



الجمهورية الجزائرية الشعبية الديمقراطية  
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE  
جامعة عمارة تليجي بالأغواط  
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT  
كلية العلوم  
FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT Sciences de la Matière



## *Mémoire de Master*

**Domaine : Sciences de la matière**

**Filière : Chimie**

**Option : Chimie Inorganique**

**Par : REGGAB Zineb**

### THÈME

**Tentative de synthèse et caractérisation du double pérovskite  
Ba<sub>2</sub>LaNbO<sub>6</sub>**

*Soutenu publiquement devant le jury composé de :*

<i>Mouttah Dalila</i>	MAA	UATL	<i>Présidente</i>
<i>Taouti Mohamed Benabdallah</i>	Professeur	UATL	<i>Examinateur</i>
<i>Benarrache Souad</i>	MCB	ENSL	<i>Examinatrice</i>
<i>Benmoulai Hebboul Zoulikha</i>	MCA	UATL	<i>Rapporteur</i>
<i>Elhamel Mebark</i>	Doctorant	UATL	<i>Co-Rapporteur</i>

**Année Universitaire :2021-2022**

## ***Dédicace***

*Je dédie ce mémoire :*

*A mes chers parents, Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien être.*

*Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours.*

*Puisse Dieu, le Très Haut, vous accorder santé, bonheur et longue vie et faire en sorte que jamais je ne vous déçoive.*

*À mes sœurs , et mes frères, Je vous souhaite du succès et du bonheur, et j'espère aussi vous voir réaliser vos rêves à l'avenir.*

*A mes enfants : Nourssine , Maima , Amina*

*À mes chers professeurs, tous les professeurs de département sciences de la matière.*

*À mes chères amies, Ibtissem Belmokhtar, Djabbour Boutheina, Benattalh chaima , Benali Dina , Chermat Afaf , Mattallah aicha , Nadjet , Mounia , Amina merci pour les bons moments que nous avons passés ensemble.*

**REGGAB ZINEB**

## ***Remerciements***

Tous les éloges et les remerciements à notre ***DIEU Allah*** le tout puissant qui nous a donné le courage, la patience et la force pour mener ce travail jusqu'à sa fin.

Ce travail a été réalisé au laboratoire physicochimie des matériaux LPCM, dirigé par ***Monsieur TAOUTI Mohammed Benaballah*** Université Amar Telidji de Laghouat, je tiens à le remercier d'avoir accueilli dans son laboratoire, Je suis très reconnaissante pour la confiance qu'il m'a accordée.

Je remercie tout particulièrement avec mes plus sincères gratitude ma directrice de thèse Madame ***BENMOULAI-HEBBOUL Zoulikha*** Maître de conférences à l'université Amar Telidji de Laghouat qui a fait preuve de patience, d'enthousiasme, pour leur multiple conseils et pour tout le temps qu'elle a consacré à diriger ce mémoire, et Monsieur ***ELHAMEL Mebark***, doctorant en 3<sup>ème</sup> année chimie à l'université Amar Telidji de Laghouat de m'avoir assister au laboratoire, j'ai pu bénéficier de son expérience et sa compétence.

J'exprime mes sincères remerciements à Melle ***MOUATTAH Dalila***, Maître assistant chargé de cours département de Sciences de la matière à l'Université Amar Telidji de Laghouat d'avoir accepté de présider le jury, et à Monsieur ***TAOUTI Med Benaballah*** Professeur à l'université Amar Telidji de Laghouat *et* à Melle ***BENARRACHE Souad***, maître de conférence à l'école normale supérieure de Laghouat, pour m'avoir fait l'honneur d'être les examinateurs de ce travail.

Je tiens à remercier très chaleureusement Melle ***ALLAOUI Sara*** doctorante en 2<sup>ème</sup> année chimie à l'université Amar Telidji de Laghouat d'avoir consacré un peu de son temps pour faire passer mes échantillons à l'analyse IR.

Et enfin un grand merci à l'ensemble des membres du LPCM et LPM plus particulier au doctorante ***CHIKHAOUI Rihab***, qui par leurs compétences et leurs gentillesse m'a permis de réaliser ce travail dans une atmosphère agréable.

***La confiance est bonne, mais la défiance est plus sûre.***  
***Proverbe italien***

## Liste des figures

<b>Figure</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>1</b>	Nouveaux luminophores Ba <sub>2</sub> LaNbO <sub>6</sub> (BLN):Mn <sup>4+</sup> ,Yb <sup>3+</sup> pour les diodes électroluminescentes (LED) de culture de plantes	<b>9</b>
<b>I.1.a</b>	Maille élémentaire idéale de la pérovskite simple cubique ABO <sub>3</sub>	<b>12</b>
<b>I.1.b</b>	Maille de la pérovskite simple ABO <sub>3</sub> cubique.	<b>12</b>
<b>I.2</b>	Représentation schématique de l'ampoule scellée utilisée dans l'étude de [Yamamoto 2000]	<b>15</b>
<b>I.3</b>	Maille de la pérovskite double Sr <sub>2</sub> FeMoO <sub>6</sub> (A <sub>2</sub> BB'O <sub>6</sub> ). Les cations Sr <sup>2+</sup> (situés au centre de chaque cellule) ne sont pas représentés.	<b>16</b>
<b>I.4</b>	Protocole expérimental du procédé chimie solide.	<b>17</b>
<b>I.5</b>	Diagrammes de diffraction des rayons X de la poudre de Ba <sub>2</sub> LaNbO <sub>6</sub>	<b>18</b>
<b>I.6</b>	Spectres FT-IR de Ba <sub>2</sub> LaNbO <sub>6</sub>	<b>18</b>
<b>I.7</b>	Maille de la pérovskite double Ba <sub>2</sub> LaNbO <sub>6</sub>	<b>19</b>
<b>II.1</b>	Spectromètre JASCO FT/IR-4200.	<b>21</b>
<b>II.2</b>	Préparation des échantillons. a)-Broyage, b)-Préparation des pastilles c)-Réglage de pression d)-échantillon prêt pour analyse	<b>22</b>
<b>II.3</b>	Diffractomètre de rayons X sur poudre MalvernANalytical	<b>23</b>
<b>II.4</b>	Poudre prête pour analyse DRX.	<b>24</b>
<b>II.5</b>	Bain ultrason	<b>25</b>

<b>III.1</b>	Protocole expérimentale du procédé chimie du solide. A) Préparation de l'échantillon. B) Traitement thermique	<b>26</b>
<b>III.2</b>	Les spectres infrarouges de l'oxyde métallique préparé avant et après traitement thermique.	<b>27</b>
<b>III.3</b>	Diffractogramme obtenu du procédé (1).	<b>28</b>
<b>III.4</b>	protocole expérimentale du procédé de sol gel	<b>29</b>
<b>III.5</b>	Les spectres infrarouges du mélange avant et après calcination.	<b>30</b>
<b>III.6</b>	Comparaison des spectres infrarouges du mélange après calcination des deux procédés	<b>31</b>
<b>III.7</b>	Diffractogramme obtenu du procédé (2).	<b>32</b>
<b>III.8</b>	La comparaison des deux spectres de diffraction de procédé (1) et (2)	<b>33</b>
<b>III.9</b>	Le test bain ultrasonique pour les produits obtenus par le procédé(1) et (2) après A- vue prise après 15 min. B- vue prise après 1 heure.	<b>34</b>

## Listes des tableaux

<b>Tableau</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>I-a</b>	Evolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance	<b>12</b>
<b>III-1</b>	Résultats du procédé (1).	<b>25</b>
<b>III-2</b>	Résultats du procédé (2) .	<b>28</b>

## La liste des abréviations

<b>BLN</b>	Ba <sub>2</sub> LaNbO <sub>6</sub>
<b>LED</b>	Light-emitting diode en français diode électroluminescente
<b>r</b>	Rayon de chaque ion
<b>t</b>	Facteur de tolérance
<b>DRX</b>	Diffraction des rayons x
<b>IR</b>	Infrarouge
<b>NPs</b>	Nanoparticules

## Sommaire

	Introduction générale	9
	Partie théorique	
<b>I</b>	Présentation générale des pérovskites	11
	1-Généralité	11
	2-Structure cristalline	11
<b>II</b>	Les méthodes de synthèses de double pérovskite	13
	A-Double pérovskite ( $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ )	13
	1-Préparation	13
	2-Description de la structure $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$	16
	B-Double pérovskite ( $\text{Ba}_2\text{LaNbO}_6$ )	17
	1-Préparation	17
	2-Analyse par diffraction des RX	18
	3-Etude spectroscopique FT-IR	18
	4-Description structurale de $\text{Ba}_2\text{LaNbO}_6$	19
	Partie expérimentale	
<b>II</b>	Les techniques de caractérisations	21
	<b>II-1</b> La spectroscopie infrarouge FT-IR	21
	<b>II-2</b> Technique de diffraction des rayons X sur poudre (DRX)	22
	1-Caractéristiques techniques de l'appareil	23
	2-Préparation des échantillons pour l'analyse	23
	<b>II-3</b> Test Bain Ultrasonique	24
<b>III</b>	Synthèse et caractérisation de $\text{Ba}_2\text{LaNbO}_6$	25
	<b>III-1</b> Procédé solide	25
	1-Mode opératoire	25
	2-Caractérisation par spectroscopie infrarouge ( IR)	27
	3-Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre (DRX)	28
	<b>III-2</b> Procédé Sol gel	28
	1-Mode opératoire	28
	2-Caractérisation par spectroscopie infrarouge ( IR)	30
	3-Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre (DRX)	31
<b>IV</b>	détermination de la taille des particules	32
<b>V</b>	Discussion	35
<b>VII</b>	Conclusion	36
	Conclusion générale	38
	Références	40
	Annexe1	
	Annexe 2	
	Résumés	

# **Introduction générale**

La recherche de nouveaux matériaux fonctionnels représente une direction importante dans le développement des énergies renouvelables. En raison de leur flexibilité structurale et de composition unique et de leur grande stabilité matérielle, Les pérovskites aux halogénures ont suscité un intérêt mondial pour les applications photovoltaïques [Kojima 2009, Kim 2012, Burschka 2013] en raison de leurs propriétés photovoltaïques supérieures telles que le coefficient d'absorption optique extrêmement élevé, la longueur de diffusion des porteurs super longue et la capacité de traitement en solution à basse température. Cependant, l'utilisation pratique des pérovskites halogénées dans ces technologies est plutôt difficile en raison des instabilités à l'humidité, à la température et à l'environnement. Les pérovskites d'oxyde et leurs dérivés ont récemment été largement explorés en tant que classe de matériaux polyvalents qui conduisent à un trésor de matériaux pour diverses applications. La photomorphogénèse jouent un rôle important dans la croissance des plantes. une série de nouveaux

luminophores  $\text{Ba}_2\text{LaNbO}_6$  (BLN): $\text{Mn}^{4+}$ , $\text{Yb}^{3+}$  pour les diodes électroluminescentes (LED) de culture de plantes ont été synthétisés avec succès par une réaction à l'état solide à haute température. Le pic d'émission de  $\text{Mn}^{4+}$  centré à 677 nm Figure 1 correspondait bien à l'émission de lumière rouge requise pour le phototropisme, tandis que celui de  $\text{Yb}^{3+}$  centré à 998 nm correspondait à l'émission de lumière rouge lointaine requise pour

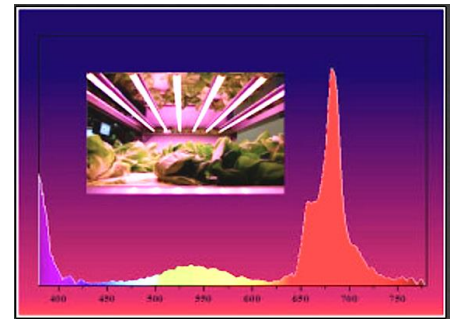


Figure 1 : de nouveau luminophores  $\text{Ba}_2\text{LaNbO}_6$  (BLN): $\text{Mn}^{4+}$ , $\text{Yb}^{3+}$  pour les diodes électroluminescentes (LED) de culture de plantes

la photomorphogénèse. Les résultats ont montré que  $\text{BLN}:\text{Mn}^{4+}$ , $\text{Yb}^{3+}$  est un luminophore qui peut potentiellement être appliqué aux LED de culture de plantes [ Zuizhi 2019]. Dans cet mémoire, Le but est de développer une méthode chimique facile moins couteuse pour élaborer NPs de  $\text{Ba}_2\text{LaNbO}_6$  à fin de préparer des particules de la taille nanométriques pouvant être déposées sur des puces LED. Après l'introduction générale, le premier chapitre présentera une étude bibliographique introduisant une généralité sur les doubles perovskites structure et méthodes d'élaboration. Le deuxième chapitre expérimentale est consacré à des tentatives d'élaboration des nanoparticules de  $\text{Ba}_2\text{LaNbO}_6$  par deux différents méthodes sol-gel et chimie du solide. De même, les résultats de caractérisation de ce produit par deux techniques diffraction des Rx sur poudre (DRX), et la spectroscopie infrarouge (IR) seront présentés dans ce chapitre. Enfin, la conclusion générale de ce manuscrit apporte un récapitulatif global sur l'ensemble des résultats obtenus dans cette étude, et dégage les principales perspectives.

La technique utilisée pour calculer la taille moyenne de cristallites, et la définition du style Harvard utilisé pour référencier ce mémoire sont décrites dans l'annexe.

# **Partie théorique**

# I-Présentation générale des pérovskites

## 1-Généralité

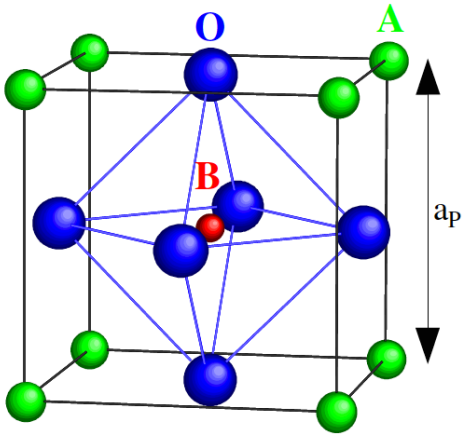
Les pérovskites forment une des principales familles d'oxydes cristallins. Leur nom provient du minéral  $\text{CaTiO}_3$  qui présente une structure cristalline analogue. Ce minéral fut décrit pour la première fois en 1830 par le géologue Gustav Rose qui l'a nommé en l'honneur d'un grand minéralogiste russe, le comte Lev Aleksevich von Perovski.

La maille typique d'une pérovskite a une symétrie cubique, mais un nombre important d'exceptions sont connues, celles-ci présentent des structures voisines plus ou moins distordues. La composition chimique d'un oxyde à structure pérovskite est le plus souvent constitué d'un cation alcalino-terreux (A), un cation de transition tétravalent (B) et des anions oxyde. Cette description ( $\text{A}_{\text{II}}\text{B}_{\text{IV}}\text{O}_3$ ) correspond à la composition de référence  $\text{CaTiO}_3$  dont la structure est orthorhombique. Cependant, des compositions  $\text{A}_{\text{III}}\text{B}_{\text{III}}\text{O}_3$  et  $\text{A}_{\text{I}}\text{B}_{\text{V}}\text{O}_3$  sont également connues depuis longtemps [Wels 1962, Ward 1966].

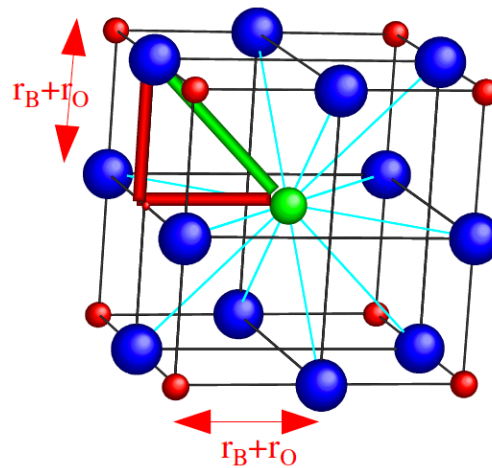
## 2- Structure cristalline

La maille élémentaire d'une pérovskite idéale  $\text{ABO}_3$  est cubique, avec un paramètre  $a_p$  3,9 Å (fig. I.1.a). Les cations alcalino-terreux. A sont situés aux sommets du cube (coordination 12), les cations de transition B au centre (coordination octaédrique) et les anions oxygène au centre de chaque face. Pour les pérovskites doubles ( $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ ), les cations A sont en général des métaux alcalino-terreux ou des lanthanides et sur les sites B on trouve deux métaux de transition entourés par les anions oxyde formant ainsi des octaèdres  $\text{BO}_6$  et  $\text{B}'\text{O}_6$  joints par les sommets (fig. I.1.b). Selon l'arrangement de ces octaèdres dans le cristal, on peut distinguer trois situations: arrangement aléatoire, arrangement ordonné par couches alternées  $\text{BO}_6 / \text{B}'\text{O}_6 / \text{BO}_6$  et arrangement ordonné par une alternance tridimensionnelle: chaque octaèdre  $\text{BO}_6$  n'ayant pour voisins que des octaèdres  $\text{B}'\text{O}_6$  et réciproquement.

Le réseau pérovskite est un ensemble très compact qui ne permet pas la formation des compositions interstitielles Figure I-1.a. En revanche, de nombreuses substitutions sont possibles sur les sites A ou B. Chaque composition ainsi obtenue peut présenter une structure pérovskite distordue, en fonction de la taille des cations occupant les sites A et B. La taille des cations A et B joue un rôle essentiel pour qu'une maille pérovskite (simple ou double) soit stable et pour l'existence des distorsions. Une analyse géométrique simple permet de prédire les phénomènes évoqués ci-dessus



**Fig. I.1.a :** Maille élémentaire idéale de la pérovskite simple cubique ABO<sub>3</sub>



**Fig. I.1.b :** Maille de la pérovskite simple ABO<sub>3</sub> cubique.

Considérons la maille pérovskite idéale (cubique), présentée sur la fig.I.1.b . Le cation A se trouve au centre de la maille, en coordination 12 et les cations B sur les sommets. Pour le triangle rectangle isocèle (marqué sur la figure avec des lignes épaisses) la longueur du côté est  $r_B + r_O$  et celle de l'hypoténuse  $r_A + r_O$  ( $r$  : rayon de chaque ion). On peut alors écrire:  $2(r_B + r_O)^2 = (r_A + r_O)^2$ , soit  $2 r_B > r_A + r_O$ . Le rapport  $\frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$  vaut 1 pour la structure cubique.

Goldschmit a défini ainsi le facteur de tolérance  $t$  (facteur de Goldschmit), comme:

Chaque distorsion de la structure cubique implique un écart de  $t$  par rapport à sa valeur idéale. Cette relation a un caractère très général, étant applicable aux pérovskites simples ou doubles (dans ce dernier cas, on remplace  $r_B$  par  $r_{B_{moy}}$ , qui est la valeur moyenne des rayons cationiques B et B'). En fonction de la valeur du facteur de tolérance on peut distinguer plusieurs situations, schématisés dans le tableau suivant :

Tableau I.a : Évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance [Philipp 2003]

$t < 0,75$ <b>ilménite</b>	<b>0,75 &lt; t &lt; 1,06</b> <b>pérovskite</b>			$t > 1,06$ <b>hexagonal</b>
	$0,75 < t < 0,96$ <i>distorsion orthorhombique</i>	$0,96 < t < 0,99$ <i>distorsion rhomboédrique</i>	$0,99 < t < 1,06$ <i>cubique</i>	

## II- Les méthodes de synthèses de double pérovskite

### A- Double pérovskite ( $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ )

#### 1- Préparation

Plusieurs méthodes de synthèse de ce type de composés sont décrites dans la littérature.

Dans un des premiers articles [Patterson 1963] rapportant la préparation et les propriétés de pérovskites doubles  $\text{A}_2\text{FeMoO}_6$  (A=Ba, Sr), la technique utilisée est la synthèse à l'état solide en ampoule de silice scellée sous vide. Les précurseurs utilisés sont des pastilles de mélanges stœchiométriques de BaO/SrO,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$  et Mo métallique. Plusieurs traitements thermiques sont effectués à 900-1000 °C avec des broyages intermédiaires. La température assez basse et l'absence d'une atmosphère réductrice conduisent à des pérovskites doubles ("poudres noires, très attirables à l'aimant") impures contenant des molybdates de métaux alcalino-terreux (diamagnétiques). Un procédé astucieux est décrit pour la séparation des pérovskites doubles de ces phases parasites : une suspension dans  $\text{CCl}_4$  du produit final finement broyé est placée entre les pôles d'un aimant et on laisse sédimenter les impuretés diamagnétiques.

- Un protocole de synthèse similaire a été utilisé ultérieurement [Galasso 1966] mais en utilisant une température de traitement thermique supérieure : 1035°C. Comme dans le cas précédent, des impuretés ( $\text{SrMoO}_4$ ,  $\text{BaMoO}_4$ ) étaient présentes à la fin, ce qui a imposé une "séparation magnétique" de phases. Une amélioration de cette méthode en ampoule scellée a été effectuée par Nakagawa [Nakagawa 1968] qui observe que le frittage à 1100 °C conduit à des échantillons sans impuretés détectables par diffraction des rayons X et que tous les échantillons frittés à des températures inférieures à 1100 °C présentent des traces de  $\text{SrMoO}_4$  (ou  $\text{BaMoO}_4$ ).

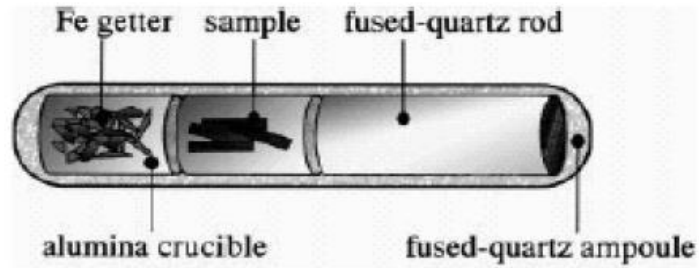
- Une autre méthode n'utilisant pas la technique des ampoules scellées a été rapportée dans une étude plus récente [Itoh 1996]. Les précurseurs (mélanges stœchiométriques de poudres de  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{MoO}_3$ ) ont été soumis à un traitement thermique à 1200 °C sous une pression partielle d'oxygène de 10-11 atm contrôlée à l'aide d'un mélange tampon  $\text{H}_2+\text{CO}_2$ . Après broyage et pastillage, un traitement thermique de frittage (dans les mêmes conditions que la décarbonatation) a été appliqué afin d'obtenir la phase double pérovskite recherchée sans impuretés. Dans une autre étude [Wang 1998], la synthèse de la pérovskite double  $\text{Ba}_2\text{FeMoO}_6$  est accomplie en utilisant la même méthode que Itoh et al. [Itoh 1996] sauf la température des traitements thermiques (1250 °C) et la pression partielle d'oxygène utilisée (10-13 atm). L'efficacité de cette nouvelle méthode par rapport à la technique des ampoules scellées sous vide est commentée dans le même article : "presque tous les échantillons de  $\text{A}_2\text{FeMoO}_6$  des études précédentes préparés en ampoules scellées sous vide contiennent de faibles quantités d'impuretés et des études sur échantillons purs de  $\text{A}_2\text{FeMoO}_6$  se révèlent nécessaires ».

- Un procédé de synthèse très proche de celui utilisé par les auteurs précédents est décrit dans un article de référence pour le domaine des pérovskites doubles  $A_2FeMoO_6$  [Kobayashi 1998]. Le mélange de précurseurs (poudres de  $SrCO_3$ ,  $Fe_2O_3$  et  $MoO_3$ ) est soumis à une décarbonatation à  $900\text{ }^\circ\text{C}$  sous air ; après broyage et pastillage un deuxième traitement de frittage est effectué à  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  sous atmosphère réductrice d'un mélange de gaz à 1 %  $H_2$  dans Ar. Selon la littérature, ce procédé de synthèse à l'état solide à haute température a été utilisé pour la plupart des échantillons étudiés ultérieurement. Une autre atmosphère réductrice utilisée est le monoxyde de carbone [Dai 2001].

- Un autre procédé, par voie sol-gel, a été utilisé [Yuan 1999] pour obtenir des grains de taille nanométrique. Des quantités stoechiométriques de précurseurs,  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$  ;  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  et  $Sr(NO_3)_2$  ont été mélangées avec  $HNO_3$  pour obtenir un gel. Ce gel a été séché et chauffé à  $700\text{ }^\circ\text{C}$ . Le produit a été broyé et pastillé afin de subir un dernier traitement thermique à  $900$ ,  $950$  ou  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  sous balayage d'un mélange à 5 %  $H_2$  dans Ar. En fonction de la température du frittage les auteurs rapportent des tailles de grains de 29, 35 et 45 nm respectivement.

- Une voie de synthèse basée sur la décomposition des citrates [Alonso 2000] utilise  $ACO_3$  ( $A=Ca, Sr$ ),  $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$  et  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$  dissous dans l'acide citrique en présence de quelques gouttes de  $HNO_3$  concentré. La solution ainsi obtenue est évaporée lentement, ce qui conduit à une résine qui est séchée à  $120\text{ }^\circ\text{C}$ . Après broyage, une décomposition lente est effectuée à  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . Un autre traitement thermique à  $800\text{ }^\circ\text{C}$  assure l'élimination des résidus organiques et des nitrates. Le produit obtenu est décrit comme un précurseur très réactif, qui est finalement chauffé sous 5 %  $H_2$  dans  $N_2$  à  $400\text{ }^\circ\text{C/h}$  jusqu'à  $850\text{ }^\circ\text{C}$ . Une fois cette température atteinte, l'échantillon est laissé à refroidir lentement jusqu'à l'ambiante, afin d'obtenir la pérovskite double. Les auteurs remarquent qu'un chauffage plus long à  $850\text{ }^\circ\text{C}$  conduit à des produits de réduction des oxydes de fer ou molybdène.

Une méthode plus récente [Yamamoto 2000] ayant pour objectif la synthèse de la pérovskite double stoechiométrique en oxygène ( $Sr_2FeMoO_{6-w}$  ;  $w = 0$ ) utilise de nouveau la technique des ampoules scellées. Par rapport aux méthodes utilisées précédemment pour les pérovskites doubles (qui nécessitaient la "séparation magnétique" des phases parasites), cette variante consiste



**Fig. I.2 :** Représentation schématique de l'ampoule scellée utilisée dans l'étude de [Yamamoto 2000]

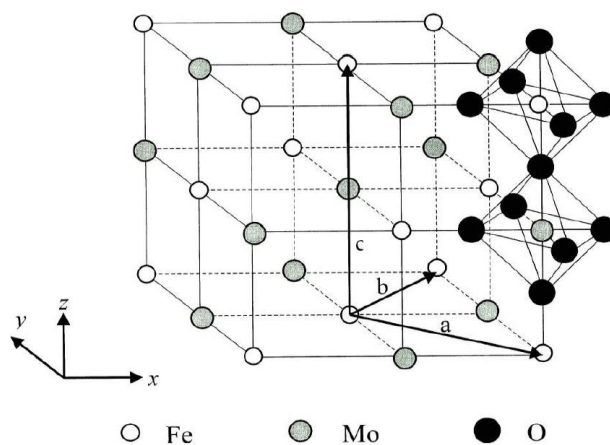
introduire une certaine quantité de fer métallique à l'intérieur de l'ampoule sous vide. Les produits de départ (mélange stoechiométrique de  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{MoO}_3$ ) sont d'abord décarbonatés sous atmosphère d'argon à  $900\text{ }^\circ\text{C}$ . Le mélange résultant est broyé, pastillé et enfin introduit dans une ampoule scellée sous vide en présence du fer métallique sous forme de granules (fig. I.2). Le rôle du fer est d'assurer une pression partielle d'oxygène contrôlée, liée à la présence du couple  $\text{Fe}/\text{FeO}$ . Le barreau de quartz sert à remplir l'espace vide de l'ampoule. Le frittage a été fait à  $1150\text{ }^\circ\text{C}$ , température pour laquelle les auteurs s'attendent à une pression partielle d'oxygène de  $2,6 \cdot 10^{-13}$  atm. Cette méthode a permis l'obtention de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  sans phases parasites mais les auteurs ont observé un léger déficit en oxygène ayant pour origine une atmosphère trop réductrice.

Une technique très récente fait appel à la synthèse par combustion [Douvalis 2003]. Du point de vue des produits de départ, cette méthode ressemble à la procédure sol-gel utilisée par Yuan et al. [Yuan 1999]; il s'agit d'un mélange stoechiométrique de solutions aqueuses de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  avec  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  dissous dans  $\text{HNO}_3$ . Ce mélange joue le rôle d'oxydant. Une quantité précise de réducteur (dihydrazide de l'acide oxalique) est ajoutée afin d'avoir un rapport stoechiométrique pour la réaction de combustion, ce qui assure une chaleur de réaction maximale. Le gel ainsi obtenu est chauffé dans un four à  $350\text{ }^\circ\text{C}$  pour déclencher la combustion. Après cette étape, la température est portée d'abord à  $400\text{ }^\circ\text{C}$  pour décomposer les nitrates résiduels puis un chauffage à  $700\text{ }^\circ\text{C}$  assure l'élimination des traces organiques. Le produit ainsi obtenu est broyé et pastillé pour être fritté à  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  sous  $1\%$   $\text{H}_2$  dans Ar. Le temps de réaction très court permet la nucléation des germes de la pérovskite double mais leur croissance reste limitée, ce qui conduit à des tailles de grains de l'ordre de  $100\text{-}200\text{ nm}$ .

## 2-Description de la structure Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub>

La troisième situation représente la structure idéale de Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub> (fig. I.3.). Sa structure réelle se trouve entre les deux cas limites caractérisés par l'arrangement aléatoire et l'arrangement tridimensionnel alterné, en fonction du désordre des cations B et B' dans le réseau (désordre d'antisites).

La maille utilisée dans les descriptions cristallographiques de Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub> n'est pas la maille cubique CFC  $2a_p \times 2a_p \times 2a_p$  mais la maille quadratique centrée qui lui correspond  $1,41a_p \times 1,41a_p \times 2a_p$  qui permet de rendre compte d'une légère distorsion. Le groupe d'espace pour Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub> est alors  $I 4/mmm$  [Kobayashi 1998, Moritomo 2000], il y a aussi des auteurs qui proposent  $P 4_2/m$  [Ritter 2000],  $P 4/mmm$  [Navarro 2001b] ou  $I 4m$  [Chmaissem 2000, Sanchez 2002a], avec  $a=b=5,57 \text{ \AA}$  et  $c=7,88 \text{ \AA}$ .



**Fig. I.3 :** Maille de la pérovskite double Sr<sub>2</sub> FeMoO<sub>6</sub> (A<sub>2</sub> BB'O<sub>6</sub>). Les cations Sr<sup>2+</sup> (situés au centre de chaque cellule) ne sont pas représentés.

Dans le cas de la pérovskite double Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub>, le calcul des rayons ioniques dépend des valences respectives du couple Fe/Mo dont seule la somme des valences de ces cations (VIII) est bien définie. En utilisant les rayons ioniques de Shannon [Shannon 1976] et en considérant que l'ion oxygène est en coordinence 2, on obtient  $t = 1,00$  pour la configuration Sr<sub>2</sub>Fe<sup>III</sup>Mo<sup>V</sup>O<sub>6</sub> et  $t = 0,97$  pour la configuration Sr<sub>2</sub>Fe<sup>II</sup>Mo<sup>VI</sup>O<sub>6</sub>. En tenant compte de la structure quasi-cubique observée expérimentalement ces valeurs suggèrent déjà Fe<sup>III</sup>Mo<sup>V</sup> comme configuration la plus probable, mais on doit noter que l'éventuel caractère itinérant de l'électron 4d du molybdène n'est pas pris en compte. Philipp et al. [Philipp 2003] ont effectué un calcul différent en calculant directement

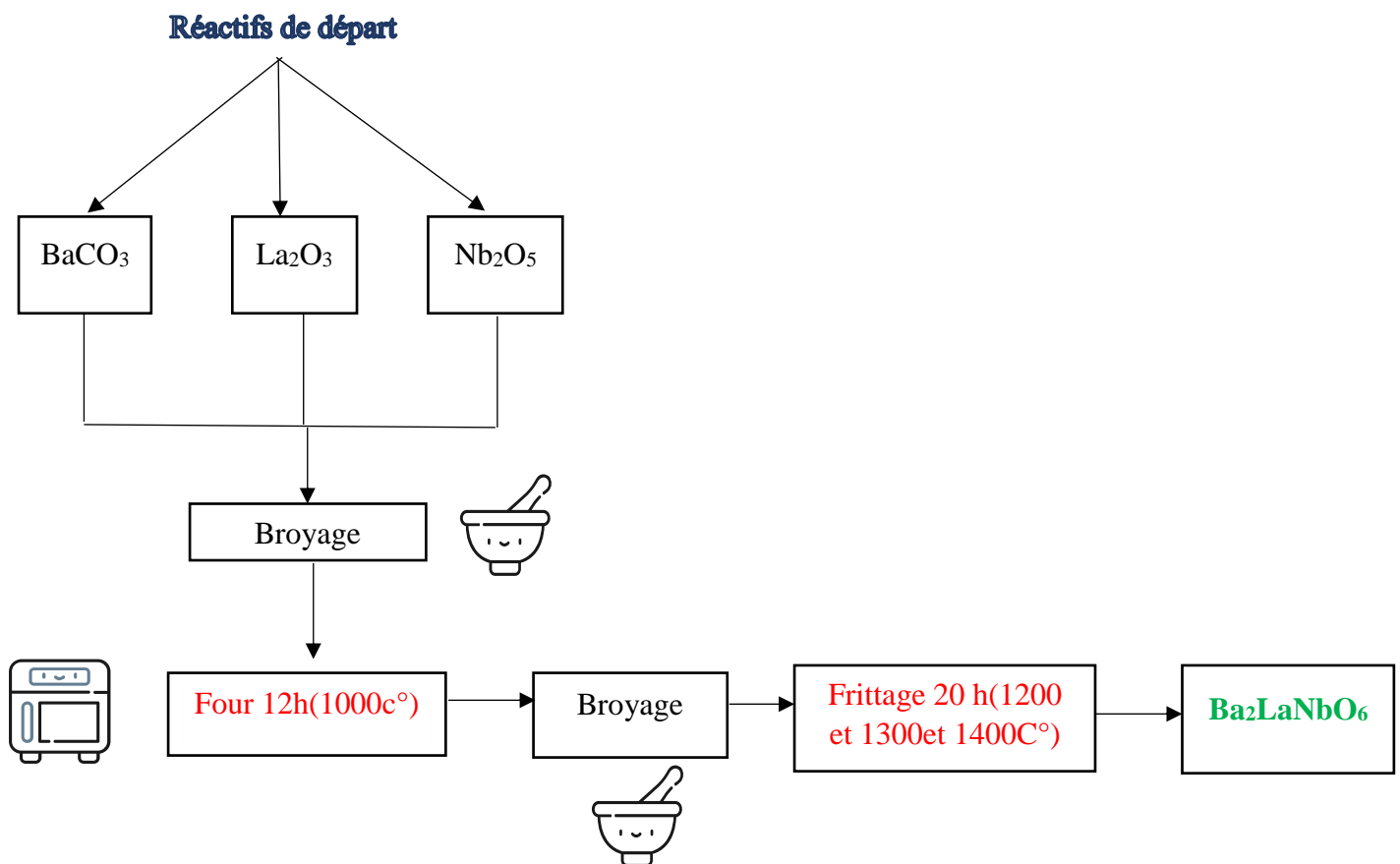
le facteur de tolérance d'après les distances cations-oxygène. Ce calcul conduit à  $t = 1,000$  pour la configuration  $\text{Sr}_2\text{Fe}^{\text{III}}\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}_6$ .

## B- Double pérovskite ( $\text{Ba}_2\text{LaNbO}_6$ )

### 1-Préparation

Le  $\text{Ba}_2\text{LaNbO}_6$  pur a été préparé par une méthode standard de réaction à l'état solide à partir des matériaux de départ  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ , et  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  en quantités stoechiométriques Fig. I.4.

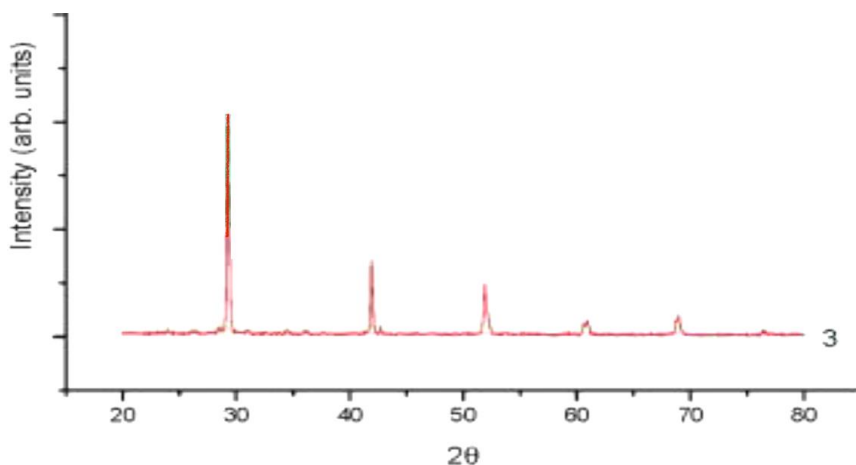
Les poudres sont pesées puis mélangées intimement dans un mortier afin d'homogénéiser le mélange réactionnel, avant de subir un premier traitement thermique à  $1000^\circ\text{C}$  à l'air pendant 12 heures, la poudre obtenue est re-broyée avant d'être recuite de nouveau à  $1200^\circ\text{C}$  et  $1300^\circ\text{C}$  et  $1400^\circ\text{C}$  pendant 20 heures. [Peter 2009]



**Fig.I.4:** Protocol expérimentale du procédé chimie solide.

## 2-Analyse par diffraction des RX

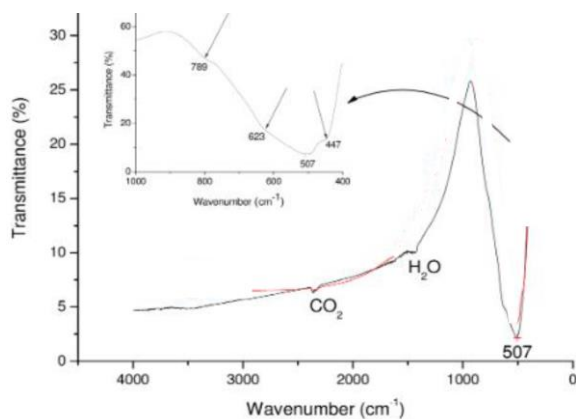
Le diffractogramme de diffraction des rayons X de  $Ba_2LaNbO_6$  est présenté dans la fig. I.5, l'allure ressemble fortement à la pérovskite cubique primitive, mais de nombreuses lignes sont clairement divisées à  $60^\circ$ ,  $69^\circ$  indiquant que la symétrie cristalline est inférieure à la symétrie cubique



**Fig. I.5 :** Diagrammes de diffraction des rayons X de la poudre de  $Ba_2LaNbO_6$  ( $\lambda=1.54\text{\AA}$ ) [Peter 2009]

## 3-Etude Spectroscopique FT-IR

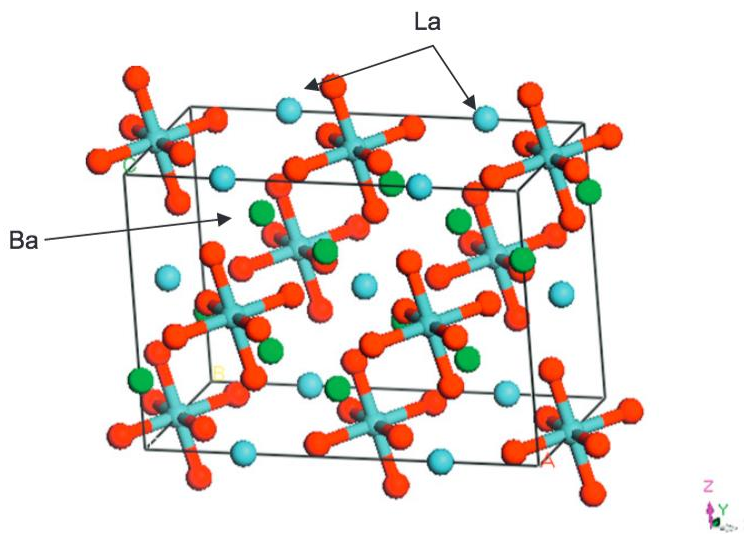
Les spectres FT-IR de  $Ba_2LaNbO_6$  pur et donné dans la fig.I.6 une large bande caractéristique entre  $400$  et  $900\text{cm}^{-1}$  avec un maximum à  $507\text{cm}^{-1}$  (attribué au mode d'étirement antisymétrique de la liaison Nb-O) sur lequel trois épaulements sont résolus à  $447$ ,  $623$  et  $789\text{cm}^{-1}$ . Les gaz  $CO_2$  et  $H_2O$  sont présent dans l'atmosphère de l'appareil.



**Fig.I.6:** Spectres FT-IR de  $Ba_2LaNbO_6$  [Peter 2009]

#### 4- Description structurale de Ba<sub>2</sub>LaNbO<sub>6</sub>

La structure cristalline du Ba<sub>2</sub>LaNbO<sub>6</sub> est celle de pérovskite à distorsion tétragonale. Cette double pérovskite cristallise dans le groupe d'espace I2/m avec des paramètres de maille a, b, c (°Å) de 6,14448, 6,09131, 8,60400, beta 90,3481 et avec deux unités de formule dans une cellule unitaire . La structure cristalline du cristal de Ba<sub>2</sub>LaNbO<sub>6</sub> est illustrée à la Fig.1.7. La structure peut être décrite comme une chaîne d'octaèdres d'oxygène (avec des ions Nb au centre), légèrement inclinés par rapport à l'axe z ; les ions La sont dans les mêmes plans que les ions Nb (parallèles aux axes a et b), les ions Ba forment également des couches parallèles dans l'espace entre les plans (La,Nb). [Peter 2009]



**Fig.I.7** : Maille de la pérovskite double Ba<sub>2</sub>LaNbO<sub>6</sub>

# **Partie expérimentale**

## II-Les techniques de caractérisations

Dans cette partie nous présentons les méthodes de caractérisation utilisées pour l'identification des différents composés synthétisés pendant ce travail ainsi que les différents produits chimiques utilisés.

### II-1-La spectroscopie infrarouge FT-IR

Le principe de la spectroscopie infrarouge (IR) repose sur l'absorption de la lumière par la plupart des molécules dans la région de l'infrarouge du spectre électromagnétique et en convertissant cette absorption en vibration moléculaire. Cette absorption correspond spécifiquement aux liaisons présentes dans la molécule. Avec un spectromètre, cette absorption du rayonnement infrarouge par le matériau de l'échantillon est mesurée en fonction de la longueur d'onde (sous la forme de nombres d'onde, typiquement de 4000 à 600  $\text{cm}^{-1}$ ).

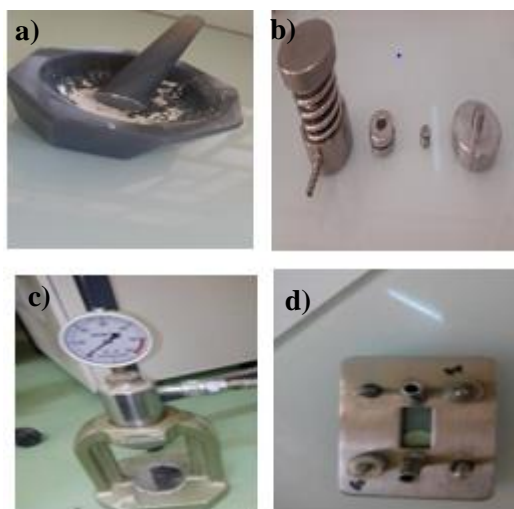
Les spectres infrarouges ont été effectués sur un spectromètre Jasco FT/IR-4200 dans le domaine 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  disponible au Laboratoire physicochimie des matériaux (LPCM) université de Laghouat.



**Fig. II.1** :Spectromètre JASCO FT/IR-4200.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une technique d'analyse non destructive est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon à analyser. Cet échantillon peut être à l'état solide ou liquide. Elle permet via l'absorption des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, de déterminer la présence de certaines fonctions chimiques présentes dans la matière. Le principe consiste à mettre l'échantillon à analyser en mélange avec le sel transparent dans ce domaine KBr, Il est donc nécessaire de réaliser des pastilles contenant le composé à analyser de fraction massique 1 :3 (échantillon, KBr) Fig II 2. Cette technique permet d'observer exclusivement les différentes bandes d'absorption des produits étudiés.

Avant d'enregistrer le spectre infrarouge de l'échantillon, il vaut mieux purger l'appareil par circulation de dioxyde d'azote de manière à éliminer les gaz atmosphériques. Dans nos analyses nous n'avons pas purgé l'appareil. Ensuite, il convient de faire un enregistrement à blanc avant faire passer l'échantillon.



**Fig. II.1:** Préparation des échantillons

a)-Broyage, b)-Préparation des pastilles  
c)-Réglage de pression d)- Échantillon prêt pour analyse

## **II-2 Technique de diffraction des rayons X sur poudre (DRX)**

La diffractométrie de rayons X est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X par la matière. La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à analyser l'intensité des rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maxima dans certaines directions, on parle de phénomène de «diffraction». On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de diffraction  $2\theta$  du faisceau.

Les diffractogrammes de diffraction des rayons X sur poudre ont été effectués sur un Diffractomètre Malvern-ANalytical ( $\Theta$ - $2\Theta$ ) disponible au plateforme PTAPC-Laghouat (**Fig. II.3**).



**Fig. II.2:** Diffractomètre de rayons X sur poudre Malvern-ANalytical

La technique de caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre est une méthode d'analyse non destructive des matériaux cristallins permettant d'identifier la structure de chaque phase cristalline au sein d'un mélange (poudre ou lames). Les diffractogrammes sont obtenus en enregistrant l'intensité du faisceau diffracté en fonction de l'angle de diffraction  $2\theta$  du faisceau incident assisté par un micro-ordinateur selon la loi de Bragg.

### **Caractéristiques techniques de l'appareil**

- Générateur de haute tension (40 mA-30Kv).
- Source à rayons X : Tube de rayons X à anode en cuivre ( $1.54\text{\AA}$ ).
- Goniomètre de configuration  $\theta$ - $2\theta$ .

### **Préparation des échantillons pour l'analyse**

Les deux poudres préparées ont été bien broyées à l'aide d'un mortier, puis placée dans un porte échantillon spécial au diffractomètre. Fig. II.4



**Fig. II.3:** Poudre prête pour analyse DRX.

### **II-3) Test Bain Ultrasonique**

nanoparticule est un matériau, formé accidentellement ou manufacturé contenant des particules libres, sous forme d'agrégat ou sous forme d'agglomérat, dont au moins 50 %, dans la répartition numérique par taille, présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1nm et 100 nm.

Ce test permet de vérifier la présence des agglomérats de la poudre préparée. Le test a été effectué dans un bain ultrasonique de type Elmasonic Xtra 150H Elma fig. II.5. Pour cela une solution de 1mg/1 ml de l'échantillon doit être préparé dans un solvant adéquat, ensuite mener au bain ultrason pendant 30 min. La solution colloïdale ainsi obtenu est laissé en report sous observation.



**Fig. II.5** : Bain ultrason

### III) Synthèse et caractérisation de $Ba_2LaNbO_6$

Deux procédés ont été effectués pour préparer des nanoparticules de  $Ba_2LaNbO_6$  : le procédé (1) chimie du solide et le procédé (2) sol-gel.

#### III-1- Procédé solide

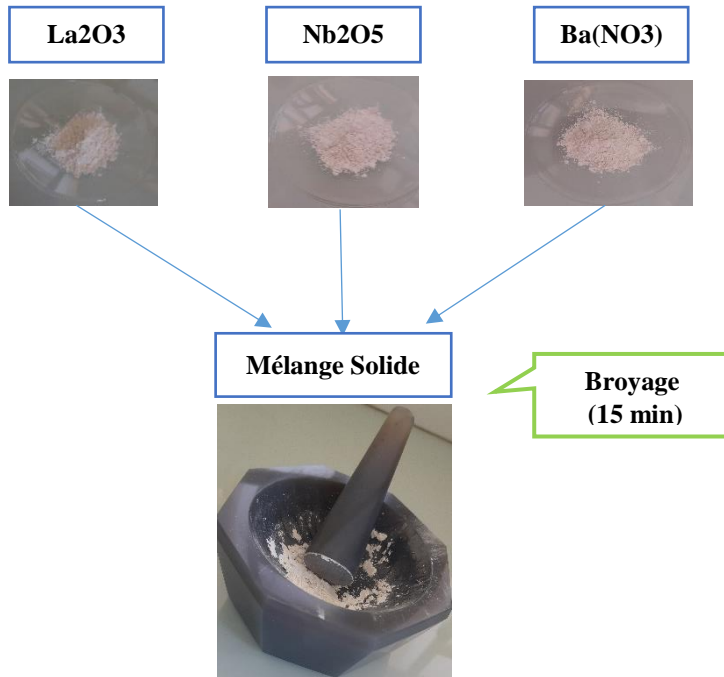
##### 1-Mode opératoire

0,9774 g d'oxyde de Lanthane  $La_2O_3$  et 0,7840 g de nitrate de Baryum  $Ba_2(NO_3)_2$  et 0.7974g d'oxyde de Niobium  $Nb_2O_5$ , ont été broyés pendant 15 minutes dans un mortier, puis la poudre obtenue de couleur blanche est mis dans une pastilleuse pour assurer l'homogénéité du mélange solide. Figure II-1. La pastille ainsi préparée est mis dans une nacelle en alumine pour une calcination à  $1000^\circ C$  pendant 12 heures. On obtient vers la fin un mélange d'oxyde métallique. Ce résultat est confirmé par la technique de diffraction des rayons X Tableau III-1.

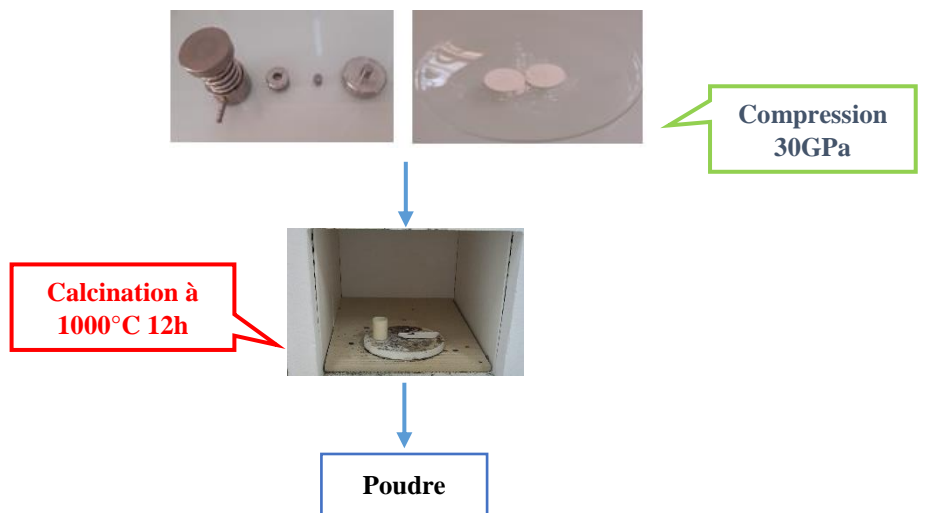
Tableau III-1 : Résultats du procédé (1).

	Masse initiale (g)	Masse finale (g)	Observation
Poudre préparée	0.7586	0,6188	Pas de changement de la couleur initiale
$5/2La_2O_3+7Ba(NO_3)_2+15/2Nb_2O_5 \rightarrow Ba_3LaNb_3O_{12}+Ba_4La_2Nb_{10}O_{30}+La_2O_3+Nb_2O_5+7(NO_2)g$			

A)



B)



**Fig. III.1** :Protocole expérimentale du procédé chimie du solide.

A) Préparation de l'échantillon.

B) Traitement thermique

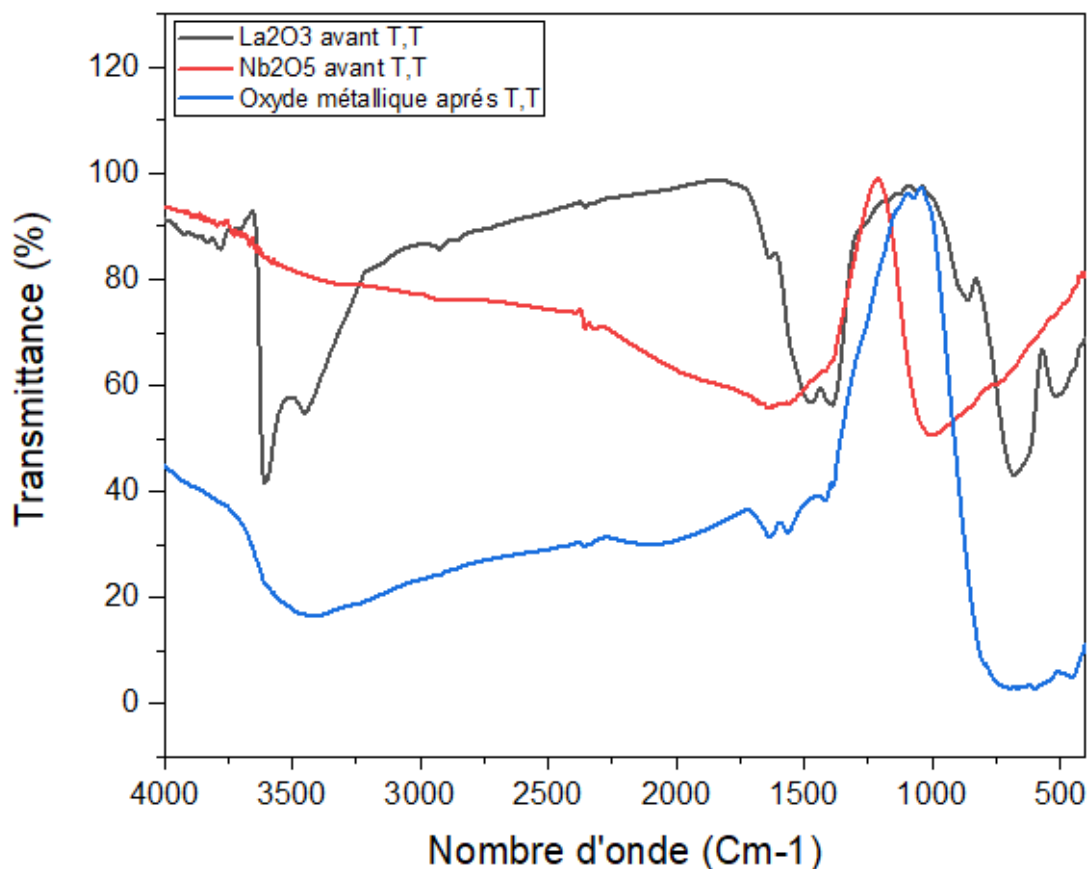
## 2- Caractérisation par spectroscopie infrarouge ( IR)

La fig.III.2 montre les spectres infrarouges de l'oxyde métallique préparé après traitement thermique, comparé avec les deux oxydes utilisés avant traitement thermique (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

Les trois spectres montrent les bandes d'absorbances caractéristiques de la liaison M-O dans l'intervalle 500-1000cm<sup>-1</sup>.

Le comportement des deux réactifs sont identiques on constate le problème de la ligne de base du aux gazes présents dans l'appareil.

Pour l'oxyde métallique préparé des bandes observées à 1500 cm<sup>-1</sup> et entre 3000-3500cm<sup>-1</sup> du à la vibration de la liaison OH de l'eau présent dans le solvant KBr.



**Fig. III.2** :Les spectres infrarouges de l'oxyde métallique préparé avant et après traitement thermique.

### 3) Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre (DRX)

Un diffractogramme de RX a été enregistré dans l'angle de diffraction  $2\theta$  :  $20-60^\circ$  en 20 minutes Fig. III.3, montre la présence d'un mélange d'oxyde métallique de produits 36%  $Ba_3LaNb_3O_{12}$ , 23%  $Ba_4La_2Nb_{10}O_{30}$ , et des réactifs de départ 30%  $La_2O_3$ , et 11%  $Nb_2O_5$  indexés par :

ICDD01-073-0914 et ICDD 01-087-0018, ICDD 01-083-1344 et ICDD 01-071-0005 Respectivement. On observe l'absence quasi complète du double pérovskite voulue  $Ba_2LaNbO_6$ .

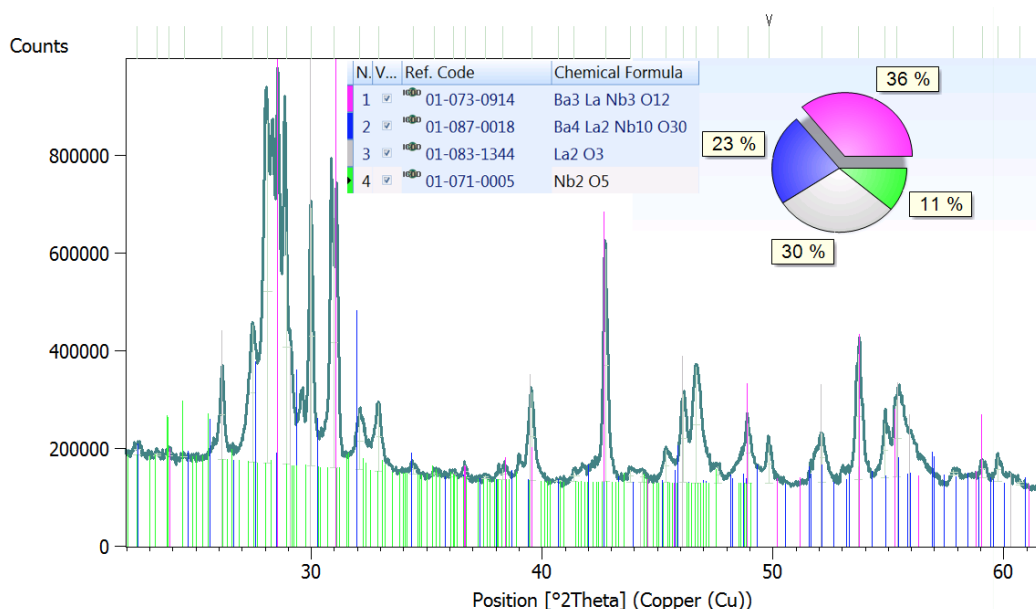


Fig. III. 3 : Diffractogramme obtenu du procédé (1).

## III-2 procédé Sol gel

### 1-Mode Opérateur

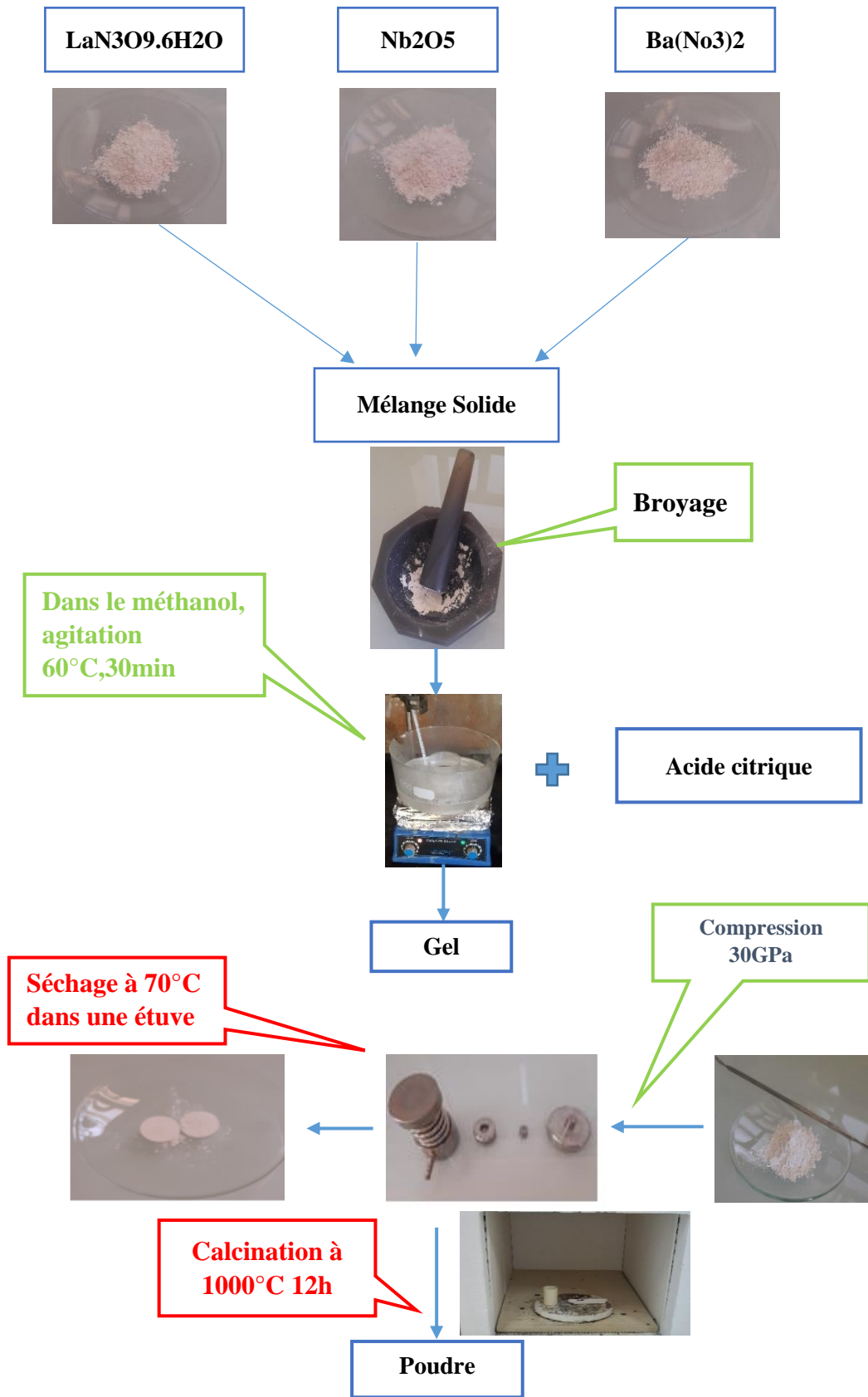
0.4330g de Nitrate de Lanthane  $LaN_3O_9.6H_2O$  et 0.2613g de Nitrate de Baryum  $Ba(NO_3)_2$  avec 0.2658g d'oxyde de Niobium  $Nb_2O_5$  ont été dissoute dans 25 ml de méthanol( $CH_3OH$ )pendant 10 min sous agitation continuer ,puis on ajouté 0.3842 g d'acide citrique  $C_6H_8O_7$  toujours sous agitation pendant 30 min à  $T= 60^\circ C$  .

Le gel ainsi obtenu est mis dans l'étuve pour séchage .la poudre récupéré de l'etuve après 48h a été compressée puis mis dans le four à  $T= 1000^\circ C$  pendant 12h pour une calcination fig.III.4

Les masses initiales et finales sont décrites dans le tableau III-2

Tableau III-2 : Résultats du procédé (2) .

	Masse initiale (g)	Masse finale (g)	Observation
Poudre préparée	0.9912	0.3414	Pas de changement de couleur initiale
$3LaN_3O_9.6H_2O+7Ba(NO_3)_2+13/2Nb_2O_5+C_6H_8O_7 \rightarrow Ba_3LaNb_3O_{12}+Ba_4La_2Nb_{10}O_{30}+(H_2O+CO_2)$			

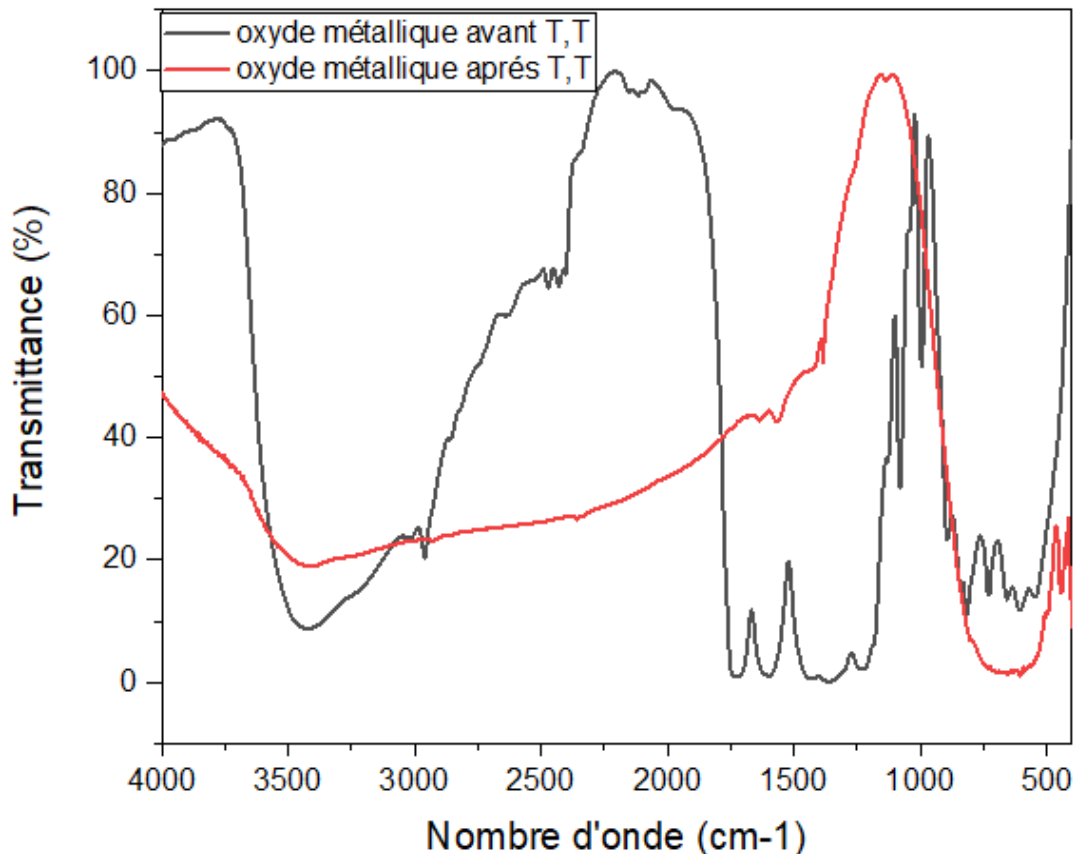


**Fig.III.4** : protocole expérimentale du procédé de sol gel

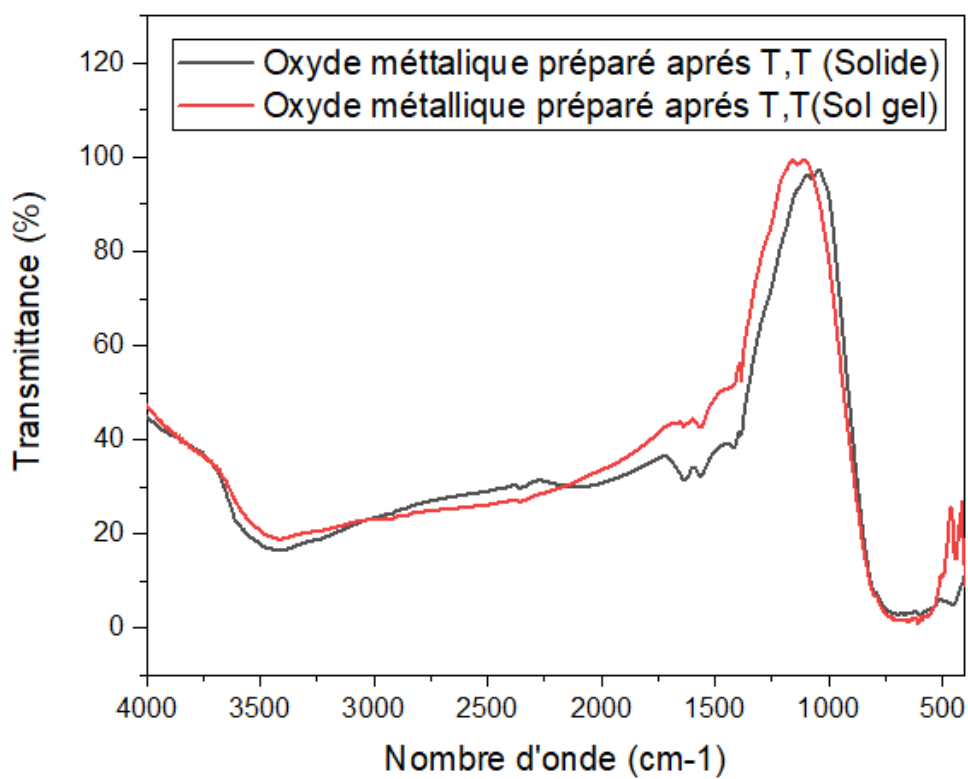
## 2- Caractérisation par spectroscopie infrarouge ( IR)

La fig.III.5 montre les spectres infrarouges du mélange avant et après calcination, le spectre du mélange avant traitement thermique ( courbe noir) montre la présence des pics caractéristique des liaisons C-C , C=O , et O-H à 1000 , 1500 et 3500  $\text{cm}^{-1}$  respectivement .Ces pics disparaissent après calcination du à la décomposition et le dégagement de  $\text{CO}_2$ , et la vapeur d'eau. Ce résultat est confirmé par la perte de masse (Le tableau III-2 précédent).

La fig .III.5 (la courbe en rouge) on montre la vibration de liaison M-O caractéristiques des oxydes métalliques dans l'intervalle (500-1000  $\text{Cm}^{-1}$ ). Il y a une grande ressemblance entre les deux spectres des deux procédés (1) et (2) Fig.III.6.



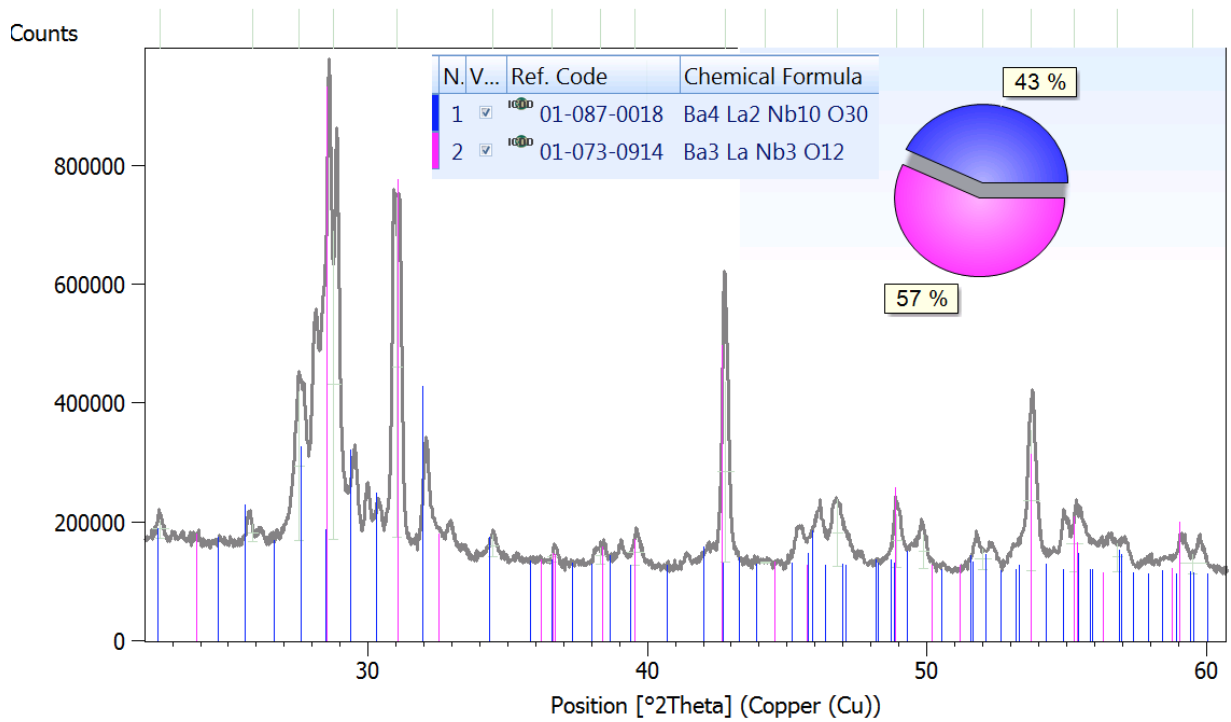
**Fig.III.5** : Les spectres infrarouges du mélange avant et après calcination.



**Fig .III.6 :** Comparaison des spectres infrarouges du mélange après calcination des deux procédés.

### 3- Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre (DRX)

Un diffractogramme de RX a été enregistré dans l'angle de diffraction  $2\theta$  : 20-60° en 20 minutes Fig. III.7, montre la présence d'un mélange d'oxyde métallique que des produits 57%  $Ba_3LaNb_3O_{12}$  (ICDD 01-073-0914), 43%  $Ba_4La_2Nb_{10}O_{30}$  ( ICDD :01-087-0018 ), et absence des réactifs de départ et l'absence du double pérovskite voulue  $Ba_2LaNbO_6$ .



**Fig. III.7 :** Diffractogramme obtenu du procédé (2).

#### IV-Détermination de la taille des particules

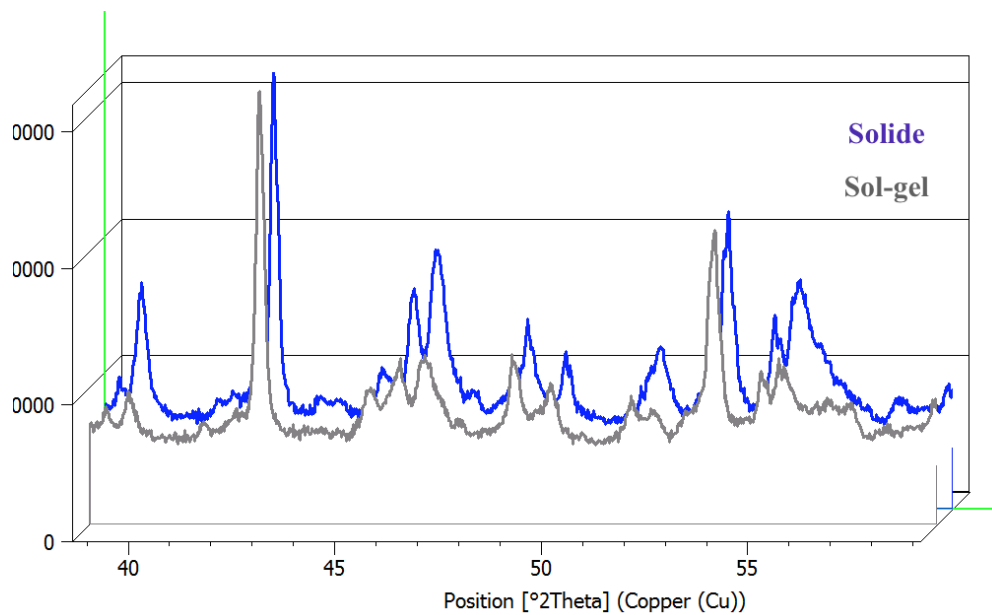
La méthode de Debye-Scherrer est une technique d'analyse cristallographique basée sur la diffraction des rayons X et qui est utilisée pour la caractérisation d'échantillons poudreux de matériaux cristallins. La méthode de Debye-Scherrer consiste à sonder un échantillon cristallin poudreux en dirigeant sur celui-ci un faisceau monochromatique de rayons X. Les microcristaux, dont la taille peut varier entre 0,01 et 0,001 mm, sont orientés de façon aléatoire à l'intérieur de l'échantillon il en existe toujours une grande quantité pour lesquels l'orientation des plans réticulaires avec l'angle d'incidence  $\theta$  du faisceau satisfait la loi de Bragg :

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

La méthode pourrait aussi servir à obtenir de l'information sur la taille des grains à l'intérieur de la poudre.

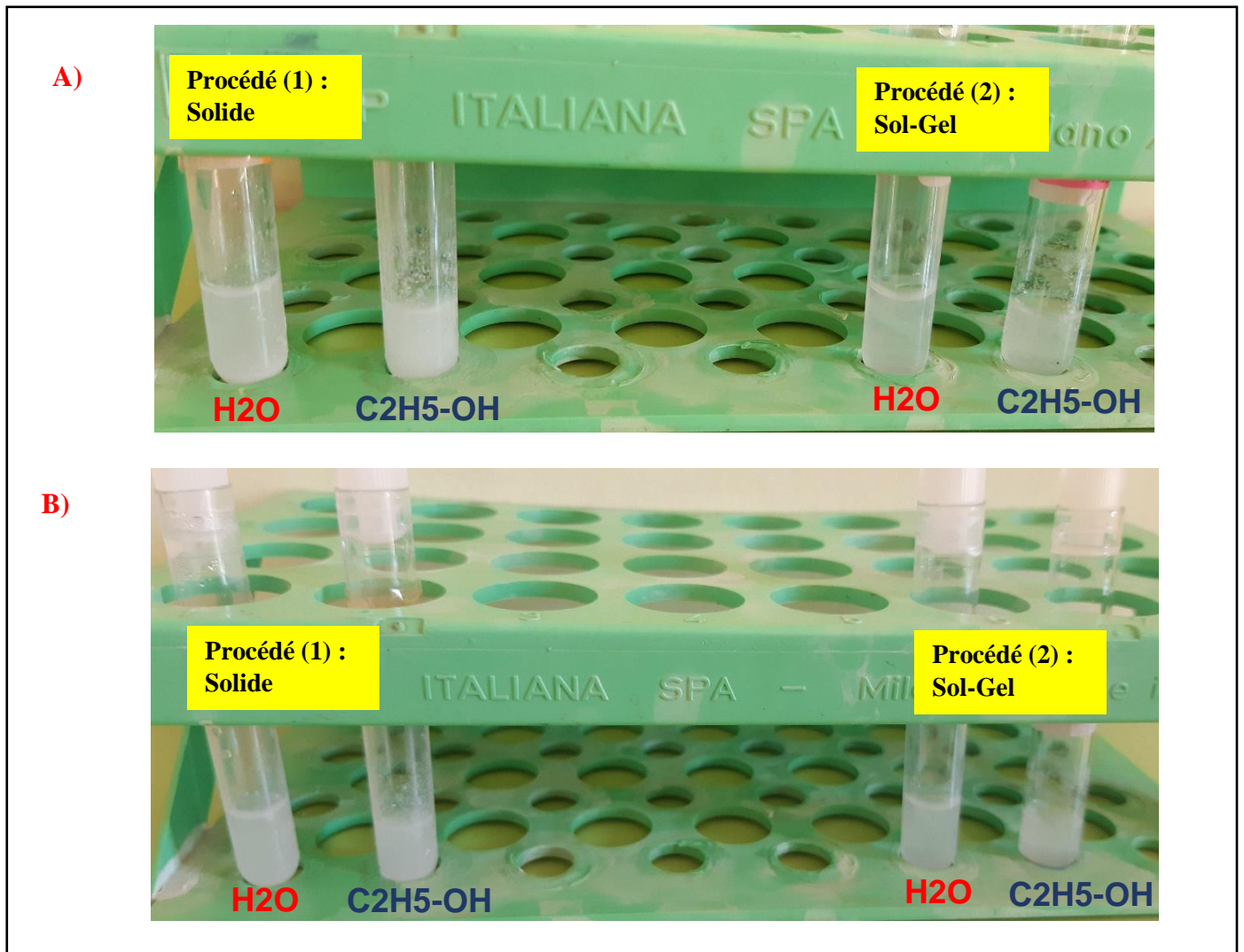
La comparaison des deux spectres de diffraction fig.III.8 permet d'avoir une idée sur la largeur des pics obtenus. On voit très bien que les pics du procédé (1) sont plus larges comparant à ceux du procédé (2). La taille des particules des deux mélanges de produits obtenus en utilisant la formule de Scherrer sont :

- Le procédé (1) : la taille des particules est 49 nm, et 30nm pour  $Ba_3LaNb_3O_{12}$  et  $Ba_4La_2Nb_{10}O_{30}$  respectivement.
- Le procédé (2) : la taille des particules est 132 nm, et 123nm pour  $Ba_3LaNb_3O_{12}$  et  $Ba_4La_2Nb_{10}O_{30}$  respectivement.



**Fig.III.8** : La comparaison des deux diffractogrammes de diffraction de procédé (1) et (2)

Le test bain ultrasonique des produits obtenus par le procédé (1) et (2) illustrés dans la fig.III.9 confirme les résultats obtenus par DRX, la solution colloïdale préparée du produit obtenu (procédé 1) dans l'eau ( $H_2O$ ) et dans l'éthanol ( $C_2H_5-OH$ ) sont restés stables après 1 heure de report, par contre la deuxième a été précipitée bien avant (après 15 minutes).



**Fig.III.9** :Le test bain ultrasonique pour les produits obtenus par le procédé(1) et (2) après

A- vue prise après 15 min.

B- vue prise après 1 heure.

## **V-Discussion :**

Plusieurs sources d'erreurs peuvent être présentes dans ce type de synthèse sensible à l'atmosphère de la réaction à réaliser.

### **1. Pesée**

Pour peser les précurseurs on a utilisé une balance à quatre décimales ayant une erreur d'une unité à la quatrième décimale, soit 0,1 mg. Les plus petites quantités pesées pour les synthèses ont été de l'ordre de 200 mg, l'erreur ne représente donc que 0,05%, valeur négligeable. On notera de plus que les précurseurs utilisés ne sont pas hygroscopiques et sont d'une pureté élevée.

### **2-Température dans le four à moufle**

La température n'a pas une distribution uniforme le long du four, elle présente un maximum dans la zone centrale. Le four utilisé n'est pas équipé d'un thermocouple de régulation et placé au voisinage des échantillons. Le même four a été utilisé pour les deux synthèses, la nacelle contenant les échantillons n'a pas été toujours placée au même endroit dans le four pour assurer la reproductibilité.

### **3-Charge du four et débit du gaz réducteur**

La formation de la phase pérovskite double recherchée dépend de la pression partielle d'oxygène autour de l'échantillon. nous n'avons pas utilisé le mélange des gaz inerte H<sub>2</sub>+Ar n'étant pas un système tampon, la pression partielle d'oxygène varie en fonction de la nature et la quantité des gaz dégagés par l'échantillon. (CO<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> pour la décarbonatation dans le procédé sol-gel). en plus nous n'avons pas Travaillé en conditions dynamiques (balayage de gaz) on élimine au fur et à mesure les gaz dégagés. Il est difficile de trouver une relation simple entre le débit optimal et la masse de l'échantillon, surtout pour l'étape de décarbonatation.

## VII-Conclusion

Ce chapitre était dédié à la synthèse de solutions colloïdales de  $Ba_2LaNbO_6$  par deux méthodes. L'ensemble des nanoparticules a été synthétisé et caractérisé. Nous avons utilisé deux voies de synthèses ; la première la chimie du solide est réalisée à partir d'oxyde de Lanthane  $La_2O_3$  et nitrate de Baryum  $Ba_2(NO_3)_2$  et d'oxyde de Niobium  $Nb_2O_5$ . La seconde sol-gel est réalisée à partir de précurseurs Nitrate de Lanthane  $LaN_3O_9 \cdot 6H_2O$  et Nitrate de Baryum  $Ba(NO_3)_2$  et l'oxyde de Niobium  $Nb_2O_5$  dans l'acide citrique. Les résultats de ces caractérisations confirment l'absence du matériau voulu  $Ba_2LaNbO_6$  et la présence des NPs du mélange nanocéramiques  $Ba_3LaNb_3O_{12}$  et  $Ba_4La_2Nb_{10}O_{30}$  ces derniers sont connu aussi pour des applications physiques. [Castel 2012]

# **Conclusion générale**

Les pérovskites d'oxyde double et leurs dérivés ont récemment été largement explorés en tant que classe de matériaux polyvalents qui conduisent à un trésor de matériaux pour diverses applications. La photomorphogenèse jouent un rôle important dans l'agriculture.

Plusieurs méthodes de synthèse de ce type de composés sont décrites dans la littérature: La technique des ampoules scellées, chimie de solide, sol-gel.....etc.

Le double pérovskite  $Ba_2LaNbO_6$  pur a été préparé par une méthode standard de réaction à l'état solide à partir des matériaux de départ  $BaCO_3$ ,  $La_2O_3$ , et  $Nb_2O_5$  en quantités stoechiométriques. Dans ce travail une tentative de développer une méthode chimique facile moins coûteuse pour élaborer de  $Ba_2LaNbO_6$  à fin de préparer des particules de la taille nanométriques pouvant être déposées sur des puces LED.

Le travail était dédié à la synthèse de solutions colloïdales d'oxyde pérovskites double par deux méthodes. L'ensemble des nanoparticules (NPs) a été synthétisé et caractérisé par diffraction des RX et spectroscopie IR. Nous avons utilisé deux voies de synthèses ; la première la chimie du solide est réalisée à partir d'oxyde de Lanthane  $La_2O_3$  et nitrate de Baryum  $Ba_2(NO_3)_2$  et d'oxyde de Niobium  $Nb_2O_5$ . La seconde sol-gel est réalisée à partir de précurseurs Nitrate de Lanthane  $LaN_3O_9.6H_2O$  et Nitrate de Baryum  $Ba(NO_3)_2$  et l'oxyde de Niobium  $Nb_2O_5$  dans l'acide citrique. Les résultats de ces caractérisations confirment l'absence du matériau voulu  $Ba_2LaNbO_6$  et la présence des NPs du mélange nanocéramiques  $Ba_3LaNb_3O_{12}$  et  $Ba_4La_2Nb_{10}O_{30}$ . Les sources d'erreurs de manipulation ont été discutés pesée, température et l'atmosphère dans le four.

Malgré que nous n'avons pas pu synthétisé les nanoparticules de  $Ba_2LaNbO_6$  mais les résultats obtenus pour les nanocéramiques diélectriques de type perovskite hexagonal  $A_4B_3O_{12}$  [ChangzhengHu 2009] et  $A_4B_2Nb_{10}O_{30}$  sont très intéressantes pour d'autres applications physiques comme la ferroélectricité et ferromagnétisme [E.Castel 2012] et même en optique non linéaire. La taille des particules des nanocéramiques obtenu à partir du procédé solide était 49 nm , et 30 nm pour  $Ba_3LaNb_3O_{12}$  et  $Ba_4La_2Nb_{10}O_{30}$  respectivement.

# Références

- [Alonso 2000] J. A. Alonso, M. T. Casais, M. J. Martinez-Lope, J. L. Martinez, P. Velasco, A. Muñoz et M. T. Fernandez-Diaz, *Chem. Mater.*, 12, 161 (2000)
- [Burschka 2013] J. Burschka, N. Pellet, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin and M. Grätzel, *Nature*, 2013, 499, 316-319.
- [Castel 2012] E.Castel P.Veber M.Albino M.Velázquez S.Pechev D.Denux J.P.Chaminade M.Maglione M.Josse *Journal of Crystal Growth* Volume 340, Issue 1, 1 February 2012, Pages 156-165
- [ChangzhengHu 2009] ChangzhengHu LiangFanga HepingSu LaijunLiu BolinWu. *Journal of Alloys and Compounds* Volume 487, Issues 1–2, pages 13 (2009).
- [Chmaissem 2000] O. Chmaissem, R. Kruk, B. Dabrowski, D. E. Brown, X. Xiong, S. Kolesnik, J. D. Jorgensen et W. Kimball, *Phys. Rev. B*, 62, 14197 (2000)
- [Dai 2001] M. X. Dai, C. Su, R. Wang et Z. L. Wang, *Solid State Commun.*, 119, 377 (2001)
- [Douvalis 2003] A. P. Douvalis, M. Venkatesan, P. Velasco, C. B. Fitzgerald et J. M. D. Coey, *J. Appl. Phys.*, 93, 8071 (2003)
- [E.Castel 2012] E.Castel P.Veber M.Albino M.Velázquez S.Pechev D.DenuxJ. P.Chaminade M.Maglione M.Josse *Journal of Crystal Growth* Volume 340, Issue 1, 1, Pages 156-165 (2012).
- [Galasso 1966] F. S. Galasso, F. C. Douglas et R. J. Kasper, *J. Chem. Phys.*, 44, 1672 (1966)
- [Itoh 1996] M. Itoh, I. Ohta et Y. Inaguma, *Mater. Sci. Engineer. B*, 41, 55 (1996)
- [Kim 2012] H.-S. Kim, C.-R. Lee, J.-H. Im, K.-B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, J.-H. Yum, J. E. Moser, M. Graetzel and N.-G. Park, *Sci. Rep.*, 2012, 2, 591.
- [Kobayashi 2000] K. I. Kobayashi, T. Okuda, Y. Tomioka, T. Kimura et Y. Tokura, *J Magn. Magn. Mater.*, 218, 17 (2000)
- [Kojima 2009] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai and T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 6050-6051.
- [Moritomo 2000] Y. Moritomo, Sh. Xu, A. Machida, T. Akimoto, E. Nishibori, M. Takata et M. Sakata, *Phys. Rev. B*, 61, R7827 (2000)
- [Nakagawa 1968] T. Nakagawa, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 24, 806 (1968)
- [Navarro 2001b] J. Navarro, Ll. Balcells, F. Sandiumenge, M. Bibes, A. Roig, B. Martinez et J. Fontcuberta, *J. Phys.: Condens. Matter.*, 13, 8481 (2001)
- [Patterson 1963] F. K. Patterson, C. W. Moeler et R. Ward, *Inorg. Chem.*, 2, 196 (1963)
- [Peter 2009] Peter A. Tanner, *Z.P.,Inorg. Chem*, 19/10/2009. 48.
- [Philipp 2003] J. B. Philipp, P. Majewski, L. Alff, A. Erb et R. Gross, *Phys. Rev. B*, 68, 144431 (2003)
- [Phillips 2003] K. Phillips, A. Chattopadhyay et A. J. Millis, *Phys. Rev. B*, 67, 125119 (2003)

- [Ritter 2000] C. Ritter, M. R. Ibarra, L. Morellon, J. Blasco, J. Garcia et J. M. de Teresa, *J. Phys.: Condens. Matter.*, 12(38), 8295 (2000)
- [Sanchez 2002] D. Sanchez, J. A. Alonso, M. Garcia-Hernandez, M. J. Martinez-Lope, J. L. Martinez et A. Mellergard, *Phys. Rev. B*, 65, 104426 (2002)
- [Shannon 1976] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A*, 32, 751 (1976)
- [Yuan 1999] C. L. Yuan, S. G. Wang, W. H. Song, T. Yu, J. M. Dai, S. L. Ye et Y. P. Sun, *Appl. Phys. Lett.*, 75, 3853 (1999)
- [Yamamoto 2000] T. Yamamoto, J. Liimatainen, J. Linden, M. Karpinnen et H. Yamauchi, *J. Mater. Chem.*, 10, 2342 (2000)
- [Wels 1962] . F. Wels, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford (1962)
- [Ward 1966] R. Ward, *Mixed Metal Oxides*, Clarendon Press, Oxford (1966)
- [Zuizhi 2019] Zuizhi Lu, Yingbin Meng, Lingling Wen, Meixin Huang, Liya Zhou, Lingjun Liao, Danting He . *Dyes and Pigments* Volume 160, Pages 395-402 ( 2019)

## ANNEXE 1: Taille moyenne de cristallites par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique non destructive permettant d'obtenir des informations détaillées sur la composition et la structure cristallographique de produits naturels ou synthétisés. L'analyse du profil de raies est une technique de diffraction utilisée pour obtenir des informations microstructurales sur tout le volume analysé. Le diffractogramme de poudre d'un matériau polycristallin ne présentant pas de contraintes de maille, et formé de particules de tailles supérieures à 500 nm, est constitué de pics très fins. Les défauts de structure entraînent l'élargissement du profil de diffraction. Ainsi, plus la taille des cristallites diminue, et plus les pics de diffraction s'élargissent. Des variations dans la maille causées par des contraintes entraînent également l'élargissement des pics de diffraction. Plusieurs méthodes d'analyse existent pour le calcul de la taille des cristallites et des contraintes à partir du diffractogramme de rayons X. Nous nous intéresserons à la méthode dite Scherrer.

Cette méthode est basée sur la relation qui existe entre le diamètre des cristallites  $D$ , et la largeur  $\beta$

d'une raie de diffraction de la manière suivante :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

$\lambda$  : Longueur d'onde.  
 $\theta_0$  : Abscisse angulaire du maximum de la raie.

## ANNEXE 2 : Qu'est-ce que le Harvard reference system ?

Le Harvard reference system, connu également sous le nom de author-date system, est le système approuvé par Emerald qui concerne la citation d'autres travaux. Une caractéristique particulière du système réside dans le corps du texte c'est-à-dire qu'un travail de recherche cité sera représenté par une simple référence entre parenthèses, comme ci-dessous:

*"While information sharing between the private and public sector has improved since 9/11, sharing of information requires additional enhancements (Dacey, 2002)."*

Les travaux cités seront détaillés de manière complète, par ordre alphabétique, dans une section qui se trouvera à la fin de l'article, nommée «References».

Les références devraient être utilisées dès que vous citez directement un autre auteur, de même que lorsque l'opinion ou la recherche de quelqu'un d'autre est évoquée.

يركز العمل على صناعة اكسيد بيروفسكايت المزدوج Ba<sub>2</sub>LaNbO<sub>6</sub> بطريقتين. تم تحليل الجسيمات المصنعة النانوية (NPs) باستخدام حيود الأشعة السينية XRD والتحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء. استخدمنا طريقتين للتحضير؛ الطريقة الأولى هي كيمياء صلبة باستعمال أكسيد اللانثانم La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و نترات الباريوم Ba<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> وأكسيد النيوبيوم Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. اما الطريقة الثانية الهلامية باستعمال نترات اللانثانم LaN<sub>3</sub>O<sub>9</sub>.6H<sub>2</sub>O و نترات الباريوم Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> وأكسيد النيوبيوم Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> في حامض الستريك. اكدت النتائج عن عدم التوفيق في تصنيع المادة المرغوبة Ba<sub>2</sub>LaNbO<sub>6</sub>. الخليط المحضر كان عبارة عن المادة النانوية الخزفية Ba<sub>3</sub>LaNb<sub>3</sub>O<sub>12</sub> و Ba<sub>4</sub>La<sub>2</sub>Nb<sub>10</sub>O<sub>30</sub>.

---

**الكلمات المفتاحية :** الجسيمات النانومترية / حيود الاشعة السينية / التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء / نانو الخزفية

### Résumé

Le travail porte sur élaboration d'oxyde pérovskites double de Ba<sub>2</sub>LaNbO<sub>6</sub> par deux méthodes. L'ensemble des nanoparticules (NPs) a été synthétisé et caractérisé par diffraction des rayons X sur poudre DRX et spectroscopie IR. Nous avons utilisé deux voies de synthèses ; la première la chimie du solide est réalisée à partir d'oxyde de Lanthane La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et nitrate de Baryum Ba<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et d'oxyde de Niobium Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. La seconde sol-gel est réalisée à partir de précurseurs Nitrate de Lanthane LaN<sub>3</sub>O<sub>9</sub>.6H<sub>2</sub>O et Nitrate de Baryum Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et l'oxyde de Niobium Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans l'acide citrique. Les résultats de ces caractérisations confirment l'absence du matériau voulu Ba<sub>2</sub>LaNbO<sub>6</sub> et la présence des NPs du mélange nanocéramiques Ba<sub>3</sub>LaNb<sub>3</sub>O<sub>12</sub> et Ba<sub>4</sub>La<sub>2</sub>Nb<sub>10</sub>O<sub>30</sub>.

---

**Les mots clés :** diffraction des rayons X sur poudre(DRX) / spectroscopie IR /Nanoparticules (NPs) /nanocéramique.

### Abstract

The work concerns the elaboration of double oxide perovskites of Ba<sub>2</sub>LaNbO<sub>6</sub> by two routes. All the nanoparticles (NPs) have been synthesized and characterized by X-ray powder diffraction and IR spectroscopy. We used two synthesis routes; the first one solid-state chemistry is realized from Lanthanum oxide La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Barium nitrate Ba<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and Niobium oxide Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. The second sol-gel is realized from precursors Lanthanum Nitrate LaN<sub>3</sub>O<sub>9</sub>.6H<sub>2</sub>O and Barium Nitrate Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and Niobium Oxide Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in citric acid. The results of these characterizations confirm absence of theBa desired material Ba<sub>2</sub>LaNbO<sub>6</sub> and the presence of the nanoceramic mixture NPs Ba<sub>3</sub>LaNb<sub>3</sub>O<sub>12</sub> and Ba<sub>4</sub>La<sub>2</sub>Nb<sub>10</sub>O<sub>30</sub>.

---

**Key words :**X-ray powder diffraction (XRD) / IR spectroscopy / Nanoparticles (NPs) / Nanoceramics.