



Université Mohamed Khider de Biskra  
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie  
Département Sciences de la Matière

# MÉMOIRE DE MASTER

Domaine des Sciences de la Matière

Filière de Chimie

Spécialité Chimie des Matériaux

Réf. : ...

---

Présenté et soutenu par :  
**ADJAL Meriem & HOURI Nadia**

Le :26/06/2022

## Les structures pérovskites en feuilletés

---

### Jury :

Dr	A.Fettah	MCB	Université de Biskra	Président
Dr	F.Z.Sriti	MCA	Université de Biskra	Rapporteur
Dr	F.Djani	MCA	Université de Biskra	Examineur

Année universitaire : 2021/2022

# Remerciement

Tout d'abord, nous remercions Allah tout puissant, clément et miséricordieux, pour nous avoir donné le courage et la santé d'accomplir ce travail.

Ce travail de mémoire s'est déroulé à l'Université de Biskra, aux département des Sciences de la Matière.

En premier lieu, nous voudrions exprimer nos sincères reconnaissances et nos profonds remerciements à notre encadreur Dr. **SRITI FATIMA ZOHRA** d'avoir d'abord proposé ce thème, pour son encouragement, son attention, sa patience et surtout ses orientations très avisées qui nous ont aidé à poursuivre cette étude jusqu'à la dernière minute.

Nous voulons également exprimer nos sincères remerciements à Dr. **FETTAH ASMA** Maître de conférence à l'Université de Biskra, de nous avoir fait l'honneur de présider le Jury de ce mémoire.

Nous exprimons notre profonde et respectueuse gratitude à Dr. **DJANI FAYCAL** Maître de conférences à l'Université de Biskra, pour avoir participé avec intérêt à notre jury de mémoire en qualité d'examineur.

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

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

# Dédicace

Je dédie ce modeste travail à . . .

**A mon très cher père Said**

Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour vous. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être.

**A ma meilleure et la plus proche aime au monde, maman**

**Hasnia**

Affable, honorable, aimable : Tu représentes pour moi le symbole de la beauté par excellence, la source de tendance et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi.

**A ma grand-mère** que Dieu protège son âme immaculée

A ma seule chère sœur **Nadjoua** et ses enfants **Abd Elrahim et Maram**

Je vous dédie ce travail avec tous mes vœux de bonheur, de santé et de réussite.

A tous les membres de **ma famille**, petits et grand

Sans oublier **mon binome et ma meilleure amie Adjal Meriem**

Pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet.



# Dédicace

A mon cher père, mon premier et dernier amour, mon soutien, mon trésor, à celui qui s'est sacrifié et a passé sa vie pour mon bonheur, que dieu vous protège pour moi.

A ma chère mère, mon amour, mon âme sœur, à celle qui a consacré sa vie à m'élever, mon amour et mon soutien en tous.

J'espère simplement que vous êtes fières de moi que Dieu vous prête longue vie afin que je puisse toujours vous combler.

## A mes frères et mes sœurs

A mon bras droit Farouk, Nadhir, Salah,

Je vous aime beaucoup, que Dieu vous

Protège pour moi.

A la femme de mon frère Safa que je considère Comme ma sœur je t'aime beaucoup.

A ma sœur Chaima je t'aime beaucoup et je te souhaite de réussir le BAC.

Et enfin, à ma petite sœur Maria, mon ange, et ma chérie je t'aime.

## A ma seule Rania

Ma copine et ma sœur, le vrai amour après

mes parents, je t'aime et je te souhaite de réussir

dans ta nouvelle vie. A sa mère que je la considère comme ma maman.

A sa sœur Sonia et ses enfants.

A mon binôme Hourri Nadia

Ma meilleure amie, ma sœur, merci pour

Ton soutien moral. A tes parents et sa sœur

Nadjoua et ses enfants.

A ma grand-mère que Dieu la protège.

A ma sœur Samar et ses enfants que Dieu les protège

A tous ma famille.

A tous mes collègues de promo Chimie, je vous souhaite du succès dans votre  
prochaine vie.

*meriem*



*meriem*

## Sommaire

<b>Sommaire</b>	<b>I</b>
<b>Liste des figures</b>	<b>IV</b>
<b>Liste de tableaux</b>	<b>VII</b>
<b>Liste des organigrammes</b>	<b>VIII</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>01</b>
<b>REFERENCES</b>	<b>03</b>
<b>CHAPITRE I : Rappel bibliographique sur les pérovskites</b>	
<b>I. Généralités sur la structure pérovskite</b>	<b>05</b>
I.1. Historique	05
I.2. Structure pérovskite idéale	05
I.3. Formule chimique et ions constitutifs des pérovskites idéales	07
I.3.1. La valence des cations A et B	08
I.3.2. Classification des pérovskites	09
I.4. Description de la structure pérovskite	11
I.4.1. Représentation structurale de la pérovskite idéale	11
I.4.2. Conditions de stabilité de la structure pérovskite	13
I.4.2.1. Ionicité des liaisons anions-cations	13
I.4.2.2. Facteur de tolérance t (Goldschmidt)	14
I.5. Les types des pérovskites	21
I.5.1. Structure pérovskite tétragonale	22
I.5.2. Structure pérovskite orthorhombique	22
I.5.3. Structure pérovskite rhomboédrique	24
I.5.4. Structure pérovskite monoclinique et triclinique	25
I.5.5. Polymorphisme	25
<b>II. Les Doubles Pérovskites</b>	<b>26</b>
II.1. Formule générale et nature des cations constitutifs	26
II.2. Description de la structure	26
II.3. Exemples de maille cristalline de double pérovskite	27
II.4. Facteur de tolérance	28
II.5. Les types de double pérovskite	29
II.6. Application des doubles pérovskites	29

<b>III. Propriétés des pérovskites</b>	<b>30</b>
III.1. Propriétés électriques	30
III.2. Activité catalytique	32
III.3. Propriétés optiques	33
<b>IV. Application technologique des matériaux pérovskites</b>	<b>33</b>
<b>Référence</b>	<b>36</b>

## CHAPITRE II : Généralités sur les structures en feuillets

<b>I. Les structures pérovskites en feuillets de formule générale <math>A_{n-1}B_nO_{3n+1}</math></b>	<b>44</b>
I.1. Les phases de la série Ruddlesden-Popper (R-P)	45
I.1.1. Historique	45
I.1.2. Définition et formule générale des phases R-P	46
I.1.3. Stabilité des phases RP	47
I.1.4. La structure cristalline des phases RP	48
I.1.4.1. Obtention des phases RP	48
I.1.4.2. Description structurale	49
I.1.4.3. Empilement des plans	52
I.1.4.4. Propriété de symétrie des phases RP	54
I.1.5. Propriétés physiques des composés de structure R-P	54
I.2. Les phases de la série de Dion-Jacobson (DJ) : $A'(A_{n-1}B_nX_{3n+1})$	55
I.2.1. Historique	55
I.2.2. Formule générale et ions constitutifs	56
I.2.3. Description structurale	56
I.2.4. Propriétés des phases DJ	58
I.3. Les phases de la série d'Aurivillius	58
I.3.1. Historique	58
I.3.2. Terminologie et formule générale des phases d'Aurivillius	58
I.3.3.1. Intercroissance « fluorine – pérovskite »	59
I.3.3.2. Pérovskites déficitaires en cations B	62
I.3.4. Structure des termes mixtes d'Aurivillius	64
I.3.5. Maille prototype – groupes d'espace, paramètres de maille	66
I.3.6. Propriétés ferroélectriques des phases d'Aurivillius	67
<b>II. Les structures pérovskites en feuillets du type <math>A_nB_nO_{3n+2}</math></b>	<b>68</b>



II.1. Historique	68
II.2. Formule générale	68
II.3. Substitution dans les phases $A_nB_nO_{3n+2}$	69
II.4. Description structurale	69
II.5. Groupe d'espace et paramètres de maille	70
II.6. Propriétés et application	71
<b>Référence</b>	<b>73</b>

## CHAPITRE III : Méthode de synthèse et Exemples

<b>I. Les méthodes de synthèse</b>	<b>78</b>
I.1. Voie solide	78
I.2. Le procédé sol gel	80
I.3. La coprécipitation	82
I.4. La méthode Molten Salt (sels fondus)	82
<b>II. Exemples et caractéristiques structurales des phases pérovskites et ses</b>	<b>83</b>
<b>Dérivées</b>	
II.1. La phase $ABO_3$ (structure pérovskite idéale) : Le composé $SrTiO_3$ ( $n = \infty$ )	83
II.2. Les phases $A_{n-1}B_nO_{3n+1}$	85
II.2.1. Les phases R-P : les composés $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$ ( $n=1, 2, 3$ )	85
II.2.2. Les phases Dion Jacobson (D-J) : Les composés $CsNdNb_2O_7$ et $RbNdNb_2O_7$ ( $n=2$ )	87
II.2.3. Les phases d'Aurivillius (AV) : Le composé $Bi_4Ti_3O_{12}$ ( $n = 3$ )	89
II.3. Les phases de type $A_nB_nO_{3n+2}$ : Les composés $Ln_2Ti_2O_7$	91
<b>Référence</b>	<b>95</b>
<b>Conclusion générale</b>	<b>98</b>
<b>Résumé</b>	

## *Liste des figures*

<b>Figure I.1</b> : Ensemble de pierres minérales pérovskites, cristaux, pierres naturelles (minerai de titane) isolé sur fond blanc.	<b>07</b>
<b>Figure I.2</b> : Tableau périodique d'atomes pouvant être accueillis sur les sites A et B de la maille pérovskite.	<b>08</b>
<b>Figure I.3</b> : Cristallographie de substitution multiple des ions dans la pérovskite.	<b>09</b>
<b>Figure I.4</b> : Classification des structures de type pérovskite	<b>10</b>
<b>Figure I.5</b> : Représentations de la structure pérovskite	<b>12</b>
<b>Figure I.6</b> : Les distances qui lient le paramètre de maille de la pérovskite cubique $ABO_3$ aux rayons ioniques.	<b>14</b>
<b>Figure I.7</b> : Structures cristallographiques attendues en fonction de la valeur du facteur de Goldschmidt.	<b>15</b>
<b>Figure I.8</b> : (a) Les axes de basculement des octaèdres. Possibilités de rotations des octaèdres $BO_6$ dans les pérovskites $ABO_3$ ;(b) Octaèdres non pivotés ;(c) Octaèdres pivotés en phase ;(d) Octaèdres pivotés en antiphase.	<b>17</b>
<b>Figure I.9</b> : Représentation des relations groupes/sous-groupes des rotations d'octaèdres dans les pérovskites. Les lignes rouges et noires indiquent les transitions de phase possibles du premier et du second ordre, respectivement.	<b>18</b>
<b>Figure I.10</b> : (a) niveaux d'énergie des atomes isolés, b) déplacement des niveaux d'énergie dues au potentiel électrostatique, c) Levée de dégénérescence des orbitales 3d en champ octaédrique, d-e) Effet Jahn-Teller au sein d'un complexe octaédrique.	<b>19</b>
<b>Figure I.11</b> : Déplacement des cations B suivants: a) un axe 4 ( $\pi/2$ ), b) un axe 3( $2\pi/3$ ) et c) un axe 2 ( $\pi$ ). d) Directions de déformations privilégiées dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre des ions d'oxygènes.	<b>20</b>
<b>Figure I.12</b> : Distorsion octaédrique	<b>21</b>
<b>Figure I.13</b> : Relation entre les maille cubique, orthorhombique et rhomboédrique des pérovskites.	<b>22</b>
<b>Figure I.14</b> : Représentation des symétries cubique, tétragonale et orthorhombique de la pérovskite : (a) et (b) illustration des rotations octaédriques (octaèdre $BO_6$ en bleu et oxygène en rouge).(c) Maille élémentaire des trois symétries.	<b>23</b>
<b>Figure I.15</b> : (a)Exemple de la structure pérovskite rhomboédrique de $LaAlO_3$ obtenue par distorsion de la structure cubique idéale $ABO_3$ le long de la diagonale du cube (b)Structure rhomboédrique de pérovskite selon l'orientation.	<b>24</b>
<b>Figure I.16</b> : Les changements cristallographiques de l'oxyde $BaTiO_3$	<b>25</b>
<b>Figure I.17</b> : Représentation de la structure double pérovskite ( <b>B</b> ) dérivée de la structure pérovskite simple ( <b>A</b> ).	<b>26</b>
<b>Figure I.18</b> : Maille cristalline de l'oxyde double pérovskite $Sr_2TiMoO_6$ (a)et $Sr_2FeMoO_6$ (b).	<b>27</b>

<b>Figure I.19 :</b> Les applications des doubles pérovskites.	<b>28</b>
<b>Figure I.20 :</b> Les applications des pérovskites.	<b>34</b>
<b>Figure II.1 :</b> Phases dérivées du réseau pérovskite par insertion périodique de plans « (001) ».	<b>45</b>
<b>Figure II.2 :</b> Obtention des pérovskites 2D des composés $A_2BO_4$ ( $n = 1$ ) et $A_3B_2O_7$ ( $n = 2$ ) (b) par coupure de pérovskite (3D) (a).	<b>48</b>
<b>Figure II.3 :</b> (a) Représentation de la structure type NaCl, (b) Relation entre la maille pérovskite (trait noir plein) et la maille NaCl (trait bleu en fins pointillés) : mise en évidence d'un plan commun.(c ) Schéma représentant une intercroissance entre les blocs AO de type NaCl et les blocs $ABO_3$ de type pérovskite.	<b>50</b>
<b>Figure II.4 :</b> (a) Représentations de la structure pérovskite $ABO_3$ ( $n = \infty$ ). (b-d)Représentations des strcures des phases RP de $n = 1$ à $n= 3$	<b>51</b>
<b>Figure II.5:</b> (a) Représentation de la structure type pérovskite et ses séquences d'empilement(b). (c) Démonstration des séquences d'empilement des couches dans la phase RP dont $n= 2$ ( $A_3B_2O_7$ ) et (d) Empilement des couches dans les phases R-P ( $n= 1, 2, 3$ et $\infty$ ).	<b>53</b>
<b>Figure II.6 :</b> Structure de la phase Dion Jacobson $RbLaNa_{n-2}Nb_nO_{3n+1}$ ( $n=2, 3, 4$ ) (a) et (b) $NaCa_2Ta_3O_{10}$ et $CsCa_2Ta_3O_{10}$	<b>57</b>
<b>Figure II.7 :</b> (a) la structure pérovskite, (b) Vue en perspective de la structure fluorine – visualisation d'une couche $Bi_2O_2$ .	<b>60</b>
<b>Figure II.8:</b> Plans anioniques $4^4$ des structures de type pérovskite (a) et fluorine (b).	<b>61</b>
<b>Figure II.9 :</b> (a) structure cristalline à haute température de la phase $Bi_4Ti_3O_{12}$ .(b) Un dessin en perspective de cette phase le long de la direction [110] de la structure mère Fmmm non déformée.	<b>62</b>
<b>Figure II.10 :</b> Relations structurales entre la pérovskite cubique $CaTiO_3$ et la phase d'Aurivillius haute température $Bi_4Ti_3O_{12}$ .	<b>64</b>
<b>Figure II.11 :</b> (a) Exemple d'intercroissance $m( n )=2$ et $m( n )=3$ .(b) Vue au microscope électronique par transmission d'une intercroissances dans le composé $Bi_7Ti_4NbO_{21}$ .	<b>65</b>
<b>Figure II.12 :</b> Esquisse de la structure idéalisée des membres de la série pérovskite $A_nB_nO_{3n+2}$ ( $B = Ti, Nb, Ta$ ) de $n =2$ à $\infty$ projetée le long de l'axe a.	<b>70</b>
<b>Figure II.13 :</b> Structure cristalline de (a) $La_2Ti_2O_7$ ( $n = 4$ ) monoclinique et (b) $Sr_2Ta_2O_7$ orthorhombique selon le plan (bc).	<b>71</b>
<b>Figure III.1:</b> Différentes formes de matériaux fabriqués par la voie sol gel.	<b>81</b>
<b>Figure III.2 :</b> Les étapes de formation des particules du produit par MSS (ex. $SrTiO_3$ ).	<b>83</b>
<b>Figure III.3 :</b> Diffractogramme du composé $SrTiO_3$ préparés par la méthode (a) solide et (b) Molten Salt.	<b>84</b>
<b>Figure III.4:</b> Diffractogrammes des échantillons (a) $n=1$ , (b) $n=2$ , (c) $n=3$ .	<b>86</b>
<b>Figure III.5 :</b> Structure cristalline d'un oxyde Ruddlesden-Popper [18] : (a) $n = 1$ , phase RP1( ex: $Sr_2TiO_4$ ). (b) $n = 2$ , phase RP2 ( ex: $Sr_3Ti_2O_7$ ), (c) $n = 3$ , phase RP3 (ex: $Sr_4Ti_3O_{10}$ ). (d) Structure pérovskite $SrTiO_3$ .	<b>87</b>
<b>Figure III.6:</b> Diffractogrammes des échantillons $CsNdNb_2O_7$ et $RbNdNb_2O_7$	<b>88</b>

<b>Figure III.7 :</b> Structure cristalline des composés (a)RbNdNb <sub>2</sub> O <sub>7</sub> et (b)CsNdNb <sub>2</sub> O <sub>7</sub> .	<b>89</b>
<b>Figure III.8 :</b> Diffractogrammes du composé Bi <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>12</sub> .	<b>90</b>
<b>Figure III.9 :</b> La structure cristalline de Bi <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>12</sub> .	<b>91</b>
<b>Figure III.10 :</b> Représentation de la structure monoclinique de l'oxyde La <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> d'après Gasperin	<b>92</b>
<b>Figure III.11 :</b> Représentation suivant le plan (100) de la maille élémentaire des différentes phases observées sur les oxydes La <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : (a) monoclinique P2 <sub>1</sub> , (b) orthorhombique Cmc2 <sub>1</sub> et (c) orthorhombique Cmc <sub>m</sub> .	<b>93</b>
<b>Figure III.12 :</b> le diagramme de XRD de La <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> .	<b>94</b>

## Liste des tableaux

<b><u>Tableau I.1 :</u></b> Caractéristiques physico-chimiques de la minérale pérovskite $\text{CaTiO}_3$ .	<b>06</b>
<b><u>Tableau I.2 :</u></b> Structures cristallographiques attendues en fonction de la valeur du facteur Goldschmidt	<b>14</b>
<b><u>Tableau I.3 :</u></b> Quelques propriétés des oxydes de structure pérovskite.	<b>29</b>
<b><u>Tableau I.4 :</u></b> Propriétés, Application de quelques oxydes de type pérovskite.	<b>33</b>
<b><u>Tableau II.1 :</u></b> Exemple de composé de structure R-P.	<b>47</b>
<b><u>Tableau II.2 :</u></b> Possibilités de formation de phases RP de type $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ pour $n = 1, 2, 3$ . L'indice 0 ( $n = 0$ ) impliquerait la non formabilité des phases RP.	<b>47</b>
<b><u>Tableau II.3 :</u></b> Les séquences d'empilement des couches dans les composés $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ ( $n = 1, 2, 3$ et $\infty$ ) de structure R-P.	<b>54</b>
<b><u>Tableau II.4 :</u></b> Quelques propriétés et applications des composés de structure R-P	<b>55</b>
<b><u>Tableau II.5 :</u></b> Quelques phases d'Aurivillius mixtes.	<b>66</b>
<b><u>Tableau III.1 :</u></b> Paramètres cristallographiques du composé $\text{SrTiO}_3$ .	<b>85</b>
<b><u>Tableau III.2 :</u></b> Paramètres cristallographiques des composés $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ ( $n=1, 2, 3$ ).	<b>86</b>
<b><u>Tableau III.3 :</u></b> Paramètres cristallographiques des composés $\text{CsNdNb}_2\text{O}_7$ et $\text{RbNdNb}_2\text{O}_7$ .	<b>88</b>
<b><u>Tableau III.4 :</u></b> les paramètres cristallographiques de composé (BIT).	<b>90</b>
<b><u>Tableau III.5 :</u></b> les paramètres cristallographiques du composé $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ .	<b>94</b>

## **Liste des organigrammes**

**Organigramme III.1** : Principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie solide. 79

**Organigramme III.2** : Principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol gel. 80

# *Introduction Générale*

## Introduction Générale

Depuis de nombreuses années, les matériaux à structure pérovskite suscitent l'intérêt de la communauté scientifique. En effet, en raison de la très grande variété de compositions chimiques qu'elles proposent, les structures pérovskite présentent une large gamme de propriétés physico-chimiques. Suivant la nature des cations présents au sein de la structure, celle-ci s'écarte de la symétrie cubique idéale par distorsion de la maille. Toutes ces variétés de compositions chimiques et de symétries structurales, font des structures pérovskites d'excellents matériaux multifonctionnels, applicables dans des domaines aussi variés que l'automobile, l'aérospatial, les mémoires... [1].

La pérovskite est extrêmement flexible en termes de composition cationique mais également en ce qui concerne l'arrangement structural. En effet, des structures en couches (en feuillets) peuvent être formées à partir de la pérovskite en utilisant cette dernière comme « blocs de construction atomique ». Ces structures sont dites bidimensionnelles (2D), elles sont liées à la structure pérovskite (3D) en coupant des couches du réseau 3D, selon certaines directions cristallographiques. Les structures bidimensionnelles se distinguent, l'une de l'autre, par un plan selon lequel a lieu le cisaillement de la pérovskite tridimensionnelle, pour créer des feuillets, et par le vecteur de glissement entre deux feuillets adjacents. Elles s'organisent généralement suivant un enchainement bidimensionnel et infini ( $n$ ), selon les axes  $a$  et  $b$ , de structures pérovskite  $ABO_3$ , au sein desquelles viennent se loger différents cations ou structures cationiques. La structure conventionnelle  $ABO_3$  est d'ailleurs obtenue pour la valeur de  $n = \infty$  et constitue le membre final des séries de ces structures.

Les variantes à structure pérovskite en couches comprennent principalement les phases de formule  $A_{n-1}B_nO_{3n+1}$  (Dion Jacobson, Ruddlesden popper et Aurivillius) et les phases  $A_nB_nO_{3n+2}$ . Ces variantes ont suscité un intérêt croissant au cours des dernières décennies, en raison de leurs propriétés d'échange d'ions et de leurs nombreuses propriétés physiques intéressantes [2] (photocatalytique, photovoltaïque... etc). Il a été démontré que les pérovskites 2D présentaient des propriétés optoélectroniques abondantes et accordables, une efficacité quantique élevée, et une grande surface spécifique, qui offrent de bonnes perspectives pour une gamme d'applications électroniques et optiques [3–4].

Vu l'intérêt que ces composés pourraient présenter nous avons choisie de faire une étude bibliographique sur les pérovskites et ses dérivées. Au cours de ce mémoire nous avons



## Introduction générale

---

essayé de rassembler toutes, ou presque, les informations structurales des pérovskites 3D et 2D en trois chapitres:

- ✓ Le premier chapitre présente un rappel bibliographique sur la structure pérovskite (3D), la double pérovskite, leurs types, leur classification, leurs propriétés et leurs applications.
- ✓ Le deuxième chapitre décrit les structures pérovskites en feuillets de type  $A_{n-1}B_nO_{3n+1}$  (et ses trois phases) et de type  $A_nB_nO_{3n+2}$  ainsi que leurs propriétés.
- ✓ Le dernier chapitre sera consacré aux différentes méthodes de synthèse des composés à structure pérovskite. Un exemple des composés appartenant à chaque phase étudiée est donné, avec sa caractérisation structurale, dans ce chapitre.

A la fin, une conclusion générale relative à l'ensemble de ce travail.

### Référence

- [1] M. Alexandre BAYART « Synthèse, caractérisations structurales et propriétés d'oxydes multifonctionnels  $A_2B_2O_7$  (A = lanthanide ; B = Ti, Zr) sous forme massive et en couches minces » Thèse de doctorat de l'université D'Artois, 2014.
- [2] yanhui Wang “ Hybridization of lamellar oxides : from insertion to in situ synthesis” Material chemistry. Université de Strasbourg, 2016.
- [3] D. H. Cao, C. C. Stoumpos, O. K. Farha, J. T. Hupp, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7843.
- [4] M. Yuan, L. N. Quan, R. Comin, G. Walters, R. Sabatini, O. Voznyy, S. Hoogland, Y. Zhao, E. M. Beaugard, P. Kanjanaboos, Z. Lu, D. H. Kim, E. H. Sargent, *Nat. Nanotechnol.* **2016**, *11*, 872.

***CHAPITRE I***  
**Rappel bibliographique sur les  
pérovskites**

Ce premier chapitre présente l'état de l'art de la famille des matériaux pérovskites, à savoir, la description de la structure, ses conditions de stabilité, les propriétés des matériaux ayant ce genre de structure ainsi que leur domaine d'application, ...etc.

## **I. Généralités sur la structure pérovskite**

### **I.1. Historique**

La structure pérovskite est l'une des structures les plus courantes dans les composés naturels de formule chimique générale  $ABX_3$ , où A est un alcalin, un alcalino-terreux ou une terre rare, B un métal de transition et X représente l'oxygène, le soufre ou un halogène.


Le minéral naturel, oxyde de titane de calcium ( $CaTiO_3$ ) est la première structure pérovskite qui a été découvert dans les montagnes de l'Oural de la Russie en 1839 par Gustave Rose [1]. Pour ensuite, le nommer pérovskite en l'honneur du minéralogiste Lev Aleksevich Von Perovski [2].

### **I.2. Aspect général du minéral**

La pérovskite existe à l'état nature est associée à plusieurs minéraux tels que : chlorite, talc, serpentine et melilite, elle présente un aspect métallique dont la couleur peut être noire, brune ou brun-rouge mais elle peut parfois être légèrement transparente. En plus elle a une densité de 4,0 et une dureté de 5,5 sur l'échelle de Mohs [3] (Tab. I.1). Les premières pérovskites synthétisées ont été produites par Goldschmidt (1926) de l'Université d'Oslo (Norvège) [4], ce qui a conduit à l'emploi du terme pérovskite comme une description d'une classe de composés qui partagent la même formule générale  $CaTiO_3$ .

Il faut bien noter que cette famille structurale est importante en termes de diversité de composition et d'abondance car les statistiques ont montré que plus de 50% du volume terrestre est composé de minéraux pérovskites [5]. Dans la figure I.1 nous avons rassemblé quelques photos de minéraux pérovskites.

**Tableau I.1 :** Caractéristiques physico-chimiques de la minérale pérovskite  $\text{CaTiO}_3$  [3].

<p><b><u>Pérovskite</u></b></p> <p>Catégorie IV : oxydes et hydroxydes</p>	
<p><b><u>Général</u></b></p>	<p><b><u>Identification</u></b></p>
<p>Non IUPAC : Titanate de calcium</p> <p>Classe de Strunz : 4.CC.30 [+]</p> <p>Classe de Dana : 4.3.3.1 [+]</p> <p>Formule chimique : <math>\text{CaTiO}_3</math></p>	<p>Masse molaire : <math>135,943 \pm 0,006</math> uma</p> <p>Ca 29,48 %, O 35,31 %, Ti 35,21 %</p> <p>Classe <i>dipyramidale</i></p> <p>Groupement <i>P bnm</i></p> <p>d'espace</p> <p>Système cristallin orthorhombique</p> <p>Réseau de Bravais primitif P</p> <p>Clivage bon à {100}, {010}, {001}</p> <p>Cassure sub-conchoïdale, inégale</p> <p>Habitus pseudo-hexagonal, botryoïdal, pseudo-cubique</p> <p>Échelle de Mohs 5,5</p> <p>Trait blanc-grisâtre</p> <p>Éclat submétallique</p>
<p><b><u>Propriétés optiques</u></b></p> <p>Indice de réfraction <math>a=2.3, b=2.34, g=2.38</math></p> <p>Pléochroïsme x,y,z: incolore</p> <p>Biréfringence biaxial (+) ; <math>\Delta=0.0800</math></p> <p>Dispersion <math>2 \nu z \sim 90^\circ</math> (mesurée)</p>	<p><b><u>Propriétés chimiques</u></b></p> <p>Densité 4,0</p>





**Figure I.1 :** Ensemble de pierres minérales pérovskites, cristaux, pierres naturelles (minerai de titane) isolé sur fond blanc.

### I.3. Formule chimique et ions constitutifs des pérovskites idéales

La structure pérovskite idéale est une structure cubique, de formule chimique  $ABO_3$ . Il faut bien noter que peu de composés pérovskites présentent la structure idéale cubique.

L'empilement cubique est construit avec 3 types d'atomes A, B et X où [5] :

1. A : un cation de grand rayon ionique (A : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K, ....) avec douze anions d'oxygène comme proches voisins (coordination égal à 12).
2. B : un cation de rayon ionique plus faible (B : Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta..) de valence plus grande entourée par six anions d'oxygène comme proches voisins (coordination 6).
3. X : un anion qui peut être oxyde ou fluorure, et dans d'autres cas, chlorure, bromure, iodure, sulfure ou hydruure, possédant dans cette structure six proches voisins (4 cations de type A et 2 de type B).

Ainsi, les pérovskites peuvent donc être considérées comme la combinaison de deux oxydes : un oxyde d'un élément à caractère ionique (le cation A) et un oxyde d'élément de transition à caractère plus covalent (le cation B). La structure pérovskite permet d'accueillir sur ses sites A ou B la plupart des cations métalliques du tableau périodique (Fig. I.2) et

même très souvent plusieurs cations différents sur le même site [6], donc on peut distinguer deux types de pérovskites :

**1. Les structures pérovskites simples :** Ce sont les structures  $ABO_3$  dont les sites A et B sont occupés respectivement par un seul type de cation ( $BaTiO_3$ ,  $KNbO_3$ ,  $NaTaO_3$ ,  $CaTiO_3$ ,  $PbTiO_3$ ,  $BaMnO_3$ ,  $KNbO_3$ ).

**2. Les structures pérovskites complexes :** Ce sont les structures dont l'un des sites A ou B est occupé par différents types de cations ( $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ ,  $PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$ ,  $Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$ ,  $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$ ,  $PbMg_{0.33}Nb_{0.67}O_3$ ,  $PbCo_{0.25}Mn_{0.75}O_3$ ...).



**Figure I.2 :** Tableau périodique d'atomes pouvant être accueillis sur les sites A et B de la maille pérovskite

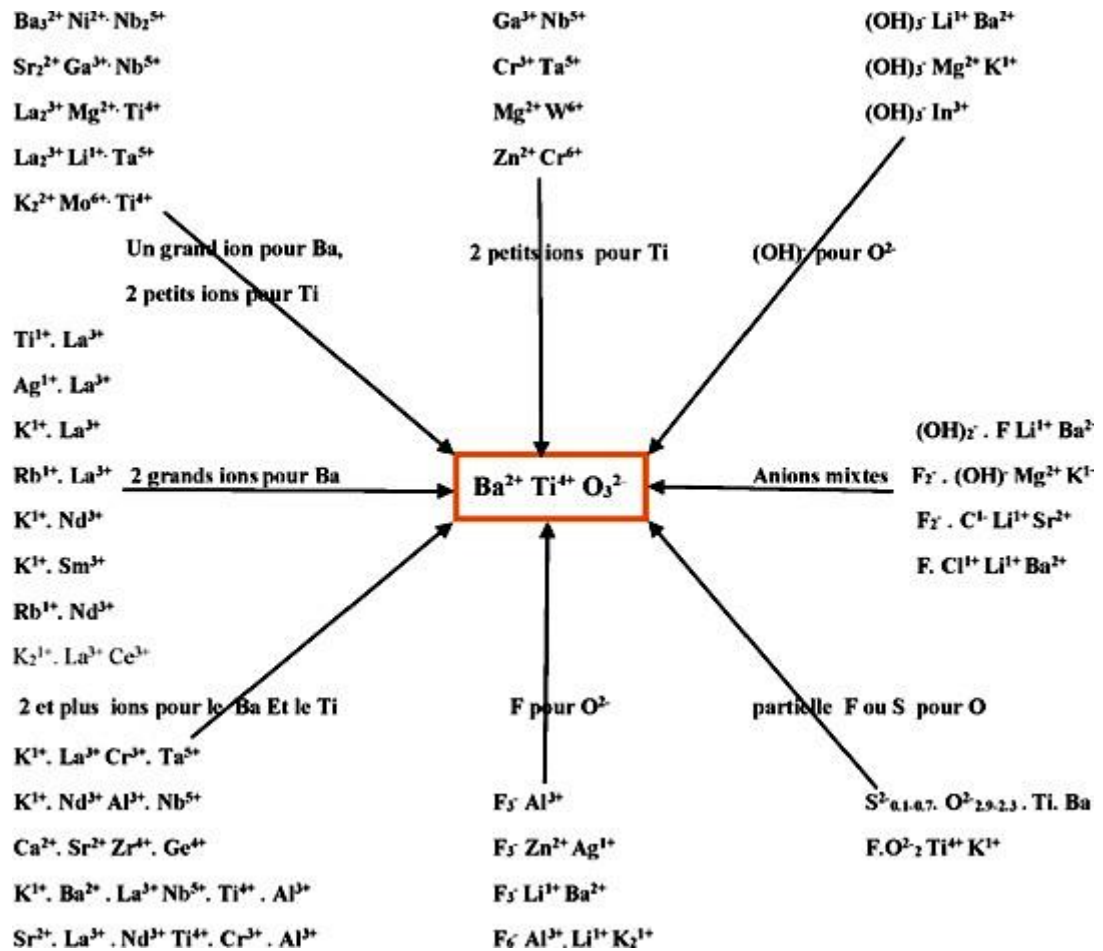
**I.3.1. La valence des cations A et B**

L'électro-neutralité de la structure est un facteur fondamental à prendre en considération, c.à.d, que la somme de valence des cations A et B (+6 trous) doit compenser la charge des anions  $O^{2-}$  (-6 électrons). L'état de valence des cations A et B pourra différer d'une pérovskite à l'autre et donne lieu, par exemple, aux configurations suivantes :

- [1+5]:  $A^{1+}B^{5+} O_3^{2-}$  ( $KNbO_3$ ),
- [2+4]:  $A^{2+}B^{4+} O_3^{2-}$  ( $SrTiO_3$ ),
- [3+3] :  $A^{3+}B^{3+}O_3^{2-}$  ( $LaTiO_3$ ).



La présence d'un faible déséquilibre de charge peut être compensée soit par changement de valence de cations soit par des lacunes d'oxygène. En revanche, le réseau pérovskite est un ensemble très compact qui ne permet pas la formation des compositions interstitiel [7]. En revanche, de nombreuses substitutions sont possibles sur les sites A ou B :  $A_{1-x}A_xBO_3$ ,  $AB_{1-x}B_xO_3$ . Dans la figure I.3 on donne, comme exemple, des substitutions multiples des ions de la pérovskite  $BaTiO_3$ .



**Figure I. 3 :** Cristallochimie de substitution multiple des ions dans la pérovskite [5].

### I.3. 2. Classification des pérovskites

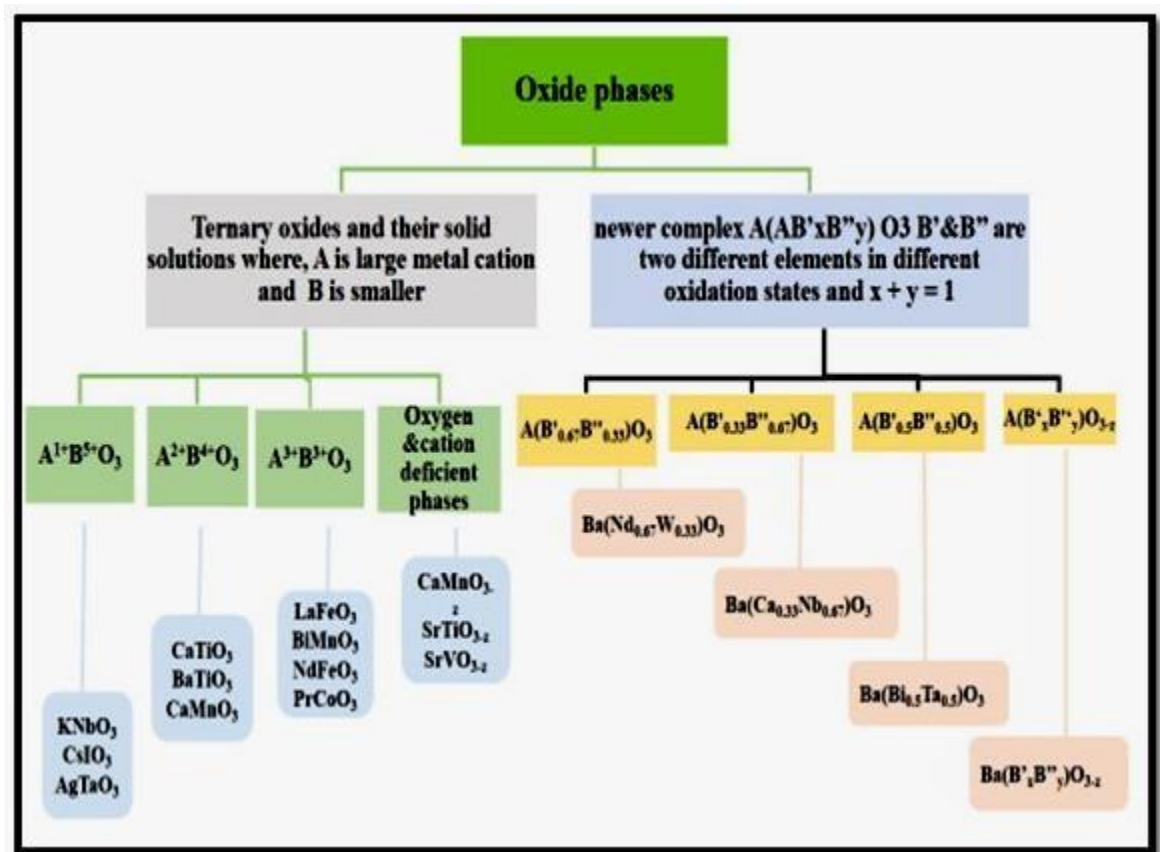
Une classification des structures de type pérovskite sur la base des rayons des ions métalliques constitutifs a été tentée par plusieurs chercheurs [8]. En raison de la flexibilité de la structure cristalline de la pérovskite  $ABO_3$  en plus de sa capacité à accueillir une large gamme de cations avec différents états d'oxydation.

L'opportunité de plusieurs substitutions à la position des cations est la principale caractéristique des pérovskites [9] qui conduisent à l'apparition de grands groupes de

composés avec des cations dissemblables en position B ( $AB_xB_{1-x}O_3$ ) ; avec différents cations en position A ( $A_xA_{1-x}BO_3$ ) ; et avec substitution dans les deux positions cationiques ( $A_xA_{1-x}B_xB_{1-x}O_3$ ).

Les valences des cations A et B sont généralement proches de 2+ et 4+ ; respectivement, mais dans certains cas, leurs valences seront 3+ pour les deux éléments uniquement si le cation  $B^{3+}$  a une coordination six. Les phases d'oxyde ont été principalement divisées en deux types [10], et la classification détaillée est illustrée dans l'organigramme donné à la figure I.4.

1. Oxyde ternaire de type  $ABO_3$  et leurs solutions solides qui, sur la base des états d'oxydation, peuvent être classées en  $A^{1+}B^{5+}O_3$ ,  $A^{2+}B^{4+}O_3$ ,  $A^{3+}B^{3+}O_3$  et espèces déficientes en oxygène et en cations.
2. Nouveaux composés de type complexe ( $AB'_xB''_y$ )  $O_3$  où B' et B'' sont deux éléments différents dans des états d'oxydation différents et  $x+y=1$ .



**Figure I. 4 :** Classification des structures de type pérovskite

Les composés de type complexe pérovskite,  $A(B'_xB''_y)O_3$ , peuvent être divisés en quatre sous-groupes [11] :

- (a) Composés avec des phases déficientes en oxygène,  $A(B'_xB''_y)O_{3-z}$ .
- (b) Autres qui contiennent des quantités égales des deux éléments B uniquement,  $A(B'_{0,5}B''_{0,5})O_3$ .

(c) Ceux dans lesquels l'élément d'état de valence supérieur a une valeur deux fois supérieure à celle de l'élément d'état de valence inférieur,  $A(B'_{0,33}B''_{0,67})O_3$ ,

(d) Ceux qui contiennent l'élément d'état de valence supérieur en deux fois plus que l'élément d'état de valence inférieur,  $A(B'_{0,67}B''_{0,33})O_3$ .

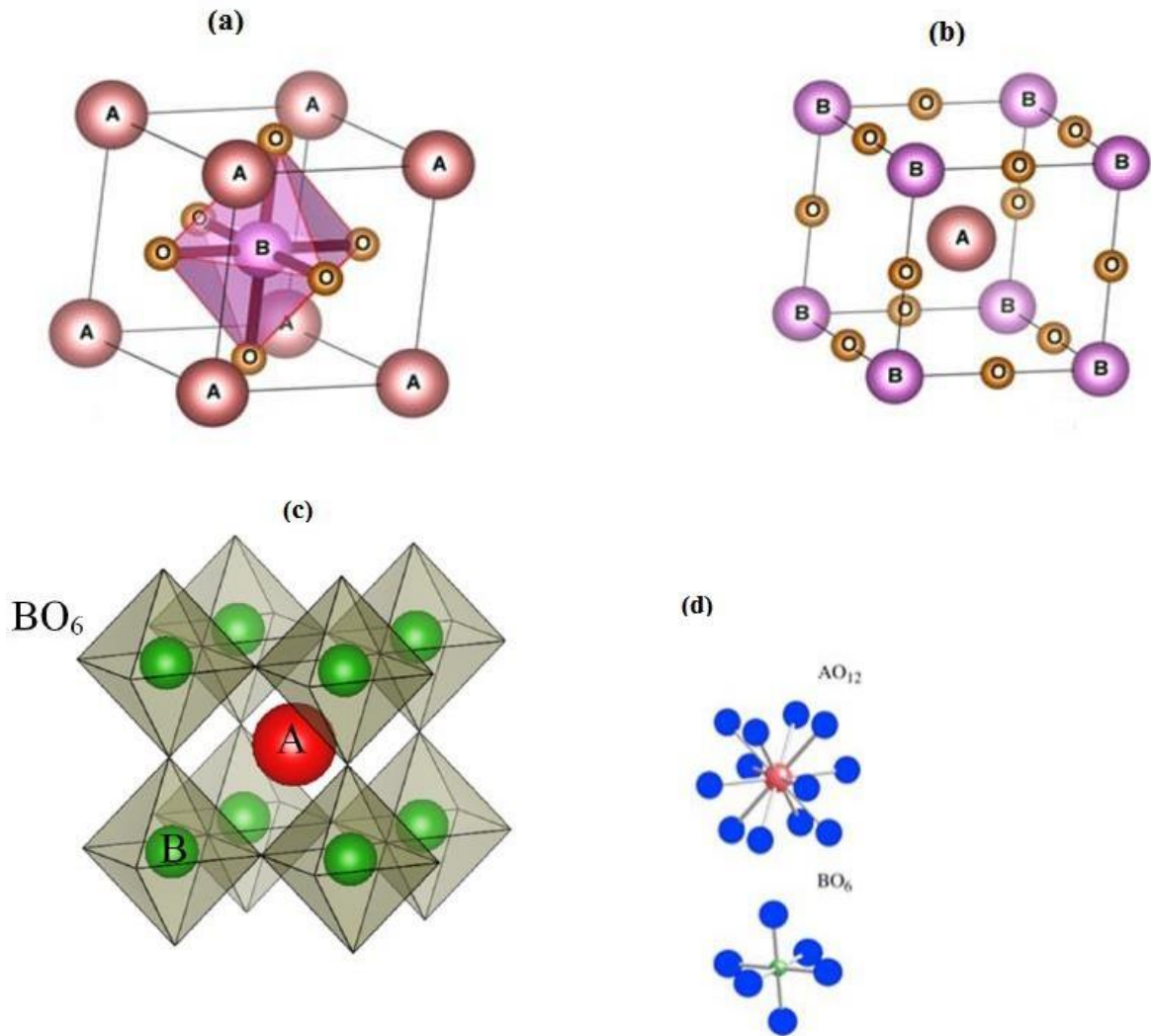
#### I.4. Description de la structure pérovskite

##### I.4.1. Représentation structurale de la pérovskite idéale

La structure pérovskite  $ABX_3$  de plus haute symétrie est décrite par une maille cubique de groupe d'espace  $Pm\bar{3}n$ . Un motif  $ABX_3$  par maille suffit pour décrire l'arrangement structural. Le paramètre de maille, noté  $a_p$ , est proche de  $4\text{Å}$  et correspond à la distance B-X-B.

La représentation structurale de la pérovskite peut être effectuée en plaçant l'origine sur un des deux cations A ou B qui correspond principalement à la représentation de Miller et Love [12] (Fig. I.5) :

- ✓ Dans la première représentation (Fig. I.5.a) A se trouve à l'origine, dans la position 1a (0, 0, 0), B se trouve au centre du cube, dans la position 1b ( $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ), et les anions (oxygènes dans la figure) se trouvent au centre de chaque face, dans la position 3c (0,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ).
- ✓ Dans la deuxième représentation (Fig. I.5.b), l'origine est déplacée d'un vecteur ( $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ), ce qui amène A à occuper la position 1b ( $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ), B la position 1a (0, 0, 0) les anions (oxygènes) se trouvant au milieu de chaque arête, dans la position 3d (0, 0,  $\frac{1}{2}$ ).
- ✓ Ainsi, la structure est idéalement constituée d'un réseau tridimensionnel d'octaèdres  $BO_6$  (Fig. I.5.c.) (le site B est de coordinence 6 : Fig. I.5.d) connectés par leurs sommets. Les espaces entre les octaèdres sont des cuboctaèdres dont le centre constitue le site A de coordinence 12 (Fig. I.5.d).



**Figure 1.5 :** Représentations de la structure pérovskite : (a) La maille élémentaire avec A en origine, (b) B en origine et par (c) Le réseau tridimensionnel d’octaèdres [BO<sub>6</sub>]. (d) Représentation de l’environnement des sites A et B.

Toutefois beaucoup de pérovskites présentent une symétrie moins élevée nécessitant le choix d’une maille plus grande pour décrire la structure. Plusieurs effets peuvent être à l’origine de ces déformations, entre autres celui dû à la différence des rayons ioniques des cations A et B (désaccord entre les deux sous réseaux AO et BO) ou encore celui dû aux déformations possibles des octaèdres, tel que l’effet Jahn-Teller qui sera détaillé dans ce qui suit.

## I.4.2. Conditions de stabilité de la structure pérovskite

Dans le cas de la structure idéale, ou structure prototype, tous les ions sont tangents entre eux. Les octaèdres  $\text{BO}_6$  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  $\text{O}^{2-}$  et ce sont donc les cations A et B qui vont avoir un impact sur la symétrie de la structure. Ainsi, la stabilité de la pérovskite dépend de deux principaux facteurs :

### I.4.2.1 Ionicité des liaisons anions-cations

La différence d'électronégativité entre les ions d'une structure pérovskite  $\text{ABO}_3$  permet d'avoir un aperçu de la stabilité de la structure. La structure pérovskite est d'autant plus stable que les liaisons mises en jeu (cation-anion) présentent un fort caractère ionique [13]. L'ionicité des liaisons peut se calculer par la formule suivante :

$$\bar{\chi} = \frac{(X_A - O) + (X_B - O)}{2}$$

$(X_A - O)$  et  $(X_B - O)$  sont respectivement les différences d'électronégativité entre A et O, B et O.

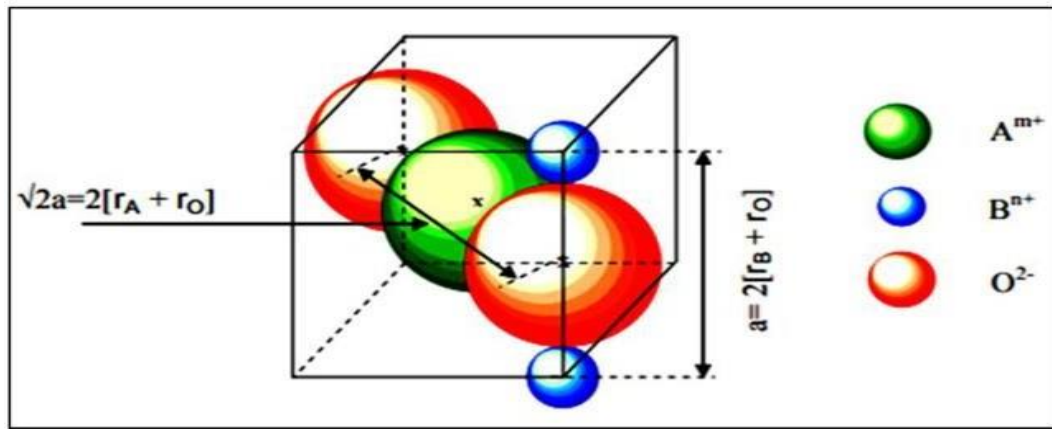
### I.4.2.2. Facteur de tolérance $t$ (Goldschmidt)

Lorsque la structure de la pérovskite présente une déformation de sa structure, cette dernière présente alors une baisse de symétrie. Goldschmidt en 1926 [14] introduit un facteur de tolérance quantitatif permettant de classer les différentes pérovskites en fonction de leurs structures, à partir des rayons ioniques des différents ions A, B et O notés respectivement  $R_A$  (en coordinence 12),  $R_B$  (en coordinence 6) et  $R_O$ . En considérant chaque constituant comme une sphère dure, chaque ion étant en contact lorsque la structure de l'aristotype est vérifiée, on obtient alors la relation :

$$a = 2R_O + 2R_B = (2R_O + 2R_A) / \sqrt{2} \quad (\text{Fig. I.6}).$$

En comparant les deux termes de l'équation précédente, on obtient le facteur de tolérance de Goldschmidt noté usuellement  $t$  :

$$t = \frac{(R_O + R_A)}{\sqrt{2} * (R_O + R_B)}$$



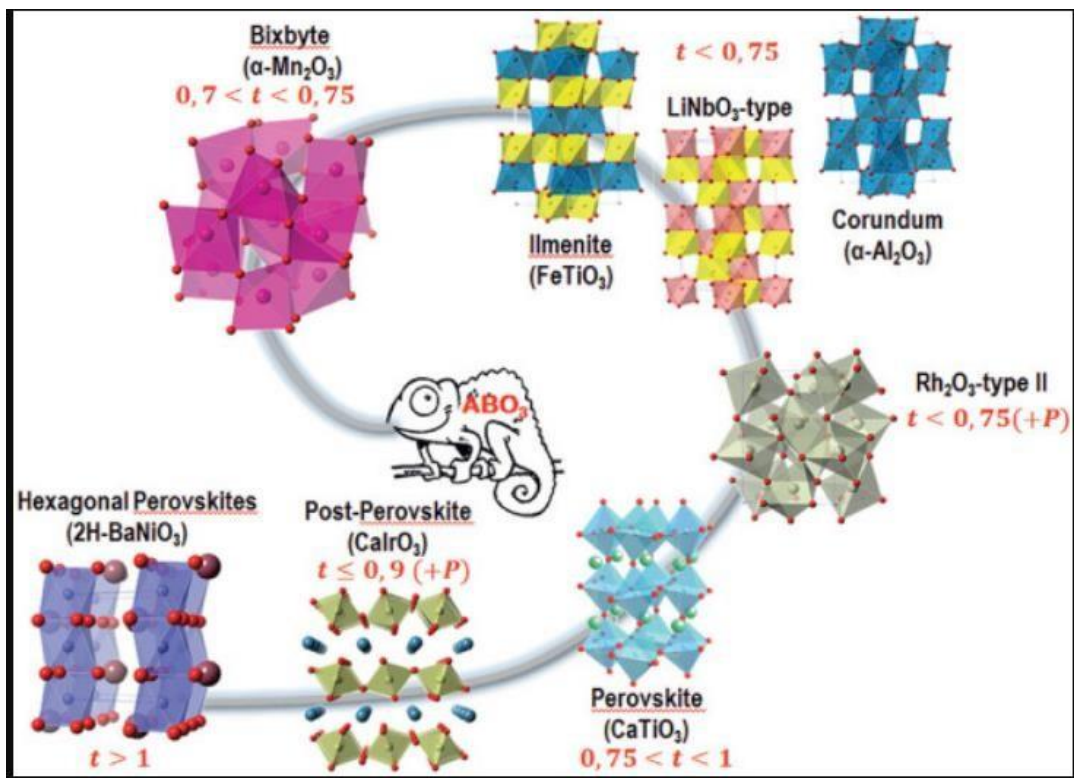
**Figure I.6 :** Les distances qui lient le paramètre de maille de la pérovskite cubique  $ABO_3$  aux rayons ioniques.

Le facteur  $t$  n'est toutefois qu'indicatif et n'est pas autosuffisant dans la détermination d'une structure, mais souvent un encadrement de sa valeur permet tout de même d'avoir une idée de la structure adoptée, comme cela est présenté dans le tableau I.2 et la figure I.7.

Pour une structure idéale, la valeur du facteur de Goldschmidt,  $t$ , est l'unité. Expérimentalement, la structure pérovskite est considérée comme stable pour :  $0,71 \leq t \leq 1,06$ . Cet intervalle permet donc de varier les compositions, notamment au niveau des cations utilisés.

**Tableau I.2 :** Structures cristallographiques attendues en fonction de la valeur du facteur de Goldschmidt [15].

Valeur de $t$	Structure(s) possible(s)	Explication
$>1$	Hexagonale	La taille du cation A est trop importante pour que A occupé le site cuboctaédrique.
De 0.9 à 1	Cubique	La taille des ions est idéale.
De 0.71 à 0.9	Orthorhombique, rhomboédrique	La taille du cation A est trop faible pour occuper totalement le site cuboctaédrique
$< 0.7$	Autres structures	La taille du cation A est similaire au cation B.



**Figure I.7 :** « Pérovskites - chemical chameleons » : Structures cristallographiques attendues en fonction de la valeur du facteur de Goldschmidt

Ainsi, en fonction de la valeur de  $t$ , des modifications structurales pourront être observées par rapport à la structure idéale cubique :

- Si  $t > 1$ , l'instabilité est dominée par les sites B : le cation A remplit la cavité cuboctaédrique tandis que le cation B est plus petit que le site octaédrique dans lequel il est localisé. Ce dernier se déplace dans sa cavité afin de réduire la longueur de certaines liaisons B-O et diminuer sa coordination. Cette situation est généralement favorable à l'apparition d'une structure polaire et ferroélectrique. C'est notamment le cas des composés  $\text{BaTiO}_3$  et  $\text{PbTiO}_3$ .
- Si  $t < 1$ , l'instabilité est dominée par les sites A : le cation B remplit la cavité octaédrique tandis que le cation A est plus petit que la cavité cuboctaédrique. Dans ce cas, une rotation des octaèdres pourra être observée, permettant ainsi de minimiser les distances A-O. Le cation A peut alors éventuellement se déplacer hors du centre de sa cavité. C'est le cas de  $\text{BiFeO}_3$  pour lequel il est observé simultanément une rotation des octaèdres ainsi qu'un déplacement des cations A et B.



Dans les deux cas, la symétrie de la pérovskite est abaissée et une déformation de la structure est observée par rapport à la structure prototype. Trois mécanismes peuvent être à l'origine de ces déformations[16]:

- ✓ déformation des octaèdres ( $\text{BO}_6$ )
- ✓ déplacement des cations (B) dans les octaèdres
- ✓ inclinaison des octaèdres

Les deux premiers sont la conséquence des instabilités électroniques (ex. Jahn-Teller). Le troisième peut être réalisé par inclinaison (ou « tilting » en anglais) des octaèdres  $\text{BO}_6$  rigides, reliés par les sommets (classification de Glazer). Ce type de déformation est observé lorsque le rayon du cation A est faible.

#### a. L'inclinaison et la rotation octaédrique

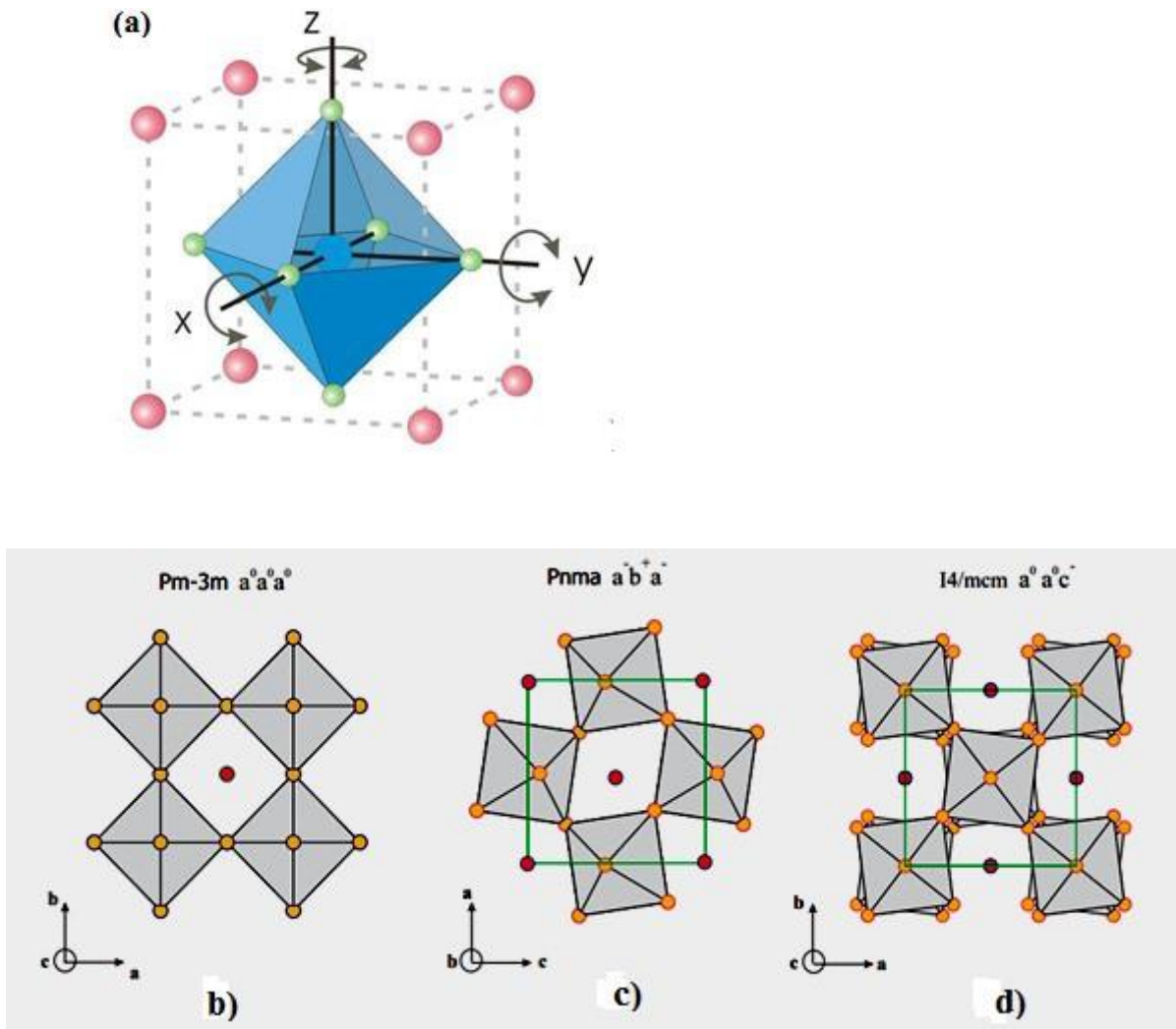
Dans de nombreux cas, une légère inclinaison des octaèdres autour des axes de symétrie, est associée à des cations A trop petits pour s'adapter à la structure idéale. L'inclinaison contribue à réduire légèrement la taille de la cavité du site A (mécanisme de compensation d'un décalage dans les longueurs des liaisons A-O=B-O). Elle peut également être envisagée en termes de rotations le long des axes x, y, et z (Fig. I.8.a) :

#### Notation de Glazer

Les déformations possibles ont été décrites par Glazer en 1972 [17] dans une classification regroupant les différents « tilts : rotation » d'octaèdres possibles. Il a ainsi dénombré 23 systèmes de « tilts ». Pour les identifier, il a mis en place une notation symbolique spécifique dans laquelle les trois directions principales de la maille prototype cubique sont les axes de rotation. Les lettres a, b et c sont associées respectivement aux rotations autour de ces axes. Dans le cas d'une rotation d'amplitude égale suivant plusieurs axes, la lettre est répétée : par exemple, on notera aaa un système où toutes les rotations sont identiques (Fig.I.8.b). Un exposant est affecté à chaque lettre, décrivant ainsi l'alternance des rotations d'une couche d'octaèdres à la suivante. Un "0" est utilisé lorsqu'il n'y a pas de rotation suivant l'axe considéré, un "+" lorsque les octaèdres pivotent en phase (Fig. I.8.c) (c'est-à-dire que les octaèdres des couches n et n+1 ont le même sens de rotation) et un "-" lorsque les octaèdres pivotent en antiphase (c'est-à-dire que le sens de rotation des couches n et n+1 est différent) (Fig. I.8.d).

Les trois systèmes les plus utilisés sont présentés sur les figures I.8 (b-d) [16].





**Figure I.8 :** (a) Les axes de basculement des octaèdres.

Possibilités de rotations des octaèdres  $BO_6$  dans les pérovskites  $ABO_3$  :

- (b) Octaèdres non pivotés ;
- (c) Octaèdres pivotés en phase
- (d) Octaèdres pivotés en antiphase

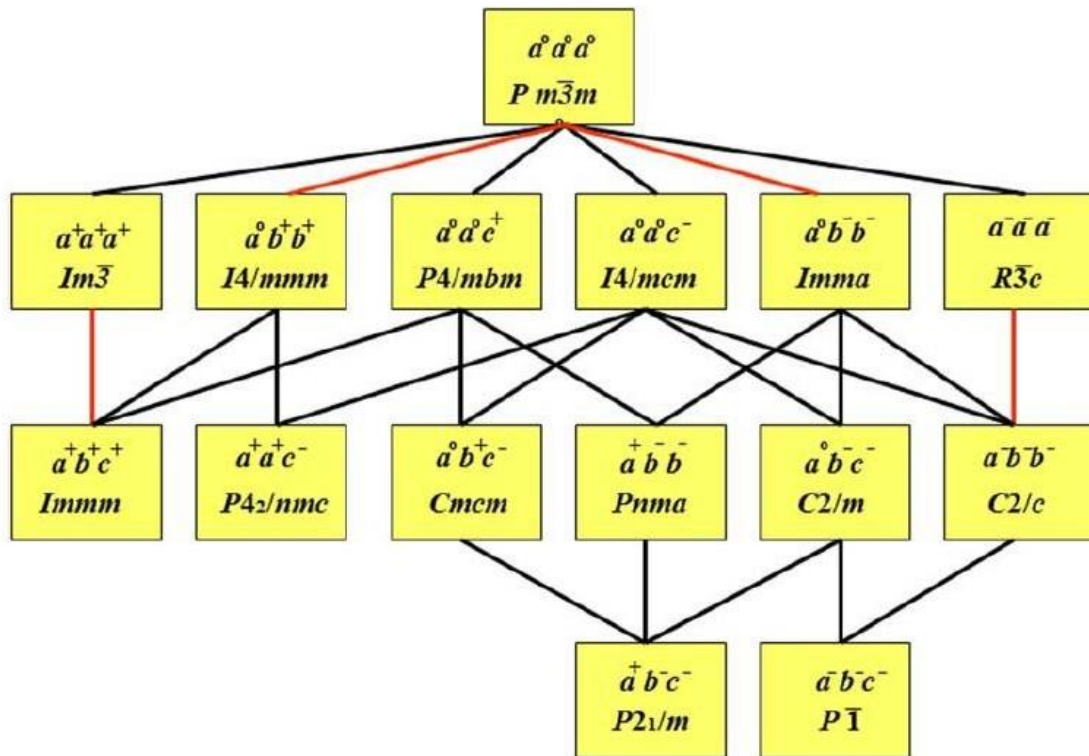
$a^0a^0a^0$  : décrit la pérovskite idéale cubique avec un groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$  [16]

$a^+b^+a^-$  : l'amplitude de rotation autour de a et c est la même, mais différente selon b. La rotation des octaèdres voisins selon a et c est dans une direction opposée, et identique selon b. Ce système de « tilt » est typique du groupe  $Pnma$  [16].

$a^0a^0c^+$  : l'amplitude de rotation est nulle le long de l'axe a et b (c'est-à-dire dans le plan de base), mais il existe une rotation le long du grand axe avec une direction opposée entre chaque couche. Cette représentation correspond au groupe d'espace  $I4/mcm$  [16].

Récemment, le nombre de rotations possibles des octaèdres a été réduit à 15 par Howard et Stokes [18]. Ils ont établi des relations de groupes à sous-groupes existant entre

eux et ont corrélé le groupe d'espace à son système de rotation convenable. Cette corrélation est représentée dans la figure I.9.



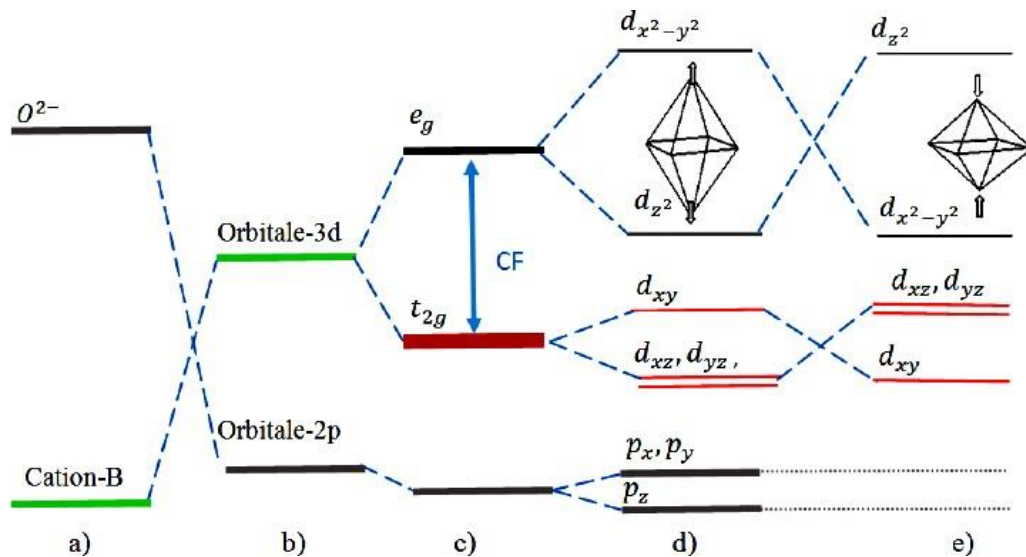
**Figure I.9 :** Représentation des relations groupes/sous-groupes des rotations d'octaédres dans les pérovskites. Les lignes rouges et noires indiquent les transitions de phase possibles du premier et du second ordre, respectivement [18].

### b. Distorsion octaédrique

La déformation structurale peut être due à l'élongation ou la compression des octaédres  $\text{BO}_6$ . Cet effet appelé effet Jahn-Teller. Ces derniers ont énoncé en 1937 leur théorie: "Toute molécule non linéaire dans un état électronique dégénéré se déforme de manière à diminuer sa symétrie, lever sa dégénérescence et minimiser son énergie" [19]. Cela implique que les pérovskites contenant des ions avec certaines configurations d'électrons « d » auront une stabilité accrue lorsqu'elles sont situées dans un environnement octaédrique déformé [20].

Les cations de site B sont toujours entourés par six anions d'oxygène voisins. En raison de la répulsion coulombienne entre les électrons des orbitales d cationiques et p d'oxygène, l'énergie de l'orbitale d augmente (Fig.I.10.b). Ainsi, un champ cristallin crée par les octaédres d'oxygène éclate les cinq orbitales d dégénérées en deux, une paire symétrique dégénérée triplement, marquée  $t_{2g}$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$ ) et une paire antisymétrique doublement dégénérée supérieure marquée  $e_g$  ( $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ ); ces dernières pointent directement selon l'axe des liaisons B-O Figure I.10.c. Un allongement ou une compression (Fig. I.10.d-e,

respectivement) de l'octaèdre éliminera la dégénérescence par un autre fractionnement des groupes  $t_{2g}$  et  $e_g$  qui est une deuxième levée de dégénérescence liée à l'effet Jahn-Teller. D'où la symétrie cubique s'abaisse à une structure tétragonale.



**Figure I.10 :** a) niveaux d'énergie des atomes isolés, b) déplacement des niveaux d'énergie dues au potentiel électrostatique, c) Levée de dégénérescence des orbitales 3d en champ octaédrique, d-e) Effet Jahn-Teller au sein d'un complexe octaédrique

### c. Le déplacement de cation B dans l'octaèdre

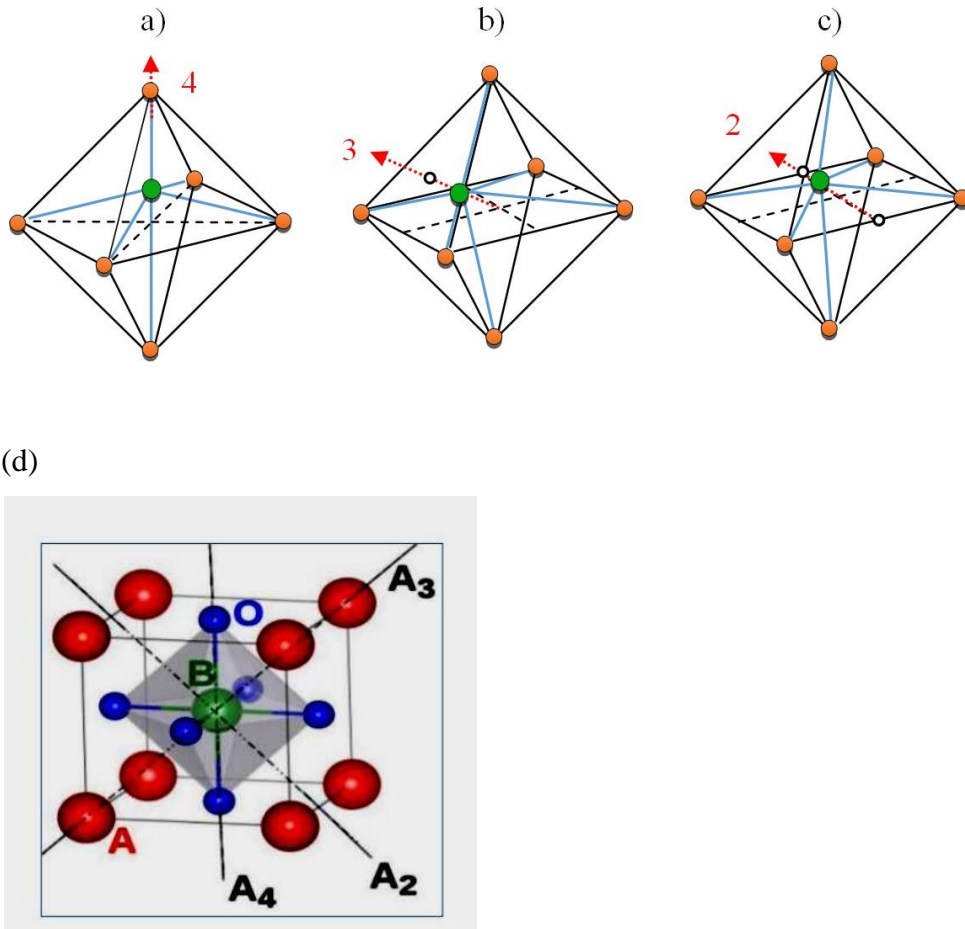
Dans la symétrie  $Pm\bar{3}n$  les pérovskites sont non polaires. Les structures polaires correspondent à des symétries plus basses, leurs mailles présentent alors de légères déformations de type quadratique, orthorhombique où rhomboédrique dues à une très faible modification des paramètres de la maille cubique. Ces distorsions correspondent à une déformation des octaèdres d'oxygène avec décentrage de l'ion B.

Le déplacement de cation métallique (B) du barycentre de l'octaèdre est attribué à l'effet Jahn-Teller de second ordre. Ce déplacement influence fortement la longueur des liaisons cation-anion (B-O), ainsi les propriétés diélectriques des phases pérovskite.

Pour préserver un degré maximum de symétrie, le déplacement de cations doit être suivant l'un des axes de symétrie de l'octaèdre (Fig. I.11. a-c), c'est-à-dire suivant certaines directions privilégiées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin. Ces directions sont schématisées sur la figure 1.11.d :

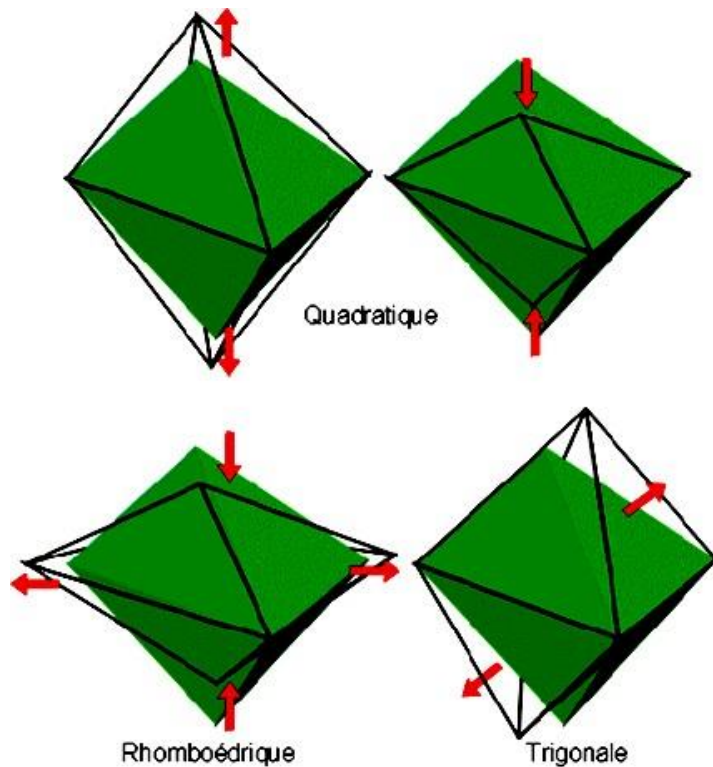
- ✓ les 3 axes d'ordre 4 (A4) dans la phase quadratique,

- ✓ les 6 axes d'ordre 2 (A2) dans la phase orthorhombique
- ✓ les 4 axes d'ordre 3 (A3) dans la phase rhomboédrique.



**Figure 1.11 :** Déplacement des cations B suivants: a) un axe 4 ( $\pi/2$ ), b) un axe 3 ( $2\pi/3$ ) et c) un axe 2 ( $\pi$ ). d) Directions de déformations privilégiées dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre des ions d'oxygènes.

La figure I.12. montre la déformation de l'octaèdre  $BO_6$  dans les systèmes quadratique, rhomboédrique et trigonale

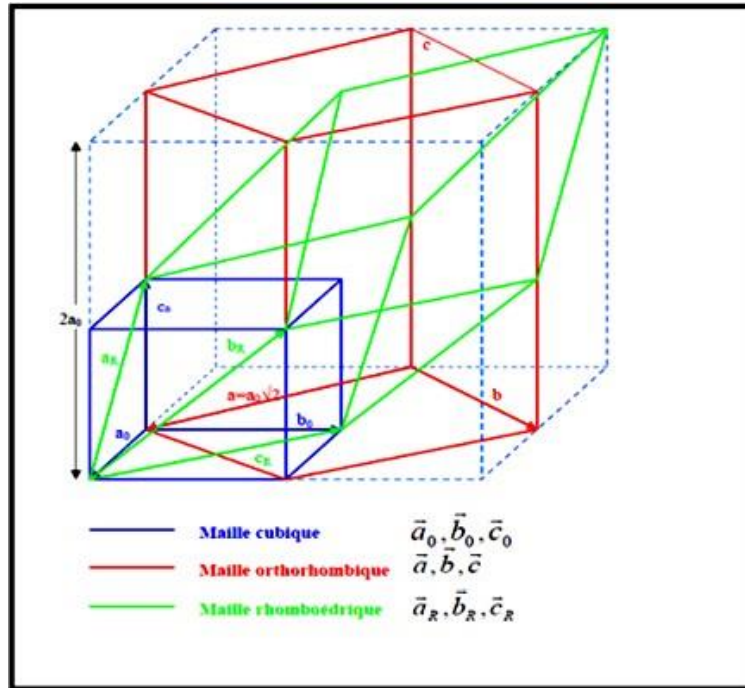


**Figure I.12 :** Distorsion octaédrique

**Remarque :** Il est également possible de définir le facteur octaédrique «O», correspondant au rapport des rayons ioniques du cation B et de l'oxygène « O » ( $O = \frac{r_B}{r_O}$ ), et permettant de rendre compte de la stabilité de l'octaèdre  $BO_6$ . Afin que l'octaèdre reste stable, ce facteur doit être compris entre 0.414 et 0.732 [21].

### I.5. Les types des pérovskites

La structure idéale est rarement rencontrée. Le plus souvent, on trouve des formes distordues, dans lesquelles la symétrie est abaissée par la rotation des octaèdres  $BO_6$ , leurs mailles présentent alors de légères déformations de type quadratique, rhomboédrique ou orthorhombique dues à une très faible modification des paramètres de la maille cubique. La figure I.13 présente la relation entre quelques symétries qui décrivent les pérovskites.



**Figure I.13 :** Relation entre les maille cubique, orthorhombique et rhomboédrique des pérovskites.

### I.5.1. Structure pérovskite tétragonale

L'exemple le plus connu d'une pérovskite tétragonale est probablement la forme du  $\text{BaTiO}_3$  ferroélectrique à la température ambiante, avec  $a = 3.994 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.038 \text{ \AA}$  et  $Z = 1$ . Dans ce cas les octaèdres  $\text{TiO}_6$  sont légèrement distordus (une liaison Ti-O à  $1.86 \text{ \AA}$ , quatre oxygène à  $2.00 \text{ \AA}$  et une plus longue à  $2.17 \text{ \AA}$ ). Le baryum est coordonné, par quatre oxygènes à  $2.80 \text{ \AA}$ , quatre à  $2.83 \text{ \AA}$  et quatre autres à  $2.88 \text{ \AA}$ .

### I.5.2. Structure pérovskite orthorhombique

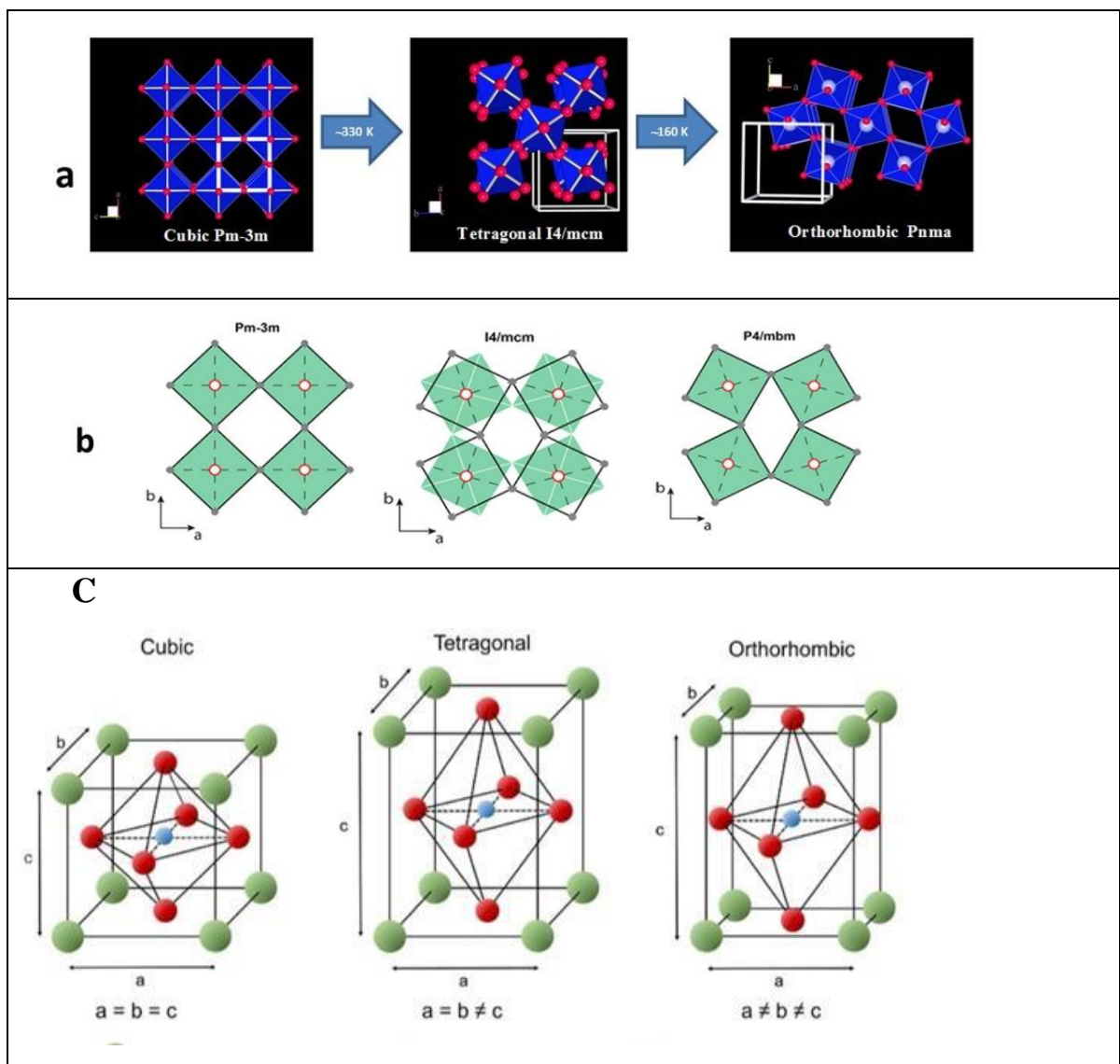
Dans le cas de la structure orthorhombique due à la distorsion de la structure cubique idéale le long de la diagonale de la face du cube, on aboutit à une maille élémentaire contenant quatre unités formulaires  $\text{ABO}_3$  et qui peut être décrite dans le groupe d'espace  $\text{Pbnm}$  comme un parallélépipède de dimension  $a=b=\sqrt{2} a_c$  et  $c \approx 2a_c$ ,  $a_c$  étant le paramètre de la maille cubique[22].

La structure  $\text{GdFeO}_3$  est probablement la plus illustrative de toutes les pérovskites orthorhombiques distordues. Son groupe d'espace est  $\text{Pbnm}$  et les paramètres de mailles sont :  $a = 5.346 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.616 \text{ \AA}$  et  $c = 7.666 \text{ \AA}$  avec  $Z = 4$ . Dans cette structure les octaèdres de  $\text{FeO}_6$  sont distordus et inclinés. En outre le polyèdre  $\text{GdO}_{12}$  est sévèrement distordu, montrant



des coordinations (8 + 4). D'autres matériaux adoptant cette structure orthorhombique distordue sont  $\text{NaUO}_3$ ,  $\text{NaMgF}_3$ ,  $\text{LaYbO}_3$ .

Dans la figure I.14 nous avons regroupés les trois symétries de la structure pérovskite à savoir la symétrie cubique, tétragonale et orthorhombique : les rotations relatives des couches voisines d'octaèdres  $\text{BO}_6$  le long de l'axe  $c$  sont représentées par des carrés verts remplis et des carrés noirs non remplis (Fig. I.14.b). Dans la structure cubique  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ , les octaèdres ne tournent pas. Dans la structure tétragonale  $\text{I4/mcm}$ , les octaèdres dans les plans voisins le long de l'axe  $c$  tournent dans le sens opposé, alors que dans la structure orthorhombique  $\text{P4/mbm}$  les octaèdres dans les plans voisins le long de l'axe  $c$  tournent dans le même sens [23]

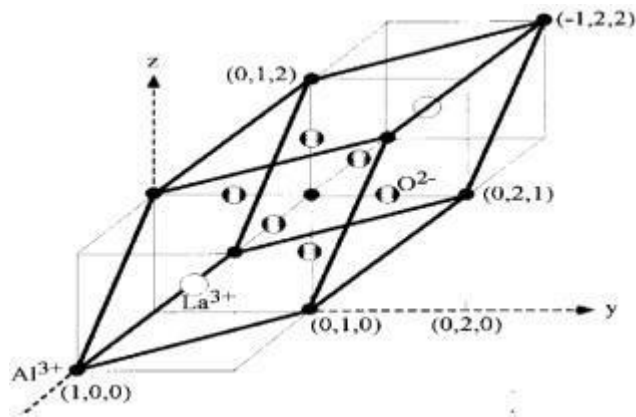


**Figure I.14 :** Représentation des symétries cubique, tétragonale et orthorhombique de la pérovskite : (a) et (b) illustration des rotations octaédriques (octaèdre  $\text{BO}_6$  en bleu et oxygène en rouge) .(c) Maille élémentaire des trois symétries.

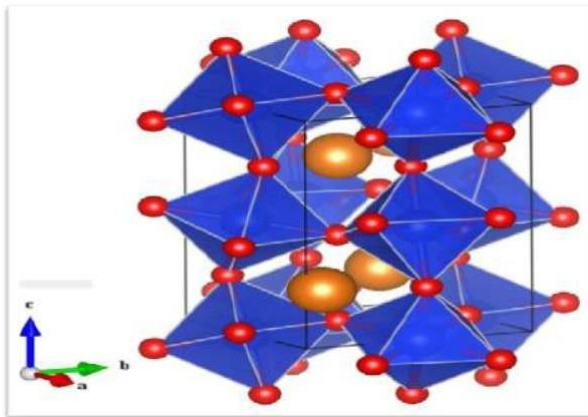
### I.5.3. Structure pérovskite rhomboédrique

La structure rhomboédrique résulte de la distorsion de la structure cubique idéale  $ABO_3$  le long de la diagonale du cube (Fig. I.15.a). C'est une maille élémentaire contenant deux unités formulaires  $ABO_3$  [22]. Elle est caractérisée par trois paramètres de longueurs égales,  $a = b = c$ , et trois angles  $\alpha, \beta, \gamma$  égaux, mais différents de ( $90^\circ$ ) et ( $120^\circ$ ). La structure rhomboédrique est représentée sur la figure I.14b. Les exemples des pérovskites rhomboédriques sont  $LaAlO_3$ ,  $PrAlO_3$ ,  $LaNiO_3$  et  $LaCoO_3$ .

(a)



(b)



**Figure I.15 :** (a)Exemple de la structure pérovskite rhomboédrique de  $LaAlO_3$  obtenue par distorsion de la structure cubique idéale  $ABO_3$  le long de la diagonale du cube

(b)Structure rhomboédrique de pérovskite selon l'orientation [8].

### I.5.4. Structure pérovskite monoclinique et triclinique

Les mailles unitaires ( $BiMnO_3$ ,  $BiScO_3$ ) monocliniques ou ( $AgCuF_3$  et  $CsPbI_3$ ,  $PbSnO_3$ ,  $BiCrO_3$ , etc.) tricliniques ont été mentionnées dans plusieurs cas. Cependant,



dans beaucoup de cas, ces mailles se sont avérées être des pseudos mailles d'une vraie maille multiple.

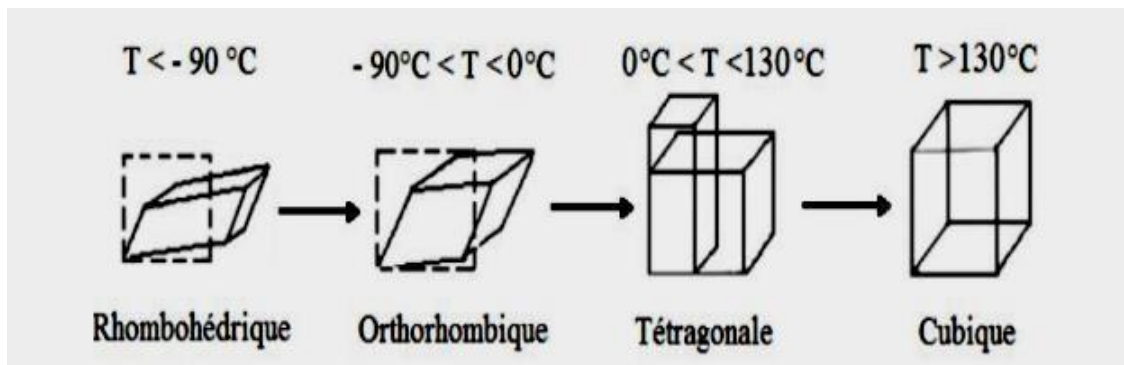
### I.5.5. Polymorphisme

Comme indiqué précédemment, un grand nombre de matériaux type pérovskite présentent plusieurs modifications polymorphes. Certaines d'entre elles sont très importantes pour les propriétés physiques et à leurs applications.

Par exemple, dans  $\text{BaTiO}_3$  (Fig. I.16) et  $\text{KNbO}_3$  on observe les transformations suivantes avec l'augmentation des températures :

**Rhomboédrique** ↔ **orthorhombique** ↔ **tétraгонаle** ↔ **cubique**

Ces changements de phase sont réversibles et toutes ces formes polymorphes possèdent une maille unitaire pseudo cubique avec  $a' \sim 4 \text{ \AA}$ . Il convient de noter que les trois formes sont ferroélectriques à plus basse température [24].



**Figure I. 16 :** Les changements cristallographiques de l'oxyde  $\text{BaTiO}_3$ .

## II. Les Doubles Pérovskites

Maintenant, non seulement les composés  $\text{ABX}_3$  simples sont inclus sous le nom de pérovskite, mais aussi différentes séries de composés contenant des cations mélangés, par exemple  $\text{A}_2\text{BB}'\text{X}_6$  appelé double pérovskite, cette structure dérivée de la pérovskite  $\text{ABX}_3$  lorsque la moitié de l'octaédrique  $\text{BX}_6$  est remplacée par d'autres  $\text{B}'\text{X}_6$  octaédriques appropriés aux cations  $\text{B}'$ .

### II.1. Formule générale et nature des cations constitutifs :

Les composés ayant la structure doubles pérovskites sont de formule général  $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ . 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

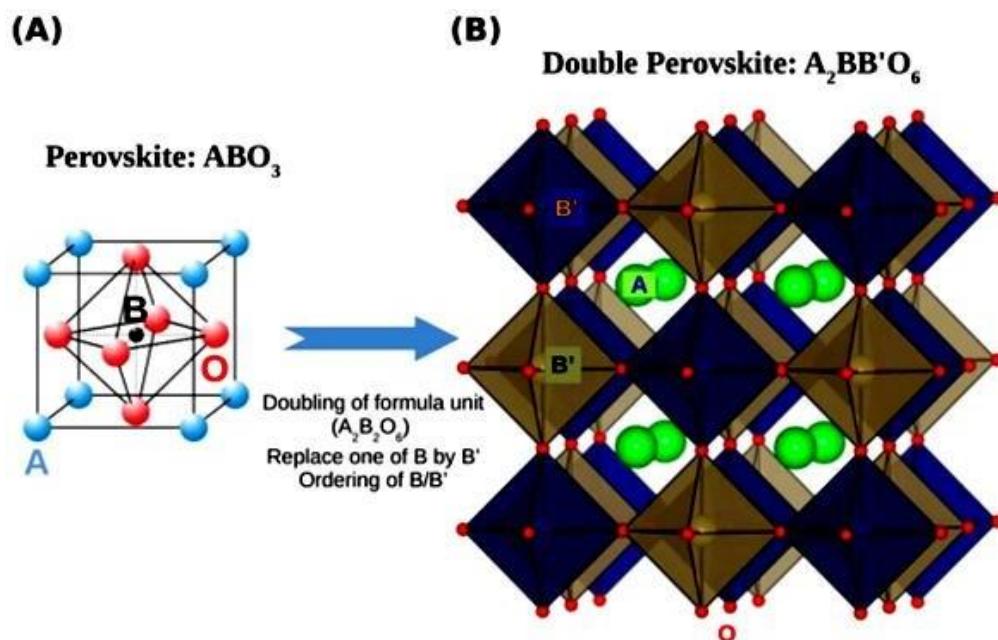
$\text{BO}_6$  et  $\text{B}'\text{O}_6$  joints par les sommets [25-26]. Ces composés ont été découverts au début des années 50 [27].

## II.2. Description de la structure

La double pérovskite idéale montre également une symétrie cubique dont le paramètre du réseau est le double de celui de l'aristo-type cubique simple  $\text{ABX}_3$ , qui est étudié par Lavat et Baran [28-29].

La différence entre une double et une simple pérovskite est la disposition des métaux de transition aux coins de la maille cristalline, tel qu'illustré dans la figure I.17. Une simple pérovskite aura le même métal de transition dans tous ses coins, alors qu'une double pérovskite en aura deux différents en alternance, suivant les trois axes cristallins définie par les arêtes du cube.

Selon l'arrangement des octaèdres ( $\text{BO}_6/\text{B}'\text{O}_6$ ) 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

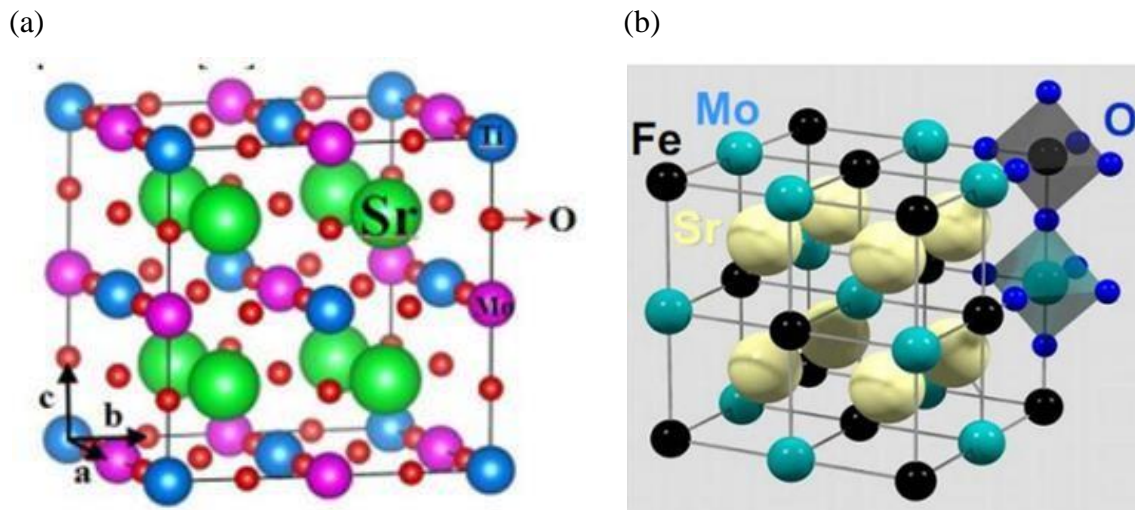


**Figure I.17 :** Représentation de la structure double pérovskite (B) dérivée de la structure pérovskite simple (A).

### II.3. Exemples de maille cristalline de double pérovskite

Les pérovskites doubles ( $A_2BB'O_6$ ) cristallisent dans une structure cubique avec le groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  (n° 225), les atomes A occupent la position Wyckoff 8c (1/4,1/4,1/4), les atomes B occupent la position Wyckoff 4a (0,0,0), les atomes B' occupent la position Wyckoff 4b (1/2,0,0) et les atomes O occupent la position Wyckoff 24e (x, 0, 0) [30].

Sur la figure I.17 nous avons donnés deux exemples de maille double pérovskite : le premier concerne la maille cubique idéale CFC ( $2a_p \times 2a_p \times 2a_p$ ) du composé  $Sr_2TiMoO_6$  (Fig. I.18.a), où la position d'oxygène  $x = 0.2456$  [30], et le second concerne la maille cristalline de l'oxyde  $Sr_2FeMoO_6$  (SFMO) (Fig. I.18.b). Pour ce composé c'est la maille quadratique centré qui lui correspond ( $\sqrt{2} a_p \times \sqrt{2} a_p \times a_p$ ) et qui permet de rendre compte d'une légère distorsion. Le groupe d'espace pour le SFMO est alors  $I4/mmm$  [31] et il peut différer selon plusieurs d'autres auteurs.



**Figure I.18 :** Maille cristalline de l'oxyde double pérovskite  $Sr_2TiMoO_6$  (a) et  $Sr_2FeMoO_6$  (b).

### II.4. Facteur de tolérance

En théorie, la structure de la pérovskite double  $A_2BB'O_6$  peut être vérifiée par le facteur de tolérance « t », qui est défini à l'aide de la formule suivante [32]:

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(\bar{r}_{(B,B')} + r_X)}$$

Où  $\bar{r}(B, B')$  est le rayon ionique moyen des cations B et B' [ $\bar{r}(B, B') = \frac{r_B + r_{B'}}{2}$ ]

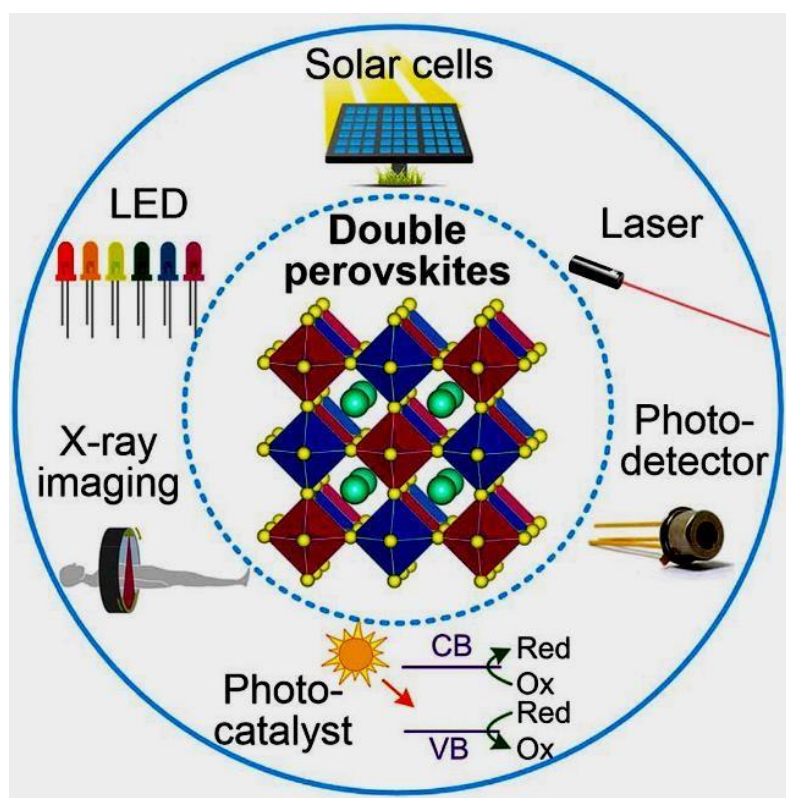
Avec l'augmentation de  $t$  dans le domaine de 0,78 à 1,05, la structure cristalline des composés de la double pérovskite passe de l'orthorhombique, tétragonale et cubique à l'hexagonale. La double pérovskite idéale est de structure cubique avec le groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  (225) tel que  $t \approx 1$  [33, 34, 20].

## II.5. Les types de double pérovskite

Cette famille de composés se divise en deux sous-familles : les composés ordonnés sur le site A de formule  $AA'B_2O_6$  et ceux ordonnés sur le site B de formule  $A_2BB'O_6$ . Dans le cas de la deuxième sous-famille, l'ordre sur le site B se manifeste par une alternance des métaux de transitions selon les trois directions de l'espace.

## II.6. Application des doubles pérovskites

Elles sont utilisées dans différents domaines tels que laser, cellule solaire, photo-catalyseurs....etc (Fig. I.19).



**Figure I.19 :** Les applications des doubles pérovskites.

**Remarque :** Nous tenons à signaler que durant notre recherche nous avons trouvé aussi des matériaux de formule générale  $A_2^{[12co]}A^{[12co]}B_2^{[6o]}B'^{[6o]}O_9$  qui font partie de la famille des triples pérovskites. Mais vue le manque de documents nous n'avons pas pu les détailler dans ce mémoire.

### III. Propriétés des pérovskites

Les matériaux pérovskites présentent de nombreuses propriétés intéressantes en raison de leur nature chimique caractéristique, telles que; leur non stoechiométrie des anions et/ou des cations, la structure électronique du mélange de valence, la distorsion de la configuration cationique et la valence mixte [35].

La possibilité de la pérovskite de synthétiser des multicomposants par substitution partielle de cations en positions A et B donne naissance à divers types de complexes aux propriétés particulières telles que; propriétés diélectriques, propriétés optiques, ferroélectricité, supraconductivité, piézoélectricité, multiferroïcité, magnéto-résistance colossale (CMR) et activité catalytique [35]....etc (Tab. I.3).

Durant les vingt dernières années, parmi les propriétés physiques observées dans les oxydes pérovskites, nous illustrerons dans cette partie les propriétés les plus étudiés.

**Tableau I.3 :** Quelques propriétés des oxydes de structure pérovskite

Propriétés	Matériaux
ferromagnétique	BaTiO <sub>3</sub> , PdTiO <sub>3</sub>
piézoélectrique	Pb(Zr, Ti)O <sub>3</sub> , (Bi, Na)TiO <sub>3</sub>
Conductivité électrique	ReO <sub>3</sub> , SrFeO <sub>3</sub> , LaCrO <sub>3</sub> , LaCoO <sub>3</sub> , LaNiO <sub>3</sub>
supraconducteur	La <sub>0.9</sub> Sr <sub>0.1</sub> CuO <sub>3</sub> , YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub> , HgBa <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
Conducteurs ioniques	La(Ca)AlO <sub>3</sub> , BaZrO <sub>3</sub> , CaTiO <sub>3</sub> , SrZrO <sub>3</sub> , BaCeO <sub>3</sub> , La(Sr)Ga(Mg)O <sub>3</sub> ,
magnétique	LaMnO <sub>3</sub> , LaFeO <sub>3</sub> , La <sub>2</sub> NiMnO <sub>6</sub>
catalytique	LaCoO <sub>3</sub> , LaMnO <sub>3</sub> , BaCuO <sub>3</sub>
Electrode	La <sub>0.6</sub> Sr <sub>0.4</sub> CoO <sub>3</sub> , La <sub>0.8</sub> Ca <sub>0.2</sub> MnO <sub>3</sub>

#### III.1. Propriétés électriques

Les pérovskites idéales sont des isolants électriques car tous les sites cristallins sont occupés et les fortes liaisons ioniques, c'est-à-dire les forces attractives entre les cations et les anions, immobilisent les atomes et leurs électrons. De ce fait, les électrons ne se propagent qu'avec difficulté dans le réseau cristallin [31].

Les pérovskites isolantes sont généralement décrites comme diélectriques, piézoélectriques, pyroélectriques et ferroélectriques. Ces noms décrivent la réponse du matériau, qui est toujours une polarisation électrique, à un stimulus externe appliqué.

- ✓ **La piézoélectricité** (du grec piézein presser, appuyer) : Certains matériaux piézoélectriques synthétiques sont les céramiques piézoélectriques à structure cristalline pérovskite [36] ayant la formule générale  $A^{2+}B^{4+}O^{2-}$  3.

La piézoélectricité est la propriété que possèdent certains corps de se polariser électriquement sous l'action d'une contrainte mécanique et réciproquement de se déformer quand on leur applique un champ électrique. Les deux effets sont indissociables. Le premier est nommé effet piézoélectrique *direct* ; le second effet piézoélectrique *inverse*. Cette propriété a de nombreuses applications scientifiques précieuses telles que; Allume-cigare, Capteurs, Microphones, Haute tension et source d'alimentation, Micros, Capteur de pression, Capteur de force, Jauge de contrainte, Actionneurs, Moteurs piézoélectriques, Modulateurs, Haut-parleur, multiplicateur de tension [37].

- ✓ **La ferroélectricité**

La cause fondamentale de la ferroélectricité dans les pérovskites d'oxyde peut être attribuée à l'idée que les cations de site B pourraient déplacer dans l'octaèdre [38,39,40], créant par la suite un dipôle électrique à l'intérieur de chaque octaèdre. La position du cation, pourrait être commutée d'une position décentrée à une autre sous l'influence d'un champ électrique suffisamment fort pour forcer les cations à basculer vers l'orientation opposée.

La ferroélectricité est le phénomène qui se produit lorsqu'un champ électrique externe est appliqué à certains matériaux conduisant à une polarisation électrique spontanée [41]. La découverte de la ferroélectricité dans les matériaux à base de pérovskite et d'autres titanates de baryum ( $BaTiO_3$ ) a ouvert de nouvelles applications différentes pour les matériaux ferroélectriques, suscitant un intérêt considérable pour d'autres types de ferroélectriques.

La propriété ferroélectrique est utilisée à plusieurs fins telles que; dans les dispositifs d'imagerie par ultrasons, les capteurs d'incendie, les caméras infrarouges, les capteurs de vibrations, les condensateurs accordables, les dispositifs de mémoire, les cartes RAM et RFID, les dispositifs d'entrée dans l'imagerie par ultrasons, et a. fabriquer des capteurs, des condensateurs, des dispositifs de mémoire, etc. [42].

- ✓ **Les diélectriques** : Dans les composés diélectriques les charges ne sont pas libres de se déplacer comme dans un métal mais, sous l'action d'un champ électrique, leurs charges positives vont avoir tendance à bouger légèrement selon la direction du champ et leurs charges négatives selon la direction opposée, créant des dipôles électriques +/- induits, orientés parallèlement au champ.

Les diélectriques étant de bons isolants électriques et thermiques, et sont par conséquent utilisés pour gainer les câbles électriques afin d'éviter des contacts avec d'autres câbles ou des personnes autant que dans les manches des casseroles. Ils sont utiles dans les



condensateurs. La plupart des diélectriques sont aussi transparents dans de larges gammes de fréquences, et sont quelquefois utilisés pour former une couche antireflet, par exemple sur certains modèles de verres de lunette [43].

#### ✓ **La supraconductivité**

Certains matériaux, une fois refroidis sous une température sérieuse spécifique, présentent une résistance électrique nulle et une expulsion des champs de flux magnétiques, ce phénomène appelé supraconductivité [44].

Le type de structure pérovskites fournit un excellent cadre structurel en raison de l'existence de la supraconductivité. Les pérovskites contenant du Cu agissent comme des supraconducteurs à haute température. Le premier exemple rapporté de pérovskites supraconductrices est la pérovskite La-Ba-Cu-O et il en existe bien d'autres [45]. Les oxydes de pérovskite ont maintenant éclipsé l'utilisation de composés intermétalliques comme source de nombreux matériaux supraconducteurs tels que; bronzes de tungstène au césium et Sodium, potassium, rubidium [46].

#### ✓ **La magnétorésistance**

La magnétorésistance colossale (CMR) est une propriété de matériaux particuliers (principalement des oxydes de pérovskite à base de manganèse) qui leur permet de modifier leur résistance électrique en présence d'un champ magnétique [47]. La découverte de cette propriété (CMR) affecte la pérovskite manganite dopée aux ions alcalino-terreux divalents  $RE_{1-x}AE_xMnO_3$ , où AE représente les ions alcalino-terreux divalents (Ca, Sr, Ba) et RE est la terre rare trivalente (La, Pr, Sm, etc.) [48].

### **III.2. Activité catalytique**

La structure pérovskite a montré une activité catalytique élevée et sa stabilité a permis la préparation de plusieurs composés à partir d'éléments avec des statuts de valence peu communs ou un grand manque d'oxygène [49]. Ils peuvent également agir comme catalyseur de gaz d'échappement de moteur, catalyseur de nettoyage et catalyseur automobile intelligent pour diverses réactions environnementales catalytiques. Certains types de pérovskite (contenant Cu, Co, Mn ou Fe) ont montré une action catalytique sur la désintégration directe du NO à haute température en raison de l'apparition d'un manque d'oxygène et de la simple élimination de l'oxygène de surface sous la forme d'un produit de réaction [50]

### III.3. Propriétés optiques

Les pérovskites ont fourni une classe très spéciale de matériaux avec d'excellentes propriétés optiques et de photoluminescence. L'étude des propriétés optiques des cristaux à domaine unique de BaTiO<sub>3</sub> à différentes températures [51] a montré que l'indice de réfraction du cristal était presque une valeur constante (2,4 de 20° à 90°C et atteint 2,46 à 120°C) [52]. Le monocristal de BaTiO<sub>3</sub> de 0,25 mm d'épaisseur s'est avéré transmettre de 0,5 μ à 6 μ. Le coefficient optique des monocristaux de titanate de strontium a été obtenu de 0,20 μ à 17 μ de longueur d'onde [53].

La densité optique de CaTiO<sub>3</sub> a montré des caractéristiques d'absorption assez similaires à celles des cristaux de SrTiO<sub>3</sub> à l'exception que les absorptions sont décalées vers des longueurs d'onde plus courtes [54]. Ces deux composés ont été envisagés pour les fenêtres infrarouges à haute température. Le SrTiO<sub>3</sub> est considéré comme un excellent matériau à utiliser avec des détecteurs infrarouges optiquement immergés [55].

## IV. Application technologique des matériaux pérovskites

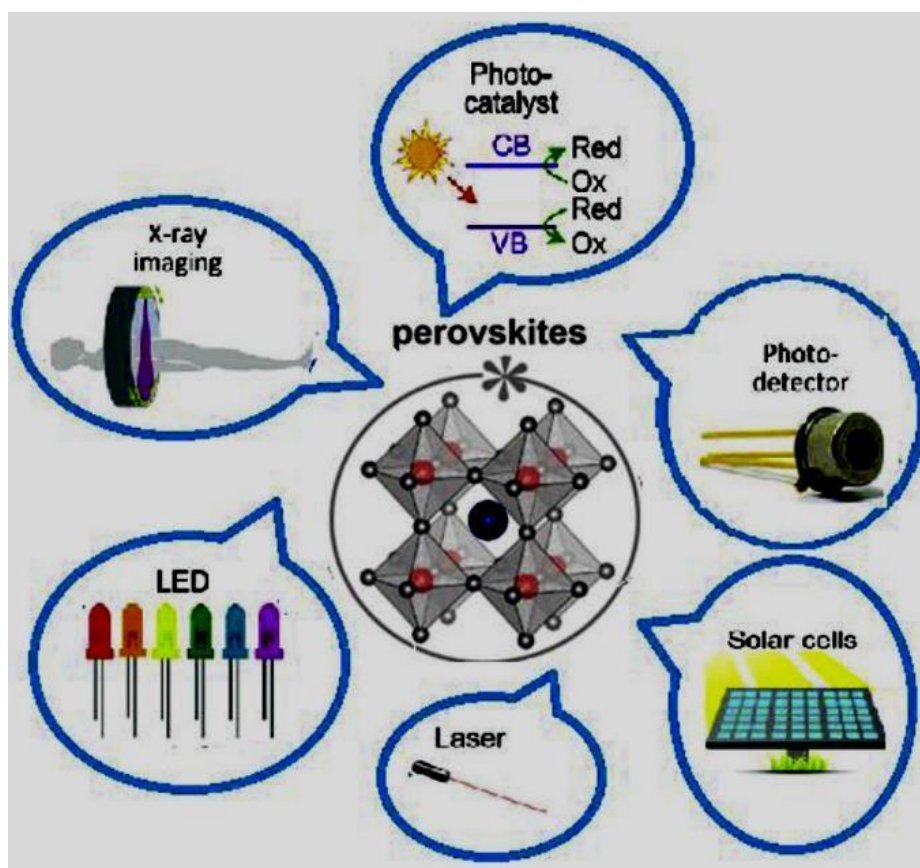
Les pérovskites jouent un rôle important dans la technologie de l'industrie. Elles sont utilisées dans les mémoires, les condensateurs [56], les appareilles à micro-ondes [57], les manomètres et l'électronique ultrarapide [58]. Elles sont supraconductrices à des températures relativement élevées [59], elles transforment la pression mécanique ou la chaleur en électricité (piézoélectricité) [60], accélèrent les réactions chimiques (catalyseurs) [61] et changent soudainement leur résistance électrique lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique (magnétorésistance) [62]. Les pérovskites avec les ions de métaux de transition (MT) occupants le site B, montrent une variété énorme de propriétés électroniques ou magnétiques intrigantes [63]. Cette variété est non seulement liée à leur flexibilité chimique, mais également au plus grand degré relié au caractère complexe que les ions de métaux de transition jouent dans certaines coordinations avec l'oxygène ou les halogénures [64]. Tandis que le magnétisme et les corrélations électroniques sont habituellement liés aux couches d'électrons 3d non remplies, des propriétés diélectriques prononcées sont reliées aux couches d'électrons 3d remplies [65]. Ces matériaux très prometteurs trouvent de plus en plus des applications dans les céramiques transparentes [66], les colorants non polluants [67], les cellules photovoltaïques [68] ou les piles à combustibles [69]. Les pérovskites ont des possibilités d'utilisation quasi universelles car il est possible de faire varier dans des limites très larges leurs propriétés, pour cette raison A. Reller et T. Williams les ont appelées les caméléons chimiques « Pérovskites - chemical chameleons » [70]. Le tableau I.4 et la figure



I.20 rassemble des propriétés et des applications de quelques composés de structure pérovskite.

**Tableau I.4 :** Propriétés, Application de quelques oxydes de type pérovskite [71].

<b>Matériaux</b>	<b>propriétés</b>	<b>Applications</b>
BaTiO <sub>3</sub>	diélectrique	condensateur, capteur
(Ba, Sr)TiO <sub>3</sub>	pyroélectrique	Pyrodétecteur
PbTiO <sub>3</sub>	Pyroélectrique piézoélectrique	Pyrodétecteur transducteur acoustique
Pb(Zr, Ti)O <sub>3</sub>	Diélectrique, pyroélectrique Piézoélectrique, électro-optique	une mémoire non volatile, pyrodétecteur dispositif à ondes acoustiques de surface, dispositif de guide d'ondes
(Pb, La) (Zr, Ti)O <sub>3</sub>	Pyroélectrique, électro-optique	pyrodétecteur dispositif de guide d'ondes, affichage à mémoire optique
LiNbO <sub>3</sub>	piézoélectrique	pyrodétecteur, dispositif à ondes acoustiques de surface
(LiNbO <sub>3</sub> /Ti)	électro-optique	dispositif de guide d'onde, modulateur optique
K(Ta, Nb)O <sub>3</sub>	Pyroélectrique, électro-optique	pyrodétecteur dispositif de guide d'ondes, doubleur de fréquence
Pb(Mg <sub>1/3</sub> , Nb <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub>	diélectrique	mémoire, condensateur



**Figure I.20 :** Les applications des pérovskites

### Références

- [1] Site web : [fr.wikipedia.org/wiki/Gustav-Rose](http://fr.wikipedia.org/wiki/Gustav-Rose)
- [2] F.C. Hawthorne et R.B. Ferguson, *The Canadian Mineralogist*, 15, 36 (1977).
- [3] <https://fr.wikipedia.org/wiki/P%C3%A9rovskite>.
- [4] Site web : [fr.wikipedia.org/wiki/Victor\\_Goldschmidt](http://fr.wikipedia.org/wiki/Victor_Goldschmidt).
- [5] BENAÏSSA CHERIF Youcef « Structures Magnétiques des Pérovskites de type  $ABC_3$  Etude du premier principe », thèse de doctorat en science, Université de Mostaganem, 2018.
- [6] C. Lecat-Tillier et al. *Européen Polymer Journal*, 5, 437 (1980).
- [7] Mlle BOUCHARÈB Fadela « Etude ab-initio des propriétés électroniques et magnétiques de l'hétérostructure  $SrMnO_3/SrVO_3$  » Mémoire de Master, Université Abou bekr belkaid-Tlemcen, 2017.
- [8] Kuzmanovski, I., Dimitrovska-Lazova, S., Aleksovskaja, S., 2007. « Classification of perovskites with supervised self-organizing maps ». *Anal. Chim. Acta* 595, 182–189.
- [9] Dimitrovska, Sandra, Aleksovskaja, Slobotka, Kuzmanovski, Igor, 2005. « Prediction of the unit cell edge length of cubic  $A_2B_2B_0O_6$  perovskites by multiple linear regression and artificial neural networks ». *Cent. Eur. J. Chem.* 3 (1), 198–215.
- [10] Galasso, F.S., 2013 “ Structure, properties and preparation of perovskite-type Compounds ” *International Series of Monographs Solid State Physics*, vol. 7. Elsevier, p. 220.

## Références bibliographiques

---

- [11] Modeshia, D.R., Walton, R.I., 2010. “Solvothermal synthesis of perovskites and pyrochlores: crystallisation of functional oxides under mild conditions”. *Chem. Soc. Rev.* 39, 4303–4325.
- [12] S. C. Miller and W. F. Love, *Tables of Irreducible Representations of Space Groups*, (1967).
- [13] M. Lebid, « Etude de l’influence des conditions de synthèses sur les propriétés physicochimiques du système LaFeO<sub>3</sub> », Mémoire de Magistère, Université Mohamed Kheider Biskra (2012).
- [14] V. M. Goldschmidt, “Die gesetze der krystallochemie,” *Naturwissenschaften*, vol. 14, no. 21, pp. 477–485.
- [15] “Distortion of perovskites , goldschmidt.”
- [16] Cécile Autret “Etudes de pérovskite de manganèse (et structures dérivées) à propriétés de magnéto-résistance colossale » thèse de doctorat de l’université de Caen, 2002.
- [17] A.M. Glazer, The classification of tilted octahedral in perovskites, *acta crystallographica B* 28 : 3381 92 1972
- [18] C. J. Howard et H. T. Stokes, « Group-Theoretical Analysis of Octahedral Tilting in Perovskites », *Acta Crystallogr. B*, vol. 54, no 6, p. 782-789, déc. 1998.
- [19] H. A. Jahn, *Proc. Roy. Soc.* A161(1937) 220.
- [20] K. KI and DI.Khomskii. The jahn-tellere effect and magnetism: transition metal compounds. *Sov. Phys.Usp*, 25:231,1982.
- [21] Z.L. Wang and Z.C. Kang, *Functional and Smart Materials* (Springer US, Boston, MA, 1998).

## Références bibliographiques

---

- [22] Fatma ISSAOUI « Etude des propriétés magnétiques des matériaux à bases des métaux de transition sous forme de poudre ( $A_2BO_4$ ) et monocristaux ( $RMX_5$ ) », Thèse de doctorat de l'université de Grenoble, 2012.
- [23] Lead Iodide P. S. Whitfield, N. Herron, W. E. Guise, K. Page, Y. Q. Cheng, I. Milas & M. K. Crawford: "Structures, Phase Transitions and Tricritical Behavior of the Hybrid Perovskite Methyl Ammonium" "Scientific Reports | 6:35685 | DOI: 10.1038/srep35685.
- [24] K. Adaika, « Synthèse et caractérisation physicochimique des oxydes  $LaCr_{1-x}Cu_xO_3$  », Thèse de Doctorat, Université Mohamed Kheider-Biskra (2015).
- [25] Choy. J. H, Park. J.H, Hong. S. T and Kim. D. K, J. Solid State Chem. **111**, 370 (1994).
- [26] Cussen. E. J, Vente. J. F, Battle. P. D and Gibb. T. C, J, Mat. Chem. **7**, 459(1997).
- [27] Anderson .M.T, Greenwood .K.B, Taylor. G.A and Poeppelmeier. K .R, Prog. Solid State Chem. **22**,197(1993).
- [28] V. M. Goldschmidt, Geochemistry, ed. 2. Oxford Univ. Press, Oxford (1958).
- [29] Lavat, A. E.; Baran, E. J. *Vibrat.* **32**(2).167-174. (2003).
- [30] Yang Jian HUI, Fan Qiang " Promising electronic structure of double perovskite  $Sr_2TiMoO_6$  : Spin-polarized DFT+U approach" IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering **382** (2018) 022025 doi:10.1088/1757-899X/382/2/022025 .
- [31] CHERITI Mabrouk « Synthèse et étude du comportement électrochimique de la pérovskite  $La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$  et des doubles pérovskites  $Sr_2BMoO_6$  (B = Fe, Co) vis-à-vis de la réduction de l'oxygène » Thèse de doctorat de l'université de Sétif 1, 2014.
- [32] V.M. Goldschmidt, *Naturwissenschaften*, **1926**, 14, 477.
- [33] V. M. Goldschmidt, Geochemistry, ed. 2. Oxford Univ. Press, Oxford (1958).
- [34] Lavat, A. E.; Baran, E. J. *Vibrat.* **32**(2).167-174. (2003).

## Références bibliographiques

---

- [35] J.K. Kim, S.S. Kim, W.-J. Kim “**Sol-gel synthesis and properties of multiferroic BiFeO<sub>3</sub>**” Mater. Lett., 59 (2005), pp. 4006-4009.
- [36] Elena Aksel, Jennifer S. Forrester, Jacob L. Jones, Pam. A. Thomas, Katharine Page, R. Matthew “Monoclinic crystal structure of polycrystalline Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>” Appl. Phys. Lett., 98 (2011).
- [37] Thomas Kleckers”Electrical strain gauges, piezoelectric sensors or fiber Bragg sensors for force measurement: prospects and potentials” AMA Conferences-Sensor Proceeding (2013), pp. 21-27.
- [38] Richard JD.Tilley. Perovskites: structure-property relationships. John Wiley & Sons, 2016.
- [39] Richard JD Tilley. Understanding solids:the science of materials, chapter11.John Wiley & Sons,2004.
- [40] ME. Lines and AM.Glass.Principles and applications of ferroelectrics and related materials. 2001.
- [41] H. Retot, A. Bessiere, A. Kahn-Harari, B. Viana ”Synthesis and optical characterization of SrHfO<sub>3</sub>: Ce and SrZrO<sub>3</sub>: Ce nanoparticles” Opt. Mater., 30 (2008), pp. 1109-1114.
- [42] V. Raghavan” **Material Sciences and Engineering**” PHL Learnt private Limited, Delhi, India (2015), p. 463.
- [43] <http://www.physique-et-matiere.com/dielectrique.php>.
- [44] C. Kittel Introduction to Solid State Physics (eighth ed.), John Wiley & Sons Inc. (2005), p. 675.
- [45] Andrei Mourachkine “Room-Temperature Superconductivity” Cambridge International Science Publishing, Cambridge, UK (2004), p. 307

## Références bibliographiques

---

- [46] Robert J. Cava « Oxide superconductors » *Am. Ceram. Soc.*, 83 (14) (2008), pp. 5-58.
- [47] Hongjiao Li, Y. Zhao, Y. Wang, Y. Li "Sr<sub>2</sub>Fe<sub>2-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>6-δ</sub> perovskite as an anode in a solid oxide fuel cell: effect of the substitution ratio" *Catal. Today*, 259 (2) (2016), pp. 417-422.
- [48] K. Garg, P. Nordblad, M. Heinonen, N. Panwar, V. Sen, F. Bondino, E. Magnano, E. Carleschi, F. Parmigiani, S. Agarwal "Study of Sb substitution for Pr in the Pr<sub>0.67</sub>Ba<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> system" *J. Magn. Mater.*, 321 (2009), pp. 305-311.
- [49] Peleg Roni "The Perovskite Handbook" (first ed.), Metalgrass LTD (2018), p. 108.
- [50] Y. Nishihata, J. Mizuki, H. Tanaka, M. Uenishi, M. Kimura "Self-regeneration of palladium-perovskite catalysts in modern automobiles" *J. Phys. Chem. Solids*, 66 (2) (2005), pp. 274-282.
- [51] Hiromichi Ohta, Hidenori Hiramatsu "Fabrication, characterization, and modulation of functional nanolayers. Part III" *Nanoinformatics* (2018), pp. 207-235.
- [52] Yuqiao Zhang, Bin Feng, Hiroyuki Hayashi, Tetsuya Tohei, Isao Tanaka, Yuichi Ikuhara, Hiromichi Ohta "Thermoelectric phase diagram of the SrTiO<sub>3</sub>-SrNbO<sub>3</sub> solid solution system" *J. Appl. Phys.*, 121 (18) (2017).
- [53] Cong Xin, Philippe Veber, Mael Guennou, Constance Toulouse, Nathalie Valle, Monica Ciomaga Hatnean, Geetha Balakrishnan, Raphael Haumont, Romuald Saint Martin, Matias Velazquez, Alain Maillard, Daniel Rytz, Michael Josse, Mario Maglione, Jens Kreisel "Single Crystal Growth of BaZrO<sub>3</sub> from the melt at 2700 °C using optical floating zone technique and growth prospects from BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> flux at 1350 °C" *Cryst. Eng. Comm.*, 21 (2019), p. 502.

## Références bibliographiques

---

- [54] H. Zhang, X. Fu, S. Niu, Q. Xin "Synthesis and photoluminescence properties of Eu<sup>3+</sup>-doped AZrO<sub>3</sub> (A = Ca, Sr, Ba) Perovskite" *J. Alloy. Compd.*, 459 (2008), pp. 103-106.
- [55] Weiyi Jia, W. Xu, I. Rivera, A. Pérez, F. Fernández « Effects of compositional phase transitions on luminescence of Sr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>: Pr<sup>3+</sup> » *Solid State Commun.*, 126 (2003), pp. 153-157.
- [56] H. Bali, and B. Raveau, *Mat. Chem. and Phys.*, 8, 469 (1983).
- [57] G. Demazeau, *J. Développements Technologiques et Scientifiques*, 12, 933 (2009).
- [58] M. Ghedira, J. Marcus, J. Mercier, and C. Schlenker, *J. Chim. Sol.* 47, 113 (1983).
- [59] S. Gariglio et J.M. Triscone, *Compte Rendu Physique*, 59, 1 (2011).
- [60] R. Von Der et al. *solides State Communications*, 3, 151 (1979).
- [61] P. Guillaume et al. *Comptes Rendus Chimie*, 12, 731 (2009).
- [62] Chun-lian Hu et al. *Solide State Communications*, 149, 334 (2009).
- [63] S. Nirpendra, J. R. Yul, *Journal of the Korean Physical Society*, 53, 806 (2008).
- [64] J.P. Monthéard et al. *European Polymer Journal*, 12, 1158M, (1988).
- [65] Site web : [www.newtonphysics.on.ca/info/author.htm](http://www.newtonphysics.on.ca/info/author.htm).
- [66] Ph. Courty, H. Ajot, Ch. Marcilly, and B. Delmon, *Powder Technology*, 7, 21 (1973).
- [67] J. G. Mc Carty and H. Wise, *Catal. Today* 8, 231 (1990).
- [68] A. Kunioka and Y. Sakai, *Solid-State Electronics*, 8, 961 (1965).
- [69] N. Q. Minh, *Ceramic fuel cells*, *J. Am. Ceram. Soc.* 76, 563 (1993).
- [70] A. Reller, T. Williams, *Chemistry in Britain*, 25, 1227 (1989).



## Références bibliographiques

---

- [71] Yuanbing Mao , Hongjun Zhou , Stanislaus S. Wong “Synthesis, Properties, and Applications of Perovskite-Phase Metal Oxide Nanostructures” *Material Matters* 2010, 5.2, 50.

# ***CHAPITRE II***

## **Généralités sur les structures en feuillets**

Il existe différents types de défauts dans les structures pérovskites (3D). La non stœchiométrie peut être définie comme un défaut ponctuel : lacune cationiques sur les sites A, B ou anionique. Lorsque la concentration en défauts augmente, une mise en ordre de ces défauts peut être observée dans tout le cristal afin de minimiser l'énergie de réseau. Si la mise en ordre des défauts s'établit à longue distance, un réarrangement structural peut être observé. Les structures pérovskites en couches (2D) sont un exemple de l'extension périodique d'un défaut planaire à tout le cristal. Ces structures 2D (bidimensionnelles) sont liées à la structure 3D en coupant des couches du réseau 3D, selon certaines directions cristallographiques. Elles se distinguent par un plan selon lequel a lieu le cisaillement de la pérovskite tridimensionnelle, pour créer des feuillets, et par le vecteur de glissement entre deux feuillets adjacents.

Les structures du type pérovskite en feuillets s'organisent généralement suivant un enchainement bidimensionnel et infini (n), selon les axes  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$ , de structures pérovskite  $ABO_3$ , au sein desquelles viennent se loger différents cations ou structures cationiques. La structure conventionnelle  $ABO_3$  est d'ailleurs obtenue pour la valeur de  $n = \infty$  et constitue le membre final des séries de structures pérovskites en feuillets.

Ainsi, une autre famille de composés à structure pérovskite connue est celle des composés en couche(s). Ces matériaux possèdent des propriétés différentes suivant leur composition ainsi que leur organisation cristalline. Elles peuvent ainsi être utilisées pour leurs propriétés diélectriques, leur conduction ionique ou leurs propriétés magnétiques. De ce fait, ces pérovskites peuvent être utilisées dans une large gamme d'applications.

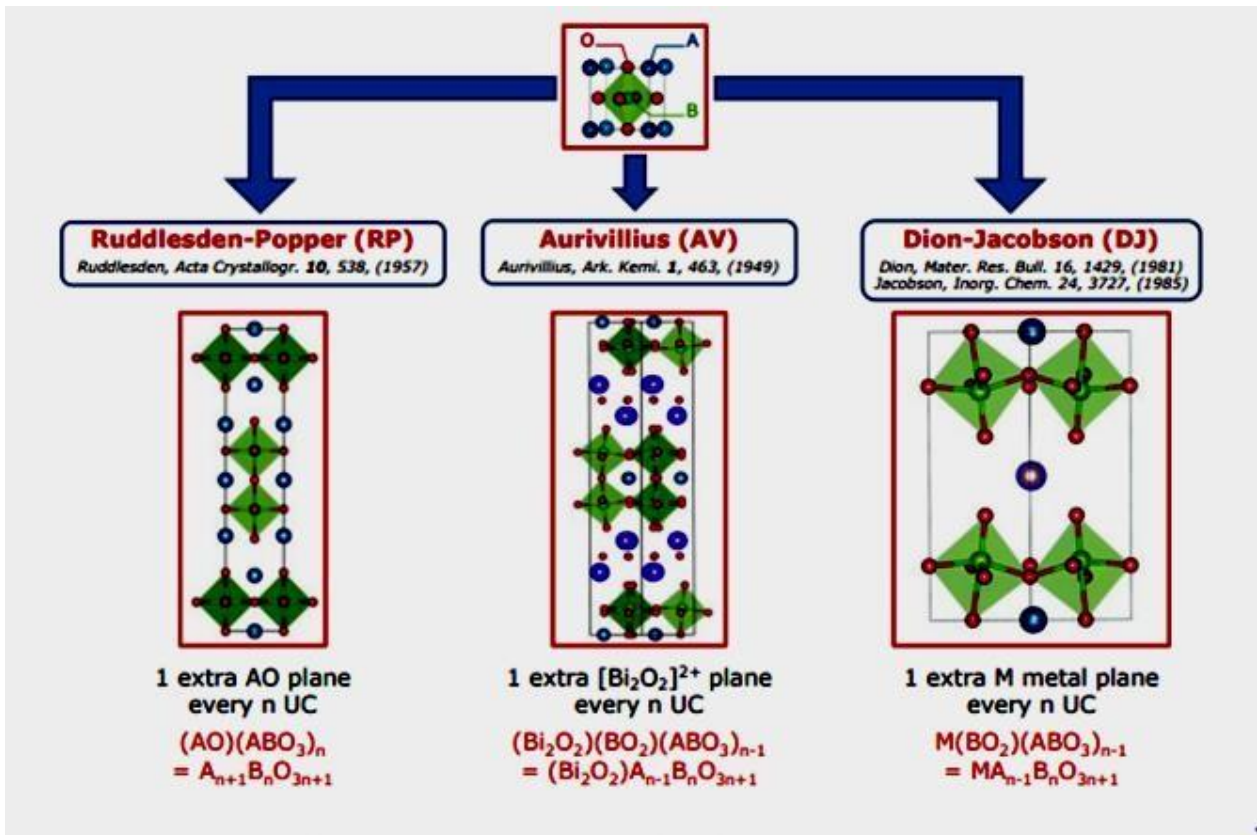
Les familles de pérovskites en couche(s) (feuillets) les plus fréquemment rencontrées sont présentées dans la suite de cette partie. Elles ont pour formule générale :  $A_{n-1}B_nO_{3n+1}$  et  $A_nB_nO_{3n+2}$ .

### **I. Les structures pérovskites en feuillets de formule générale $A_{n-1}B_nO_{3n+1}$**

Une grande flexibilité structurale du réseau pérovskite est liée en grande partie à sa morphologie en « feuillets » atomiques AO/BO<sub>2</sub> le long de la direction (001). Cette caractéristique permet de réaliser de nouvelles phases stables par insertion périodique, le long de cette direction, de plans supplémentaires AO ou de plans d'autres éléments.

Ces structures, édifiées à partir de couches en feuillets de formule générale  $A_{n-1}B_nO_{3n+1}$ , se caractérisent par l'empilement suivant l'axe  $\vec{c}$  de n octaèdres [BO<sub>6</sub>] par feuillet. Au cœur de ces feuillets, les octaèdres sont joints par les sommets et la valeur de n définit l'épaisseur du feuillet. Au sein de cette famille, plusieurs variantes de structures pérovskites en feuillets existent. Celles-ci sont différenciables entre elles par le choix du motif séparant chaque feuillet. Nous pouvons ainsi

distinguer trois séries particulières de structures pérovskites en feuillets. Ces structures représentées sur la figure II.1 correspondent ainsi aux phases Dion-Jacobson du type  $A'[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$ , aux phases Ruddlesden-Popper  $A'_2[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]_2$  et aux phases Aurivillius  $(Bi_2O_2)^{2+}[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]^{2-}$ . Ces phases se distinguent les unes des autres par la présence au cœur de la structure de  $n$  couches d'octaèdres  $[BO_6]$  séparées les unes des autres par un ou deux plans de cations  $A'$ , ou par le motif  $Bi_2O_2$ .



**Figure II.1:** Phases dérivées du réseau pérovskite par insertion périodique de plans « (001) » [1].

## I.1 . Les phases de la série Ruddlesden-Popper (R-P) :

### I.1.1. Historique :

Selon la recherche, le premier essai pour synthétiser un oxyde historiquement cristallisant avec la structure dite "Ruddlesden-Popper" remonte à 1933, quand I. Parga Pondal et K. Bergt portent à  $1400^\circ\text{C}$  un mélange de  $\text{CaCO}_3$  et  $\text{TiO}_2$ , en proportions molaires 3 pour 2, et obtiennent une poudre rosâtre dans laquelle la réaction est incomplète, puisque seulement 1.43 mole de  $\text{CaCO}_3$  a réagi avec une mole de  $\text{TiO}_2$ . En 1955, Balz et Plieth décrivent la structure du  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ , montrant qu'elle peut être reliée à la structure pérovskite. Ils laissent aussi entendre que le composé  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  a une structure semblable à  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ . Dry et W.Trzebiatowski se réfèrent à l'existence de la phase

$\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  en 1957[2] et sa description structurale complète est publiée indépendamment dans le sillage de S.N.Ruddlesden et P.Popper ainsi que K. Lukaszewicz. Ils comprennent alors que cette structure est un intermédiaire entre la structure type pérovskite et la structure type  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ , et que la différence entre ces phases réside dans le nombre d'unités pérovskites entre chaque unité  $\text{SrO}$ . Ils envisagent ensuite la possibilité d'obtenir des composés dont le nombre d'unités pérovskite serait encore plus élevé et parviennent à synthétiser  $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ , mais pas  $\text{Sr}_5\text{Ti}_4\text{O}_{13}$ . C'est ainsi que la recherche sur les composés de ce type a commencé. Par la suite, ils ont pris le nom de Ruddlesden-Popper, de formule générale  $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{X}_{3n+1}$ .

### I.1.2. Définition et formule générale des phases R-P :

Les phases dites de Ruddlesden-Popper (RP), appelées structure R-P ou phases R-P et obtenues par insertion périodique de plans supplémentaires AO, sont particulièrement intéressantes. Des propriétés remarquables ont été déjà prédites théoriquement pour ces phases : dispersion hyperbolique de la fonction diélectrique [22], magnétorésistance géante [23], forte activité catalytique [24], ferroélectricité ajustable [25]. D'autres propriétés ont été aussi démontrées expérimentalement : matériaux diélectriques accordables et présentant de faibles pertes dans le domaine des microondes [26], ferroélectricité artificielle et ajustable [27].

La formulation générale de ce type de composé est  $\text{A}'_2[\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}]$ , ou  $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ , ou encore  $\text{AO-n}(\text{ABO}_3)$  avec  $n = 1, 2, 3, \dots, \infty$  [3]. Dans ce cas « n » correspond au nombre de couche d'octaèdre  $\text{BO}_6$  reliés par leurs sommets. Tant que n augmente, les phases ont tendance à être plus pérovskite, et finalement atteignent la structure pérovskite idéale pour  $n=\infty$ .

Ces phases autorisent de nombreuses substitutions et existent pour une grande variété de cations ( $\text{A}'$ , A = alcalins, alcalino-terreux ou terres rares, etc... et B = métal de transition).

Les membres les plus marquants issus de la phase Ruddlesden-Popper ont été recensés pour la valeur  $n=1$  et possèdent une structure cristallographique du type  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ . À titre d'exemple, des composés cristallisant dans ces phases R-P sont donnés dans le tableau II.1

**Tableau II.1 :** Exemple de composé de structure R-P.

B	n = 1	n = 2	n = 3
<b>Mn</b>	Sr <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	Sr <sub>3</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Sr <sub>4</sub> Mn <sub>3</sub> O <sub>10</sub>
	Ca <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	Ca <sub>3</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Ca <sub>4</sub> Mn <sub>3</sub> O <sub>10</sub>
	(La,Sr) <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	(La,Sr) <sub>3</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Sr <sub>4</sub> Mn <sub>3</sub> O <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub>
	Sr <sub>2</sub> MnO <sub>3</sub> Cl		
<b>Fe</b>	Sr <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub>	Sr <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Sr <sub>4</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>10</sub>
	Sr <sub>2</sub> FeO <sub>3</sub> X	Sr <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub> X <sub>2</sub>	(La,Sr) <sub>4</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>10</sub>
	(La,Sr) <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub>	(La,Sr) <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	
<b>Co</b>	Sr <sub>2</sub> CoO <sub>4</sub>	Sr <sub>3</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Sr <sub>4</sub> Co <sub>3</sub> O <sub>10</sub>
	La <sub>2</sub> CoO <sub>4</sub>	Sr <sub>2</sub> (Y,Ca)Co <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	La <sub>4</sub> Co <sub>3</sub> O <sub>10</sub>
	Nd <sub>2</sub> CoO <sub>4</sub>	Sr <sub>3</sub> CoO <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub>	Nd <sub>4</sub> Co <sub>3</sub> O <sub>10</sub>
	Sr <sub>2</sub> CoO <sub>3</sub> Cl		
<b>Ni</b>	(La,Sr) <sub>2</sub> NiO <sub>4</sub>	(La,Sr) <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	(La,Sr) <sub>4</sub> Ni <sub>3</sub> O <sub>10</sub>
	Nd <sub>2</sub> NiO <sub>4</sub>		Nd <sub>4</sub> Ni <sub>3</sub> O <sub>10</sub>

### 1.1.3 Stabilité des phases R-P

La stabilité des phases R-P sur les pérovskites de type  $A^{2+}B^{4+}O_3$  a été abordée par Aleksandrov [4]. Certaines pérovskites de cette classe ne présentent jamais des phases R-P stable comme par exemple BaTiO<sub>3</sub> (voir tableau II.2). De telles prédictions sont basées sur les rayons des cations et de l'anion.

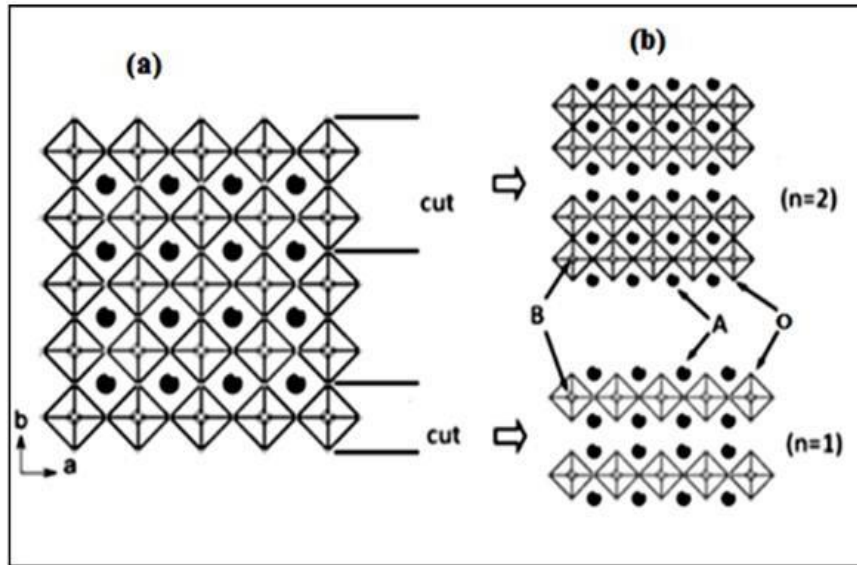
**Tableau II.2:** Possibilités de formation de phases RP de type  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  pour  $n = 1, 2, 3$ . L'indice 0 ( $n = 0$ ) impliquerait la non formabilité des phases RP.

$B^{4+} \rightarrow$ $\downarrow A^{2+}$	Ti	Zr	Cr	Mn	V	Fe	Sn	Pb	Hf	Tb	Rh	Ru
Ba	0	12	0	0	0	0	12	123	1	1	0	1
Sr	123	1	123	123	123	123	12	0	1	1	1	123
Ca	123	0	0	123	123	0	0	0	0	0	0	0
Nd	123	1	0	0	1	1	0	0	1	1	0	0
Sm	123	1	0	0	1	1	0	0	1	0	0	0
Eu	123	1	0	0	1	1	0	0	1	0	0	0
Dy	123	0	0	0	1	1	0	0	1	0	0	0

## I.1.4. La structure cristalline des phases RP

### I.1.4.1. Obtention des phases RP

Les phases RP sont obtenues par le plan (001)<sub>p</sub> selon lequel a lieu le découpage de la structure pérovskite (Fig. II.2) et le vecteur de glissement dans le plan de découpage entre deux feuillets adjacents est de  $\frac{\vec{a}+\vec{b}}{2}$



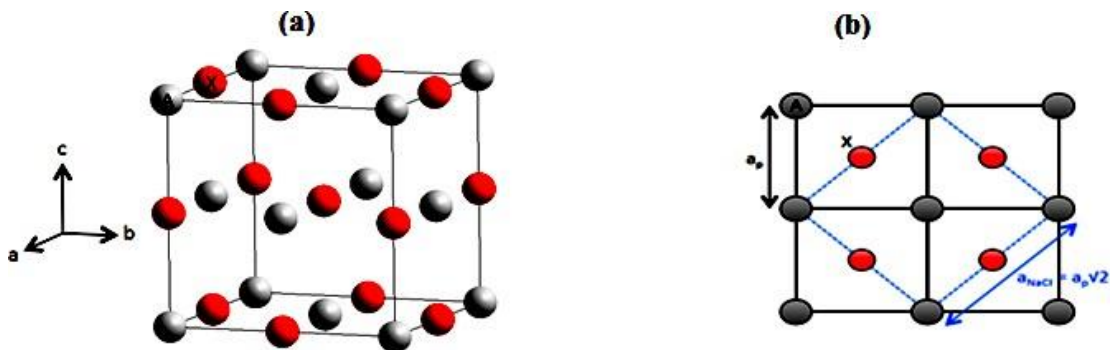
**Figure II.2 :** Obtention des pérovskites 2D des composés  $A_2BO_4$  ( $n = 1$ ) et  $A_3B_2O_7$  ( $n = 2$ ) (b) par coupure de pérovskite (3D) (a).

En réalité, pour conduire à une structure de type Ruddlesden-Popper, les blocs de  $n$  éléments de structure pérovskite sont espacés les uns des autres par un cisaillement cristallographique au sein des plans (001) ( $\vec{a}, \vec{b}$ ), selon la direction [110] de la maille pérovskite. Le réseau de structure pérovskite est donc interrompu à intervalles réguliers, de manière à ce que les sommets qui partagent normalement un anion « O » soient espacés, créant ainsi un défaut d'anions dans la structure. L'introduction d'une unité AO permet de compenser ce défaut d'anions et ainsi de restaurer les polyèdres  $BO_6$ . Chaque bloc pérovskite est donc séparé d'une épaisseur d'environ  $1/2ap\sqrt{2}$  selon l'axe  $c^*$ .

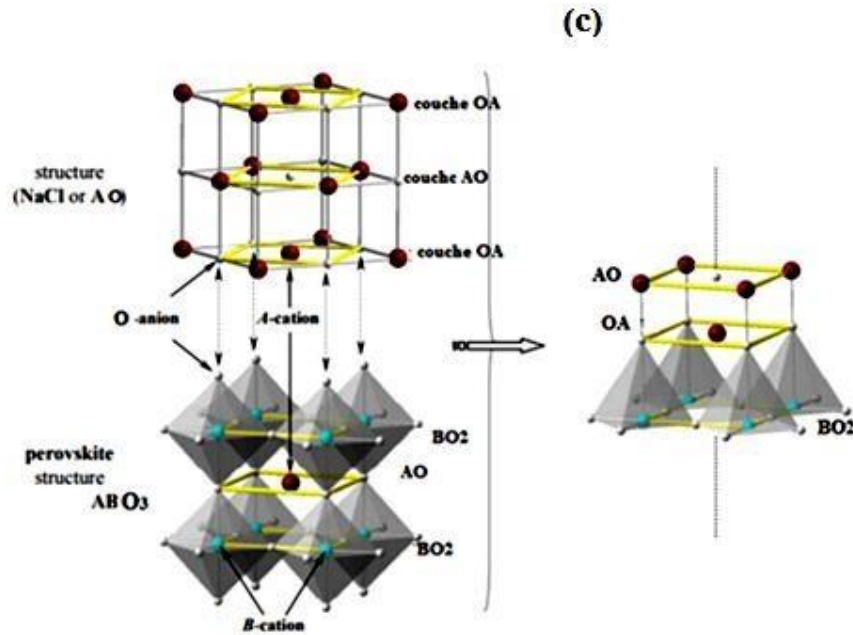
### I.1.4.2. Description structurale

Les phases Ruddlesden-Popper  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  [48] sont décrites comme l'alternance de  $n$  couches pérovskites  $ABO_3$  consécutives et d'une couche AO de structure de type NaCl. Cette dernière cristallise dans un système cubique à faces centrées et de groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ , les cations A et les anions O (X) se situent ainsi aux sommets et au centre des faces de deux cubes respectifs imbriqués l'un dans l'autre, mais décalés de  $(1/2, 0, 0)$  (Fig. II.3.a).

Les structures pérovskite et NaCl présentent la particularité d'avoir un plan commun (Fig.II.3.b) et le paramètre de maille de la structure NaCl,  $a_{NaCl}$  peut être relié à celui de la pérovskite  $a_p$ , par la relation:  $a_{NaCl} = a_p\sqrt{2}$ . Ce plan commun servant alors de jonction entre les deux structures [5]. L'intercroissance entre les blocs AO de type NaCl et les blocs  $ABO_3$  de type pérovskite est montrée sur la figure II.3.c.

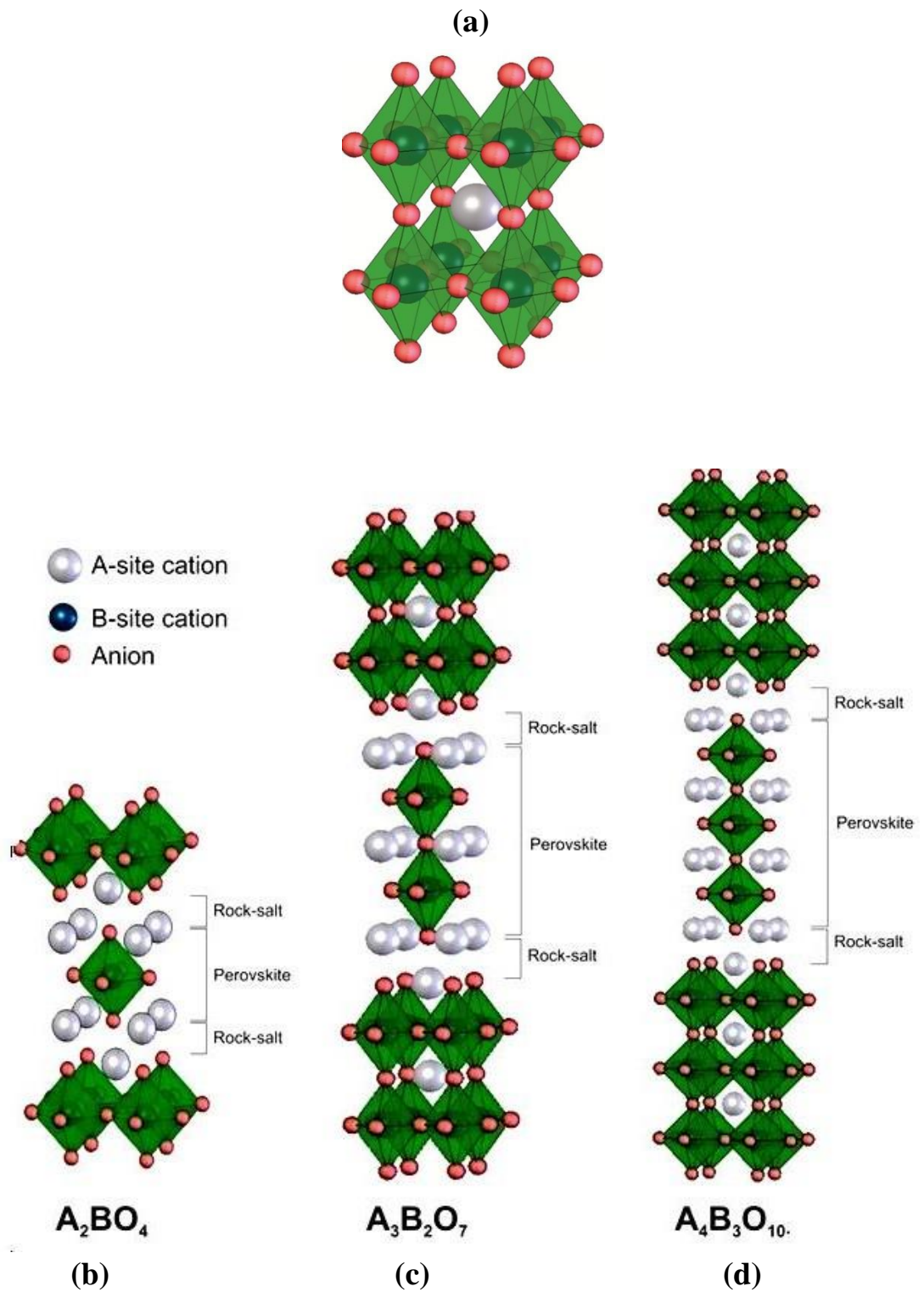






**Figure II.3 :** (a) Représentation de la structure type NaCl, (b) Relation entre la maille pérovskite (trait noir plein) et la maille NaCl (trait bleu en fins pointillés) : mise en évidence d'un plan commun [5].(c) Schéma représentant une intercroissance entre les blocs AO de type NaCl et les blocs  $ABO_3$  de type pérovskite.

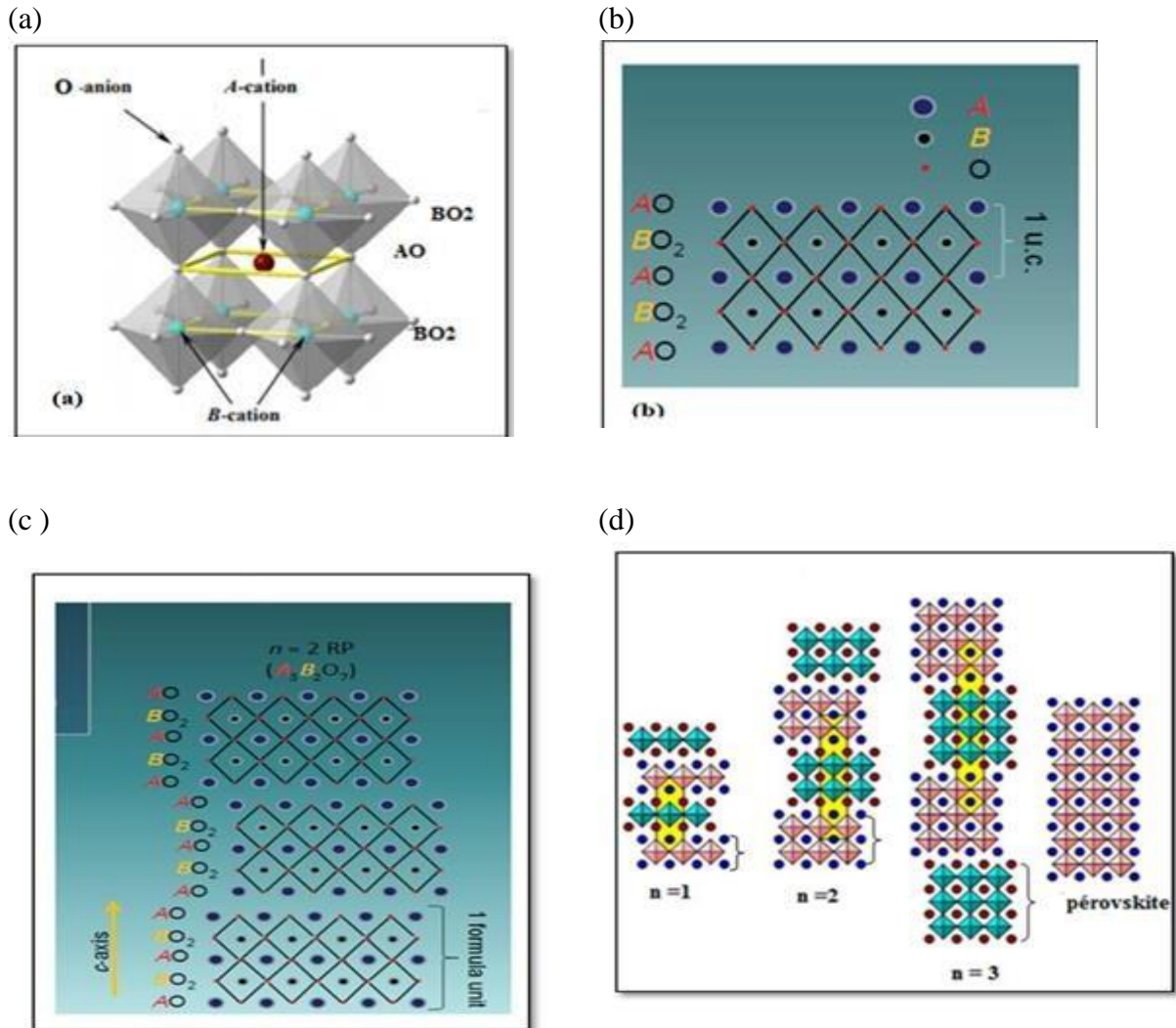
Ainsi, selon la valeur de  $n$  (nombre de couche de pérovskite) on peut obtenir des phases qui forment une série appelée série de Ruddlesden-Popper (ex.  $n=1, 2, 3$  sur la Fig. II.4). Chaque phase de cette série a sa formule chimique et sa structure spécifique.



**Figure II.4 :** (a) Représentations de la structure pérovskite  $ABO_3$  ( $n = \infty$ ).  
 (b-d) Représentations des structures des phases RP de  $n = 1$  à  $n = 3$

### I.1.4.3. Empilement des plans

La structure pérovskite  $ABO(X)_3$  peut être considérée comme un empilement perpendiculaire à l'axe  $c^{\rightarrow}$  de feuillets de composition  $BO_2$  et  $AO$  selon la séquence  $BO_2-AO-BO_2-AO$  (Fig. II.5.a-b). L'insertion perpendiculaire à cet axe de plan  $AO$  supplémentaires conduit par exemple à la séquence  $AO-BO_2-AO-AO-BO_2-AO$  (phase  $A_2BO_4$ ) que l'on peut considérer comme un empilement de blocs bidimensionnels  $AO-BO_2$  de type pérovskite [Autret]. Par exemple, sur la figure II.5.c on observe clairement l'empilement de ces blocs dans la phase  $A_3B_2O_7$  ( $n=2$ ). Ainsi, pour les phases d'ordre inférieur ( $n=1$ ) ou d'ordre supérieur ( $n=3, \dots, \infty$ ), il suffit, respectivement, d'enlever ou d'ajouter à la structure  $n$  couches  $AO-BO_2$  (Fig. II.5.d)



**Figure II.5:** (a) Représentation de la structure type pérovskite et ses séquences d'empilement (b). (c) Démonstration des séquences d'empilement des couches dans la phase RP dont  $n=2$  ( $A_3B_2O_7$ ) et (d) Empilement des couches dans les phases R-P ( $n=1, 2, 3$  et  $\infty$ ).

Comme on peut le voir sur les figures II.5. c-d, les couches pérovskite sont reliées entre elles par les sommets des octaèdres  $BO_6$ , qui sont parfaitement alignés le long de l'axe  $c$  et connectés entre eux dans le plan équatorial mais ne sont pas reliés suivant l'axe vertical car ils sont séparés par une couche de type NaCl : la structure est bidimensionnelle [6].

Toutes les séquences d'empilement des couches pour la construction des phases  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  ( $n=1, 2, 3$  et  $\infty$ ) de structure R-P sont résumées dans le tableau II.2

**Tableau II.3:** Les séquences d'empilement des couches dans les composés  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  ( $n = 1, 2, 3$  et  $\infty$ ) de structure R-P.

n	La formule	Empilement
1	$A_2BO_4$	-AO-BO <sub>2</sub> - <b>AO</b> -AO- BO <sub>2</sub> - <b>AO</b> -
2	$A_3B_2O_7$	-AO-BO <sub>2</sub> -AO-BO <sub>2</sub> - <b>AO</b> -AO- BO <sub>2</sub> -AO- BO <sub>2</sub> - <b>AO</b> -
3	$A_4B_3O_{10}$	-AO-BO <sub>2</sub> -AO-BO <sub>2</sub> - <b>AO</b> -BO <sub>2</sub> - <b>AO</b> -AO- BO <sub>2</sub> -AO- BO <sub>2</sub> -AO- BO <sub>2</sub> - <b>AO</b> -
$\infty$	$ABO_3$	-AO-BO <sub>2</sub> -AO-BO <sub>2</sub> -

#### I.1.4.4. Propriété de symétrie des phases RP

Le cisaillement cristallographique et l'intercalation d'une unité AO réduisent donc la symétrie cubique  $Pm\bar{3}n$  de la structure pérovskite vers une symétrie quadratique  $I4/mmm$  avec un axe c allongé, à condition qu'il n'y ait pas de rotation des octaèdres. Cette symétrie quadratique est donc considérée comme l'aristotype des structures de type Ruddlesden Popper. Les données cristallographiques de toutes ces phases RP sont:

**Groupe d'espace :**  $I4/mmm$

**Z :** 2

**Paramètres de maille :**  $a=b \approx a_p$

$$c = 2(na_p + 1/2a_{rs}) = 2(na_p + 1/2a_p\sqrt{2})$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

Avec  $a_p$  le paramètre de la maille pérovskite cubique et  $a_{rs}$  celui de la couche type NaCl (rock-salt).

#### I.1.5. Propriétés physiques des composés de structure R-P

Les phases de type Ruddlesden-Popper possèdent un grand nombre des propriétés électroniques variées, qui peuvent être modulées en changeant la nature, la taille ou la valence des cations A et B, en contrôlant la non-stœchiométrie des sites cationiques et anioniques, ou même en adaptant la dimensionnalité de la structure, c'est-à-dire en jouant sur la valeur de n. C'est pourquoi l'exploration des propriétés des composés cristallisant avec une structure de type Ruddlesden-Popper a mené à une littérature très fournie, on cite, dans le tableau II.4 quelques propriétés et applications des composés de structure R-P.

**Tableau II.4 :** Quelques propriétés et applications des composés de structure R-P

Composés	Propriétés	Application	Références
<b>Sr<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub></b>	Électroniques, Photocatalytique	MOSFETs: les transistors semi-conducteurs à effet de champ	<b>34</b>
<b>Sr<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub></b>	Photocatalytique, ferroélectriques	Le traitement des eaux La dégradation des divers polluants	<b>35</b>
<b>Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub></b>	La supraconductivité	Dispositif IRM	<b>36</b>
<b>les composés à base de nickel comme La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub></b>	Magnétiques transport	SOFCs: les cathodes dans les piles à combustible à base d'oxydes	<b>37</b>
<b>Les phases au manganèse: Ca<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub> Ca<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>	Magnétorésistance Ferromagnétique	Disque dur (tête de lectures) captures de courant Alternateurs Bandes magnétiques	<b>38,39,40</b>
<b>Sr<sub>3</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>	Électroniques	Condensateur	<b>41</b>
<b>Les phases au cuivre comme LaCuO<sub>3</sub></b>	La supraconductivité à haute température critique.	Les machines électriques	<b>42,43</b>
<b>Ca<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Ca<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>	Ferroélectriques	Détecteurs infrarouge	<b>44</b>

## I.2. Les phases de la série de Dion-Jacobson (DJ): A'(A<sub>n-1</sub>B<sub>n</sub>X<sub>3n+1</sub>)

### I.2.1. Historique

Ces composés ont été nommés ainsi pour la première fois en 1993 par Uma et Gopalakrishnan [7], noms des premiers auteurs à avoir décrit cette structure, à savoir, M. Dion et A. J. Jacobson. Ainsi, ces phases tirent leur nom des publications de Dion et al. [8] et de Jacobson et al. [9], portant respectivement sur l'étude des composés du type A'Ca<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> (n = 3), où A' est

un cation monovalent tel que  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ...etc, et sur les composés du type

$\text{KCa}_2\text{Na}_{n-3}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}$  pour lesquels  $3 \leq n \leq 7$ .

### . I.2.2. Formule générale et ions constitutifs

Les composés appartenant à la série Dion-Jacobson se présentent sous la formule générale  $\text{A}'[\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}]$ . A et A' sont typiquement des cations de métaux alcalins, alcalino-terreux ou de terres rares ( $\text{A}' = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ;  $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{La}, \dots$ ), le cation B est un métal de transition (B : Ti, Nb, Ta) et n représente l'épaisseur de la couche pérovskite qui est pour ces phases entre 2 et 7 ( $2 \leq n \leq 7$ ) [10].

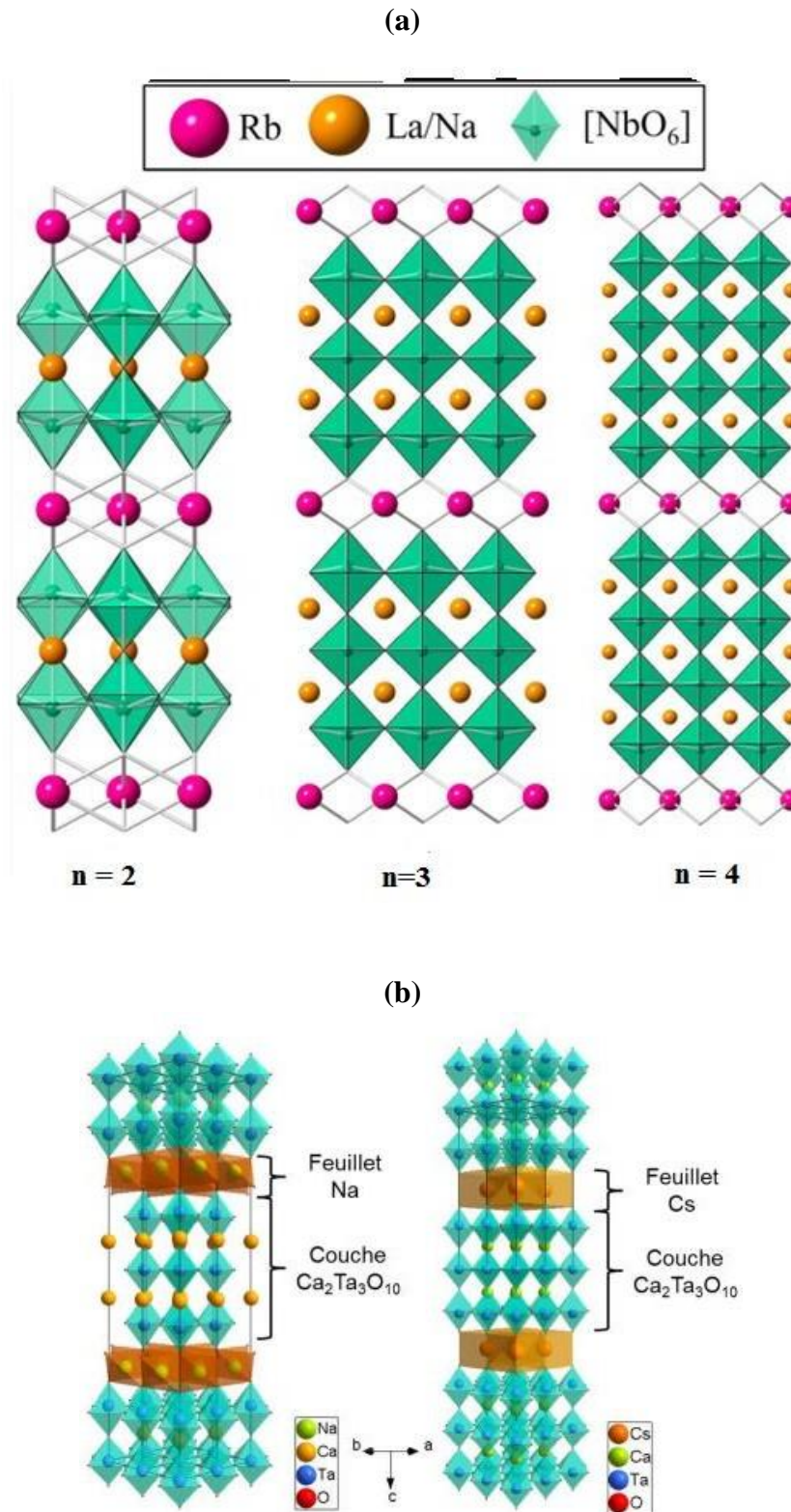
### I.2.3. Description structurale

La structure des phases Dion Jacobson dérive de celle de Ruddlesden-Popper, avec la présence de feuillets de pérovskite 2D, de formule  $\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ , mais possède seulement une couche interfoliaire de cations A' (Fig. II.6.a). Cette unique couche permet d'avoir une plus grande conductivité ionique comparée aux composés de type Ruddlesden-Popper.

Généralement, les composés Dion-Jacobson cristallisent dans une maille quadratique centrée (I), sauf en cas de tilts des octaèdres  $\text{BO}_6$  ou de déplacement des cations A'. Cette structure est représentée en figure II.6.b pour deux composés différents :  $\text{NaCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$  et  $\text{CsCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ . Le décalage entre deux couches, observé dans le cas du sodium et pas du césium, est lié à la taille du cation interfoliaire. Pour les composés de Dion-Jacobson avec  $n = 2$  ou 3, ce décalage est observé lorsque  $\text{A}' = \text{Li}, \text{Na}$  ou  $\text{K}$  et ne l'est plus pour  $\text{A}' = \text{Rb}$  ou  $\text{Cs}$ .

Ainsi, par rapport aux pérovskites RP, les phases DJ présentent un décalage relatif  $(1/2, 0)$  des couches le long du plan ab ou aucun décalage  $(0,0)$  du tout. Dans les pérovskites d'oxyde DJ, la taille des cations A' détermine le déplacement de la cellule unitaire; le déplacement  $(0,0)$  (groupe d'espace  $\text{P4}/\text{mmm}$ ) a été observé avec les grands cations, tandis que le déplacement  $(1/2,0)$  (groupe d'espace  $\text{I4}/\text{mmm}$ ) a été observé avec les cations plus petits[11].





**Figure II.6 :** Structure de la phase Dion Jacobson  $\text{RbLaNa}_{n-2}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n=2, 3, 4$ ) (a) [12] et (b)  $\text{NaCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$  et  $\text{CsCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$  [13].



Tous les composés Dion-Jacobson sont caractérisés par un ordre des cations A et A'. En effet, l'ion monovalent A' occupe la région interfoliaire, tandis que le cation divalent, ou trivalent, A occupe le site cuboctaédrique des feuillets pérovskites. La coordinence des cations A' dépend de leur taille, comme il a été dit dans la partie précédente, ce qui peut modifier l'organisation des feuillets [8].

#### **I.2.4. Propriétés des phases DJ :**

La propriété la marquante de ces phases est l'aptitude à incorporer des molécules inorganiques ou organiques [2] au sein des empilements par intercalation, formant ainsi des matériaux hybrides organiques-inorganiques à hautes performances dans les applications de cellules solaires.

Les composés de la série Dion-Jacobson ont également été étudiés pour leurs propriétés ferroélastiques. C'est le cas du composé  $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  ( $n = 3$ ) qui possède une température de Curie  $T_C$  de l'ordre de  $1000^\circ\text{C}$ . Par ailleurs, parmi l'ensemble des groupes d'espace attribués aux composés de cette famille, un seul a été identifié comme étant non-centrosymétrique ( $P2_1$ ). À ce titre, le composé  $\text{KSr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ , reporté par Liang *et al.* [14] apparaît comme un candidat potentiel pour des applications ferroélectriques.

### **I.3. Les phases de la série d'Aurivillius**

#### **I.3.1. Historique**

Il y a cinquante ans, Aurivillius [15-16] a découvert une famille de composés de bismuth à structure en couches, et à ce jour, plus de 50 composés sont connus pour appartenir à ce groupe. Comme la plupart d'entre eux se sont avérés ferroélectriques, ce groupe a donc été appelé Bismuth Layer-Structured Ferroelectrics (BLSF), ou composés d'Aurivillius. Ces dernières années, les BLSF en tant que systèmes piézoélectriques sans plomb ont attiré beaucoup d'attention en raison de leurs températures de Curie élevées ( $T_c$ ) et de leurs grandes polarisations spontanées ( $P_s$ ) [17-18].

#### **I.3.2. Terminologie et formule générale des phases d'Aurivillius**

La terminologie utilisée pour décrire les composés de type Aurivillius n'est pas normalisée. Dans la littérature[19], ils sont mentionnés en tant que composés en couches à base de bismuth, structures en couches à base de pérovskite, oxydes de bismuth en couches, composés ferroélectriques en couches de bismuth ou autres dénominations similaires. Quoi qu'il en soit,

comme il a déjà été mentionné, toutes ces phases d'Aurivillius correspondent à la formule générale  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$  qui permet de décrire leur structure comme un empilement régulier de feuillets  $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$  et de couches à structure pérovskite  $[\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}]^{2-}$ . Le nombre entier "n" représente le nombre de couches pérovskites « de couches octaédriques  $\text{BO}_6$  » intercalées entre les feuillets  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  [20].

Les sites cubooctaédriques A avec un nombre de coordination de 12 sont des ions mono-, di-, trivalents, ou un mélange de ceux-ci [21], ils peuvent être occupés par de grands cations tels que  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ , tandis que les sites B sont des ions tri-, tétra-, penta-, hexavalents, ou un mélange des deux [21], ils conviennent aux cations  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{W}^{6+}$  qui préfèrent la géométrie octaédrique. Ainsi, les blocs pérovskite des phases d'Aurivillius peuvent accueillir, comme la structure « mère » de nombreux cations et être le siège d'un grand nombre de substitutions hétérovalentes. Les trois variables (A, B, n) permettent donc une grande variété de compositions chimiques.

Il est important de signaler que pour ce genre de structure que les blocs de pérovskite peuvent présenter des variations considérables de composition, par contre les sites dans les couches inter blocs sont entièrement occupés par des ions  $\text{Bi}^{3+}$  sous la forme de feuillets  $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$  [20].

Les exemples les plus connus de ces phases sont  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  (n = 1),  $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$  (n = 2) et  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (n = 3).

### I.3.3. Description structural

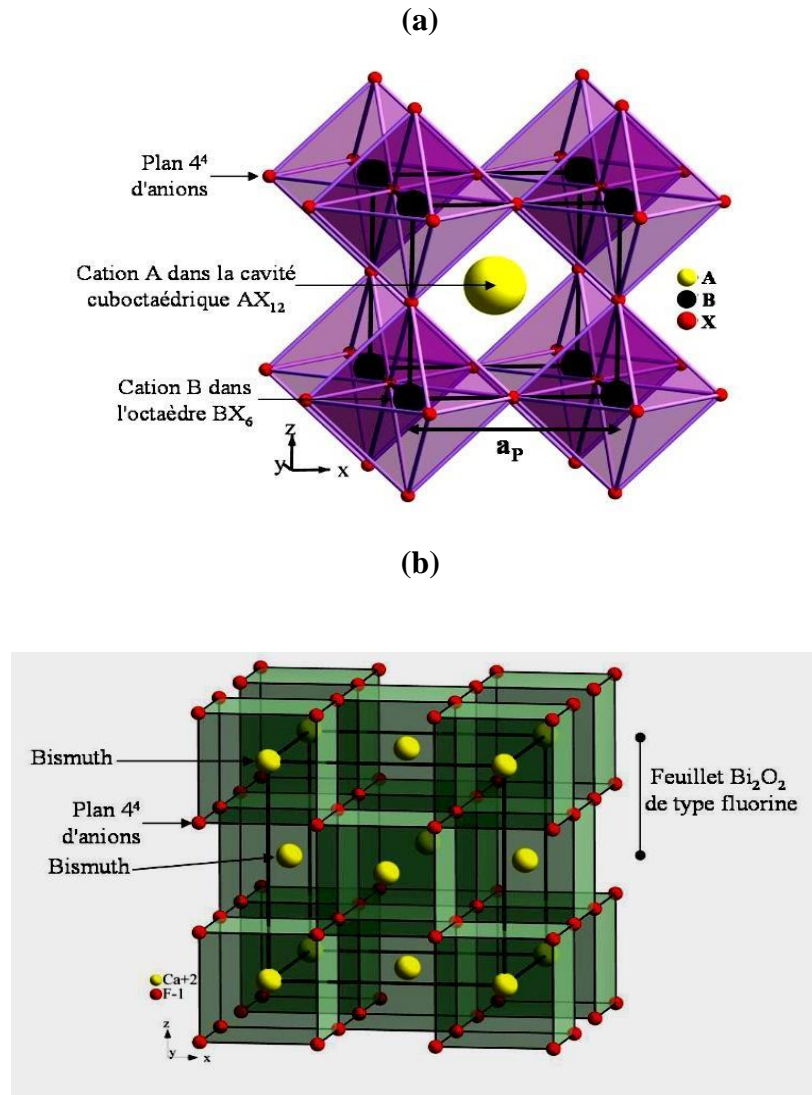
Deux descriptions différentes de la structure des phases d'Aurivillius peuvent être proposées. L'une, utilisée classiquement, repose sur l'intercroissance de couches fluorine et de blocs pérovskite. L'autre une structure pérovskite déficitaire en cations B.

#### I.3.3.1. Intercroissance « fluorine – pérovskite »

La description classique dite « en blocs » a été la première donnée par les cristallographes [15-16] et est communément adoptée par les scientifiques. Elle repose sur le principe de l'intercroissance ordonnée de feuillets (ou couches) de type fluorine et de blocs de type pérovskite correspondant à la formule structurale  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$ . Les unités de construction des phases d'Aurivillius (pérovskite et fluorine) sont deux structures très courantes, leur intercroissance est réalisée grâce à l'existence de plans d'oxygène semblables dans les deux structures appelés « plans anioniques de coïncidence ».

- **Structure pérovskite** : Cette structure a été détaillée au chapitre I, nous donnons seulement sa structure à la figure II.7.a.
- **. Structure fluorine (CaF<sub>2</sub>)** :

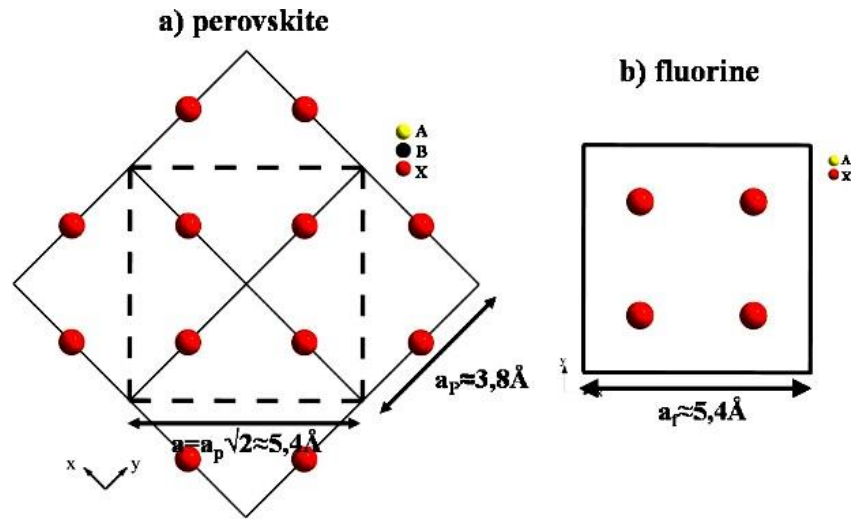
La fluorine CaF<sub>2</sub> peut être décrite comme un réseau d'anions de type cubique simple. Les cations occupent de manière ordonnée la moitié des sites cubiques du réseau anionique (Fig. II.7.b). Ce type de structure permet d'accueillir des cations de grande taille dans les sites cubiques.



**Figure II.7 :** (a) la structure pérovskite, (b) Vue en perspective de la structure fluorine – visualisation d'une couche Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Les deux structures possèdent des plans anioniques similaires qui permettent leur intercroissance. Ces plans 4<sup>4</sup> avec des distances oxygène –oxygène voisines sont représentés aux

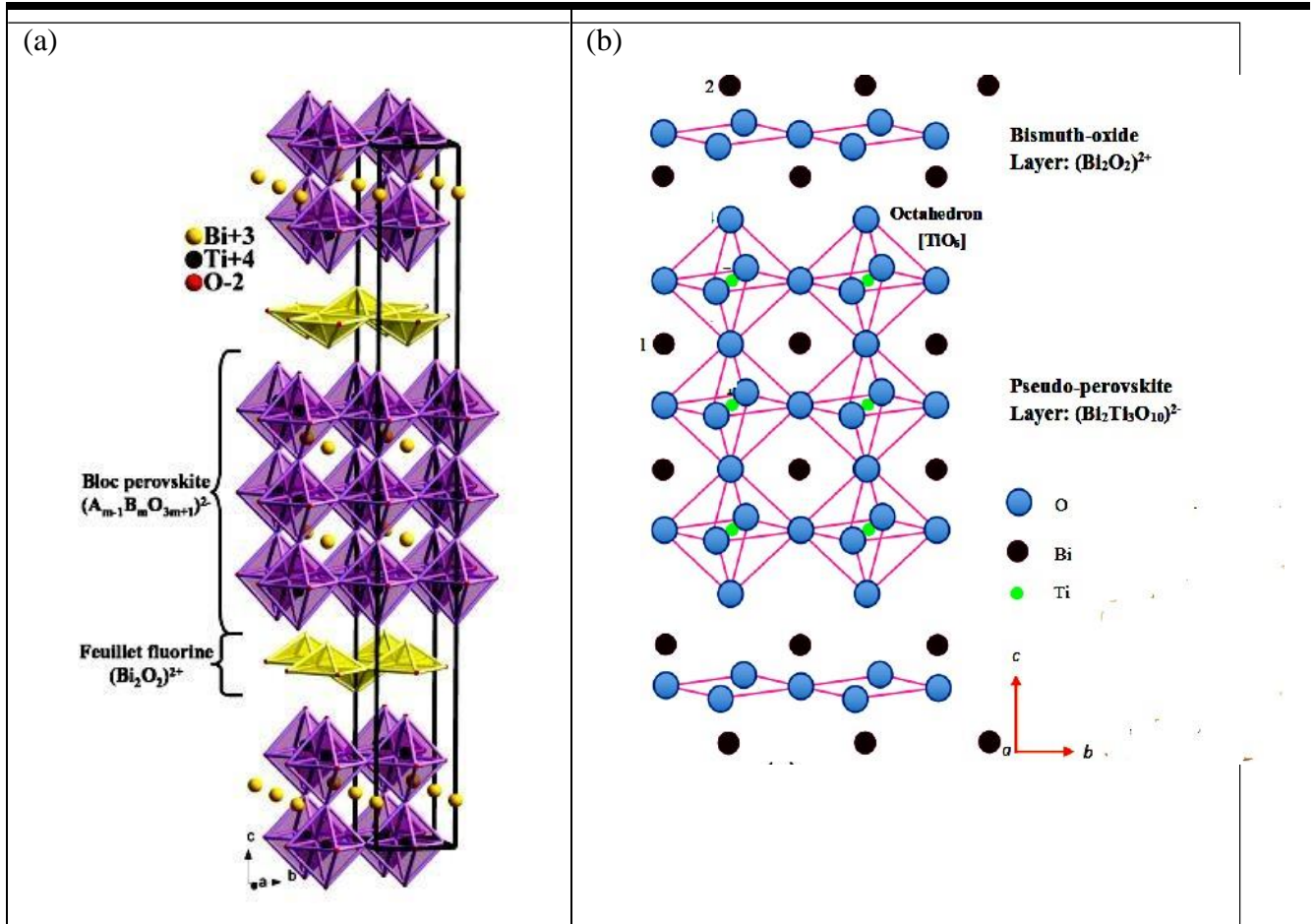
Figures II.8.a et b. La maille de coïncidence (carrés d'environ 5,4 Å de côté) donne une valeur approchée des paramètres de maille a et b.



**Figure II.8 :** Plans anioniques  $4^4$  des structures de type pérovskite (a) et fluorine (b).

Comme on peut le remarquer sur la figure II.8.b, la couche de  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  correspond à la moitié de l'épaisseur de la maille de fluorine. Elle est constituées d'un plan anionique  $4^4$  et des deux plans cationiques situés de part et d'autre de ce dernier. Ainsi chaque carré constitutif du plan anionique forme la base d'une pyramide dont le sommet est occupé par le cation (ici le bismuth) situé son centre de gravité. Ces pyramides, alternativement situées de part et d'autre de ce plan, forment le feuillet  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  caractéristique de toutes les phases d'Aurivillius.

Le titanate de bismuth,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (BIT) est le prototype de nombreux oxydes à structure en couche de bismuth avec la composition chimique la plus simple ( $n = 3$ ). Sa structure cristalline à haute température est représentée en perspective à la figure II.9.a. L'intercroissance des phases fluorine et pérovskite dans la direction Oz est bien visible. En effet, comme on peut le voir sur la figure II.9.b, sa structure présente un empilement régulier de feuillets de type fluorite  $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$  et de blocs de type pérovskite  $[\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}]^{2-}$ . Cette structure comporte deux sites contenant du  $\text{Bi}^{3+}$ , avec des environnements de coordination différents. Le site de la couche  $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$  ( $\text{Bi}_2$ ) a une coordinance de 8, tandis que le site A de la pérovskite ( $\text{Bi}_1$ ) adopte une coordination de 12 [21]. En outre, il existe deux sites contenant du  $\text{Ti}^{4+}$ , à savoir les sites B de pérovskite, qui sont tous deux des sites octaédriques déformés, les octaèdres étant en rotation autour de l'axe principal de la cellule unitaire. Ce sont ces distorsions octaédriques, associées au déplacement coopératif des atomes Bi1 du site A, qui sont considérées comme la clé des propriétés ferroélectriques de BIT [11]. De plus, outre la rotation, les octaèdres de  $\text{TiO}_6$  ont tendance à s'éloigner de l'axe c [21].



**Figure II.9 :** (a) structure cristalline à haute température de la phase  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . (b) Un dessin en perspective de cette phase le long de la direction  $[110]$  de la structure mère  $Fm\bar{3}m$  non déformée [21].

### I.3.3.2. Pérovskites déficitaires en cations B

Il est aussi possible de considérer ces oxydes de bismuth comme des phases de type « pérovskites déficitaires en cations B » de formule générale  $(\text{A,Bi})_n \text{B}_{n-1} \text{O}_{3n}$ . Leur structure cristalline s'explique simplement par une mise en ordre des lacunes et un cisaillement périodique de la structure pérovskite qui génèrent les couches  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  [15].

La Figure II.10 montre, à partir de projections sur le plan  $yOz$ , la relation structurale qui lie la pérovskite cubique  $\text{CaTiO}_3$  (Fig. II.10.a) et la phase d'Aurivillius haute température  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (Fig. II.10. d) [15].

En terme de pérovskite déficiente en cations B (formulation  $(\text{A,Bi})_n \text{B}_{n-1} \text{O}_{3n}$ ), la composition chimique  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  correspond au terme  $n=4$ . Comme le montre la figure II.10.b la

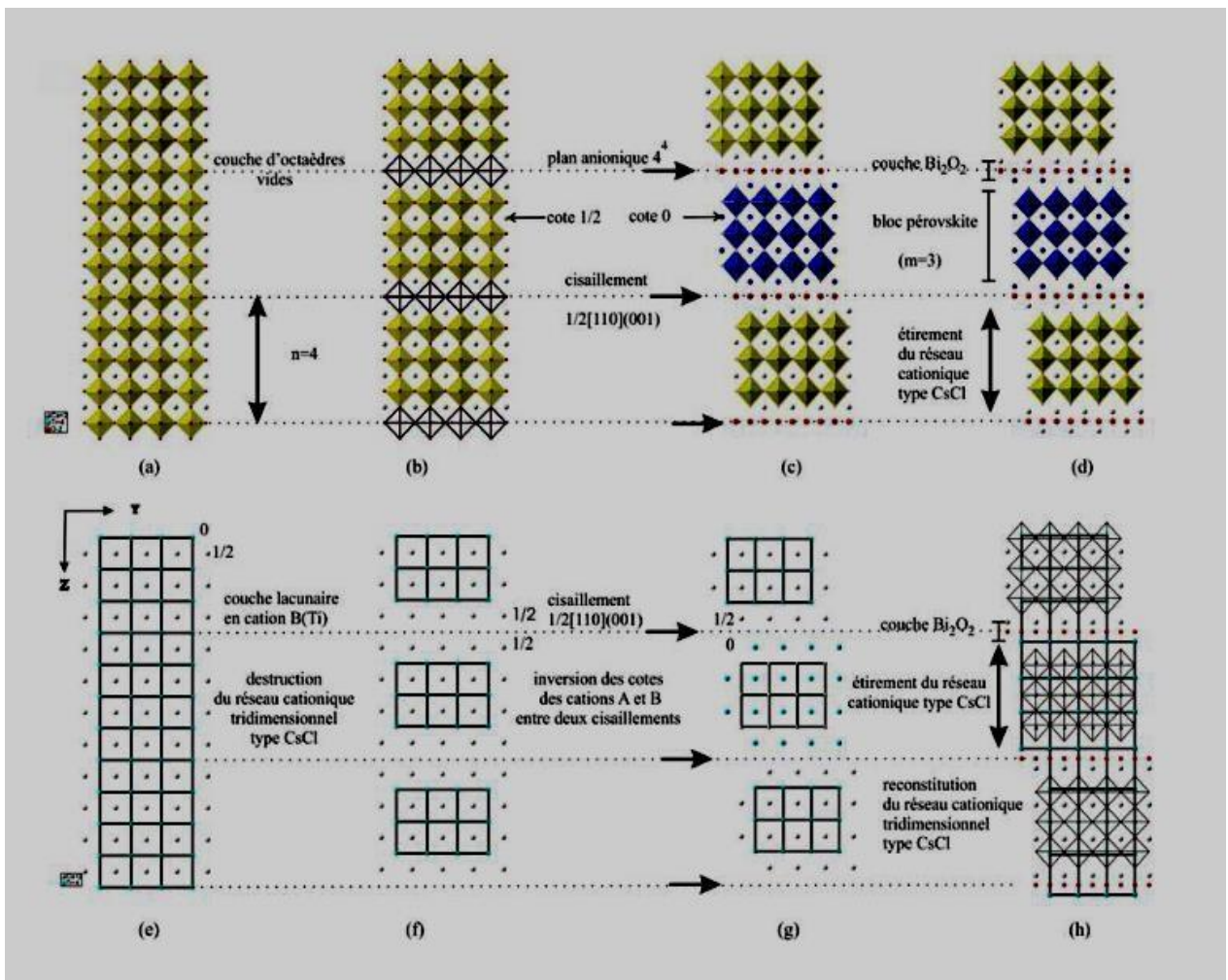
mise en ordre des lacunes de titane dans le réseau tridimensionnel d'octaèdres  $[\text{TiO}_6]$  de la pérovskite se fait de façon à créer, perpendiculairement à la direction  $c$  de la maille cristalline, une couche complète d'octaèdres vides toutes les  $n=4$  couches d'octaèdres  $[\text{TiO}_6]$ . La structure peut alors se décrire par une alternance régulière dans la direction  $c$  de blocs pérovskite d'épaisseur 3 couches d'octaèdres et de plans anioniques carrés  $4^4$  constitués par les anions du plan équatorial des octaèdres vides. Le cisaillement périodique de la structure pérovskite de  $\frac{1}{2} [110] (001)$  s'opère au niveau de chaque plan anionique (Fig. II.10.c). Il laisse le réseau anionique  $4^4$  inchangé mais crée une translation d'un vecteur  $\frac{1}{2} [110]$  entre les blocs pérovskite situés de part et d'autre. Ce cisaillement a un double effet pour la structure cristalline [16] :

- il génère les couches de type fluorine en décalant « en quinconces » d'un vecteur  $\frac{1}{2} [110]$  les atomes de bismuth des cavités cuboctaédriques situées de part et d'autre du plan anionique  $4^4$  (cotes 0 et  $\frac{1}{2}$  sur la figure II.10. c),
- il permet la reconstitution d'un réseau cationique tridimensionnel (Fig. II.10. e-h). La continuité du réseau cationique de la pérovskite de type CsCl est interrompue dans la direction  $c$  par les lacunes en titane dans un plan sur quatre (Fig. II.10. e et f). Elle est rétablie, comme le montrent les figures II.10.g et h, grâce à l'action conjuguée :
  - du cisaillement  $\frac{1}{2} [110] (001)$  dans ces plans qui permute les cotes 0 et  $\frac{1}{2}$  des cations dans les deux sous réseaux cubiques simples,
  - de l'étirement du réseau cationique de chaque bloc, parallèlement à la direction  $c$ , vers les plans lacunaires afin de compenser le déficit en charges positives créé par les lacunes.

Ce nouveau réseau cationique pseudo cubique centré dans lequel les atomes de bismuth, proches voisins et de même cote, viennent prendre la place des atomes de titane manquants est très étiré dans la direction  $c$  (Fig. II.10.g et h).

Entre deux cisaillements il est constitué de 3,5 mailles au lieu de 4 dans la pérovskite. Cet étirement rapproche les atomes de bismuth des couches fluorine vers le plan anionique  $4^4$ . L'ensemble de ces transformations conduit à la formation des couches  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  qui caractérisent toutes les phases d'Aurivillius. En effet, dans les phases contenant, comme c'est généralement le cas, des alcalins ou alcalino-terreux en plus du bismuth, ce dernier, plus chargé que les autres cations, occupe toujours préférentiellement les sites A proches des plans lacunaires en cation B.





**Figure II.10 :** Relations structurales entre la pérovskite cubique  $\text{CaTiO}_3$  et la phase d'Aurivillius haute température  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

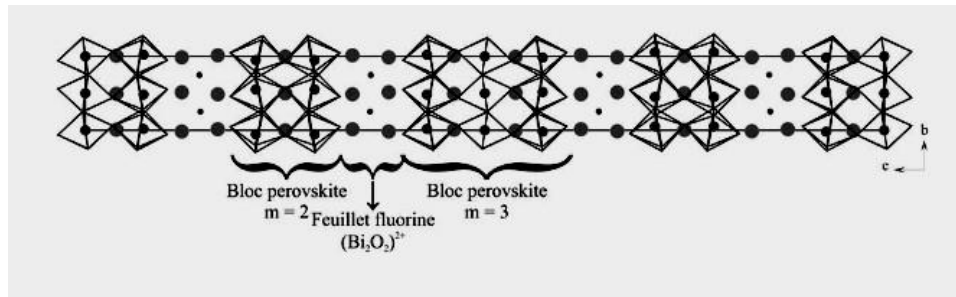
Ce modèle de « pérovskites déficitaires en cations B » est bien sûr généralisable à tous les termes des phases d'Aurivillius. La périodicité des défauts, et donc la valeur du paramètre  $c$ , dépendent uniquement de la valeur de  $n$  et de la composition chimique. Pour une valeur de  $n$  donnée, le cisaillement  $\frac{1}{2} [110]$  de la maille pérovskite impose une périodicité des phases d'Aurivillius dans la direction  $Oz$  d'au moins l'épaisseur de  $2n$  couches d'octaèdres ( $\text{BO}_6$ ).

### I.3.4. Structure des termes mixtes d'Aurivillius

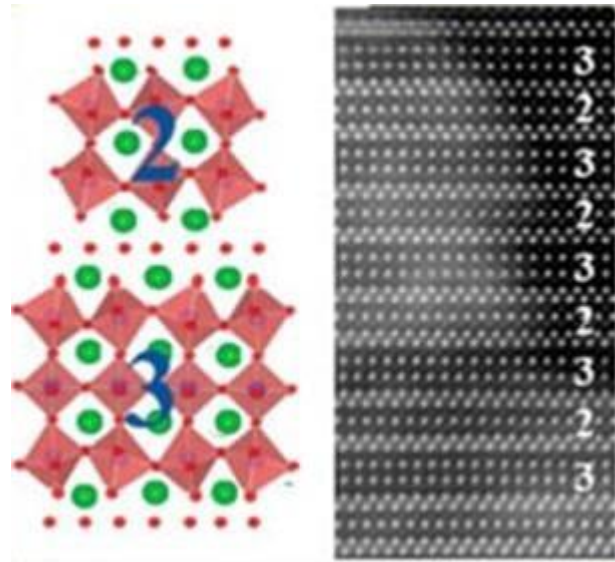
Plus récemment, un autre type de phase d'Aurivillius a été mis en évidence. Ces composés ont tout d'abord été identifiés comme des phases pures [22,23] de formulation  $\text{A}_{p-2}\text{Bi}_4\text{B}_p\text{O}_{3p+6}$ , mais il s'est avéré par la suite qu'il s'agissait d'intercroissances ordonnées entre des termes simples connus de phases d'Aurivillius [24,25].

Ces intercroissances se présentent sous la forme d'un empilement régulier de blocs pérovskite d'épaisseur différente et de feuillets  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  (Fig. II.11.a). A ce jour, seules les intercroissances entre des termes  $n$  et  $n+1$  ont pu être synthétisées et observées par microscopie électronique en transmission (Fig. II.11.b). Quelques exemples de ces composés sont donnés Tableau II.5.

(a)



(b)



**Figure II.11 :** (a) Exemple d'intercroissance  $m(n) = 2$  et  $m(n) = 3$ . (b) Vue au microscope électronique par transmission d'une intercroissances dans le composé  $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$  [26].



**Tableau II.5 :** Quelques phases d'Aurivillius mixtes [27].

Intercroissance	Composés
1 + 2	$\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$
2 + 3	$\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$
3 + 4	$\text{Bi}_8\text{BaTi}_7\text{O}_{27}$

### I.3.5. Maille prototype – groupes d'espace, paramètres de maille

Les études structurales menées sur les phases d'Aurivillius permettent de dégager certaines caractéristiques cristallographiques communes. Ces phases ont été historiquement décrites par Bengt Aurivillius [3] à partir d'une maille de symétrie tétragonale avec  $a = b = a_p \approx 3,8 \text{ \AA}$  (groupe d'espace  $I4/mmm$ ). Cette symétrie, qui apparaît généralement à haute température pour l'ensemble des phases, correspond à la phase appelée « prototype ». En effet, la structure cristalline de ces oxydes de bismuth à température ambiante résulte de perturbations displacives de faible amplitude de la phase tétragonale [28, 29]. Ces perturbations se traduisent par des déplacements atomiques et induisent des distorsions de la structure qui sont fonction de la composition chimique et donc propres à chacune des phases. Donc, la symétrie devient orthorhombique, les paramètres  $a$  et  $b$  restant voisins. Les relations vectorielles entre les deux mailles sont les suivantes :

$$\vec{a} = \vec{a}(t) + \vec{b}(t)$$

$$\vec{b} = \vec{a}(t) - \vec{b}(t)$$

$$\vec{c} = \vec{c}(t)$$

Où  $a(t)$ ,  $b(t)$  et  $c(t)$  sont les vecteurs de la maille tétragonale et  $a$ ,  $b$  et  $c$  ceux de la maille orthorhombique.

Les paramètres de la maille orthorhombique sont alors [30,31] :

$$a \approx b \approx a(t)\sqrt{2}$$

$$c = c(t)$$

La valeur du paramètre  $c$  dépend du nombre d'octaèdres présents dans les blocs de type pérovskite,  $c$ 'est à dire de  $n$ . Une estimation peut en être faite grâce à la relation

couramment utilisée :

$$\frac{c}{2} \approx 4,13(n+1)\text{Å}$$

L'analyse des études structurales fournies par la bibliographie permet en outre de dégager les points suivants :

- Le groupe d'espace des phases d'Aurivillius à température ambiante dépend principalement de la valeur de n. Si n est pair le groupe d'espace est A21am, si n est impair le groupe d'espace est B2cb [30] et les intercroissances sont associées au groupe I2cm [32]. Deux exceptions notables sont observées pour les termes n=1 (P21 ab) [33] et pour Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (B1a1)[29,30].
- Les distorsions de la structure prototype les plus couramment rencontrées à température ambiante consistent en une rotation des octaèdres autour des axes a et/ou c, et un déplacement des cations le long de l'axe a [34].
- Sachant que la structure pérovskite reste stable lorsque t (facteur de Goldschmidt) est compris entre 0,75 et 1,10. Cependant, la valeur du facteur de tolérance peut être plus limitée dans les phases Aurivillius en raison de l'instabilité structurelle entre la couche de pseudo-pérovskite et la couche de bismuth-oxygène, qui est causée par le décalage de leur dimension transversale. Subbarao [35] a proposé que lorsque n vaut 2, 4 et 5, t est limité à 0,81~0,93, 0,85~0,89 et 0,86~0,87, respectivement. C'est-à-dire que la plage du facteur de tolérance (t) a tendance à se réduire avec l'augmentation du nombre de couches octaédriques (n).

### I.3.6. Propriétés ferroélectriques des phases d'Aurivillius

La famille Aurivillius constitue une classe de composés de nouveaux multiferroïques avec de bonnes propriétés ferroélectriques et magnétiques [36,37]. Comme mentionné, Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> a des propriétés ferroélectriques à haute température bien établies [38,39], qui peuvent être améliorées par la substitution de Bi par Nd provoquant une polarisation rémanente élargie [40,41] accompagnée d'autres changements de propriétés structurales et physiques [42,43].

La polarisation spontanée apparaît dans les phases d'Aurivillius à la suite d'un déplacement des atomes dans la maille élémentaire par rapport à la position qu'ils occupent dans la phase prototype haute température. Ce déplacement implique la perte du centre de symétrie de la maille élémentaire. Cependant, contrairement aux pérovskites telles que Pb(ZrTi)O<sub>3</sub> ou Pb(MgNb)O<sub>3</sub>, où la création d'un dipôle dans la maille est généré principalement par le

déplacement des cations B le long d'un des axes de la maille, les phases d'Aurivillius ne semblent pas être influencées par le comportement du cation B. En effet, Withers avance dans ses travaux l'hypothèse d'un rôle prépondérant du déplacement des cations de type A le long de l'axe

a. Il est à noter que  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  présente une polarisation spontanée, non seulement le long de l'axe a, mais aussi selon l'axe c. Cette contribution, plus faible, fut mesurée sur monocristal et justifie l'utilisation d'un groupe d'espace spécifique B1a1.

Certaines phases de type Aurivillius n'ont pas un comportement ferroélectrique normal, mais se comportent comme des relaxeurs. Leur température de Curie n'est pas définie, et leur transition FE-PE a lieu dans un intervalle de température de plusieurs degrés. C'est le cas en particulier des phases contenant du baryum dans les sites de type A. Cependant, les raisons de ce phénomène de relaxation dans certaines compositions des phases d'Aurivillius, bien qu'observé à de nombreuses occasions, n'ont pas encore été clairement mises à jour [25, 55, 81, 82].

## II. Les structures pérovskites en feuillets du type $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$

Parmi les familles de pérovskites en feuillets, nous pouvons également distinguer une autre famille de composés identifiables à partir de la formule générale  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ .

### II.1. Historique

Ces composés, découverts au début des années 1970 grâce aux travaux respectifs de Capry et al. [44], Nanot et al. [45] et Lichtenberg et al. [46], présentent généralement une symétrie monoclinique ou orthorhombique [45]. Récemment, Titov et al. [47] ont montré l'existence de phases  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  possédant des valeurs de n continues allant de  $n = 2$  à  $n = \infty$ . Néanmoins, aucun composé avec  $n = 2$  sous forme de pérovskite en feuillets n'a pu être synthétisé sous forme d'oxyde (seule la forme  $\text{ABF}_4$  existe) [46].

### II.2. Formule générale

La famille de ces phases, de formule  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  (A étant un élément de la famille des terres rares, B un alcalino-terreux), s'étend des oxydes  $\text{ABO}_4$  ( $n=2$ ) à la pérovskite « idéale »  $\text{ABO}_3$ , pour laquelle  $n = \infty$ . Lorsque  $n = 4$ , la formule  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  donne  $\text{A}_4\text{B}_4\text{O}_{14}$  ou  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  ou encore  $\text{ABO}_{3,5}$ , comprenant, par exemple, les composés  $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ ,  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  et  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Ces composés sont pour la plupart des ferroélectriques avec des températures de Curie soit très faibles, soit très élevées [48].

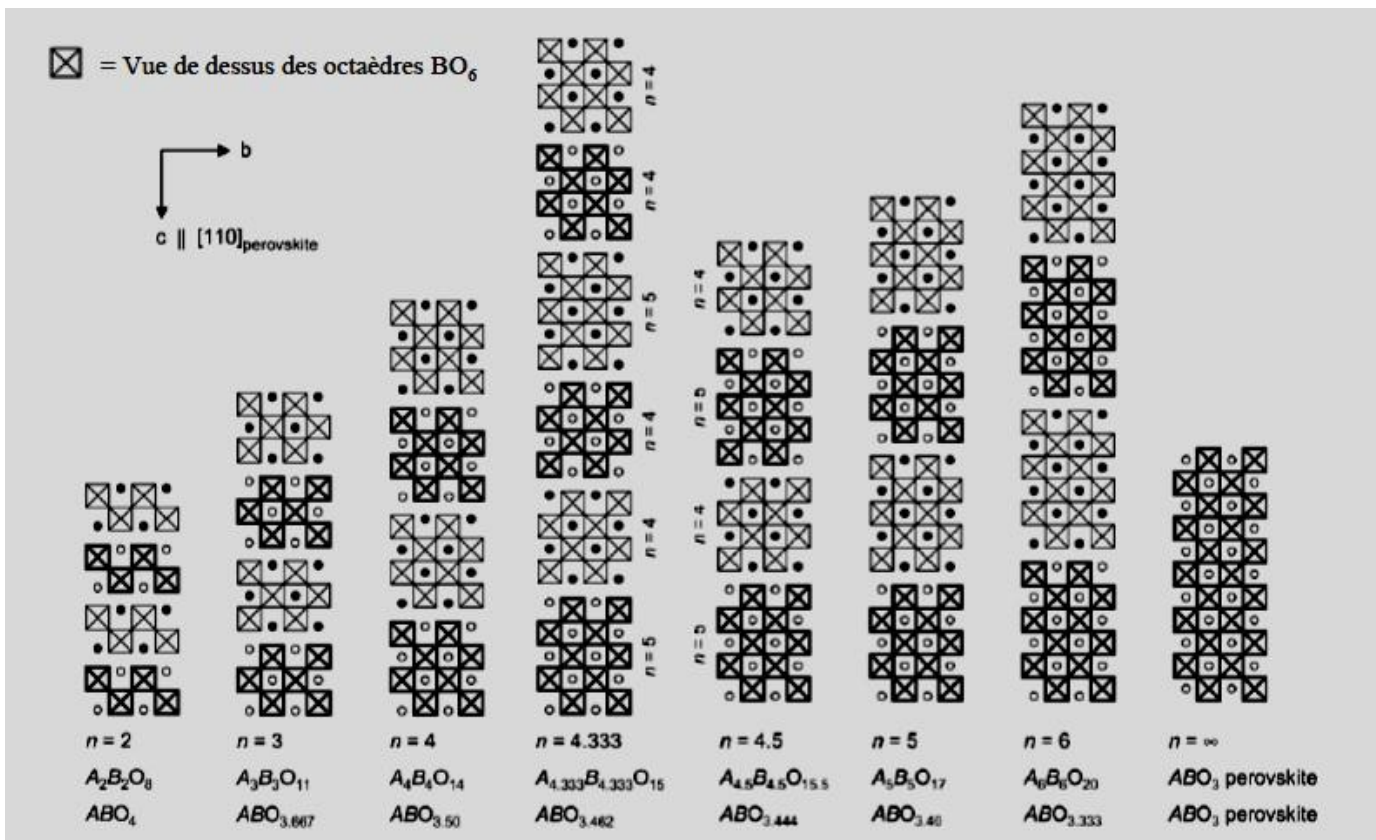
### II.3. Substitution dans les phases $A_nB_nO_{3n+2}$

Dans le cas des composés  $A_nB_nO_{3n+2}$ , la structure cristalline et les propriétés peuvent être influencées à la fois par la nature et la taille des cations A et B, mais également par la teneur en oxygène. De plus, une substitution anionique peut être envisagée par des éléments possédant des caractéristiques proches de celles de l'oxygène. Parmi ces derniers, nous pouvons donner l'exemple d'anions tels que l'ion nitrure et l'ion fluorure, qui présentent des valeurs de rayon ionique ( $rN^{3-} = 1,46 \text{ \AA}$  ;  $rF^- = 1,33 \text{ \AA}$ ) et d'électronégativité ( $\chi N^{3-} = 3,04$  ;  $\chi F^- = 3,98$ ) voisines de celles de l'oxygène ( $rO^{2-} = 1,40 \text{ \AA}$  ;  $\chi O^{2-} = 3,44$ ) [49, 50]. Ces substitutions partielles de l'oxygène par l'azote ou le fluor donnent naissance à de nouveaux composés pérovskites du type oxynitrides ou oxyfluorures.

### II.4. Description structurale

La structure de ces composés peut être décrite par un empilement de n couches d'octaèdres  $[BO_6]$  distordus, le long de l'axe  $c^{\rightarrow}$ . Ces octaèdres, sont liés par les sommets et forment entre eux des chaînes infinies le long des axes  $a^{\rightarrow}$  et  $b^{\rightarrow}$ . Les cations  $A^{n+}$ , se logent alors, soit au cœur des « cages pérovskites », soit entre les feuillets. La figure II.12, représente ainsi l'évolution de la structure en fonction de la valeur du nombre n. Nous pouvons constater que le nombre n'est directement lié à l'épaisseur du feuillet. On peut ainsi passer d'un membre n de la série à un autre membre de n + 1 par ajout d'un feuillet supplémentaire d'octaèdres le long de l'axe  $c^{\rightarrow}$ .

Pour des valeurs de n comprises entre 4 et 5, nous pouvons observer la présence d'irrégularités au sein de la structure avec des empilements de 4 ou de 5 feuillets disposés de manière aléatoire. On observe ainsi pour n = 4,5 une superposition alternée de 4, puis de 5 feuillets d'octaèdres  $[BO_6]$ . On peut retrouver ce même cas de figure pour les valeurs de n = 4,12 et n = 4,33. Cette disposition aléatoire des feuillets donne naissance à des phases dites incommensurables. En présence de telles phases, la valeur de n représente le nombre moyen d'octaèdres présents au sein de l'empilement [51].

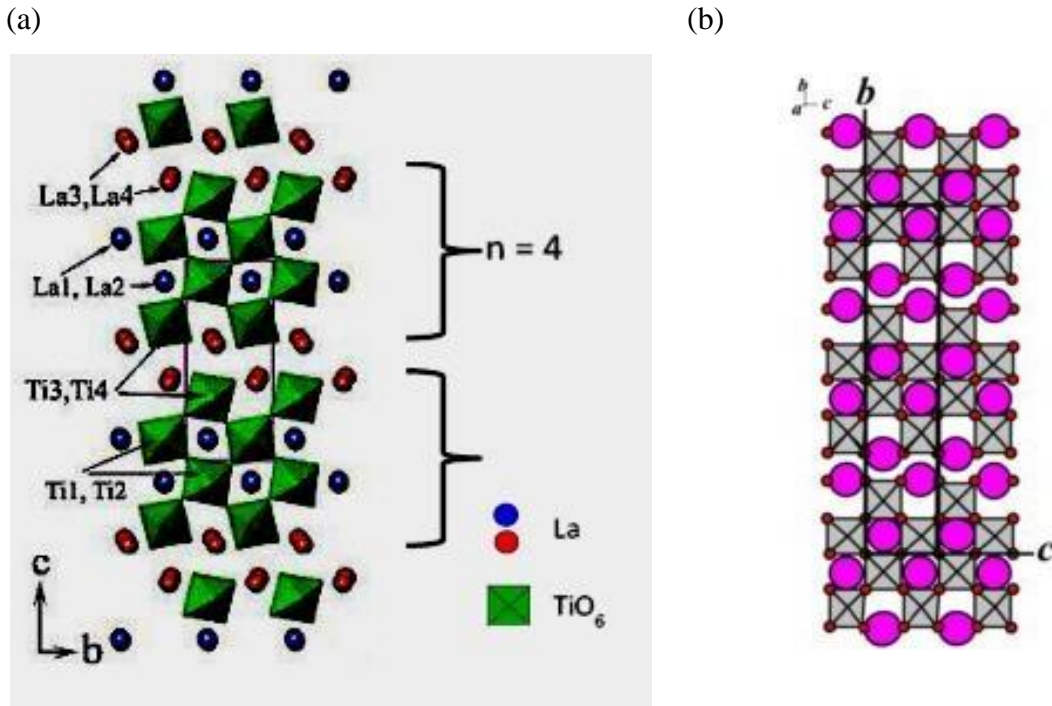


**Figure II.12 :** Esquisse de la structure idéalisée des membres de la série pérovskite  $A_n B_n O_{3n+2}$  ( $B = Ti, Nb, Ta$ ) de  $n = 2$  à  $\infty$  projetée le long de l'axe a.

## II.5. Groupe d'espace et paramètres de maille

Généralement, les composés du type  $A_n B_n O_{3n+2}$  cristallisent dans des structures monocliniques ou orthorhombiques. Cette modification de structure monoclinique  $\rightarrow$  orthorhombique est le résultat d'un léger glissement entre les feuillets pérovskites et d'une légère rotation des octaèdres  $[BO_6]$ , provoqués par la taille des cations. Par ailleurs, un changement de température peut également entraîner une modification du système cristallin [52].

Dans les figures II.13a et b, nous avons présenté, respectivement, la structure cristalline de deux composés différents dont l'une est monoclinique de groupe d'espace  $P2_1$  ( $La_2Ti_2O_7$ ) et l'autre orthorhombique de groupe d'espace  $Cmcm$  ( $Sr_2Ta_2O_7$ ).



**Figure II.13 :** Structure cristalline de (a)  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $n = 4$ ) monoclinique [48] et (b)  $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  orthorhombique selon le plan (bc) [53].

Dans le cas d'une maille orthorhombique, il est possible de déterminer les valeurs des paramètres de maille de la structure, en se basant sur ceux de la pérovskite idéale  $\text{ABO}_3$  de paramètre de maille  $a_p$ . Cette structure idéale  $\text{ABO}_3$  est d'ailleurs obtenue pour une valeur de  $n = \infty$ . Pour un composé cristallisant dans une maille orthorhombique, les paramètres de maille  $a$ ,  $b$  et  $c$  sont liés à  $a_p$  par [54] :

$$\begin{aligned} a &= a_p \\ b &= a_p\sqrt{2} \\ c &= na_p\sqrt{2} + 2s \end{aligned}$$

Dans l'expression du paramètre  $c$ ,  $s$  est la distance séparant deux feuillets voisins ; elle a été estimée par Galy et al. [54], à 2,25 Å dans le cas de composés basés sur des octaèdres  $\text{TiO}_6$

Ces résultats montrent clairement que seul le paramètre  $c$  est influencé par la valeur de  $n$  et donc par l'ajout ou la suppression d'unités  $\text{ABO}_3$  dans l'empilement.

## II.6. Propriétés et application

Les oxydes appartenant à la famille  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  font figure de bons candidats en raison de leurs propriétés ferroélectriques et piézoélectriques reconnues [55, 56]. En particulier, certains

oxydes  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{La}$  ou  $\text{Nd}$ ) sont connus pour leur température de Curie élevée, ce qui laisse entrevoir des applications potentielles à haute température [57]. Ces composés peuvent ainsi être intégrés dans de nombreux dispositifs électroniques, comme les mémoires ferroélectriques FeRAM (*Ferroelectric Random Access Memories*), ou encore les transistors à effet de champ MFSFET (*Metal-Ferroelectric-Semiconductor Field Effect Transistors*). De plus, leur grande stabilité thermique, ainsi que leur température de Curie élevée ( $\text{TC} \approx 1500^\circ\text{C}$ ) permet d'envisager l'intégration de ces matériaux au sein de dispositifs pouvant fonctionner dans des conditions extrêmes (haute température notamment), au titre, par exemple, d'actuateurs pour des applications spatiales ou aéronautiques. Enfin, ces matériaux sont exempts de plomb, ce qui présente un avantage considérable dans le contexte de développement durable actuel

## Références

- [1] <https://mailattachment.googleusercontent.com>
- [2] T. Shimura, K. Suzuki, H. Iwahara, High temperature protonic conduction in Sr<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>-based ceramics with K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>-type structure, *Journal of Solid State Ionics*, 104 (79-88), 1997.
- [3] S.N. Ruddlesden, P. Popper, New compounds of the K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> type, *Journal of Acta Cryst*, 10 (538-539), 1957.
- [4] K.S. Aleksandrov, B.V. Beznosikov, Architecture and properties of perovskite-like crystals, *Journal of Ferroelectrics*, 226(1) (1-9) 1998.
- [5] Morgane LACOTTE « Etude de films minces de structure type Ruddlesden-Popper par épitaxie combinatoire », 2015, Thèse de doctorat de l'université de Caen-France.
- [6] Thibault Broux. Caractérisations structurales in situ avancées d'oxydes dérivées de la pérovskite pour des applications électrochimiques à haute température. Université Rennes 1, 2014.
- [7] S. Uma et J. Gopalakrishnan, « K<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Ca<sub>2-x</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub>, a Layered Perovskite Series with Variable Interlayer Cation Density, and LaCaNb<sub>3</sub>O<sub>10</sub>, a Novel Layered Perovskite Oxide with No Interlayer Cations », *J. Solid State Chem.*, vol. 102, n° 2, p. 332-339, févr. 1993.
- [8] ] M. Dion, M. Ganne, et M. Tournoux, « Nouvelles familles de phases MIMII<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> à feuillets "perovskites" », *Mater. Res. Bull.*, vol. 16, n° 11, p. 1429-1435, nov. 1981.
- [9] A. J. Jacobson, J. W. Johnson, et J. T. Lewandowski, « Interlayer chemistry between thick transition-metal oxide layers: Synthesis and intercalation reactions of K[Ca<sub>2</sub>Nan-3Nb<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub>] (3 ≤ n ≤ 7) [6] », *Inorg. Chem.*, vol. 24, n° 23, p. 3727- 3729, 1985.
- [10] yanhui Wang "Hybridization of lamellar oxides : from insertion to in situ synthesis, Thèse de doctorat de Université de Strasbourg, 2016
- [11] Deepak Thrithamarassery Gangadharan and Dongling Ma "Searching for stability at lower dimensions: current trends and future prospects of layered perovskite solar cells" *Energy & Environmental Science* · July 2019.



- [12] A.V.Knyazev, E.V.Syrov, O.V.Krashennnikova, V.M.Kyashkin, D.N.Titaev, D.G.Fukina « Structural and thermal properties of La-containing Dion – Jacobson homologous series », *Journal of Solid State Chemistry Volume 294*, February 2021, 121832.
- [13] K. Toda, T. Teranishi, M. Takahashi, Z.-G. Ye, et M. Sato, « Structural chemistry of new ion-exchangeable tantalates with layered perovskite structure: New reduced Ruddlesden-Popper phase,  $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$  », *Solid State Ion.*, vol. 113-115, p. 501-508, 1998.
- [14] Liang, F., Z. Hui, Y. Run-zhang, Synthesis and characterization of a new triple-layered perovskite  $\text{KSr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  and its protonated compounds. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 2002. **17**(2): p. 22-25.
- [15] Aurivillius, B. Mixed Bismuth Oxides with Layer Lattices I. The Structure Type of  $\text{CaNb}_2\text{Bi}_2\text{O}_9$ . *Arkiv Kemi***1949**, 1, 463–480.
- [16] Aurivillius, B. Mixed Bismuth Oxides with Layer Lattices III. Structure of  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ . *Arkiv Kemi* **1950**,2, 519–527.
- [17] Saito, Y.; Takao, H.; Tani, T.; Nonoyama, T.; Takatori, K.; Homma, T.; Nagaya, T.; Nakamura, M. Lead-free piezoceramics. *Nature* **2004**, 432, 84.
- [18] Moure, A. Review and Perspectives of Aurivillius Structures as a Lead-Free Piezoelectric System. *Appl. Sci.* **2018**, 8, 62.
- [19] JARDIEL, A. C. CABALLERO and M. VILLEGAS “Aurivillius ceramics:  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ -based piezoelectrics » *Journal of the Ceramic Society of Japan* 116 [4] 511-518 2008.
- [20] Inna V. Lisnevskaya<sup>1</sup>, Vera V. Butova, Yury V. Rusalev, Victor V. Shapovalov, Heba Y. Zahran Ibrahim S. Yahia · Alexander V. Soldatov “ The effect of heterovalent doping on the stability and properties of multiferroic Aurivillius phases” *Applied Physics A* (2020) 126:168.
- [21] Yu Chen, Jiageng Xu , Shaoxiong Xie, Zhi Tan, Rui Nie, Zhongwei Guan, Qingyuan Wang and Jianguo Zhu, “ Ion Doping Effects on the Lattice Distortion and Interlayer Mismatch of Aurivillius-Type Bismuth Titanate Compounds” *Materials* **2018**, 11, 821.
- [22] Kikuchi, T., Synthesis of new, layered bismuth titanates,  $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$  and  $\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{WO}_{18}$ . *Journal of the less-common metals*, 1976. 48: p. 319-323.
- [23] Kikuchi, T., Synthesis of a new, mix-layered bismuth titanate  $\text{SrBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ . *Journal of the less-common metals*, 1977. 52: p. 163-165.
- [24] Subbanna, G.N., T.N. Guru Row, and C.N.R. Rao, Structure and dielectric properties of recurrent intergrowth structures formed by the Aurivillius Family of bismuth oxides of the formula  $\text{Bi}_2\text{An}-1\text{BnO}_{3n+3}$ . *Journal of solid state chemistry*, 1990. 86: p. 206-211.
- [25] Horiuchi, S., T. Kikuchi, and M. Goto, Structure determination of a mixed-layer bismuth titanate,  $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ , by super-high-resolution electron microscopy. *Acta Crystallographica*, 1977. A33(5): p. 701-703.
- [26] <https://encyclopedia.pub/entry/6359>
- [27] Jérôme Lelièvre « Nouveaux matériaux sans plomb à base de bismuth : vers des composés de type  $(\text{A},\text{A}')(\text{B})\text{O}_3$  et  $(\text{A},\text{A}')(\text{BB}')\text{O}_3$  » Thèse de doctorat, Université de Limoge, 2017.

- [28] Withers, R.L., J.G. Thompson, and A.D. Rae, The crystal chemistry underlying ferroelectricity in bismuth titanate ( $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ), bismuth titanium niobium oxide ( $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ ), and bismuth tungstate ( $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ). *Journal of Solid State Chemistry*, 1991. 94(2): p. 404-417.
- [29] Rae, A.D., et al., Structure refinement of commensurately modulated bismuth titanate,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . *Acta Crystallographica*, 1990. B46: p. 474-487.
- [30] Dorrian, J.F., et al., Crystal structure of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . *Ferroelectrics*, 1971. 3: p. 17-27.
- [31] Wolfe, R.W., et al., Crystal structure of  $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ . *Ferroelectrics*, 1971. 3: p. 1-7.
- [32] Mercurio, D., et al., Crystal structure of the ferroelectric mixed Aurivillius phase  $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ . *International Journal of Inorganic Materials*, 2000. 2(5): p. 397-406.
- [33] Newnham, R.E., et al., Crystal structure of  $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{Bi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ . *Materials research bulletin*, 1973. 8: p. 1183-1196.
- [34] Rae, A.D., et al., Structure refinement of commensurately modulated bismuth titanate,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . *Acta Crystallographica*, 1990. B46: p. 474-487.
- [35] Subbarao, E.C. Crystal chemistry of mixed bismuth oxides with layer-type structure. *J. Am. Ceram. Soc.* **1962**, 45, 166–169.
- [36] T. Jardiel, A.C. Caballero, M. Villegas, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 116, 511–518 (2008).
- [37] A.Y. Birenbaum, C. Ederer, *Appl. Phys. Lett.* **108**, 082903(2016).
- [38] U. Chon, H.M. Jang, M.G. Kim, C.H. Chang, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 087601–087604 (2002).
- [39] D. Urushihara, M. Komabuchi, N. Ishizawa, M. Iwata, K Fukuda, T. Asaka, *J. Appl. Phys.* **120**, 142117 (2016).
- [40] T. Watanabe, T. Kojima, T. Sakai, H. Funakubo, M. Osada, Y. Noguchi, M. Miyayama, *J. Appl. Phys.* **92**, 1518–1521 (2002).
- [41] C. Liu, D. Guo, C. Wang, *J. Mater. Sci.* **23**, 802–806 (2012).
- [42] M.K. Jeon, Y. Kim, S. Nahm, J.M. Sohn, C.H. Jung, S.I. Woo, *J. Phys. D* **40**, 4647–4652 (2007).
- [43] J. Arreguín-Zaval, M. E. Villafuerte-Castrejón, F. González, *Mater. Charact.* 60, 219–224 (2009).
- [44] Capry, A., P. Amestoy, J.C., Galy, *Comptes Rendus de l'Académie de Sciences de Paris*, 1972. **275**: p. 833.
- [45] Nanot, M., F. Queyroux, J.C. Gilles, A. Carpy, J. Galy, *Phases multiples dans les systèmes  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{-NaNbO}_3$  et  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7\text{-CaTiO}_3$  : Les séries homologues de formule  $\text{AnBnO}_{3n+2}$* . *Journal of Solid State Chemistry*, 1974. **11**(4): p. 272-284.
- [46] Lichtenberg, F., A. Herrnberger, K. Wiedenmann, J. Mannhart, *Synthesis of perovskite-related layered  $\text{AnBnO}_{3n+2} = \text{ABOX}$  type niobates and titanates and study of their structural, electric and magnetic properties*. *Progress in Solid State Chemistry*, 2001. **29**(1-2): p. 1-70.

- [47] Titov, Y.A., A.M. Sych, V.Y. Markiv, N.M. Belyavina, A.A. Kapshuk, V.P. Yaschuk, *Synthesis, structure and ferroelectric properties of heteroblock slab phases in La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>–LaTaO<sub>4</sub> system*. Journal of Alloys and Compounds, 2001. **316**(1–2): p. 309-315.
- [48] Florent Marlec. « Nouveaux matériaux perovskites ferroélectriques : céramiques et couches minces issues de la solution solide (Sr Ta O) (La Ti O) », Thèse de doctorat de l'université de Renne 1 ; 2018.
- [49] Allen, L.C., *Electronegativity is the average one-electron energy of the valence-shell electrons in ground-state free atoms*. Journal of the American Chemical Society, 1989. **111**(25): p. 9003-9014.
- [50] Allred, A.L., *Electronegativity values from thermochemical data*. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1961. **17**(3–4): p. 215-221.
- [51] Levin, I., L.A. Bendersky, T.A. Vanderah, R.S. Roth, O.M. Stafsudd, *A Series of Incommensurately Modulated AnBnO<sub>3n+2</sub> Phases in the SrTiO<sub>3</sub>-Sr<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Quasibinary System*. Materials Research Bulletin, 1998. **33**(3): p. 501-517.
- [52] Abakumov, A.M., M. Batuk, A. A. Tsirlin, O. A. Tyablikov, D. V. Sheptyakov, D. S. Filimonov, K. V. Pokholok, V. S. Zhidal, M. G. Rozova, E. V. Antipov, J. Hadermann, G. Van Tendeloo, *Structural and Magnetic Phase Transitions in the AnBnO<sub>3n-2</sub> Anion-Deficient Perovskites Pb<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>BiFe<sub>5</sub>O<sub>13</sub> and Pb<sub>1.5</sub>Ba<sub>2.5</sub>Bi<sub>2</sub>Fe<sub>6</sub>O<sub>16</sub>*. inorganic Chemistry, 2013. **52**: p. 7834-7843.
- [53] Hitoshi Ohsato “Microwave Dielectrics with Perovskite-Type Structure”.
- [54] Galy, J., CapryA. ,*Defects and diffusion paths in perovskite-like structures ABO<sub>3+x</sub>*. Philosophical Magazine, 1974. **29**: p. 1207.
- [55] Junquera, J. and P. Ghosez, First-principles study of ferroelectric oxide epitaxial thin films and superlattices : role of the mechanical and electrical boundary conditions in Journal of Computational and theoretical nanoscience. 2008. p. 2071-2088.
- [56] Godefroy, G., Ferroélectricité. Techniques de l'ingénieur, 1996. E(1870): p. 1870.
- [57] Micheron, Techniques de l'ingénieur, 1985. E(1870).

# ***CHAPITRE III***

**Méthode de synthèse et Exemples**

Dans ce chapitre nous allons présenter tout d'abord les méthodes de synthèse possibles pour la fabrication de ce genre de phases, à savoir, les phases  $A_{n-1}B_nO_{3n+1}$  (R-P, Aurivilus, Dion Jacombson) et les phases  $A_nB_nO_{3n+2}$ . Ensuite, nous donnerons pour chaque type de phase un exemple de composé synthétisé avec ses caractéristiques structurales.

## I. Les méthodes de synthèse

### I.1. Voie solide

La méthode la plus courante de préparation d'un matériau solide est la réaction des composants des matériaux à l'état solide à des températures élevées. La connaissance du diagramme de phase est généralement utile pour fixer la composition souhaitée et les conditions de synthèse.

Deux étapes sont essentielles dans ce type de synthèse [1,2] :

- La germination, c'est-à-dire la création d'une nouvelle phase, formée à partir de deux particules solides.
- La propagation de la réaction ou diffusion de matière à travers cette nouvelle phase.

Dans les réactions à l'état solide, les matières premières et les derniers produits sont solides. Par conséquent, tous les réactifs tels que les carbonates, les nitrates et les oxydes peuvent être mélangés avec les rapports stœchiométriques. À l'aide de réactions à l'état solide, les pérovskites peuvent être synthétisées en mélangeant des oxydes ou des carbonates du site B et des ions métalliques A dans la formule de pérovskite  $ABO_3$  à la proportion essentielle et requise [3].

Le principe de cette méthode est basé sur une succession d'étapes (organigramme III.1) : mélange des réactifs solides non volatiles, broyage dans un milieu alcoolique pour augmenter le contact inter-facial et calcination dans un four pour assurer la diffusion homogène interatomique et l'obtention d'une phase pure. Après le traitement thermique, la poudre est rebroyé dans un mortier pour séparer les agglomérats, homogénéiser la poudre qui n'a généralement pas réagi uniformément lors de la calcination (chamottage) et réduire la taille des particules afin d'augmenter sa réactivité. Ce broyage est réalisé dans des conditions identiques au premier broyage. Finalement vient l'étape de frittage. Ce traitement thermique a pour but de terminer la formation de la phase cristalline et de permettre la densification du matériau. Cette opération consiste à chauffer le matériau à haute température mais au-dessous de la température de fusion des composés de départ. Il s'agit de faire croître des liaisons entre les grains, ce qui se traduit par une consolidation et une diminution du volume [4].



**Organigramme III.1 :** Principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie solide.

Les paramètres influençant la réaction sont :

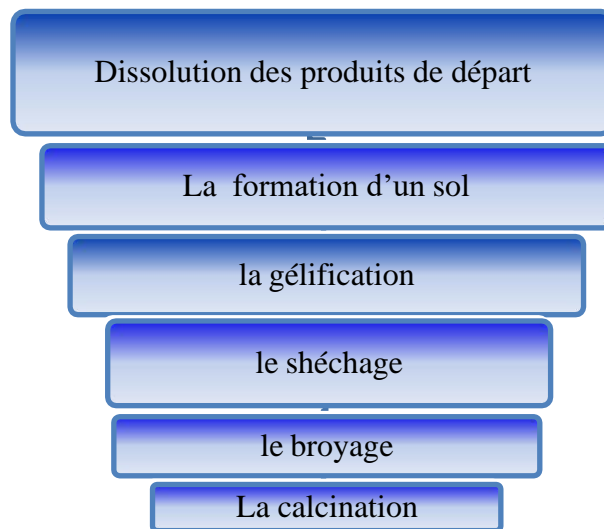
1. La température et la durée de réaction. Elles doivent être ajustées et tenir compte de la cinétique de la réaction pour synthétiser les bons produits.
2. La granulométrie (taille, répartition, forme et surface spécifique des grains). L'homogénéité de la poudre favorise les contacts interparticulaires et évite la formation de phases parasites enrichies par l'espèce la plus réactive.
3. La nature et les proportions des matières premières. Le choix des espèces doit être judicieux pour obtenir les produits désirés. L'utilisation des diagrammes de phases permet de prévoir les réactions.

Ce procédé de fabrication est très économique. Les poudres obtenues ne sont pas toujours homogènes et la réaction est parfois incomplète. Néanmoins, cette méthode par calcination est très largement utilisée pour la synthèse de poudres. Celles-ci sont pressées pour fabriquer des céramiques massives ou mélangées à des produits organiques pour former une pâte qui sera étalée pour former des couches épaisses. Ce procédé de fabrication présente l'avantage d'être rapide et simple à mettre en œuvre.

## I.2. Le procédé sol gel

### ➤ Principe :

Parmi les différentes méthodes utilisées pour la synthèse de matériaux, le procédé sol gel est particulièrement bien adapté à la fabrication de matériaux homogènes, sous forme de poudres et de films. Lors d'une synthèse par voie sol-gel dite (aux citrates), les précurseurs moléculaires contenus dans la solution de départ (« le sol ») polymérisent suivant divers mécanismes et forment un réseau d'oxydes (« le gel »). Une étape de séchage suivie de traitements thermiques permet d'éliminer les composés organiques pour former le matériau oxyde inorganique. Les étapes de la méthode sol gel sont indiquées à l'organigramme III.2.



**Organigramme III.2 :** Principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol gel.

Au cours du processus sol gel se produisent des réactions constituant peu à peu les liens présents dans le matériau final et selon leur degré d'avancement se succèdent plusieurs états de la matière :

-Un sol est une dispersion stable de particules colloïdales (1-1000 nm) [5] au sein d'un liquide. Ces colloïdes sont animés d'un mouvement brownien qui les maintient en suspension et sont principalement soumis aux forces d'interaction de Van der Waals et électrostatiques.

- Un gel est un ensemble solide, amorphe, tridimensionnel, de macromolécules, gonflé par un solvant et contenant des pores sub-micrométriques. Si le réseau solide est constitué de particules colloïdales, le gel est dit colloïdal ou gel physique [6]. Un gel est défini aussi comme un système biphasé dans lequel les molécules de solvant (eau, alcool) sont emprisonnées dans un réseau solide. Lorsque le liquide est l'eau, on parle d'un aquagel ou hydrogel, si c'est de l'alcool on parle d'alco-gel.

Le matériau final, cristallisé, densifié et débarrassé des résidus réactionnels par recuit à plus hautes températures.

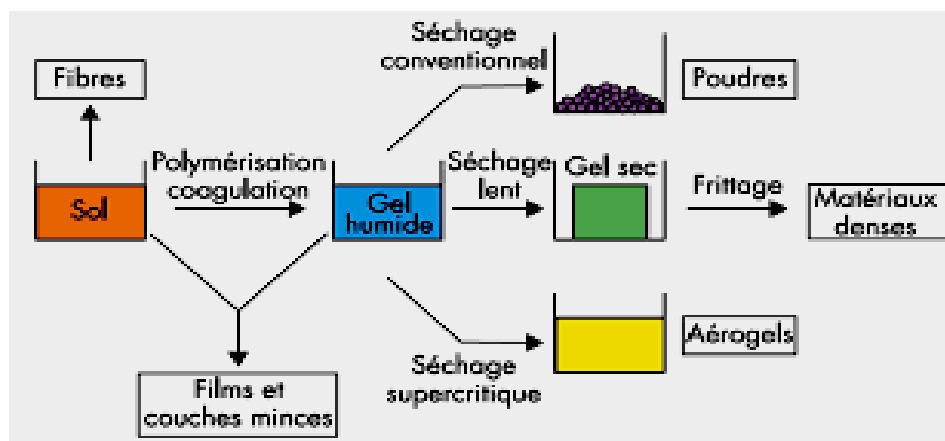
➤ **Les précurseurs :**

Les précurseurs les plus souvent utilisés dans le procédé sol-gel sont les alcoxydes métalliques de formules générale  $M(OR)_n$ , où M désigne un métal de valence n et R une chaîne alkyle de type  $(-C_nH_{2n+1})$ . Ces précurseurs doivent être d'une très grande pureté et présentent une solubilité élevée dans une grande variété de solvants organiques [7].

Il faut noter qu'on peut aussi utiliser d'autres types de précurseurs tel que les sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) dissous dans une solution aqueuse

➤ **Type de matériaux fabriqué :**

La solution élaborée par voie sol-gel permet de réaliser des films par différentes méthodes (dip-coating, spin coating, pulvérisation...). Des matériaux massifs peuvent également être préparés par voie sol-gel lors de l'évaporation rapide du solvant. Enfin, le sol peut aussi réagir avec de l'eau dans un procédé d'émulsion et/ou de séchage pour former des poudres (Fig. III.1). Il est possible d'obtenir des matériaux hautement poreux dans lequel le réseau solide du gel est maintenu après le séchage. Selon les conditions de mise en œuvre (en masse, dépôt de films, précipitation...) et de traitement (chimique, physique, thermique...), des matériaux de formes (matériaux massifs, couches minces, fibres, poudres) et de structures (denses, mésoporeux, ultra poreux) très variées peuvent être préparés.



**Figure III.1:** Différentes formes de matériaux fabriqués par la voie sol gel.

La grande diversité de matériaux obtenus par voie sol-gel fait que ces matériaux sont utilisés dans de nombreuses applications. Un secteur particulièrement exploité est celui de



l'optique, l'incorporation de colorants, de semi-conducteurs, de particules métalliques, de terres rares permet de développer des systèmes, tels des cellules solaires, des lasers à colorant, des miroirs à conjugaison de phase, des luminophores...etc.

➤ **Avantages et inconvénients :**

Cette technique présente de nombreux avantages. Parmi les plus significatifs, citons :

- La très grande pureté et l'homogénéité des solutions liées au fait que les différents constituants sont mélangés à l'échelle moléculaire en solution,
- Les contrôles de la porosité des matériaux et de la taille des nanoparticules.
- Les traitements thermiques requis à basses températures ainsi que la synthèse de matériaux inaccessibles par d'autres techniques.

L'inconvénient majeur à signaler est que ce procédé génère un rétrécissement du matériau lors du traitement thermique et nécessite l'utilisation de certains précurseurs relativement coûteux.

### **I.3. La coprécipitation :**

La précipitation des sels métalliques est une méthode qui est fréquemment utilisée pour la synthèse d'oxydes simples (Ecija et al., 2012). La précipitation se produit après l'ajout d'un réactif chimique qui diminue la limite de solubilité. La co-précipitation se produit lorsque différents cations en solution précipitent simultanément.

Pour précipiter simultanément tous les cations et obtenir des produits homogènes parfaits, il est essentiel de contrôler la température, la concentration, le pH et l'homogénéité de la solution. L'ammoniac, l'oxalate d'ammonium, l'urée et le carbonate d'ammonium sont quelques réactifs les plus utilisés pour la précipitation. La formation de composés oxydés, insolubles dans les solutions, se produit en raison de la décomposition thermique des hydroxydes, des sels organiques ou des carbonates (Pérez-Coll et al., 2003).[3]

### **I.4. La méthode Molten Salt (sels fondus)**

Cette méthode nécessite l'utilisation d'un sel fondu comme milieu réactionnel pour la dissolution et la précipitation des réactifs.

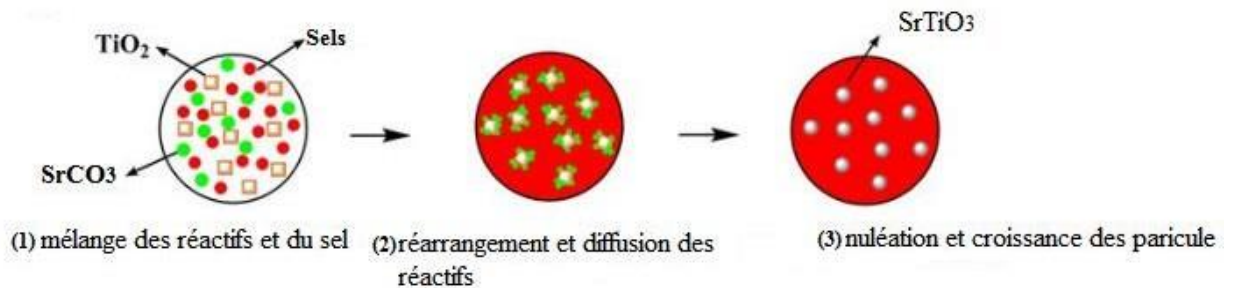
De manière significative, la synthèse de sels fondus (MSS) utilise des sels inorganiques fondus comme milieu réactionnel liquide, ce qui peut accélérer les vitesses de réaction et isoler virtuellement les réactifs et les produits de l'air. Des exemples typiques de sels utilisés dans la synthèse de molten salt sont les chlorures et les sulfates. Dans de nombreux cas, des mélanges

eutectiques de sels sont utilisés pour abaisser la température de formation du liquide. Par exemple,  $0,635 \text{ Li}_2\text{SO}_4 - 0,365 \text{ Na}_2\text{SO}_4$  est le sel le plus utilisé parmi les sulfates en raison de sa basse température de fusion, qui est de  $594 \text{ }^\circ\text{C}$ , tandis que celui de  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$  est de  $823 \text{ }^\circ\text{C}$  [7].

- **Les étapes de synthèse par Molten Salt**

Généralement, une poudre est préparée à partir de réactifs (oxyde ou carbonate) selon la procédure suivante :

Un mélange des réactifs et du sel est chauffé au-dessus de la température de fusion du sel. À la température de chauffage, le sel fond et les particules de produit se forment. Les caractéristiques de la poudre de produit sont contrôlées en sélectionnant la température et la durée du chauffage. Ensuite, la masse ayant réagi est refroidie à la température ambiante puis lavée avec un solvant approprié (généralement de l'eau) pour éliminer le sel. Le produit final est obtenu après séchage [7]. Notons que, les particules de produit sont formées (ex.  $\text{SrTiO}_3$ , Fig. III. 2) en deux étapes, la réaction et la croissance des particules.



**Figure III.2 :** Les étapes de formation des particules du produit par MSS (ex.  $\text{SrTiO}_3$ ).

## II. Exemples et caractéristiques structurales des phases pérovskites et ses dérivées

### II.1. La phase $\text{ABO}_3$ (structure pérovskite idéale) : Le composé $\text{SrTiO}_3$ ( $n = \infty$ )

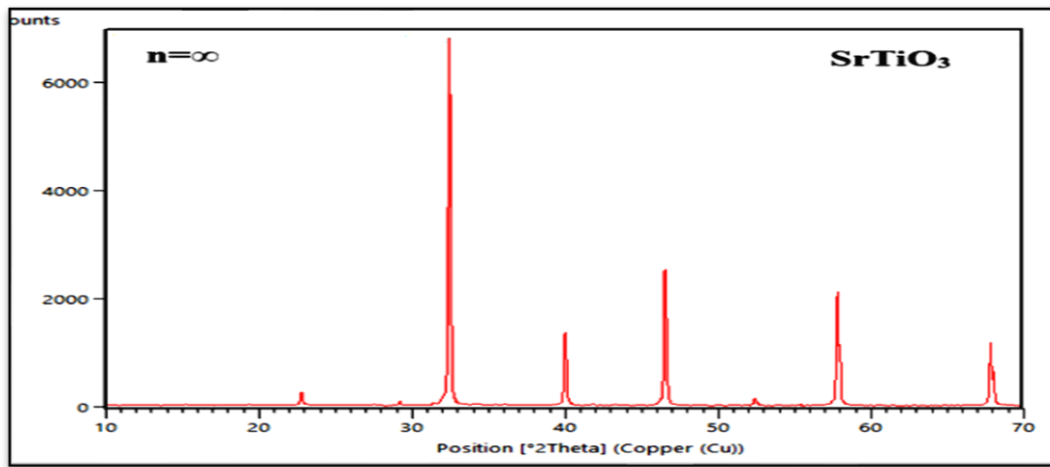
Le composé  $\text{SrTiO}_3$  pur a été synthétisé selon 2 méthodes de synthèse qui sont [8] :

- La méthode Molten salt : le mélange de sel utilisé est  $\text{NaCl-KCl}$ , température de calcination  $800^\circ\text{C}$ , temps de maintien 10heures.
- La méthode solide : température de calcination  $1200^\circ\text{C}$ , temps de maintien 1heures.

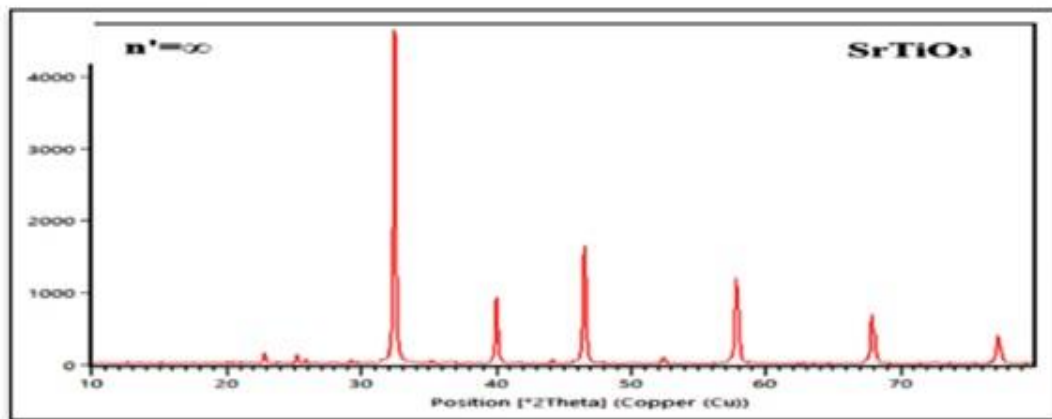
L'analyse par DRX (Fig. III.3) de ce composé obtenu par les deux méthodes de synthèse a révélé sa pureté. La comparaison des valeurs observées de  $2\theta$  aux fiches ASTM de ce type

de composés par logiciel X'pert highscore plus, a révélé que le composé  $\text{SrTiO}_3$  cristallise, dans les deux cas, dans un système cubique de groupe d'espace  $\text{Pm}\bar{3}\text{n}$ .

(a)



(b)



**Figure III.3 :** Diffractogramme du composé  $\text{SrTiO}_3$  préparés par la méthode (a) solide et (b) Molten Salt [8].

Les paramètres de maille calculés avec Celref sont rapportés dans le tableau III.1

**Tableau III.1 :** Paramètres cristallographiques du composé SrTiO<sub>3</sub>[8].

Paramètre	SrTiO <sub>3</sub> (solide)	SrTiO <sub>3</sub> (Molten Salt)
a (Å)	3.9063	3.9031
b (Å)	3.9063	3.9031
c (Å)	3.9063	3.9031
Alpha (°)	90.00	90.00
Beta(°)	90.00	90.00
Gamma(°)	90.00	90.00
Volume de maille (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> )	59.61	59.46

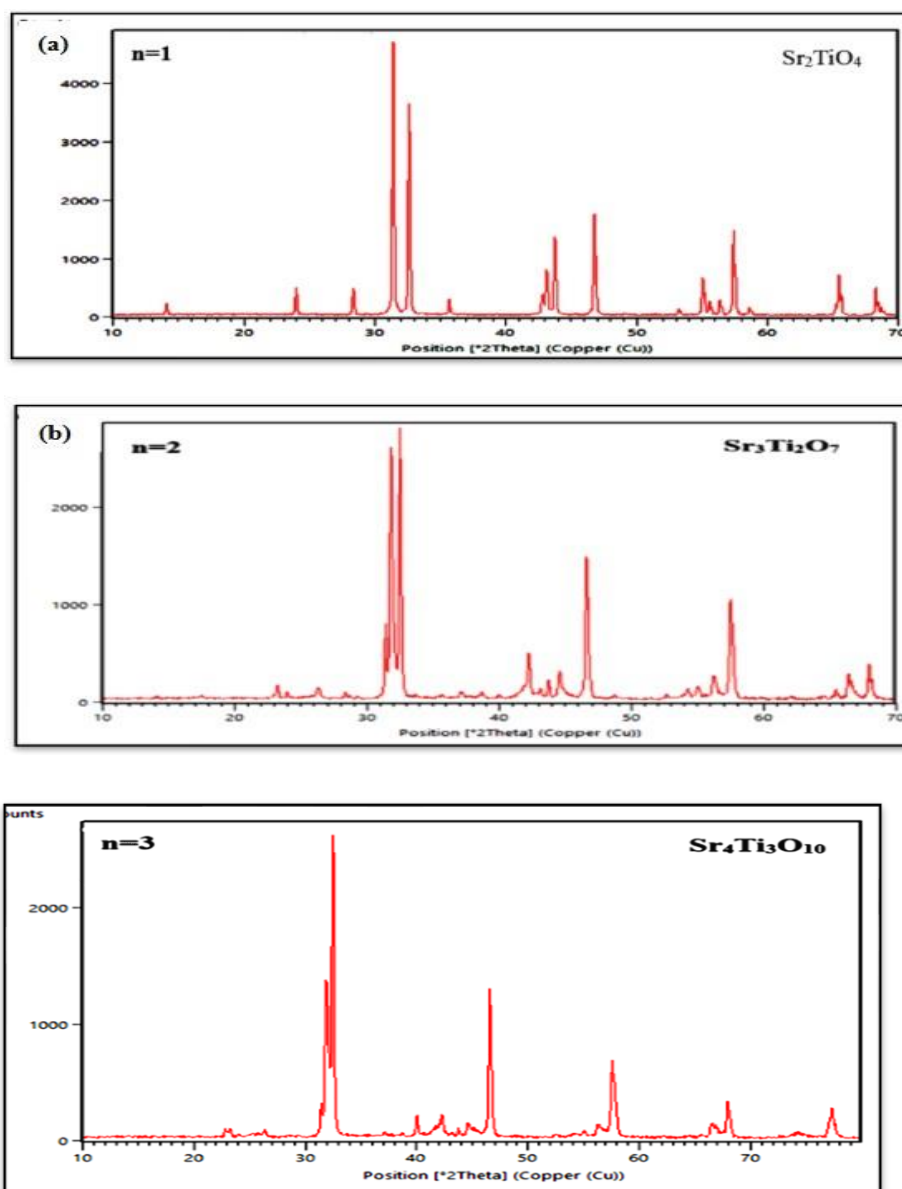
### **Applications:**

Le Strontium Titanate SrTiO<sub>3</sub> a de nombreuses applications : substrat pour l'épitaxie des supraconducteurs [9] ; électrode pour la photocatalyse de l'eau [10], couche tampon [11], diélectrique de grille, isolant pour mémoires à accès aléatoire dynamique (DRAM) [12]. Pour les applications en microélectronique, SrTiO<sub>3</sub> devrait constituer un matériau séduisant, à condition de conserver ses propriétés lorsqu'il est exploité en couches minces. En particulier, la permittivité élevée mesurée sur des monocristaux pourrait permettre de réduire les épaisseurs équivalentes électriques des oxydes de grille ou augmenter la densité surfacique de stockage des dispositifs DRAM.

## **II.2. Les phases A<sub>n-1</sub>B<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub> :**

### **II.2.1. Les phases R-P : les composés Sr<sub>n+1</sub>Ti<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub> ( n=1, 2, 3)**

Ces composés ont été synthétisés par voie solide à 1250°C pendant 6 à 8 heures. Leurs diagrammes de diffraction sont donnés aux figures III.4 [8]. Ils révèlent la pureté de ces phases. Le groupe d'espace ainsi que les paramètres cristallographiques des trois composés sont donnés au tableau III.2. [8].



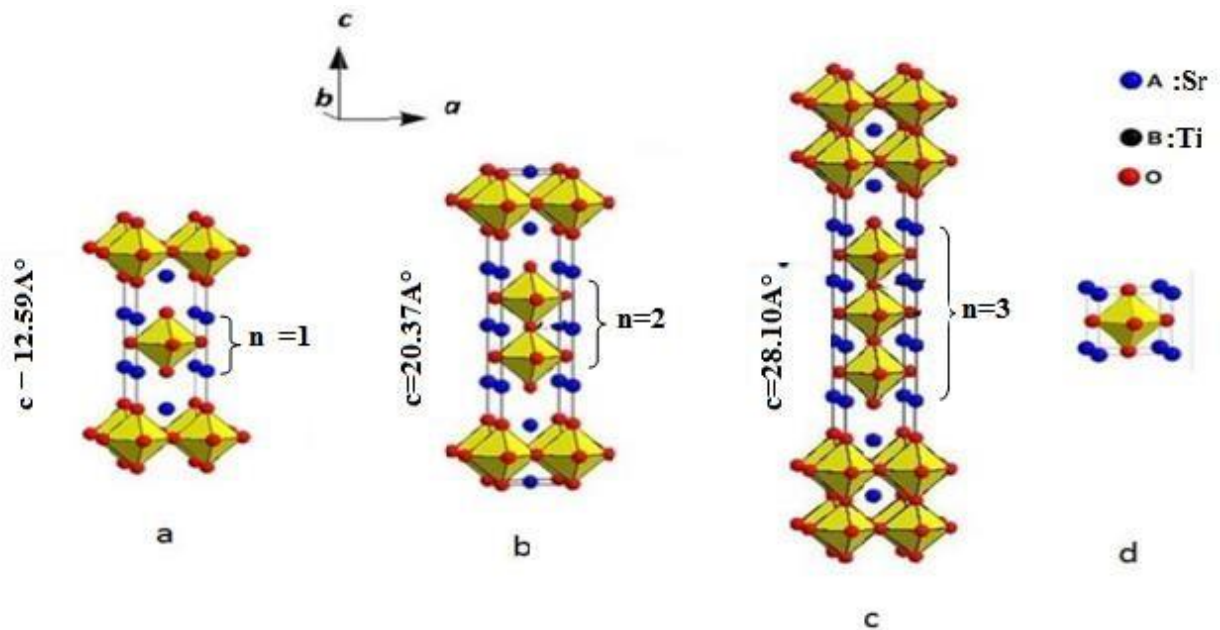
**Figure III.4:** Diffractogrammes des échantillons (a)  $n=1$ , (b)  $n=2$ , (c)  $n=3$  [8].

**Tableau III.2:** Paramètres cristallographiques des composés  $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n=1, 2, 3$ ).

	$\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ ( $n=1$ )	$\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ( $n=2$ )	$\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ( $n=3$ )
<b>Système cristallin</b>		<b>tétragonal</b>	
<b>Groupe d'espace</b>		<b>I4/mmm</b>	
<b>a = b (Å)</b>	3.8861	3.9026	3.9000
<b>c (Å)</b>	12.5924	20.3716	28.1000
<b><math>\alpha = \beta = \gamma</math></b>	90.00°	90.00°	90.00°
<b>V de maille</b> ( $10^6\text{pm}^3$ )	190.19	310.27	427.40

On remarque sur le tableau III.2 que tous les composés cristallisent dans un système tétragonal avec le groupe d'espace  $I4/mmm$ . Il est important de noter que le paramètre  $c$  augmente significativement avec  $n$  (nombre de couche  $TiO_6$ ). Ceci est en accord avec la structure cristalline (Fig. III.5) dont les couches pérovskite augmente le long de l'axe  $c$ .

Ainsi, le cisaillement cristallographique et l'intercalation d'une unité  $AO$  réduisent donc la symétrie cubique  $Pm\bar{3}n$  de la structure pérovskite ( $SrTiO_3$ ) vers une symétrie quadratique  $I4/mmm$  avec un axe  $c$  allongé.



**Figure III.5 :** Structure cristalline d'un oxyde Ruddlesden-Popper [13] : (a)  $n = 1$ , phase RP1 (ex :  $Sr_2TiO_4$ ). (b)  $n = 2$ , phase RP2 ( ex:  $Sr_3Ti_2O_7$ ), (c)  $n = 3$ , phase RP3 (ex:  $Sr_4Ti_3O_{10}$ ). (d) Structure pérovskite  $SrTiO_3$ .

## II.2.2. Les phases Dion Jacobson (D-J) : Les composés $CsNdNb_2O_7$ et $RbNdNb_2O_7$ ( $n = 2$ )

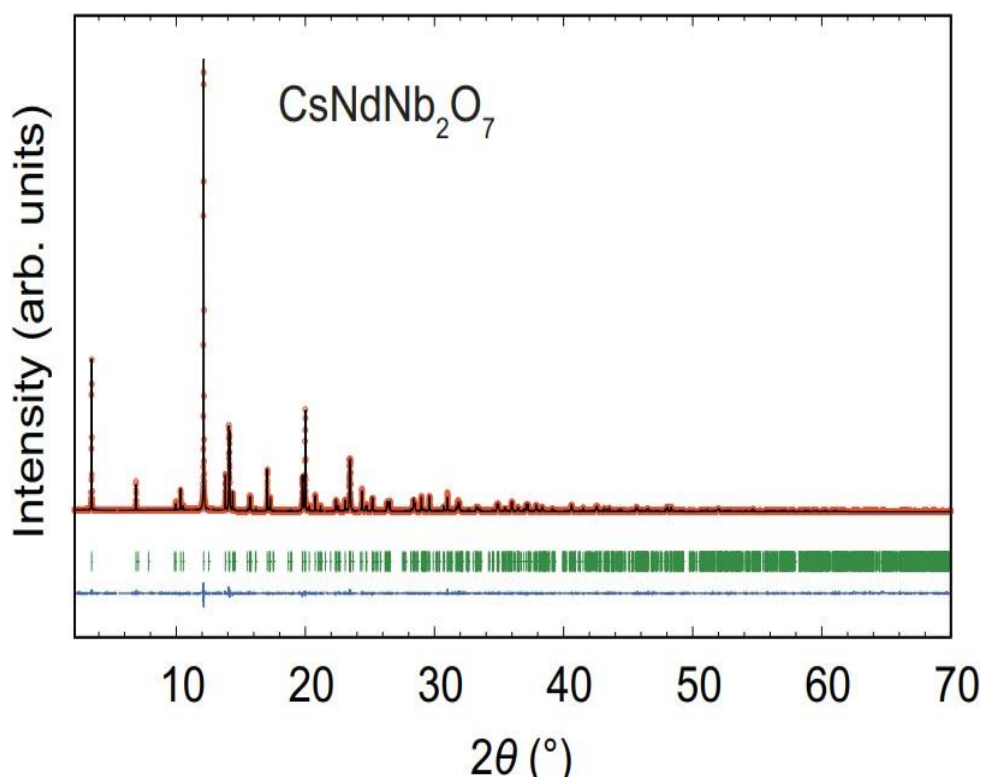
Sota Aski et al. [14] ont préparé ces composés via une méthode de réaction conventionnelle à l'état solide.  $Cs_2CO_3$ ,  $Rb_2CO_3$ ,  $Nd_2O_3$  et  $Nb_2O_5$  ont été utilisés comme matières premières. Les oxydes  $Nd_2O_3$  et  $Nb_2O_5$  ont été chauffées à  $900\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 12 h pour éliminer l'eau et le dioxyde de carbone adsorbés sur les poudres avant pesée. Une quantité en excès de 50% en moles de  $Cs_2CO_3$  et  $Rb_2CO_3$  a été ajoutée à un mélange des matières premières pour compenser la perte due à l'évaporation alcaline pendant le chauffage. Les mélanges ont été broyés pendant plusieurs dizaines de minutes en utilisant l'éthanol comme solvant de dispersion, suivi d'un séchage à  $80\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 3 h. Les pastilles de mélange ont été obtenues par pressage uniaxial à 40 MPa pendant 1 min et ensuite pressage isotrope à froid à 200 MPa

pendant 5 min. Les pastilles ont été déposées sur une plaque de Pt dans un creuset en alumine avec couvercle, et calcinées à 850°C pendant 12 h. Les pastilles calcinées ont été broyées, soigneusement mélangées, pastillées à nouveau, puis frittées à 1000°C pendant 48 h.

La pureté des phases a été confirmée à l'aide de diffraction des rayons X (XRD) (Fig. III.6). Les composés  $\text{CsNdNb}_2\text{O}_7$  et  $\text{RbNdNb}_2\text{O}_7$  cristallisent respectivement avec le groupe d'espace  $P2_1am$  et  $I2cm$  dans un système orthorhombique. Les paramètres des mailles des deux composés sont donnés au tableau III.3.

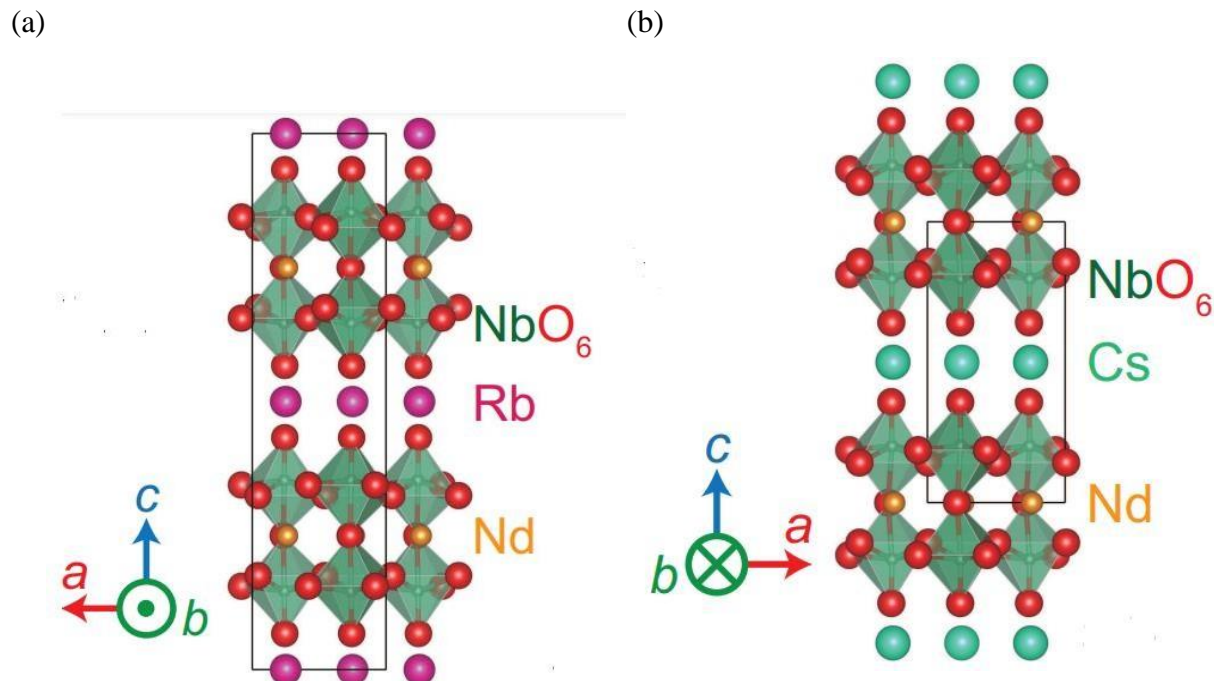
**Tableau III.3:** Paramètres cristallographiques des composés  $\text{CsNdNb}_2\text{O}_7$  et  $\text{RbNdNb}_2\text{O}_7$  [14]

	a (Å)	b(Å)	c (Å)
$\text{CsNdNb}_2\text{O}_7$	5.470498(6)	5.449788(7)	11.159235(14)
$\text{RbNdNb}_2\text{O}_7$	5.44225(2)	5.42977(2)	21.96323(7)



**Figure III.6:** Diffractogrammes des échantillons  $\text{CsNdNb}_2\text{O}_7$  et  $\text{RbNdNb}_2\text{O}_7$  [14]

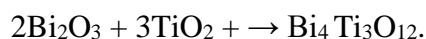
La structure cristalline des deux composés est illustrée dans les figures III.7.



**Figure III.7 :** Structure cristalline des composés (a)RbNdNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et (b)CsNdNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

### II.2.3. Les phases d'Aurivillius (AV) : Le composé Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (n = 3) :

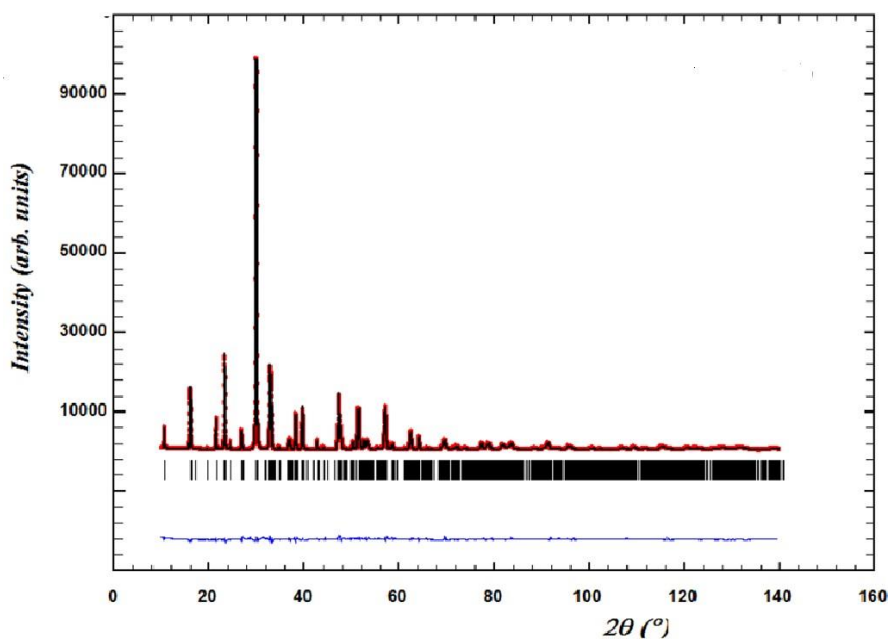
Ivanov et al. [15] ont préparé ce composé via une méthode de réaction conventionnelle à l'état solide, en utilisant des quantités stœchiométriques de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99,9 %), Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99,9 %) et TiO<sub>2</sub> (99,9 %). Tous les oxydes ont été calcinés avant utilisation pour éliminer l'eau adsorbée et le dioxyde de carbone. La synthèse s'est produite suivant l'équation :



Des quantités stœchiométriques des réactifs initiaux ont été homogénéisées avec de l'éthanol dans un mortier d'agate et pressées en pastilles. Ensuite, l'échantillon a été successivement recuits à T1 = 700°C, T2 = 800°C et T3 = 900°C (10 h à chaque température) avec rebroyage intermédiaire dans l'éthanol.

La pureté de ce composé a été vérifiée par diffraction des rayons X (Fig. III. 8). Tous les ensembles de réflexions ont pu être indexés dans la structure orthorhombique. Aucune phase secondaire n'a été trouvée. Ainsi, ce composé cristallise dans un système orthorhombique, son affinement structural a été effectué dans le groupe d'espace *B2cb*. Les paramètres cristallins sont donnés au tableau III.4.

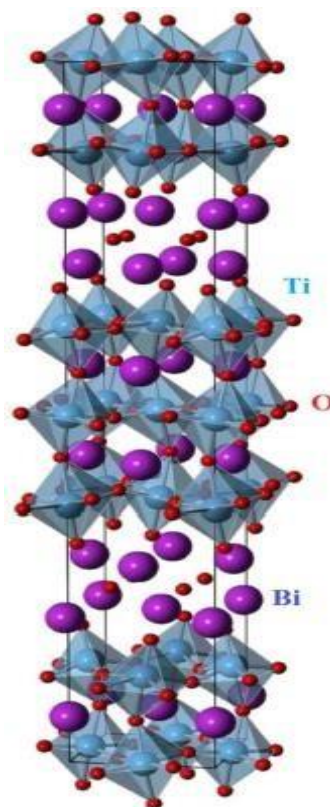




**Figure III.8:** Diffractogrammes du composé Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> [15].

**Tableau III.4 :** les paramètres cristallographiques de composé (BIT) [15].

Groupe d'espace	Les paramètres de maille			Volume (v)
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	
<i>B 2 c b</i>	5.4439(2)	5.4094(2)	32.8565(8)	967.6 (Å) <sup>3</sup>



**Figure III.9 :** La structure cristalline de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .

**Applications:** Les titanates de bismuth présentent un effet électro-optique et un effet photoréfractif, c'est-à-dire un changement réversible de l'indice de réfraction sous un champ électrique ou un éclairage appliqué, respectivement. Par conséquent, ils ont des applications potentielles dans des supports d'enregistrement réversibles pour des applications d'holographie en temps réel ou de traitement d'images. [16]

### II.3. Les phases de type $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ : Les composés $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Les oxydes du type  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln}$  = lanthanide) appartiennent à la famille des composés du type  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  pour lesquels  $n = 4$  ( $\text{A}_4\text{B}_4\text{O}_{14}$  ou  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ), où A est un lanthanide et B est le titane Ti.

Du point de vue cristallographique, ces composés  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  adoptent différents types de structures dont la stabilité dépend du rapport des rayons ioniques des cations  $\text{A}^{3+}$  et  $\text{B}^{4+}$ . Les membres de la famille  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln}$  = lanthanide) à structure pérovskite en feuillets sont obtenus pour des cations  $\text{Ln}^{3+}$  de rayons ioniques importants. En effet, ces structures sont stabilisées pour un rapport des rayons ioniques  $r(\text{Ln}^{3+})/r(\text{Ti}^{4+})$  supérieur à 1,78-1,80, c'est-à-dire pour les lanthanides La, Ce, Pr et Nd. Ces structures cristallisent dans une maille

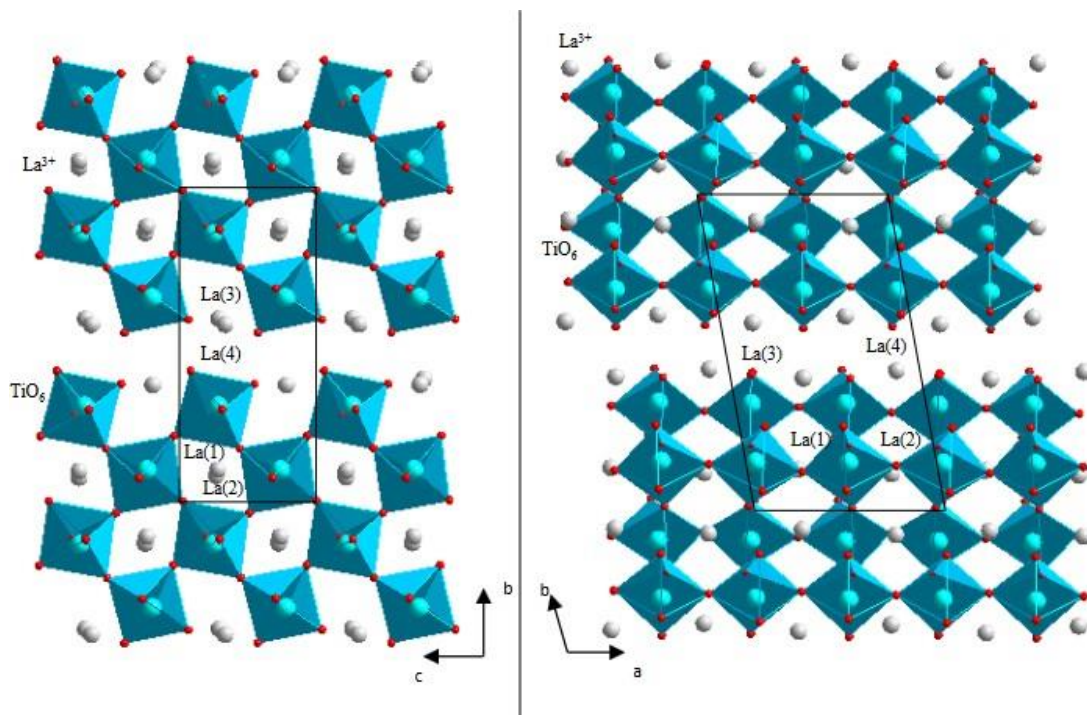
monoclinique de groupe d'espace  $P2_1$  qui est non-centrosymétrique et présentent potentiellement des propriétés piézoélectriques et ferroélectriques intéressantes [17, 18].

#### ❖ Présentation structurale de l'oxyde $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ :

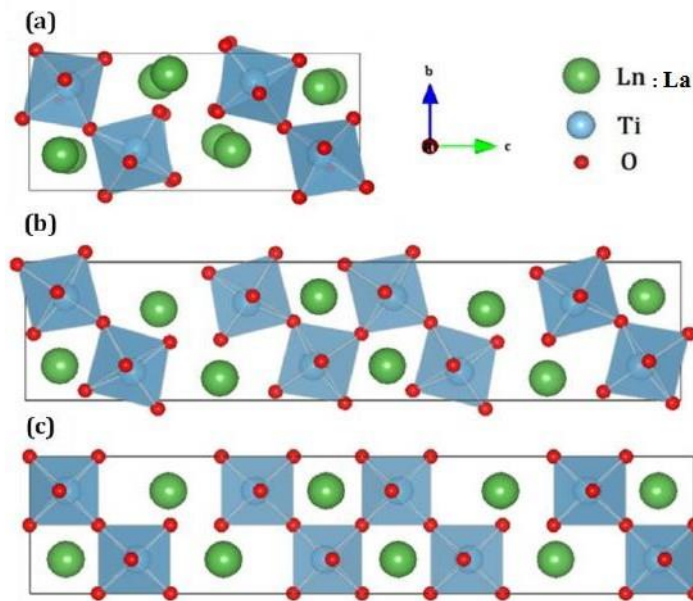
Parmi les composés  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$  et  $\text{Nd}$ ) qui cristallisent dans la structure pérovskite en feuillets, le dititanate de lanthane  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  est le composé le plus connu et le plus étudié.

Du point de vue cristallographique, le composé  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  se caractérise par un empilement de 4 couches d'octaèdres  $[\text{TiO}_6]$  distordus le long de l'axe  $c \rightarrow$ . Ces octaèdres de type pérovskite, sont liés entre eux par les sommets et forment des chaînes infinies le long des axes  $a \rightarrow$  et  $b \rightarrow$ . Au sein de cet édifice, il existe deux positions possibles pour les cations. On distingue alors, les cations  $\text{La}(1)$  et  $\text{La}(2)$ , de coordinence douze avec l'oxygène, qui se positionnent au cœur des cages pérovskites définies par les octaèdres  $[\text{TiO}_6]$  et les cations  $\text{La}(3)$  et  $\text{La}(4)$  de coordinence respective huit et sept, à une distance inférieure à  $3\text{Å}$ , qui se positionnent quant à eux, entre les feuillets.

Synthétisé sous forme de monocristal par la technique de « zone flottante » au début des années 1970, l'oxyde  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  a été au centre de nombreuses études structurales. En 1975, Gasperin et al. [19] résolvent sa structure par diffraction de rayons X sur monocristal et lui attribuent une maille monoclinique de groupe d'espace  $P2_1$ , (Figure III.10).



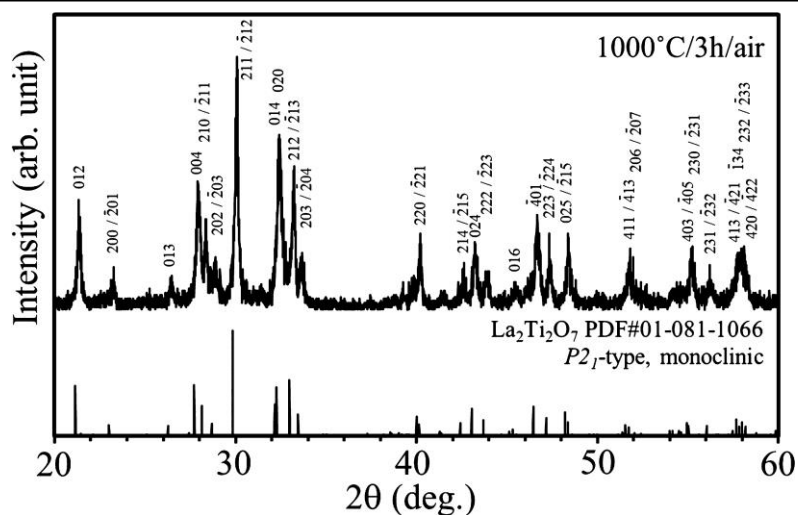
**Figure III.10 :** Représentation de la structure monoclinique de l'oxyde  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  d'après Gasperin [19].



**Figure III.11 :** Représentation suivant le plan (100) de la maille élémentaire des différentes phases observées sur les oxydes  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  : (a) monoclinique  $P2_1$ , (b) orthorhombique  $Cmc2_1$  et (c) orthorhombique  $Cmcm$  [20].

Avec l'élévation de la température, les ions  $\text{La}^{3+}$  se déplacent légèrement dans les plans parallèles à l'axe tandis que les oxygènes au sein des octaèdres  $\text{TiO}_6$  tournent progressivement, dans les plans parallèles à l'axe, autour des ions titane – dont les positions restent inchangées [21]. Ces modifications mènent à une première transition de phase, autour de  $780^\circ\text{C}$  [21]. La maille élémentaire est alors orthorhombique de symétrie  $Cmc2_1$  [21], cette phase présente la même structure lamellaire que la phase monoclinique, à la différence près qu'au sein de la maille élémentaire, le paramètre  $c$  est doublé et le paramètre  $a$  est réduit de moitié (Fig. III.11.a). La rotation des octaèdres se poursuit avec l'augmentation de température, jusqu'à conduire à une seconde transition de phase à  $1500^\circ\text{C}$ . La symétrie de la maille orthorhombique est réduite de  $Cmc2_1$  à  $Cmcm$ , le matériau est alors paraélectrique (Fig. III.11.b) [21, 22].

Le spectre de diffraction des rayons X du composé  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (monoclinique) est donné à la figure III.12. Les paramètres cristallins sont donnés au tableau III.5.



**Figure III.12 :** le diagramme de XRD de  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  [22]

**Tableau III.5 :** les paramètres cristallographiques du composé  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  [20].

Température	Maille	Groupe d'espace	Les paramètres de maille			
			a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$
Ambiante 25 °C	monoclinique	$P2_1$	7.800(3)	5.546(2)	13.011(4)	98,60(2)°
780 °C	Orthorhombique	$Cmc2_1$	3.954(2)	5.607(2)	25.952(8)	
1500 °C	Orthorhombique	$Cmcm$				

## Référence

- [1] S. Rey, “Elaboration de céramiques piézoélectriques pour réseaux d’échographie“. Thèse Matériaux : Institut National de sciences Appliquées, Lyon, 1992. 240 p.
- [2] J.C. Niepce, J.M. Haussonne, “BaTiO<sub>3</sub> : Matériau de base pour le condensateur Céramique“, Paris : Ed. Septima, 1994. 385 p.
- [3] Eman Abdul Rahman Assirey” Perovskite synthesis, properties and their related biochemical and industrial application”, Saudi Pharmaceutical Journal 27 (2019) 817–829.
- [4] Y.B. Mao, T. J. Park, F. Zhang, H. J. Zhou, and S. S. Wong, Environmentally Friendly Methodologies of Nanostructure Synthesis. *Small*, 3(7),1122–1139 (2007).
- [5] A. Bellifa, Synthèses, caractérisations et étude de l'acido-basicité d'oxydes mixtes MO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> et MO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M= Cr, V). Essais de tests catalytiques, thèse de doctorat, Université de Tlemcen, Algérie, 2009.
- [6] DISLICH, Helmut et HINZ, Paul. History and principles of the sol-gel process, and some new multicomponent oxide coatings. *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 48, no 1, p. 11-16, 1982.
- [7] Toshio Kimura “Molten Salt Synthesis of Ceramic Powders” *Advances in Ceramics - Synthesis and Characterization, Processing and Specific Applications, Keio University Japan*
- [8] Guidoum Maroua & Abid Meriem” Synthèse et caractérisation des composés de structure Ruddlesden-Popper(A<sub>n</sub>+1B<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub>)”, mémoire de master ,université de biskra, Algérie, Soutenu le mercredi 26 juin 2019.
- [9] C. Aruta, *Phys. Status Solidi A* 183, 353 (2001).
- [10] N. Erdman, K.R. Poepelmeier, M. Asta, O. Warshkow, D.E. Ellis, and L.D. Marks, *Nature* 419, 55 (2002).
- [11] R. Droopard, Z. Yu, J. Ramdani, L. Hilt, J. Curless, C. Overgaard, J.L. Edwards Jr., J. Finder, K. Eisenbeiser, and W. Ooms, *Mater. Sci. Eng. B* 87, 292 (2001).
- [12] ] A.B. Kozyrev, T.B. Samoiloa, A.A. Golovkov, E.K. Hollmann, D.A. Kalinikos, V.E. Loginov, A.M. Prudan, O.I. Soldatenkov, D. Galt, C.H. Mueller, T.V. Rivkin, and G.A. Koepf, *J. Appl. Phys.* 84, 3326 (1998) ; H. Takashima, R. Wang, N. Kasai, A. Shoji, and M. Itoh, *Appl. Phys. Lett.* 83, 2883 (2003).

- [13] Arumugam Manthiram, J.-H.K., Young Nam Kim, Ki-Tae Lee, *J Electroceram*, 27 : p.93-107 (2011).
- [14] Sota Asaki, Hirofumi Akamatsu, George Hasegawa, Tomohiro Abe, Yuki “Ferroelectricity of Dion-Jacobson layered perovskites CsNdNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and RbNdNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>” *Condensed Matter > Materials Science*, 2020 arXiv:2008.00194v2
- [15] Ivanov, S.A. ; Sarkar, T. ; Fortalnova, E.A. ; Politova, E.D.;Stefanovich, S.Y.; Safronenko, M.G.; Nordblad, P.;Mathieu, R. Composition dependence of the multifunctional properties of Nd-doped Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> ceramics.*J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2017, 28, 7692–7707.
- [16] <https://fr.funcmater.com/Oxyde-de-titane-de-bismuth-%28Bi4Ti3O12%29-poudre-pd47435575.html>
- [17] Nanamatsu, S., M. Kimura, K. Doi, S. Matsushita, N. Yamada, A new ferroelectric : La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.*Ferroelectrics*, 1974. 8(1): p. 511-513.
- [18] Kimura, T., T. Yoshimoto, N. Lida, Y. Fujita, T. Yamaguchi, Mechanism of grain orientation during hot-pressing of bismuth titanate. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1989. 72(1) : p. 85-89.
- [19] 53. Gasperin, M., Dtitanate de lanthane. *Acta Crystallographica B*, 1975. 31 : p. 2129-2130
- [20] Melle Emilie BRUYER « Propriétés structurales, électroniques et ferroélectriques de systèmes Ln<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Ln = lanthanides) et d’hétérostructures SrTiO<sub>3</sub>/BiFeO<sub>3</sub> » thèse de doctorat de l’université D’ARTOIS.
- [21] Ishizawa, N., F. Marumo, S. Wai, M. Kimura, T. Kawamura Compounds with perovskite-type slabs. V. A high-temperature modification of La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. *Acta Crystallographica B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, 1982. 38 : p. 368-372.
- [22] Lopez-Perez, J., J. Iniguez Ab initio study of proper topological ferroelectricity in layered perovskite La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. *Physical Review B*, 2011. 84(7) : p. 075121.

# *Conclusion Générale*



## Conclusion Générale

Il existe plusieurs types de structures de pérovskites qui existent sous différentes formes telles que : la pérovskite ( $ABO_3$ ), les pérovskites en couches ( $A'[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$ ,  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ ,  $Bi_2O_2[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$ ), la double pérovskite ( $A_2BB'O_6$ ) et la triple pérovskite ( $A_2A'B_2B'O_9$ ), etc. Dans ce manuscrit nous avons essayé de rassembler quelques informations, du point de vue structural ou propriétés, sur les pérovskites 3D et 2D.

Il existe une famille de pérovskite, dont nous n'avons pas parlé dans ce mémoire, qui a particulièrement attiré l'attention de la communauté scientifique au cours des dernières décennies : les pérovskites 2D hybrides organiques-inorganiques. En effet, ces matériaux d'actualité sont étudiés par de nombreux groupes de recherche puisque grâce à leurs nombreuses propriétés optiques, excitoniques et magnétiques, ils pourraient servir à développer des dispositifs plus efficaces dans un avenir proche. Leur particularité réside dans leur structure composée de plans inorganiques d'octaèdres séparés par une partie organique qui modifie la dimensionalité de leur maille élémentaire, d'où leur appellation 2D. Ces étages alternés organiques-inorganiques ont une constante diélectrique différente ce qui induit un confinement quantique et diélectrique. Cette sous classe de pérovskites très particulière a une grande versatilité puisqu'elle permet de nombreuses combinaisons différentes de sa partie organique et inorganique, changeant aussi sa structure et ses propriétés.

Cependant, sachant qu'il y a beaucoup de types de pérovskites, et que leur composition chimique et maille élémentaire varient considérablement, il y a encore beaucoup à faire pour les maîtriser. Les applications potentielles sont nombreuses : de nouveaux panneaux solaires plus efficaces jusqu'à une nouvelle génération de transistors, en passant par des nouveaux lasers. Ainsi, comprendre les mécanismes qui régissent ces pérovskites est très important dans leur développement.



## Résumé

Les variantes à structure pérovskite en couches (2D) comprennent principalement les phases de formule  $A_{n-1}B_nO_{3n+1}$  (Dion Jacobson, Ruddlesden popper et Aurivillius) et les phases  $A_nB_nO_{3n+2}$ . Ces variantes ont suscité un intérêt croissant au cours des dernières décennies, en raison de leurs propriétés d'échange d'ions et de leurs nombreuses propriétés physiques intéressantes.

L'objectif principal de ce travail repose sur une étude bibliographique sur les pérovskites et ses dérivées. Nous avons essayé de rassembler toutes, ou presque, les informations structurales des pérovskites 3D et 2D. Leurs types, leur classification, leurs propriétés et leurs applications ont aussi été discuté.

**Mots Clés :** Pérovskite, pérovskite bidimensionnelle, double pérovskite

---

## Abstract

Variants with a layered (2D) perovskite structure mainly include the phases of the formula  $A_{n-1}B_nO_{3n+1}$  (Dion Jacobson, Ruddlesden popper and Aurivillius) and the  $A_nB_nO_{3n+2}$  phases. These variants have attracted increasing interest in the last decades, due to their ion-exchange properties and their many interesting physical properties.

The main objective of this work is based on a bibliographic study on perovskites and their derivatives. We tried to gather all, or almost, the structural information of 3D and 2D perovskites. Their types, classification, properties and applications have also been discussed.

**Keywords:** Perovskite, two-dimensional perovskite, double perovskite

---