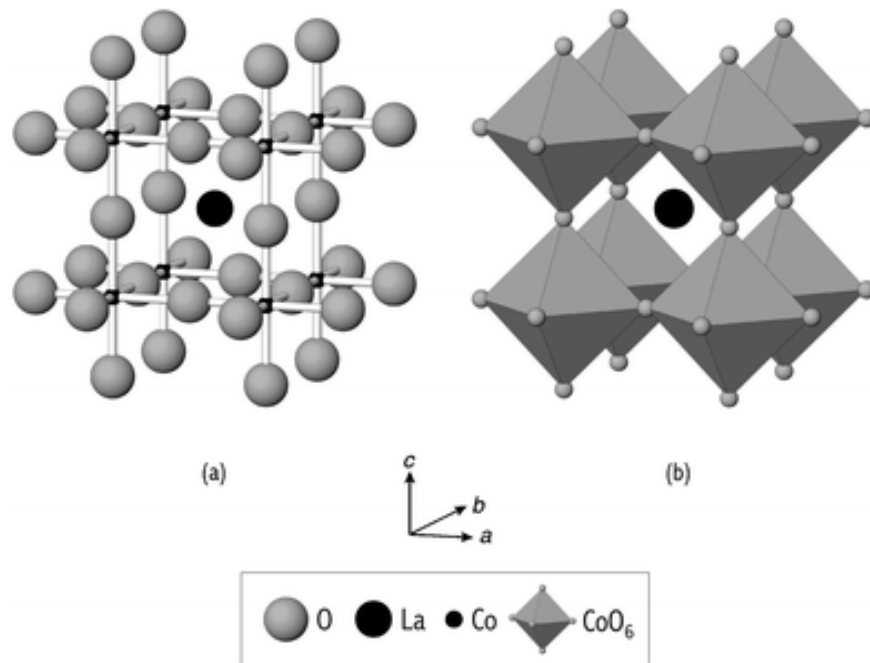


Figure I.3 :Structure cristalline du LaCoO₃.

I.2.3.1 c) Pérovskite Orthorhombique:

La structure **GdFeO₃** est probablement la plus illustrative de toutes les pérovskites orthorhombiques distordues. Son groupe d'espace est **Pbnm** et les paramètres de mailles sont : **a** = 5.346 Å, **b** = 5.616 Å et **c** = 7.666 Å.

D'autres matériaux adoptant cette structure orthorhombique distordue sont NaUO₃, NaMgF₃, LaYbO₃ et un grand nombre de composés de lanthanide de type LaCrO₃, LaGaO₃, LaFeO₃, LaMnO₃, LaRhO₃, etc....

I.2.3.2 Pérovskites complexes:

Cette catégorie englobe les solutions solides entre plusieurs composés à structure pérovskite (simples ou complexes). Dans ce type structural, il peut exister, ou non, un ordre dans l'arrangement des cations au sein de la structure.

Les pérovskites ordonnées sont des composés pour lesquels les sites A et/ou B sont occupés simultanément par au moins deux cations différents, de formules générales :

- **(A_x,A'_{1-x})BO₃** (avec un ordre éventuel en site A).
- **A(B_x,B'_{1-x})O₃**(avec un ordre éventuel en site B).

- $(A_x, A'_{1-x})(B_y, B'_{1-y})O_3$ (avec un ordre éventuel sur un des sites ou les deux).

Si l'ordre est localisé sur un seul site, le composé est de type *double pérovskite* (**figure I.4**), tandis que dans le cas d'un ordre sur les deux sites, il sera question de *quadruple pérovskite*.

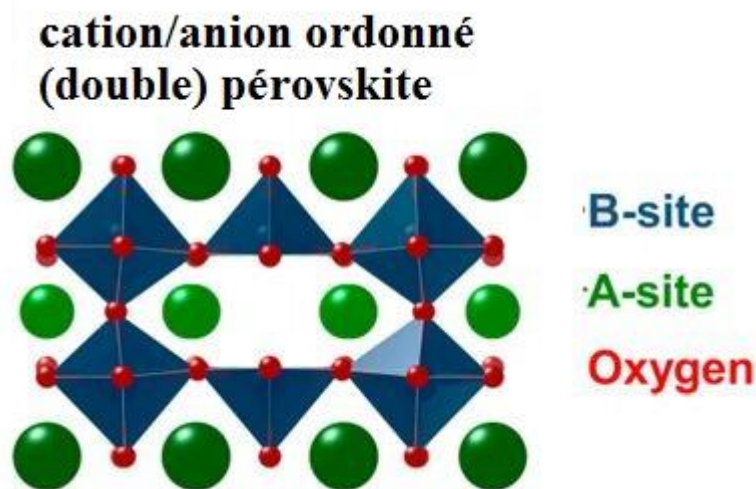


Figure I.4 : Structure de double pérovskite.

I.2.4 Critères de stabilité:

Dans le cas de la structure idéale, ou structure prototype, tous les ions sont tangents entre eux. Les octaèdres **BX₆** sont donc parfaitement réguliers et forment un réseau tridimensionnel cubique sans déformation. Cependant, le degré de symétrie de la structure pérovskite peut être abaissé en fonction des ions constitutifs. Dans cette étude, l'anion utilisé sera toujours O²⁻ et ce sont donc les cations **A** et **B** qui vont avoir un impact sur la symétrie de la structure. En effet, la stabilité de la pérovskite dépend des rayons ioniques ainsi que de la différence d'électronégativité entre les cations et l'anion, ici l'oxygène.

I.3 Propriétés et applications des pérovskites:

Les oxydes à structure pérovskite sont majoritairement des matériaux isolants, caractérisés par leurs propriétés diélectriques à titre d'exemple chaque matériaux des pérovskites suivants ayant des propriétés spéciales :

- Le titanate de plomb (**PbTiO₃**) est un des matériaux modèles les plus étudiés du fait de ses propriétés ferroélectriques. En effet, en solution solide avec d'autres pérovskites (Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃, Pb(Mn_xTi_{1-x})O₃, Pb(Fe_xTi_{1-x})O₃...), il forme une série de matériaux aux propriétés ferroélectriques, piézoélectriques et pyroélectriques élevées donc

recherchées dans les appareils électroniques, notamment pour des capteurs ou des actionneurs (**figure I.5**).



Figure I.5 :Exemples des capteurs et actionneur.

Structuralement, le titanate de plomb présente une des plus grandes distorsions quadratique connues pour les pérovskites ferroélectriques, ce qui lui confère une forte polarisation spontanée. Par ailleurs, sa température de Curie élevée ($\sim 493^\circ\text{C}$) ainsi que ses coefficients pyroélectriques, en font un matériau intéressant pour l'électronique [9]. Sous forme de couche mince, PbTiO_3 peut notamment être utilisé pour le stockage d'informations ou pour réaliser des sondes ultrasonores. Ces propriétés vont principalement dépendre de la mise en forme, comme pour la plupart des matériaux. Les films minces de PbTiO_3 n'auront ainsi pas exactement les mêmes propriétés que les céramiques massives.

- Le zirconate de plomb PbZrO_3 aussi a été étudié depuis des années comme l'un des premiers matériaux antiferroélectriques identifié, mais aussi comme constituant de la solution solide $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ qui est l'un des matériaux les plus utilisés dans les électrocéramiques.

I.4 Méthodes de synthèse :

I.4.1 Synthèse par réaction à l'état solide:

C'est le mode de préparation le plus classique, très utilisé dans l'industrie. Il consiste à faire un mélange de plusieurs oxydes solides à une température inférieure à leurs températures de fusion respectives de telle sorte que la réaction s'effectue à l'état solide. Une telle réaction produit d'abord à

l'interface entre les grains des solides, puis se poursuit par diffusion des réactifs du cœur vers l'interface réactionnelle. L'élévation de la température accélère ce processus de diffusion à travers le solide. Cette diffusion est souvent l'étape limitante. Endépit d'une utilisation très répandue, cette méthode simple présente cependant plusieurs inconvénients [10-11].

- Faible vitesse des réactions à l'état solide, cette vitesse dépend du cycle thermique utilisé (vitesse de chauffage et temps de recuit).
- Mise en jeu de hautes températures qui nécessitent l'apport de grandes quantités d'énergie.
- Inhomogénéité de la composition du produit final obtenu, la composition moyenne étant différente de la composition souhaitée.

Plusieurs méthodes en phase solide ont été utilisées pour la formation des pérovskites comme PbZrO_3 sous forme des céramiques. La plus courante consiste à synthétiser la poudre de PbZrO_3 à partir des oxydes avant de la fritter [12]. Il est aussi possible de procéder à un frittage-réaction directement à partir des oxydes (PbO et ZrO_2). Les poudres initiales sont alors pressées sous forme de pastilles avant d'être frittées avec un cycle thermique utilisant plusieurs températures successives (950°C - 1050°C - 1250°C).

I.4.2 Synthèse par voie 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 où le solvant est retenu prisonnier dans le réseau du matériau solide qui peut être colloïdal (sol concentré) ou un polymère. Les méthodes sol-gel sont des méthodes qui ont connu un grand essor ces dernières années. Elles consistent à favoriser une structuration spatiale contrôlée de façon à favoriser les réactions postérieures qui conduisent aux oxydes désirés. Cette étape conduit à la formation d'un gel d'un précurseur de l'oxyde à préparer. Pour la voie aux hydroxy-acides (dite des nitrates), on part d'une solution contenant à la fois des nitrates des cations désirés et des hydroxy-acides organiques comme les acides citriques, maliques, tartriques, lactiques ou glycoliques. 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 (**Figure I.6**). En continuant à chauffer, une réaction spontanée et brutale se produit conduisant à la formation du précurseur amorphe. Ce dernier est traité entre 500 et 850°C [13].

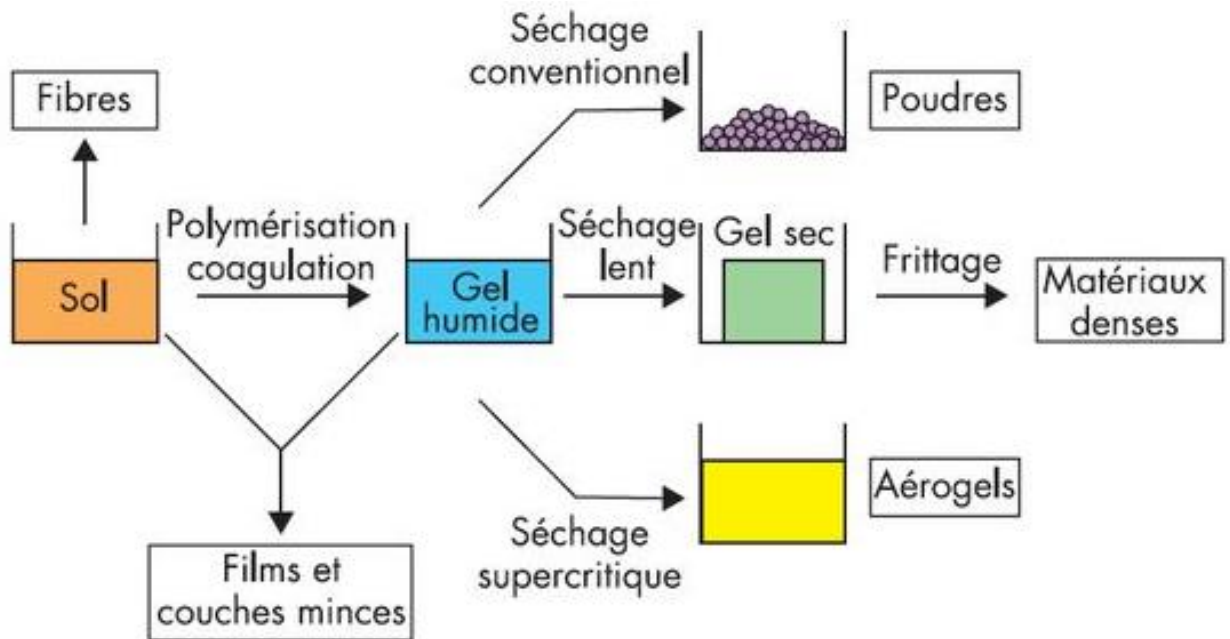


Figure I.6 :procédé sol-gel.

La méthode sol-gel présente de nombreux avantages qui sont en fait liés au rôle du précurseur organique intermédiaire possédant plusieurs fonctions [13].

- Il permet une meilleure homogénéité du dépôt pendant la phase d'évaporation, avec dégagement de HNO_3 .
- Il permet une formation plus aisée des oxydes mixtes par dégradation de la molécule organique à basse température.
- Il permet la formation de cristallites beaucoup plus petites du fait d'une durée de pyrolyse moins longue et d'une température plus basse.

I.4.3 Synthèse par Co-précipitation :

La méthode de synthèse par Co-précipitation, proposée par *Wackowski* et ses collaborateurs [14], utilise du nitrate d'ammonium, ajouté dans la solution des précurseurs de la pérovskite. Le produit obtenu est décomposé à 300°C et puis calciné dans l'oxygène à 500°C . Sont obtenus de cette façon des pérovskites avec des surfaces spécifiques de $30 \text{ m}^2/\text{g}$.

Les précurseurs des sites A et B de la structure pérovskite (acétate, chlorure, nitrate) sont mélangés dans l'eau. Toutes les espèces sont ensuite précipitées à pH basique sous forme d'oxalate ou de hydroxyde, après les étapes intermédiaires de décantation, rinçage et filtration le précipité subit un lavage destiné à casser les agglomérats. Les qualités chimiques (stoechiométrie, homogénéité) et physique (granulométrie, forme des grains) de ces poudres sont bonnes.



Figure I.7 : procédé de précipitations.

Les paramètres suivants ont une grande importance :

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

✚ Ces méthodes peuvent avoir différents avantages et inconvénients en fonction de ce qui est recherché. La voie solide classique présente l'avantage d'utiliser des précurseurs peu chers mais devra être menée à plus haute température avec des risques de pertes de plomb ainsi qu'un moins bon contrôle de la morphologie des poudres. La voie sol-gel utilise des précurseurs plus coûteux. Cependant, elle permet un contrôle plus aisé de la composition de la poudre et de son homogénéité. Cependant, une étape de calcination sera toujours nécessaire afin d'obtenir un matériau cristallisé. La voie hydrothermale permet d'obtenir des poudres de haute pureté, avec une taille de grain homogène et faible, le tout à basse température (inférieure à 250°C).

PARTIE II

« Partie expérimentale »

Synthèse, caractérisation et description structurale

II.1 Introduction :

Dans cette partie, nous sommes concentrés sur *les pérovskites* simples ABO_3 d'objectif de synthétiser et caractériser des matériaux pérovskites à base de Chrome «Cr », Lanthane « La » et Aluminium « Al » puis faire une étude structurale d'une phase de même famille afin de comprendre bien la qualité spécifique de cette structure. Cette partie sera donc organisée selon trois axes :

- ✚ La synthèse des différentes compositions par la méthode de co-précipitation.
- ✚ Les analyses préliminaires par diffraction des rayons-X pour identifier les phases formées.
- ✚ Les analyses structurales (on utilise différents logiciels FINDIT, GRETEP, DIAMOND...) permettant de déterminer la structure cristalline d'un exemple de *pérovskite*.

II.2 Matériel et méthodes :

II.2.1 Matériels et matériaux pour la synthèse :

Dans ce travail, la synthèse des matériaux a été faite par l'utilisation de la méthode de Co-précipitation. Cette méthode consiste à utiliser des matériels simples :

- ✚ Un PH-mètre pour calculer le PH de milieux réactionnels ainsi que favoriser les conditions requises de la synthèse.
- ✚ Un four tubulaire pour faire les traitements thermiques des précipités récupérés.

a) Four tubulaire :

Il est équipé d'un tube de travail qui sert en même temps de support des fils de résistance. Le tube de travail fait ainsi partie intégrante du système de chauffage du four, ce qui présente l'avantage d'obtenir une grande rapidité de la montée en température. Les fours tubulaires sont disponibles pour $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ dans le *laboratoire physico-chimie des matériaux LPCM* (figure II.1). Les deux modèles sont conçus pour une utilisation horizontale. Il caractérisé donc :

- Carcasse en tôles structurées en acier inoxydable.
- Diamètre intérieur du tube de 30 mm, longueur chauffée de 200 mm.
- Tube de travail en matériau C 530 (silico-alumineux) avec deux bouchons en matériau fibreux en standard.

- Thermocouple de type K (1100 °C) ou S (1300 °C)
- Fonctionnement silencieux du chauffage avec relais statiques
- Fils de résistance directement enroulés sur le tube de travail, autorisant une montée en température très rapide.

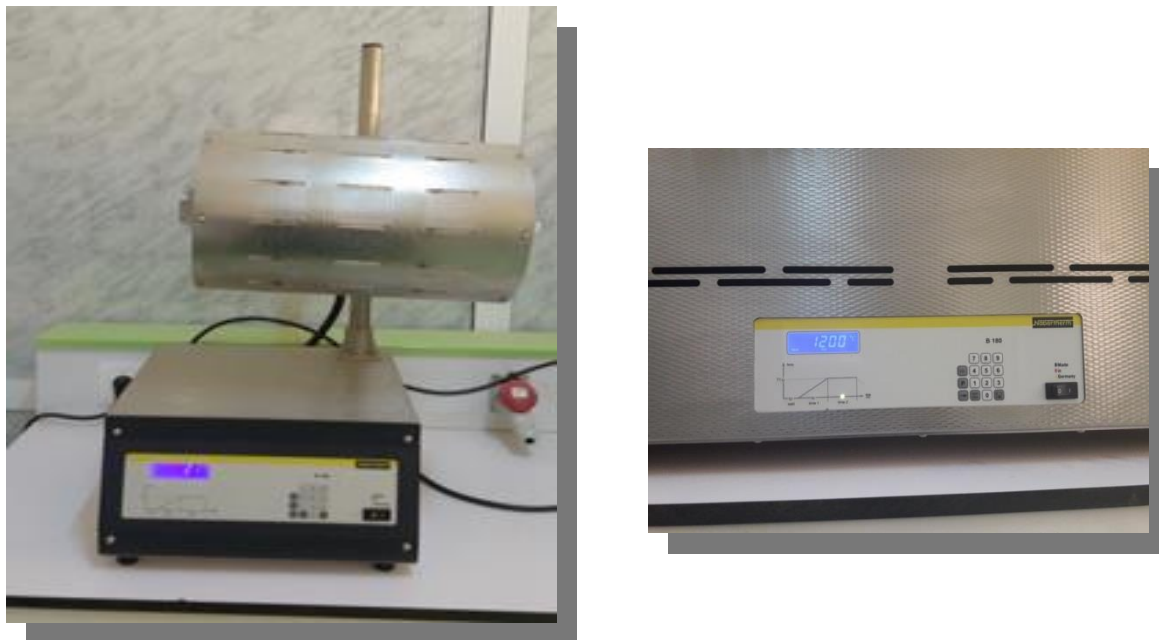


Figure II.1 : four tubulaire.

b) PH-mètre :

Le PH-mètre est un appareil permettant de mesurer le PH d'une solution. Il est constitué de deux éléments : un boîtier électronique qui affiche la valeur du PH et une électrode qui mesure cette valeur. Le fonctionnement du PH-mètre est basé sur le rapport entre la concentration en ions H_3O^+ et la différence de potentiel électrochimique qui s'établit dans l'électrode de verre. En général cette électrode est une électrode combinée, c'est-à-dire qu'elle est constituée de deux électrodes : une dont le potentiel est connu et constant et l'autre dont le potentiel varie avec le PH. Le potentiel entre ces deux électrodes est nul à PH=7.



Figure II.2 : PH-mètre.

c) Matériaux utilisés :

Dans ce travail tous les produits chimiques sont utilisés sans purification, le choix de ces précurseurs à cause de leurs disponibilités (en remplaçons le nitrate de Lanthane par le nitrate d'Aluminium comme matériau de départ) :

- **Hydroxyde de potassium .**
- **Nitrate de Chrome.**
- **Nitrate d'Aluminium.**

II.2.2 Méthode de caractérisation :

II.2.2.1 Diffraction des Rayons X sur poudre :

Dans ce travail, l'échantillon n'est pas monocristallin donc on utilise une technique d'analyse « la diffraction sur poudre ». Cette technique permet une analyse rapide et non destructive d'un mélange de phases cristallines. Elle est donc très largement utilisée dans de nombreux domaines tels que la minéralogie, la biologie, l'archéologie, la pharmacologie, ...

La méthode de diffraction sur poudre a été inventée en **1916** par *Debye* et *Scherrer* en Allemagne, et en **1917** par *Hull* aux Etats-Unis. La technique c'est développée progressivement, pendant plus d'un demi-siècle. Elle a été utilisée pour des applications traditionnelles comme l'identification des phases, la mesure précise des paramètres cristallins ou encore l'analyse d'imperfections structurales à partir du profil de raies de diffraction. La méthode avait un grand intérêt pendant les années 70, après l'introduction par *Rietveld* en 1967 d'une méthode puissante pour l'affinement des structures cristallines à partir d'un diagramme de poudre. Appliquée initialement à des données issues de la diffraction des neutrons, la méthode c'est ensuite étendue au domaine de la diffraction des rayons X[15].

La méthode **Debye Scherrer** est présentée la plus fréquemment dans l'utilisation de la radiocristallographie comme méthode d'analyse. Les rayons X arrivent sur la poudre et trouvent toujours un certain nombre de famille de plans (hkl) faisant un angle θ avec le faisceau incident et vérifiant ainsi la relation de diffraction de Bragg[15].

Les enregistrements des diagrammes des échantillons sous forme de poudre ont été réalisés (dans notre travail) de manière systématique, avec un diffractomètre X'Pert PHILIPS (Figure II.3), équipé d'une anticathode en cuivre en utilisant la raie $K\alpha$ d'une longueur d'onde $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$.



Figure II.3 : diffractomètre X'Pert PHILIPS.

a) principe de diffraction des rayons X:

La technique de diffraction des rayons X s'appuie sur le fait qu'un réseau cristallin est constitué d'un empilement de familles de plans réticulaires parallèles et équidistants. Le faisceau de rayons X incident est réfléchi partiellement par le premier plan. Le faisceau non réfléchi "tombe" sur le deuxième plan pour être à nouveau partiellement réfléchi. Et ainsi de suite. Pour que les ondes diffusées par les différents plans soient en phase et que l'intensité totale de l'onde diffusée soit importante, il faut :

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \text{relation de Bragg}$$

où d est la distance des plans réticulaires, λ la longueur d'onde et n l'ordre de la réflexion. Cette relation, montre qu'il suffit de mesurer les angles de Bragg (θ) pour déterminer les dimensions et la forme de la maille élémentaire du cristal. Les amplitudes des ondes réfléchies permettent de déterminer la structure atomique du motif (**figure II.4**).

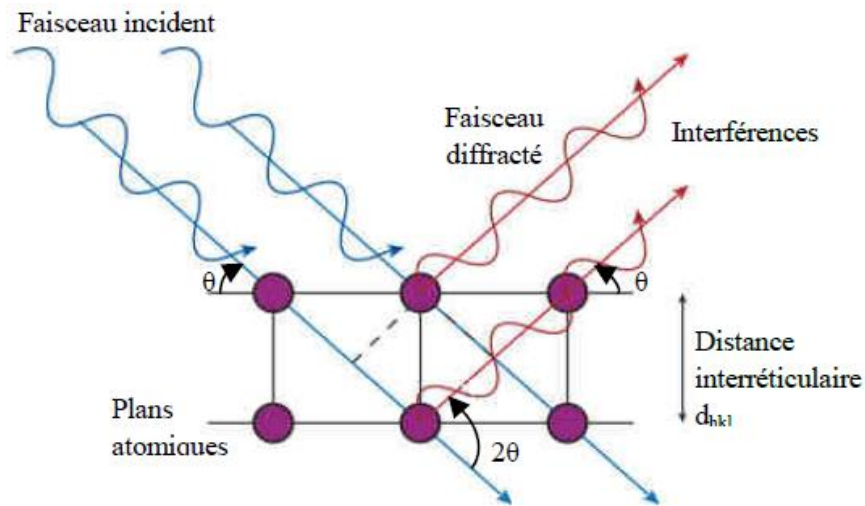


Figure II.4 :Principe de la loi de Wulff-Bragg.

b) Identification des phases:

C'est l'application la plus courante de la diffraction des rayons X sur poudre. Une fois le diagramme obtenu, on compare les positions et les intensités des pics observés avec ceux de la base de données **PDF** (Powder Diffraction File) de l'**ICDD** (International Centre for Diffraction Data) qui contient plus de 600.000 diagrammes de référence. On peut ainsi rapidement vérifier un résultat de synthèse (bonne phase cristalline, présence d'impuretés,...) ou confirmer que l'on a obtenu un nouveau composé (**figure II.5**).



Figure II.5 :Informatique de commande.

c) Applications :

1-Taux de cristallinité

Les matériaux sont en général des matériaux cristallins ou semi-cristallins, c'est-à-dire qu'ils présentent sur leur diagramme des pics ainsi qu'un signal large correspondant au matériau

amorphe. Le rapport d'intensité entre ces deux signaux permet de remonter au taux de cristallinité.

2- Étude des paramètres de maille

La position des pics observés est uniquement reliée aux paramètres de maille de la phase cristalline. Il est alors possible de suivre l'évolution de la phase en fonction de divers paramètres tels que la pression ou la température ou encore de caractériser une transition de phase.

3-Taille des cristallites

La largeur d'une raie de diffraction provient de facteurs instrumentaux et de caractéristiques physiques de la poudre. On peut ainsi remonter à la taille moyenne des cristallites.

4- Résolution et affinement de structure

La résolution et l'affinement structural est également possible à partir d'une poudre mais beaucoup plus délicate et limitée que pour un monocristal à cause du recouvrement des pics de diffraction.

5- Autres applications

Parmi les autres techniques utilisant la diffraction des rayons X on peut citer la réflectométrie pour l'étude des épaisseurs de couches, les mesures de texture pour mesurer l'orientation préférentielle d'un échantillon ou encore la diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS) qui permet des études sur les nano et micro-composés.

II.2.3 Méthode d'analyse cristallographique (logiciels utilisés) :

A la suite de l'analyse qualitative par la diffraction des rayons X, une analyse cristallographique complète notre étude dans le but de faire une description cristallographique et structurale des matériaux afin de comprendre bien leurs propriétés structurales ainsi que leurs applications.

Plusieurs logiciels d'exploitation ont été utilisés dans l'analyse cristallographique, dans ce travail : **FINDIT, POUDRIX, GRETEP** et **DIAMOND** exploité pour faire l'identification, la description et l'analyse structurale des matériaux désirés. Donc pour décrire bien une étude structurale d'un composé il faut être utilisé les logiciels premièrement pour choisir les données cristallographiques et finalement pour discuter la structure.

II.2.3.1 FINDIT :

Le **ICDD** est une collection complète des données sur la structure cristalline de composés inorganiques contenant plus de 120.000 entrées et couvrant la littérature de **1913** à nos jours. La base de données dispose d'une interface utilisateur graphique basée sur Windows qui est de tableau dans la conception et permet pour la recherche dans quatre catégories générales de Chimie, Crystal données, Cell réduit Symétrie et des données de référence. Il inclut des fonctionnalités améliorées pour la caractérisation des matériaux à base de réseau et les modules de recherche de chimie et de visualisation et diagramme de poudre simulation en 3 dimensions des structures inorganiques (**figure II.6**). Pour être inclus dans la base de données, une structure doit être entièrement caractérisée, les coordonnées atomiques déterminées et la composition entièrement spécifié [16].

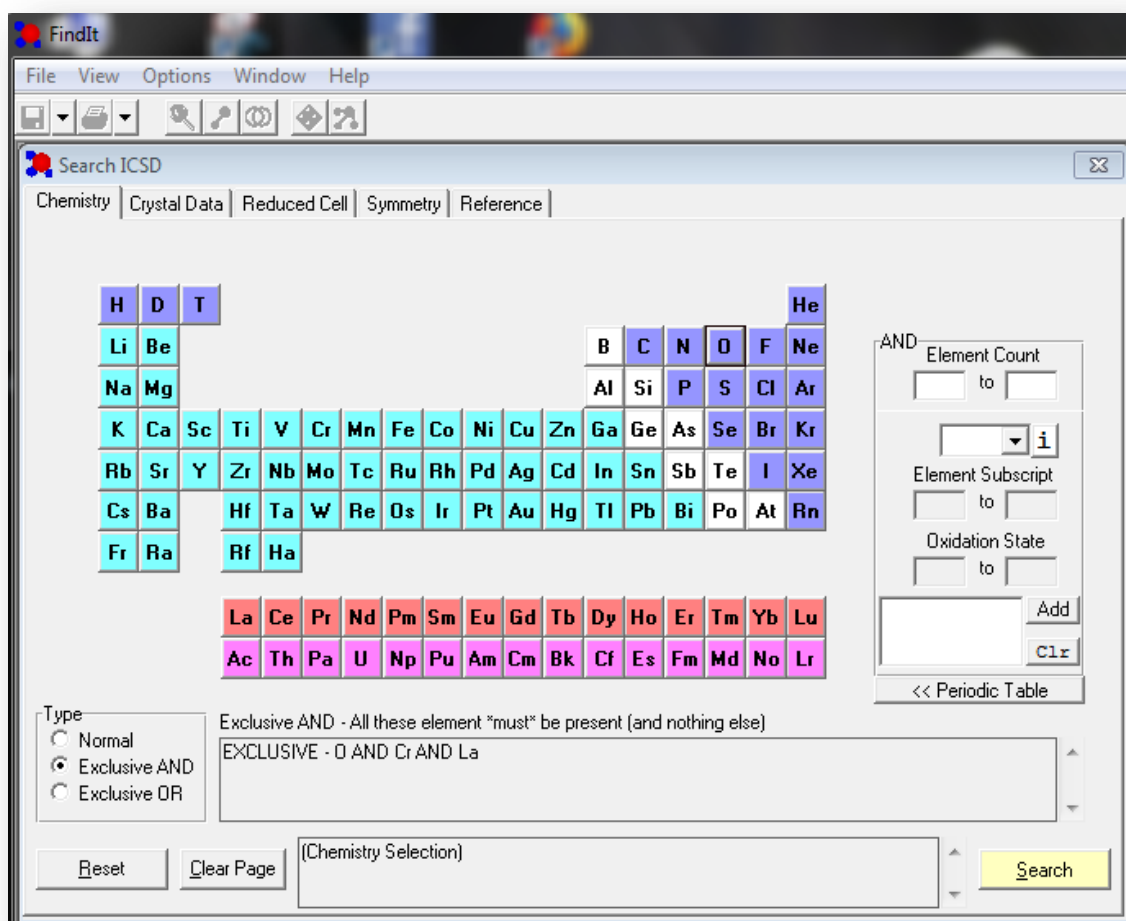


Figure II.6 : Image de la capture d'écran de la base de données **FINDIT**.

Une entrée typique comprend entre autres, le nom chimique, la formule, la cellule de l'unité, groupe d'espace, les paramètres atomiques complets, le titre, les auteurs et la littérature citation. En plus des données publiées, de nombreux articles sont ajoutés au moyen d'évaluation

d'expert. Cette base de données est constituée d'un abonnement d'un an, qui se compose de deux Sorties par an qui doit être renouvelés à poursuivre l'utilisation [16].

II.2.3.2POUDRIX :

POUDRIX est un programme de calcul de facteurs de structure et de simulation de diagramme de poudre pour rayon X (anticathode ou synchrotron) et Neutrons, fonctionnant sous Windows 95 ou Windows NT (**figure II.7**). Il a été écrit en langage pascal et développé sous le système Delphi2. Il permet de lire les données cristallographiques à partir de fichiers de type CIF(*.cif) en plus des fichiers d'entrée des programmes poudrix(*.cry),Shlex (*.inp), powderCell (*.cel) et Lazy-pulverix (*.lzy). Il permet de plus le calcul, à partir des données cristallographiques, d'un diagramme simulé et de le superposer à un diagramme observé [17].

Il permet de plus :

- D'acquérir les données de façon conversationnelle.
- De Calculer le diagramme et le dessiner sur l'écran ou sur une imprimante.
- D'éditer ou imprimer les résultats. Imprimer le diagramme.
- De superposer au diagramme simulé, un diagramme observé.
- De Générer un fichier contenant le diagramme simulé.

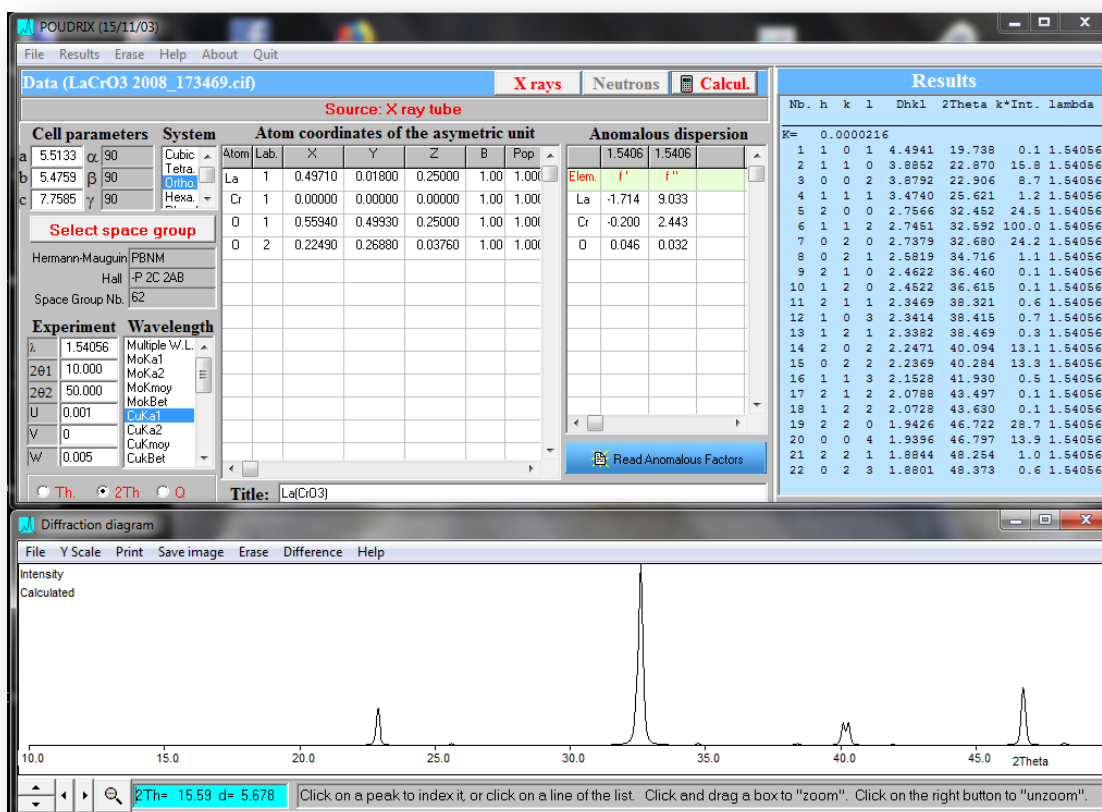


Figure II.7: Image de la capture d'écran de logiciel POUDRIX.

II.2.3.3 GRETEP :

GRETEP est un logiciel interactif sous Windows, qui permet de dessiner les structures cristallographiques en représentant les atomes par des ellipsoïdes, ou par des sphères. Il a été programmé en langage pascal, et développé sous le système Delphi3. L'utilisateur peut avoir les données en introduisant ou, en sortant, les fichiers shelX, les fichiers Powder Cell, les fichiers Lazy-Pulverix, ainsi que fichiers des informations cristallographiques (CIF). Les données peuvent aussi être introduites par le clavier [18]. Il permet :

- D'éditer ou modifier le contenu des atomes de l'unité asymétrique, supprimer des atomes par bloc ou par des éléments.
- De sélectionner les différents codes de symétrie.

La capture d'écran ci-dessous montre les données cristallographiques d'un pérovskite à base de Lanthane avec une liste des options utilisées en utilisant GRETEP (**figure II.8**).

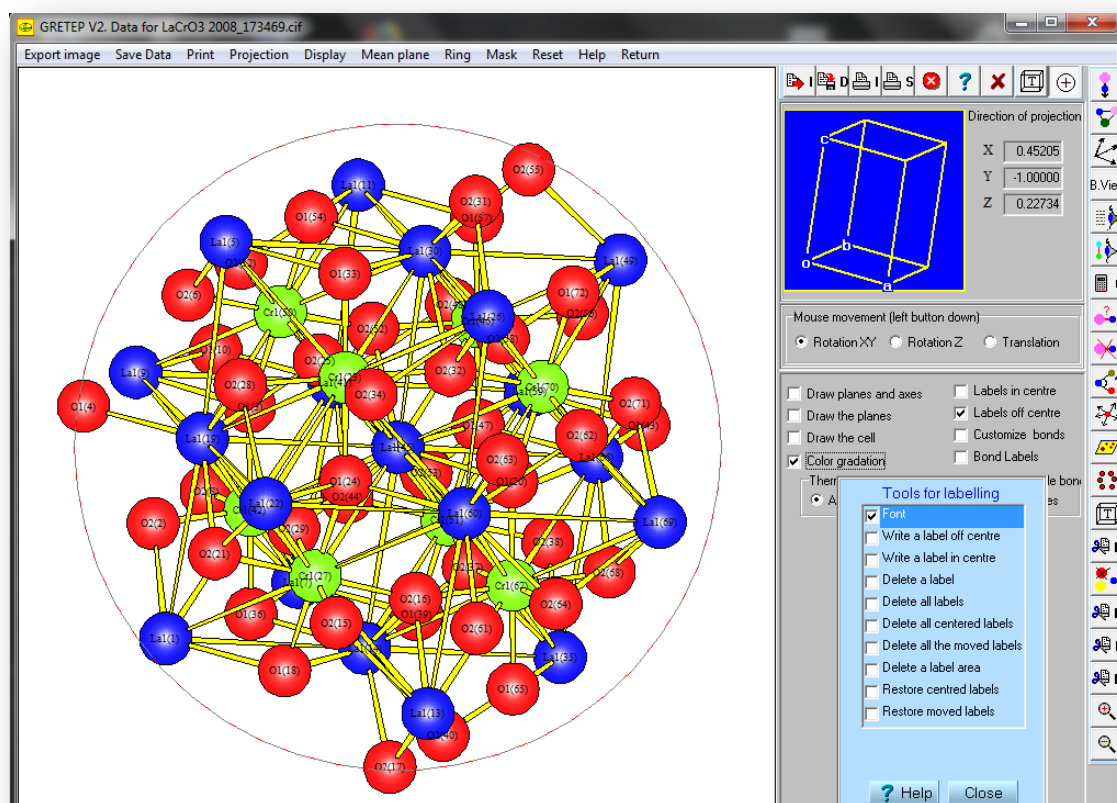


Figure II.8 : Image de la capture d'écran de logiciel **GRETEP**.

II.2.3.4 DIAMOND :

Diamond est une application MS Windows pour l'exploration et le dessin de structures cristallines. Il intègre une multitude de fonctions, qui permettent de surmonter le travail avec les

données de structure cristalline-dans la recherche et l'éducation ainsi que des publications et des présentations.

Diamond ne pas seulement faire de beaux dessins de structures moléculaires et cristallines comme la plupart de ses programmes de compétition, il offre un ensemble complet de fonctions qui vous permettent de facilement modéliser une partie arbitraire d'une structure cristalline à partir d'un ensemble de base de paramètres structuraux (cellule, groupe d'espace, des positions atomique). Avec sa capacité de données élevé, sa large gamme de fonctions commençant par la production de molécules atteignant jusqu'à la construction de complexes inorganiques et non cadres structure, Diamond est un outil complet pour les chimistes à la fois moléculaires et solides ainsi que pour les scientifique de surface et le matériel [19].

Le Multiple Document Interface (MDI) permet « simultanée » la manipulation de structures multiples. Un panneau d'édition peut être ouvert juste au-dessous de la structure de photo pour voir une fiche de données du composé ou d'une table avec des paramètres atomiques, des atomes d'créés, polyèdres, les distances et les angles, etc.

La capture d'écran ci-dessous montre un exemple d'une structure représenté par Diamond avec une liste de leurs données cristallographique.

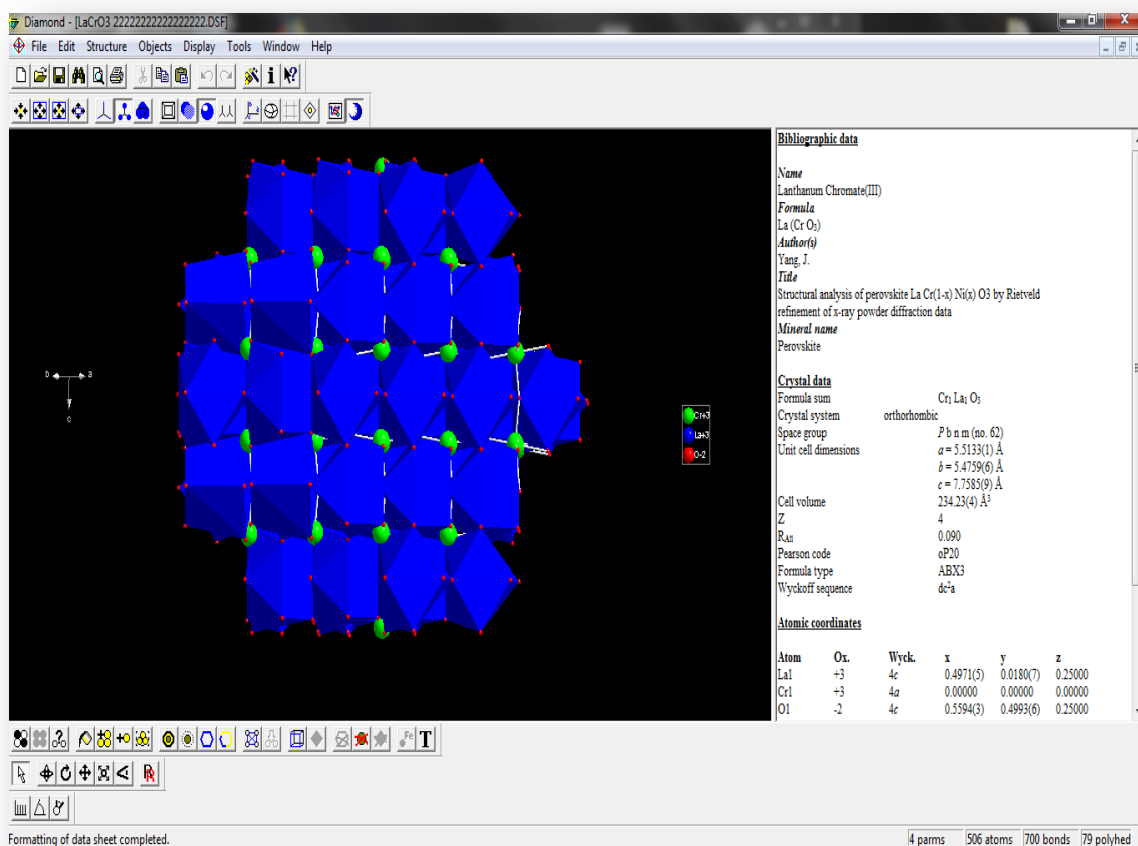


Figure II.9 : Image de la capture d'écran de logiciel DIAMOND.

II.2.4 Méthode de calcul:

Afin de préciser la meilleure coordinence pour les cations dans les structures des composés désirés, le concept de « *Bond valence Sum* » a été utilisé. Ce concept permet de déterminer la valence d'un atome tenant compte des différentes longueurs de liaison ou alors connaissant sa valence il est possible de déterminer sa coordinence.

Cette méthode destinée à confirmer les distributions cationiques est basée sur les valences associées aux longueurs de liaisons. Si l'on considère un polyèdre de coordination, dans lequel un cation est entouré d'oxygènes, la contribution de valence négative apportée par chaque oxygène dépend de la longueur de liaison. Plus l'oxygène est proche du cation, plus sa charge négative compensera fortement la charge positive du cation. On définit ainsi la valence associée aux longueurs de liaisons, et la somme de ces valences pour tous les oxygènes (ou autres anions) entourant un cation doit être égale à la valence du cation[20].

Brown et Altermatt (1985) ont établi une relation empirique permettant de calculer les valences associées aux longueurs de liaison. La valence V_M d'un cation M est donnée par l'expression suivante :

$$V_M = \sum v_{M-O}$$

Où V_{M-O} est la contribution à la valence de chaque liaison M-O. Elle est calculée à partir de l'expression empirique suivante :

$$V_{M-O} = \exp [(R_{M-O} - d_{M-O}) / b]$$

Avec :

R_{M-O} : Valeur de la distance M-O (en Å) standard déterminée à partir des environnements cationique présents dans la littérature.

d_{M-O} : Longueur de la liaison M-O (en Å).

b : constante universelle prise généralement égale à **0.37**.

$R_{Cr-O} = 1,724 \text{Å}$

$R_{La-O} = 2.172 \text{Å}$.

II.3 Protocole expérimental :

Cette partie traite des travaux effectués sur l'élaboration des matériaux ABO_3 type Pérovskite à base d'Aluminium et Chrome. Différents méthodes de synthèses concernant l'élaboration des pérovskites ont été rapportées dans la littérature, dans notre travail nous nous intéressent à la méthode de Co-précipitation afin de préparer des poudres primaires qui calcinées par la suite à l'objective d'obtention des phases pérovskites bien cristallisées.

II.3.1 Mode opératoire :

Le principe de synthèse de pérovskite à base de Chrome et d'Aluminium, consiste à mélanger de deux solution de nitrates d'Aluminium et de nitrate de Chrome puis crée la Co-précipitation par l'ajout de l'hydroxyde de potassium concentré goutte à goutte. Cette méthode de préparation a été très utilisée dans la littérature, les étapes ainsi suivis dans notre protocole sont détaillés comme suite :

- a) Préparation de la solution d'hydroxyde de potassium a concentration **12N**(pour contrôler le PH de milieu réactionnel).
- b) Préparation de deux solutions de volume 25ml pour chaque réactif de nitrate de chrome et de nitrate d'Aluminium, nous solubiliser des quantités molaires de **0.016** et **0.014 mole** respectivement dans l'eau distillée. Le tableau suivant portes les différents quantités des produits utilisés.

Tableau II.1 :Quantités des produits utilisés.

Les éléments chimiques	Masse (g)	Masse molaire (g/mol)	Volume (ml)	Quantité de la matière (mole)	Concentration (mol/l)
KOH	33.6	56	50	0.06	12
Cr(NO₃)₃9H₂O	6.4024	400.15	25	0.016	0.64
Al(NO₃)₃9H₂O	5.2520	375.13	25	0.014	0.56

- c) Le mélange de deux solutions donne un mélange homogène contient nos précurseurs tous en solution.
- d) Sous l'agitation magnétique pendant 2 heures et après l'addition de l'hydroxyde de potassium gouttes à goutte à notre mélange(jusqu'à obtention de la valeur requise du PH de précipitation par l'utilisation de pH-mètre) nous obtient la Co-précipitation ainsi qu'un précipité de nos produits primaires. Les valeurs de PH choisis pour les différentes expériences sont **6, 8 et 12** (figureII.10).



Figure II.10 : Etape de précipitation.

- e) La récupération des précipités a été faite par une méthode de filtration classique, on utilise les papiers filtres(voire figure II.11).



Figure II.11 : Etape de filtration et récupération de précipité.

- f) les poudres récupérées sécher à température ambiante pendant 12 heures puis broyées dans un mortier afin de faire la calcination.



Figure II.12 : Etape de broyage.

- g) Les poudres ainsi préparées calciné dans un four tubulaire à différents températures suivant des conditions précises de traitement thermique.



Figure II.13 : Etape de calcination.

II.3.2 Conditions de traitement thermique :

Les précipités amorphes ainsi formés à différents valeurs de pH subissent un traitement thermique à Températures de **600°C**, **800°C**, **1000°C** et **1200°C**, dans le but d'avoir des composés bien cristallisés. Les conditions de traitement sont montre dans la figure suivante :

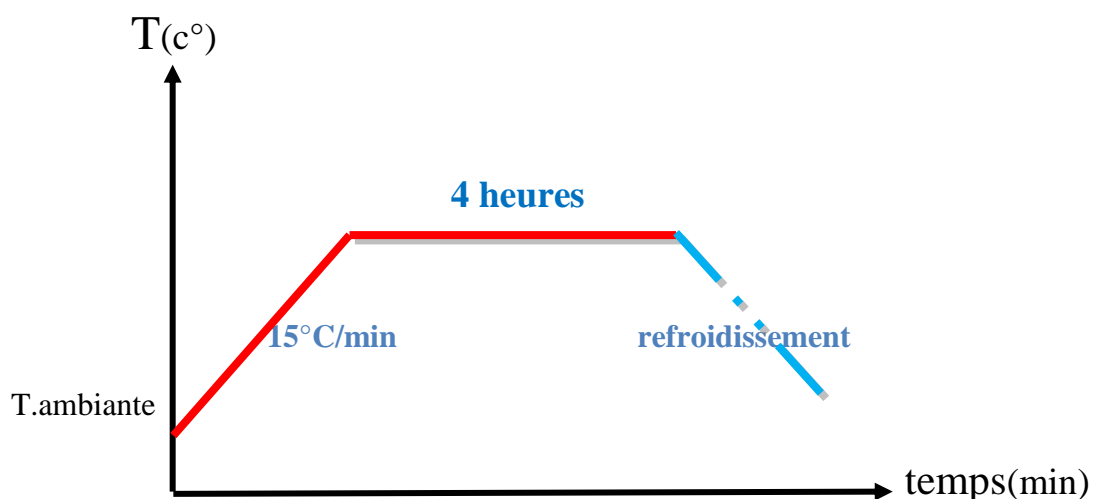


Figure II.14: diagramme de traitement thermique.

- Les produits synthétisés avant et après la calcination à différents températures sont illustrés dans la figure suivante : (la coloration variante des produits est très remarquable)

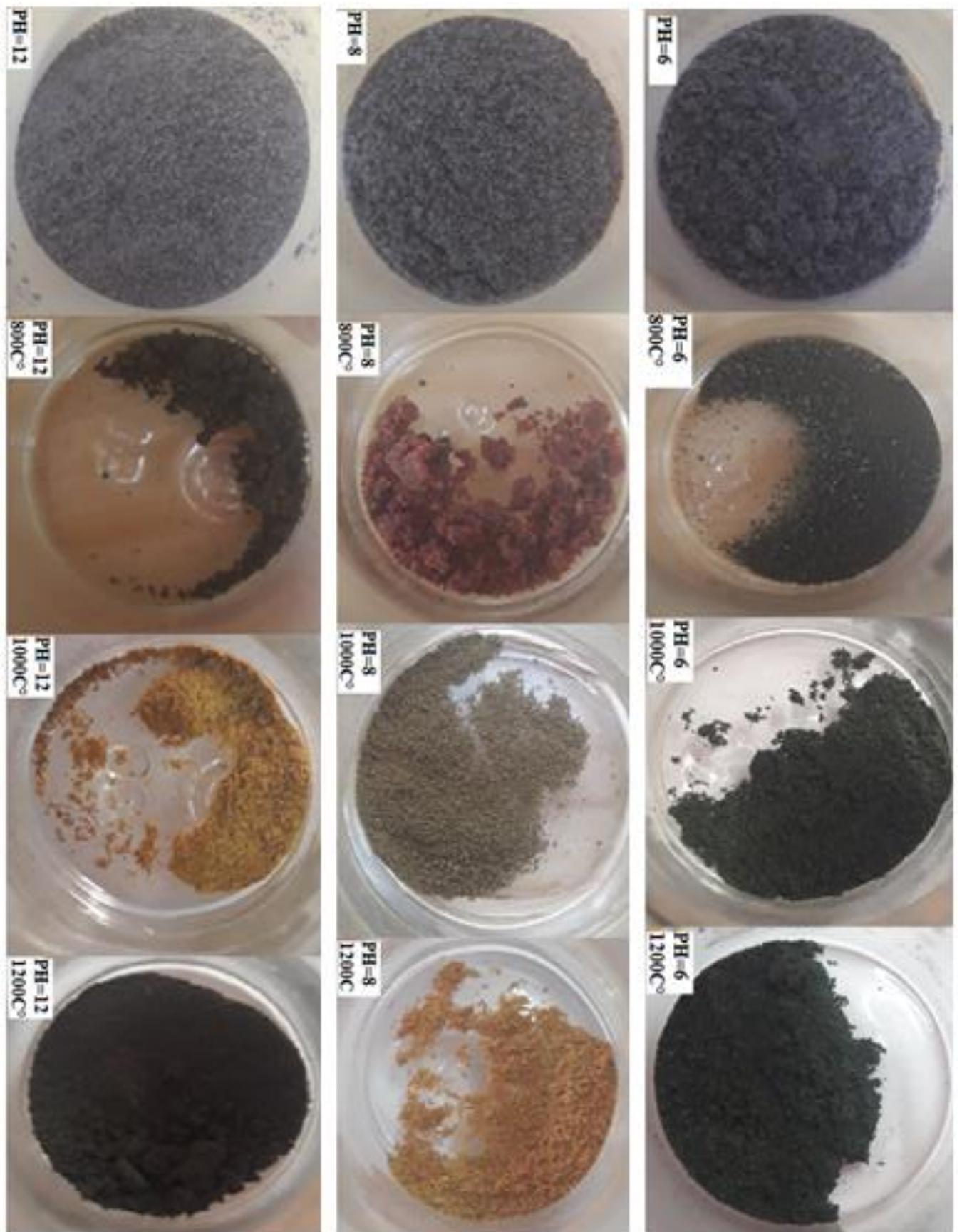


Figure II.15 : photographies des poudres préparées à différents PH et avant et après la calcination à différents températures.

✚ Ainsi de suite l'organigramme suivant illustre le protocole expérimental de la synthèse de AlCrO_3 .

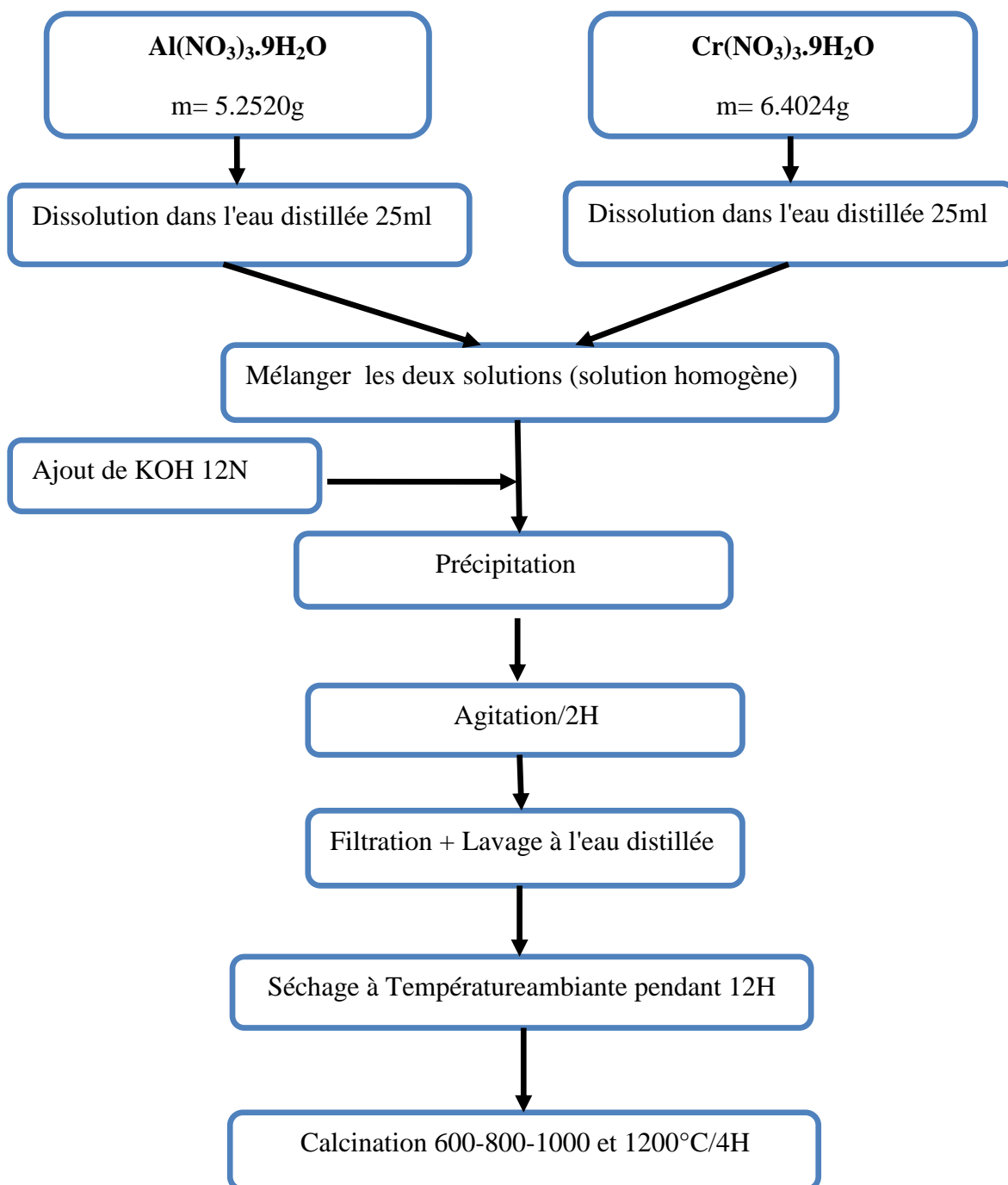


Figure II.16 : Organigramme de synthèse de AlCrO_3 par Co-précipitation.

II.4 Résultats et discussion :

II.4.1 Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre :

Nos échantillons ont été caractérisés par la diffraction de rayons X sur poudre ainsi que l'identification des phases produites a été faite à l'aide de FINDIT et POUDRIX. Le tableau suivant montre tous nos échantillons, celles-ci analysés par DRX et celles qui pas encore :

Tableau II.2 : Les analyses DRX effectuées.

Echantillon	PH de précipitation	Température de calcination (°C)	DRX
1	6	1200	✓
2	6	1000	✓
3	6	800	Pas encore
4	6	600	Pas encore
5	6	Sans calcination	Pas encore
6	8	1200	✓
7	8	1000	Pas encore
8	8	800	Pas encore
9	8	600	Pas encore
10	8	Sans calcination	Pas encore
11	12	1200	✓
12	12	1000	✓
13	12	800	Pas encore
14	12	600	Pas encore
15	12	Sana calcination	Pas encore

✎ Les spectres expérimentales de diffraction de rayons X des produits finaux sont illustrés dans les figures **II.17** et **II.18**.

✎ Cette caractérisation montre quelque différence dans des spectres ainsi que une telle analogue dans des autres (voire figure **II.17** et **II.18**).

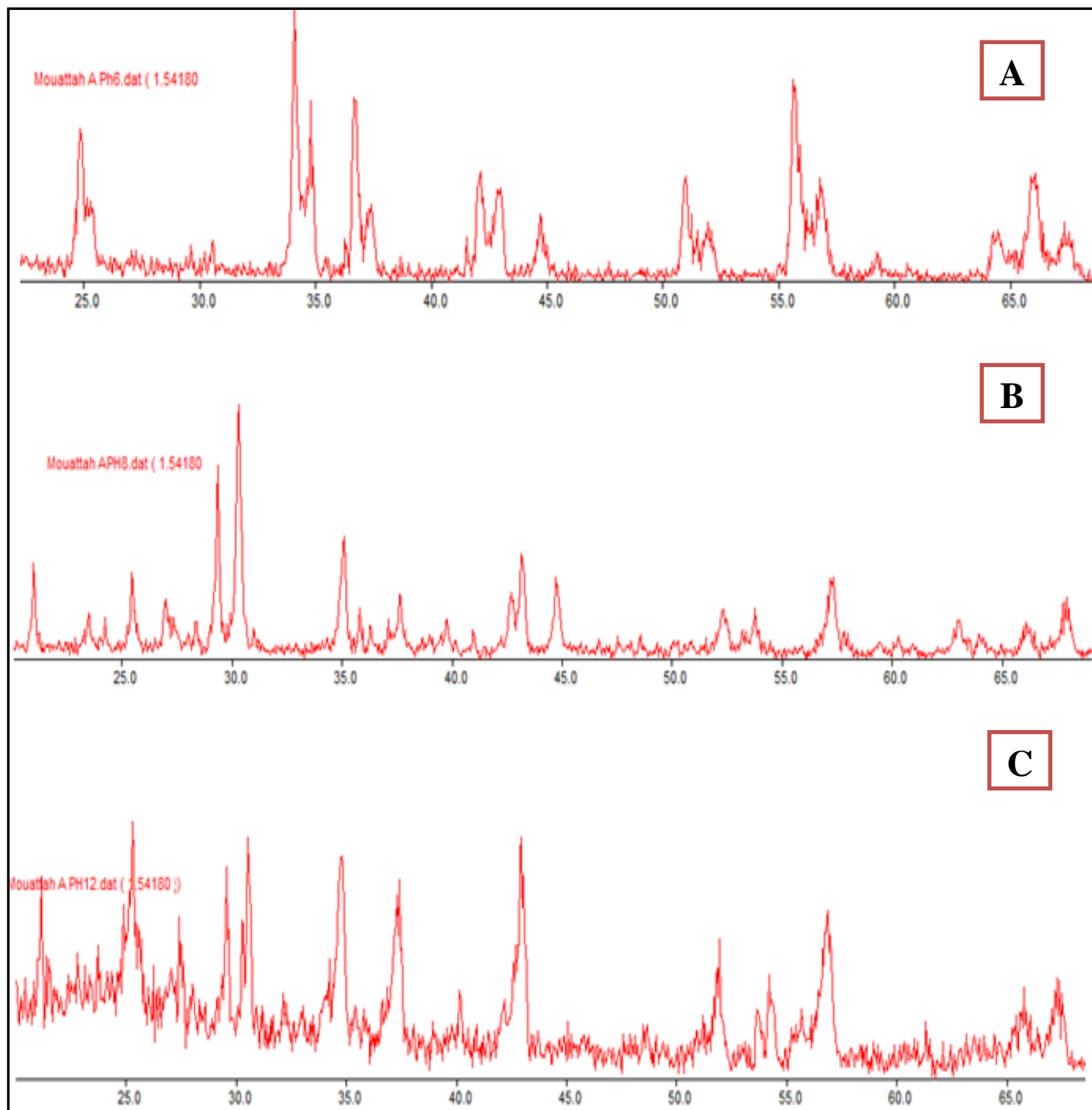


Figure II.17 :Diffractogrammes des poudres **A**, **B** et **C** des échantillons **1,6** et **11** respectivement.

La figure **II.17** montre l'existence des pics analogues entre les trois échantillons ainsi que des autres très différentes malgré que la calcination a été faite sous les mêmes conditions de traitement (température de 1200°C pendant 4 heures) et dans le même four tubulaire mais à différents valeurs de PH **6**, **8** et **12** de précipitation.

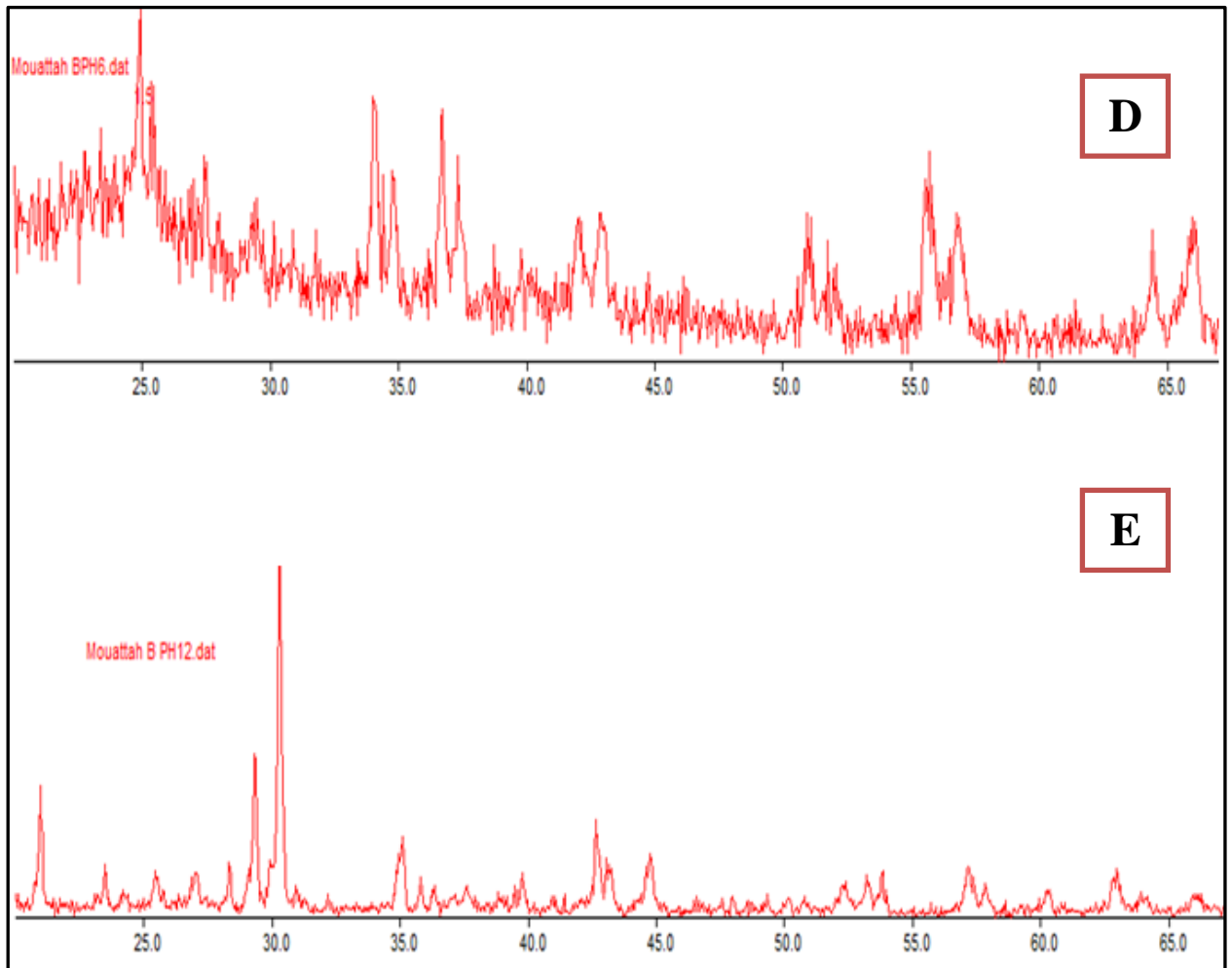


Figure II.18 :Diffractogrammes des poudres **D** et **E** des échantillons **2** et **12**respectivement.

✎ La comparaison de spectre (**D**) de l'échantillon **2**(PH = 6, traité à 1000°C)avec le spectre (**A**)de l'échantillon **1**(PH = 6, traité à 1200°C) dans la figure **II.19**montre une grande analogie ce qui est indiqué la cristallisation des mêmes phases. Ces phases cristallisées sont bien identifiées comme étant le **Cr₂O₃**et le **Al₂O₃**des fiches **ICSD N°: 201105**et **33639** respectivement.

✎ la comparaison entre les spectres (**B**), (**C**) et (**E**) des échantillons **6**, **11** et **12**qui sont synthétisées dans des PH basiques 8 et 12 respectivement montre aussi l'existence des deux phases précédentes « le **Cr₂O₃** et le **Al₂O₃** » et une autre phase inconnue (peut être une phase inconnue de **AlCrO₃**), voire la figure**II.20**.

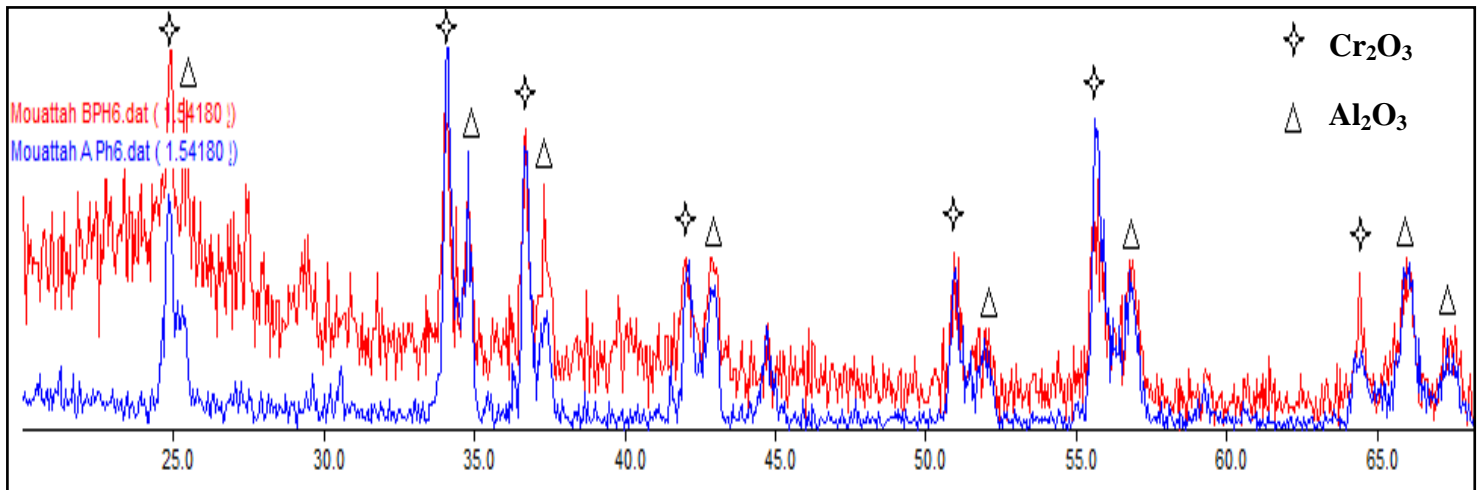


Figure II.19 : Comparaison des diffractogrammes expérimentaux **D** et **A** des échantillons **2** et **1** respectivement.

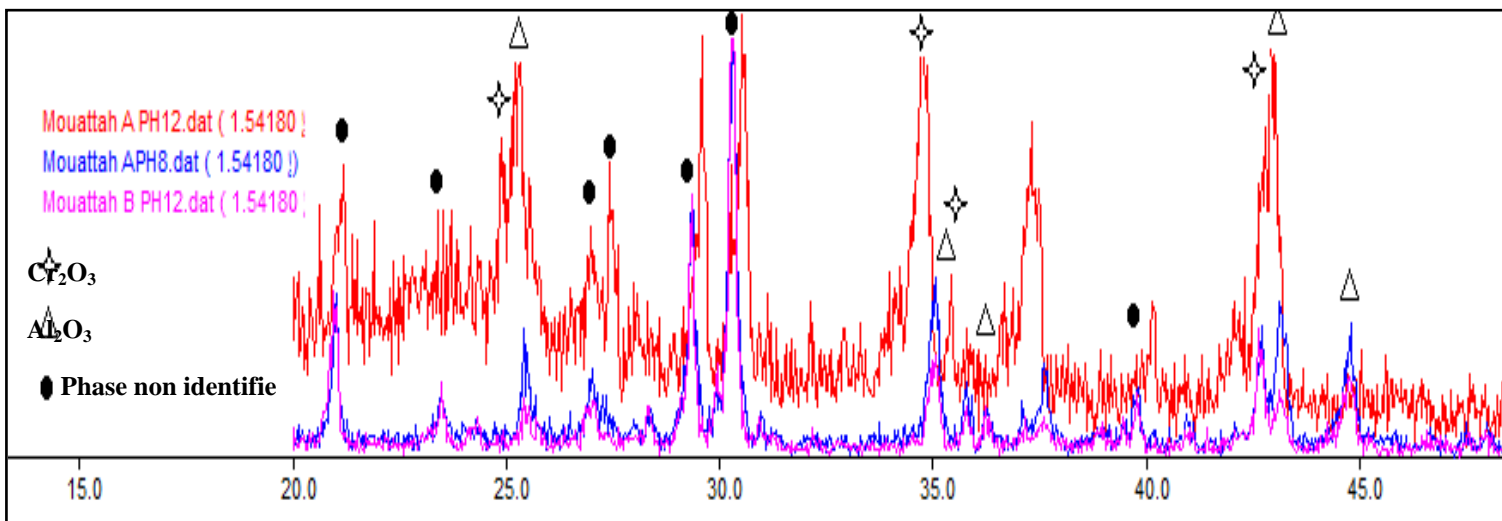


Figure II.20 : Comparaison des diffractogrammes expérimentaux **B**, **C** et **E** des échantillons **6**, **11** et **12** respectivement.

- ✚ Cette discussion des résultats d'analyse **RX** reste insuffisante parce-que la caractérisation malheureusement incomplète et pour faire une interprétation détaillée, il faut vérifier tous les spectres expérimentaux de l'échantillon **1** à l'échantillon **15** afin de assurer la cristallisation de la phase *pérovskite*.
- ✚ Ces résultats ne confirme pas la cristallisation de la phase *pérovskite* mais nous donne un avis spécifique sur leur méthode de synthèse ainsi que le changement de couleurs des poudres finales à confirmer la transformation et l'existence de plusieurs phases.

II.4.2 Etude structurale de LaCrO_3 « pérovskite orthorhombique » :

Dans cette partie de résultats et discussions, nous nous intéressant à la description de la structure *pérovskite* de composé LaCrO_3 et de ses caractéristiques grâce à l'utilisation de plusieurs programmes afin de déterminer leurs propriétés structurales.

II.4.2.1 Enregistrement des données cristallines :

Les données cristallographiques de composé LaCrO_3 de structure *pérovskite* sont présentées dans le tableau II.3 et les positions atomiques sont montrés dans le tableau II.4.

Tableau II.3 : Données et paramètres cristallographiques de composé LaCrO_3 .

Formule chimique	LaCrO_3
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe spatial	Pbnm (N°62)
a (Å)	5.5133
b (Å)	5.4759
c (Å)	7.7585
$\alpha(^{\circ}) = \beta(^{\circ}) = \gamma(^{\circ})$	90

Tableau II.4: coordonnées atomiques dans le LaCrO_3 .

Atome	x	y	z
La	0.49710	0.01800	0.25000
Cr	0.00000	0.00000	0.00000
O1	0.55940	0.49930	0.25000
O2	0.22490	0.26880	0.03760

II.4.2.2 Description structurale:

II.4.2.2.a) Environnement des différents atomes dans la structure *pérovskite* de LaCrO_3 :

À fin de calculer la meilleure coordinence des différents cations, on utilise la méthode de « **Bond Valence Sum** ».on utilise aussi GRETEP et DIAMOND pour faire la description structurale.

Avec :

b: constante universelle prise généralement égale à **0,37**.

Et $R_{\text{Cr-O}} = 1,724 \text{ \AA}$

$R_{\text{La-O}} = 2.172 \text{ \AA}$.

Les environnements des différents cations de Lanthane et de chrome ainsi que les différentes distances **La-O** et **Cr-O** et les angles sont montrés dans les tableaux **II.5** et **II.6**.

Tableau II.5 :Longueurs des liaisons (Å) et les contributions de valence dans les composés LaCrO_3 .

Liaison	Distance (Å)	Contribution de Valence
La – O(1) (×1)	2.861	0.155336404
La – O(2) (×2)	2.465	0.452986981(×2)
La – O(2) (×2)	2.618	0.299570527(×2)
La – O(2) (×1)	2.447	0.475569025
La – O(2) (×2)	2.814	0.176376364(×2)
La – O(1) (×1)	2.658	0.268873703
La – O(1) (×1)	3.070	0.088298953
La – O(2) (×2)	3.130	0.075080891(×2)
Cr – O(2) (×2)	1.997	0.478146629(×2)
Cr – O(1) (×2)	1.967	0.51853033(×2)
Cr – O(1) (×2)	1.947	0.547330364(×2)

Tableau II.6 : différents angles dans les composés LaCrO_3 .

Angle « O-La-O » et « O-Cr-O »	Angle (°)
O(2) – La – O (1) (×2)	64.62
O(2) – La – O (2) (×2)	62.55
O(1) – La – O (2) (×2)	118.23
O(2) – La – O (2) (×2)	95.46
O(2) – La – O (1) (×2)	56.26
O(2) – La – O (1) (×2)	126.13
O(1) – La – O (1) (×1)	82.69
O(1) – La – O (1) (×1)	165.68
O(2) – Cr – O (2) (×2)	180
O(2) – Cr – O (1) (×2)	87.69
O(1) – Cr – O (2) (×1)	91.08
O(1) – Cr – O (1) (×1)	180
O(2) – Cr – O (1) (×1)	93.31
O(2) – Cr – O (2) (×2)	88.49

✓ **Environnement de Lanthane La^{3+} :**

De point de vue générale et selon les différents distances entre le cation de lanthane et les oxygènes les plus proches comme les rapportés le tableau **II.5**, l'atome centrale de lanthane et entouré par 12 oxygènes comme l'indique la figure suivante :

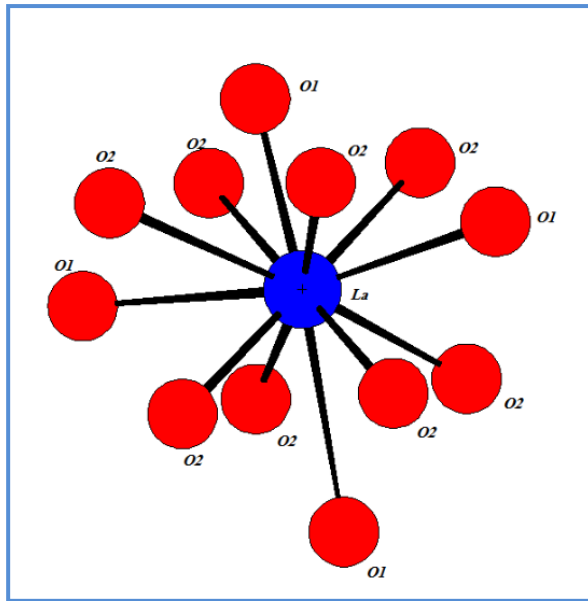


Figure II.21: L'entourage de L'atome de lanthane.

D'après les calculs du bond de valence et avec l'utilisation des contributions de valence, nous avons trouvé que la meilleur coordination pour le cation de Lanthane est **IC = 9** (9 oxygènes coordonné l'atome centrale de Lanthane).

Vu aux résultats, la valeur de la valence du cation **La⁺³** de Lanthane la plus proche de 3 est obtenue pour la coordination **9** ($V_{Si}=2,99$) où les distance de liaisons varier de **2.447 à 2.814 Å**.

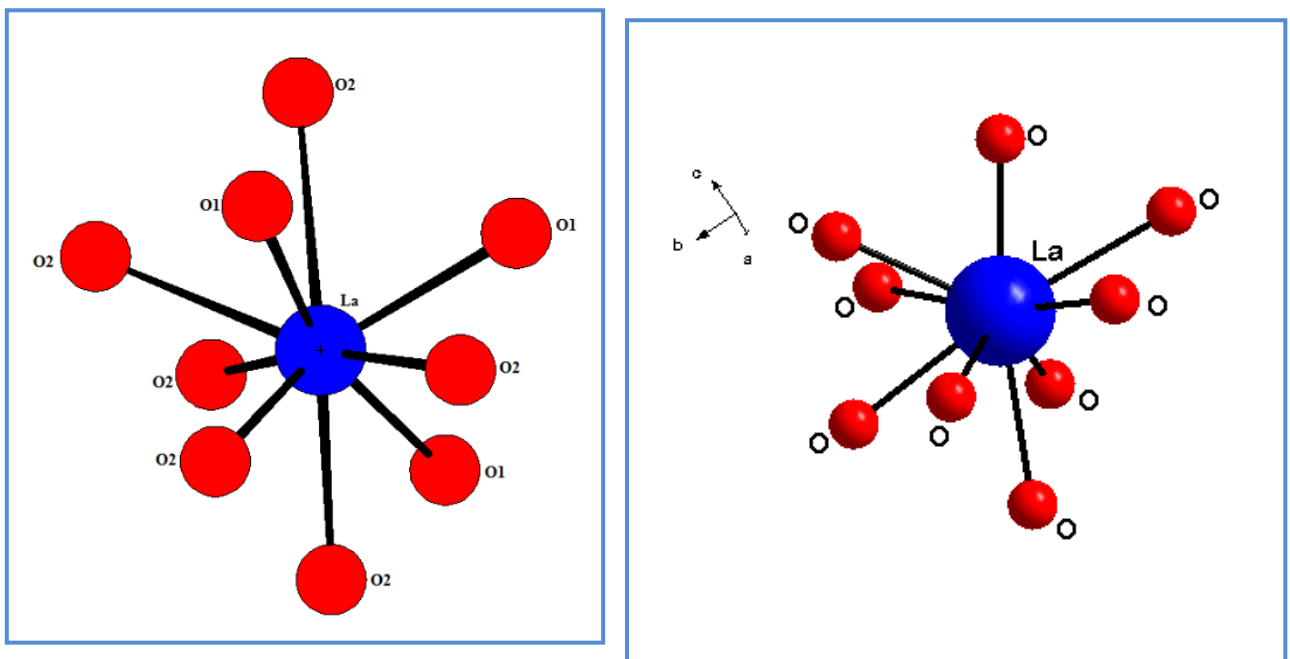


Figure II.22: sphère de coordination de L'atome de lanthane.

Par ailleurs, la 10^{ème}, la 11^{ème} et la 12^{ème} liaison ont des distances varier de 3,070 Å à 3,130 Å, il est donc raisonnable de considérer que la meilleur coordinnce est 9 et les trois qui reste forment seulement des interactions.

✓ **Environnement de Chrome :**

La coordinnce de Chrome a été aussi calculé de meme principe, les résultats confirment que la meilleur coordinnce de Cr³⁺ est IC = 6. Les oxygène les plus proches voisins sont donc dix des distances égaux deux par deux et varier de 1.947 à 1.997 Å.

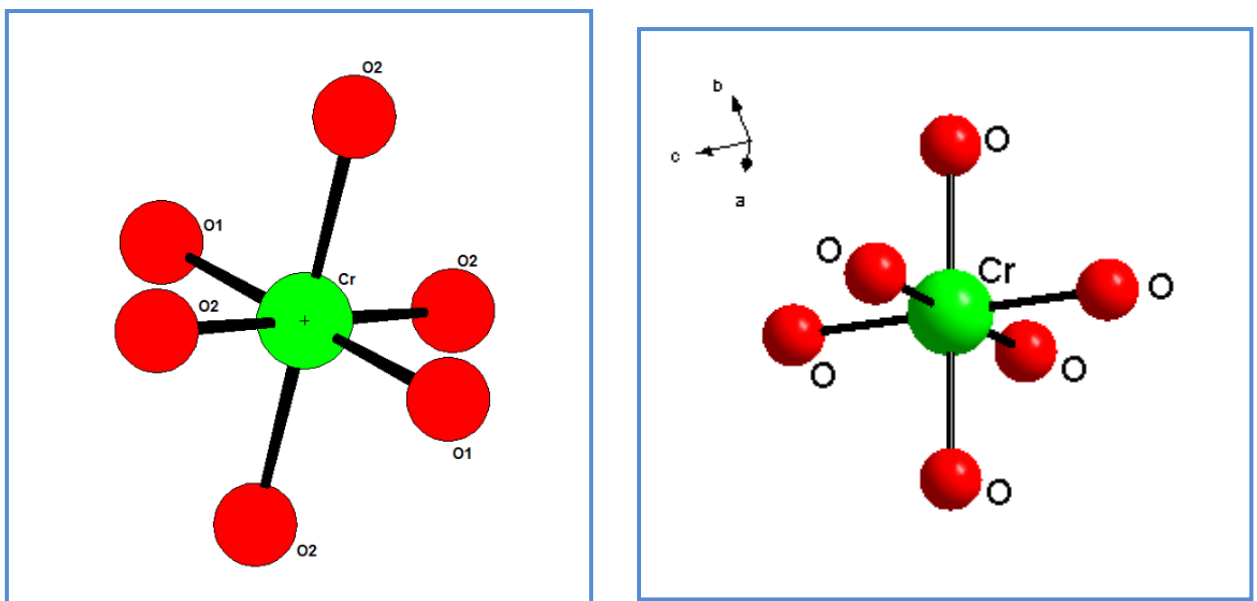


Figure II.23: sphère de coordination de L'atome de chrome.

✎ L'atome central de lanthane est entouré par huit ligands chromate (CrO₆) avec des ponts d'oxygène :Sept ligands de façon mono-dente et l'un qui reste reliée de façon bismonodente.(voire figure II.24).

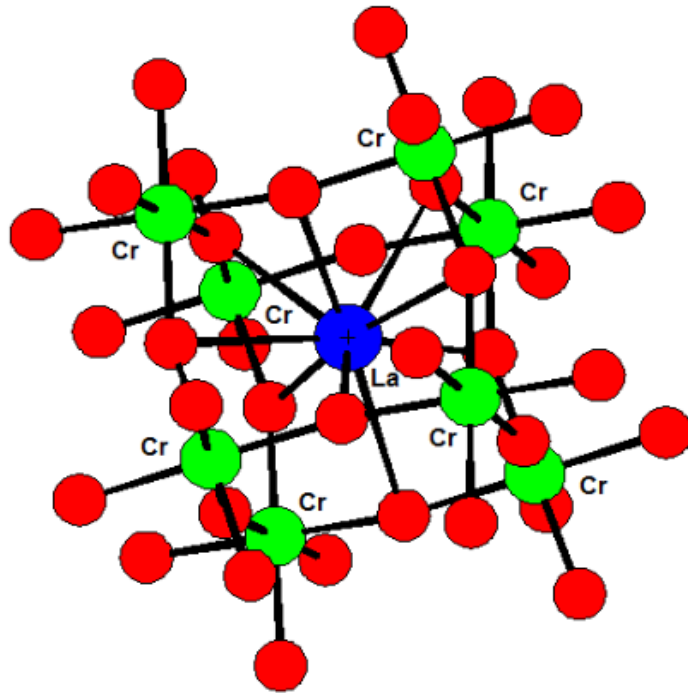


Figure II.24: sphère de coordination de L'atome de lanthane avec les ligands CrO_6 .

II.4.2.2.b) La géométrie des deux polyèdres LaO_9 et CrO_6 :

La meilleure géométrie qui décrit la forme des polyèdres CrO_6 c'est la géométrie octaédrique (figure II.25). Quatre atomes d'oxygène forment un plan carré et les deux oxygènes restes occupent les deux sommets.

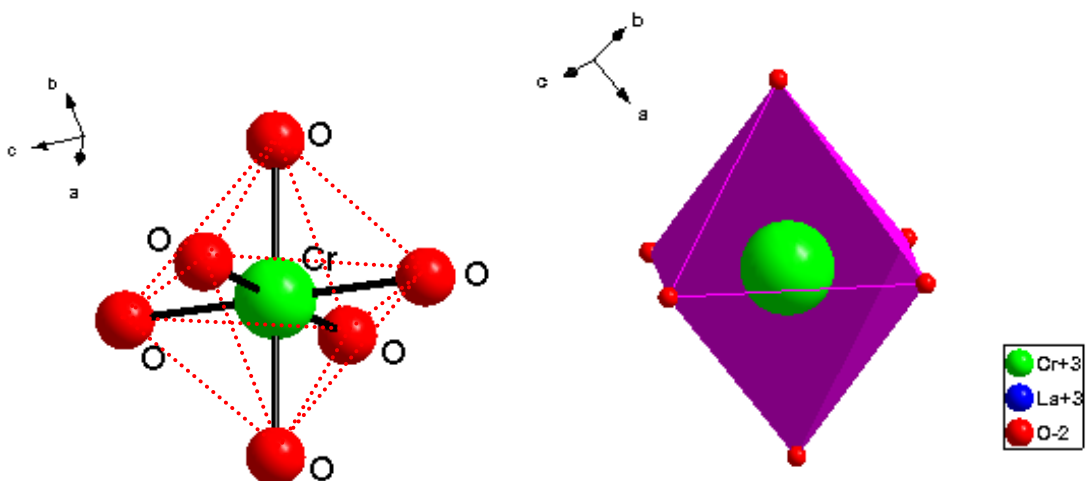


Figure II.25: Géométrie octaédrique de CrO_6 .

La forme qui décrit bien la géométrie de lanthane est prisme trigonal tri-capé « déformé » (figure II.26). Six atomes d'oxygènes forment deux plans trigonale et trois restent de façon capant.

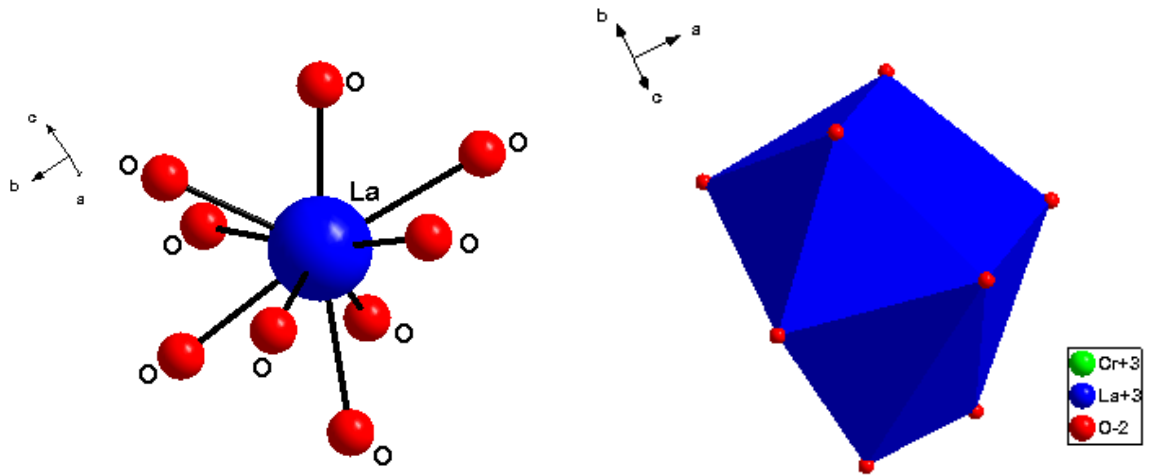


Figure II.26: Géométrie de LaO_9 .

II.4.2.2.c) Description de la maille :

Dans la maille orthorhombique de composé LaCrO_3 ou $a \neq b \neq c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, les atomes de chrome occupent les sommets de la maille et les centres des arêtes ainsi que les centres des bases (selon C).

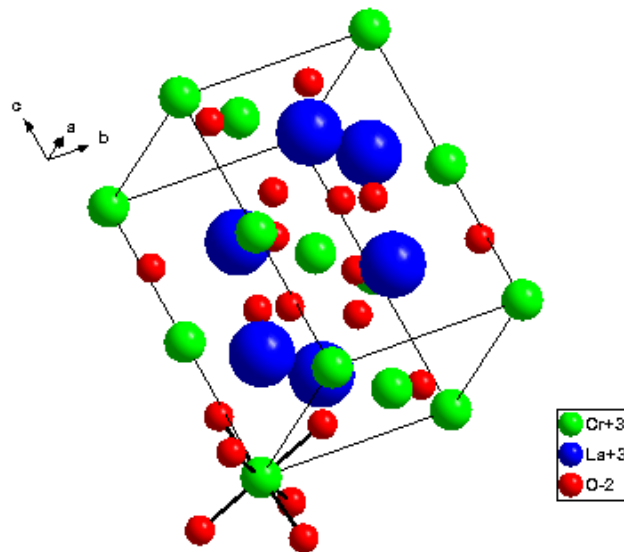


Figure II.27: présentation de la maille de LaCrO_3 .

II.4.2.2.d) Structure cristalline:

L'étude structurale de ce composé révèle une structure tridimensionnelle dans laquelle les atomes Lanthane et de chrome sont liés entre eux aux travers des ponts d'oxygène (Figures II.28, II.29, II.30 et II.31). Les polyèdres de coordination forment des chaînes le long des chaînes parallèles aux différents axes.

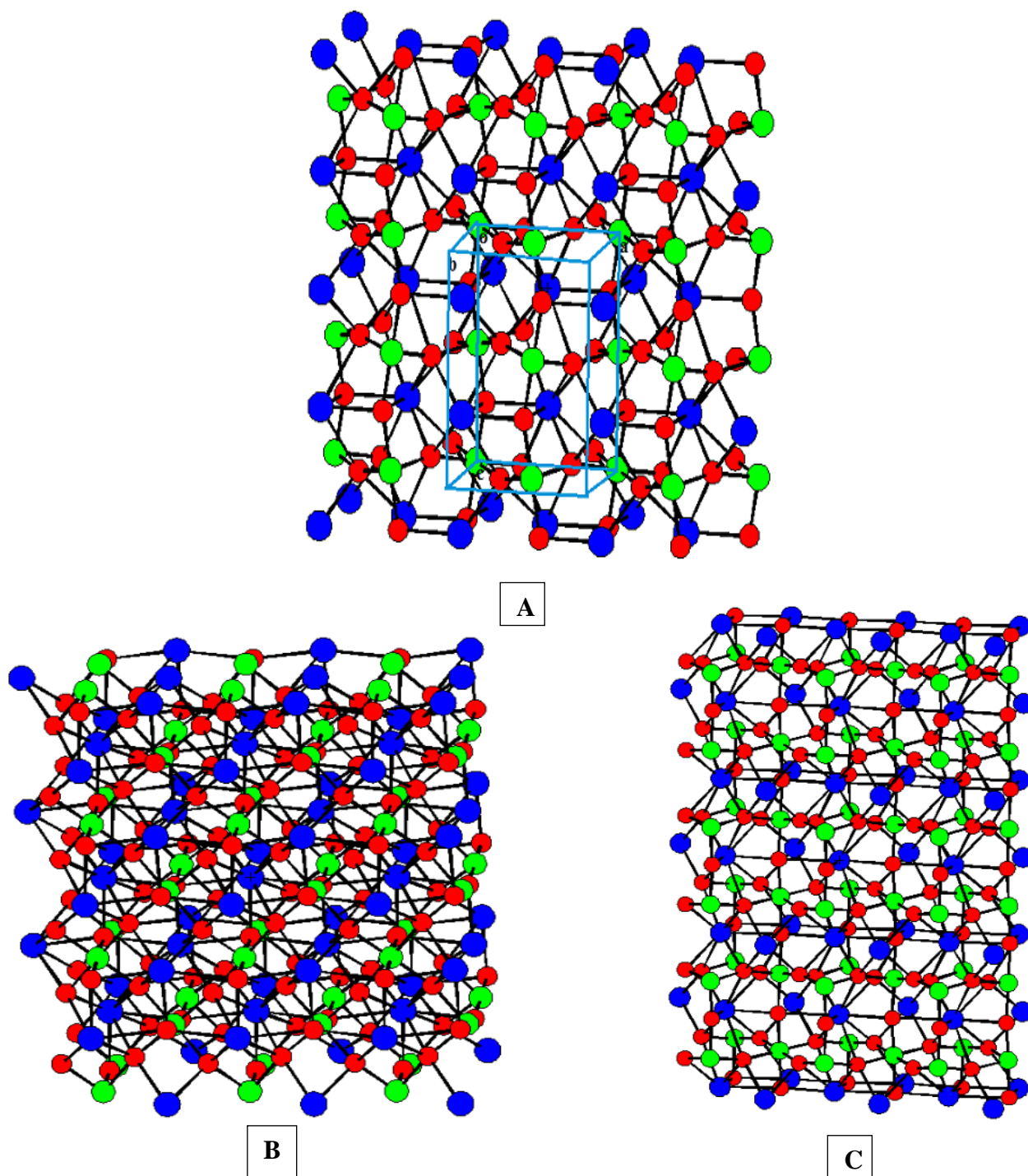


Figure II.28 : Structure tridimensionnelle les plans A (010)B (001) C (100).

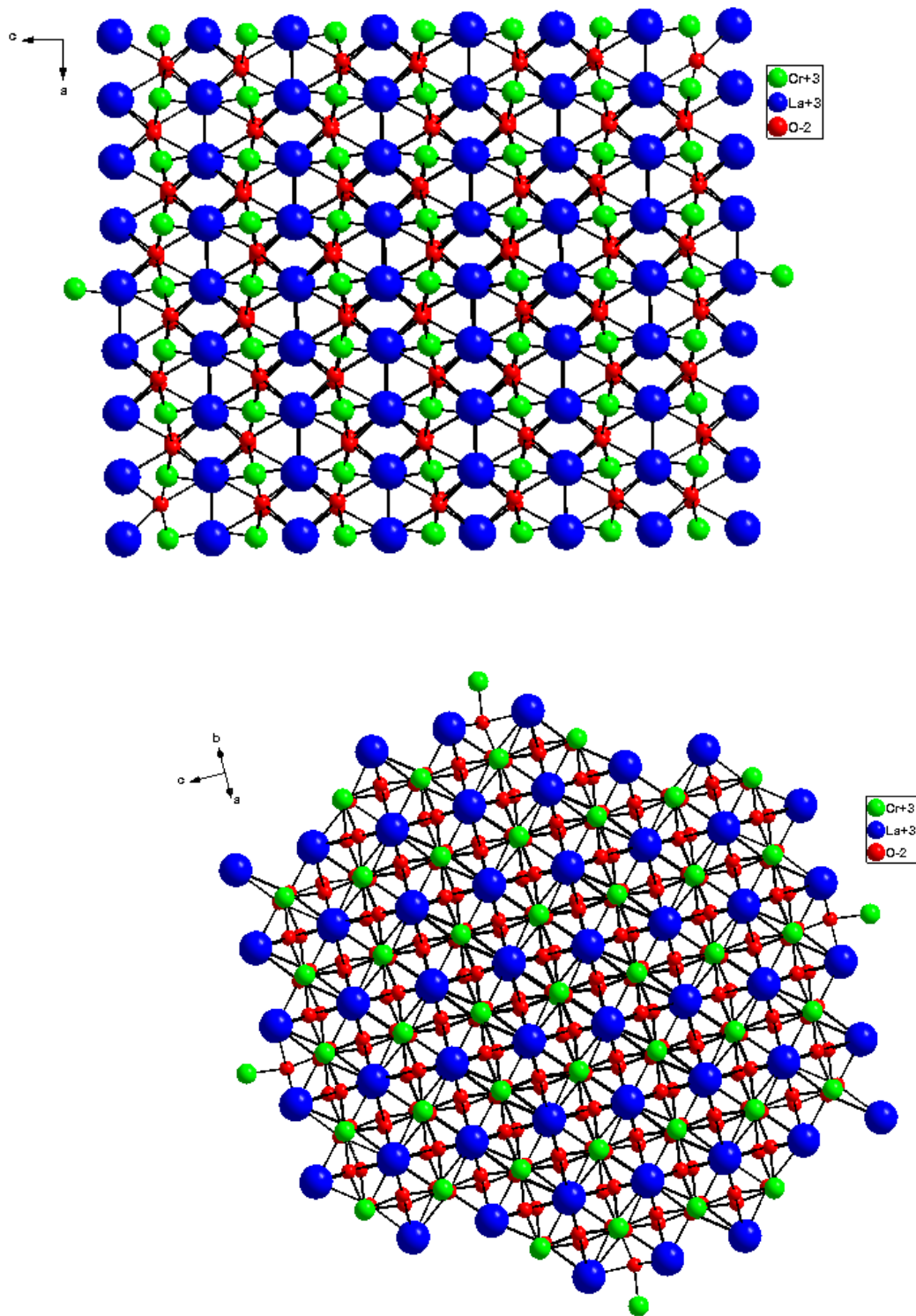


Figure II.29 :Structure tridimensionnelle dessiné par diamond.

Les polyèdres de CrO6 sont liés et forment des chaines infinies selon les trois axes. D'un autre côté, ces polyèdres sont aussi reliés de façons à former des macles composées de quatre polyèdres CrO6 et un polyèdre LaO9 au centre.

La figure II.30 montre l'enchainement de ces polyèdres CrO₆ le long des axes a, b et c. Un autre enchainement est aussi décrit par les polyèdres LaO₉ selon les différents axes.

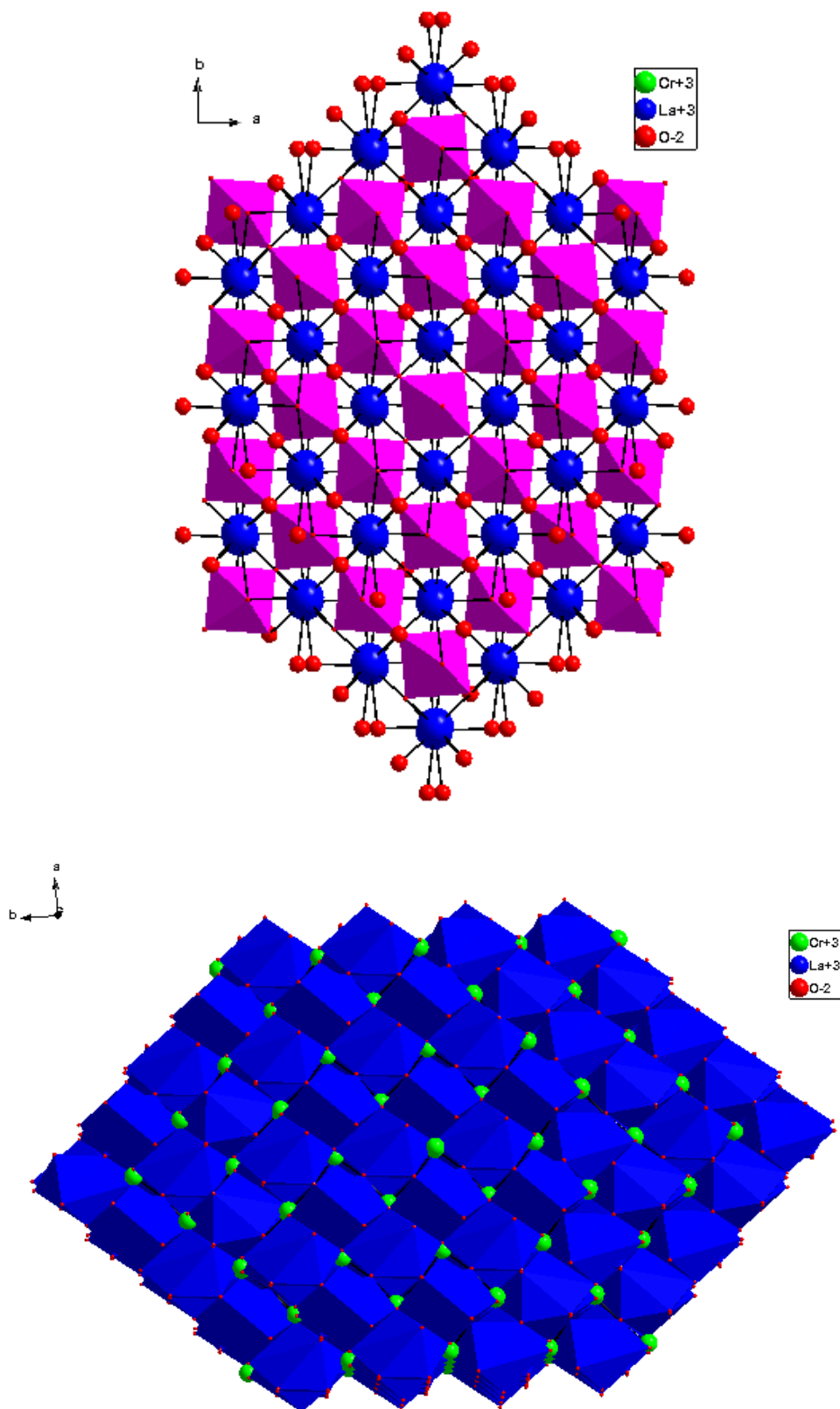
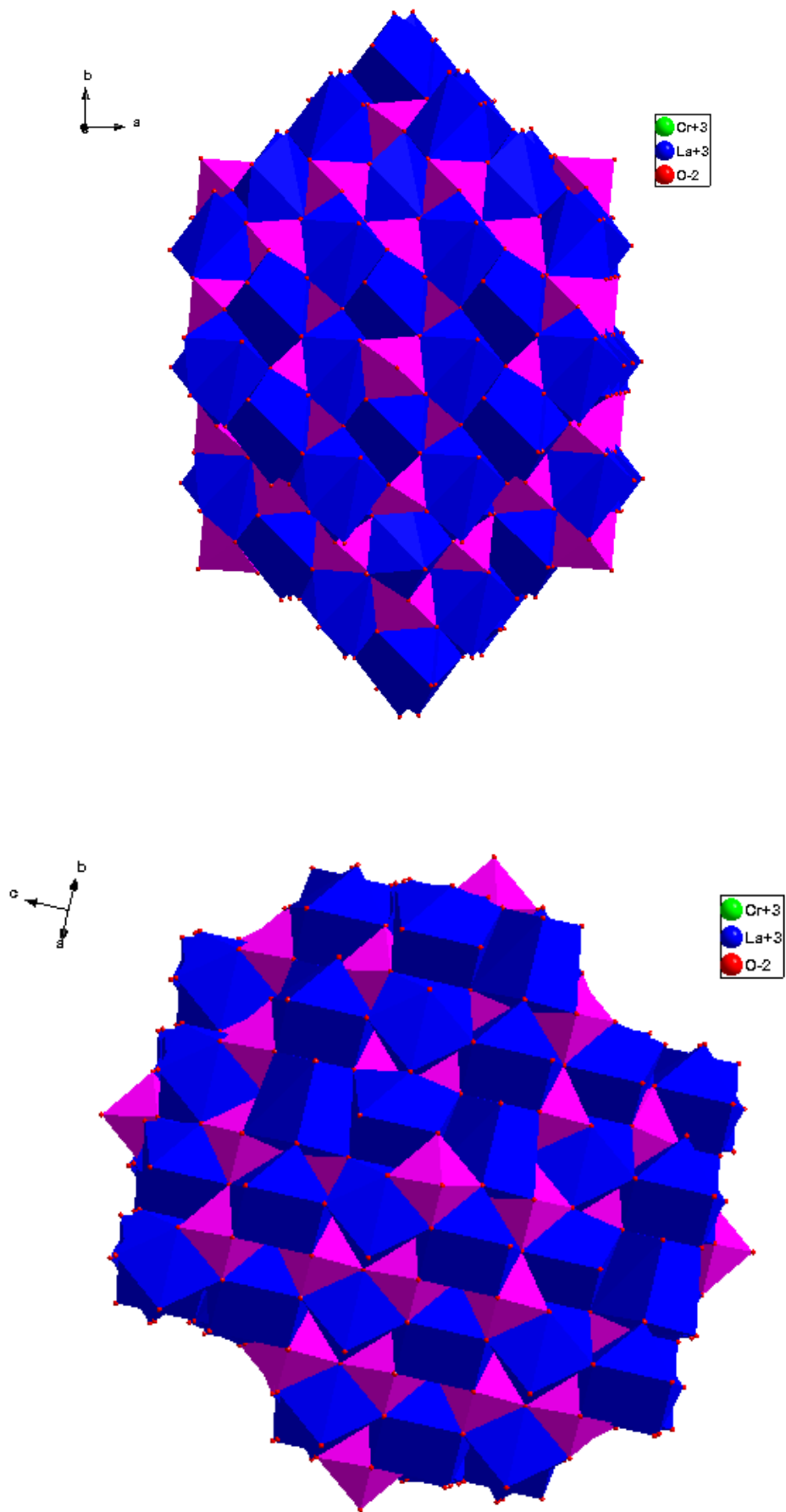


Figure II.30 :Structure tridimensionnelle présent les polyèdre LaO₉ et CrO₆



FigureII.31 :Structure tridimensionnelle présent les polyèdre dans la structure de LaCrO₃

IV. Conclusion générale :

Le développement de nouveaux capteurs, transducteurs et de dispositifs intégrés optoélectroniques et piézo-électriques nécessite l'élaboration de nouveaux matériaux multifonctionnels avec des propriétés mécaniques, optiques et électriques couplées. Plusieurs travaux s'insèrent dans l'objectif de préparer et développer une nouvelle génération de matériaux à base de cristaux inorganiques, ceci afin d'obtenir des propriétés piézoélectriques, ferroélectriques et optiques non-linéaires.

Le choix des *pérovskites*, est bien sur dicté par les applications. Les matériaux utilisés pour des applications mécaniques ainsi que pour des applications de barrières chimiques ou de propriétés diélectriques ou optiques.

Dans le cadre de ce mémoire de Master, l'élaboration de nos matériaux *pérovskites* par la méthode de synthèse co-précipitation à différentes températures de calcinations, leurs caractérisation par DRX et l'étude structurale, nous ont permis d'arriver aux conclusions suivantes:

- la synthèse des matériaux pérovskite à base d'Aluminium et de chrome montre la difficulté d'obtention des phases pérovskites bien cristallisés par la méthode de co-précipitation, alors que le traitement thermique à la suite peut être amélioré les conditions de cristallisation de cette phase.
- La caractérisation par diffraction des rayons X, nous a permis d'identifier seulement trois phases d'oxyde de chrome et d'aluminium ainsi que une phase inconnue. Lorsque l'étude caractéristique par RX est complète l'identification de nos échantillons sera finaliser et la discussion de nos résultats sera aussi finis de façon précise.
- L'étude structurale de pérovskite **LaCrO₃** a été décrite de façon détaillée par les logiciels GRETEP et DIAMOND afin de comprendre bien les propriétés structurales de la pérovskite. Cette phase cristallise dans le système orthorhombique avec un groupe d'espace ***Pbnm*** ayant une structure tridimensionnelle très spécifique.

Enfin et vu les connaissances acquises, ce travail a été d'une autre part très avantageux. Il nous a donné l'occasion de comprendre certains phénomènes à savoir :

- ✎ La chimie de coordination.
- ✎ La diffraction des rayons X et ses applications
- ✎ Savoir utiliser des logiciels pour l'étude structurale d'un composé cristallin, à savoir: POUDRIX, GRETEP ; DIAMOND ... etc.

perspectives:

- ✎ De compléter des synthèses avec autre valeur de pH.
- ✎ De recommencer la caractérisation des échantillons par rayons X avec un pas relativement faible.
- ✎ De procéder à d'autres manipulations avec comme source de base le nitrate de lanthane et autres composés.

V. Références bibliographiques :

- [1] M. J. Polking, A. P. Alivisatos, R. Ramesh, Synthesis, physics, and application of ferroelectric nanomaterials, *MRS Communications*, 1-18, (2015).
- [2] A. Xia, G. Tan, H. Ren, Microwave hydrothermal synthesis of a new bismuth titanate compound, *Materials Today Communications*, 8, 134-138, (2016).
- [3] U. A. Joshi, J. S. Jang, P. H. Borse, J. S. Lee, Microwave synthesis of single-crystalline perovskite BiFeO₃ nanocubes for photoelectrode and photocatalytic applications, *Appl. Phys. Lett.* 92, 242106, (2008).
- [4] G. Biasotto, A. Z. Simões, C. R. Foschini, M. A. Zaghete, J. A. Varela, E. Longo, Microwave-hydrothermal synthesis of perovskite bismuth ferrite nanoparticles, *Materials Research Bulletin*. 46, 2543-2547, (2011).
- [5] M. Lebid, thèse de doctorat, étude des propriétés physicochimiques des oxydes à base de lanthane, fer et magnésium, Université Mohamed Khi der Biskra, P 5 – 6, février (2016).
- [6] E.J. Baran, P.J. Aymonino, *An. Asoc. Quim. Argent.* 56, 11, (1968).
- [7] P.M. Raccach, J.B. Goodenough, *Phys. Rev.* 155, 932, (1967).
- [8] J. Lelièvre, thèse de doctorat, nouveaux matériaux sans plomb à base de bismuth, université de LIMOGN, 26-33, (2017).
- [9] L. Smart et E. Moore, *Introduction à la Chimie du Solide*, Masson Paris (1997).
- [10] C. Boudaren, Thèse de Doctorat, synthèse, étude structure par diffraction des rayons X et caractérisation thermique de squarates de lanthanide à anions mixtes, Constantine (Algérie), (2002).
- [11] R. Wongmaneeerung, S. Choopan, R. Yimnirun, et S. Ananta, « Dielectric properties of PbTiO₃/ZnO ceramic nanocomposites obtained by solid-state reaction method », *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no 8, p. 3547-3552, févr. (2011).
- [12] B.V. Tilak, R.S.Y. Srinivasan, « Comprehensive treatise of Electrochemistry », Bockris John (Ed), (1981)
- [13] Hal R.E.G., Eijkel J.C.T. and Bergvel P., *Adv. Colloid Interface Sci.* 69, 31-62, (1996)
- [14] J. Lucmartin, Amend Geor, *Caractérisation Expérimental des Matériaux*, (1998).
- [15] J. Jacques Rousseau, *Cristallographie Géométrique et Radiocristallographie*, (2000).
- [16] FinditWWW.NIST.com.

[17] POUDRIX: J. Laugier, B. Bochu; LMGP Grenoble- France; **(2000)**

[18] GRETEP: J. Laugier, B. Bochu; LMGP Grenoble- France; **(2003)**.

[19] K. Brandenburg; Diamond version 21c; Crystal and Molecular Structure Visualization;
(1999).

[20]Z.Zambonini, *j.Cryst* ,58, 266,**(1923)**.

ملخص:

هذا العمل يركز بصورة خاصة على تحضير المواد من نوع بيرووسكيت بإستعمال الألمنيوم والكروم. تعتبر هذه المواد ذات خصائص كهروضغطية، وكهروحرارية جد مهمة وكذلك لديها خصائص ضوئية لا خطية. تحضير هذه المركبات تم بإستعمال الكيمياء اللينة بالترشيح وذلك في محاليل مختلفة الحموضة (PH=6,8,12) تتبع هذه الخطوة بتكليس حراري عند درجات حرارة مختلفة (600,800,1000,1200 م°) لمدة 4 ساعات. النواتج النهائية تم سحقتها ثم معاينتها بإستعمال حيود الأشعة X (DRX) وتم التعرف على الأطوار المتشكلة بإستعمال برنامج POUDRIX وبمساعدة قاعدة البيانات FINDIT. التحليل البنيوي تم بصورة مفصلة لمركب $LaCrO_3$ من نوع بيرووسكت بإستعمال برنامج GRETEP و DIAMOND.

الكلمات المفتاحية: بيروفسكيت، حيود أشعة X، دراسة بنيوية، الكيمياء اللينة.

Résumé :

Ce travail de mémoire s'inscrit essentiellement sur la synthèse de matériaux de type pérovskite a bas d'aluminium et chrome. Ces matériaux portent des propriétés piézoélectriques, ferroélectrique, et optiques non-linaire très remarquables. la synthèse a été faite par la méthode Co-précipitation dans différent PH de solution(6,8 et 12) suivie par un étape de calcination à différents températures (600,800,1000,1200 c°) pendant 4 heures. Les poudres finaux ont été broyé dans un mortier puis caractérisées par la diffraction des rayons X sur poudre DRX ainsi que l'identification des phases préparés à été faite par l'utilisation de POUDRIX et à l'aide de la base de donnée FINDIT. la description structurale détaillée du composés $LaCrO_3$ type pérovskite a été aussi décrit par GRETEP et DIAMOND.

Mots clés: pérovskite, RX, étude structurale, chimie douce.

Abstract :

This work of memory is essentially based on the synthesis of perovskite-type materials with low aluminum and chromium. These materials carry very remarkable piezoelectric, ferroelectric, and optical non-linear properties. the synthesis was done by the Co-precipitation method in different pH of solution (6.8 and 12) followed by a calcination step at different temperatures (600,800,1000,1200 ° C) for 4 hours. The final powders were ground in a mortar and then characterized by X-ray powder diffraction as well as the identification of the prepared phases was made by POUDRIX and with using of FINDIT database. the detailed structural description of the perovskite-type $LaCrO_3$ compound has also been described by GRETEP and DIAMOND.

Key words: perovskite, RX, structural study, soft