



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

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine des Sciences de la Matière

Filière de Chimie

Spécialité Chimie des Matériaux

Présenté et soutenu par :

Guidoum Maroua & Abid Meriem

Le : mercredi 26 juin 2019

Synthèse et caractérisation des composés de structure Ruddlesden-Popper



Jury :

Dr.	H.Laraoui	MCB	Université Med Khider de Biskra	Présidente
Dr.	F.Z.Sriti	MCA	Université Med Khider de Biskra	Rapporteur
Dr.	L.Djoudi	MCB	Université Med Khider de Biskra	Examineur

Année universitaire : 2018-2019

Dédicace

Nous dédions ce modeste travail :

♥ *À nos parents.*

♥ *À nos frères et sœurs.*

♥ *À nos amies et collègues, pour leur compagnie et*

bons moments passés ensemble.

♥ *Et à tous ceux qui comptent chers à*

nos cœurs.



♣ *Guidoun maroua*

♣ *Abid meriem*

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 laboratoires; de Chimie, du département des Sciences de la Matière.

En premier lieu, nous voudrions exprimer nos sincères reconnaissances et nos profonds remerciements à notre encadreur docteur Driti Fatima Lohra pour son soutien, sa disponibilité, ses encouragements et ses judicieux conseils, tout au long de nos cheminement, qui nous ont été très utiles pour tous ce qui concerne la finalisation de ce mémoire et aussi le concours doctoral du bourse à l'étranger 2019.

Nous aimerions remercier l'ensemble des membres du jury, Mme Linda Joudi, Mme Habiba Laracoui, pour avoir accepté de donner une partie de leur précieux temps pour juger notre travail.

Nous exprimons nos sincères gratitudes aux enseignants Fayssal Djani, Zelikha Necira, Malika Abba, Hamida Boussehal, Farida Boucetta, Rachid Makhloufi et Abdeshakim Chadli pour leurs aides et leurs facilitations données.

Nous remercions chaleureusement le docteur Salah Eddine Hachani et le doctorant Djamel Eddine Mazouzi pour leur aide, leur soutien moral et leurs encouragements.

Nous tenons à remercier aussi tout le personnel de laboratoire de chimie surtout Hayet Benmachiche, Dales Farhi et Mourad Dekhili.

Nous somme très reconnaissantes au laboratoire de physique des couches minces et applications « Spcma » de l'université de Biskra sous la direction du professeur Abdelwahed Chala.

♣ *Guidoun maroua*

♣ *Abid meriem*

Résumé

Les phases de Ruddlesden-Popper (RP), avec une formule générale $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ ($n = 1, 2, 3, \dots, \infty$) sont l'une des formes les plus importantes de structure pérovskite en couches. Ils présentent une large gamme de propriétés, telles que: supraconducteurs, conducteurs ioniques et électroniques, semi conducteurs, photocatalyseursetc, qui les rendent indispensables dans de nombreux secteurs industriels.

L'objectif principal de ce travail repose sur la synthèse, la caractérisation structurale et morphologique des composés $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$ ($n = 1, 2, 3$ et ∞). La synthèse de ces composés a été réalisée selon la voie solide et Molten Salt. Leurs caractérisations ont été effectuées par différentes techniques telles que: la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse spectroscopique infrarouge (IRTF) et UV-Visible.

L'efficacité photocatalytique des particules $SrTiO_3$ et Sr_2TiO_4 préparées a été mesurée par rapport à la dégradation du colorant bleu de méthylène (BM) sous irradiation solaire.

Mots clés: pérovskite, Ruddlesden-Popper, propriétés photocatalytique, DRX, IR, MEB.

Abstract

Ruddlesden-Popper (RP) phases with general formula $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ ($n = 1, 2, 3, \dots, \infty$) are one of the most important layered perovskite structure. They exhibit a large range of properties including: superconductors, ionic and electronic conductors, semiconductors, photocatalysts....etc, which makes them necessary in numerous industrial sectors.

The main objective of this work is based on the synthesis, the structural and morphological characterization of $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$ ($n = 1, 2, 3$ and ∞) compounds. The synthesis of these compounds has been realized by conventional solid state method and Molten Salt. Their characterizations have been performed by different techniques such as: X rays diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), infrared spectroscopic analysis (FTIR) and UV-Visible.

The photocatalytic effectiveness of the prepared $SrTiO_3$ and Sr_2TiO_4 particles has been measured considering the degradation of bleu methyl (BM) under solar irradiation.

Keywords: perovskite, Ruddlesden-Popper, photocatalytic properties, XDR, IR, SEM.

Sommaire

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des organigrammes	
Introduction générale.....	2
<i>Référence bibliographique</i>	4
Chapitre I : rappels bibliographique sur la structure	
I. Généralités sur la structure pérovskite	6
I.1. Historique	6
I.2. Description structurale de la pérovskite	6
I.3. Conditions de stabilité de la structure pérovskite	7
I.3.1. Facteur de tolérance t (Goldschmidt)	7
I.3.2. Ionicité des liaisons anions-cations	9
I.3.3. Critère d'électro-neutralité	9
II. Les structures pérovskites en feuillets	9
II.1. Les structures pérovskites en feuillets du type $A_nB_nO_{3n+2}$	10
II.2. Les structures pérovskites en feuillets à base de couches du type $A_{n-1}B_nO_{3n+1}$	10
III. Etude bibliographique des phases appartenant à la série Ruddlesden-Popper(R-P).....	12
III.1. Historique.....	12
III.2. Définition et formule générale des phases R-P.....	12
III.3. Stabilité des phases R-P	13
III.4. Propriétés structurales	14
III.4.1. Empilement des plans dans la structure pérovskite	14
III.4.2. Obtention de la structure RP.....	15
III.4.3. Empilement des plans dans la structure RP	16
III.4.4. La structure cristalline des phases RP	18
III.4.5. Propriété de symétrie des phases RP	20
III.5.5. Déformations structurales dans les composés RP	22
III.5. Propriétés physiques des composés de structure R-P	24
III.5.1. la supraconductivité.....	25
III.5.2. Ferroélectriques	26
III.5.3. Ferromagnétiques	26
III.5.4. Magnétorésistance	26
III.5.5. Les conducteurs ioniques et électroniques	27
III.5.6. La photocatalyse.....	27

<i>Référence bibliographique</i>	31
--	----

Chapitre II : méthode de synthèse et caractérisation

I. Méthodes de préparation.....	37
I.1. Synthèse par voie solide (céramique).....	37
I.2. la méthode de Molten Salt (Sel fondu) MMS.....	40
II. Techniques de caractérisations.....	42
II.1. Diffraction des rayons X	42
II.1.1. Principe de diffraction des rayons X.....	43
II.1.2. Analyse d'un diagramme de diffraction X sur poudre.....	44
II.1.3. Appareillage	45
II.2. Spectroscopie infrarouge (IR) à Transformée de Fourier	45
II.2.1. Principe de la spectroscopie infrarouge	46
II.2.2. L'analyse des spectres infrarouges	47
II.2.3. Appareillage	48
II.3. Microscopie électronique à Balayage (MEB)	48
II.3.1. Principe de Microscopie Electronique A Balayage (MEB).....	48
II.3.2. L'appareillage	49
II.4. Spectroscopie UV visible.....	50
II.4.1. Principe	50
II.4.2. Loi d'absorption de la lumière - loi de BEER-LAMBERT	51
II.4.3. L'appareillage	53
II.5. Caractérisation photocatalytique	53

<i>Références bibliographiques</i>	54
--	----

Chapitre III : Résultats et Discussions

I. Méthodes de synthèse des composés.....	58
I.1. Synthèse par la méthode céramique	59
I.2. Synthèse par la méthode Molten Salt	61
II. Techniques de caractérisations.....	63
II.1. Analyse par diffraction des rayons X.....	63
II.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	75
II.3. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR)	77
III. Etude de la dégradation de bleu de méthylène par les composés synthétisés $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$ (n= 1 et ∞)	79

<i>Références bibliographiques</i>	84
--	----

Conclusion générale	86
---------------------------	----

Annexe

Liste des figures

Figure I.1: Représentation de la structure pérovskite ABO_3 par (a) La maille élémentaire avec B en origine et par (b) Le réseau tridimensionnel d'octaèdres $[BO_6]$.	7
Figure I.2: Les distances qui lient le paramètre de maille de la pérovskite cubique ABO_3 aux rayons ioniques.	8
Figure I.3: Esquisse de la structure idéalisée des membres de la série pérovskite $A_nB_nO_{3n+2}$ (B = Ti, Nb, Ta) de $n=2$ à ∞ projetée le long de l'axe \vec{a} .	10
Figure I.4: Les structures pérovskites en feuillets à base de couches du type $A_{n-1}B_nO_{3n+1}$: (a) Dion-Jacobson, (b) Ruddlesden-Popper et (c) la structure Aurivillius.	11
Figure I.5: (a) Représentation de la structure type pérovskite et ses séquences d'empilement (b).	15
Figure I.6: (a) La structure pérovskite (3D) projetées dans le plan (001). (b) Représentation schématique des pérovskites 2D des composés A_2BO_4 ($n=1$) et $A_3B_2O_7$ ($n=2$).	16
Figure I.7: (a) Démonstration des séquences d'empilement des couche dans la phase RP dont $n=2$ ($A_3B_2O_7$) et (b) Empilement des couches dans les phases R-P ($n=1, 2, 3$ et ∞).	17
Figure I.8: Représentation de la structure type NaCl.	18
Figure I.9: Relation entre la maille pérovskite (trait noir plein) et la maille NaCl (trait bleu en fins pointillés) : mise en évidence d'un plan commun.	19
Figure I.10: (a) Schéma représentant une intercroissance entre les blocs AO de type NaCl et les blocs de type pérovskite (ABO_3). (b) Représentations des structures des phases AO, RP ($n=1$ et 2) et ABO_3 ($n=\infty$).	20
Figure I.11: Structures idéalisées des termes d'ordre 1, 2, 3 et ∞ de la série d'intercroissance $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ avec la représentation des octaèdres BO_6 .	21
Figure I.12: Environnement des cations du site A (site 9).	22
Figure I.13: (a) Courbe type de la résistivité d'un supraconducteur en fonction de la température et (b) démonstration de l'effet Meissner.	25
Figure I.14: Configuration des bandes électroniques d'un conducteur, semi-conducteur et isolant.	28
Figure I.15: Principe de la photocatalyse: exemple de particule $SrTiO_3$.	29
Figure II.1 : Les étapes de formation des particules du produit par MSS (ex. $SrTiO_3$).	42
Figure II. 2 : Le principe de la loi de Bragg.	43
Figure II. 3 : Le principe du diffractomètre à poudre.	44
Figure II. 4 : Le diffractomètre de rayons X.	45
Figure II.5 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.	46
Figure II.6: (a) La vibration de valence. (b) La vibration de déformation angulaire.	47
Figure II.7: Présentation de l'appareil infrarouge.	48

Figure II.8: Microscopie Electronique à Balayage MEB.	49
Figure II.9: Niveau d'énergie lors d'excitation électronique.	51
Figure II.10: Schéma présentant la loi de Beer-Lambert.	51
Figure II.11: Spectromètre UV-visible.	53
Figure III.1: Les différentes étapes de synthèse des composés $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$ par voie solide.	60
Figure III.2: Les différentes étapes de synthèse du composé $SrTiO_3$ par la méthode Molten Salt.	62
Figure III.3: Diffractogramme des échantillons (a) $n=1$; (b) $n=2$; (c) $n=3$ et (d) $n=\infty$.	64
Figure III.4: Comparaison du diffractogramme de l'échantillon Sr_2TiO_4 avec la fiche ASTM n° (00-039-1471).	65
Figure III.5: Comparaison du diffractogramme de l'échantillon $Sr_3Ti_2O_7$ avec la fiche ASTM n° (N°01-0891383).	67
Figure III.6: Comparaison du diffractogramme de l'échantillon $Sr_4Ti_3O_{10}$: (a) avec celui de la Réf. [1] et (b) avec la fiche ASTM n° (01-076-0741).	69
Figure III.7: Comparaison du diffractogramme de l'échantillon $SrTiO_3$, préparé par 2 méthodes de synthèse, avec la fiche ASTM n° (01-086-0179).	71
Figure III.8 : Evolution avec la valeur n: (a) des pics de diffraction et (b) du paramètre de maille c.	75
Figure III.9: Micrographes de MEB pour: (a) Sr_2TiO_4 , (b) $Sr_3Ti_2O_7$, (c) $Sr_4Ti_3O_{10}$ et (d) $SrTiO_3$.	76
Figure III.10: Micrographes de MEB du composé $SrTiO_3$ synthétisé par (Molten Salt).	76
Figure III.11: (a) Spectres infrarouge des échantillons $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$ ($x = 1, 2, 3$ et ∞) et (b) comparaison entre les spectres infrarouge des quatre échantillons.	78
Figure III.12: Comparaison des spectres infrarouge du composé $SrTiO_3$, obtenu par les deux méthodes.	79
Figure III.13: Solution mère de BM.	81
Figure III.14: Evolution de la dégradation photocatalytique du BM sous l'effet de Sr_2TiO_4 et $SrTiO_3$: (a) La dégradation de la couleur de BM et (b) Spectres d'absorption UV-Visible de BM.	82
Figure III.15: Comparaison, en fonction du temps, de l'effet des photocatalyseurs Sr_2TiO_4 et $SrTiO_3$ sur la dégradation de BM.	83

Liste des tableaux

Tableau I.1: Evolution des structures cristallines en fonction de t.	8
Tableau I.2: Exemples de composés cristallisant dans la structure R-P.	13
Tableau I.3: 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 d'après la réf.	14
Tableau I.4: Les séquences d'empilement des couche dans les composés $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ ($n = 1, 2, 3$ et ∞) de structure R-P.	17
Tableau I.5: Quelques propriétés et applications des composés de structure R-P.	24
Tableau III.1: Caractéristiques des précurseurs de synthèse.	58
Tableau III.2: Les réactions chimique, la température de calcinations T_c et Temps de maintien de chaque composé.	59
Tableau III.3: Paramètres cristallographiques du composé Sr_2TiO_4 .	66
Tableau III.4: Liste des pics de diffraction pour l'échantillon Sr_2TiO_4 .	66
Tableau III.5: Paramètres cristallographiques du composé $Sr_3Ti_2O_7$.	68
Tableau III.6: Liste des pics de diffraction pour le composé $Sr_3Ti_2O_7$.	68
Tableau III.7: Paramètres cristallographiques du composé $Sr_4Ti_3O_{10}$.	70
Tableau III.8: Liste des pics de diffraction pour le composé $Sr_4Ti_3O_{10}$.	70
Tableau III.9.a: Paramètres cristallographiques du composé $SrTiO_3$ (préparé par voie solide).	72
Tableau III.9.b: Paramètres cristallographiques du composé $SrTiO_3$ (préparée par Molten Salt).	72
Tableau III.10.a: Liste des pics de diffraction pour le composé $SrTiO_3$ (préparé par voie solide).	73
Tableau III.10.b: Liste des pics de diffraction pour le composé $SrTiO_3$ (préparé par Molten Salt).	73
Tableau III.11: Taille des grains des différents composés.	77
Tableau III.12: Caractéristiques et structure chimique du Bleu de Méthylène.	80

Liste des organigrammes

Organigramme II.1 : Les différentes étapes de synthèse par la méthode céramique.	38
Organigramme II.2 : Procédure de synthèse de Molten Salt.	41

Introduction générale

Introduction générale

La structure pérovskite, de formule générale ABO_3 , fait partie des structures de base en chimie du solide. Sa relative simplicité ainsi que les multiples substitutions chimiques possibles sur les sites A, B et O font de ce type structural l'un des plus importants et des plus étudiés par les cristallographes. Les matériaux appartenant à ce type structural ou ses dérivés ont un vaste domaine d'applications en tant que matériaux fonctionnels électroniques et magnétiques.

Outre la structure ABO_3 originale, structure pérovskite 3D (tridimensionnelles), des structures en couches de pérovskite peuvent également être obtenues, ces structures sont dites bidimensionnelles (2D). Les matériaux ayant ce type structural possèdent des propriétés différentes suivant leur composition ainsi que leur organisation cristalline. De ce fait, ces pérovskites peuvent être utilisées dans différents secteurs industriels.

Les familles de composés à structure pérovskite (2D) présentent une grande variété, variantes structurales. Par exemple, l'une des variantes importantes est les pérovskites en couches (lamellaire) de formule $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ ($n=1, 2, \dots, \infty$) appelée phases Ruddlesden-Popper (RP) [1]. Leur structure est toutefois plus complexe que celle de la pérovskite, car elle correspond à l'empilement de n blocs de type pérovskite alternant avec un bloc de structure type NaCl selon l'axe c , ce qui induit une forte anisotropie. En effet, les phases de type Ruddlesden-Popper sont connues pour présenter des propriétés électroniques variées, qui peuvent être modulées en changeant la nature, la taille ou encore la valence des cations A et B, en contrôlant la non-stœchiométrie des sites cationiques et anionique, ou même en adaptant la dimensionnalité de la structure, c'est-à-dire en jouant sur la valeur de n .

L'étude des phases de type RP offre un potentiel de synthèse et d'identification de phases, d'utilisation théorique et pratique en science et technologie telles que : les supraconducteurs à température ambiante [2], les semi-conducteurs idéaux, les matériaux magnétiques [3] et les matériaux ayant des applications telles que catalyseurs [4], ferroélectriques [5], matériau d'électrode pour batteries, piles à combustible [6],...etc. Chaque jour, de nouveaux rapports sur les phases de Ruddlesden Popper sont continuellement publiés.

Vu l'intérêt pratique que ces composés pourraient présenter nous avons choisie d'étudier les composés de formule $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$ pour $n= 1, 2, 3, \infty$. Au cours de ce mémoire nous avons essayé d'établir la synthèse de ces composés et puis leurs caractérisations par différentes techniques. Les résultats de ce travail sont présentés dans ce mémoire sous forme de trois chapitres:

Introduction générale

- ✓ Le premier chapitre présente un rappel bibliographique sur la structure pérovskite et les structures en feuillets (structures dérivées), et plus précisément sur la structure et les propriétés des phases de type Ruddlesden-Popper.
- ✓ Le deuxième chapitre décrit les différentes méthodes de préparation et les techniques expérimentales employées à savoir: diffraction des rayons X (DRX), Microscopie électronique à balayage (MEB), Infrarouge à transformée de Fourier (IRFT), l'UV-Visible.
- ✓ Le dernier chapitre sera consacré à la description des résultats obtenus et l'étude des propriétés photocatalytiques des échantillons synthétisés Sr_2TiO_4 ($n=1$) et SrTiO_3 ($n=\infty$).

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

Référence bibliographique

- [1] **S.N. Ruddlesden, P. Popper**, New compounds of the K_2NiF_4 type, *journal of Acta Cryst*, **10 (538-539)**, 1957.
- [2] **N. Nguyen, J. Choisnet, M. Hervieu, B. Raveau, J.** Oxygen defect K_2NiF_4 -type oxides: The compounds $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-x/2+\delta}$, *Journal of Solid State Chemistry*, **39 (120-127)**, 1981.
- [3] **Z. Kakol, J. Spalek, J.M. Honig**, Superconductivity and antiferromagnetism in $La_{2-x}Sr_xNiO_4$, *Journal of Solid State Chemistry*, **79 (288-292)**, 1989.
- [4] **J.H. Haeni, C.D. Theis, D.G. Schlom, W. Tian, X.Q. Pan, H. Chang, I. Takeuchi, X.D. Xiang**, Epitaxial growth of the first five members of the Ruddlesden–Popper homologous series, *Journal of Applied Physics Letters*, **78 (3292-3294)**, 2001.
- [5] **E. Boehm et al**, Oxygen diffusion and transport properties in non-stoichiometric $Ln_{2-x}NiO_{4+x}$ oxides, *Journal of Solid State Ionics*, **176 (2717 – 2725)**, 2005.
- [6] **G. Amow, I.J. Davidson, S.J. Skinner**, A comparative study of the Ruddlesden–Popper series, $La_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$ ($n = 1, 2$ and 3), for solid-oxide fuel-cell cathode applications, *Journal of Solid State Ionics*, **177 (1205-1210)**, 2006.

Chapitre I

Rappels Bibliographique

Ce premier chapitre présente l'état de l'art, tout d'abord, de la famille des matériaux pérovskites, puis, des grandes familles de composés dérivés de cette structure, à savoir, les composés à structure pérovskite en feuillets et plus particulièrement les phases de structure Ruddlesden-Popper ($A'_2[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$) qui sont au centre du travail expérimental de ce mémoire.

I. Généralités sur la structure pérovskite

I.1. Historique

Le terme pérovskite était à l'origine réservé au minéral $CaTiO_3$ qui a été découvert par le géologue Gustav Rose en 1839 à partir des échantillons obtenus dans les montagnes de l'Oural. Il a pris son nom du minéralogiste russe, le comte Lev Aleksevich von Perovski [1,2].

Les premières pérovskites synthétisées ont été produites par Goldschmidt (1926) de l'Université d'Oslo (Norvège), ce qui a conduit à l'emploi du terme pérovskite comme une description d'une classe de composés qui partagent la même formule générale que $CaTiO_3$. Ainsi ; ce terme structural « pérovskite » a été étendu à toute une famille de composés, pouvant être identifiés à partir de la formule générale ABX_3 , pour laquelle 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. Dans la suite de ce manuscrit, nous nous limiterons aux composés oxydes de formule générale ABO_3 .

I.2. Description structurale de la pérovskite

La structure pérovskite ABO_3 est susceptible d'accueillir un grand nombre d'éléments de la classification de Mendeleïev sur les sites A et B, typiquement, le site A est occupé par un ou des cations de rayon ionique élevé (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} ...) comparativement à celui ou ceux occupant le site B (Ti^{4+} , Zr^{4+} , Fe^{3+} , Sc^{3+} ...).

La structure pérovskite idéale est décrite par une maille cubique de groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ avec un paramètre de maille $a_p \approx 4 \text{ \AA}$. Les cations occupant le site A sont situés au centre d'une cavité cuboctaédrique formée de douze anions O^{2-} . Les cations positionnés sur le site B possèdent, quant à eux, une coordinence de six [3]. Ces derniers se placent aux sommets du cube, alors que les anions O^{2-} se positionnent au centre des arêtes de ce cube (Fig. I.1.a), ce qui conduit à la formation d'un octaèdre $[BO_6]$ autour du site B. Enfin un réseau tridimensionnel d'octaèdres $[BO_6]$ liés par les sommets se forme autour du cation présent sur le site A (Fig. I.1.b).

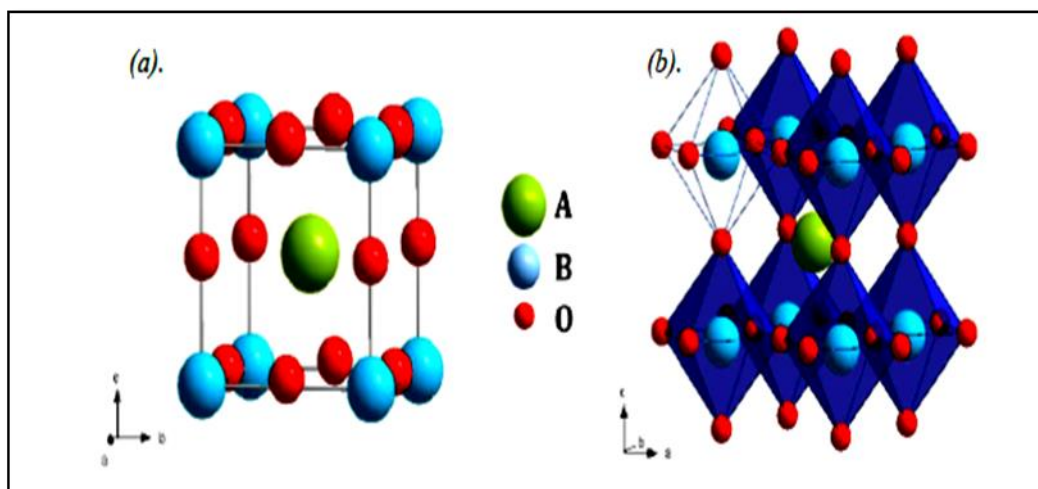


Figure I.1 : Représentation de la structure pérovskite ABO_3 par (a) La maille élémentaire avec B en origine et par (b) Le réseau tridimensionnel d'octaèdres $[BO_6]$.

I.3. 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 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 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 trois facteurs:

I.3.1. Facteur de tolérance t (Goldschmidt)

En considérant les ions comme des sphères rigides, il est possible, dans une structure pérovskite idéale, de relier le paramètre de la maille cubique aux rayons ioniques par la relation: $a = 2R_O + 2R_B = (2R_O + 2R_A)/\sqrt{2}$. Les deux relations sont expliquées sur la figure I.2.

$$\frac{(R_O + R_A)}{\sqrt{2} \times (R_O + R_B)} = 1$$

Dans le cas idéal, il est donc possible d'écrire : $(R_O + R_A) = \sqrt{2} \times (R_O + R_B)$, ou encore :
Où R_A , R_B et R_O sont respectivement les rayons ioniques des atomes A (en coordinence 12), B (en coordinence 6) et O.

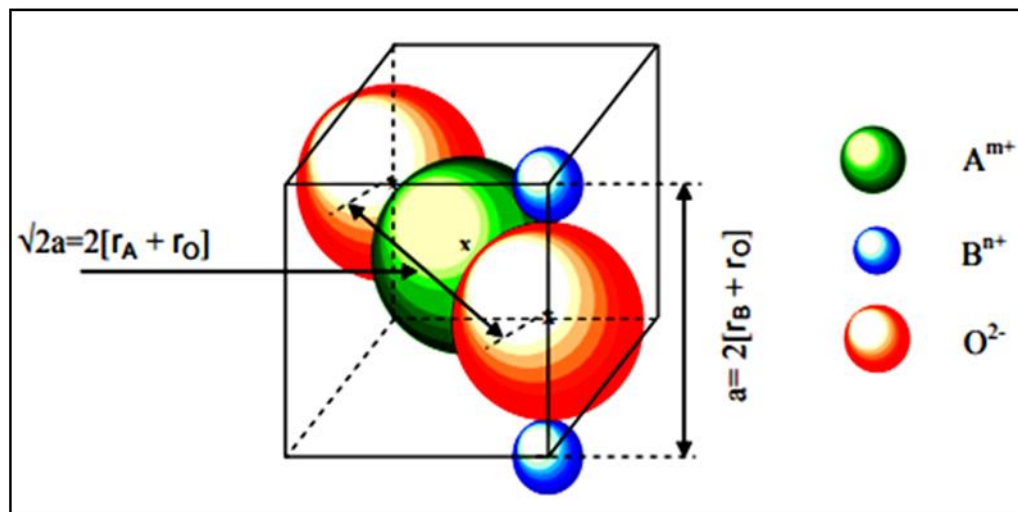


Figure I.2 : Les distances qui lient le paramètre de maille de la pérovskite cubique ABO_3 aux rayons ioniques [4].

Généralement, les rayons des ions A, B et O ne correspondent pas aux dimensions idéales de la structure prototype et un facteur de tolérance t , nommé facteur de Goldschmidt [5], a été ajouté tel que :

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

Ce facteur géométrique décrit l'écart à l'idéalité de la pérovskite obtenue et implique alors une déformation de la structure.

Pour une structure idéale, la valeur du facteur de Goldschmidt, t , est l'unité. Expérimentalement, la structure pérovskite est considérée comme stable pour $0,75 \leq t \leq 1,06$ (Tab. I.1). Cet intervalle permet donc de varier les compositions, notamment au niveau des cations utilisés.

Tableau I.1 : Evolution des structures cristallines en fonction de t .

$t \leq 0.75$	$0.75 \leq t \leq 1.06$			$t > 1.06$
ilménite	$0.75 < t < 0.96$ Distorsion orthorhombique	$0.96 < t < 0.99$ Distorsion rhomboédrique	$0.99 < t < 1.06$ Cubique	hexagonal

I.3.2. Ionicité des liaisons anions-cations

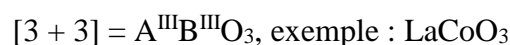
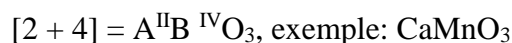
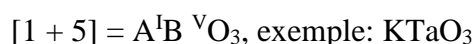
La différence d'électronégativité entre les ions d'une structure pérovskite ABO_3 permet d'avoir un aperçu de la stabilité de la structure. La structure pérovskite est d'autant plus stable que les liaisons mises en jeu (cation-anion) présentent un fort caractère ionique [6]. L'ionicité des liaisons peut 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.3.3. Critère d'électro-neutralité

Pour former un oxyde de structure pérovskite, un couple (A^{m+}, B^{n+}) donné doit satisfaire à un certain nombre de spécifications, la somme des nombres d'oxydation m et n des cations doit être égale à +6 pour que la charge du composé soit globalement nulle. Pour les systèmes simples d'oxyde ABO_3 , la classification suivante peut être faite, sur la base des valences cationiques:



II. Les structures pérovskites en feuillets

En plus des pérovskites 3D (tridimensionnelles), des structures en couches de pérovskite peuvent également être obtenues. Ces structures 2D (bidimensionnelles) sont liées à la structure 3D en coupant des couches du réseau 3D, selon certaines directions cristallographiques [7].

Les structures du type pérovskite en feuillets s'organisent généralement suivant un enchainement bidimensionnel et infini selon les axes a^{\rightarrow} et b^{\rightarrow} . (n) 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. Nous pouvons distinguer deux types de familles de composés ayant ces structures et identifiables selon leurs formules:

II.1. Les structures pérovskites en feuillets du type $A_nB_nO_{3n+2}$

Parmi les familles de pérovskites en feuillets, nous pouvons distinguer une famille de composés identifiables à partir de la formule générale $A_nB_nO_{3n+2}$. Ces composés, découverts au début des années 1970 grâce aux travaux respectifs de Capry et al. [8], Nanot et al. [9] et Lichtenberg et al [10], présentent généralement une symétrie monoclinique ou orthorhombique [9]. 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^* . Ces octaèdres, sont liés par les sommets et forment entre eux des chaînes infinies le long des axes a^* et b^* . Les cations A^{n+} , se logent alors, soit au cœur des « cages pérovskites», soit entre les feuillets. La figure I.3, 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.

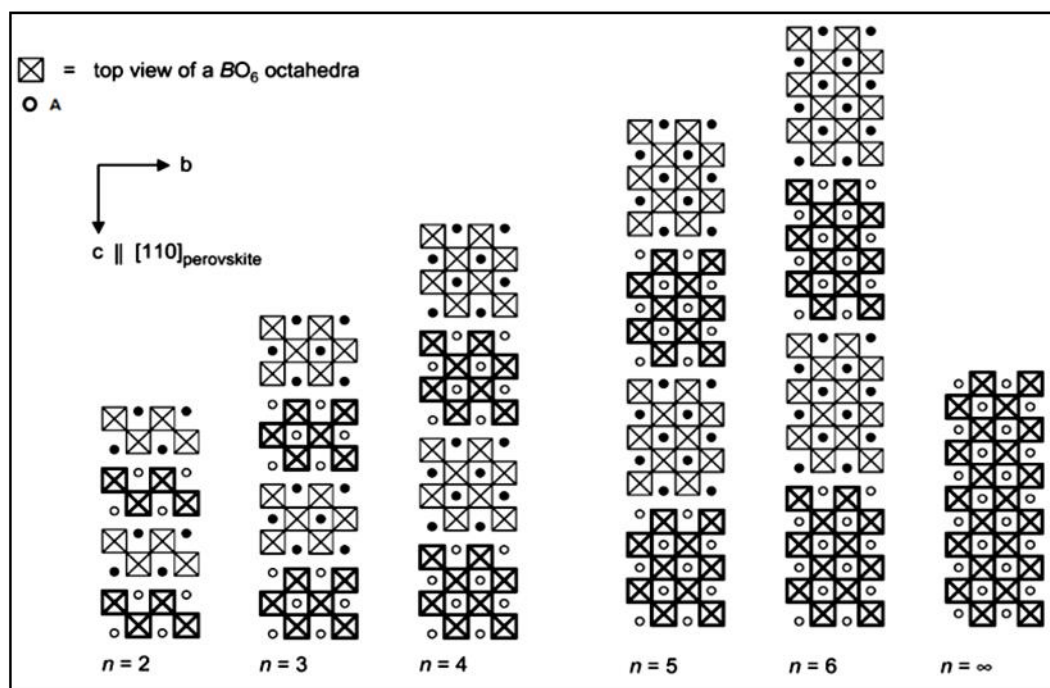


Figure I.3 : Esquisse de la structure idéalisée des membres de la série pérovskite $A_nB_nO_{3n+2}$ (B = Ti, Nb,Ta) de n =2 à ∞ projetée le long de l'axe \vec{c} [9] .

II.2. Les structures pérovskites en feuillets à base de couches du type $A_{n-1}B_nO_{3n+1}$

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 c^* de n octaèdres $[BO_6]$ 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 [11]. 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 I.4 correspondent ainsi aux phases Dion-Jacobson de formule $A'_n[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$, aux phases Ruddlesden-Popper $A'_2[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$ 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, respectivement, les unes des autres par un ou deux plans de cations A' , ou par le motif Bi_2O_2 .

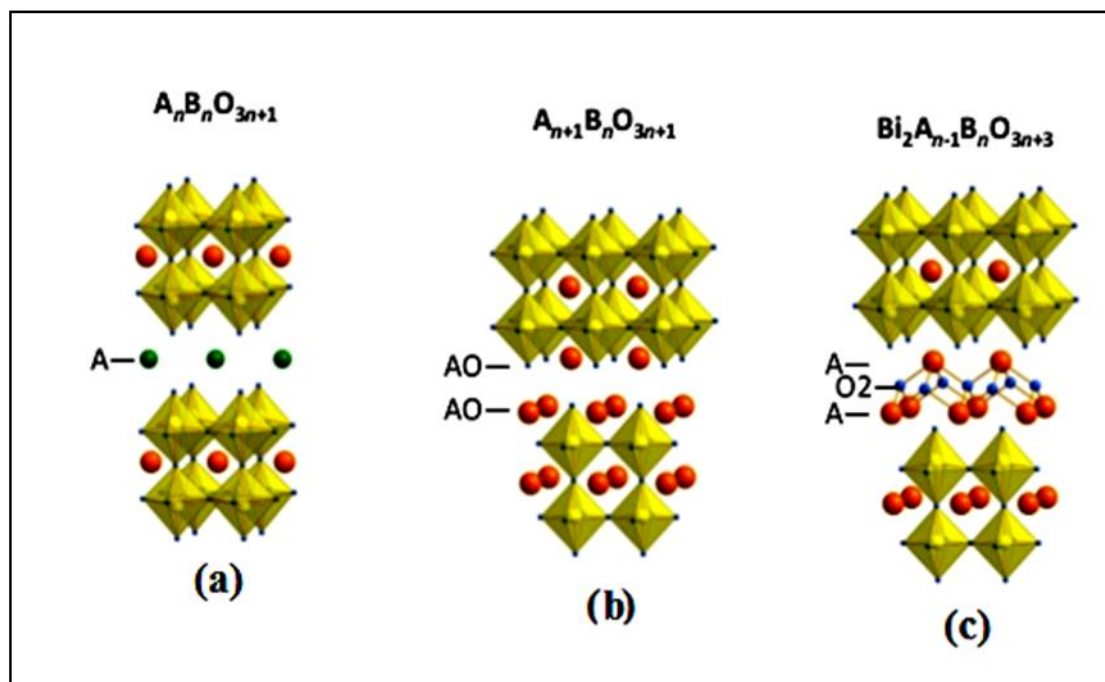


Figure I.4 : Les structures pérovskites en feuillets à base de couches du type $A_n B_n O_{3n+1}$: (a) Dion-Jacobson, (b) Ruddlesden-Popper et (c) la structure Aurivillius.

La grande variété structurale, ainsi que le choix et la stœchiométrie des cations qui occupent les sites A, A' et B offrent aux structures pérovskites et pérovskites en feuillets une large gamme de propriétés physico-chimiques. Ces édifices structuraux sont en effet largement considérés pour la supraconductivité, la magnétorésistance colossale, la ferroélectricité, ou bien encore la catalyse.

Les phases appartenant à la série Ruddlesden-Popper sont certainement celles dont les structures pérovskites en feuillets sont les plus étudiées. Nous allons donner dans ce qui suit un aperçu bibliographique sur ces phases dont cristallisent les composés que nous étudions.

III. Etude bibliographique des phases appartenant à la série Ruddlesden-Popper**(R-P)****III.1. Historique**

D'après les recherches, la première tentative de synthèse "historique" d'un oxyde cristallisant avec la structure dite "Ruddlesden-Popper" remonte à 1933, quand I. Parga Pondal et K. Bergt portent à 1400°C un mélange de CaCO_3 et 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 CaCO_3 a réagi avec une mole de TiO_2 [12]. L'intérêt porté à $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ dans les années 1940 et 1950 restera essentiellement centré sur ses applications réfractaire et diélectrique potentielles [13]. En 1955, Balz et Plieth décrivent la structure de type K_2NiF_4 , et montrent qu'elle peut être reliée à la structure pérovskite [14]. Ils suggèrent également que le composé Sr_2TiO_4 possède une structure de type K_2NiF_4 . Dry's et W. Trzebiatowski mentionnent l'existence de la phase $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ en 1957 [15] et sa description structurale complète est indépendamment publiée dans la foulée par S.N. Ruddlesden et P. Popper ainsi que K. Lukaszewicz [16]. Ils comprennent alors que cette structure est un intermédiaire entre la structure type pérovskite et la structure type K_2NiF_4 , et que la différence entre ces phases réside dans le nombre d'unités pérovskites entre chaque unité SrO . Ils imaginent alors possible d'obtenir des composés pour lesquels le nombre d'unités pérovskites serait encore plus élevé.

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.

III.2. Définition et formule générale des phases R-P

Les phases de Ruddlesden-Popper (RP) sont un type de structure de pérovskite qui consiste en des feuillets bidimensionnels de type pérovskite alternés de cations. On les appelle structure R-P ou phases R-P.

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 $n = 1, 2, 3, \dots, \infty$ [17]. Dans ce cas « n » correspond au nombre de couche d'octaèdre 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 $n = \infty$ (cf. p. 9).

Ces phases autorisent de nombreuses substitutions et existent pour une grande variété de cations (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 K_2NiF_4 . À titre d'exemple, des composés cristallisant dans ces phases R-P sont donnés dans le tableau I.2.

Tableau I.2 : Exemples de composés cristallisant dans la structure R-P [18 - 22].

B	n = 1	n = 2	n = 3
Mn	Sr_2MnO_4 Ca_2MnO_4 $(La,Sr)_2MnO_4$ Sr_2MnO_3Cl	$Sr_3Mn_2O_7$ $Ca_3Mn_2O_7$ $(La,Sr)_3Mn_2O_7$	$Sr_4Mn_3O_{10}$ $Ca_4Mn_3O_{10}$ $Sr_4Mn_3O_8Cl_2$
Fe	Sr_2FeO_4 Sr_2FeO_3X $(La,Sr)_2FeO_4$	$Sr_3Fe_2O_7$ $Sr_3Fe_2O_5X_2$ $(La,Sr)_3Fe_2O_7$	$Sr_4Fe_3O_{10}$ $(La,Sr)_4Fe_3O_{10}$
Co	Sr_2CoO_4 La_2CoO_4 Nd_2CoO_4 Sr_2CoO_3Cl	$Sr_3Co_2O_7$ $Sr_2(Y,Ca)Co_2O_7$ $Sr_3CoO_5Cl_2$	$Sr_4Co_3O_{10}$ $La_4Co_3O_{10}$ $Nd_4Co_3O_{10}$
Ni	$(La,Sr)_2NiO_4$ Nd_2NiO_4	$(La,Sr)_3Ni_2O_7$	$(La,Sr)_4Ni_3O_{10}$ $Nd_4Ni_3O_{10}$

III.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 [23]. Certaines pérovskites de cette classe ne présentent jamais des phases R-P stable comme par exemple $BaTiO_3$ (voir tableau I.3). De telles prédictions sont basées sur les rayons des cations et de l'anion.

Tableau I.3: 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 d'après la réf. [23]

$B^{+4} \rightarrow$ $\downarrow A^{+2}$	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

Coté thermodynamique, les phases R-P qui sont obtenues pour $n = 1, 2, 3$ en introduisant du strontium en excès durant la croissance du $SrTiO_3$, peuvent être comparées en terme de stabilité par le calcul des énergies de formation [24] à partir des réactions endothermiques : $SrO + nSrTiO_3 \rightleftharpoons Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$

La tendance de stabilité ainsi dégagée pour ces phases est que plus il y a de plan SrO , plus la phase R-P est stable. Par conséquent, les structures correspondantes à $n=3$ seraient les plus stables tandis que celles pour $n=1$ seraient les moins stables.

III.4. Propriétés structurales

III.4.1. Empilement des plans dans la structure pérovskite

La structure pérovskite ABO_3 peut être considérée comme un empilement perpendiculaire à l'axe \vec{c} de feuillets de composition AO et BO_2 [25] (Fig. I.5.a) selon : $AO + BO_2 = ABO_3$. Ainsi, la séquence d'empilement est : $-AO-BO_2-AO-BO_2-AO-$ (Fig. I.5.b).

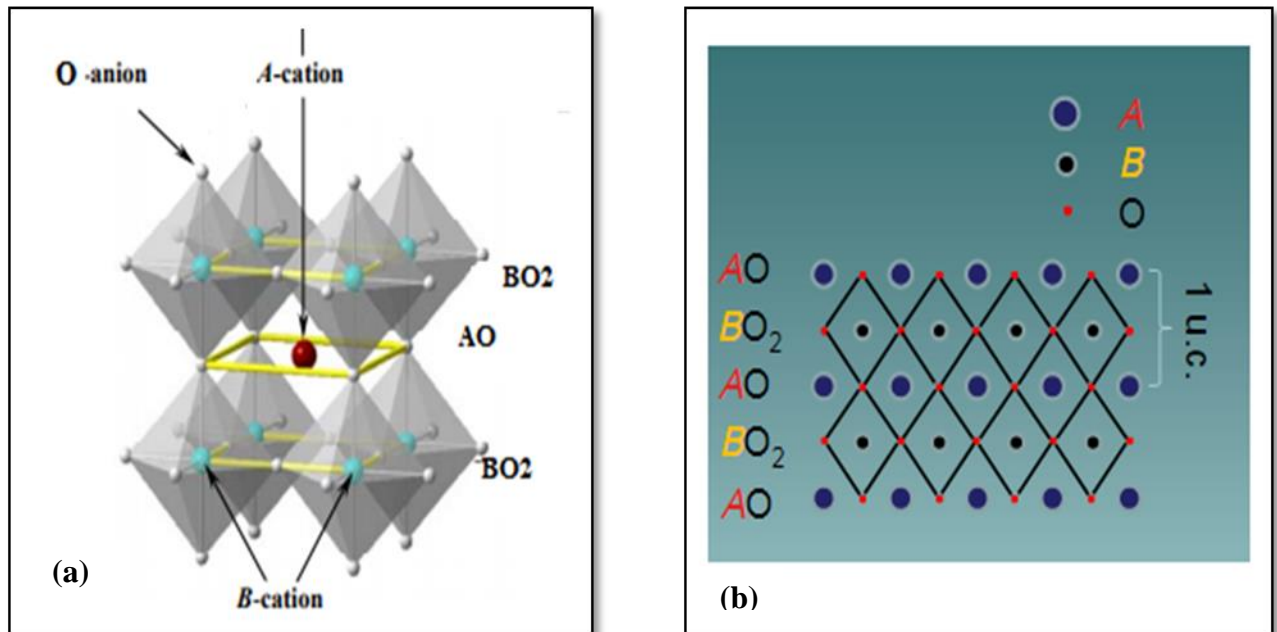


Figure I.5: (a) Représentation de la structure type pérovskite et ses séquences d'empilement (b).

III.4.2. Obtention de la structure RP

Il existe différents types de défauts dans les structures pérovskites, les structures en couches sont un exemple de l'extension périodique d'un défaut planaire à tout le cristal. Elles se distinguent par un plan selon lequel a lieu le cisaillement de la pérovskite tridimensionnelle (Fig. I.6. a), pour créer des feuillets, et par le vecteur de glissement entre deux feuillets adjacents.

Pour les phases de Ruddlesden-Popper le plan de cisaillement, lieu de découpage de la pérovskite 3D, est (001)_p (Fig. I.6. b) et le vecteur de glissement dans le plan de découpage entre deux feuillets adjacents est de $\frac{\vec{a}+\vec{b}}{2}$ [25].

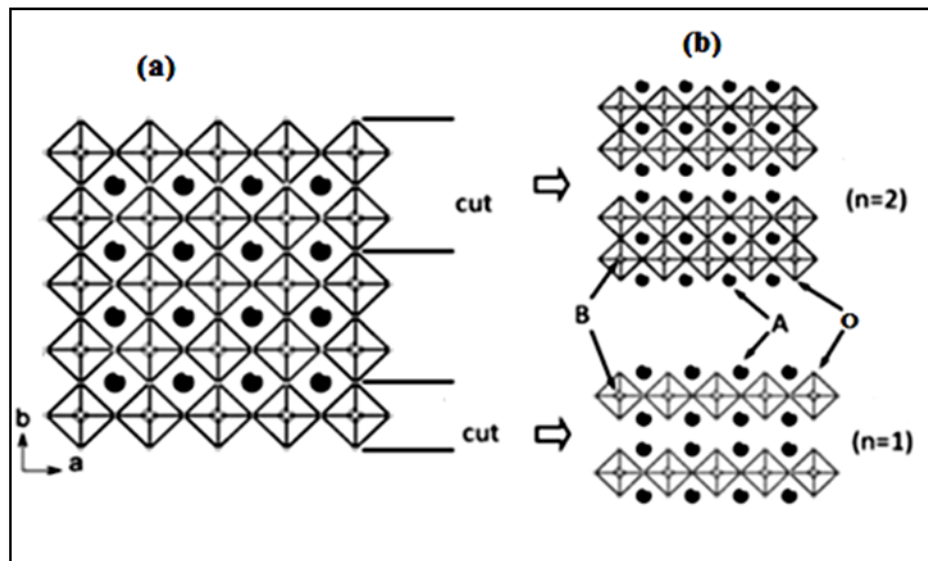


Figure I.6 : (a) La structure pérovskite (3D) projetées dans le plan (001). (b) Représentation schématique des pérovskites 2D des composés A_2BO_4 ($n = 1$) et $A_3B_2O_7$ ($n = 2$) [26].

En fait, 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 $1/2a_p\sqrt{2}$ selon l'axe \vec{c} [27].

III.4.3. Empilement des plans dans la structure RP

En comparant la formule de la pérovskite « ABO_3 » avec celle des phases R-P « $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ » on remarque que pour cette dernière nous avons un plan AO supplémentaire par rapport à la pérovskite. L'insertion perpendiculaire à l'axe \vec{c} de la pérovskite de plans AO supplémentaires conduit par exemple à la séquence -AO- BO_2 -AO- BO_2 -AO-AO- BO_2 -AO- BO_2 -AO- que l'on peut considérer comme un empilement de couches bidimensionnels AO- BO_2 de type pérovskite [25]. Par exemple, la structure $A_3B_2O_7$ ($n = 2$) est un empilement de ces blocs (Fig. I.7.a), 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-BO₂ (Fig. I. 7. b).

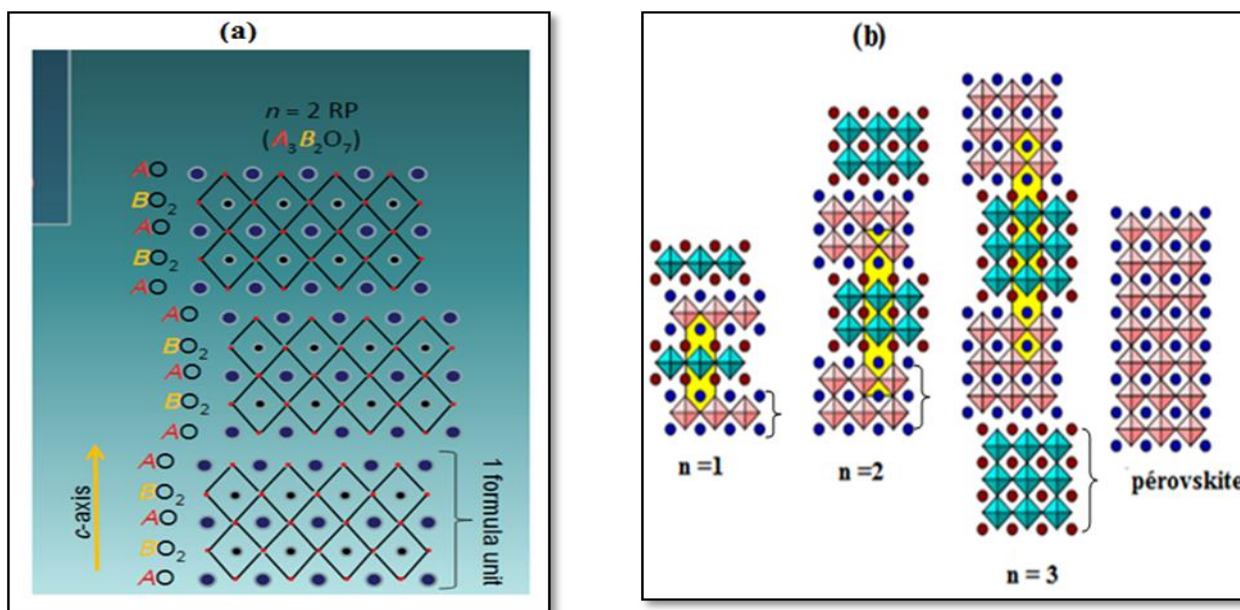


Figure I.7: (a) Démonstration des séquences d'empilement des couches dans la phase RP dont $n= 2$ ($A_3B_2O_7$) et (b) Empilement des couches dans les phases R-P ($n= 1, 2, 3$ et ∞) [28].

Comme on peut le voir sur les figures I.7, les couches pérovskite sont reliées entre elles par les sommets des octaèdres BO₆ et les feuillets multiples pérovskite sont décalés les uns par rapport aux autres dans la direction [110], d'un vecteur de translation $(\vec{a}+\vec{b})/2$, \vec{a} et \vec{b} étant les paramètres égaux de périodicité de la couche dans le plan de base.

Toutes les séquences d'empilement des couches pour la construction des phases $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ ($n = 1, 2, 3$ et ∞) de structure R-P sont résumées dans le tableau I.4.

Tableau I.4: Les séquences d'empilement des couches dans les composés $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ ($n = 1, 2, 3$ et ∞) de structure R-P [28].

n	La formule	Empilement
1	A_2BO_4	-AO-BO ₂ -AO-AO- BO ₂ -AO-
2	$A_3B_2O_7$	-AO-BO ₂ -AO-BO ₂ -AO-AO- BO ₂ -AO- BO ₂ -AO-
3	$A_4B_3O_{10}$	-AO-BO ₂ -AO-BO ₂ --AO-BO ₂ -AO-AO- BO ₂ -AO- BO ₂ -AO- BO ₂ - AO-
∞	ABO_3	-AO-BO ₂ -AO-BO ₂ -

III.4.4. La structure cristalline des phases RP

D'un point de vue cristallin, la structure des phases type Ruddlesden-Popper est décrite comme étant une intercroissance régulière des structures type pérovskite (cf. p 16) et NaCl (décrite ci-dessous).

III.4.4.1. Description de la structure type NaCl

La structure de type NaCl, notée AX, cristallise dans un système cubique à faces centrées et de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$. Les cations A et les anions 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. I.8). Chaque cation A (anion X) est donc en coordination octaédrique, puisqu'il est entouré de six anions (cations) [27].

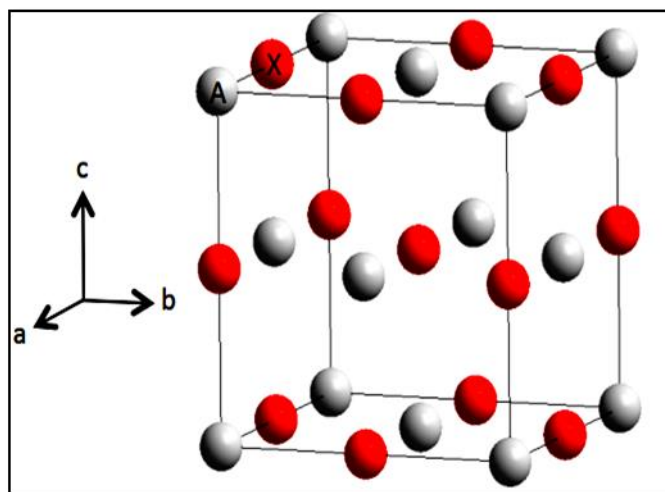


Figure I.8: Représentation de la structure type NaCl.

III.4.4.2. Empilement des blocs pérovskite et NaCl

Les structures pérovskite et NaCl présentent la particularité d'avoir un plan commun, comme l'illustre la figure I.9. En effet, le paramètre de maille de la structure NaCl, a_{NaCl} peut être relié à celui de la pérovskite a_p , par la relation:

$$a_{\text{NaCl}} = a_p\sqrt{2}.$$

Ce plan commun servant alors de jonction entre les deux structures [27].

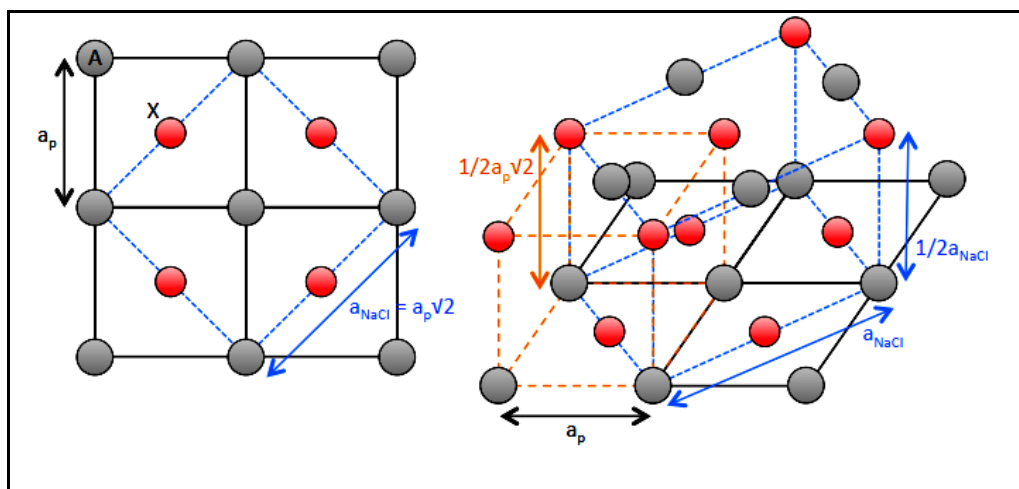
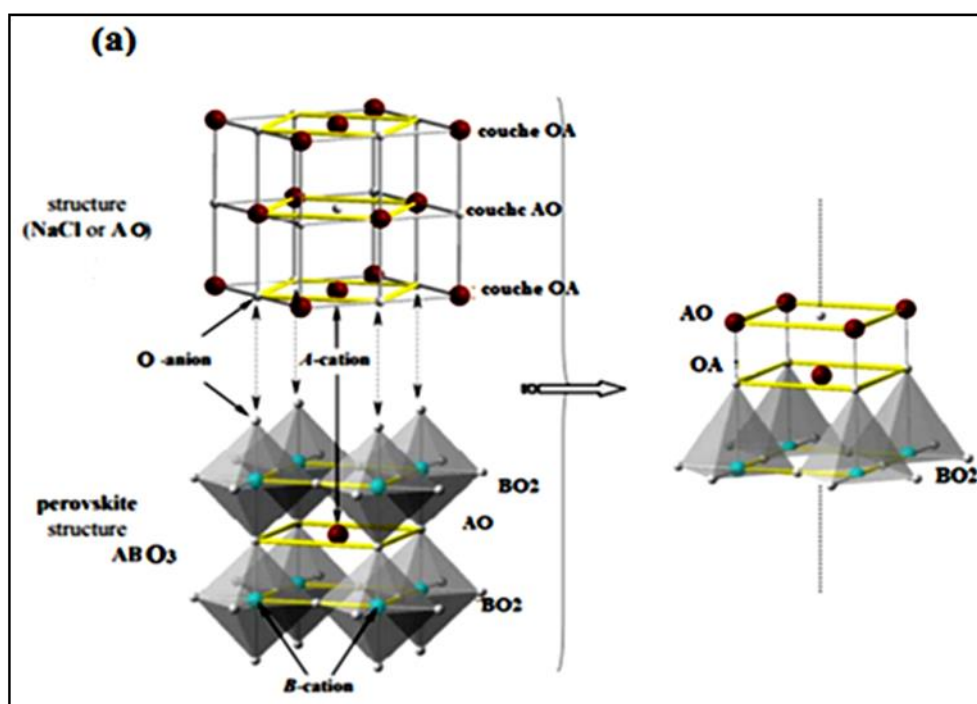


Figure I.9: Relation entre la maille pérovskite (trait noir plein) et la maille NaCl (trait bleu en fins pointillés) : mise en évidence d'un plan commun [27].

L'intercroissance entre les blocs AO de type NaCl et les blocs ABO_3 de type pérovskite est clairement montrée sur la figure I.10.a. 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. $n=1, 2$ et ∞ sur la Fig. I.10.b). Chaque phase de cette série a sa formule chimique et sa structure spécifique.



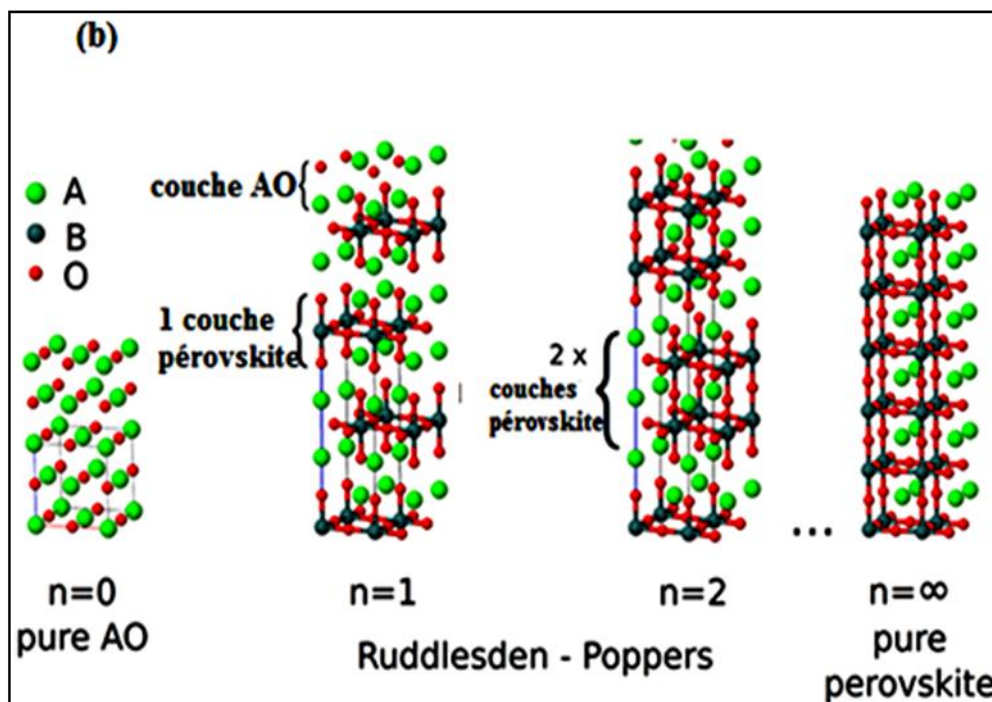


Figure I.10: (a) Schéma représentant une intercroissance entre les blocs AO de type NaCl et les blocs de type pérovskite (ABO_3) [29]. (b) Représentations des structures des phases AO, RP ($n = 1$ et 2) et ABO_3 ($n = \infty$).

III.4.5. Propriété de symétrie des phases RP

Le cisaillement cristallographique et l'intercalation d'une unité AO réduisent donc la symétrie cubique $Pm\bar{3}m$ de la structure pérovskite vers une symétrie quadratique $I4/mmm$ avec un axe \vec{c} allongé [27], à condition qu'il n'y ait pas de rotation des octaédres. Cette symétrie quadratique est donc considérée comme l'aristotype des structures de type Ruddlesden-Popper.

La figure I.11 présente les cellules unitaires tétraogonales idéales des premiers membres de cette série de Ruddlesden-Popper pour $n = 1, 2$ et 3 , qui correspondent aux composés stœchiométriques ayant le même groupe d'espace $I4/mmm$, et le dernier membre pour $n = \infty$. Pour $n > 1$, les blocs ABO_3 supplémentaires sont introduits entre deux couches de NaCl (AO). Les données cristallographiques de toutes ces phases RP sont:

$$\begin{aligned} &\text{Groupe d'espace } I4/mmm \\ &Z = 2 \\ &a = b \approx a_p \\ &c = 2(na_p + 1/2a_{rs}) = 2(na_p + 1/2a_p\sqrt{2}) \end{aligned}$$

Avec a_p le paramètre de la maille pérovskite cubique et a_{rs} celui de la couche type NaCl (rock-salt) [25].

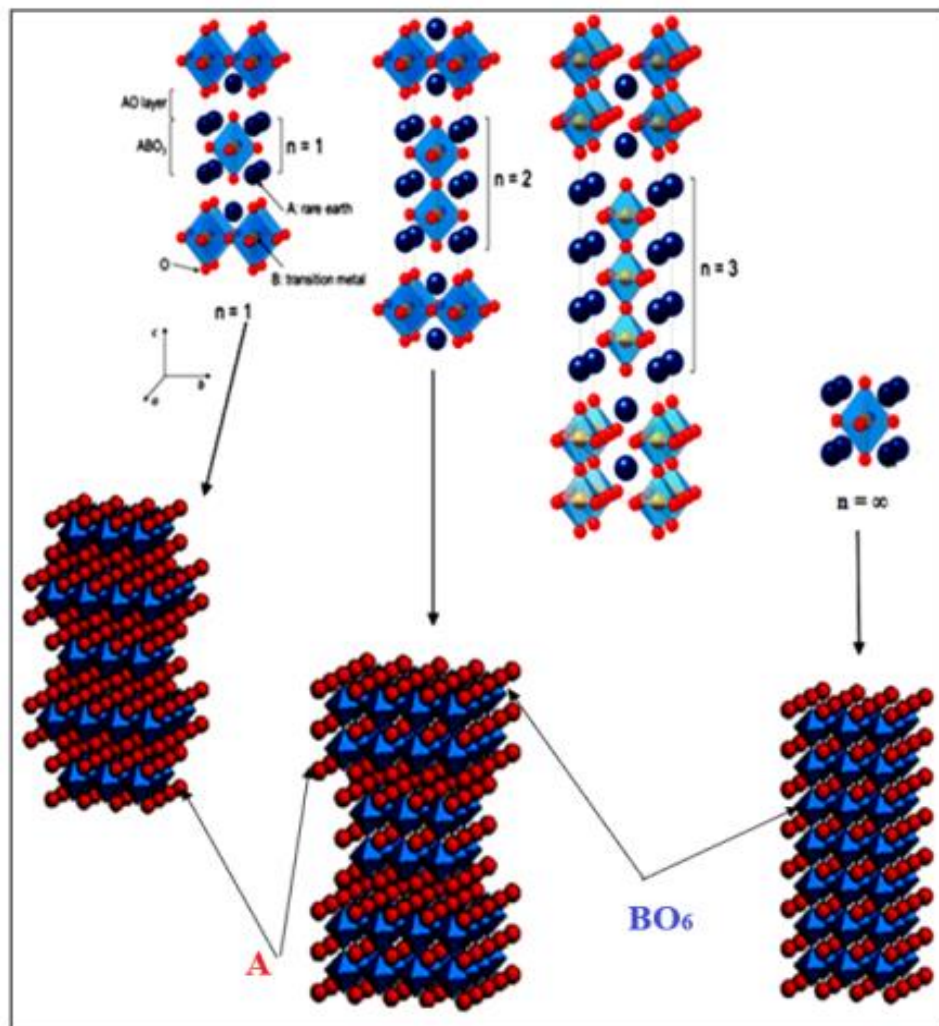


Figure I.11 : Structures idéalisées des termes d'ordre 1, 2, 3 et ∞ de la série d'intercroissance $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ avec la représentation des octaèdres BO_6 .

Il faut bien noter que dans l'espace inter-feuillet les cations du site A ont une coordination de 9, c'est-à-dire entouré de 9 oxygènes, et se situent à la limite des deux types de couches : quatre de la couche de pérovskite et cinq de la couche NaCl. Dans l'aristotype, quatre oxygènes, O_{ax} (axial), forment un carré à peu près dans le même plan xy que le cation A, quatre O_{eq} (équatorial) forment un carré sous le cation et un, qui sera appelé "capping", se trouve à la position sommet (Fig. I. 12) [30]. Par contre, les cations du site B sont, toujours, positionnées au centre d'un octaèdre formé de six anions oxygène.

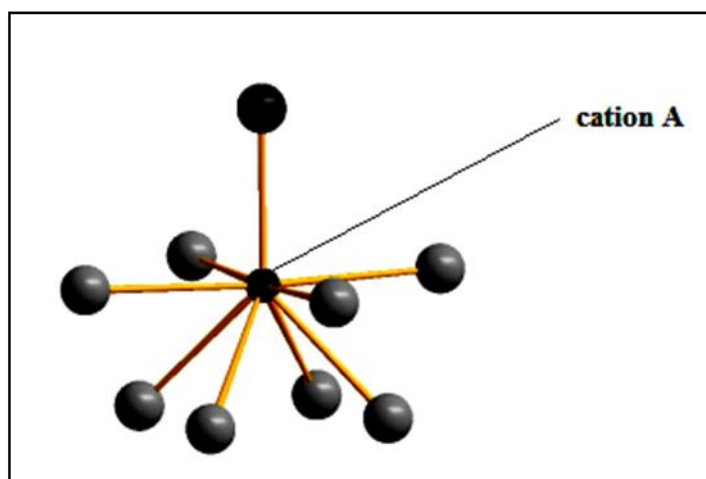


Figure I.12: Environnement des cations du site A (site 9) [30].

III.5.5. Déformations structurales dans les composés RP

Dans les composés $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$, la présence des cations A et B de tailles différentes est responsable d'une distorsion importante au sein de la structure. Une autre façon de regarder la stabilité de la structure consiste à utiliser la tolérance de la structure, déterminée par la taille ionique relative. Le facteur de tolérance aux pérovskites a été décrit à la section I.3.1. Pour les phases RP nous avons, selon la bibliographie, trois méthodes pour calculer le facteur de tolérance :

1) Selon R. Le Toquin [31], on peut étendre, à ces composés, le critère de Goldschmidt utilisé dans le cas des structures pérovskite. La même formule est utilisée mais avec des résultats différents. En effet, le facteur de tolérance de Goldschmidt (t) traduit l'écart à la symétrie idéale de la couche NaCl (AO) et du plan covalent (BO_2) dans la pérovskite:

$$t = d_{A-O} / \sqrt{2}d_{B-O}$$

Avec d_{A-O} et d_{B-O} , qui représentent respectivement les distances cation A -oxygène et cation B-oxygène dans la pérovskite.

2) En raison de l'environnement de liaison modifié, ainsi que de la flexibilité de la structure aristotype, ce facteur de tolérance n'est pas exactement applicable aux structures RP. Une variété de facteurs de tolérance analogues ont été développés pour les structures de RP. L'un des plus utiles a été élaboré par Poix [32]:

$$t_{POIX} = \frac{\Psi_A}{\sqrt{2}\beta_B}$$

Dans cette formule, Ψ_A est la longueur moyenne pondérée des 9 liaisons A-X et β_B est la moyenne pondérée des 6 longueurs des liaisons B-X. Poix a utilisé des données expérimentales pour déterminer une moyenne de Ψ_A et β_B pour chaque cation.

3) Cependant, les travaux de Poix de 1980 n'incluent pas les données de nombreux cations inclus dans les tableaux. De par sa nature empirique, ce facteur de tolérance est moins prédictif que celui qui peut être déterminé sur la base de distances connues des anions-cations. Ainsi, les longueurs de liaison ont été déterminées théoriquement à partir des valences de $n/9$ et $m/6$ pour les cations A^{n+} et B^{m+} [30]:

$$t_{RP} = \frac{R_{AX}}{\sqrt{2}R_{BX}} = \frac{R_{0,AX} - 0.37 * \ln(\frac{n}{9})}{\sqrt{2}[R_{0,BX} - 0.37 * \ln(\frac{m}{6})]}$$

Ceci est similaire au facteur de tolérance de Goldschmidt utilisé pour les pérovskites, à ceci près que la distance de la liaison A-X (R_{A-X}) dans cette équation est calculée pour une coordination 9, pour le cation en site A, au lieu de 12 dans la pérovskite.

De façon générale, quelque soit la relation utilisé on trouve d'après la littérature: [31]

- ✓ Pour $t = 1$, la symétrie est quadratique (tétragonal type T) et l'angle O-B-O est de 180° .
- ✓ Pour $0.86 < t < 1$ elle peut être soit quadratique soit orthorhombique (type T/O).
- ✓ Lorsque $t < 0.86$, la structure n'appartient plus au type T/O mais au type T'. La symétrie est alors quadratique, les feuillets NaCl sont remplacés par des feuillets type fluorine, la coordinence du métal B passe de 6 à 4 et le polyèdre de B se réduit à un carré plan d'oxygène. Goodenough [34] a fait remarquer que pour $t < 1$ les plans de BO_2 sont en compression et que de très fortes contraintes existent dans la structure. Ce

phénomène est amplifié à basse température par la différence de coefficient de dilatation thermique entre les liaisons A-O et B-O.

III.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 anionique, ou même en adaptant la dimensionnalité de la structure, c'est-à-dire en jouant sur la valeur de n [13]. 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 I.5 quelques propriétés et applications des composés de structure R-P.

Tableau I.5: Quelques propriétés et applications des composés de structure R-P.

Composés	Propriétés	Application	Références
Sr_2TiO_4	Électroniques, Photocatalytique	MOSFETs: les transistors semi-conducteurs à effet de champ	34
$\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	Photocatalytique, ferroélectriques	Le traitement des eaux La dégradation des divers polluants	35
Sr_2RuO_4	La supraconductivité	Dispositif IRM	36
les composés à base de nickel comme La_2NiO_4	Magnétiques transport	SOFCs: les cathodes dans les piles à combustible à base d'oxydes	37
Les phases au manganèse: Ca_2MnO_4 $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$	Magnétorésistance	Disque dur (tête de lectures) captures de courant	38, 39, 40

	Ferromagnétique	Alternateurs Bandes magnétiques	
$\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$	Électroniques	Condensateur	41
Les phases au cuivre comme LaCuO_3	La supraconductivité à haute température critique.	Les machines électriques	42, 43
$\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$	ferroélectriques	Détecteurs infrarouge	44

III.5.1. la supraconductivité

Le supraconducteur est un matériau qui en dessous d'une certaine température, appelée température critique, voit sa résistivité électrique s'annuler de façon brutale, comme l'illustre la figure I.13.a.

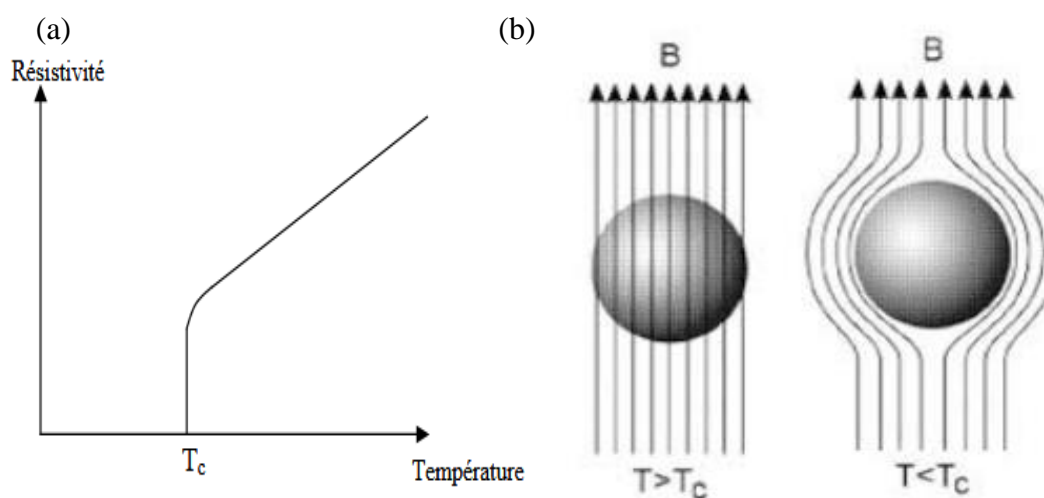


Figure I.13: (a) Courbe type de la résistivité d'un supraconducteur en fonction de la température et (b) démonstration de l'effet Meissner.

D'autre part, en-dessous de sa température critique T_c , un supraconducteur expulse tout champ magnétique extérieur B , que celui-ci soit appliqué avant ou après le refroidissement. Le champ magnétique à l'intérieur du matériau est donc nul: c'est l'effet Meissner (fig. I.13.b) [45].

La compréhension et la maîtrise des principes de la supraconductivité est à l'origine de nombreuses applications. L'absence de résistance du matériau supraconducteur d'une bobine électrique permet en particulier de générer des champs magnétiques très intenses (plusieurs teslas). L'IRM, qui a révolutionné le diagnostic médical et la compréhension du cerveau, nécessite des champs magnétiques intenses qui peuvent être obtenus grâce à la maîtrise de ce phénomène ; les transports, les télécommunications, l'électronique, l'informatique,... peuvent également exploiter ses propriétés.

III.5.2. Ferroélectriques

On appelle ferroélectricité la propriété selon laquelle un matériau possède une polarisation électrique à l'état spontané, polarisation qui peut être renversée par l'application d'un champ électrique extérieur. La signature d'un matériau ferroélectrique est le cycle d'hystérésis de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué [46].

Les applications des ferroélectriques peuvent tirer parti de plusieurs propriétés remarquables :

- Leurs constantes diélectriques, en général élevées, qui les rend bien adaptés à la réalisation de condensateurs.
- Leur hystérésis de la polarisation qui permet le stockage de l'information, une propriété utilisée dans les Ferroelectric Random Access Memory (FRAM).

III.5.3. Ferromagnétiques

Sous l'effet du champ magnétique, une pièce ferromagnétique s'aimante, elle se comporte alors comme un aimant et induit un nouveau champ magnétique qui se rajoute au champ initial.

Les matériaux ferromagnétiques ont pour effet d'augmenter la valeur du champ magnétique [47].

III.5.4. Magnétorésistance

La magnétorésistance est la variation de la résistance d'un matériau sous l'action d'un champ magnétique. Celui-ci peut agir directement sur les électrons de conduction ou indirectement en affectant l'aimantation, la résistance dépendant alors de l'état magnétique du système. [48] Il existe quatre types de magnétorésistance dont la plus importante est la magnétorésistance géante GMR. L'application de cette dernière est dans les têtes de lecture ultra sensibles pour disques durs, dans l'augmentation spectaculaire de la densité de stockage et réduction de la taille des systèmes.

III.5.5. Les conducteurs ioniques et électroniques

Les oxydes de Ruddlesden–Popper (RP) ont représenté des matériaux dits bifonctionnels, car ils contiennent la croissance d'un bloc NaCl responsable de la conductivité ionique (ions responsable de la conduction électrique), et des blocs de pérovskite ($n\text{ABO}_3$) fournissant une conductivité électronique (électrons responsables de la conduction électrique).

III.5.6. La photocatalyse

La photocatalyse est, depuis plusieurs années, considérée par les scientifiques et les industriels comme un procédé de dépollution de faibles teneurs en polluants organiques très efficace et d'un coût acceptable pour améliorer la qualité de l'environnement. Ce n'est cependant que très récemment que des procédés commerciaux ont vu le jour.

Dans le chapitre III, nous avons étudié expérimentalement la propriété photocatalytique de non composés synthétisés, c'est pour cela nous allons détailler dans ce qui suit cette propriété.

III.5.6.1. Définitions

La photocatalyse est un procédé de catalyse hétérogène. En effet, la réaction de catalyse est initiée par une matière pulvérulente non miscible aux réactifs et ne se produit qu'à la surface du catalyseur.

Le processus photocatalytique repose sur l'excitation d'un photocatalyseur par un rayonnement lumineux de longueur d'onde supérieur à son gap. Ce processus est affecté par plusieurs paramètres tels que [49]:

- La concentration du catalyseur.
- La concentration initiale en colorant.
- La température.
- Le pH de la solution.

Les photocatalyseurs sont des matériaux semi-conducteurs (SC) dont les propriétés électriques sont intermédiaires entre celles de l'isolant et du métal. L'énergie de l'électron dans un SC est distribuée sur des bandes (Fig. I.14), l'absorption de photons permet de promouvoir un électron depuis la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC) qui sont séparées énergétiquement par une bande interdite appelée gap (BI).

De cette promotion naît alors au sein du matériau une paire dite électron-trou qui sera à l'origine de réactions d'oxydoréduction des composés adsorbés à sa surface. Le photocatalyseur lui-même n'est pas dégradé mais permet d'augmenter considérablement la vitesse de la réaction.

Le choix d'un semi-conducteur dans le procédé photocatalytique apparaît limité par suite des critères très sélectifs comme l'activité catalytique, l'insolubilité, le non toxicité au contact du milieu réactionnel et sous irradiation.

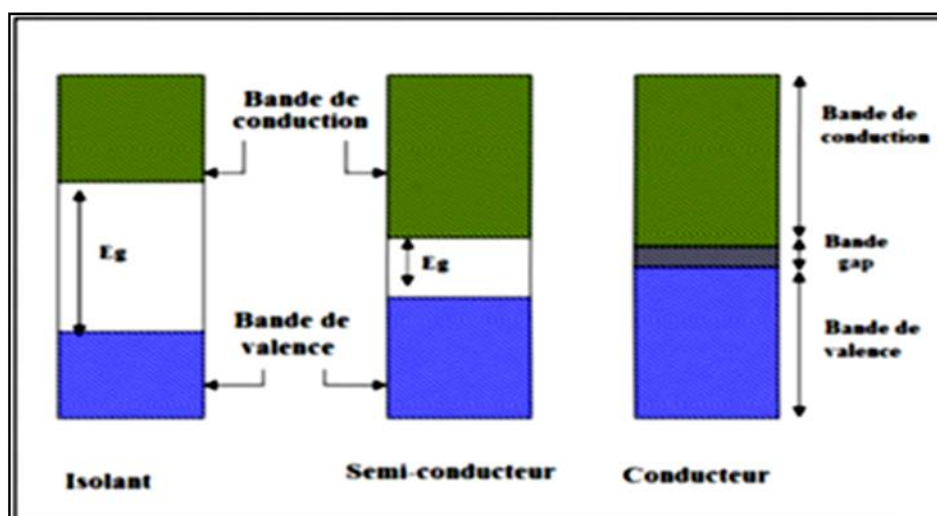


Figure I.14: Configuration des bandes électroniques d'un conducteur, semi conducteur et isolant.

III.5.6.2. Principe

Sous l'application d'un rayonnement lumineux, en présence d'oxygène et d'humidité, un électron est excité et passe de la bande de valence vers la bande de conduction du semi-conducteur. L'électron laisse dans la bande de valence une lacune, qu'on nomme «trou» (h_{VB}^+). [50] Ainsi, ce déplacement crée un site d'oxydation (trou h_{VB}^+) et un site de réduction (électron e_{CB}^-) (équ. 1, Fig. I.15). Les trous (h^+) réagissent avec les donneurs d'électrons tels que H_2O , les anions OH^- et les produits organiques R adsorbés à la surface du semi-conducteur (équ. 2 à 4, Fig. I.15) en formant des radicaux hydroxyles « OH^\bullet » et R^\bullet (réaction de photo-oxydation) [51]. Les électrons réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que le O_2 (équ. 5, Fig. I.15) pour former des radicaux superoxydes O_2^\bullet et par la suite H_2O_2 (réaction de photo-réduction).

Donc, l'absorption de photons permet la production d'espèces oxydantes ou réductrices en surface du semi-conducteur. Ces espèces générées (principalement des radicaux OH^\bullet très oxydants) dans l'environnement proche du catalyseur à partir de l'eau et de l'oxygène de l'air, provoquent la destruction partielle ou complète de la majorité des composés organiques (Polluants), équation 6 sur la figure I.15, par attaque des liaisons chimiques. La demi-vie des radicaux étant extrêmement courte, ils ne sont pas exportés à distance de la surface active.

Il est possible de décomposer le processus de photocatalyse en quatre [52]:

- Absorption de la lumière.
- Séparation de la paire électron-trou (migration vers la surface du matériau).
- Réaction redox à la surface.
- Désorption des produits.

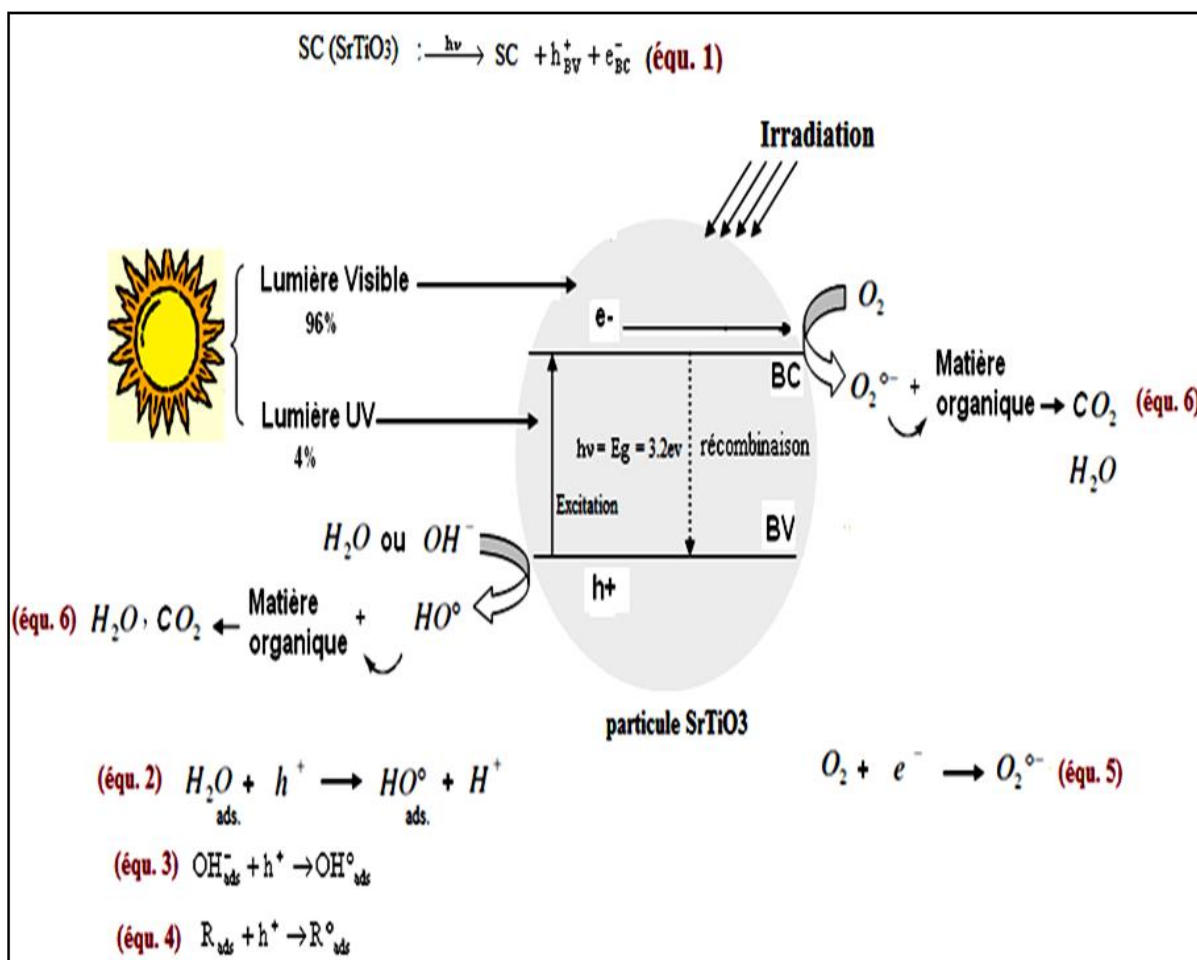


Figure I.15: Principe de la photocatalyse: exemple de particule SrTiO_3 .

III.5.6.3. Application

Cette technique laisse entrevoir un large champ d'applications :

- Traitement de l'eau ; contre les colorants organiques, les pesticides non-minéraux, certains engrais, les virus et bactéries), de l'air (désodorisation...) et comme agent antibactérien. [53]
- Traitement de l'air : son assainissement, sa désodorisation.
- Application médicales : elles semblent possibles (par exemple pour traiter des cellules infectées).
- Application industrielles : Du verre autonettoyant utilise déjà ce principe, associé dans ce cas à une seconde propriété : la superhydrophilie. De nombreux usages sont à l'étude, dont par exemple un « textile lumineux photocatalytique ».[54]

Références bibliographiques

- [1] **R. M. Hazen**, Perovskites, *Journal of Scientific American*, **258 (52-61)**, 1988.
- [2] **R.H. Mitchell**, Perovskites modern and ancient, *Journal of Almaz Press*, ISBN:0 9689411-0-9, 2002.
- [3] **P.D. Battle, M.A. Green, N.S. Laskey, J.E. Millburn, P.G. Radaelli, M.J. Rosseinsky, S.P. Sullivan, J.F. Vente**, Crystal and magnetic structures of the colossal magnetoresistance manganates $\text{Sr}_{2-x}\text{Nd}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0.0, 0.1$), *Journal of Physical Review B*, **54 (15967-15977)**, 1996.
- [4] **M.S. Mahboub**, Synthèse, caractérisation par diffraction X et spectroscopie Raman des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5-\delta}$ ($\delta=0, 0.5$), *Université de constantine-Algérie*, 2012.
- [5] **E.J. Baran, P.J. Aymonino**, *Anales Asoc.Quim.Argent*, **11 (56)**, 1968.
- [6] **D.M. Smyth**, Defects and structural changes in perovskite systems: from insulators to superconductors, *Journal of Crystal Lattice Defects and Amorphous Materials*, **18 (355-375)** 1989.
- [7] **E. Machteld Kamminga**, Properties of organic-inorganic hybrids, *Université de Groningen*, 2018.
- [8] **A. Capry, P. Amestoy, J.C., Galy**, *Comptes Rendus de l'Académie de Sciences de Paris*, **275 (833)** 1972.
- [9] **M. Nanot, 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 $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$, *Journal of Solid State Chemistry*, **11(4) (272-284)**, 1974.
- [10] **F. Lichtenberg, A. Herrnberger, K. Wiedenmann, J. Mannhart**, Synthesis of perovskite-related layered $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2} = \text{ABOX}$ type niobates and titanates and study of their structural, electric and magnetic properties, *Journal of Progress in Solid State Chemistry*, **29(1-2) (1-70)**, 2001.
- [11] **R.E. Schaak, T. E. Mallouk**, Perovskite by design: A toolbox of solid-state reactions, *Journal of Chemistry of Materials*, **14(4) (1455-1471)**, 2002.
- [12] **S.N. Ruddlesden, P. Popper**, The compound $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ and its structure, *Journal of Acta Cryst*, **11 (54-55)**, 1958.
- [13] **I. Sharma, D. Singh**, Solid state chemistry of Ruddlesden-Popper type complex oxides, *Journal of Bulletin of Materials Science*, **21 (363-374)**, 1998.
- [14] **D. Balz, K. Plieth**, The structure of potassium nickel fluoride, K_2NiF_4 , *Journal of Electrochemistry*, **59 (545-551)**, 1955.

Références bibliographiques

- [15] **T. Shimura, K. Suzuki, H. Iwahara**, High temperature protonic conduction in Sr₂TiO₄-based ceramics with K₂NiF₄-type structure, *Journal of Solid State Ionics*, **104 (79-88)**, 1997.
- [16] **M. Zinkevich, F. Aldinger**, Thermodynamic analysis of the ternary La–Ni–O system, *Journal of Alloys and Compounds*, **375 (147-161)**, 2004.
- [17] **S.N. Ruddlesden, P. Popper**, New compounds of the K₂NiF₄ type, *Journal of Acta Cryst*, **10 (538-539)**, 1957.
- [18] **H.W. King, K.M. Castelliz, G.J. Murphy, A.S. Rizkalla**, Crystal Structure and electrical resistivity of ceramics with compositions La_{1-2x}MO₄, La_{1-x}Sr_xMO₄ and LaSrMO₄, *Journal of the Canadian Ceramic Society*, **55 (10-14)**, 1986.
- [19] **C. Brisi, M. Lucco Borlera**, Investigations of calcium-manganese-oxygen system, *Atti. Accad. Sci. Torino, Classe Sci. Fis., Mat. Nat.*, **96 (805-819)** 1962.
- [20] **H.J. Rossell, P. Goodman, S. Bulcock, R.H. March, S.J. Kennedy, T.J. White, F. J. Lincoln, K. S. Murray**, Structural and Solid-State Examination of Ca₄Mn₃O₁₀ and Sr₄Mn₃O₁₀, *Australian Journal of Chemistry*, **49(2) (205–217)**, 1996.
- [21] **X.L. Wang, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi**, Synthesis, structures, and magnetic properties of novel Ruddlesden–Popper homologous series Sr_{n+1}Co_nO_{3n+1} (n=1,2,3,4, and ∞), *Journal of Applied physics*, **97 (10M519/1-10M519/3)**, 2005.
- [22] **T. Nishi, K. Toda, F. Kanamaru, T. Sakai**, Structure and property of layered perovskite type compounds (La,Sr)_{n+1}Fe_nO_{3n+1} and intercalation of LaSr₃Fe₃O₁₀-delta, *Journal of Key Engineering Materials*, **169-170 (238-235)** 1999.
- [23] **K.S. Aleksandrov, B.V. Beznosikov**, Architecture and properties of perovskite-like crystals, *Journal of Ferroelectrics*, **226(1) (1-9)** 1998.
- [24] **N. Iles**, Etude théorique de reconstructions sur les surfaces (001) des pérovskites ternaires ABO₃ (A = Sr ou Ba ; B = Ti ou Zr), *Université d'Oran*, 2010.
- [25] **C. Autret**, Etude des pérovskites de manganèse (et structure dérivées) à propriétés de magnétorésistance colossale, *Université de Caen-France*, 2002.
- [26] **P.P. Boix, S.G. Mhaisalkar, S. Agarwala, T.M. Koh**, Perovskite Solar Cells: Beyond Methylammonium Lead Iodide, *Journal of Physical Chemistry Letters*, **6(5) (898-907)**, 2015.

Références bibliographiques

- [27] **L. Morgane**, Etude de films minces de structure type Ruddlesden- Popper par épitaxie combinatoire, *Université de Caen Basse-Normandie*, **2015**.
- [28] http://www.mrl.ucsb.edu/_seshadri/teach.html
- [29] **D.A. Pavlov**, Synthesis and properties of substituted Hg-based superconductors, *Stockholm University*, **2004**.
- [30] **M.C. Knapp**, Investigations into the structure and properties of ordered perovskites, layered perovskites, and defect pyrochlores, *Université Ohio State*, **2006**.
- [31] **R. Le toquin**, Réactivité, structure et propriétés physique de $\text{SrCoO}_{2.5+\delta}$ et $\text{La}_2\text{CoO}_{4.0+\delta}$ Etude par diffraction des rayons X et des neutrons in situ, *Université Rennes 1*, **2003**.
- [32] **P. Poix**, Study of the structure [type] potassium nickel fluoride (K_2NiF_4) by the method of invariants. I. Case of the oxides A_2BO_4 , *Journal of Solid State Chemistry*, **31(1) (95-102)**, **1980**.
- [33] **J.B. Goodenough**, Chemical and structural relationships in high- T_c materials, *Journal of Superconductor Science and Technology*, **3 (26-37)**, **1990**.
- [34] **J.H. Haeni, C.D. Theis, D.G. Schlom, W. Tian, X.Q. Pan, H. Chang, I. Takeuchi, X.D. Xiang**, Epitaxial growth of the first five members of the Ruddlesden–Popper homologous series, *Journal of Applied Physics Letters*, **78 (3292-3294)**, **2001**.
- [35] **Y.G. Ko, W.Y. Lee**, Effects of Nickel-Loading Method on the Water-Splitting Activity of a Layered $\text{NiO}_x/\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ Photocatalyst, *Journal of Catalysis Letters*, **83(157-160)**, **2002**.
- [36] **F. Lichtenberg**, The story of Sr_2RuO_4 , *Journal of Progress in Solid State Chemistry*, **30 (103-131)**, **2002**.
- [37] **M. Greenblatt**, Ruddlesden-Popper $\text{Ln}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ Nickelates: Structure and Properties, *Journal of Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **2 (174-183)**, **1997**.
- [38] **R. Mahesh, R. Mahendiran, A.K. Raychaudhuri, C.N.R. Rao**, Effect of Dimensionality on the Giant Magnetoresistance of the Manganates: A Study of the $(\text{La, Sr})_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$ Family, *Journal of Solid State Chemistry*, **122 (448-450)**, **1996**.
- [39] **J.F. Mitchell, D.N. Argyriou, J.D. Jorgensen, D.G. Hinks, C.D. Potter, S.D. Bader**, Charge delocalization and structural response in layered $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$: Enhanced distortion in the metallic regime, *Journal of Physical Review B*, **55 (63-66)**, **1997**.
- [40] **I.D. Fawcett, J.E. Sunstrom, M. Greenblatt, M. Croft, K.V. Ramanujachary**, Structure, Magnetism, and Properties of Ruddlesden–Popper Calcium Manganates Prepared from Citrate Gels, *Journal of Chemistry of Materials*, **10 (3643-3651)**, **1998**.

Références bibliographiques

- [41] Y. Okada, D. Walkup, H. Lin, C. Dhital, T.R. Chang, S. Khadka, W. Zhou, H.T. Jeng, M. Paranjape, A. Bansil, Z. Wang, S.D. Wilson, V. Madhavan, Imaging the evolution of metallic states in a correlated iridate, *Journal of Nature Materials*, **12** (707-713), 2013.
- [42] A. Dwivedi, A.N. Cormack, Crystal chemistry of Ruddlesden-Popper type structures in high T_c ceramic superconductors, *Journal of Bulletin of Materials Science*, **14** (575-584), 1991.
- [43] J.G. Bednorz, K.A. Muller, Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system, *Journal of Physics B Condensed Matter*, **64** (189-193), 1986.
- [44] E. Boehm et al, Oxygen diffusion and transport properties in non-stoichiometric $\text{Ln}_{2-x}\text{NiO}_{4+x}$ oxides, *Journal of Solid State Ionics*, **176** (2717 – 2725), 2005.
- [45] W. Meissner, R. Ochsenfeld, Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitfähigkeit, *Naturwissenschaften*, **21** (787-788), 1933.
- [46] M. Khachane, Étude des matériaux ferroélectriques (céramiques et couches minces à base de niobates alcalino-terreux) et multicouches ferroélectriques-catalytiques pour capteur de gaz, *Université du Sud Toulon-Var*, 2007.
- [47] I. Djouade, Etude de propriétés structurales et magnétiques des couches minces ferromagnétiques à base de métaux de transition, *Université Ferhat Abbas Sétif1 (UFAS)*, 2012.
- [48] S. Cazottes, Microstructure à fine échelle d'alliages à propriétés de magnétorésistance géante : relation avec les propriétés magnétique cas de rubans $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_x\text{Ni}_{20-x}$ ($x=5, 10, 15$ at%), *Université De Rouen*, 2015.
- [49] H. Bencherai, G. Boumendjel, Etude de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène par des catalyseurs $\text{TiO}_2/\text{Zéolithe}$, *Université A. Mira-Bejaia*, 2013.
- [50] U. I. Gaya, Principles of Heterogeneous Photocatalysis, Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids, *Springer Netherlands*, (1-41), ISBN 978-94-007-7775-0, 2014.
- [51] G. E Imoberdorf,; H. A. Irazoqui,; A. E. Cassano,; O. M. Alfano, Photocatalytic degradation of tetrachloroethylene in gas phase on TiO_2 films: A kinetic study, *journal of Industrial & Engineering Chemistry Research*, **44** (16) (6075-6085), 2005.
- [52] G. Palmisano, V. Augugliaro, M. Pagliaro, L. Palmisano, Photocatalysis: a promising route for 21st century organic chemistry, *Journal of Chemical Communications*, **33** (3425-3437), 2007.

Références bibliographiques

[53] <https://www.teqoya.fr/technologie-purification-air-photocatalyse/>

[54] **R. Degrave**, Étude multi-échelle d'un écoulement fluide/poreux avec réaction hétérogène: application à la dépollution en textile lumineux photocatalytique, *Université Toulouse INSA*, **2015**.

Chapitre II

Méthode de synthèse et de caractérisation

Aujourd'hui un grand nombre de méthodes de synthèse par voie chimique sont disponibles et présentent l'avantage d'être en général simples à mettre en œuvre et d'être souvent quantitatives et peu coûteuses. Ces méthodes permettent d'obtenir des particules avec une distribution de tailles relativement étroite et de morphologies variées.

Ce chapitre est consacré en premier lieu à la description des méthodes de préparation : Céramique et Molten Salt, en deuxième lieu aux techniques de caractérisation.

I. Méthodes de préparation

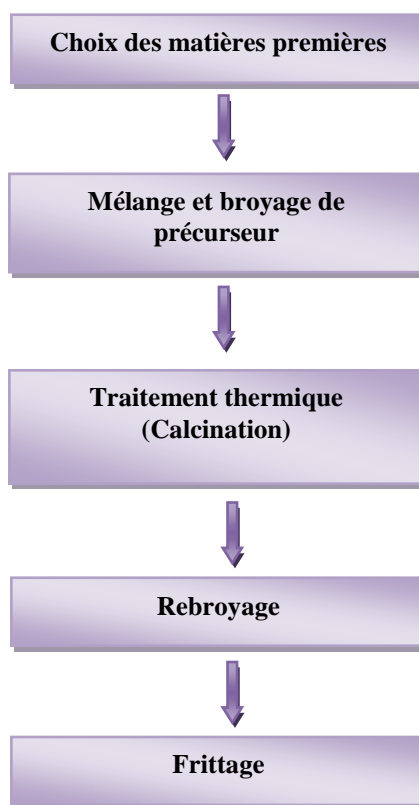
La chimie de solide offre divers modes de préparation des oxydes mixtes, on trouve deux voies principales: la préparation par la réaction à la voie solide et par la voie humide qui contiennent plusieurs techniques.

I.1. Synthèse par voie solide (céramique)

La méthode céramique ou la réaction à l'état solide est la voie la plus simple et répandue à la préparation des solides. A la base de cette méthode se trouve la réaction par traitement thermique entre deux ou plusieurs substances sous forme de poudres solides non volatiles qui sont intimement mélangées [1,2]. En fait, cette méthode consiste à faire un mélange de plusieurs oxydes solides qui s'effectue en milieu alcoolique à l'aide d'un broyeur à une température inférieure à leurs températures de fusion de telle sorte que la réaction s'effectue à l'état solide. Une telle réaction se produit d'abord à l'interface entre les grains des solides, puis se poursuit par diffusion des réactifs du cœur vers l'interface réactionnelle.

L'obtention d'un mélange homogène composé des particules à faible taille facilitera ensuite la cinétique de la réaction. La poudre est ensuite soumise à des traitements thermiques successifs jusqu'à l'obtention d'une phase pure.

Les étapes décrivant cette méthode sont illustrées sur l'organigramme suivant:



Organigramme II.1: Les différentes étapes de synthèse par la méthode céramique.

a) Matière premier

Elles sont constituées d'oxydes, de carbonates, de nitrates,...etc. Une poudre idéale peut être décrite comme étant formée des grains de petite taille (de l'ordre du $1\ \mu\text{m}$), de forme régulière, avec une répartition de taille très étroite. La pureté ainsi que celle d'éventuels ajouts sont contrôlés. Le problème principal concernant les matières premières de base, qui sont sous forme de poudres, est la difficulté d'évaluer les paramètres fondamentaux traduisant la réactivité du matériau vis-à-vis des autres avec lesquels il est amené à réagir, l'histoire thermique du matériau joue ainsi un rôle très important [3].

b) Mélange et broyage

Le but de cette étape est d'obtenir une répartition uniforme des précurseurs. Les poudres sont pesées, suivant les quantités stœchiométriques prévues par l'équation de réaction, puis mélangées, généralement, dans un milieu acétonique.

Le broyage permet d'obtenir des particules fines, ce qui favorise la réaction par diffusion solide /solide. Le choix de l'acétone est basé sur le fait que celui-ci possède un point

d'évaporation basse, ce qui facilite le séchage, et aussi ne réagit avec aucun produit du mélange [4].

c) Calcination

Cette étape est un traitement thermique qui a pour but de transformer un mélange des poudres en un matériau de composition et de structure cristalline bien définies [2]. Cette opération se fait dans un four programmable permettant d'ajuster les principaux paramètres de traitement: la vitesse de montée de la température (le pas), la durée du palier thermique.

Au cours de cette étape il y a dégagement de dioxyde de carbone ou de dioxyde d'oxygène et éventuellement d'un peu de vapeur d'eau.

d) Rebroyage

Après le traitement thermique, la poudre est rebroyée dans un mortier pour séparer les agglomérats [5, 6], 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 [7]. Ce broyage est réalisé dans des conditions identiques au premier broyage.

e) Frittage

Ce traitement thermique a pour but de terminer la formation de la phase cristalline et de permettre la densification de la céramique. 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 [8].

f) Les paramètres influençant la réaction

- La température et la durée de réaction: elles doivent être ajustées et tenir compte de la cinétique de la réaction pour synthétiser des produits purs.
- 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.
- 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 [9].

g) Les avantages et inconvénients

- En dépit d'une utilisation très répandue, cette méthode simple présente cependant plusieurs inconvénients [10, 11] :
- Faible vitesse des réactions à l'état solide, cette vitesse dépend du cycle thermique utilisé (vitesse de chauffage et temps de recuit).
- Mise en jeu de hautes températures qui nécessitent l'apport de grandes quantités d'énergie.
- Inhomogénéité de la composition du produit final obtenu, la composition moyenne étant différente de la composition souhaitée.
- L'avantage de cette technique est qu'elle est assez facile et rapide à maîtriser en œuvre, car elle ne nécessite aucune préparation antérieure des précurseurs. Cette méthode est largement utilisée dans l'industrie et au laboratoire.

I.2. La méthode de Molten Salt (Sel fondu) MSS

La méthode MSS est une méthode relativement simple pour préparer des poudres de céramique, dans laquelle un sel fondu est utilisé comme milieu réactionnel pour la dissolution et la précipitation de 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. Par conséquent, cette méthode est hautement souhaitable pour la préparation de matériaux oxydables sans atmosphère et à basse température [12]. En fonction de la nature des sels, la température de travail de cette méthode se situe dans la plage de 100 à plus de 1000 °C, permettant l'accès à une variété de matériaux.

a) Le rôle de sel utilisé

Les sels fondus ont été utilisés comme additifs pour augmenter les taux de réactions à l'état solide pendant une longue période. La quantité des sels est petite, généralement quelques pour cent du poids total. Le sel joue le rôle de solvant [13] qui peut :

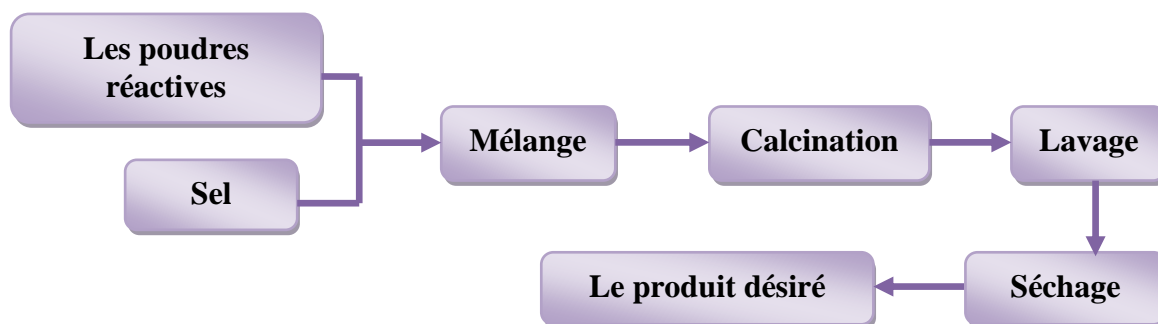
- Augmenter la vitesse cinétique de la réaction en augmentant la surface de contact entre les réactifs et leur mobilité, tout en diminuant la température de synthèse.
- Augmenter le degré d'homogénéité du réactif.
- Contrôler la taille et la morphologie cristalline.
- Réduire le niveau d'agglomération.

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. Les points de fusion de NaCl et de KCl sont respectivement de 801 °C et 770 °C et ceux de 0,5 NaCl - 0,5 KCl (composition eutectique) de 650 °C. Par exemple, 0,635 Li₂SO₄ - 0,365 Na₂SO₄ est le sel le plus utilisé parmi les sulfates en raison de sa basse température de fusion, qui est de 594 °C, tandis que celui de Na₂SO₄ – K₂SO₄ est de 823 °C [14].

b) Le déroulement de la méthode

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 [13, 14].



Organigramme II.2: Procédure de synthèse de Molten Salt.

c) Formation de particules de produit

Les particules de produit sont formées (ex. SrTiO₃, Fig. II. 1) en deux étapes, la réaction et la croissance des particules. Dans l'étape de réaction, les particules de réactifs (ex. TiO₂ et SrCO₃) se dissolvent dans le sel fondu et des particules de produit se forment.

Lorsque toutes les particules de réactif sont consommées, l'étape de croissance des particules commence. Le système contient des particules solides et du sel fondu. La figure II.1 illustre ces étapes.

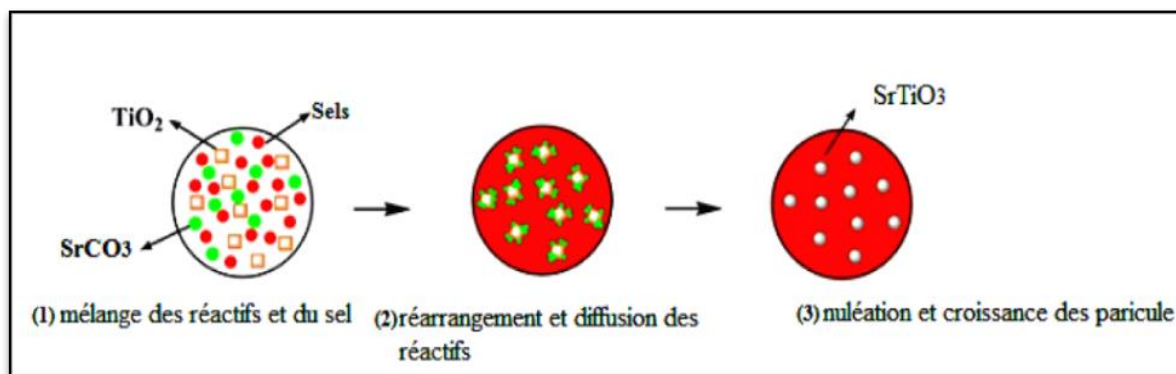


Figure II.1: Les étapes de formation des particules du produit par MSS (ex. SrTiO_3).

d) Les avantages

Par la comparaison à d'autres méthodes de synthèse, le SMS présente plusieurs avantages. Bien qu'elle ne soit pas encore aussi connue que d'autres méthodes de synthèse dans la communauté des nanosciences et des nanotechnologies, ces avantages comprennent sa simplicité, sa fiabilité, son évolutivité, sa généralisabilité, son respect de l'environnement, son rapport coût-efficacité. En plus, c'est la méthode la plus rentable pour obtenir des poudres monophasiques cristallines purifiées chimiquement à des températures plus basses et souvent dans des temps de réaction globalement plus courts avec peu d'impuretés résiduelles par rapport à la réaction conventionnelle à l'état solide [15]. Cela permet non seulement d'abaisser la température de réaction et le temps de réaction, mais aussi de contrôler la morphologie et la taille des particules [16].

II. Techniques de caractérisations

II.1. Diffraction des rayons X

La découverte des rayons X était un événement très important qui a bouleversé le sens des progressions scientifique, éventuellement dans le domaine de la cristallographie, car la diffraction des rayons X est une technique d'analyse non destructive pour l'identification et la détermination quantitative des différentes formes cristallines présentes dans un solide [17].

La diffraction des rayons X par des échantillons polycristallins est probablement la technique de caractérisation la plus utilisée dans le domaine de la science des matériaux.

La connaissance des propriétés structurales et microstructurales des échantillons pulvérulents ou polycristallins s'avèrent, en effet, nécessaire dans de nombreuses applications. C'est ainsi que la diffraction par les poudres joue un rôle primordial dans l'étude

des propriétés physiques, mécaniques et chimiques des matériaux [18]. La technique de caractérisation de choix dans notre cas est la diffraction des rayons X sur poudre.

II.1.1. Principe de diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X consiste à bombarder un matériau par un rayonnement de la longueur d'onde des rayons X ($0.1 < \lambda < 10\text{nm}$). Ce rayonnement, qui est produit par une anticathode de cuivre, pénètre le cristal [19], il ya absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques (hkl) (Fig. II.2) qui sont en phases vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté. La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par la loi de Bragg.

$$2 d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl} = n \cdot \lambda$$

Où : d_{hkl} : la distance inter-réticulaire.

λ : la longueur d'onde de l'anticathode utilisée.

θ : l'angle de diffraction.

n : l'ordre de la réflexion.

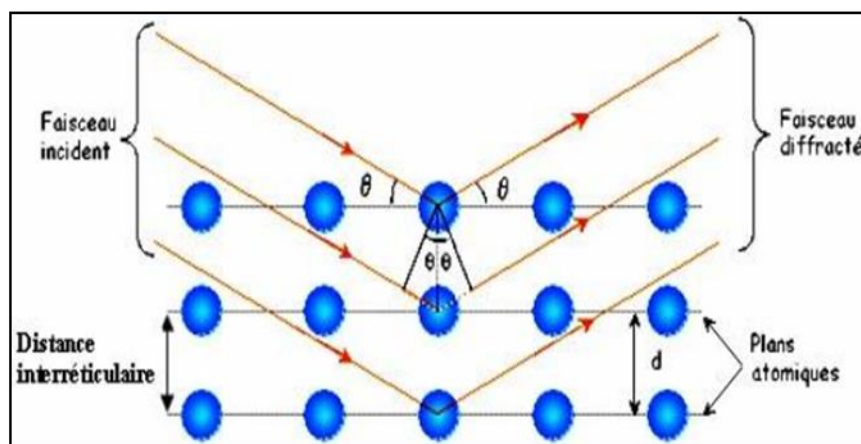


Figure II.2: Le principe de la loi de Bragg.

Cette technique de base à toute étude cristallographique repose sur les deux faits suivants :

- structure périodique du cristal.
- nature électromagnétique des rayons X.

En fait, l'échantillon est placé au centre d'un dispositif rotatif et tourne lui-même d'un mouvement uniforme autour de l'axe situé dans son plan (cercle goniométrique). Le faisceau incident qui se diffracte sur la structure cristalline du matériau vérifie la loi de Bragg.

Le cercle goniométrique mesure l'intensité du rayonnement X diffracté sur le matériau. L'enregistrement réalisé est la courbe de l'intensité des rayons X diffractés en fonction des angles de diffraction.

Un détecteur tourne autour du même axe de l'échantillon. L'angle mesuré par le déplacement du compteur sera (2θ) . Le rayon diffracté sera transmis sous forme de signal qui est enregistré sous forme de diagramme (Figure II.3).

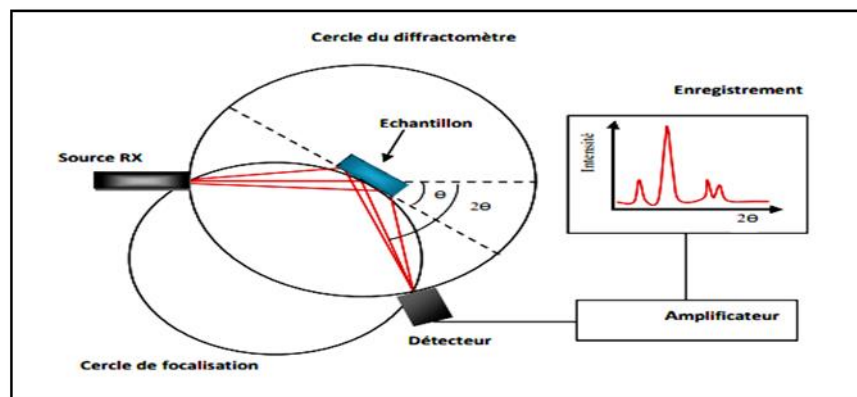


Figure II.3: Le principe du diffractomètre à poudre.

II.1.2. Analyse d'un diagramme de diffraction X sur poudre

Les expériences de diffractions des rayons X fournissent une liste de pics (ou raies) de diffractions ; chaque pic correspond à une famille de plan réticulaire d'indice (hkl) . L'identification de la phase et de ses paramètres de maille est ensuite réalisée par comparaison avec les bases de données existantes sur les matériaux (fiches ASTM: American Society for Testing Materials).

Une analyse soignée des diffractogrammes permet d'accéder à diverses caractéristiques d'un matériau cristallisé [20]:

- **La position:** la détermination des positions des raies permet l'identification de la phase cristalline et le calcul de ses paramètres de maille.
- **La forme:** la forme des raies donne des informations sur la taille des domaines cohérents de diffraction et sur le taux de défauts de structure présents dans l'échantillon.
- **Intensité relative:** la détermination des intensités relatives des raies permet de remonter à la position des différents atomes dans la maille cristalline.

II.1.3. Appareillage

L'analyse par diffraction des rayons X sont réalisée par un diffractomètre de poudres du type (MiniFlex600 Rigaku), au sein du laboratoire *de physique des couches minces et applications* « *lpcma* » de l'université de Biskra (Fig II.4).



Figure II.4: Le diffractomètre de rayons X.

II.2. Spectroscopie infrarouge (IR) à Transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une méthode d'identification basée sur l'absorption par l'échantillon du rayon IR. Cette technique peut donner des renseignements sur des particularités des structures puisque la fréquence de vibration cation-oxygène dépend de la masse du cation, de la forme de la liaison cation-oxygène et du paramètre de maille. Les liaisons vont donc vibrer à des fréquences différentes, une création de tables d'absorption s'effectue. En observant cette absorption pour une fréquence donnée, on est capable d'en déduire la nature de la liaison.

La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre à un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau [21].

II.2.1. Principe de la spectroscopie infrarouge

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. La figure II.5 décrit le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

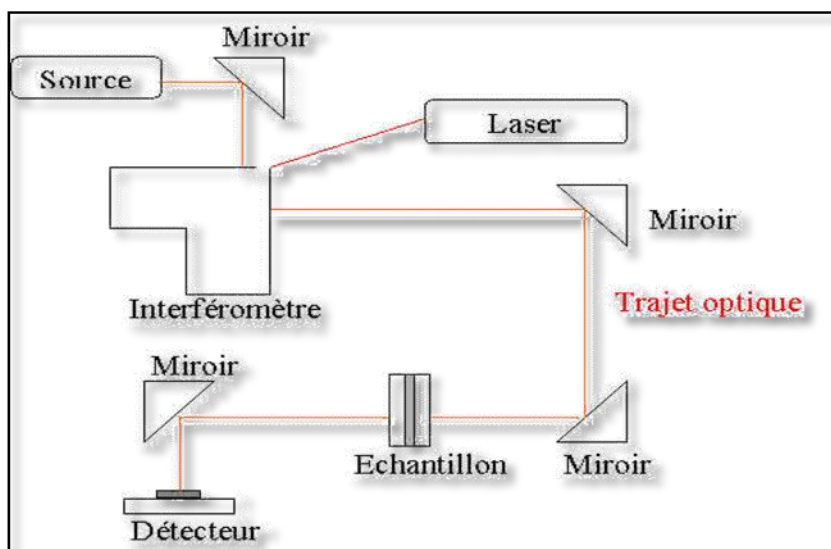


Figure II.5: Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

Le faisceau infrarouge, provenant de la source, est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la Séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique. Le signal du détecteur apparaît comme un interferogramme, c'est à dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir.

II.2.2. L'analyse des spectres infrarouges

Pour analyser l'échantillon, 0.001g de la poudre à analyser et 0.2g de KBr seront préparés. Sous pressions on forme une pastille translucide, ensuite on fait l'analyse à l'aide d'un spectromètre à Transformée de Fourier.

Des modes de vibrations spécifiques et caractéristiques des liaisons chimiques seront effectuées par le rayonnement infrarouge. Le rayonnement incident pénètre la pastille, alors on aura une transmission par l'échantillon, ce phénomène conduit à identifier les espèces chimiques [22]. Les modes de vibrations rencontrés sont :

- **Vibration de valence ou d'élongation** (Fig. II.6.a): vibrations entre deux atomes donnés au cours desquelles la distance interatomique varie selon l'axe de la liaison [23].

• **Vibration de déformation angulaire** (Fig. II.6.b): vibrations au cours desquelles l'angle formé par deux liaisons contiguës varie. On distingue: les vibrations de déformation dans le plan symétrique (rocking) et asymétrique (en ciseaux), les vibrations de déformation hors du plan symétrique (en balancement) et asymétrique (twisting) [24].

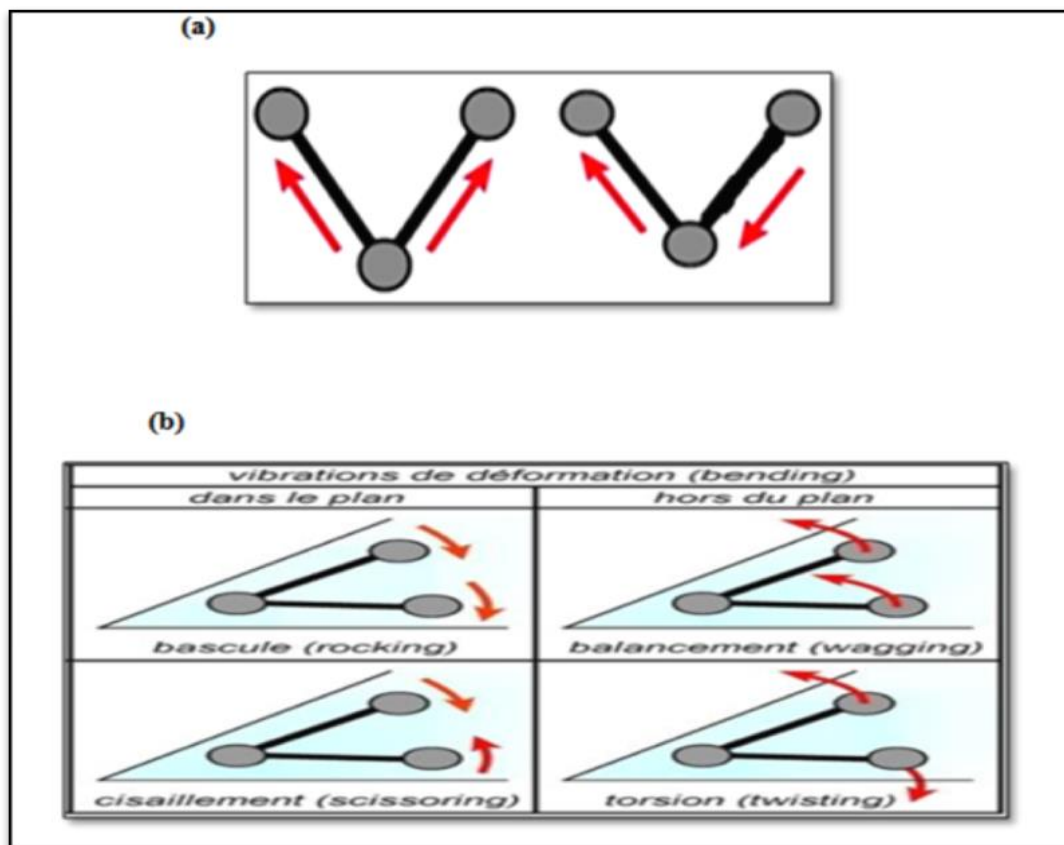


Figure II.6: (a) La vibration de valence. (b) La vibration de déformation angulaire.

II.2.3. Appareillage

L'appareil utilisé est un spectromètre à transformée de Fourier FTIR-8400S de type SGIMADZU dans le domaine de longueurs d'ondes compris entre $4000-400\text{cm}^{-1}$ (Fig. II.7).



Figure II.7: Présentation de l'appareil infrarouge.

II.3. Microscopie électronique à Balayage (MEB)

Par l'analyse microstructurale d'un échantillon, on comprend la nature des phases en présence, leurs morphologies, la densité, la taille des grains et les arrangements des défauts qui sont presque toujours présents dans les phases cristallines.

II.3.1. Principe de Microscopie Electronique A Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'analyse basée sur les interactions électrons-matière, permettant de produire des images en haute résolution de la surface ou de la tranche d'un échantillon. Le principe de fonctionnement est le suivant : dans une enceinte sous vide, un faisceau d'électrons accélérés par un champ électrique et focalisés à l'aide des lentilles magnétiques balaye la surface de l'échantillon qui, en réponse, remet, des électrons secondaires, rétrodiffusés, Auger et des rayons X, (Fig. II.8). De par leurs faibles énergies (environ 50 eV), les électrons secondaires (SE) sont émis dans les couches superficielles proches de la surface. Ils peuvent être facilement déviés avec une faible différence de potentiel et recueillis par les détecteurs pour former une image topographique de la surface de l'échantillon (la forme, la taille des grains et la microporosité des céramiques) dans une large gamme de grossissements.

Les électrons rétrodiffusés (BSE) sont des électrons résultant de l'interaction quasi-élastique des électrons du faisceau primaire avec les noyaux des atomes de l'échantillon et qui sont réémis dans une direction proche de leur direction d'origine. Ils possèdent une énergie relativement élevée et beaucoup plus importante que celle des électrons secondaires (jusqu' à 30 keV). Ce type d'électrons est généralement sensible au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon. En effet, les zones formées d'atomes lourds ont la particularité de

réémettre plus d'électrons que celles formées d'atomes légers et apparaissent ainsi plus brillantes [25]. On parle donc, de contraste chimique ou de numéro atomique. Ainsi, les électrons rétrodiffusés peuvent fournir des images permettant une analyse chimique qualitative d'un échantillon (homogénéité chimique).

II.3.2. L'appareillage

Le microscope électronique à balayage utilisé dans ce travail est un appareil de type TESCAN VEGA3 qui se trouve au sein du laboratoire de physique des couches minces et applications « Ipcma » (Fig. II. 8).

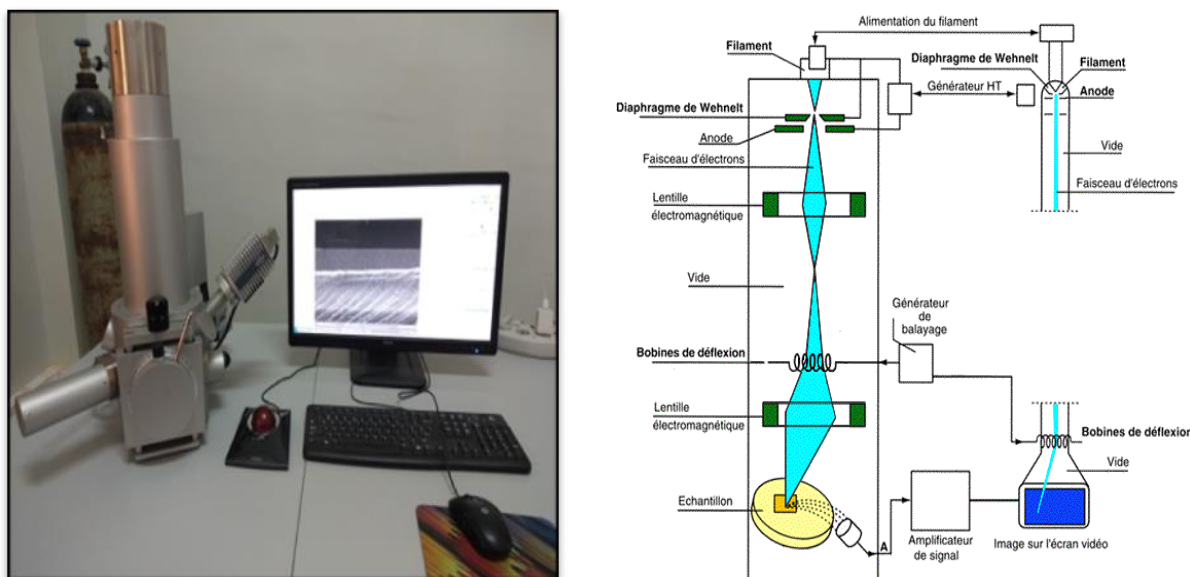


Figure II.8: Microscopie Electronique à Balayage MEB.

En raison du caractère semi conducteur de nos échantillons, l'observation à l'aide du MEB a nécessité la métallisation préalable des échantillons (pastilles) par une fine couche d'argent, qui assure l'évacuation des charges suite au bombardement de l'échantillon par le faisceau primaire d'électrons. Cette technique permet d'obtenir une meilleure résolution de l'image.

II.4. Spectroscopie UV visible

La spectrophotométrie UV-visible est une technique analytique fondée sur l'étude du changement de l'intensité de la lumière traversant une solution colorée, dans un domaine

d'application compris entre 200 et 800 nm, pour pouvoir déterminer les concentrations des substances absorbantes [26]. Le résultat correspond à des spectres d'émission ou d'absorption [27] et il ressemble à des courbes de variation d'absorption en fonction de la longueur d'ondes. Il est obtenu par un spectrophotomètre à une lumière sensiblement monochromatique, où le chromophore est le site dont la structure de l'élément à étudier possède l'aptitude à absorber les photons UV ou visible. Il est caractérisé par la longueur d'onde la plus absorbée (λ_{\max}), et l'aptitude la plus importante à absorber les photons à cette longueur d'onde (ξ_{\max}) [28].

II.4.1. Principe

Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. La spectrométrie d'absorption UV-visible repose sur la transition d'électrons de valence qui passent d'un état fondamental (σ , p ou π) à un état excité (anti liante σ^* ou π^*) (Fig. II.9) [29]. Cette transition s'accompagne de changements de niveaux rotationnels et vibrationnels. Elle requiert une énergie assez forte qui correspond aux longueurs d'onde UV-visible [30].

Lors d'une telle transition électronique, l'énergie absorbée dépend de la différence d'énergie entre les deux états, donc de la longueur d'onde de cette transition selon la relation de Bohr:

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu$$

Où :

ΔE : différence d'énergie (J).

h : constante de Planck $6,62 \cdot 10^{-34}$ J s.

c : vitesse de la lumière $3 \cdot 10^8$ m/s.

λ : longueur d'onde (m).

ν : fréquence (s^{-1}).

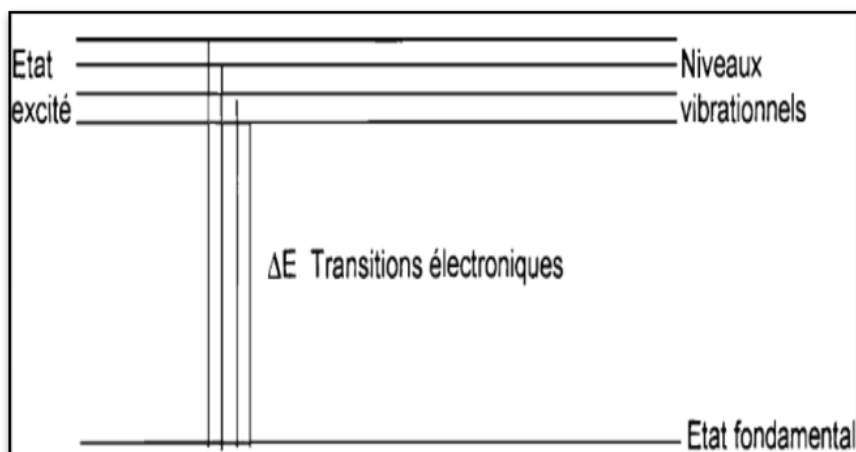


Figure II.9: Niveau d'énergie lors d'excitation électronique.

La région du spectre exploité dans cette étendue couvre une partie de l'ultraviolet (UV), soit de 200 nm à 400 nm et visible, 400 nm à 800 nm.

II.4.2. Loi d'absorption de la lumière - loi de BEER-LAMBERT

Soit une lumière monochromatique traversant une solution absorbante de concentration C contenue dans une cuve d'épaisseur l (Fig. II.10).

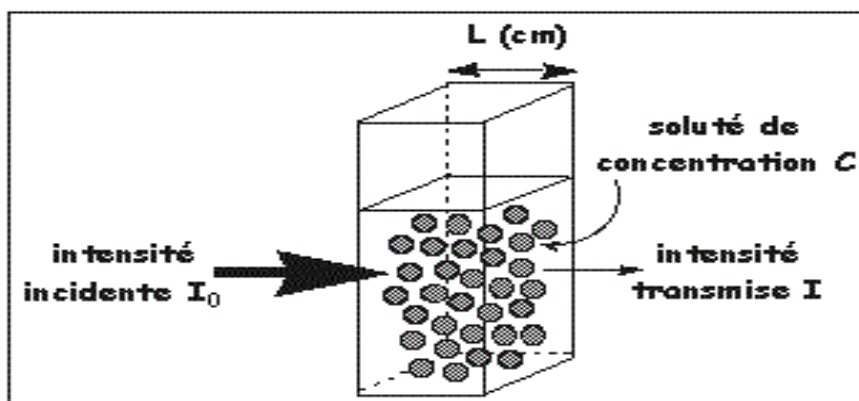


Figure II.10: Schéma présentant la loi de Beer-Lambert.

L'absorbance est définie comme suit:

$$A = \log(I_0/I) = -\log T$$

T : est la transmittance définie par la relation suivante:

$$T = (I/I_0)$$

Avec:

I_0 : Intensité lumineuse incidente.

I: Intensité lumineuse transmise.

La loi de Beer-Lambert, indique que pour une longueur d'onde λ , l'absorbance d'une solution est proportionnelle à sa concentration et à la longueur du trajet optique (épaisseur de la solution traversée par la lumière).

$$A = \log(I_0/I) = \epsilon \cdot \ell \cdot c \quad (\text{Loi de Beer-Lambert})$$

A: Absorbance ou densité optique à une longueur d'onde λ (sans unité).

ϵ : Coefficient d'extinction molaire, il dépend de la longueur d'onde λ et de la nature chimique de l'entité (L/mol/cm).

ℓ : Longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuve utilisée (cm).

C: Concentration de la substance absorbante (mol/L).

II.4.3. L'appareillage

Les analyses pour nos échantillons, en solution, ont été réalisées sur un spectromètre UV-Visible de type Perkin Elmer Lambda 25 UV (Fig. II.11).



Figure II.11: Spectromètre UV-visible.

II.5. Caractérisation photocatalytique

Pour les testes photocatalytique on utilise un photocatalyseur (notre échantillon) avec des rayons solaire comme source de lumière pour dégrader le polluant organique (colorant). Grâce à un spectrophotomètre UV-visible de type lambda25 perkin Elmer (cf. Fig. II.11), on mesure directement les densités optiques correspondantes à la longueur d'onde d'absorption maximale de chaque échantillon (cette méthode donne des résultat excellente pour dégradation d'un polluant).

Références bibliographiques

- [1] **G.Ertl, H.Knozinger, J.Weitkamp**, Preparation of Solid Catalysts, *Wiley-VCH Verlag GmbH, ISBN 9783527298266, 1999.*
- [2] **C.PERCA**, Structure cristalline et magnétique de perovskites $RB_aMn_2O_{6-\delta}$ (où $\delta = 0$ et $0,5$), *Université Paris Sud de Paris XI, 2005.*
- [3] **A.Abdelhadi**, Elaboration et caractérisation diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule $M\text{SnO}_3\text{-NaNbO}_3$ ($M=\text{Ba, Ca}$), thèse doctorat, *Université Sciences et Technologies de Bordeaux I, 2005.*
- [4] **F.KAHOUL**, Elaboration et caractérisation de céramiques PZT dopé et détermination de la frontière morphotropique (FMP), thèse de doctorat, *Université Mohamed Khider de Biskra, 2013.*
- [5] **A. kharief**, Synthèse, caractérisations et étude structural des céramiques PZT de type pérovskite $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ca}_x [(\text{Zr}_Y \text{Ti}_{1-Y}) 0.75 (\text{Sb}) 0.25]\text{O}_3$, mémoire de magister, *université Mentouri de constantine, 2012.*
- [6] **J. Lee, m. Xue, D. m. Wæan and J. Wang**, Effect of mechanical activation on the sintering and dielectrique properties of oxide derived PZT. *Published by Elsevier Science Ltd, 47(2633- 2639), 1999.*
- [7] **F. KAHOUL**, Elaboration et caractérisation de céramiques PZT dopé et détermination de la frontière morphotropique (FMP), *Université Mohamed Khider de Biskra, 2013.*
- [8] **C.AMARA**, Effet de la température de frittage sur les propriétés structural d'une céramique industrielle, *Université Mohamed Khider de Biskra, 2015*
- [9] **A. Bahmani**, synthèse, caractérisation et propriétés électriques d'oxydes mixtes dans les systèmes Sr-Ca-Bi-O et Sr-Sn-Ti-O , *Université des sciences et de la technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, 2012.*
- [10] **L.Smart, E.Moore**, Introduction à la Chimie du Solide, *Masson Paris, ISBN:2-225-85621-4,1997.*
- [11] **C. Trifa**, Synthèse, caractérisation et étude structurale des précurseurs de faible stabilité thermique à base de baryum, de strontium et de sodium, *Constantine 1 (Algérie), (2002).*
- [12] **C.Li, L. Kang, Y. Zhu, Q. Wang, X. Zhao, H. He, D. Tian, J. Liu**, Low-temperature Atmosphere-free Molten Salt Synthesis of NIR-shielding Cs_xWO_3 , *Nano Adv, 2 (47–52), 2017.*

Références bibliographiques

- [13] **J.P. Zuniga, M. Abdou, S.K. Gupta, Y. Mao**, Molten-Salt Synthesis of Complex Metal Oxide Nanoparticles, *journal of visualized experiments*, **140 (1-7), 2018**.
- [14] **T. Kimura**, Molten Salt Synthesis of Ceramic Powders, *Keio University Japan*, ISBN: 978-953-307-505-1, 2011.
- [15] **Y.B. Mao, T. J. Park, F. Zhang, H. J. Zhou, S. S. Wong**, Environmentally Friendly Methodologies of Nanostructure Synthesis, *Small*, **3(7) (1122–1139), (2007)**.
- [16] **T. X. Wang, S. Z. Liu, J. Chen**, Molten salt synthesis of SrTiO₃ nanocrystalline TiO₂ as a precursor, *Powder Technology- Elsevier*, **205 (289–291), 2011**.
- [17] **M.J. Buerger**, In X-R Cristallography, *J. Wilen and Sons New York-INC*, ISBN: OL14469826M, 1963.
- [18] **K.Rida**, synthèse et caractérisation et propriétés catalytique des oxydes La_(1-x)M_xCrO₃ (M= Sr et Ce), *université de Mentouri de Constantine*, 2008.
- [19] **J.W.Jeffry**, Method In X-R Cristallography et Radiographie, *Academic Press - London*, ISBN: 9780123822505, 1971.
- [20] **G.Beri, R.Deihez, S.Norval, B.Peplinski, E.Tolle, J.Verollet**, Standardisation of X- ray powder diffraction methods, *Trans Tech Publications-Switzerland*, **443-444 (31-34), 2004**.
- [21] **L.Chebil**, acylation des flavonoïdes par les lipases de candida antarctica et de pseudomonascepacia: études cinétique, structurale et conformationnelle, *institut national polytechnique de lorraine*, 2006.
- [22] **F.Saouli**, Synthèse et caractérisation d'un matériau de structure pérovskite à base de lathane, *université Mohamed Khider de Biskra*, 2011.
- [23] **J.L.Bonardet, J. Fraissard**, L'indispensable en liaisons chimiques: classes préparatoires, 1er cycle universitaire scientifique, IUT de chimie, ISBN : 2749500559, 2003.
- [24] **P.M.Skrabal**, Spectroscopy: An interdisciplinary integral description of spectroscopy from UV to NMR, ISBN: 9783728133854, 2012.
- [25] **B.J. Kennedy, C.J. Howard ,B.C. Chakoumakos**, Phase transitions in perovskite at elevated temperatures-a powder neutron diffraction study, *J. Phys. Cond. Matter*,**11 (6) (1479-1488), 1999**.
- [26] **N.Yahiaoui**, Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif, *Université Mouloud Mammerim de Tizi Ouzou*, 2012.
- [27] **S.Ramdani, F.Soltana**, Détermination simultanée de l'aluminium et du fer par spectrophotométrie dérivée à l'aide de la méthode Zero-Crossing, *Université Abderrahmane Mira de Béjaïa*, 2003.

Références bibliographiques

- [28] **R.MEYER, C.DENIER**, spectroscopie pratique dans le domaine du visible et de l'ultraviolet, *Université Paul Sabatier - 31000 Toulouse*, **784 (895 – 908), 1996.**
- [29] **E.Naffrechoux**, Application des propriétés d'absorption UV des eaux et des effluents à la réalisation d'une station de mesure de la pollution, *Université de Savoie, France*, **1990.**
- [30] **A.Gratien**, spectroscopie ultravioletvisible et infrarouge de molécules clés atmosphériques, *université Paris 12 val de Marne UFRde sciences et Technologies*, **2008.**

Chapitre III

Résultats et Discussions

Dans ce chapitre nous allons présenter et discuter les résultats obtenus sur les composés de structure R-P et de formule $Sr_{n+1}Ti_n O_{3n+1}$ (avec $n= 1, 2, 3$ et ∞).

Dans notre étude tous ces composés ont été préparés par voie solide. Nous avons aussi réalisé la synthèse du composé $SrTiO_3$ par la méthode Molten Salt « sel fondu » afin de voir la différence entre les deux méthodes.

Les techniques de caractérisation, de ces matériaux, utilisées dans cette étude sont: la diffraction des rayons X, la spectrophotométrie infrarouge à transformation de Fourier (IRFT), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectrophotométrie UV-visible.

L'étude de l'activité photocatalytique des composés Sr_2TiO_4 ($n= 1$) et $SrTiO_3$ ($n= \infty$) a été aussi réalisée.

I. Méthodes de synthèse des composés

- Produits de départ

Au cours de ce travail différents produits chimiques ont été utilisés, leurs caractéristiques et propriétés sont rassemblées dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Caractéristiques des précurseurs de synthèse.

Nom	Dioxyde de titane	Carbonate de strontium	Chlorure de sodium	Chlorure de potassium
Formule chimique	TiO ₂	SrCO ₃	NaCl	KCl
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	79,87	147.63	58.44	74,55
Pureté (%)	99	99	99.9	99.5
Etat physique	Poudre blanche	Poudre blanche	Poudre blanche	Poudre blanche
Fournisseur	BIOCHEM Chemopharma	BIOCHEM Chemopharma	VWR CHEMICAL	Riedel-de Haën

I.1. Synthèse par la méthode céramique

Les échantillons $Sr_{n+1} Ti_n O_{3n+1}$ (avec $n= 1, 2, 3$ et ∞) ont été préparés par une méthode de réaction à l'état solide sous air. Les réactifs $SrCO_3$ et TiO_2 (Tab. III.1) ont été utilisés comme matières premières.

Les précurseurs de carbonate de strontium et dioxyde de titane, de quantités stœchiométriques, sont mélangées et laissé sous une vive agitation en présence de l'acétone pendant 24h. Le mélange est ensuite placé à l'étuve à une température $80^\circ C$ pendant 2h jusqu'à évaporation de l'acétone. La poudre obtenue est bien broyée, pendant 2h, dans un mortier en verre puis calcinée. La température de calcination et le temps de maintien diffèrent d'une composition à l'autre (Tab. III.2).

Les réactions chimiques, à l'état solide, donnant les différentes compositions synthétisées sont résumées dans le tableau III.2.

Tableau III.2: Les réactions chimique, la température de calcinations T_c , Temps de maintient et le facteur de tolérance de chaque composé.

n	La réaction chimique	T_{ure} ($^\circ C$) de calcination	Temps de maintient (h)	t
1	$2SrCO_3 + 1TiO_2 \longrightarrow Sr_2TiO_4 + 2CO_2$	1250	6	1 ^a
2	$3SrCO_3 + 2TiO_2 \longrightarrow Sr_3Ti_2O_7 + 3CO_2$	1250	8	
3	$4SrCO_3 + 3TiO_2 \longrightarrow Sr_4Ti_3O_{10} + 4CO_2$	1220	4	
∞	$1SrCO_3 + 1TiO_2 \longrightarrow SrTiO_3 + 1CO_2$	1200	1	1 ^b

a:

$$t_{RP} = \frac{R_{AX}}{\sqrt{2}R_{BX}} = \frac{R_{0,AX} - 0.37 * \ln(\frac{n}{9})}{\sqrt{2}[R_{0,BX} - 0.37 * \ln(\frac{m}{6})]}$$

b:

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

Les différentes étapes de la méthode de synthèse des échantillons par cette voie sont résumées dans la figure III.1.



Figure III.1: Les différentes étapes de synthèse des composés $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$ par voie solide.

I.2. Synthèse par la méthode Molten Salt

Comme nous l'avons expliqué au par avant (cf. Ch.2, p 40) cette méthode nécessite l'utilisation d'un sel fondu comme milieu réactionnel pour la dissolution et la précipitation des réactifs. C'est pour cela nous avons choisi un mélange de sel qui est NaCl-KCl (Tab. III.1).

Ainsi, pour la synthèse de SrTiO₃, les précurseurs SrCO₃ et TiO₂ sont mélangées, en proportions stœchiométriques, en présence de l'acétone et broyés de manière homogène dans un mortier pendant 1h. Le mélange est placé dans l'étuve à une température de 80 °C pendant 1h jusqu'à l'évaporation de l'acétone. Ensuite une quantité de NaCl-KCl (rapport en masse = 1:1) est ajoutée à ce mélange et puis broyés pendant 1h. La poudre finale est ensuite calcinée à une température de 800 °C pendant 10h. Le résidu solide à été soigneusement lavé avec l'eau distillée et filtré pour éliminer les impuretés (sel) puis séché à 80 °C pendant 2h, cette procédure est répétée deux fois.

Les différentes étapes de cette méthode de synthèse sont résumées dans la figure III.2.



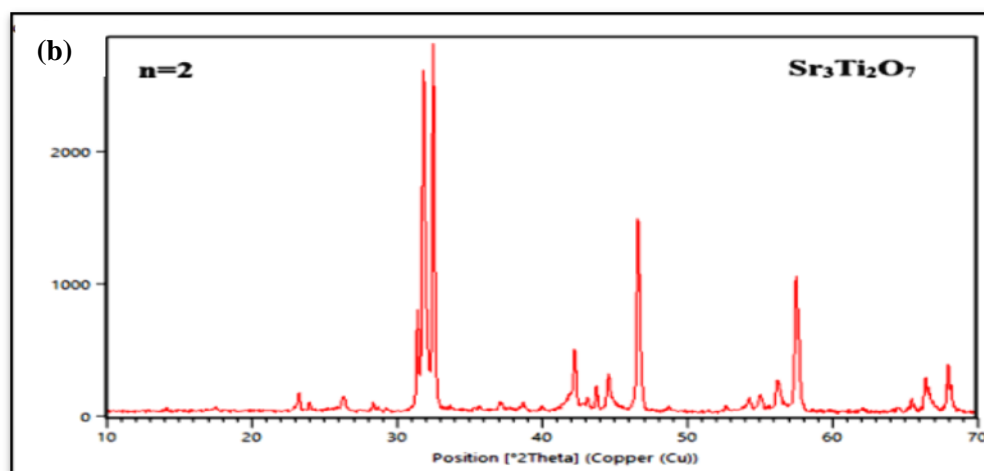
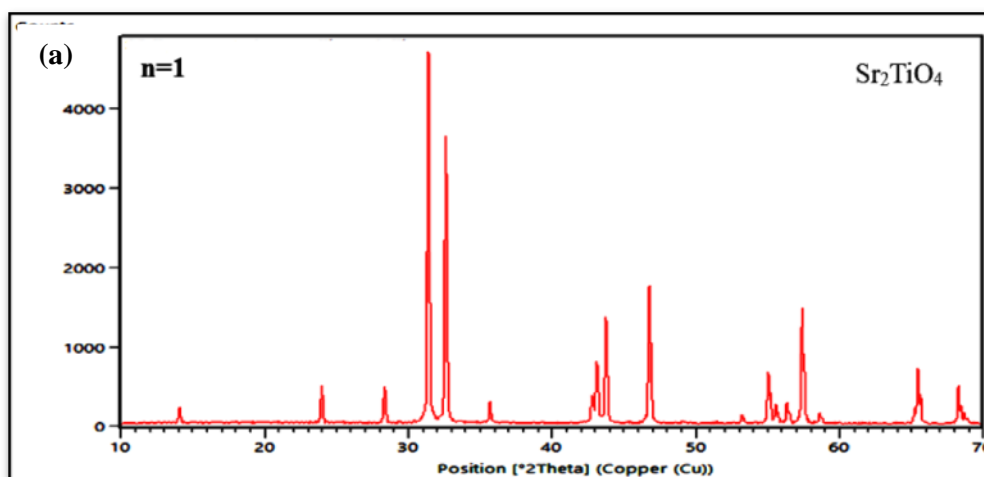
Figure III.2: Les différentes étapes de synthèse du composé SrTiO_3 par la méthode Molten Salt.

II. Techniques de caractérisations

II.1. Analyse par diffraction des rayons X

Dans le cadre de ce travail nous avons utilisé un diffractomètre de poudres du type (MiniFlex600 Rigaku) en utilisant le rayonnement $K\alpha$ d'une anticathode en cuivre dont la longueur d'onde est de l'ordre de 1.541874 Å. Pour la mesure des profils des raies on a utilisé le système automatique de comptage point par point avec un pas de 0.02° et avec un temps d'acquisition de 20 minutes pendant un temps de comptage de 2 secondes et sur un domaine angulaire compris entre 10° et 70° . L'analyse de diffraction a été effectuée sur tous les échantillons.

Les figures III.3 (a, b, c, d) présentent les diffractogrammes des échantillons préparés par la méthode céramique et la figure III.3.e est le diffractogramme du composé préparé par Molen Salt ($SrTiO_3$).



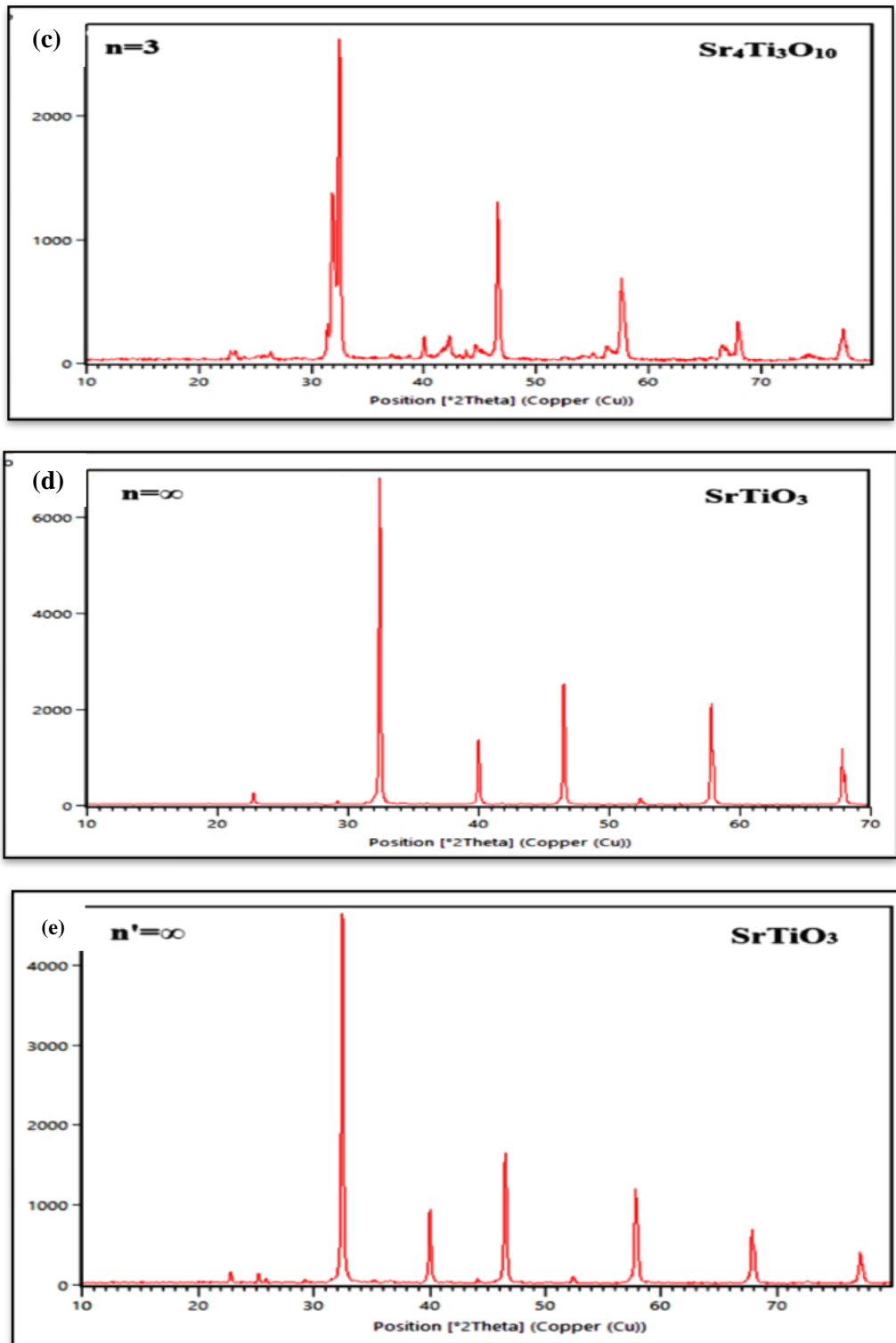


Figure III.3: Diffractogramme des échantillons (a) $n=1$, (b) $n=2$, (c) $n=3$ et (d) $n= \infty$ et (e) $n'=\infty$.

Les valeurs observées de 2θ sont comparées aux fiches ASTM de ce type de composés par logiciel X'pert highscore plus, nous avons trouvé:

✚ Pour le composé Sr_2TiO_4 (n=1):

On comparant le spectre de diffraction de l'échantillon n=1 avec celui de la fiche ASTM N° 00-039-1471, l'annexe n°1, (Fig. III.4), on remarque que notre composé présente bien la structure R-P. En fait, tous les pics caractéristiques de la phase sont présents et aucune phase parasite n'est présente. Ceci indique nous avons synthétisé une phase pure de Sr_2TiO_4 .

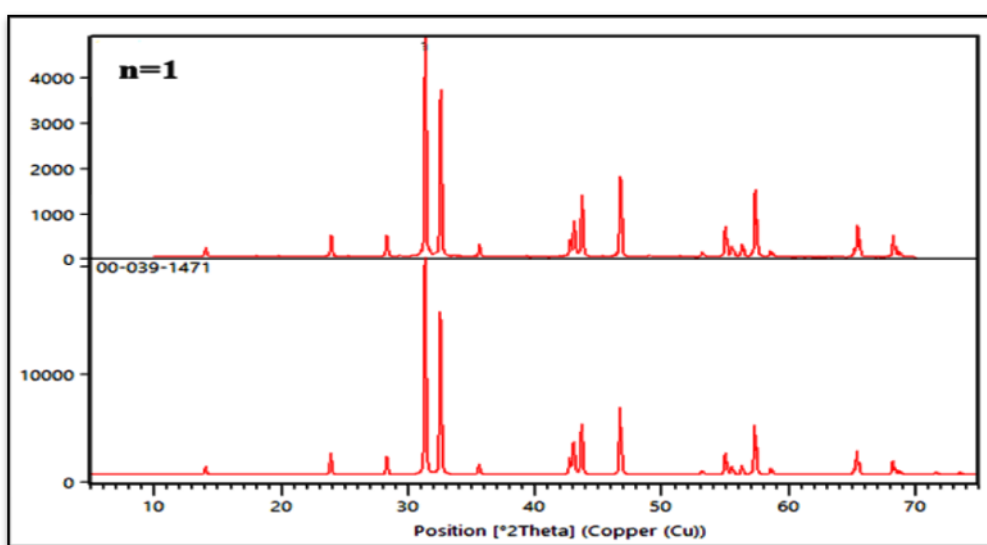


Figure III.4 : Comparaison du diffractogramme de l'échantillon Sr_2TiO_4 avec la fiche ASTM n° (00-039-1471).

Ainsi, notre composé cristallise dans un système tétragonal avec un groupe d'espace $I4/mmm$. Les paramètres de maille théorique et calculé par logiciel Celref sont indiqués dans le tableau III.3. Comme on peut le remarquer ces valeurs sont très proches.

Nous avons aussi rapporté dans ce tableau la valeur du paramètre c (noté c') calculée par la relation théorique : $c' = 2(n_{ap} + 1/2a_p\sqrt{2})$ (cf. Ch.I, p 20). Il faut bien noter que cette valeur va être calculée pour toutes les compositions.

Tableau III.3: Paramètres cristallographiques du composé Sr₂TiO₄.

Paramètres	Théorique	Calculer	c' (Å)
a (Å)	3.8861	3.8855	
b (Å)	3.8861	3.8855	
c (Å)	12.5924	12.5858	
Alpha (°)	90.00	90.00	
Beta(°)	90.00	90.00	13.265
Gamma(°)	90.00	90.00	
Volume de maille (10 ⁶ pm ³)	190.19	190.01	

La liste des pics, leurs positions en 2 θ ainsi que les indices des plans (hkl) correspondants sont reportés dans le tableau III.4.

Tableau III.4: Liste des pics de diffraction pour l'échantillon Sr₂TiO₄.

h	k	l	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
0	0	2	14.0929	14.0929	14.0741	0.0188
0	1	1	24.0015	24.0015	23.9703	0.0312
0	0	4	28.3673	28.3673	28.3663	0.0010
0	1	3	31.4078	31.4078	31.3813	0.0265
1	1	0	32.6274	32.6274	32.5927	0.0347
1	1	2	35.6894	35.6894	35.6588	0.0306
0	1	5	42.7973	42.7973	42.8068	-0.0095
0	0	6	43.1379	43.1379	43.1271	0.0108
1	1	4	43.7611	43.7611	43.7429	0.0182
0	2	0	46.7983	46.7983	46.7610	0.0373
1	1	6	55.1127	55.1127	55.0850	0.0277
1	0	7	56.3595	56.3595	56.3897	-0.0302
2	1	3	57.4076	57.4076	57.4005	0.0071
2	0	6	65.4552	65.4552	65.4881	-0.0329
2	2	0	68.2701	68.2701	68.2791	-0.0090

✚ Pour le composé $Sr_3Ti_2O_7$ (n=2):

Selon la fiche ASTM N°01-0891383, le diffractogramme de notre composé n=2 présente la phase RP, l'annexe n°2, (Fig. III.5). On remarque que tous les pics caractéristiques de cette phase sont présents, on note aussi la présence des pics parasites (indiqué par une étoile sur la figure) qui peuvent être attribués à la phase Sr_2TiO_4 (fiche ASTM n° 00-039-1471). Etant donné que l'intensité de ces pics est très faible, nous pouvons considérer que notre échantillon $Sr_3Ti_2O_7$ est pur.

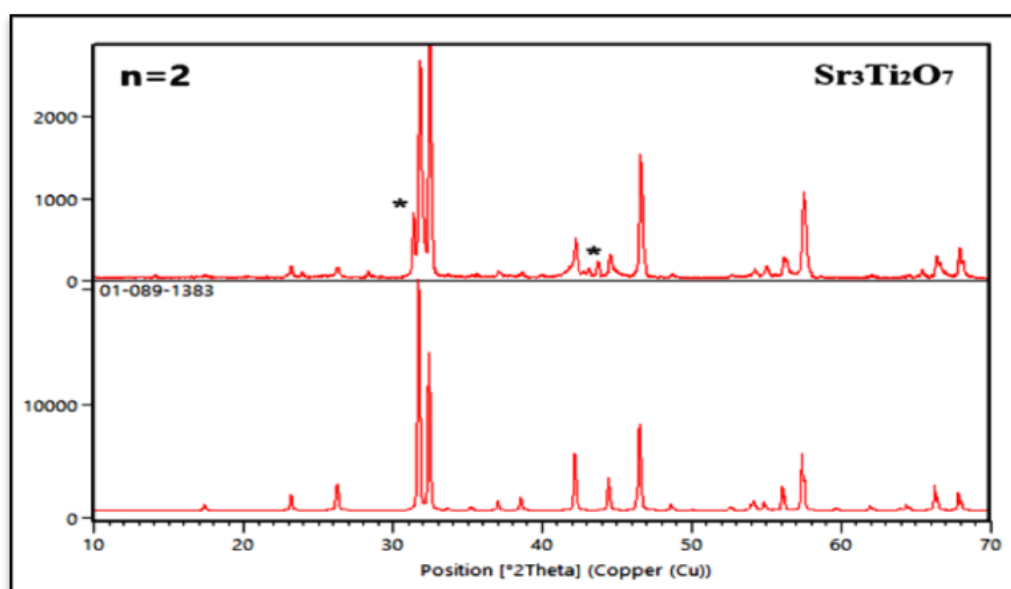


Figure III.5 : Comparaison du diffractogramme de l'échantillon $Sr_3Ti_2O_7$ avec la fiche ASTM n° (N°01-0891383).

Le composé $Sr_3Ti_2O_7$ cristallise dans un système tétragonal de groupe d'espace $I4/mmm$. Les paramètres de maille théoriques et calculés avec le logiciel Celref sont donnés dans le tableau III.5. Comme on peut le remarquer ces valeurs sont très proches. Nous avons aussi rapporté dans ce tableau la valeur c' .

Tableau III.5: Paramètres cristallographiques du composé Sr₃Ti₂O₇.

Paramètres	Théorique	Calculer	c'
a (Å)	3.9026	3.8990	21.110
b (Å)	3.9026	3.8990	
c (Å)	20.3716	20.3153	
Alpha (°)	90.00	90.00	
Beta(°)	90.00	90.00	
Gamma(°)	90.00	90.00	
Volume de maille (10 ⁶ pm ³)	310.27	308.84	

Les positions des pics en 2θ ainsi que les indices des plans (hkl) correspondants calculés par le logiciel Celref sont reportés dans le tableau III.6

Tableau III.6: Liste des pics de diffraction pour le composé Sr₃Ti₂O₇.

h	k	l	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
0	1	1	23.2448	23.2448	23.2306	0.0142
0	0	6	26.3239	26.3239	26.3229	0.0010
0	1	5	31.8439	31.8439	31.8103	0.0336
1	1	0	32.5093	32.5093	32.4766	0.0327
1	1	6	42.2724	42.2724	42.2754	-0.0030
0	0	10	44.5832	44.5832	44.6045	-0.0213
0	2	0	46.6241	46.6241	46.5895	0.0346
1	0	11	55.0610	55.0610	55.0201	0.0409
1	2	5	57.5512	57.5512	57.5191	0.0321
0	2	10	66.4157	66.4157	66.4724	-0.0567
2	2	0	67.9708	67.9708	68.0102	-0.0394

✚ Pour le composé $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($n=3$) :

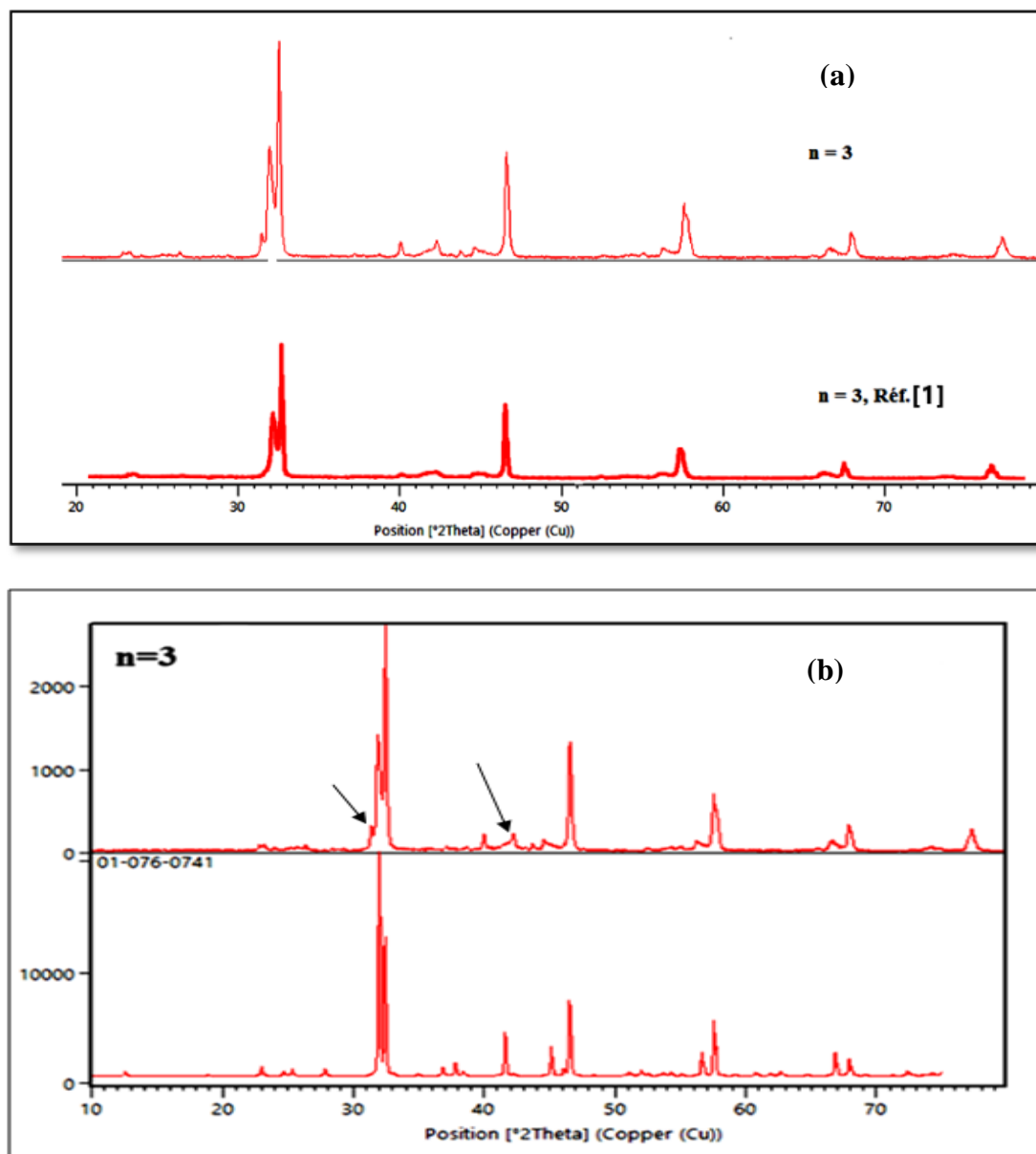


Figure III.6: Comparaison du diffractogramme de l'échantillon $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$: (a) avec celui de la Réf. [1] et (b) avec la fiche ASTM n° (01-076-0741).

Nous avons eu du mal à trouver une fiche ASTM qui correspond à notre échantillon, mais en cherchant dans la bibliographie nous avons trouvé le même résultat (diffractogramme) que le notre, qui été obtenu par Wenwen Ge et coll. [1] (Fig. III.6.a). Ces derniers ont synthétisé le composé $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ par la méthode sol gel et affirme la pureté de leurs phase en la comparant avec la fiche ASTM N° 01-076-0741. Donc en comparant le diffractogramme de notre composé avec cette même fiche ASTM nous avons trouvé qu'il présente la phase RP (Fig. III.6.b). On remarque que tous les pics intenses caractéristiques de

cette phase sont présents, on note aussi la présence des faibles pics d'impuretés (indiqué par flèche sur la figure) qui peut être de la phase Sr_2TiO_4 , l'annexe n°3 et 4.

Donc $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ cristallise dans un système tétragonal de groupe d'espace $I4/mmm$. Les paramètres de maille théoriques et calculés avec Celref sont rapportés dans le tableau III.7. Comme on peut le remarquer ces valeurs sont très proches.

Tableau III.7: Paramètres cristallographiques du composé $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$.

Paramètre	Théorique	Calculer	C'
a (Å)	3.9000	3.9004	
b (Å)	3.9000	3.9004	
c (Å)	28.1000	28.1175	
Alpha (°)	90.00	90.00	28.91
Beta(°)	90.00	90.00	
Gamma(°)	90.00	90.00	
Volume de maille (10^6pm^3)	427.40	427.76	

Les positions des pics en 2θ ainsi que les indices des plans (hkl) correspondants calculés par le logiciel Celref sont indiquée dans le tableau III.8.

Tableau III.8: Liste des pics de diffraction pour le composé $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$.

h	k	l	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
0	1	7	31.9274	31.9274	31.9851	-0.0577
1	1	0	32.5043	32.5043	32.4645	0.0398
1	0	11	42.2876	42.2876	42.2748	0.0128
0	2	0	46.6082	46.6082	46.5716	0.0366
1	2	7	57.6884	57.6884	57.6131	0.0753
2	2	0	67.9856	67.9856	67.9822	0.0034
1	3	0	77.2877	77.2877	77.3721	-0.0844

✚ Pour le composé SrTiO₃ (n = ∞):

On comparant les spectres de diffraction du composé SrTiO₃ (n= ∞), obtenu par les deux méthodes de synthèse céramique (n= ∞) et Molen Salt (n'=∞), avec celui de la fiche ASTM N° 01-086-0179, l'annexe n°5, (Fig. III.7), on remarque que nos composés présentent bien la structure pérovskite. En fait, tous les pics caractéristiques de la phase sont présents et aucune phase parasite n'est présente. Ceci indique que nous avons synthétisé une phase pure de SrTiO₃ par deux voies de synthèse.

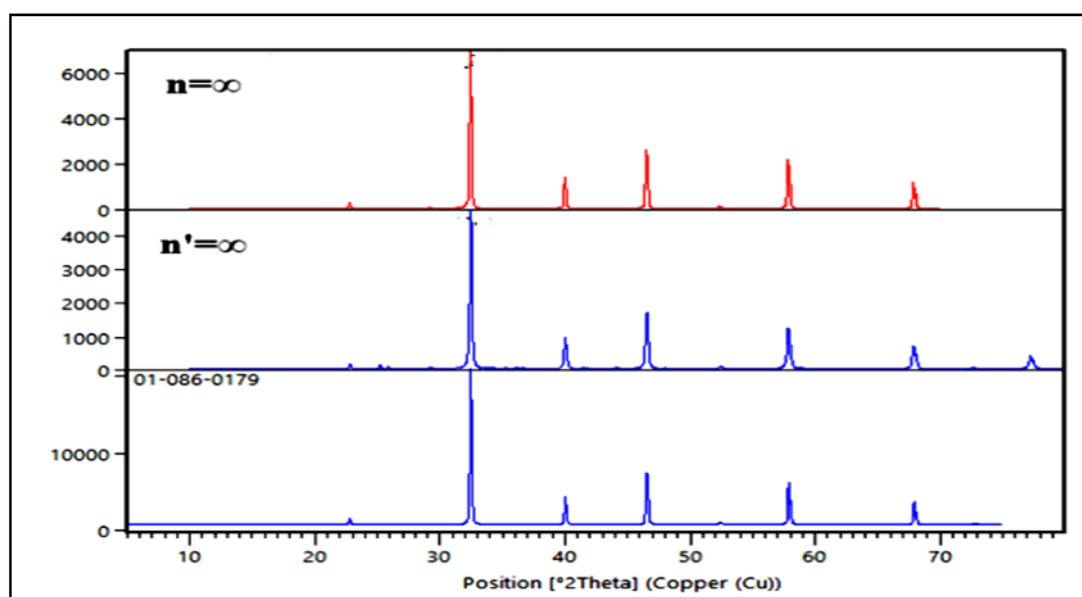


Figure III.7: Comparaison du diffractogramme de l'échantillon SrTiO₃, préparé par 2 méthodes de synthèse, avec la fiche ASTM n° (01-086-0179).

L'obtention du composé SrTiO₃ pur par la méthode Molten salt à une température très inférieure (800°C) par rapport à la méthode solide (1200°C) confirme le rôle des sels fondu dans l'abaissement de la température de calcination des composés.

Ainsi, le composé SrTiO₃ cristallise, dans les deux cas, dans un système cubique de groupe d'espace Pm-3m. Les paramètres de maille théoriques et calculés avec Celref sont rapportés dans les tableaux III.9 (a et b). Comme on peut le remarquer ces valeurs sont très proches.

Tableau III.9.a: Paramètres cristallographiques du composé SrTiO₃ (préparé par voie solide).

Paramètre	Théorique	Calculer
a (Å)	3.9010	3.9063
b (Å)	3.9010	3.9063
c (Å)	3.9010	3.9063
Alpha (°)	90.00	90.00
Beta(°)	90.00	90.00
Gamma(°)	90.00	90.00
Volume de maille (10 ⁶ pm ³)	59.36	59.61

Tableau III.9.b: Paramètres cristallographiques du composé SrTiO₃ (préparée par Molten Salt).

Paramètre	Théorique	Calculer
a (Å)	3.9010	3.9031
b (Å)	3.9010	3.9031
c (Å)	3.9010	3.9031
Alpha (°)	90.00	90.00
Beta(°)	90.00	90.00
Gamma(°)	90.00	90.00
Volume de maille (10 ⁶ pm ³)	59.36	59.46

Les positions des pics en 2θ ainsi que les indices des plans (hkl) correspondants calculés par le logiciel Celref sont indiquée dans les tableaux III.10 a et b.

Tableau III.10.a: Liste des pics de diffraction pour le composé SrTiO₃ (préparé par voie solide).

h	k	l	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
0	0	1	22.7893	22.7893	22.7652	0.0241
0	1	1	32.4421	32.4421	32.4140	0.0281
1	1	1	40.0075	40.0075	39.9776	0.0299
0	0	2	46.5282	46.5282	46.4969	0.0313
1	1	2	57.8260	57.8260	57.8193	0.0067
2	0	2	67.8501	67.8501	67.8651	- 0.0150

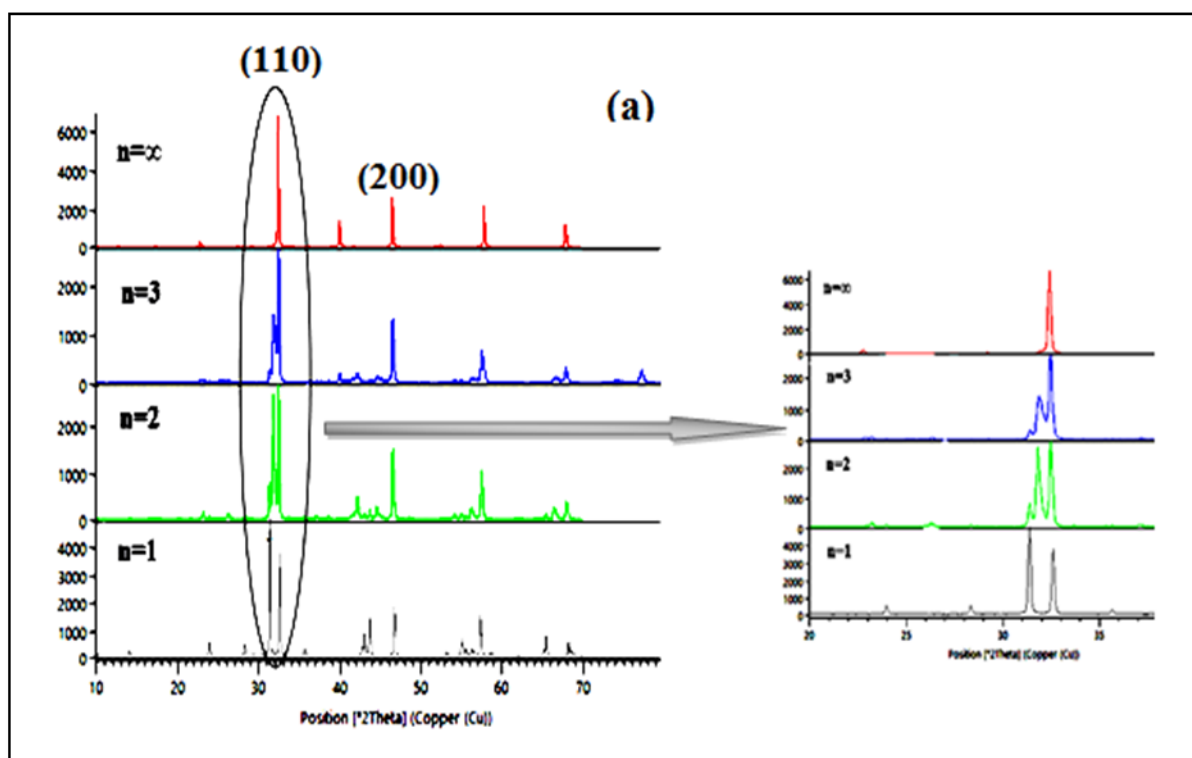
Tableau III. 10.b: Liste des pics de diffraction pour le composé SrTiO₃ (préparé par Molten Salt).

h	k	l	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
0	0	1	22.8179	22.8179	22.7842	0.0337
0	1	1	32.4690	32.4690	32.4415	0.0275
1	1	1	40.0350	40.0350	40.0121	0.0229
0	0	2	46.5583	46.5583	46.5376	0.0207
1	1	2	57.8796	57.8796	57.8716	0.0080
2	0	2	67.9287	67.9287	67.9288	-0.0001
1	0	3	77.2654	77.2654	77.3087	-0.0433

Discussions des résultats:

- L'identification des phases a été réalisée par une recherche automatique avec les fiches ASTM dans la banque de donnée « X'pert highscore plus »; les résultats obtenus sont en accord avec la littérature [2]. Il faut bien noter, d'après nos recherches bibliographiques, que l'obtention des phases R-P pure nécessite des températures de calcination très élevées ($\geq 1400^{\circ}\text{C}$). C'est pour cela nous considérons que la synthèse de ces phases pure, par la voie solide, à 1200°C est un exploit pour nous.

- Sur la figure III.8.a on peut voir clairement l'évolution structurale avec la valeur de n (nombre de couche de pérovskite). Ceci est claire surtout pour le pic intense qui se situe aux alentours de $2\theta = 32^\circ$. Le pic (110) est le pic principal pour SrTiO_3 , mais pas pour Sr_2TiO_4 , $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$. Les trois dernières poudres présentent des pics doubles à cette position spécifique, qui passe progressivement à un pic unique à mesure que l'indice n augmente. Le pic (200) ne présente aucun changement apparent pour les quatre poudres et la hauteur du pic correspond à environ la moitié de la hauteur du pic (110). Il est évident que certains pics disparaissent progressivement à mesure que n augmente et les diffractogrammes deviennent de plus en plus similaires à celui de SrTiO_3 . Le système cristallin change également lorsque n augmente, de sorte que les composés Sr_2TiO_4 , $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ appartiennent au système cristallin tétragonal, alors que le composé SrTiO_3 appartient au système cristallin cubique.
- La figure III.8.b montre que la valeur du paramètre c augmente avec l'augmentation de n ($n= 1$ à 3). Ceci confirme l'allongement de la maille avec l'augmentation du nombre de couches pérovskite selon la direction c .



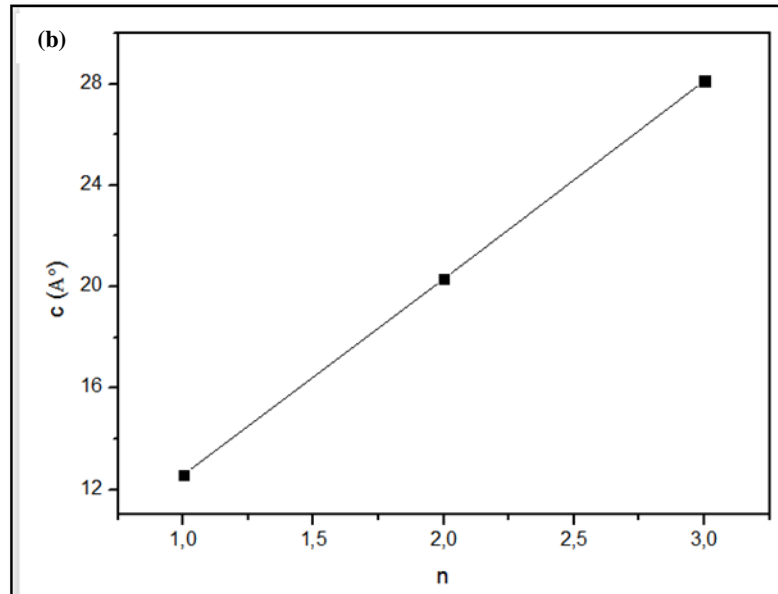


Figure III.8: Evolution avec la valeur n: (a) des pics de diffraction et (b) du paramètre de maille c.

II.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

L'analyse morphologique par microscopie électronique à balayage de type TESCAN VEGA3 a permis de déterminer l'état de la surface des différents échantillons. Les figures III.9 (a, b, c et d) et III.10 montrent les clichés MEB des cinq compositions.

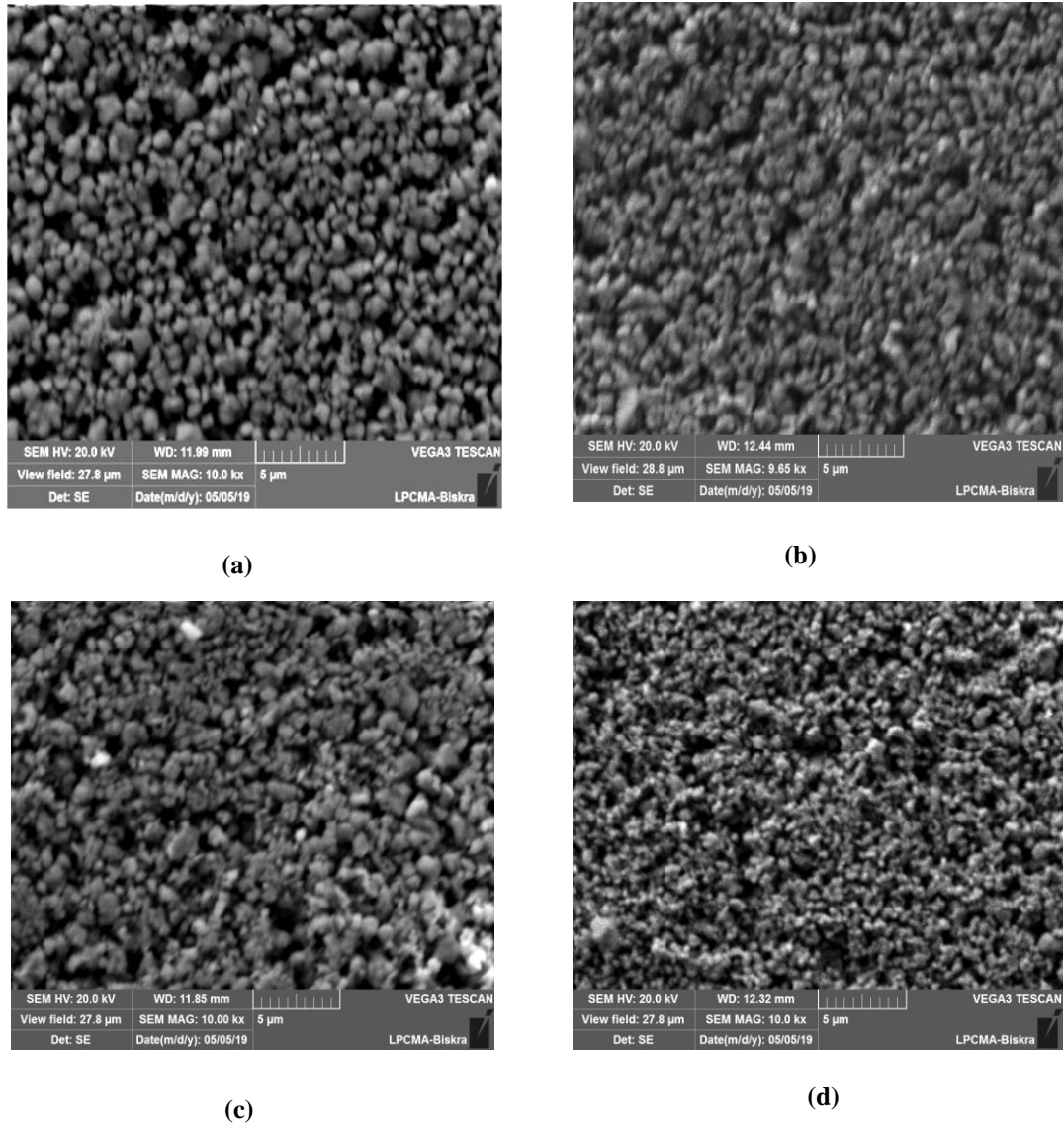


Figure III.9: Micrographes de MEB pour : (a) Sr_2TiO_4 ; (b) $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$; (c) $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ et (d) SrTiO_3 .

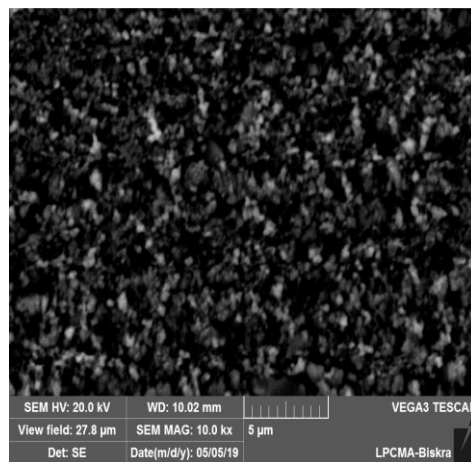


Figure III.10: Micrographes de MEB du composé SrTiO_3 synthétisé par (Molten Salt).

Discussion des résultats:

Les micrographies de ces phases, montrent que les matériaux sont bien denses avec porosité intergranulaire très faible. Elles montrent aussi de petits grains de dimensions variables. Ceci a été aussi rapporté par d'autres chercheurs [3, 4].

En effet, la taille moyenne des grains (Tab. III.11), calculée par logiciel visiomètre, varie entre 1µm et 1.32 µm.

Tableau III.11: Taille des grains des différents composés.

Taille des grains (µm)	Composés				
	n=1	n=2	n=3	n=∞	n'=∞
grand	1.43	1.64	1.96	1.69	1.8
moyen	0.98	1.04	1.23	1.11	1.02
petit	0.61	0.70	0.79	0.66	0.7
La moyenne	1.006	1.12	1.32	1.15	1.17

→ n' c'est le composé SrTiO₃ préparé par la méthode Molten Salt.

II.3. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR)

L'analyse des différents échantillons a été effectuée sur un spectromètre à transformée de Fourier de type (FTIR-8400S SHIMADZU), dans l'intervalle comprise entre 4000-400 cm⁻¹. Les spectres d'analyse infrarouge obtenus pour les quatre échantillons: Sr₂TiO₄ (n=1), Sr₃Ti₂O₇ (n=2), Sr₄Ti₃O₁₀ (n=3) et SrTiO₃ (n=∞), sont représentés sur la figure III.11.a.

Le spectre IR de SrTiO₃ présente les deux bandes d'absorption caractéristique de ce composé, la première entre 410-460 cm⁻¹ attribuées aux vibrations des liaisons Ti-O, la deuxième entre 540-660 cm⁻¹ représente aux vibrations des liaisons Sr-O qui confirme la formation de phase. Ces résultats coïncident avec ceux déjà trouvés par d'autres auteurs [5]. Ce spectre présente aussi une bande fine vers 1383 cm⁻¹, pourrait être attribuée à l'adsorption du CO₂ atmosphérique.

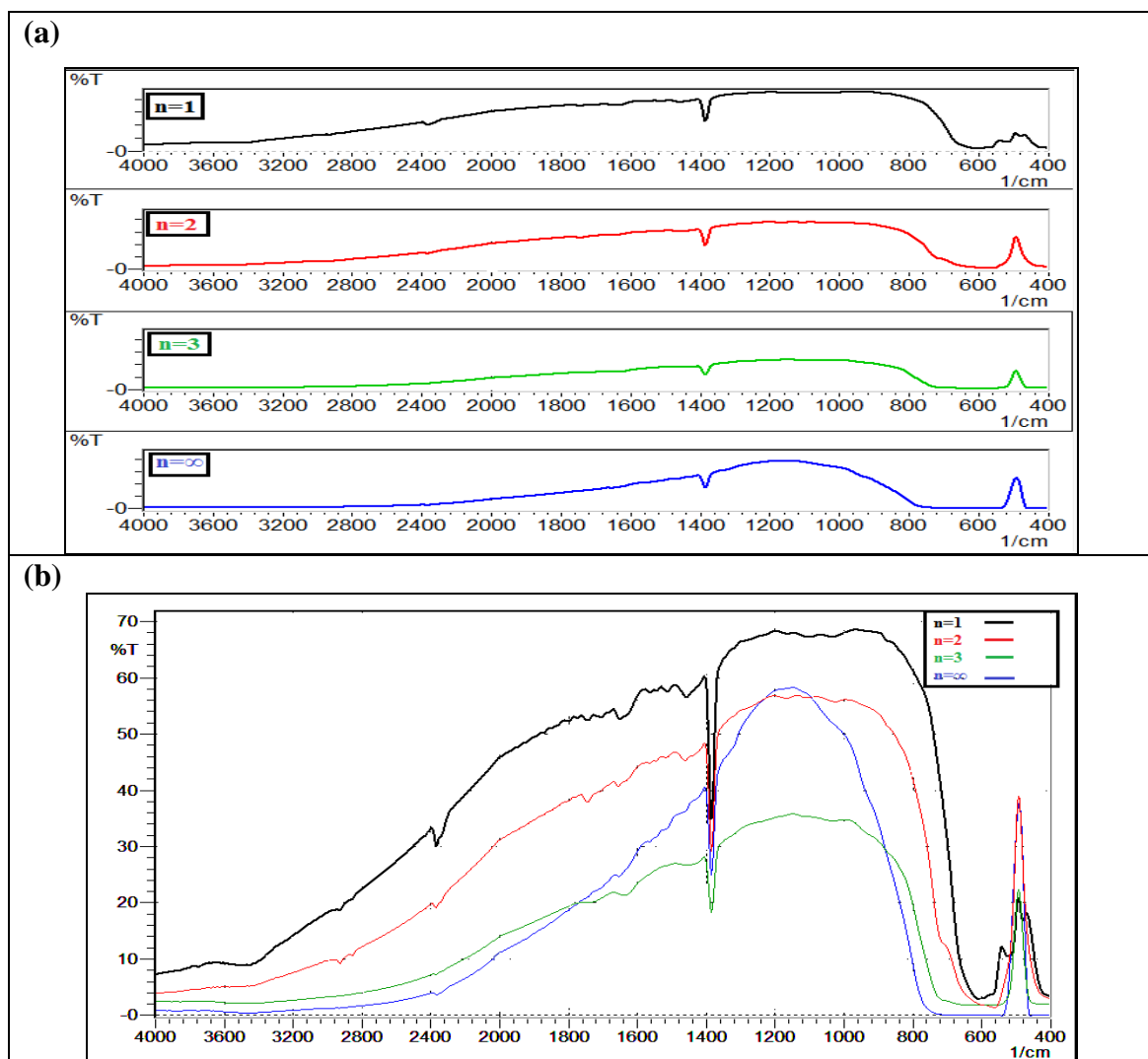


Figure III.11: (a) Spectres infrarouge des échantillons $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$ ($x = 1, 2, 3$ et ∞) et (b) comparaison entre les spectres infrarouges des quatre échantillons.

Il faut bien noter que tous les échantillons présentent la même allure de spectre IR (Fig.III.11.b), la seule différence réside dans la valeur de transmittance qui diminue avec l'augmentation de n (nombre des couches).

Le spectre infrarouge de l'échantillon $SrTiO_3$ préparé par Molten Salt (Fig. III.12) présente la même allure que celui du composé obtenu par la méthode céramique. Les deux bandes d'absorption Sr-O et Ti-O caractéristique du composé sont bien présentes sur le spectre.

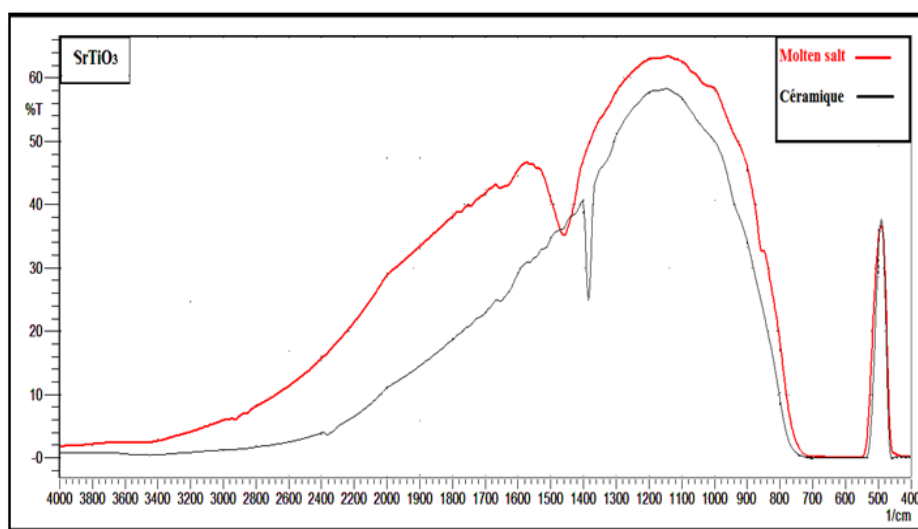


Figure III.12: Comparaison des spectres infrarouge du composé SrTiO_3 , obtenu par les deux méthodes.

III. Etude de la dégradation de bleu de méthylène par les composés synthétisés $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=1$ et ∞)

Lors de cette étude, nous avons utilisé comme photocatalyseur: SrTiO_3 ($n=\infty$) et Sr_2TiO_4 ($n=1$), ont évalué l'activité photocatalytique des catalyseurs supportés par la dégradation du bleu de méthylène par spectrophotométrie UV (type "Perkin Elmer Lambda 25"). Toutes les expériences photocatalytiques ont été réalisées sous la lumière solaire naturelle.

➤ Polluant étudié:

Le polluant étudié est un colorant textile (colorant organique) appelé Bleu de Méthylène (BM). La solution est préparée en dissolvant la quantité requise de ce colorant dans l'eau distillée. Les caractéristiques et la structure chimique de BM sont données dans le tableau III.12.

Tableau III.12: Caractéristiques et structure chimique du Bleu de Méthylène.

Nom commercial	Méthylène Bleu
Nom	Bleu de Méthylène
Formule chimique	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ SCl
Structure moléculaire	
Poids moléculaire (g/mole)	319,852
T° fusion	décomposition à ≈180°C
λ_{max}(nm)	660

Il est couramment utilisé comme modèle de contaminant organique en raison de [6]:

- Sa structure moléculaire stable.
- Sa solubilité élevée dans l'eau.
- De plus, sa cinétique de dégradation est facile à suivre par spectroscopie UV-visible du fait de sa coloration bleue intense, ce qui nous permet de suivre la dégradation selon la décoloration de la solution.

➤ **Démarche expérimentale:**

Pour réaliser le test photocatalytique, nous avons procédé la manière suivante:

- On a préparé la solution mère du colorant d'une concentration $C_0 = 6,25 \cdot 10^{-6}$ mol/l (Fig. III.13).



Figure III.13: Solution mère de BM.

- 100 mg de catalyseur a été dispersé dans 100 ml de BM et placé dans l'obscurité sous une agitation magnétique constante durant 30 min pour obtenir la suspension avec un équilibre d'adsorption / désorption.
- La suspension obtenue a été exposée au rayon solaire avec une agitation magnétique durant 2h30min. La dégradation photo catalytique commence, la variation de la concentration en solution du polluant organique est suivie en effectuant des prélèvements à des intervalles de temps réguliers.
- À des intervalles de 15 minutes, les échantillons obtenus ont été centrifugés et filtrés pour séparer les nanoparticules de photocatalyseur, et les solutions transparentes ont été obtenus pour étudier leurs spectres d'absorption.
- Les échantillons sont prélevés avec une seringue recueille dans des tubes revêtus d'aluminium (pour éviter le contact avec la lumière du jour) et analysés par spectrophotométrie UV-Visible.

➤ **Résultats de l'analyse:**

L'efficacité de dégradation de BM est représentée sur les figures III.14.a et b. On observe sur la figure III.14.a le changement de coloration de BM du bleu foncé au bleu plus claire ou transparent. On observe aussi que la décoloration de BM par le photocatalyseur Sr_2TiO_4 est relativement plus rapide que par SrTiO_3 .

Les spectres d'absorption de BM sur l'intervalle 400-800nm présentes une bande d'absorption, caractéristique principale, avec un maximum d'absorption 1.1211 ($t=0$) situé à 660 nm (Fig III.14.b). On remarque, sur cette figure, que l'intensité des bandes d'absorption a diminué avec le temps sous l'irradiation de la lumière du soleil.

Cette diminution des intensités indique la dégradation du colorant sur la surface des photocatalyseurs (Sr_2TiO_4 et SrTiO_3).

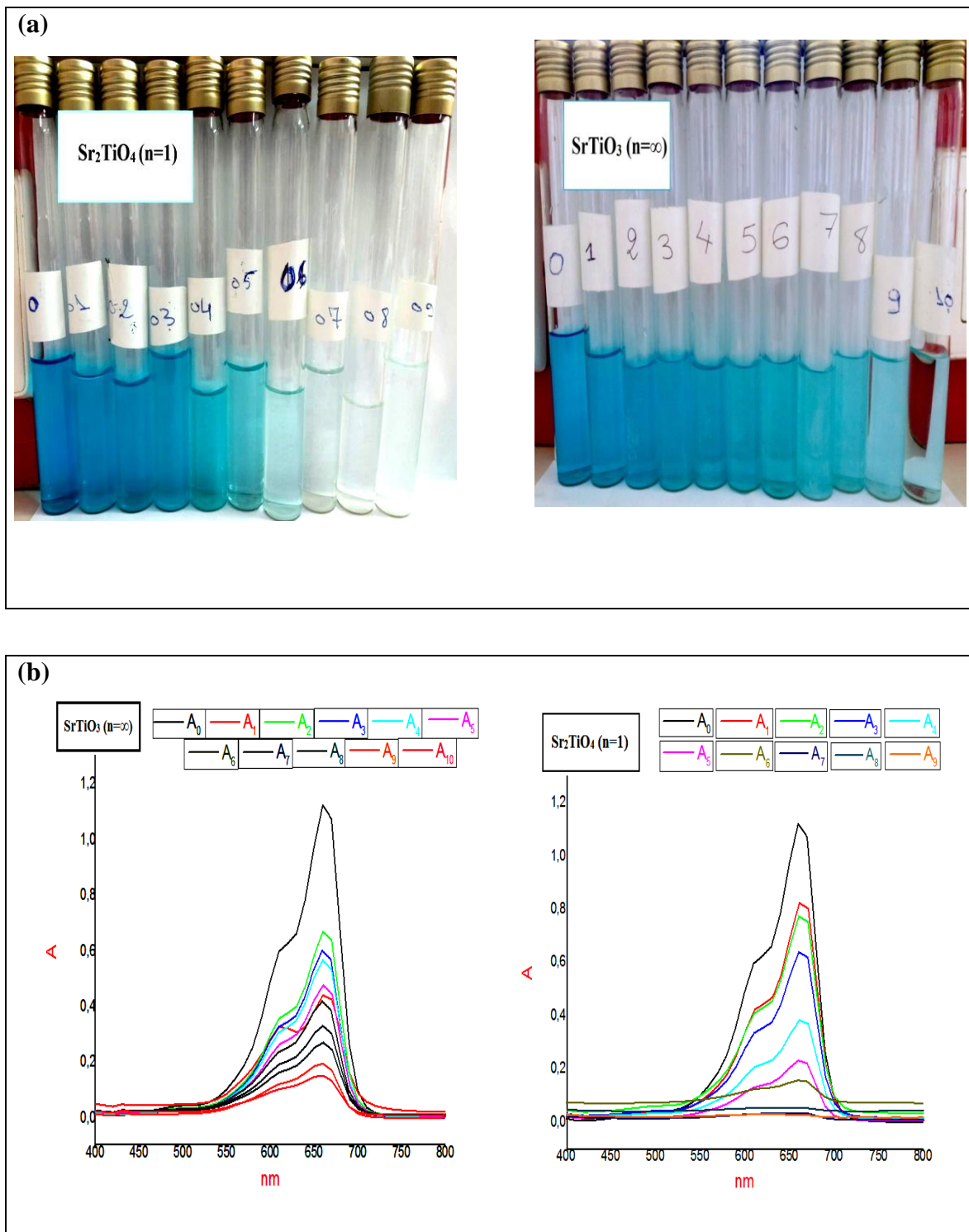


Figure III. 14: Evolution de la dégradation photocatalytique du BM sous l'effet de Sr_2TiO_4 et SrTiO_3 : (a) La dégradation de la couleur de BM et (b) Spectres d'absorption UV-Visible de BM.

La comparaison de l'activité photocatalytique entre les deux photocatalyseurs Sr_2TiO_4 et SrTiO_3 (Fig. III.15) nous avons trouvé qu'après 135 min d'irradiation l'absorbance du BM à $\lambda_{\text{max}}= 660\text{nm}$, qui était 1.1211 à $t=0$, est de 0,0323 et 0,2027 sous l'effet du Sr_2TiO_4 et SrTiO_3 respectivement. Ceci indique que Sr_2TiO_4 possède la meilleure activité photocatalytique par rapport à SrTiO_3 .

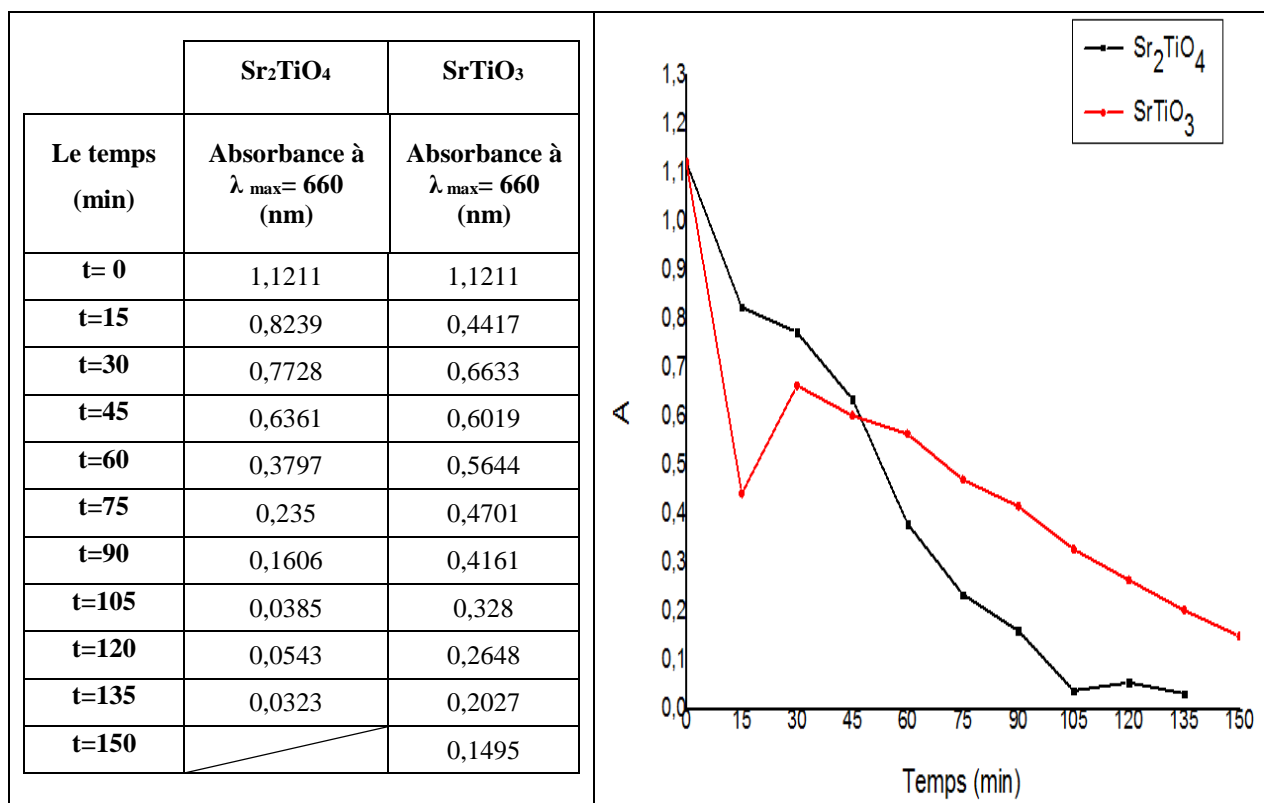


Figure III. 15 : Comparaison, en fonction du temps, de l'effet des photocatalyseurs Sr_2TiO_4 et SrTiO_3 sur la dégradation de BM.

➤ **Explication :**

Le phénomène de photodégradation peut être expliqué par la présence de sites actifs qui produisent des radicaux hydroxyles (OH^\bullet). Ces derniers sont des oxydants forts qui attaquent la molécule de colorant (BM) pour fournir le produit oxydé :



Références bibliographiques

- [1] **W. Ge, C.Zhu, A.Heping et all**, Sol–gel synthesis and dielectric properties of Ruddlesden–Popper phase $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=1, 2, 3, \infty$), *Ceramics International*, **40(1)** (1569-1574), 2014.
- [2] **B. Pongthippitak¹, P.Wongtha¹, P.Reabroy¹, P.Kunsuwan¹, S. Thountom**, Dielectric properties of SrTiO₃ ceramics synthesis by hybrid method, *Journal of Physics:Conference Series*, **1144 (1-6)**,2018.
- [3] **R. Woolley**, Ruddlesden-Popper Phases as Solid Oxide Fuel Cell Cathodes: Electrochemical Performance and In Situ Characterization, *Imperial College London, Department of Materials*, 2011.
- [4] **L. Zhang , S. Bingheng , Q.Liu , N. Ding, H. Yang , L.Wang, Q. Zhang**, Novel layered perovskite $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ phosphor with high-efficiency luminescence enhanced by charge compensation , *Journal of Alloys and Compounds*, **657(27-31)** 201).
- [5] **G. Viruthagiri, P. Praveen, S. Mugundan, E. Gopinathan**, Synthesis and Characterization of Pure and Nickel Doped SrTiO₃Nanoparticles via Solid State Reaction Route, *Indian Journal of Advances in Chemical Science*, **1(3)** (132-138), 2013.
- [6] **F. Huang, L. Chen, H. Wang, Z. Yan**, Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma, *Journal of Chemical Engineering*, **162 (250–256)**, 2010.

Conclusion générale

Conclusion générale

Durant cette étude, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et la caractérisation des composés de type Ruddlesden-Popper de formule $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$. Ce travail est réalisé tout en variant n ($n = 1, 2, 3, \infty$).

Nous avons choisie comme méthode de synthèse la voie solide. Notons aussi que nous avons fait un essai de synthèse par la méthode Molten Salt pour le composé SrTiO_3 ($n = \infty$). Cette méthode a donné de bons résultats en utilisant une température de calcination très basse (800°C comparait à 1200°C).

Ainsi, après avoir établi les diverses étapes de la préparation des poudres, les conditions de traitement thermiques de solide ont été mis au point afin d'obtenir les phases recherchées. On a caractérisé ces phases par la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la microscopie électronique à balayage (MEB) et l'UV-Visible.

D'un point de vue structural, la diffraction des rayons X sur poudre a révélé la pureté des phases synthétisées :

- Les échantillons avec $n=1, 2, 3$ appartiennent à la famille de composés R-P. Ils cristallisent dans un système tétragonal de groupe d'espace $I4/mmm$.
- L'échantillon avec $n = \infty$, élaboré par les deux méthodes (céramique et Molten Salt), présente la structure pérovskite et cristallise dans un système cubique avec un groupe d'espace $Pm-3m$.
- Les paramètres de maille ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$) et le volume (V), calculés par le programme Cell ref, sont pratiquement proches de ceux théoriques.

L'étude morphologique, par MEB, a montré que la répartition des grains de ces produits est presque uniforme. Ils ont des dimensions variables avec une petite porosité intergranulaire.

L'analyse de nos poudres par spectroscopie infrarouge a révélé l'existence de deux bandes de vibration dont une bande d'absorption entre $410 - 460 \text{ cm}^{-1}$ (vibration de Ti-O) et la deuxième entre $540-660 \text{ cm}^{-1}$ (vibration de Sr-O).

Enfin, nous avons étudiés dans la dernière partie du chapitre III l'efficacité photocatalytique des particules SrTiO_3 et Sr_2TiO_4 par rapport à la dégradation du colorant bleu de méthylène (BM) sous irradiation solaire. Cette étude a été suivie par spectroscopie UV-Visible.

Conclusion générale

La réduction de l'intensité des bandes d'absorption du BM aqueux indique la dégradation du colorant par irradiation solaire sur la surface des particules. La comparaison de l'activité photocatalytique entre les deux photocatalyseurs a révélé que Sr_2TiO_4 possède la meilleure activité photocatalytique par rapport à SrTiO_3 .

Annexe

Annexe n°1

Name and formula

Reference code: 1471-039-00
Compound name: Strontium Titanium Oxide
PDF index name: Strontium Titanium Oxide

Empirical formula: O_4Sr_2Ti
Chemical formula: Sr_2TiO_4

Crystallographic parameters

Crystal system: Tetragonal
Space group: I4/mmm
Space group number: 139

a(?): 3,8861
b(?): 3,8861
c(?): 12,5924
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000

Volume of cell (10^6 pm^3): 190,17
Z: 2,00

RIR: -

Subfiles and quality

Subfiles: Corrosion
Inorganic
NBS pattern
Quality: Star (S)

Comments

Color: Very light brown
Creation Date: 1970/01/01
Modification Date: 1970/01/01
Temperature of Data Collection: The approximate temperature of data collection was 25 C
Color: Very light brown
Additional Patterns: To replace 00-025-0915 (1)
Sample Preparation: The sample was prepared by heating a 2:1 molar mixture of $SrCO_3$ and TiO_2 at 800 C for 3 days, 1250 C for 18 hours, and at 1400 C for 18 hours with intermediate grinding .

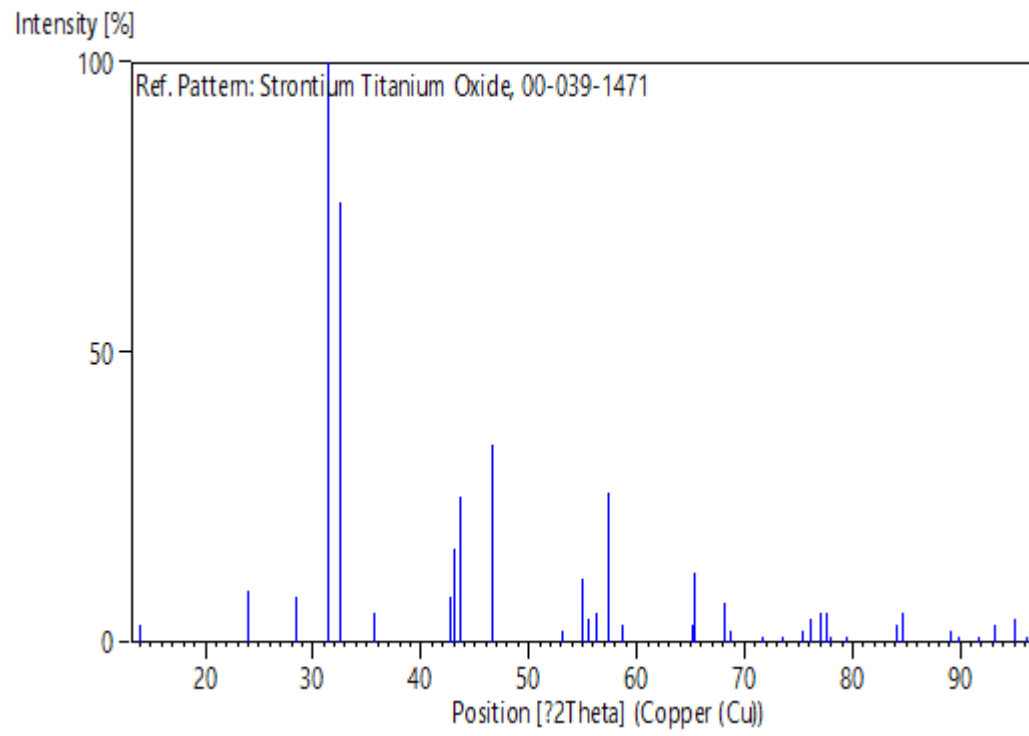
References

Primary reference: Wong-Ng, W., McMurdie, H., Paretzkin, B., Hubbard, C., Dragoo, A., NBS (USA), *(ICDD Grant-in-Aid(1988))*,
Structure: .1Ruddlesden, S., Popper, P., *Acta Crystallogr(1957)*, 538, **10**,
Unit cell: Wong-Ng, W., McMurdie, H., Paretzkin, B., Hubbard, C., Dragoo, A., *Powder Diffraction(1988)*, 186, **3**,

Peak list

No	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	0	0	2	6,29832	14,050	3,0
2	1	0	1	3,71760	23,917	9,0
3	0	0	4	3,14708	28,336	8,0
4	1	0	3	2,85088	31,352	100,0
5	1	1	0	2,74724	32,567	76,0
6	1	1	2	2,51928	35,608	5,0
7	1	0	5	2,11352	42,749	8,0
8	0	0	6	2,09916	43,056	16,0
9	1	1	4	2,07002	43,693	25,0
10	2	0	0	1,94228	46,731	34,0
11	2	1	1	1,72118	53,172	2,0
12	1	1	6	1,66761	55,022	11,0
13	2	0	4	1,65341	55,535	4,0
14	1	0	7	1,63248	56,310	5,0
15	2	1	3	1,60566	57,337	26,0
16	0	0	0	1,57368	58,614	3,0
17	2	1	2	1,43030	65,171	3,0
18	2	0	5	1,42571	65,407	12,0
19	2	2	6	1,37367	68,217	7,0
20	1	1	4	1,36543	68,686	2,0
21	1	0	0	1,31654	71,619	1,0
22	3	0	1	1,28803	73,460	1,0
23	0	0	6	1,2588	75,458	2,0
24	2	1	4	1,25024	76,067	4,0
25	3	0	7	1,23775	76,974	5,0
26	3	1	3	1,22903	77,622	5,0
27	2	0	0	1,22331	78,054	1,0
28	3	1	2	1,20566	79,420	1,0
29	2	2	5	1,14942	84,159	3,0
30	3	1	6	1,14485	84,573	5,0
31	1	0	4	1,09822	89,080	2
32	2	1	0	1,09004	89,929	0,
33	3	2	1	1,07401	91,651	1
34	3	1	6	1,06037	93,178	0,
35	3	2	4	1,04397	95,098	1,0
36	2	2	7	1,03500	96,190	3,0

Stick Pattern



Annexe n°2

Name and formula

Reference code: 1383-089-01
Compound name: Strontium Titanium Oxide
Common name: Tristrontium dititanate
ICSD name: Strontium Titanium Oxide

Empirical formula: $O_7Sr_3Ti_2$
Chemical formula: $Sr_3 (Ti_2O_7)$

Crystallographic parameters

Crystal system: Tetragonal
Space group: I4/mmm
Space group number: 139

a:(?) 3,9026
b (?): 3,9026
c (?): 20,3716
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm³): 5,04
Volume of cell (10⁶ pm³): 310,27
Z: 2,00

RIR: 4,73

Status, subfiles and quality

Status: Marked as deleted by ICDD
Subfiles: Corrosion
ICSD Pattern
Inorganic
Quality: Calculated (C)

Comments

ICSD collection code: 086240
Creation Date: 1970/01/01
Modification Date: 1970/01/01
ICSD Collection Code: 086240
Calculated Pattern Original Remarks: REM NDP. Rietveld profile refinement applied
Test from ICSD: No R value given
Test from ICSD: At least one TF missing
Deleted Or Rejected By: Deleted: same as 78-2479, WFM 3/03. Defect structure and chemistry of (C_x Sr_{1-x})_{n+1} Ti_n O_{3n+1} layer perovskites. g e3 b a (I4/MMM). A2B3X7 .

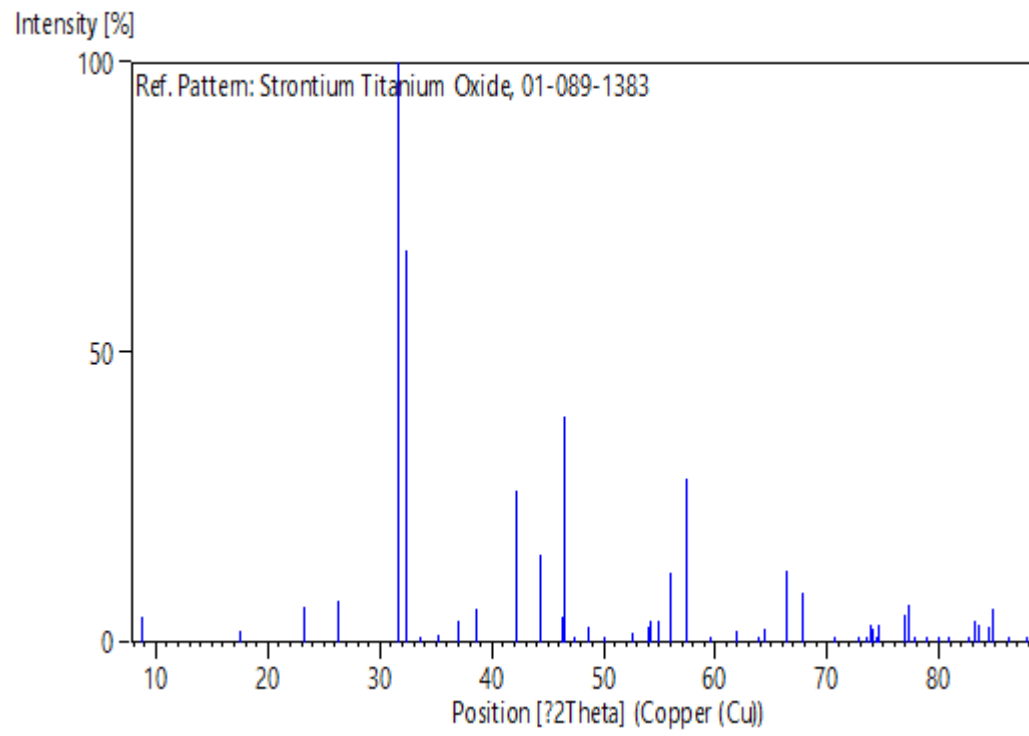
References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12 ++*
Structure: Hawkins, K., White, T.J. „*Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* ,**336** , (1991) ,541

Peak list

No	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	0	2	10,18580	8,674	4,5
2	0	0	4	5,09290	17,399	2,0
3	1	0	1	3,83290	23,187	6,1
4	0	0	6	3,39527	26,226	7,1
5	1	0	3	3,38361	26,318	6,7
6	1	0	5	2,81831	31,724	100,0
7	1	1	0	2,75956	32,418	67,7
8	1	1	2	2,66354	33,620	1,0
9	0	0	8	2,54645	35,216	1,4
10	1	1	4	2,42627	37,022	3,9
11	1	0	7	2,33297	38,559	5,7
12	1	1	6	2,14145	42,165	26,3
13	0	0	10	2,03716	44,435	15,0
14	1	0	9	1,95801	46,334	4,5
15	2	0	0	1,95130	46,502	38,9
16	2	0	2	1,91645	47,399	0,2
17	1	1	8	1,87142	48,612	2,7
18	2	0	4	1,82214	50,016	0,1
19	2	1	1	1,73893	52,588	1,5
20	0	0	12	1,69763	53,969	2,6
21	2	0	6	1,69181	54,170	3,9
22	1	0	11	1,67313	54,825	3,9
23	1	1	10	1,63895	56,068	12,1
24	2	1	5	1,60430	57,390	28,4
25	2	0	8	1,54885	59,648	0,9
26	2	1	7	1,49677	61,947	2,0
27	0	0	14	1,45511	63,927	0,7
28	1	0	12	1,44593	64,381	2,5
29	2	1	10	1,40915	66,274	12,2
30	2	0	0	1,37978	67,874	8,7
31	2	2	4	1,33177	70,677	0,1
32	3	2	1	1,29822	72,790	0,3
33	1	0	14	1,28713	73,520	0,5
34	1	0	15	1,28266	73,818	1,8
35	1	0	12	1,28077	73,945	3,1
36	2	0	6	1,27826	74,115	2,4
37	2	2	16	1,27323	74,457	0,6
38	0	0	11	1,27015	74,669	2,9
39	2	1	5	1,23923	76,866	4,8
40	3	1	0	1,23411	77,243	6,4
41	3	1	2	1,22515	77,914	0,1
42	3	2	8	1,21314	78,835	0,3
43	2	1	4	1,19940	79,918	0,3
44	3	0	7	1,18762	80,873	3,
45	3	0	14	1,16649	82,654	0
46	2	1	6	1,15987	83,231	0,9
47	3	1	16	1,15610	83,563	3,9
48	1	0	17	1,14554	84,510	3,0
49	1	2	10	1,14240	84,797	2,7
50	2	0	9	1,12787	86,152	5,7
51	3	1	8	1,11056	87,834	0,2

Stick Pattern



Annexe n°3

Name and formula

Reference code: 0741-076-01
Compound name: Strontium Titanium Oxide
Common name: Tetrastrontium trititanium oxide
ICSD name: Strontium Titanium Oxide

Empirical formula: $O_{10}Sr_4Ti_3$
Chemical formula: $Sr_4Ti_3O_{10}$

Crystallographic parameters

Crystal system: Tetragonal
Space group: I4/mmm
Space group number: 139

a:(?): 3,9000
b (?): 3,9000
c (?): 28,1000
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm³): 5,08
Volume of cell (10⁶ pm³): 427,40
Z: 2,00

RIR: 4,89

Subfiles and quality

Subfiles: Corrosion
ICSD Pattern
Inorganic
Quality: Calculated (C)

Comments

ICSD collection code: 034630
Creation Date: 1970/01/01
Modification Date: 1970/01/01
ICSD Collection Code: 034630
Test from ICSD: At least one TF missing
Test from ICSD: No R value given. The compound Sr₃ Ti₂ O₇ and its structure. g e₅ c a (I4/MMM). A3B4X10 .

References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12(1997) , ++*
Structure: Ruddlesden, S.N., Popper, P ., *Acta Crystallogr*(1958) ,54 ,11 ,.

Peak list

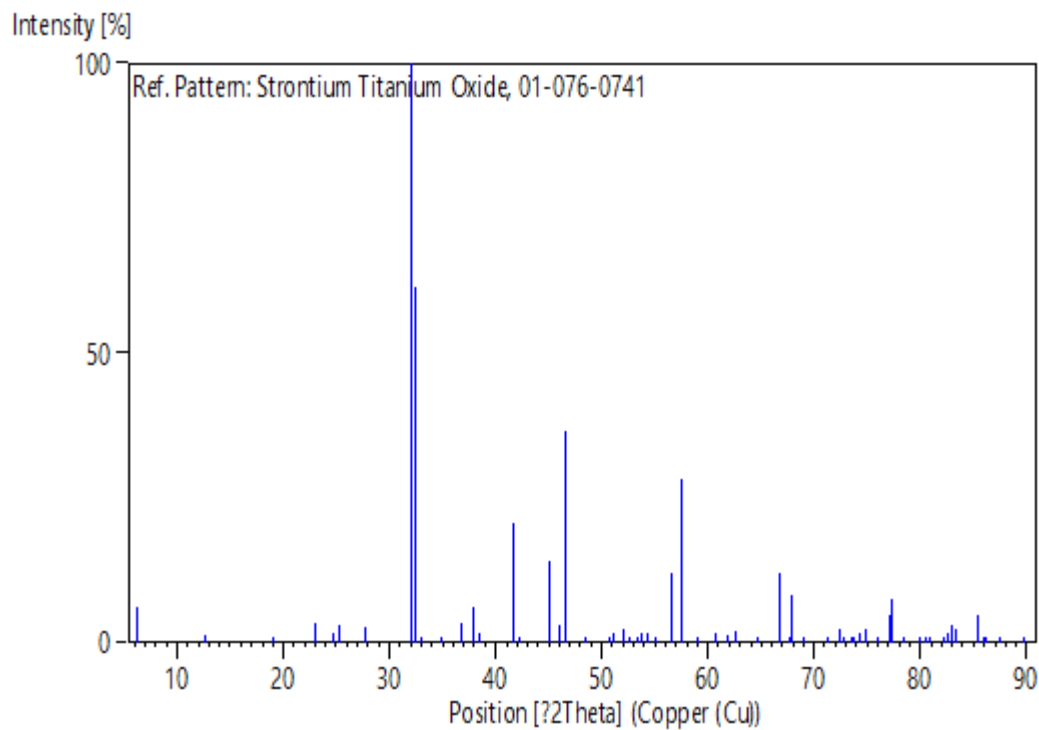
No	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	0	2	14,05000	6,286	6,2
2	0	0	4	7,02500	12,590	1,4
3	0	0	6	4,68333	18,934	0,1
4	1	0	1	3,86297	23,004	3,5
5	1	0	3	3,60038	24,708	1,6
6	0	0	8	3,51250	25,336	2,9
7	1	0	5	3,20408	27,822	2,8
8	1	0	7	2,79725	31,969	100,0
9	1	1	0	2,75772	32,440	61,6
10	1	1	2	2,70608	33,076	0,8
11	1	1	4	2,56701	34,924	0,7
12	1	0	9	2,43737	36,847	3,5
13	1	1	6	2,37635	37,828	6,0
14	0	0	12	2,34167	38,411	1,8
15	1	1	8	2,16907	41,603	7,20
16	1	0	11	2,13694	42,258	0,7
17	0	0	14	2,00714	45,136	14,1
18	1	1	10	1,96822	46,079	3,1
19	2	0	0	1,95000	46,535	36,5
20	2	0	4	1,87896	48,405	0,1
21	2	0	6	1,80019	50,669	0,1
22	1	1	12	1,78497	51,132	1,8
23	0	0	16	1,75625	52,030	2,5
24	2	1	1	1,74078	52,527	1,0
25	1	2	1	1,71466	53,390	0,4
26	3	2	0	1,70489	53,721	1,5
27	8	1	0	1,68863	54,280	1,8
28	15	2	1	1,66576	55,088	0,7
29	5	1	1	1,62282	56,675	12,0
30	14	2	1	1,59967	57,572	28,2
31	7	0	0	1,56111	59,133	0,3
32	1	8	2	1,52266	60,781	1,7
33	1	9	2	1,49847	61,869	1,2
34	0	12	1	1,48135	62,664	1,9
35	16	1	2	1,44042	64,657	0,2
36	1	11	2	1,39862	66,838	11,9
37	0	14	1	1,38285	67,925	0,8
38	0	19	2	1,37886	67,702	8,3
39	2	0	1	1,35854	69,083	0,2
40	1	18	2	1,32272	71,233	1,0
41	6	2	2	1,30499	72,353	2,5
42	0	16	3	1,29861	72,765	0,3
43	0	1	3	1,28766	73,485	0,1
44	2	2	8	1,28351	6,286	0,6
45	0	0	22	1,27652	73,761	1,5
46	3	0	5	1,26567	74,233	2,4
47	1	1	20	1,25189	74,978	0,1
48	3	0	7	1,23676	75,949	4,9
49	0	1	3	1,23329	77,047	7,5
50	2	0	18	1,2186	77,304	0,4
51	3	0	9	1,19975	78,407	0,7
52	3	1	6	1,19263	79,890	0,6
53	2	2	12	1,18817	80,464	0,4
54	0	0	24	1,17083	80,828	1,0
55	1	0	23	1,16587	82,281	1,8
56	3	1	8	1,16364	82,708	3,2

57	1	1	22	1,15899	82,901	2,5
58	2	2	4	1,13652	83,308	4,6
59	1	3	10	1,12931	86,016	0,6
60	1	2	1	1,12801	86,139	0,5
61	19	3	0	1,11404	87,490	0,1
62	13	3	1	1,09120	89,808	0,4

Structure

No.	Name	Elem.	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1SR1	Sr		0,00000	0,00000	0,29500	0,5000	1,0000	4e
2SR2	Sr		0,00000	0,00000	0,43100	0,5000	1,0000	4e
3O1	O		0,00000	0,00000	0,20400	0,5000	1,0000	4e
4O2	O		0,00000	0,50000	0,13600	0,5000	1,0000	8g
5O3	O		0,00000	0,00000	0,06800	0,5000	1,0000	4e
6O4	O		0,00000	0,50000	0,00000	0,5000	1,0000	4c
7TI1	Ti		0,00000	0,00000	0,13400	0,5000	1,0000	4e
8TI2	Ti		0,00000	0,00000	0,00000	0,5000	1,0000	2a

Stick Pattern



Annexe n°4

Name and formula

Reference code: 4630-003-98
Compound name: Tetrastrontium Trititanate
Common name: Tetrastrontium Trititanate

Chemical formula: $O_{10}Sr_4Ti_3$

Crystallographic parameters

Crystal system: Tetragonal
Space group: I 4/m m m
Space group number: 139

a(?): 3,9000
b(?): 3,9000
c(?): 28,1000
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm³): 5,08
Volume of cell (10⁶ pm³): 427,40
Z: 2,00

RIR: 5,18

Subfiles and quality

Subfiles: User Inorganic
Quality: User From Structure(=)

Comments

Creation Date: 1980/01/01
Modification Date: 2010/02/01
Original ICSD space group: I4/MMM
AE: Sr1: 12co O12; Sr2: 8ap1c' O9; Ti1,2: 6o O6; O1-3: 6by Sr4 Ti2; O4: 6by Sr5 Ti. At least one temperature factor missing in the paper.. No R value given in the paper.. X-ray diffraction (powder). Structure type : Sr4Ti3O10. Structure type prototype : Sr4Ti3O10. Standard deviation missing in cell constants. The structure has been assigned a PDF number (experimental powder diffraction data): 22-1444. The structure has been assigned a PDF number (calculated powder diffraction data): 01-076-0741. Structure type: Sr4Ti3O10. Recording date: 1/1/1980. Modification date: 2/1/2010. ANX formula: A3B4X10. Z: 2. Calculated density: 5.08. Pearson code: tI34. Wyckoff code: g e5 c a. PDF code: 00-022-1444

Publication title: The compound Sr4 Ti3 O10 and its structure

ICSD collection code: 34630

Structure: Sr4Ti3O10

Chemical Name: Tetrastrontium Trititanate

Second Chemical Formula: Sr4 (Ti3 O10)

References

Structure: Popper, P.; Ruddlesden, S.N. , *Acta Crystallographica* (1,1948-23,1967(1958) ,55 - 54 ,11 ,(

Peak list

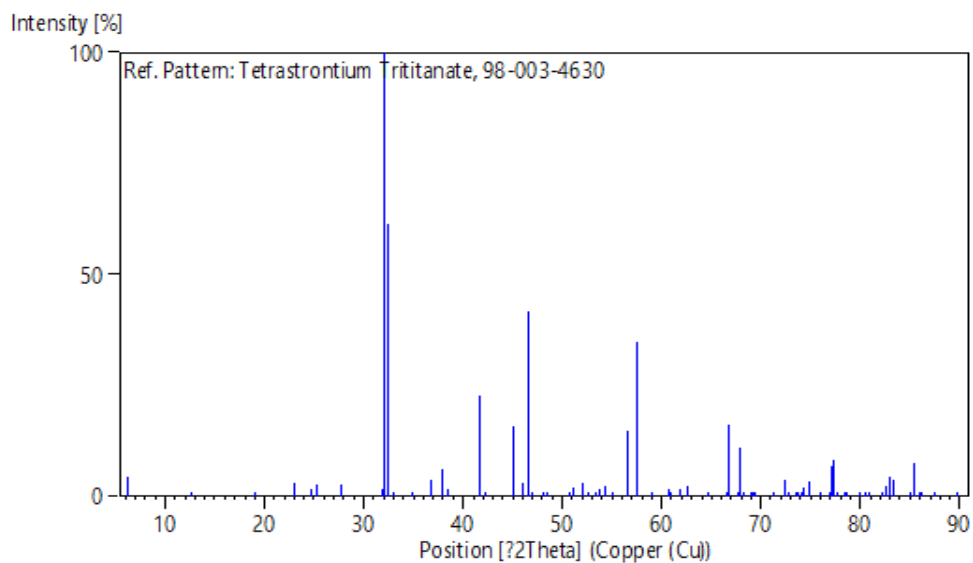
No	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	0	0	2	14,05000	6,286	4,3
2	0	0	4	7,02500	12,590	1,1
3	0	0	6	4,68333	18,934	0,0
4	0	1	1	3,86297	23,004	3,2
5	0	1	3	3,60038	24,708	1,5
6	0	0	8	3,51250	25,336	2,8
7	0	1	5	3,20408	27,822	2,8
8	0	0	10	2,81000	31,820	1,8
9	0	7	1	2,79725	31,969	100,0
10	1	1	0	2,75772	32,440	61,4
11	1	1	2	2,70608	33,076	0,4
12	1	1	4	2,56701	34,924	0,8
13	0	1	9	2,43737	36,847	3,6
14	1	1	6	2,37635	37,829	6,3
15	0	0	12	2,34167	38,411	8,1
16	1	1	8	2,16907	41,603	22,6
17	0	1	11	2,13694	42,258	0,7
18	0	0	14	2,00714	45,136	15,9
19	1	1	10	1,96822	46,079	3,2
20	0	2	0	1,95000	46,535	7,41
21	0	2	2	1,93149	47,008	0,1
22	0	1	13	1,89058	48,088	0,0
23	4	2	0	1,87896	48,405	0,1
24	0	2	6	1,80019	50,669	0,0
25	1	1	1	1,78497	51,132	2,1
26	2	0	0	1,75625	52,030	2,9
27	16	1	2	1,74078	52,527	1,1
28	1	1	2	1,71466	53,390	0,4
29	3	0	2	1,70489	53,721	1,7
30	8	0	1	1,68863	54,280	2,2
31	15	1	2	1,66576	55,088	0,8
32	5	1	1	1,62282	56,675	14,8
33	14	0	2	1,60204	57,478	1,1
34	10	1	2	1,59967	57,572	34,7
35	7	0	18	1,56111	59,133	0,3
36	0	1	2	1,52266	60,781	1,5
37	9	0	1	1,52189	60,815	1,0
38	17	0	2	1,49847	61,869	1,5
39	12	1	1	1,48135	62,664	2,4
40	16	1	2	1,44042	64,657	0,3
41	1	1	0	1,40500	66,495	0,0
42	0	20	0	1,39862	66,838	1,16
43	2	14	0	1,38285	67,702	0,6
44	1	19	2	1,37886	67,925	11,1
45	2	2	2	1,37227	68,296	0,0
46	1	1	18	1,35854	69,083	0,3
47	1	2	13	1,35736	69,152	0,0
48	2	2	4	1,35304	69,404	0,0
49	2	2	6	1,32272	71,233	0,0
50	0	2	16	1,30499	72,352	3,6
52	0	3	3	1,28766	72,765	0,3
53	2	2	8	1,28351	73,485	0,1
54	0	0	22	1,27727	73,762	0,7
55	1	2	15	1,27652	74,182	3,3
56	0	3	5	1,26656	74,233	0,4
57	0	1	21	1,26567	74,917	1,9
58	1	1	20	1,25189	74,978	0,2
59	2	2	10	1,23786	75,949	0,0
60	0	3	7	1,23676	76,966	0,4
61	1	3	0	1,23329	77,047	6,9
62	1	3	2	1,22856	77,304	8,3
63	0	2	18	1,21868	77,657	0,1
64	1	3	4	1,21471	78,407	0,3
65	0	3	9	1,20013	78,713	0,9
66	1	2	17	1,19975	79,860	0,9
67	1	6	3	1,19263	79,890	0,6
68	2	2	12	1,18817	80,464	0,2

69	0	0	24	1,17083	80,828	2,5
70	0	1	23	1,16587	82,281	4,3
71	1	3	8	1,16364	82,708	0,1
72	1	1	22	1,15899	82,901	3,7
73	0	3	11	1,15860	83,308	0,1
74	0	2	20	1,13993	83,342	0,0
75	2	2	14	1,13652	85,024	7,4
76	1	3	10	1,12931	85,340	0,8
77	1	2	19	1,12801	86,016	0,6
78	0	3	13	1,11404	86,139	0,0
79	1	3	12	1,09120	87,490	0,7

Structure

No.	Name	Elem.	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1SR1	Sr		0,00000	0,00000	0,29500	0,5000	1,0000	4e
2SR2	Sr		0,00000	0,00000	0,43100	0,5000	1,0000	4e
3O1	O		0,00000	0,00000	0,20400	0,5000	1,0000	4e
4O2	O		0,00000	0,50000	0,13600	0,5000	1,0000	8g
5O3	O		0,00000	0,00000	0,06800	0,5000	1,0000	4e
6O4	O		0,00000	0,50000	0,00000	0,5000	1,0000	4c
7TI1	Ti		0,00000	0,00000	0,13400	0,5000	1,0000	4e
8TI2	Ti		0,00000	0,00000	0,00000	0,5000	1,0000	2a

Stick Pattern



Annexe n°5

Name and formula

Reference code: 0179-086-01
Compound name: Strontium Titanium Oxide
Common name: Strontium titanate
ICSD name: Strontium Titanium Oxide

Empirical formula: O_3SrTi
Chemical formula: Sr (TiO₃)

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
Space group: Pm-3m
Space group number: 221

a:(?): 3,9010
b (?): 3,9010
c (?): 3,9010
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm³): 5,13
Volume of cell (10⁶ pm³): 59,36
Z: 1,00

RIR: 7,89

Subfiles and quality

Subfiles: Corrosion
ICSD Pattern
Inorganic
Quality: Calculated (C(

Comments

ICSD collection code: 080874
Creation Date: 1970/01/01
Modification Date: 1970/01/01
ICSD Collection Code: 080874
Temperature Factor: ATF
Temperature of Data Collection: REM TEM 23 C
Calculated Pattern Original Remarks: REM DEN
Calculated Pattern Original Remarks: Anharmonic temperature factors given
Additional Patterns: See PDF 01-086-0178. The chemical bond and atomic displacements in Sr Ti O₃ from X-ray diffraction analysis. c b a (PM3-M). ABX3 .

References

Primary reference:
Structure:

Calculated from ICSD using POWD-12(1997) , ++
Abramov, Yu.A., Tsirel'son, V.G., Zavodnik, V.E., Ivanov, S.A.,
Brown, I.D. , *Acta Crystallogr., Sec. B: Structural Science* ,942 ,51 ,
(1995)

Peak list

No	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	0	0	3,90100	22,777	3,6
2	1	1	0	2,75842	32,431	100,0
3	1	1	1	2,25224	39,999	19,1
4	2	0	0	1,95050	46,523	36,7
5	2	1	0	1,74458	52,404	1,9
6	2	1	1	1,59258	57,852	30,6
7	2	2	0	1,37921	67,905	16,9
8	2	2	1	1,30033	72,653	1,0
9	3	1	0	1,23360	77,281	10,6
10	3	1	1	1,17620	81,825	3,6
11	2	2	2	1,12612	86,319	4,7

Structure

No.	Name	Elem.	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1O1	O	O	0,50000	0,00000	0,00000	0,5000	1,0000	3d
2TI1	Ti	Ti	0,00000	0,00000	0,00000	0,5000	1,0000	1a
3SR1	Sr	Sr	0,50000	0,50000	0,50000	0,5000	1,0000	1b

Stick Pattern

