



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
Réf. :

Présenté et soutenu par :
Charif Rania & Berbache Safa

Le : 01/07/2021

Synthèse et caractérisation d'un matériau de structure K_2NiF_4

Jury :

Dr.	H.Boussehel	MCA	Université Med Khider de Biskra	Président
Dr.	F.Z.Sriti	MCA	Université Med Khider de Biskra	Rapporteur
Dr.	M.Abba	MCA	Université Med Khider de Biskra	Examineur

Année universitaire : 2020/2021



Dédicace

Je dédie ce modeste travail

*A mes chers parents que dieu les garde qui
sont sacrifient pour mon bonheur et ma
réussite pendant mes études.*

*A mes chères sœurs: **Zakia, Manel, Sonia** et mon
chère frère **Radouane** et ma belle sœur **Insaf**
pour m'encourager.*

*À mes amis proches: **Oumaima, Rania, Fatima,**
Nadjah, Zineb et **khouloud** pour leur
compagnie et bons moments passés ensemble.*

*A toutes les personnes qui Occupent une place
dans mon cœur.*

*A Toute la Promotion Chimie des
matériaux 2020-2021.*



Charif Rania



Dédicace

Je dédie ce travail

A mes parents

*Je souhaite que Dieu leur
préserve une
longue vie.*

A mes frères et mes soeurs

*Pour leur encouragement et
leur affection*

*A tous mes collègues et
amí(e)s*

*A eux tous, je souhaite un
avenir plein de joie, de
bonheur et de succès.*



Berbache Safa

Remerciement

Tout d'abord, Nous remercions ALLAH tout puissant de Nous avoir donné la force et le courage pour réaliser ce travail.

Ce travail a été réalisé au l'Université de Biskra, aux laboratoires; de Chimie, du département des Sciences de la Matière.

*La première personne que nous tenons à remercier est notre encadreur **Sriti Fatima Zohra** maître de conférence à l'université de Biskra, pour avoir d'abord proposé ce thème, pour son encouragement, son attention, sa patience et surtout ses orientations très avisées qui nous a aidé à poursuivre cette étude jusqu'à la dernière minute. Et aussi nous tenons à remercier également les membres du jury **Mme Abba Malika** et **Mme Boussehel Hamida** d'avoir bien voulu juger mon travail.*

Nos remerciements vont aussi, à tos les techniciens de laboratoire de chimie à l'université de Biskra pour leur l'aide.

*Nous exprimons nos sincères gratitudes aux enseignants **Necira Zelikha**, **Abba Malika**, **Djoudi Lynda** et **Bounab Karima** pour leurs aides et leurs facilitations données.*

Résumé

Ce travail a pour objectif la synthèse et la caractérisation des matériaux de structure K_2NiF_4 . Cette structure présente le premier membre ($n=1$) des phases Ruddlesden-Popper (RP), avec une formule générale $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$, l'une des phases les plus importantes de structure pérovskite en couches. Les matériaux ayant ce type structural possède plusieurs propriétés telles que: la supraconductivité, la conduction ionique et électronique, la photocatalyse, le magnétisme et la magnéto-résistance.

Les solutions solides préparées sont : $A_2B_{0.5}B'_{0.5}O_4$ [$A_2In_{0.5}Sb_{0.5}O_4$ (A : Sr, Ba)] par voie solide et $AA'BO_4$ [$ASmTiO_4$ (A : Na, H, K)] par voie solide et par échange d'ions. Leurs caractérisations a été effectuées par différentes techniques telles que: la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse spectroscopique infrarouge (IRTF).

Mots clés: pérovskite, K_2NiF_4 , DRX, MEB.

Abstract

This work aims to synthesize and characterize K_2NiF_4 structural materials. This structure presents the first member ($n = 1$) of the Ruddlesden-Popper (RP) phases, with a general formula $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$, one of the most important phases of perovskite layered structure. Materials with this structural type have several properties such as: superconductivity, ionic and electronic conduction, photocatalysis, magnetism and magnetoresistance.

The solid solutions prepared are: $A_2B_{0.5}B'_{0.5}O_4$ [$A_2In_{0.5}Sb_{0.5}O_4$ (A: Sr, Ba)] by the solid route and $AA'BO_4$ [$ASmTiO_4$ (A: Na, H, K)] by the solid route and by ion exchange. Their characterizations were carried out by different techniques such as: X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), infrared spectroscopic analysis (IRTF).

Keywords: perovskite, K_2NiF_4 , XRD, SEM.

Sommaire

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des organigrammes	
Introduction générale	2
Référence bibliographique	4

Chapitre I : Rappels bibliographiques

I. 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.....	8
I.3.1. Le facteur de tolérance « t ».....	8
I.3.2. Ionicité des liaisons anions – cations.....	9
I.3.3. Critère d'électro-neutralité.....	10
II. Les structures pérovskites en feuillets.....	10
II.1. Introduction.....	10
II.2. Les phases de la série Ruddlesden-Popper (R-P).....	11
II.2.1. Aperçu historique.....	11
II.2.2. Définition et formule générale des phases R-P.....	12
II.3. Les phases de type K_2NiF_4	13
II.3.1. Définitions et formule générale de ces phases.....	13
II.3.2. Obtention de la structure K_2NiF_4	14
II.3.3. Propriétés structurales.....	17
II.3.4. Stabilité des phases K_2NiF_4	19
II.3.5. Propriétés physiques des composés de structure K_2NiF_4	21
Référence bibliographique.....	22

Chapitre II : méthodes de synthèses et caractérisations

I. Méthodes de préparation des oxydes.....	26
I.1. Synthèse par voie solide (céramique).....	26
I.2. Synthèse par échange d'ions.....	29
II. Techniques de caractérisations.....	29
II.1. La diffraction des rayons X.....	30
II.1.1 Principe de diffraction des rayons X.....	30
II.1.2. Analyse d'un diagramme de diffraction X sur poudre.....	31
II.1.3. Appareillage.....	32
II.2. Spectroscopie infrarouge (IR) à Transformée de Fourier.....	32
II.2.1. Principe.....	33
II.2.2. L'analyse des spectres infrarouges.....	33
II.2.3. Appareillage.....	34
II.3. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	34
II.3.1. Principe de Microscopie Electronique A Balayage (MEB).....	35
II.3.2. L'appareillage.....	36
<i>Référence bibliographique.....</i>	<i>37</i>

Chapitre III : Résultats et Discussions

I. La synthèse des composés par la méthode céramique.....	43
II. Techniques de caractérisations.....	45
II.1. Analyse par diffraction des rayons X.....	45
II.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR).....	52
II.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	53
I. La synthèse des composés par la méthode d'échange d'ions.....	56
II. Techniques de caractérisations.....	60
II.1. Caractérisation microstructurale par MEB/EDS.....	60
II.1.1. Observation MEB.....	60
II.1.2. Microanalyse par X-EDS.....	61

II.2. Analyse par diffraction des rayons X.....	63
II.3. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR)	67
<i>Références bibliographiques</i>	69
Conclusion générale.....	71
Annexe	

Liste des figures

Figure I.1 : (a) Maille élémentaire de la structure cristalline pérovskite ABO_3 centrée sur le cation A. (b) Empilement compact de deux couches AO_3 de la structure pérovskite, où les cations B occupent les sites entre les couches (N.C = 6), la seconde couche a été représentée semi-transparente pour la clarté du dessin. (c) Le réseau tridimensionnel d'octaèdres $[BO_6]$.	7
Figure I.2: Les structures pérovskites en feuillets du type $A_{n-1}B_nO_{3n+1}$: (a) Dion-Jacobson, (b) Ruddlesden-Popper et (c) la structure Aurivillius.	11
Figure I.3: La structure cristalline des phases de Ruddlesden-Popper.	12
Figure I.4: Structure de type K_2NiF_4 dans sa structure idéale quadratique – Groupe d'espace $I4/mmm$.	14
Figure I.5: La structure pérovskite (3D) projetées dans le plan (001) et Représentation schématique des pérovskites (2D) des composés A_2BO_4 ($n = 1$).	15
Figure I.6: La structure de la phase T de type K_2NiF_4 .	16
Figure I.7: (a) Relation entre la maille pérovskite (trait noir plein) et la maille NaCl (trait bleu en fins pointillés) : mise en évidence d'un plan commun.(b)Schéma représentant une intercroissance entre les blocs AO de type NaCl et les blocs de type pérovskite (ABO_3).	17
Figure I.8: Représentation de la structure type pérovskite (a) et ses séquences d'empilement (b).	17
Figure I.9: Empilement des couches dans les phases R-P ($n= 1$ et ∞).	18
Figure I.10: Environnement des cations du site A (a) et B (b).	19
Figure II.1: Schéma de la réaction en phase solide entre deux poudres A et B, selon la réaction $A + B \rightarrow C$.	27
Figure II.2: Le principe de la loi de Bragg.	30
Figure II.3: Le principe du diffractomètre à poudre.	31
Figure II.4: Le diffractomètre de rayons X.	32
Figure II.5: (a) La vibration de valence. (b) La vibration de déformation angulaire.	34

Figure II.6: Présentation de l'appareil infrarouge.	34
Figure II.7: Ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre un faisceau d'électrons et un échantillon.	35
Figure II.8: Microscopie Electronique à Balayage MEB.	36
Figure III.1: Les différentes étapes de synthèse des composés $\text{Sr}_2\text{In}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{O}_4$ et $\text{Ba}_2\text{In}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{O}_4$ par voie solide.	44
Figure III.2: Diffractogramme des échantillons (a) $\text{Ba}_2\text{In}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{O}_4$ et (b) $\text{Sr}_2\text{In}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{O}_4$.	46
Figure III.3: Comparaison du diffractogramme de l'échantillon $\text{Ba}_2\text{In}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{O}_4$ avec la fiche ASTM N° (98-015-2327).	47
Figure III.4: Comparaison du diffractogramme de l'échantillon $\text{Sr}_2\text{In}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{O}_4$ avec la fiche ASTM N°(98-015-2328).	49
Figure III.5: Spectres infrarouge des échantillons $\text{Ba}_2\text{In}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{O}_4$ et $\text{Sr}_2\text{In}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{O}_4$.	52
Figure III.6: Micrographes de MEB pour : (a) $\text{Ba}_2\text{In}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{O}_4$ et (b) $\text{Sr}_2\text{In}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{O}_4$.	53
Figure III.7: Les différentes étapes de synthèse par la méthode d'échange d'ion.	57
Figure III.8: Représentation schématique des étapes de la synthèse de HSmTiO_4 et KSmTiO_4 à partir de NaSmTiO_4 .	58
Figure III.9: Les différentes étapes de synthèse par la voie d'échange d'ions.	59
Figure III.10: Micrographes de MEB pour : (a) NaSmTiO_4 , (b) HSmTiO_4 et (c) KSmTiO_4 .	60
Figure III.11: Courbe de la microanalyse (EDS) des échantillons (a) NaSmTiO_4 , (b) HSmTiO_4 et (c) KSmTiO_4 .	62
Figure III.12: Diffractogramme des échantillons (a) NaSmTiO_4 , (b) HSmTiO_4 et (c) KSmTiO_4 .	63
Figure III.13: Comparaison du diffractogramme de l'échantillon NaSmTiO_4 avec celui de la fiche ASTM N° (98-008-2005).	64
Figure III.14: Comparaison du diffractogramme de l'échantillon HSmTiO_4 avec la fiche ASTM N° (01-089-0494).	66

Figure III.15: Comparaison du diffractogramme de l'échantillon KSmTiO_4 avec la fiche ASTM N° (98-009-3839).	67
Figure III.16: Spectres infrarouge des échantillons NaSmTiO_4 , HSmTiO_4 et KSmTiO_4 .	68

Liste des tableaux

Tableau I.1: Différentes déformations structurales en fonction de la valeur de t .	9
Tableau I.2: Quelques propriétés et applications des composés de structure K_2NiF_4 .	21
Tableau III.1: Caractéristiques des précurseurs de synthèse.	43
Tableau III.2: Les réactions chimique.	45
Tableau III.3: Paramètres cristallographiques du composé $Ba_2In_{0,5}Sb_{0,5}O_4$.	48
Tableau III.4: Liste des pics de diffraction pour l'échantillon $Ba_2In_{0,5}Sb_{0,5}O_4$.	48
Tableau III.5: Paramètres cristallographiques du composé $Sr_2In_{0,5}Sb_{0,5}O_4$.	50
Tableau III.6: Liste des pics de diffraction pour le composé $Sr_2In_{0,5}Sb_{0,5}O_4$.	50
Tableau III.7: Valeurs des rayons ionique.	51
Tableau III.8: Caractéristiques des précurseurs de synthèse.	56
Tableau III.9: Paramètres cristallographiques du composé $NaSmTiO_4$.	65
Tableau III.10: Liste des pics de diffraction pour le composé $NaSmTiO_4$.	65

Liste des organigrammes

Organigramme II.1: Les différentes étapes de synthèse par la méthode céramique.	26
--	----

Introduction générale

Introduction Générale

Les composés de structure pérovskites intéressent la communauté scientifique. En effet, les différentes études effectuées depuis les années cinquante jusqu'à nos jours ont révélé que ces composés présente une grande diversité de propriétés physiques et structurales. Ils possèdent des propriétés physico-chimiques variées et remarquables permettant leur intégration dans de nombreux dispositifs. Ces matériaux se présentent, selon les applications souhaitées, sous la forme de cristaux, de poudres, de céramiques et aussi de films minces.

Outre la structure pérovskite originale, des structures en couches de pérovskite peuvent également être obtenues, ces structures sont dites bidimensionnelles. 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.

La pérovskite en couches peut être décrite comme une structure cristalline formée de blocs de pérovskite bidimensionnelle entrelacée de cations ou d'unités structurales cationiques. Parmi eux, il y a les oxydes qui adoptent la structure K_2NiF_4 , le premier membre de la série R-P (Ruddlesden-Popper) $(A_{n+1}B_nO_{3n+1})$, qui ont été étudiés pendant un certain temps pour leurs propriétés supraconductrices à température ambiante [1], semi-conductrices, magnétiques [2]. Ces matériaux entre dans plusieurs applications telles que catalyseurs [3], ferroélectriques [4], matériau d'électrode pour batteries, piles à combustible [5],...etc. Leur structure est toutefois plus complexe que celle de la pérovskite, car elle correspond à l'empilement de un bloc de type pérovskite alternant avec un bloc de structure type NaCl selon l'axe \vec{c} .

Ainsi, dans ce travail on va mettre l'accent sur les matériaux pérovskites de structure en couche type K_2NiF_4 dont les composés ont pour formule A_2BO_4 . Nos travaux ont été basés sur l'étude de deux types de phases de formule générale $A_2B_{0.5}B'_{0.5}O_4$ [$A_2In_{0.5}Sb_{0.5}O_4$ (A : Sr, Ba)] et $AA'BO_4$ [$ASmTiO_4$ (A : Na, H, K)]. Au cours de ce mémoire nous avons essayé d'établir la synthèse de ces composés et puis leurs caractérisations par différentes techniques et les résultats 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 K_2NiF_4 (R –P avec $n=1$).
- ✓ Le second chapitre décrit les méthodes de synthèse pour l'élaboration de nos échantillons, à savoir la synthèse par voie solide et la synthèse par échange d'ions. Les différentes techniques expérimentales employées, Diffraction des rayons X (DRX), Microscopie électronique à balayage (MEB) et Infrarouge à transformée de Fourier (IRFT), ont été aussi présentés dans ce chapitre.
- ✓ Le troisième chapitre sera consacré à la description des résultats obtenus et l'étude des propriétés structurales des échantillons synthétisés et aussi dédié à l'interprétation des différents résultats expérimentaux obtenus.
- ✓ Puis une conclusion générale vient clôturer ce mémoire.

Références bibliographiques

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] 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, *Applied Physics Letters*, **78** (3292-3294), 2001.
- [4] E. Boehm et al, Oxygen diffusion and transport properties in non-stoichiometric $Ln_{2-x}NiO_{4+x}$ oxides, *Solid State Ionics*, **176** (2717 – 2725), 2005.
- [5] 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, *Solid State Ionics*, **177** (1205-1210), 2006.

Chapitre I

Rappels bibliographiques

Ce premier chapitre présente l'état de l'art, tout d'abord, de la famille des matériaux pérovskites, puis des grandes familles des composés dérivés de cette structure, à savoir, les composés à structure pérovskite en feuillets et plus particulièrement les phases de structure K_2NiF_4 qui sont au centre de notre travail expérimental.

I. La structure pérovskite

I.1. Historique

La pérovskite a été découverte pour la première fois vers 1830 par le géologue Gustave Rose, son nom provient de celui de Lev Aleksevich von Pérovski, un minéralogiste russe. Le terme pérovskite a été associé en premier lieu à l'oxyde de titanate de calcium $CaTiO_3$, cristal ionique massif, puis il s'est étendu à un nombre important d'oxydes cristallins et de cristaux ioniques massifs possédant tous un même arrangement atomique ABX_3 , où A étant le cation le plus gros, B le plus petit et X l'anion. Cet anion peut être oxyde, fluorure et, en quelques cas, chlorure, bromure, iodure, sulfure ou hydruure [1]. Dans la suite de ce manuscrit, nous nous limiterons aux composés oxydes de formule générale ABO_3 .

I.2. Description structurale de la pérovskite

Tous les matériaux qui possèdent la structure cristalline pérovskite peuvent être regroupés sous la formule chimique générale ABO_3 . Dans cette formule, A et B sont des cations, tels que la somme de leurs valences, au sein du même matériau, soit égale à +6, tandis que les anions sont les ions (O^{2-}). Assez souvent (A) est un alcalino-terreux alors que (B) est un élément de transition [2]. Typiquement, le cation en site A possède un rayon ionique situé entre 1,2 – 1,6 Å, sa valence varie de +1 à +3 (ex : Na^+ , Ca^{2+} , Bi^{3+} ...); il est entouré par 12 anions oxygène comme plus proches voisins. Le cation en site B a un rayon ionique plus faible, de l'ordre de 0,6 à 0,7 Å et de valence +3 à +6 (ex : Ti^{4+} , Zr^{4+} , Nb^{5+} ...), avec 6 anions d'oxygène comme plus proches voisins. De son côté, l'ion oxygène possède, dans cette structure cristalline, un nombre de coordination 6 dont 4 cations du type A et 2 du type B [3]. La structure cristalline est illustrée dans les figures I.1.

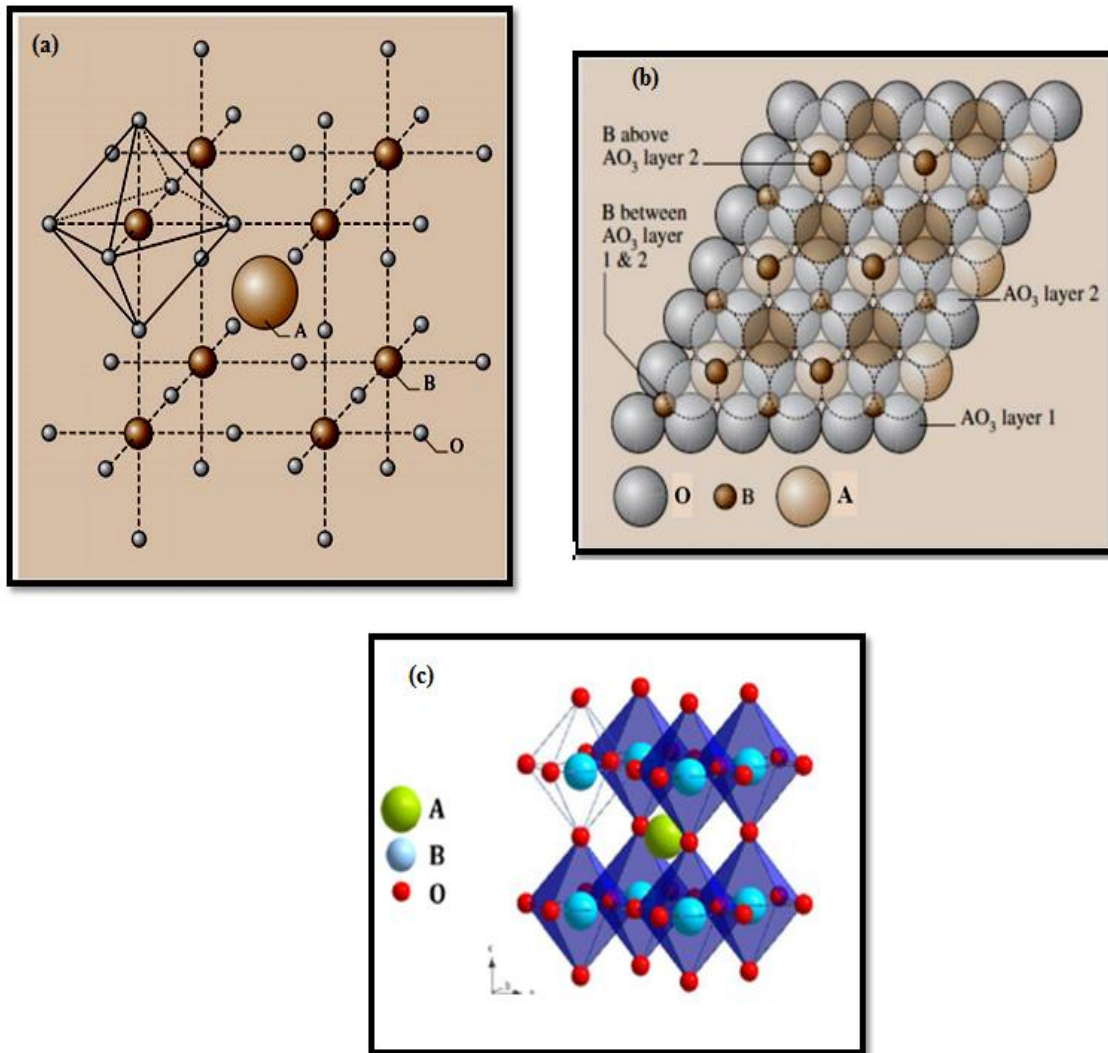


Figure I.1 : (a) Maille élémentaire de la structure cristalline pérovskite ABO_3 centrée sur le cation A. (b) Empilement compact de deux couches AO_3 de la structure pérovskite, où les cations B occupent les sites entre les couches (N.C = 6), la seconde couche a été représentée semi-transparente pour la clarté du dessin [3]. (c) Le réseau tridimensionnel d'octaèdres $[BO_6]$.

Le réseau cristallin de la structure pérovskite idéale est cubique simple, centrosymétrique, de groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ et un paramètre de maille $a_p \approx 4 \text{ \AA}$ [4]. Dans ce cube, les cations B^{n+} sont placés aux sommets du cube, les anions O^{2-}

occupent les milieux des arêtes et les cations A^{m+} le centre du cube (Fig. I.1.a). C'est une structure tridimensionnelle qui se présente sous la forme d'un empilement relativement compact qui interdit quasiment la formation de compositions interstitielles. C'est pour cela qu'il est facile de la décrire comme un réseau d'octaèdres BO_6 reliés entre eux par les sommets et qui se forment autour du cation présent sur le site A (Fig. I.1.c).

Généralement, il existe deux types de pérovskites qui sont classifiées en fonction de l'occupation en sites A et B, on distingue :

- ✓ Les pérovskites simples, dans lesquelles les sites A et B sont occupés par un seul type d'ions comme : $PbTiO_3$, $BaMnO_3$,...
- ✓ Les pérovskites complexes, dans lesquelles les sites A ou B sont occupés par deux ou plusieurs ions différents comme : $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$, $PbMg_{0.33}Nb_{0.67}O_3$, $PbCo_{0.25}Mn_{0.75}O_3$ [5]. On peut trouver également des structures dans lesquelles les deux types de sites A et B sont occupés simultanément par plusieurs cations comme $(Pb_{1-x}La_x)(Zr_yTi_{1-y})O_3$.

I.3. Conditions de stabilité de la structure pérovskite

La stabilité de la structure pérovskite dépend essentiellement de trois facteurs :

I.3.1. Le facteur de tolérance « t »

Le facteur de tolérance t (ou facteur de Goldschmidt : le fondateur de la science de la chimie des cristaux), permet de quantifier et d'expliquer d'une manière globale la compacité, la stabilité, l'existence des distorsions dans la structure pérovskite ainsi que la stabilité de la structure cristalline pour différentes valeurs relatives des rayons ioniques. Ce facteur de tolérance (t) est exprimé par la relation :

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

Où R_A , R_B et R_O représentent, respectivement, les rayons ioniques des cations A, B et de l'ion oxygène. Normalement, dans la structure pérovskite cubique idéale t vaut 1 [6]. Ainsi, tout écart à cette valeur implique une déformation de la maille. On peut ainsi distinguer, selon la valeur de t , plusieurs structures citées dans le tableau I.1.

Tableau I.1: Différentes déformations structurales en fonction de la valeur de t [3].

t < 0.75 Ilménite	0.75 < t < 1.06 pérovskite Plus ou moins déformée			
	0.75 < t < 0.96	0.96 < t < 0.99	0.99 < t < 1.06	t > 1.06
	distorsion Orthorhombique	distorsion Rhomboédrique	Cubique	Hexagonal
	(CaTiO ₃)	(BiFeO ₃)	(SrTiO ₃)	(BaTiO ₃)

Au vu des différentes valeurs de (t) observées, il est évident que la structure de base (cubique) est tolérante et peut, par conséquent, accommoder un ou plusieurs ions différents en substitution en sites A ou en sites B [5].

I.3.2. Ionicité des liaisons anions – cations

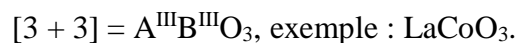
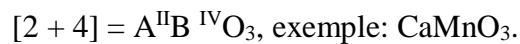
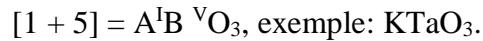
La différence d'électronégativité entre les différents ions joue un rôle primordial sur la stabilité de la structure pérovskite. Le caractère ionique d'une composition ABO₃ est quantifié d'après l'échelle de Pauling à partir de la différence de l'électronégativité moyenne :

$$\bar{\chi} = \frac{(X_{A-O}) + (X_{B-O})}{2}$$

Où : X_{A-O} et X_{B-O} représentent les différences d'électronégativité entre A et O, d'une part, et B et O, d'autre part. Notons que des valeurs de $\bar{\chi}$ élevées favorisent la stabilité thermique de la structure pérovskite [7].

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 [4]:



II. Les structures pérovskites en feuillets

II.1. Introduction

Les pérovskites « feuilletées » ou bidimensionnelles résultent de l'extension périodique à tout le cristal d'un défaut planaire. Elles se distinguent les unes des autres par le plan selon lequel a lieu le découpage de la pérovskite tridimensionnelle pour créer des feuillets et par le vecteur de glissement entre deux feuillets adjacents. Il existe deux grands types de familles de composés ayant ces structures en couches de pérovskite et identifiables selon leurs formules, la famille des composés qui nous intéressent ont pour formule : $A_{n-1}B_nO_{3n+1}$.

La structure des composés de cette famille se caractérise par l'empilement suivant l'axe c^{\rightarrow} 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. 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 [8]. Au sein de cette famille, plusieurs variantes de structures pérovskites en feuillets existent. Celles-ci sont différenciables entre elles par le choix du motif séparant chaque feuillet (Fig. I. 2) [9]. Les phases appartenant à la série Ruddlesden-Popper (Fig. I. 2.b) sont certainement celles dont les structures pérovskites en feuillets sont les plus étudiées.

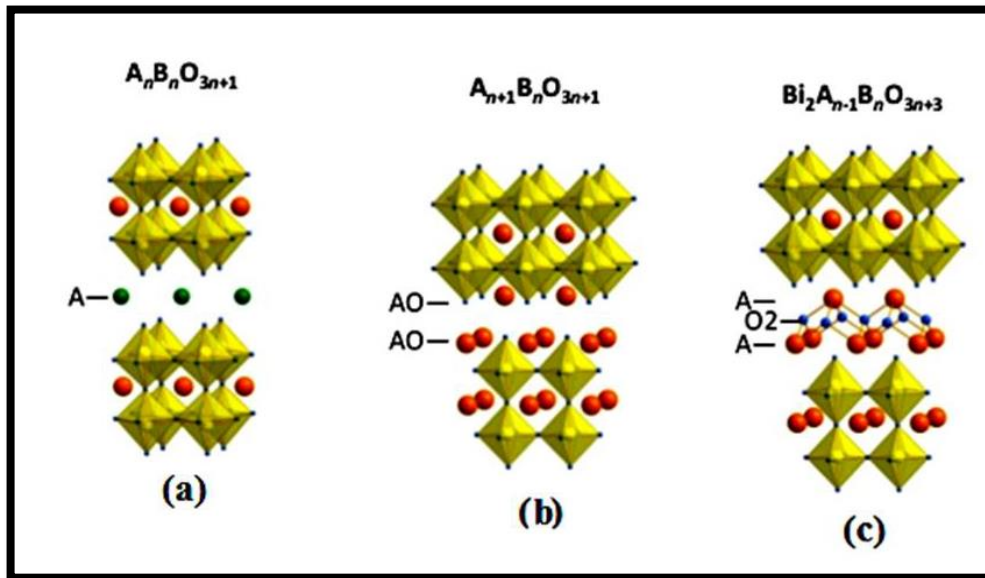


Figure I.2: Les structures pérovskites en feuillets du type $A_{n-1} B_n O_{3n+1}$: (a) Dion-Jacobson, (b) Ruddlesden-Popper et (c) la structure Aurivillius.

II.2. Les phases de la série Ruddlesden-Popper (R-P)

II.2.1. Aperçu historique

En 1955, Balz et Plieth décrivent la structure de type K_2NiF_4 , et montrent qu'elle peut être reliée à la structure pérovskite [10]. Ils suggèrent également que le composé Sr_2TiO_4 possède une structure de type K_2NiF_4 . En 1957, Ruddlesden et Popper confirment cette hypothèse et décrivent la structure des composés isostructuraux Sr_2TiO_4 , Ca_2MnO_4 et $(SrLa)AlO_4$, à l'aide de données de diffraction des rayons X [11]. Un an plus tard, après calcination des poudres de $SrCO_3$ et TiO_2 à 1400 °C dans les proportions 3 pour 2, ils mettent au jour le composé $Sr_3Ti_2O_7$ [12]. Ils comprennent alors que cette structure est un intermédiaire entre la structure type pérovskite ($SrTiO_3$) et la structure type K_2NiF_4 (Sr_2TiO_4), et que la différence entre Sr_2TiO_4 et $Sr_3Ti_2O_7$ 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, et parviennent à synthétiser $Sr_4Ti_3O_{10}$, mais pas $Sr_5Ti_4O_{13}$. C'est ainsi que la recherche sur les composés de ce type a commencé. Par la suite, ils ont pris le nom de Ruddlesden-Popper, de formule générale $A_{n+1}B_nX_{3n+1}$.

Les phases de Ruddlesden-Popper possèdent un grand nombre de propriétés électroniques, qui peuvent être modulées en changeant la nature, la taille ou la valence des cations A et B, en jouant sur la non-stœchiométrie, ou encore en adaptant la dimensionnalité de la structure, c'est-à-dire la valeur de n [13].

II.2.2. Définition et formule générale des phases R-P

Elles se présentent sous la forme d'une structure lamellaire de n couches pérovskites ABO_3 séparées par des plans AO de type NaCl [14] (Fig. I.3). La formulation générale de ce type de composé est $A'_2[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$, ou $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$, ou encore $AO-n(ABO_3)$ avec $n = 1, 2, 3, \dots, \infty$. 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).

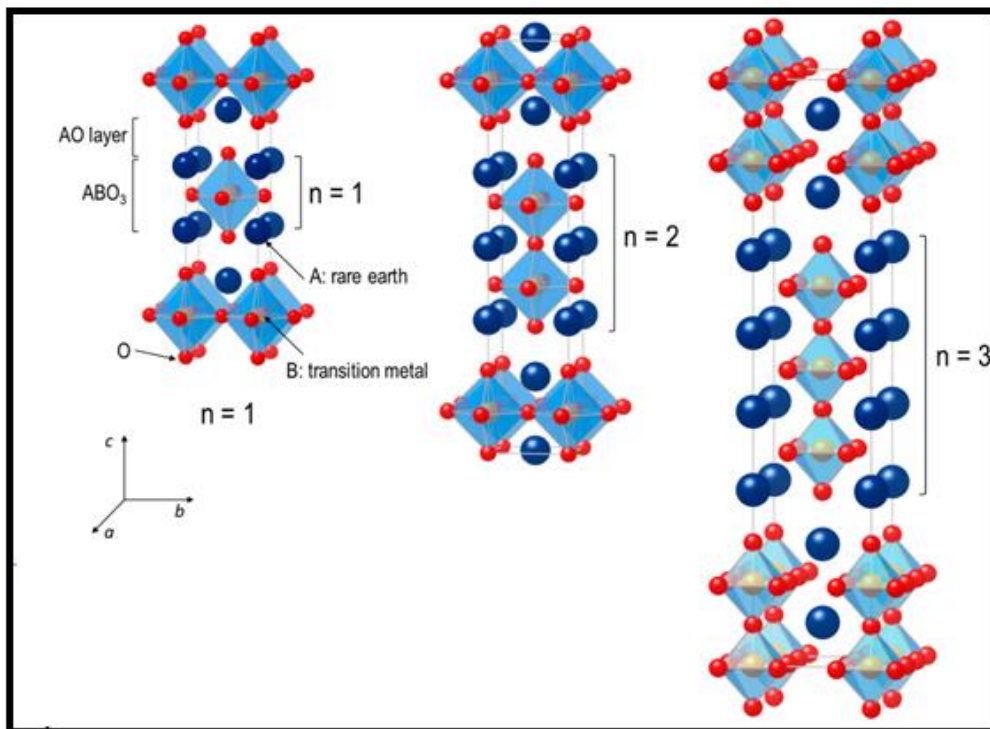


Figure I.3: La structure cristalline des phases de Ruddlesden-Popper.

Les membres les plus marquants issus de la phase Ruddlesden-Popper ont été recensés pour la valeur $n=1$, qui possèdent une structure cristallographique du type K_2NiF_4 , et le dernier membre pour $n = \infty$, qui a la structure pérovskite ABO_3 (lorsque n tend vers l'infini, on considère alors les unités AO comme des défauts de la structure pérovskite).

Nous allons représenter dans ce qui suit l'état de l'art des phases de type K_2NiF_4 qui est à la base de notre travail expérimental.

II.3. Les phases de type K_2NiF_4

II.3.1. Définitions et formule générale de ces phases

En partant de la composition ABO_3 et en ajoutant un excès de AO, une couche de type NaCl va s'insérer entre les couches de type pérovskite : c'est la structure de type K_2NiF_4 dont les composés ont pour formule A_2BO_4 . Ces oxydes sont également considérés comme le terme $n = 1$ des phases Ruddlesden-Popper $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$. Dans la structure idéale de type K_2NiF_4 (Fig. I.4), la structure est très anisotrope, les octaèdres BO_6 sont parfaitement alignés le long de l'axe \vec{c} et connectés entre eux dans le plan équatorial mais ne sont pas reliés suivant l'axe vertical car ils sont séparés par une couche de type NaCl : la structure est bidimensionnelle [15].

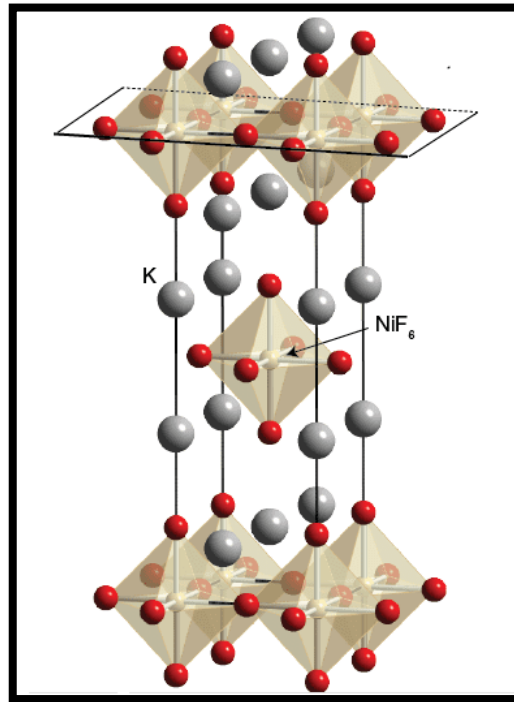


Figure I.4: Structure de type K_2NiF_4 dans sa structure idéale quadratique – Groupe d'espace $I4/mmm$.

II.3.2. Obtention de la structure K_2NiF_4

Il existe différentes méthodes pour expliquer l'obtention de ce type de structure, nous allons citer trois pour permettre aux lecteurs de mieux comprendre la formation de ce genre de structure :

1. La structure K_2NiF_4 est obtenue par découpage de la structure pérovskite selon le plan $(001)_p$ (plan de cisaillement) (Fig. I.5) , le vecteur de glissement dans le plan de découpage entre deux feuillets adjacents est de $\frac{\vec{a}+\vec{b}}{2}$ selon la direction $[110]$ de la maille pérovskite [16, 17]. En fait, les blocs de n éléments de structure pérovskite (dans ce cas $n = 1$) sont espacés les uns des autres par un cisaillement cristallographique au sein des plans (001) (ab), 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 [17]. Les couches pérovskite sont reliées entre elles par les sommets des octaèdres BO_6 .

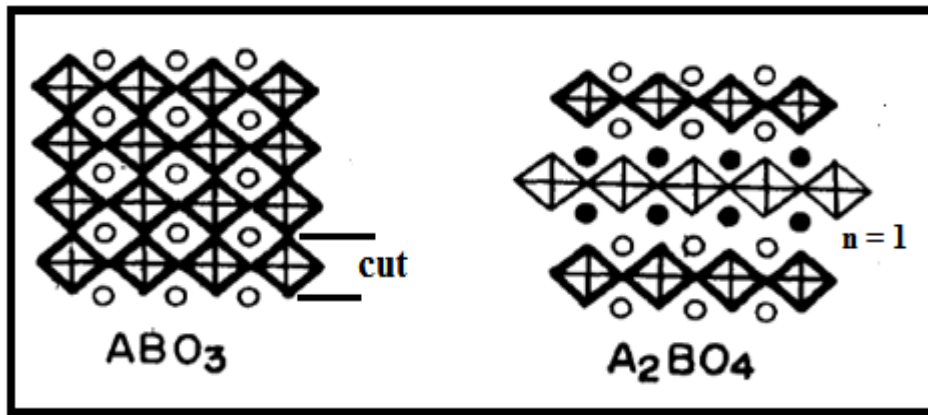


Figure I.5: La structure pérovskite (3D) projetées dans le plan (001) et Représentation schématique des pérovskites (2D) des composés A_2BO_4 ($n = 1$) [18].

2. La structure des oxydes de type K_2NiF_4 , aussi appelée phase T, peut être obtenue à partir d'une maille pérovskite β (centrée en B) prise en sandwich entre deux mailles α (centrées en A) auxquelles une couche d'atomes B et O a été retirée (Fig. I.6). La maille ainsi formée est quadratique et son groupe d'espace est $I4/mmm$. Ce réseau bidimensionnel d'octaèdres BO_6 , est aussi appelé "structure pérovskite en couches" [19].

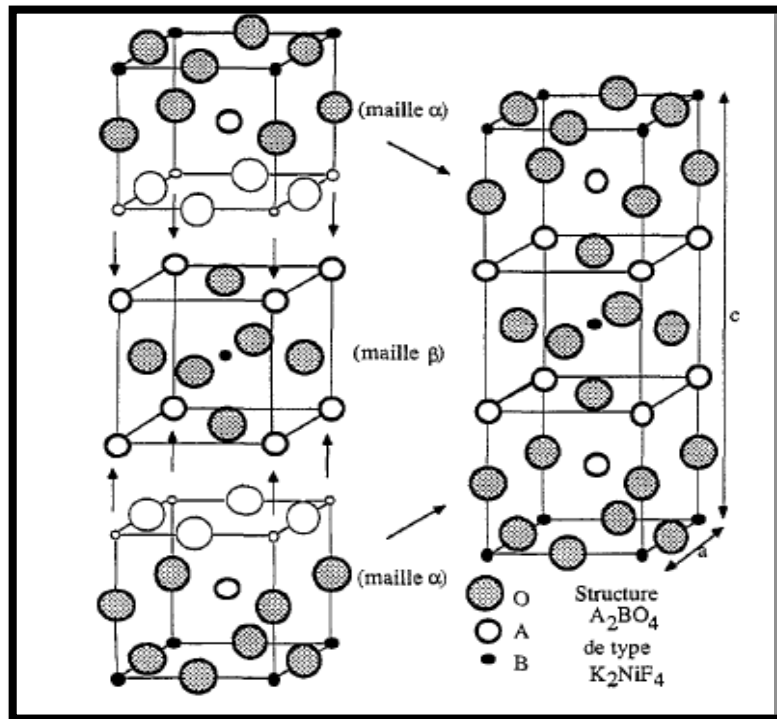
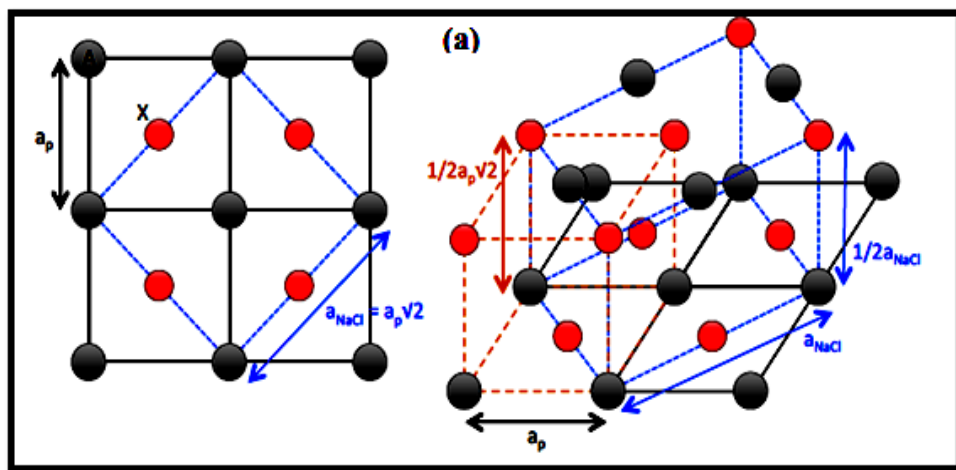


Figure I.6: La structure de la phase T de type K_2NiF_4 .

3. Les structures pérovskite et NaCl (anions en cfc et cations occupent les sites octaédriques du cfc) présentent la particularité d'avoir un plan commun, comme l'illustre la figure I.7.a. 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 $a_{NaCl} = a_p\sqrt{2}$. Les composés de type Ruddlesden-Popper sont décrits comme étant une intercroissance régulière des structures type pérovskite et NaCl, le plan commun servant alors de jonction entre les deux structures (Fig. I.7.b).



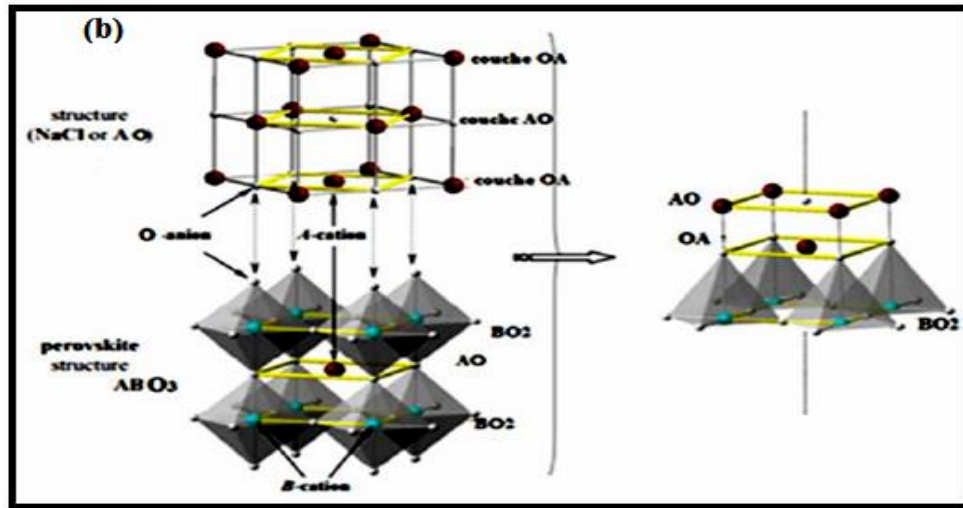


Figure I.7: (a) Relation entre la maille pérovskite (trait noir plein) et la maille NaCl (trait bleu en fins pointillés) : mise en évidence d'un plan commun.
 (b) Schéma représentant une intercroissance entre les blocs AO de type NaCl et les blocs de type pérovskite (ABO_3).

II.3.3. Propriétés structurales

a. Empilement des plans dans la structure pérovskite

La structure pérovskite ABO_3 peut être considérée comme empilement perpendiculaire à l'axe \vec{c} de feuillets de composition de BO_2 et AO ($AO + BO_2 = ABO_3$) selon la séquence $BO_2 - AO - BO_2 - AO$ [20] (Fig. I.8).

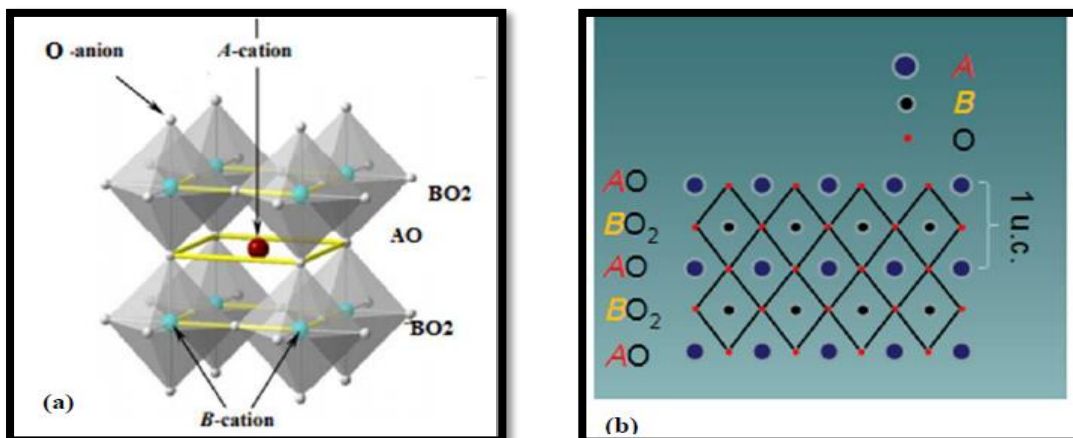


Figure I.8: Représentation de la structure type pérovskite (a) et ses séquences d'empilement (b).

b. Empilement des plans dans la structure type K_2NiF_4

En comparant la formule de la pérovskite « ABO_3 » avec de phase « A_2BO_4 » 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 à la séquence -AO-BO₂-AO-AO-BO₂-AO-AO-BO₂-AO- que l'on peut considérer comme un empilement de couches bidimensionnelles AO-BO₂ de type pérovskite (Fig. I.9).

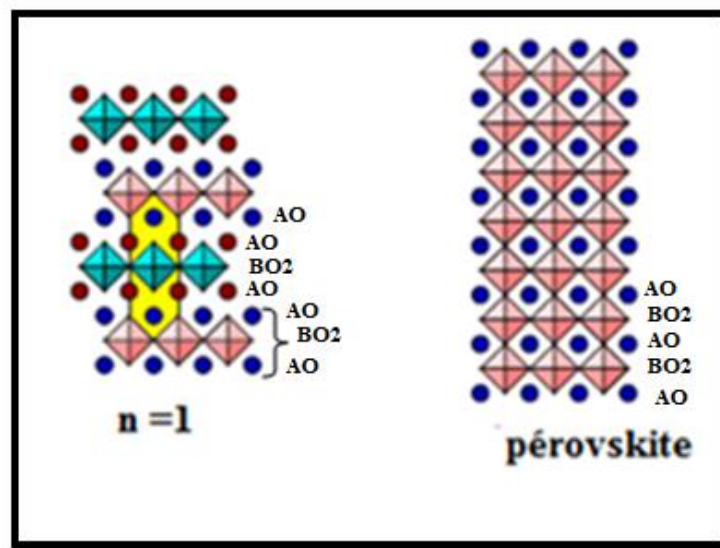


Figure I.9: Empilement des couches dans les phases R-P ($n= 1$ et ∞)

c. Propriété de symétrie des phases K_2NiF_4

Les données cristallographiques de structure K_2NiF_4 sont :

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

Avec a_p le paramètre de la maille pérovskite cubique et a_{rs} celui de la couche type NaCl (rock-salt) [21].

Le cisaillement cristallographique et l'intercalation d'une unité AO réduisent donc la symétrie cubique $Pm\bar{3}m$ de la structure vers une symétrie quadratique $I4/mmm$, à condition qu'il n'y ait pas de rotation des octaèdres. Cette symétrie

quadratique est donc considérée comme l'aristotype des structures de type Ruddlesden-Popper [22].

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 $O_{éq}$ (équatorial) forment un carré sous le cation et un qui sera appelé "capping", se trouve à la position sommet (Fig. I.10.a et b). Par contre, les cations du site B sont, toujours, positionnés au centre d'un octaèdre formé de six anions oxygène ($4 O_{éq} + 2 O_{ax}$) (Fig. I.10.b) [23].

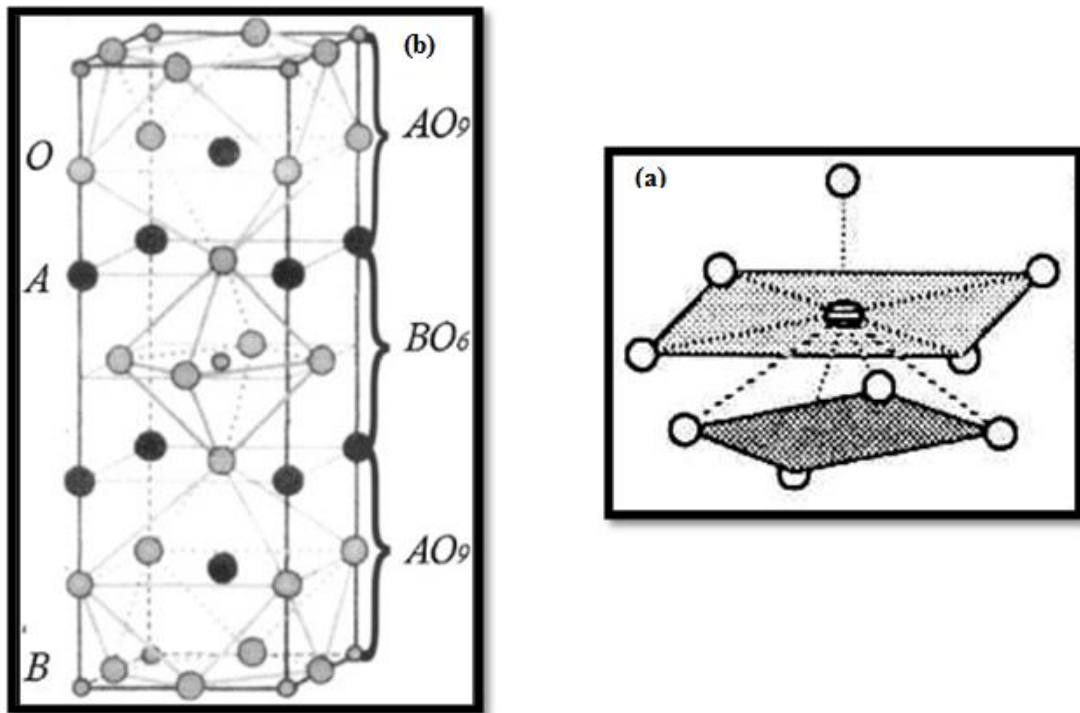


Figure I.10: Environnement des cations du site A (a) et B (b) [24].

II.3.4. Stabilité des phases K_2NiF_4

Dans les composés A_2BO_4 , 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; il y a trois méthodes pour calculer le facteur de tolérance dans les phases R-P:

1. Selon R. Le toquin, 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 [25]:

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

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

2. Le facteur de tolérance a été élaboré aussi par Poix:

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

Ψ_A est la longueur moyenne pondérée des 9 liaisons A-O et β_B est la moyenne pondérée des 6 longueurs des liaisons B-O. Poix a utilisé des données expérimentales pour déterminer une moyenne de Ψ_A et β_B pour chaque cation [26].

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+} [23]:

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

Ceci est similaire au facteur de tolérance de Goldschmidt utilisé pour les pérovskites, à ceci près que la distance de la liaison A-O ($R_{\text{A-O}}$) 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 que pour [25]:

- ✓ $t = 1$, la symétrie est quadratique (tétraogonal type T) et l’angle O-B-O est de 180° .
- ✓ $0.86 < t < 1$ elle peut être soit quadratique soit orthorhombique (type T/O).
- ✓ $t < 0.86$, 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.

II.3.5. Propriétés physiques des composés de structure K_2NiF_4

Les composés ayant la structure type K_2NiF_4 possèdent un grand nombre des propriétés physiques variées, on cite, dans le tableau I.2, quelques propriétés et applications de ces composés.

Tableau I.2 : Quelques propriétés et applications des composés de structure K_2NiF_4 .

Composés	Propriétés	Application	Références
Sr_2TiO_4	Électroniques, Photocatalytique	Mosfets: les transistors semi-conducteurs à effet de champ	[27]
$La_2CoO_4,$ Sr_2RuO_4, Ln_2NiO_4	La supraconductivité	Dispositive IRM	[28],[20]
La_2NiO_4, Nd_2CuO_4	Magnétiques	SOFCs: les cathodes dans les piles à combustible à base d’oxydes	[19]
Ca_2MnO_4	Magnétorésistance	Disque dur (tête de lectures) captures de courant	[29]

Références bibliographiques

- [1] **B. Bourmal**, Synthèse et caractérisation structurale des oxydes mixtes de structure pérovskite $\text{SrCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x=0,1-0,2-0,3$), *Université de Biskra -Algérie*, **2019**.
- [2] **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**.
- [3] **R. Roukos**, Transitions de phases dans des oxydes complexes de structure pérovskite : cas du système $(1-x)\text{Na}_0,5\text{Bi}_0,5\text{TiO}_3 - x\text{CaTiO}_3$ » thèse de doctorat en chimie-physique, *Université de Bourgogne*, **2015**.
- [4] **M. Guidoum, M. Abid**, Synthèse et caractérisation des composés de structure Ruddlesden-Popper ($\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$), *Université de Biskra -Algérie*, **2019**.
- [5] **L. Djoudi**, Synthèse et propriétés d'oxydes mixtes à base de Lanthane, Aluminium et Nickel, *Université de Biskra -Algérie*, **2016**.
- [6] **M. Lebid**, Etude de l'influence des conditions de synthèses sur les propriétés physicochimiques du système LaFeO_3 , *Université de Biskra -Algérie*, **2012**.
- [7] **J. Lelièvre**, Nouveaux matériaux sans plomb à base de bismuth : vers des composés de type $(\text{A},\text{A}')(\text{B})\text{O}_3$ et $(\text{A},\text{A}')(\text{BB}')\text{O}_3$, *Université de Limoges-Françai*, **2017**.
- [8] **R. Rahmani**, calcul des propriétés électroniques et magnétiques des pérovskites conductrices de type ABO_3 et leurs solutions solides par la théorie de la fonctionnelle densités, *Université Oran -Algérie*, **2018**.
- [9] **J. Lelièvre**, Nouveaux matériaux sans plomb à base de bismuth : vers des composés de type $(\text{A},\text{A}')(\text{B})\text{O}_3$ et $(\text{A},\text{A}')(\text{BB}')\text{O}_3$, *Université de Limoges-Françai*, **2017**.
- [10] **D. Balz, K. Plieth**. *Z. Elektrochem*, 59(545), **1955**.
- [11] **S.N. Ruddlesden, P. Popper**. *Acta Cryst. Journal of Solid State Chemistry*, 10(538), **1957**.
- [12] **S.N. Ruddlesden, P. Popper**. *Acta Cryst. Journal of Solid State Chemistry*, 11(54), **1958**.

- [13] **I. Sharma , D. Singh.** *Bull. Mater. Sci. Journal of Solid State Chemistry*, 21(363), **1998.**
- [14] **M. Alexandre BAYART**, Synthèse, caractérisations structurales et propriétés d'oxydes multifonctionnels $A_2B_2O_7$ (A = lanthanide; B = Ti, Zr) sous forme massive et en couches minces, *Université d'Artois*, **2014.**
- [15] **T. Broux**, Caractérisations structurales in situ avancées d'oxydes de structures dérivées de la pérovskite pour des applications électrochimiques à haute température, *Université Européenne de Bretagne*, **2014.**
- [16] **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.**
- [17] **C.Autret**, Etudes de pérovskite de manganèse (et structure dérivées) à propriétés de magnétorésistance colossale, *Université de Caen-France*, **2002.**
- [18] **I.B. Sharma, D. Singh**, Solid state chemistry of Ruddlesden–Popper type complex oxides, *Journal of Chemistry*, **363-374, 1998.**
- [19] **P. Vigoureux**, Etudes structurales des composés supraconducteurs de type N: $R_{2-x}Ce_xCuO_{4\pm\delta}$ (R = Gd, Eu, Sm, Nd, Pr); influences des traitements chimiques sur les propriétés physiques, *Université de Paris-Sud*, **1995.**
- [20] **T. Broux**, Caractérisations structurales in situ avancées d'oxydes de structures dérivées de la pérovskite pour des applications électrochimiques à haute température, *Université Européenne de Bretagne*, **2014.**
- [21] **C.Autret**, Etudes de pérovskite de manganèse (et structure dérivées) à propriétés de magnétorésistance colossale, *Université de Caen-France*, **2002.**
- [22] **L. Morgane**, Etude de films minces de structure type Ruddlesden- Popper par épitaxie combinatoire, *Université de Caen Basse-Normandie*, **2015.**
- [23] **M.C. Knapp**, Investigations into the structure and properties of ordered perovskites, layered perovskites, and defect pyrochlores, *Université Ohio State*, **2006.**

[24] **M.Velázquez**, Croissance cristalline, magnétisme critique et magnétorésistance colossale dans les manganites à structure Ruddlesden-Popper $\text{La}_{1.2}(\text{Sr}, \text{Ca})_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$, *Université Paris Sud*, **2001**.

[25] **R. Le toquin**, Réactivité, structure et propriétés physique de $\text{SrCoO}_{2.5+\delta}$ et $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$ Etude par diffraction des rayons X et des neutrons in situ, *Université Rennes 1*, **2003**.

[26] **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**.

[27] **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**.

[28] **J. Hierso**, Synthèse et caractérisation d'une nouvelle architecture de cathode pour pile à combustible fonctionnant aux températures intermédiaires (ITSFOC), *Université Pierre et Marie Curie – Paris*, **2010**.

[29] **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 $(\text{La}, \text{Sr})_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$ Family, *Journal of Solid State Chemistry*, **122 (448-450), 1996**.

Chapitre II

méthodes de synthèses et de caractérisations

Ce chapitre est consacré, en premier lieu, à la description des méthodes de préparation et en deuxième lieu aux différentes techniques utilisées pour la caractérisation des oxydes synthétisés.

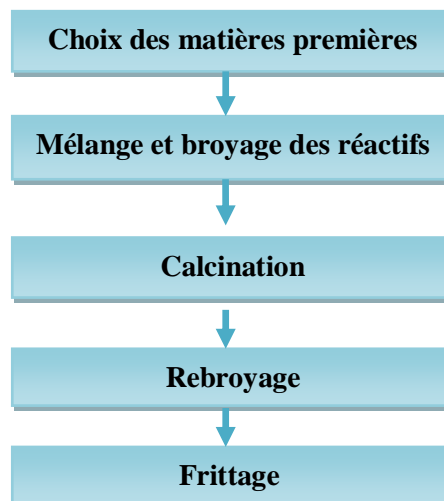
I. Méthodes de préparation des oxydes

Il existe deux voies différentes pour la synthèse des oxydes mixtes : voie solide et voie humide.

I.1. Synthèse par voie solide (céramique)

La synthèse de poudre par voie solide est un procédé relativement simple à mettre en œuvre et, de ce fait, largement utilisé en laboratoire comme en industrie [1], c'est le mode de préparation le plus classique [2].

Le principe de cette méthode est basé sur une succession d'étapes (organigramme II.1) : mélange des réactifs solides non volatiles, broyage dans un milieu alcoolique pour augmenter le contact inter-facial et calcination dans un four pour assurer la diffusion homogène interatomique et l'obtention d'une phase pure. Les réactifs choisis, en fonction du composé désiré et en proportions stœchiométriques, peuvent être de nature variée tels que les acétates, les nitrates, les oxydes simples, les carbonates... [3, 4].



Organigramme II.1: Les différentes étapes de synthèse par la méthode céramique [5].

a) Matière première:

Elle peut être oxydes, carbonates, nitrates, etc. Une poudre idéale peut être décrite comme étant formée de grains de petite taille (de l'ordre du 1 μm), de forme régulière, avec une répartition de taille très étroite. La pureté ainsi que celle d'éventuels ajouts sont contrôlés [6].

b) Mélange et Broyage (Fig. II.1):

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 [7].

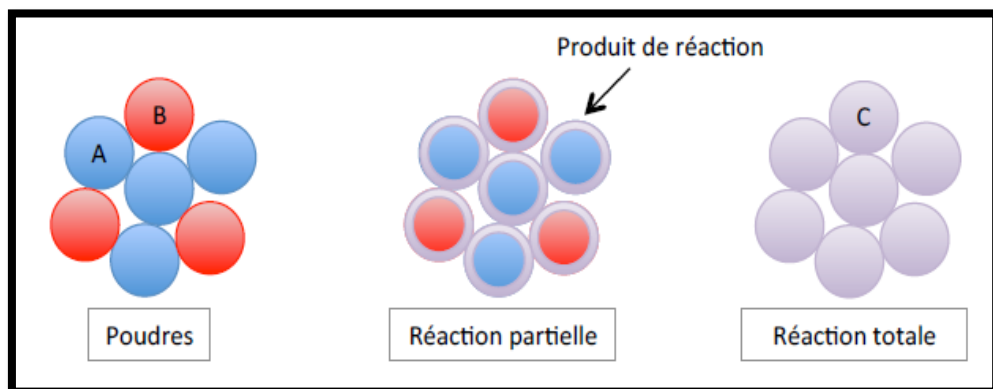


Figure II.1: Schéma de la réaction en phase solide entre deux poudres A et B, selon la réaction $A + B \rightarrow C$ [8].

c) Calcinations:

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. 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 [9].

d) Rebroyage :

Après le traitement thermique, la poudre est rebroyée afin de réduire la taille des grains, de l'homogénéiser et d'augmenter sa réactivité.

e) Frittage:

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 [10, 11].

f) Avantage et inconvénients de la méthode :

✓ L'avantage de cette technique est qu'elle est assez facile et rapide à mettre en œuvre, car elle ne nécessite aucune préparation antérieure des précurseurs [12].

✓ Les inconvénients sont :

- 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 [13].

g) Les paramètres influençant la réaction:

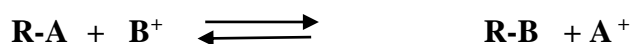
- La température et la durée de réaction: elles doivent être ajustées et tenir compte de la cinétique de la réaction pour synthétiser des produits purs.
- La granulométrie (taille, répartition, forme et surface spécifique des grains): l'homogénéité de la poudre favorise les contacts interparticulaires 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 [14].

I.2. Synthèse par échange d'ions

L'échange d'ions est un processus dans lequel un échange stœchiométrique réversible d'ions de même signe a lieu entre une solution d'électrolyte ou un sel fondu et une phase solide [15]. Il convient de souligner que cette définition du concept d'échange d'ions suppose non seulement l'équivalence de l'échange et de la réversibilité, mais aussi que l'échangeur d'ions soit préparé de manière reproductible avec des caractéristiques physico-chimiques données.

Les échangeurs d'ions sont généralement des substances solides insolubles dans l'eau qui peuvent absorber des ions de charge positive ou négative d'une solution d'électrolyte et libérer d'autres ions de charge similaire dans la solution en une quantité équivalente. Selon la charge des ions échangés, l'échangeur d'ions peut être classé comme échangeur de cations ou d'anions [16].

Le processus d'échange d'ions peut être classé comme échangeur de cations ou d'anions. L'équation d'un tel processus peut être décrite :



Où R est l'anion insoluble dans l'eau et capable d'échange d'ions, A⁺ et B⁺ sont les cations univalents participant à l'échange d'ions. Les processus d'échange d'ions dans certains cas particuliers sont réversibles.

Les processus d'échange d'ions sont analogues aux processus d'adsorption, mais ils ne sont pas identiques. Dans les processus d'adsorption, l'adsorbant absorbe les substances dissoutes sans en libérer d'autres dans la solution (adsorption moléculaire). Cependant, les deux processus ne peuvent pas être entièrement séparés en pratique et ils peuvent s'accompagner l'un de l'autre.

II. Techniques de caractérisations

De nombreuses techniques physico-chimiques sont utilisées dans la caractérisation des oxydes. Dans notre travail, nous avons utilisé les méthodes suivantes: la diffraction des rayons X (DRX) pour l'identification des phases, la spectrométrie infrarouge à transformé de fourrier (IRTF) pour donner les modes de vibrations, l'étude par microscope électronique à balayage (MEB) pour examiner la microstructure [17].

II.1. La diffraction des rayons X

La diffraction de rayons X est une méthode très puissante pour l'investigation des solides cristallins. A l'aide de cette technique on peut obtenir des informations structurales (symétrie cristalline, paramètres de maille, distribution des atomes au sein de la maille élémentaire), texturales (dimensions des cristallites, tensions internes du réseau) et de composition (qualitatives et quantitatives, en comparant la position et l'intensité des raies de diffraction obtenues) [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, 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 [9]. La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par la loi de Bragg :

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

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.

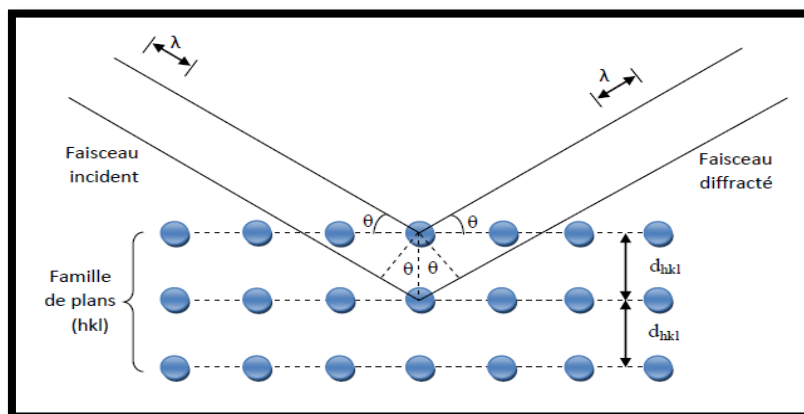


Figure II.2: Le principe de la loi de Bragg [19].

Pour réaliser cette analyse on opère comme suit :

- ✚ 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.
- ✚ 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 (Fig. II.3).

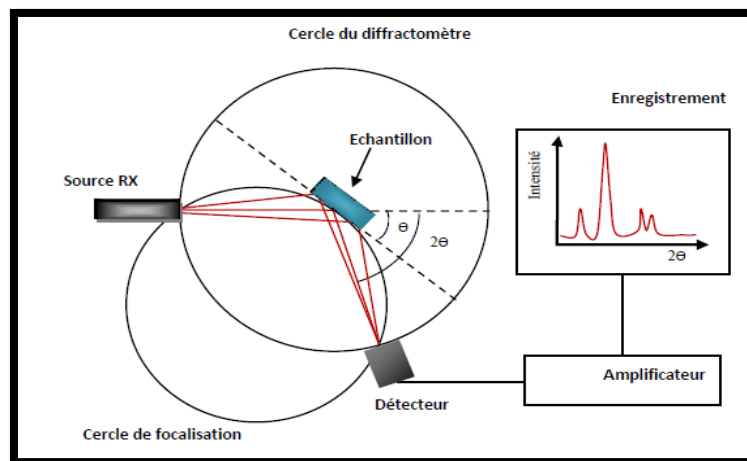


Figure II.3: Le principe du diffractomètre à poudre.

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

C'est l'application la plus courante de la diffraction des rayons X sur poudre. Une fois le diagramme obtenu, on compare les positions et les intensités des pics observés avec ceux de la base de données PDF (Powder Diffraction File) de l'ICDD (International Centre for Diffraction Data) qui contient des milliers de diagrammes de référence. Le diffractogramme peut nous donner trois informations qui sont portées par les pics de diffraction [20]:

1. La position: la détermination des positions des raies permet l'identification de la phase cristalline et le calcul de ses paramètres de maille.

2. 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.

3. L'intensité relative: la détermination des intensités relatives des raies permet de remonter à la position des différents atomes dans la maille cristalline [18].

II.1.3. Appareillage

Les analyses des poudres par diffraction des rayons X sont réalisées par un diffractomètre de poudres du type (MiniFlex600 Rigaku) (Fig. II.4), au sein du laboratoire de physique des couches minces et applications « lpcma » de l'université de Biskra, en utilisant le rayonnement $K\alpha$ d'une anticathode en cuivre dont la longueur d'onde est égale à 1.54056\AA . Les profils des raies seront mesurés à l'aide d'un système automatique de comptage point par point avec un pas de 0.02° pendant un temps de comptage de 2 secondes sur un domaine angulaire compris entre 2° - 70° .



Figure II.4: Le diffractomètre de rayons X.

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

La spectroscopie infrarouge est l'une des techniques spectroscopiques d'absorption, non destructive, les plus utilisées. Elle permet d'identifier certains groupements et donne ainsi des informations structurales à partir de leurs propriétés vibrationnelles [21].

II.2.1. Principe

Quand on irradie une substance avec un faisceau infrarouge, elle transmet un faisceau dont l'intensité est généralement plus faible que l'intensité du faisceau incident. Cette diminution d'intensité traduit le fait que la substance absorbe certaines fréquences infrarouges caractéristiques de sa composition moléculaire. Le graphe qui représente l'intensité transmise en fonction de la fréquence (exprimée en cm^{-1}) constitue le spectre d'absorption infrarouge caractéristique de la substance étudiée. Donc, la spectroscopie infrarouge est une méthode d'identification basée sur l'absorption ou la réflexion, par l'échantillon, des radiations électromagnétiques. 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 [22].

II.2.2. L'analyse des spectres infrarouges

Les spectres des poudres étudiés représentent soit leur absorbance, soit leur transmittance, en fonction du nombre d'onde dans un domaine de 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} . 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.

Le rayonnement infrarouge excite des modes de vibration (déformation, élongation) spécifiques et caractéristiques des liaisons chimiques, la comparaison entre le rayonnement incident et celui transmis par l'échantillon permet de déterminer les espèces chimiques qu'il contient [23]. Les modes de vibrations rencontrés sont:

1. **Vibration de valence ou d'élongation** (Fig. II.5.a): vibrations entre deux atomes donnés au cours desquelles la distance interatomique varie selon l'axe de la liaison.
2. **Vibration de déformation angulaire** (Fig. II.5.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).

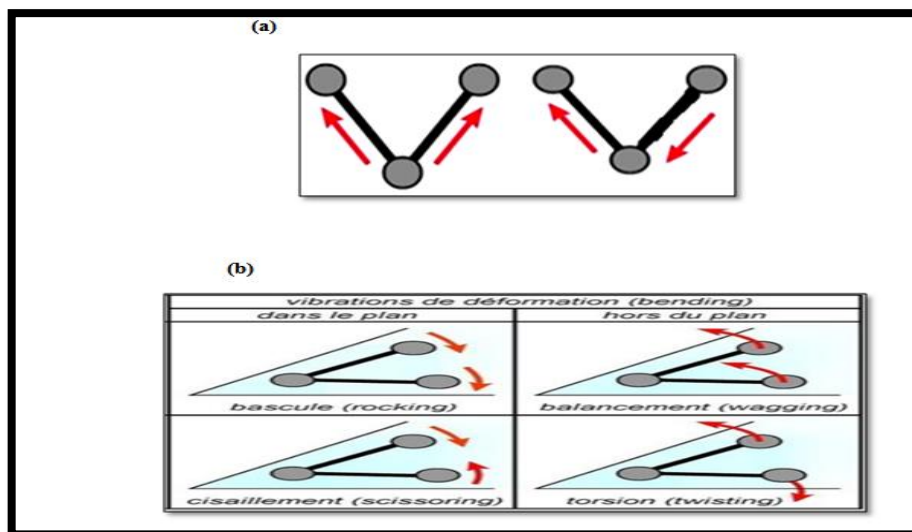


Figure II.5: (a) La vibration de valence. (b) La vibration de déformation angulaire.

II.2.3. Appareillage

Le dispositif expérimental utilisé dans ce travail est un spectromètre à transformée de Fourier (FTIR-8400S) de type SGIMADZU qui est installé au laboratoire de chimie à l'université de Biskra.

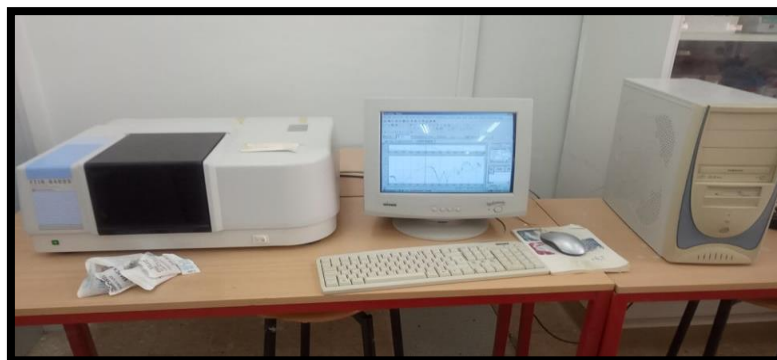


Figure II.6: Présentation de l'appareil infrarouge.

II.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage constitue un outil très performant dans le domaine des sciences des matériaux car elle permet la description morphologique,

l'analyse de la composition (lorsqu'elle est couplée à un système d'analyse X) et l'étude de l'homogénéité du solide [24].

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.

Dans le microscope électronique à balayage, l'échantillon est balayé par un faisceau d'électrons émis par effet de champ et accéléré par une tension. Ce balayage donne lieu aux différents phénomènes : diffusion et diffraction des électrons, émission des électrons secondaires, électrons Auger et électrons rétrodiffusés, émission de rayons X (Fig. II.7).

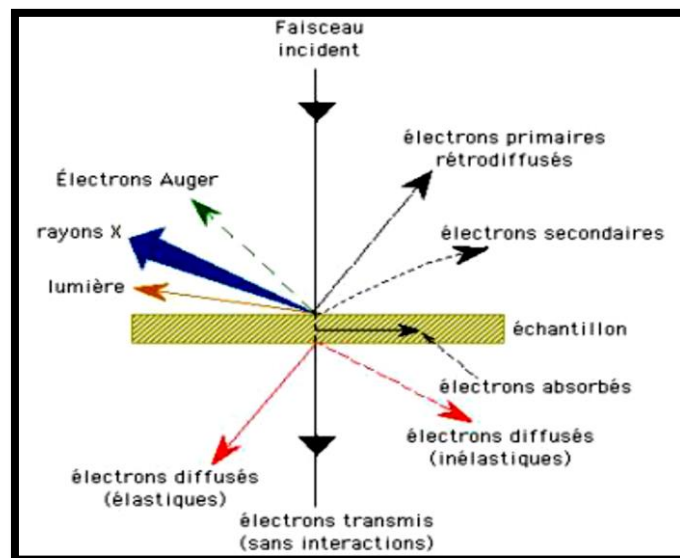


Figure II.7: Ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre un faisceau d'électrons et un échantillon.

Chacun de ces phénomènes peut être exploité pour l'imagerie, en utilisant une technique de détection adéquate qui peut transformer en signal électrique le résultat de l'interaction électrons – matière. Le microscope électronique à balayage (MEB) utilise principalement l'analyse des électrons secondaires qui est d'habitude couplée à celle des électrons rétrodiffusés pour obtenir des «images» de l'échantillon. En mode électrons secondaires, les informations obtenues concernent une image topographique de la surface

de l'échantillon (la forme, la taille des grains et la microporosité des matériaux) dans une large gamme de grossissements. Par contre, en mode électrons rétrodiffusés, qui sont sensible au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon, on obtient des images permettant une analyse chimique qualitative d'un échantillon (homogénéité chimique) [19].

Très souvent le MEB est couplé à un dispositif d'analyse EDX (X-ray Energy Dispersion) qui utilise les rayons X émis par l'échantillon et qui sont caractéristiques de chaque élément présent [25]. En fait, la microanalyse utilise le système EDX dont le principe repose sur le fait que l'échantillon irradié émet également des photons X (rayons X) qui proviennent du réarrangement du cortège électronique des atomes après ionisation et qui sont caractéristiques des atomes émetteurs : cette méthode permet donc de faire une analyse chimique locale (qualitative). L'intensité du rayonnement X, proportionnelle à la quantité d'atomes présents dans le matériau, permet après étalonnage, l'analyse semi-quantitative. L'analyse qualitative et semi-quantitative a été réalisée grâce au logiciel Oxford qui interface le MEB. Le chevauchement des pics d'énergie amène des incertitudes lors de la quantification et rend impossible la détection de certains éléments quand ils sont en très faibles quantités.

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 « lpcma » à l'université de Biskra.

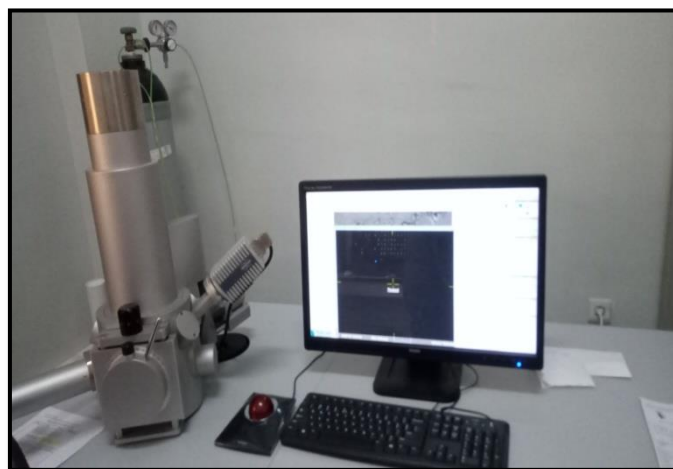


Figure II.8: Microscopie Electronique à Balayage MEB.

Référence bibliographique

- [1] **F. Marlec**, Nouveaux matériaux perovskites ferroélectriques : céramiques et couches minces issues de la solution solide $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{100-x} (\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$, *Université de RENNES 1*, **2018**.
- [2] **T. Broux**, Caractérisations structurales insituavancées d'oxydes derives de la pérovskite pour des applications électrochimiques à haute température , *Université de RENNES 1*, **2014**.
- [3] **Z . Lakhdari, I. Tina**, Étude de la Déficience Cationique Sur Le Comportement Electro-Catalytique d'un Oxyde de Structure Pérovskite, *Université de Biskra*, **2020**.
- [4] **M. L . Aouissi** ,Élaboration, caractérisation et étude catalytique de nouvelles phases de matériaux mixtes à base de cérium, *Université de Biskra*, **2015**.
- [5] **A. kharief**, Synthèse, caractérisations et étude structural des céramiques PZT de type pérovskite $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ca}_x [(\text{Zr}_Y \text{Ti}_{1-Y})_{0.75} (\text{Sb})_{0.25}] \text{O}_3$, *Université de Mentouri de Constantine*, **2012**.
- [6] **M. Lebid**, Etude des propriétés physicochimiques des oxydes à base de lanthane, fer et magnésium, *Université de Biskra*, **2016**.
- [7] **F. Kahoul**, Elaboration et caractérisation de céramiques PZT dopé et détermination de la frontière morphotropique (FMP), *Université de Biskra*, **2013**.
- [8] **M. Lacotte**, Etude de films minces de structure type Ruddlesden- Popper par épitaxie combinatoire, *Université de Caen Basse---Normandie*, **2015**.
- [9] **M .Guidoum, M. Abid**, Synthèse et caractérisation des composés de structure Ruddlesden-Popper $(\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})$, *Université de Biskra*, **2019**.
- [10] **A. Aydi**, Elaboration et caractérisations diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule $\text{MSnO}_3\text{-NaNbO}_3$ (M=Ba,Ca), *Université Sciences et Technologies -Bordeaux I, Français* , **2005**.
- [11] **C .Amara**, Effet de la température de frittage sur les propriétés structural d'une céramique industrielle, *Université Mohamed Khider – Biskra*, **2015**.

[12] **T. Broux**, Caractérisations structurales insituavancées d'oxydes derives de la pérovskite pourdes applications électrochimiques à haute température , *Université de RENNES 1*, **2014**.

[13] **B .Bourmal**, Synthèse et caractérisation structurale des oxydes mixtes de structure perovskite $SrCo_{1-x}Cu_xO_3$ ($x=0,0,1-0,2-0,3$) , *Université Mohamed Khider – Biskra*, **2019**.

[14] **A. Bahmani**, Synthèse, caractérisation et propriétés électriques d'oxydes mixtes dans les systèmes Sr-Ca-Bi-O et Sr-Sn-Ti-O, *Université Mohamed Boudiaf d'Oran*, **2012**.

[15] **A. Bendary, I.M. El-Deeb** ,Chemical studies on the synthesis and characterization of some ion- exchange materials and its use in the treatment of hazardous wastes, these de doctorat, *université de Benha*, **2013**.

[16] **F.Dardel**, Structure des divers types d'échangeurs d'ions, **J2783 v2**, **2015**.

[17] **A. Bessi**, Synthèse et caractérisations d'un composite à base de polymère, *Université Mohamed Kheider- Biskra*, **2019**.

[18] **M. Diafi**, Synthèse et propriétés physiques d'oxyde mixtes à base de lanthane calcium et aluminium, *Université Mohamed Boudiaf d'Oran*, **2013**.

[19] **S. Makhloufi**, Elaboration et propriétés physicochimiques des oxydes

$SrCo_{1-x}Ni_xO_3$, *Université Mohamed Kheider- Biskra*, **2016**.

[20] **M. L . Aouissi** , Élaboration, caractérisation et étude catalytique de nouvelles phases de matériaux mixtes à base de cérium, *Université de Biskra*, **2015**.

[21] **Z . Lakhdari, I. Tina**, Étude de la Déficience Cationique Sur Le Comportement Electro-Catalytique d'un Oxyde de Structure Pérovskite, *Université de Biskra*, **2020**.

[22] **O. ben mya**, Synthèse et Caractérisation de la pérovskite $La_{1-x}Sr_xFe_{0.7}Ni_{0.3}O_3$,

Université Mohamed Khider – Biskra, **2015**.

[23] **L. Djoudi**, Synthèse et propriétés d'oxydes mixtes à base de Lanthane, Aluminium et Nickel, *Université Mohamed Khider-Biskra*, **2016**.

[24] **R. Benakcha**, Synthèse et étude physicochimique des oxydes $La_{1-x}Mg_xAlO_3$, *Université Mohamed Khider-Biskra*, **2017**.

[25] P. Arnoldy , J. A.MOULIJN ,Temperature-programmed reduction of CoOAl₂O₃ catalysts

Chapitre III

Résultats et Discussions

Ce chapitre présente, en deux parties, nos travaux réalisés sur la famille des matériaux de structure K_2NiF_4 , de formule générale $A_2B_{0.5}B'_{0.5}O_4$ et $AA'BO_4$:

- ✓ La partie A concerne la synthèse par voie solide des composés $A_2In_{0.5}Sb_{0.5}O_4$ (A : Sr, Ba).
- ✓ La partie B est consacrée à l'étude d'une nouvelle méthode de synthèse qui est la synthèse par échange d'ions. Cette méthode a été appliquée pour la synthèse des composés de formule $ASmTiO_4$ (A : Na, H, K).

Les techniques de caractérisation utilisées dans les deux parties sont les mêmes, à savoir, DRX, MEB et IR.



I. La synthèse des composés par la méthode céramique

✓ Produits de départ

Les échantillons ont été élaborés à partir des poudres commerciales, dont le nom, la formule chimique, la masse molaire, la pureté et la provenance sont rassemblées dans le tableau III.1.

Tableau III.1: Caractéristiques des précurseurs de synthèse.

Nom	Formule chimique	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Pureté (%)	Etat physique	Fournisseur
Carbonate de strontium	SrCO ₃	147,63	99	Poudre blanche	BIOCHEM Chemopharma
Carbonate de barium	BaCO ₃	197,34	99	Poudre blanche	BIOCHEM Chemopharma
Trioxyde d'antimoine	Sb ₂ O ₃	291,42	99	Poudre blanche	BIOCHEM Chemopharma
Oxyde d'indium	In ₂ O ₃	277,64	99.999	Poudre jaune	Strem Chemicals

✓ Description de la synthèse par la méthode céramique

Les poudres A₂In_{0,5}Sb_{0,5}O₄ (A : Sr, Ba) ont été préparées par la méthode céramique (la voie solide). Les réactifs SrCO₃, In₂O₃, BaCO₃ et Sb₂O₃ (Tab. III.1) ont été utilisés comme matières premières.

Les précurseurs sont pesés avec précision selon les proportions stœchiométriques puis mélangés. La poudre obtenue est bien broyée, pendant 2h, dans un mortier en verre puis subit un premier traitement thermique à 1100°C pendant 12h. Ensuite, la chamotte est rebroyée pendant 1h, afin de réduire la taille des agglomérats et homogénéiser la poudre, et mise dans des creusets en alumine pour subir le deuxième traitement thermique qui est à 1200°C (pendant 12 h) dans un four programmable avec une vitesse de chauffage de 2°C/min.

Les différentes étapes de l'élaboration de ces échantillons sont résumées dans la figure III.1.

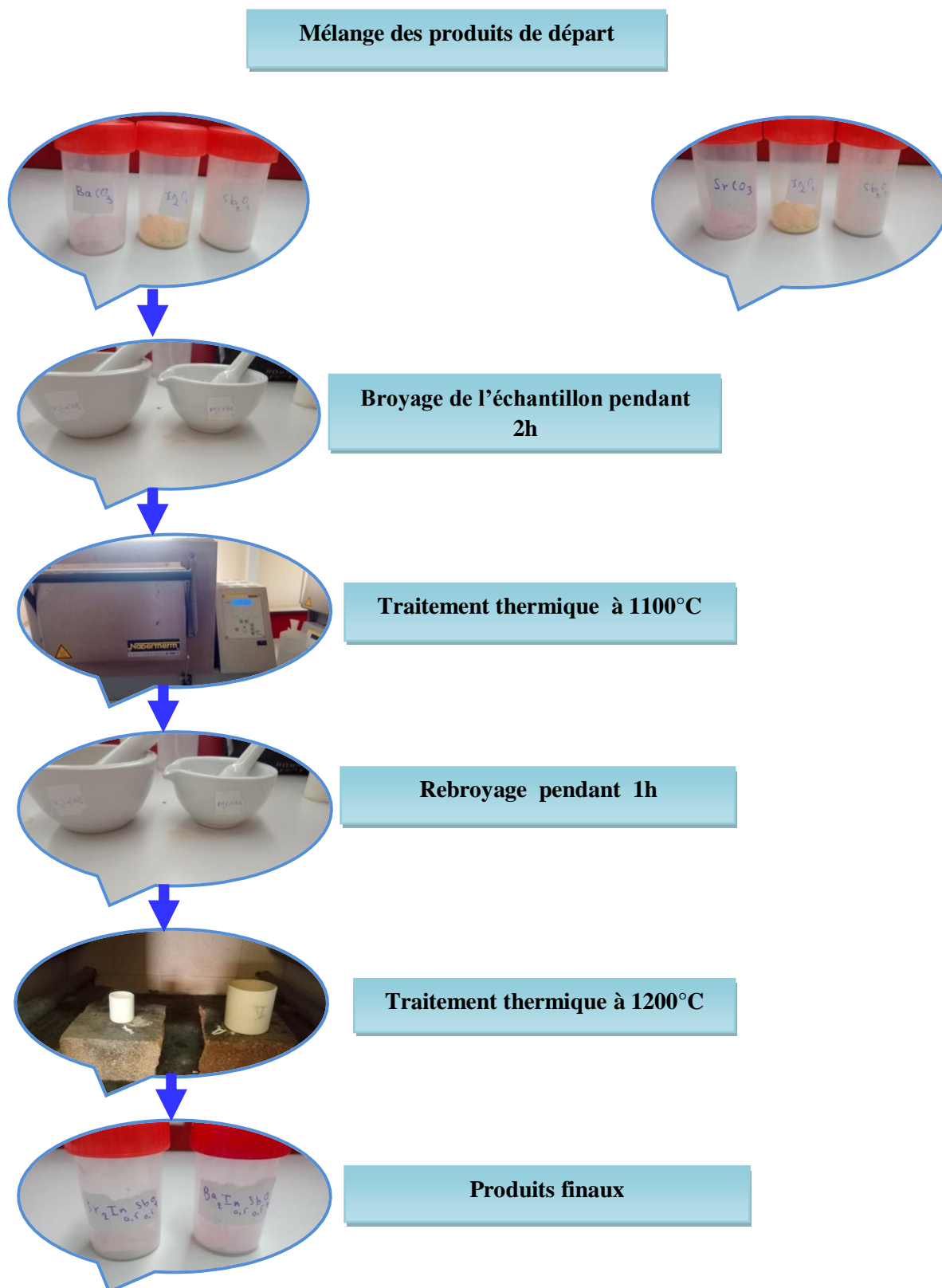


Figure III.1: Les différentes étapes de synthèse des composés $\text{Sr}_2\text{In}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{O}_4$ et $\text{Ba}_2\text{In}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{O}_4$ par voie solide.

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.

Les réactions chimiques:				t
1	$4\text{SrCO}_3 + 1/2\text{In}_2\text{O}_3 + 1/2\text{Sb}_2\text{O}_3$	\longrightarrow	$2\text{Sr}_2\text{In}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{O}_4 + 4\text{CO}_2$	0.91
2	$4\text{BaCO}_3 + 1/2\text{In}_2\text{O}_3 + 1/2\text{Sb}_2\text{O}_3$	\longrightarrow	$2\text{Ba}_2\text{In}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{O}_4 + 4\text{CO}_2$	0.97

II. Techniques de caractérisations

II.1. Analyse par diffraction des rayons X

Des analyses par diffraction des rayons X sur poudre ont été menées afin de permettre l'identification des phases en présence et la détermination des paramètres cristallins.

L'ensemble des diffractogrammes relatifs aux échantillons a été effectué sur un diffractomètre en poudre (MiniFlex600 RigaKu) en utilisant le rayonnement K_α d'une anticathode en cuivre dont la longueur d'onde est égale à 1,540598 Å. Pour la mesure des profils des raies on a utilisé le système automatique de comptage point par point avec un pas de 0.03° et avec un temps d'acquisition de 15 minutes, pendant un temps de comptage de 2 secondes, et sur un domaine angulaire compris entre 2° et 70° .

Les figures III.2 (a, b) présentent les diffractogrammes des échantillons préparés par la méthode céramique.

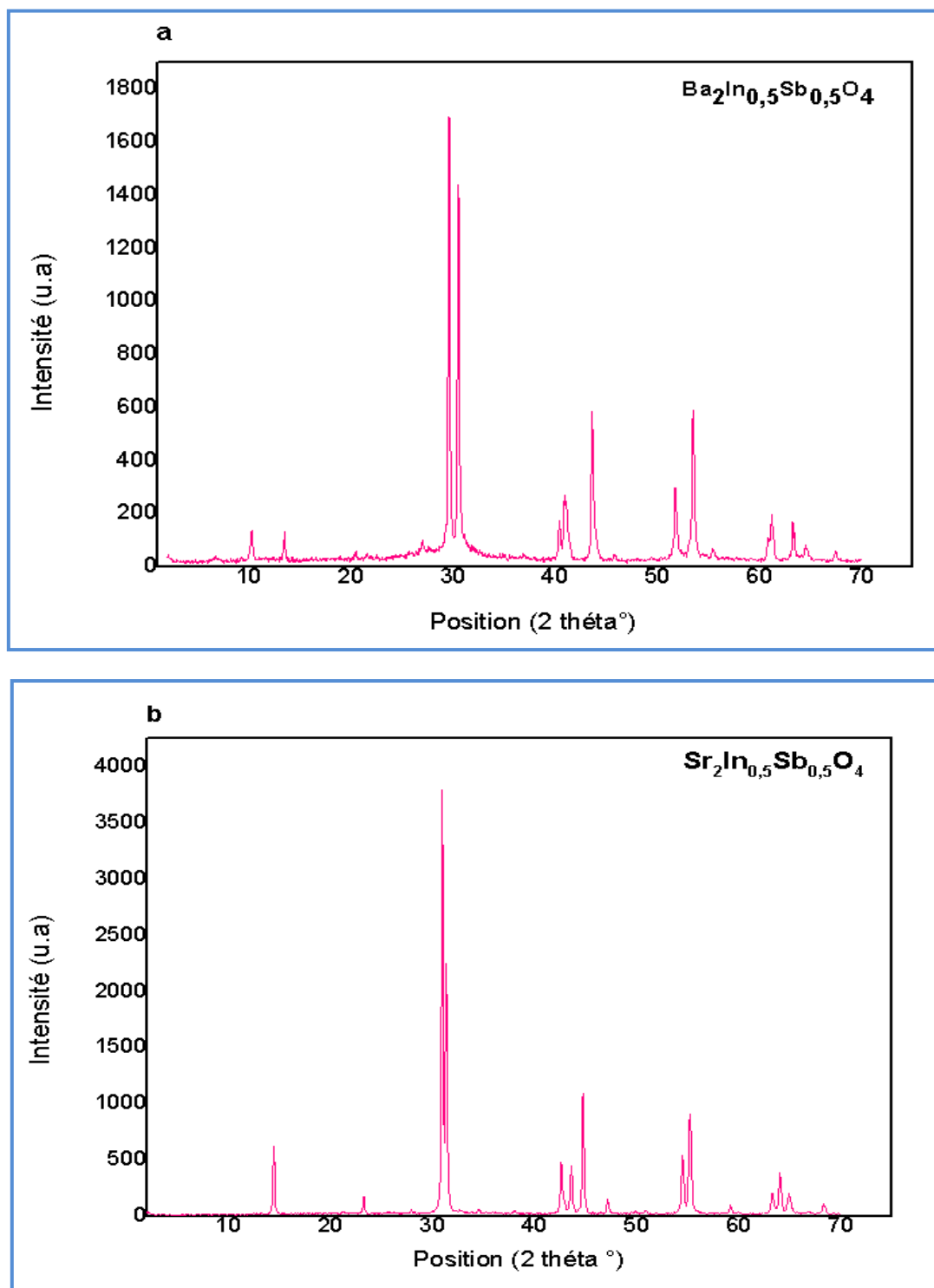


Figure III.2: Diffractogramme des échantillons (a) $Ba_2In_{0.5}Sb_{0.5}O_4$ et (b) $Sr_2In_{0.5}Sb_{0.5}O_4$.

Les valeurs observées de 2θ sont comparées aux fiches ASTM de ce type de composés en utilisant le logiciel X'pert highscore plus. Nous avons trouvé:

✓ Pour le composé $\text{Ba}_2\text{In}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{O}_4$:

On comparant le diffractogramme de l'échantillon $\text{Ba}_2\text{In}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{O}_4$ avec celui de la fiche ASTM N° 98-015-2327 (Fig. III.3), on remarque que tous les pics caractéristiques de cette phase sont présents. On note aussi la présence d'un faible pic parasite (indiqué par une étoile sur la figure) qui peut être attribué à la phase $\text{Ba}_{2,08}\text{In}_{2,11}\text{O}_5$ (Fiche ASTM N° 98-009-5614). Nous pouvons considérer que notre échantillon $\text{Ba}_2\text{In}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{O}_4$ est pur.

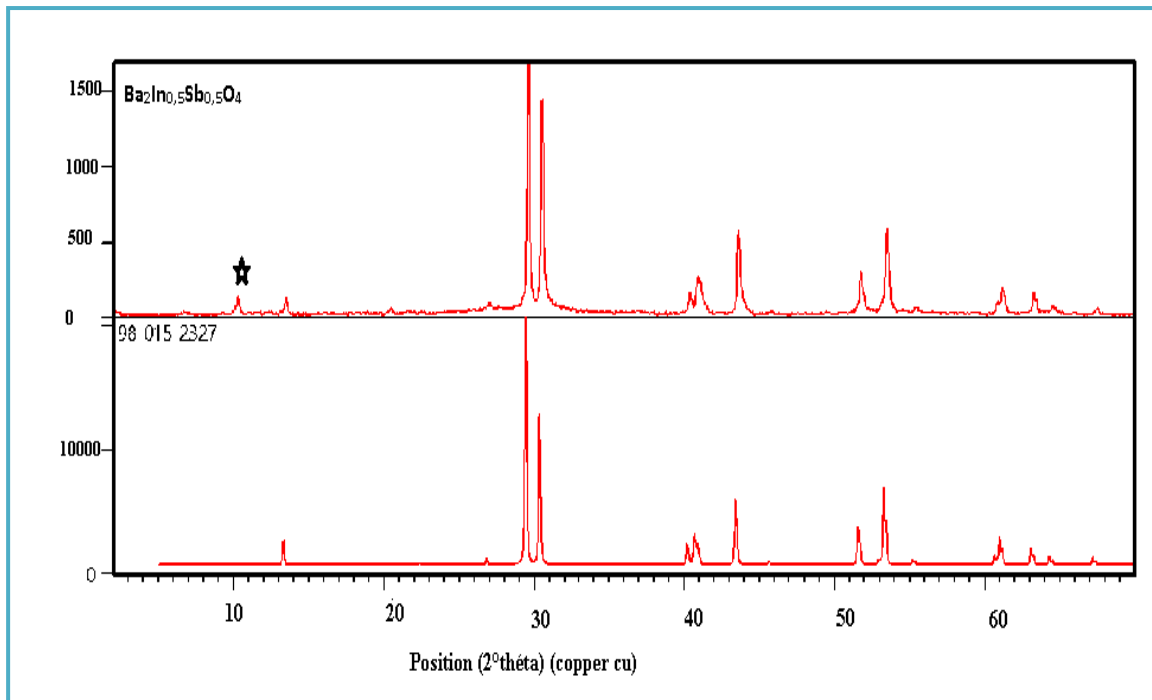


Figure III.3: Comparaison du diffractogramme de l'échantillon $\text{Ba}_2\text{In}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{O}_4$ avec la fiche ASTM N° (98-015-2327).

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

Nous avons aussi calculée la valeur du paramètre c (noté c') par la relation théorique : $c' = 2(n_{\text{ap}} + 1/2 a_{\text{p}} \sqrt{2})$ (cf. Ch.I, p18).

Tableau III.3: Paramètres cristallographiques du composé $Ba_2In_{0,5}Sb_{0,5}O_4$.

Paramètres	Théorique	Calculer
a (Å)	4,1650	4.1529
b (Å)	4,1650	4.1529
c (Å)	13,2990	13.2514
c' (Å)	13.65	
Alpha (°)	90,0000	90,0000
Beta (°)	90,0000	90,0000
Gamma (°)	90,0000	90,0000
Volume de maille ($10^6 pm^3$)	230,70	228.55

La liste des pics, leurs positions en 2θ 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 $Ba_2In_{0,5}Sb_{0,5}O_4$.

h	k	l	2Th (obs)	2Th_obs-shift	2Th (Calc)	diff
0	0	2	13.5050	13.5050	13.3638	0.1412
0	1	3	29.6212	29.6212	29.5239	0.0973
1	1	0	30.5440	30.5440	30.4409	0.1031
0	1	5	40.4049	40.4049	40.3735	0.0314
1	1	4	41.0219	41.0219	41.0759	-0.0540
0	2	0	43.6589	43.6589	43.5890	0.0699
1	1	6	51.8153	51.8153	51.7970	0.0183
1	2	3	53.5411	53.5411	53.5263	0.0148
0	0	8	55.4761	55.4761	55.4760	0.0001
2	0	6	61.2559	61.2559	61.2753	-0.0194
2	2	0	63.3328	63.3328	63.3456	-0.0128
1	1	8	64.5843	64.5843	64.6020	-0.0177
1	0	9	67.4561	67.4561	67.4961	-0.0400

✓ **Pour le composé $Sr_2In_{0,5}Sb_{0,5}O_4$:**

La comparaison du spectre de diffraction de l'échantillon $Sr_2In_{0,5}Sb_{0,5}O_4$ avec celui de la fiche ASTM N° 98-015-2328 (Fig. III.4) révèle la présence de tous les pics

caractéristiques de la structure et aucune trace d'une phase parasite, ceci indique nous avons synthétisé une phase pure de $\text{Sr}_2\text{In}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{O}_4$.

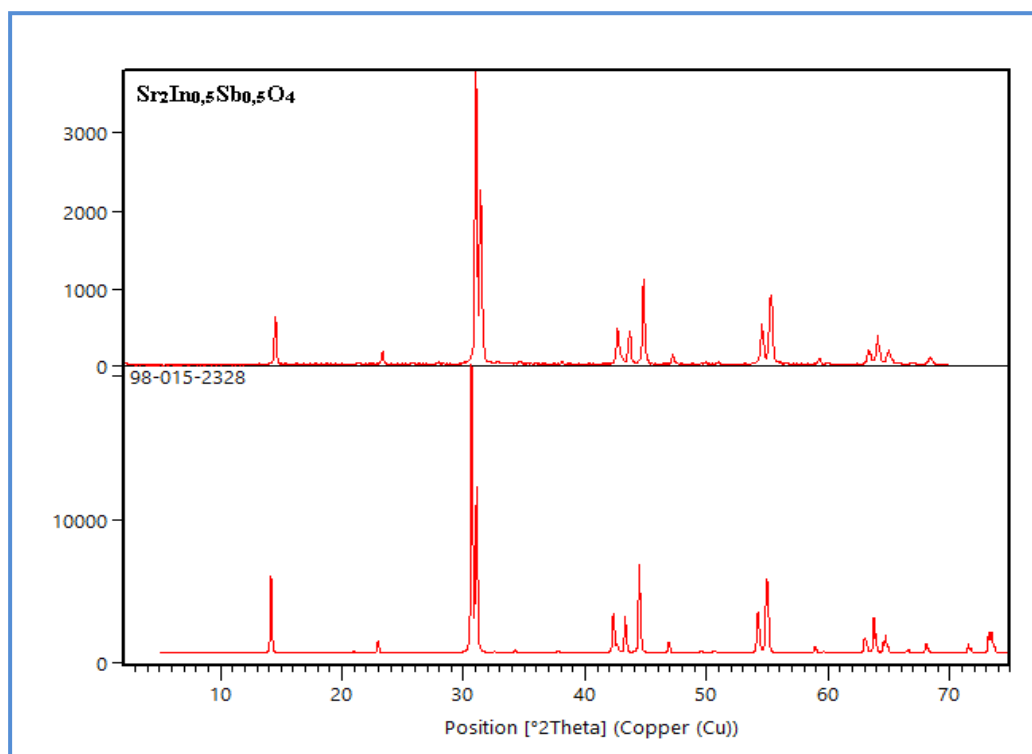


Figure III.4: Comparaison du diffractogramme de l'échantillon $\text{Sr}_2\text{In}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{O}_4$ avec la fiche ASTM N°(98-015-2328).

Le composé $\text{Sr}_2\text{In}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{O}_4$ cristallise dans un système orthorhombique de groupe d'espace $Pbam$. 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.

Tableau III.5: Paramètres cristallographiques du composé $\text{Sr}_2\text{In}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{O}_4$.

Paramètres	Théorique	Calculer
a (Å)	5.7740	5.6652
b (Å)	12.5430	12.4597
c (Å)	5.7590	5.7413
		90,0000
Alpha (°)	90,0000	
Beta(°)	90,0000	90,0000
Gamma(°)	90,0000	90,0000
Volume de maille (10^6pm^3)	417.09	405.26

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 $\text{Sr}_2\text{In}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{O}_4$.

h	k	l	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff
0	2	0	14.5016	14.5016	14.2172	0.2844
1	1	1	23.3082	23.3082	23.1845	0.1237
1	3	1	30.9818	30.9818	30.9089	0.0729
0	0	2	31.4409	31.4409	31.1575	0.2834
1	5	1	42.6656	42.6656	42.6529	0.0127
0	6	0	43.6449	43.6449	43.5857	0.0592
2	0	2	44.7877	44.7877	44.9603	-0.1726
2	2	2	47.2059	47.2059	47.3928	-0.1869
2	4	2	54.5334	54.5334	54.1912	0.3422
1	3	3	55.2685	55.2685	55.2860	-0.0175
1	5	3	63.3309	63.3309	63.4507	-0.1198
1	8	1	64.0839	64.0839	64.0973	-0.0134
0	0	4	64.9617	64.9617	64.9764	-0.0147
0	8	2	68.3893	68.3893	68.5497	-0.1604

✓ **Discussion des résultats :**

D'après la littérature [1], des études structurales plus approfondies ont démontré que la taille du cation alcalino-terreux a une influence clé sur l'ordre de In et Sb au sein de la structure. En effet, on comparant les volumes des deux mailles tétragonale et orthorhombique, $Ba_2In_{0,5}Sb_{0,5}O_4$ ($230,70 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$) et $Sr_2In_{0,5}Sb_{0,5}O_4$ ($417,09 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$) respectivement, les auteurs ont pensaient que l'élargissement de la maille du composé $Sr_2In_{0,5}Sb_{0,5}O_4$ pouvait être due à l'ordre In/Sb. Dans le cas de ce composé, un ordre à longue distance de In et Sb se produit, conduisant à une alternance de In et Sb dans les couches. Ceci n'est pas le cas pour le composé $Ba_2In_{0,5}Sb_{0,5}O_4$ car nous avons une distribution aléatoire des deux cations sur les sites octaédriques au sein de la structure.

Dans la structure orthorhombique, il y a aussi une inclinaison importante des octaèdres. Cela peut s'expliquer par les calculs des facteurs de tolérance pour $Ba_2In_{0,5}Sb_{0,5}O_4$ et $Sr_2In_{0,5}Sb_{0,5}O_4$. Pour le premier, un facteur de tolérance de 0,97 est obtenu, ceci est cohérent avec la structure K_2NiF_4 quasi idéale. En revanche, le facteur de tolérance pour $Sr_2In_{0,5}Sb_{0,5}O_4$ est significativement plus faible (0,91), ce qui est cohérent avec un besoin d'inclinaison des octaèdres pour atténuer les contraintes structurelles. En plus d'une telle inclinaison, les octaèdres sont non réguliers avec des différences significatives entre les longueurs de liaison axiale et équatoriale. La taille plus petite de Sb par rapport à In amène les oxygènes équatoriaux à se rapprocher du Sb, ce qui conduit à ce que les quatre liaisons équatoriales des octaèdres SbO_6 soient significativement plus courtes que celles des octaèdres InO_6 . En termes de distances de liaison moyennes, la valeur des octaèdres SbO_6 est inférieure à celle des octaèdres InO_6 , comme prévu à partir des considérations de rayons ioniques (Tab. III.7).

Tableau III.7 : Valeurs des rayons ionique.

Ion	Ba^{2+} (NC : 9)	Sr^{2+} (NC : 9)	Sb^{5+} (NC : 6)	In^{3+} (NC : 6)	O^{2-} (NC : 6)
R (Å)	1.47	1.31	0.6	0.8	1.40

II.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR)

Les spectres Infrarouges en transmission des différents échantillons ont été réalisés sur un spectrophotomètre à transformée de fourrier de type (FTIR-8400S SHIMADZU). Les nombres d’ondes étudiées sont compris entre 400- 4000 cm^{-1} pour l’infrarouge moyen. Les spectres d’analyse infrarouge obtenus pour les deux échantillons $\text{Ba}_2\text{In}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{O}_4$ et $\text{Sr}_2\text{In}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{O}_4$ sont représentés sur la figure III.5.

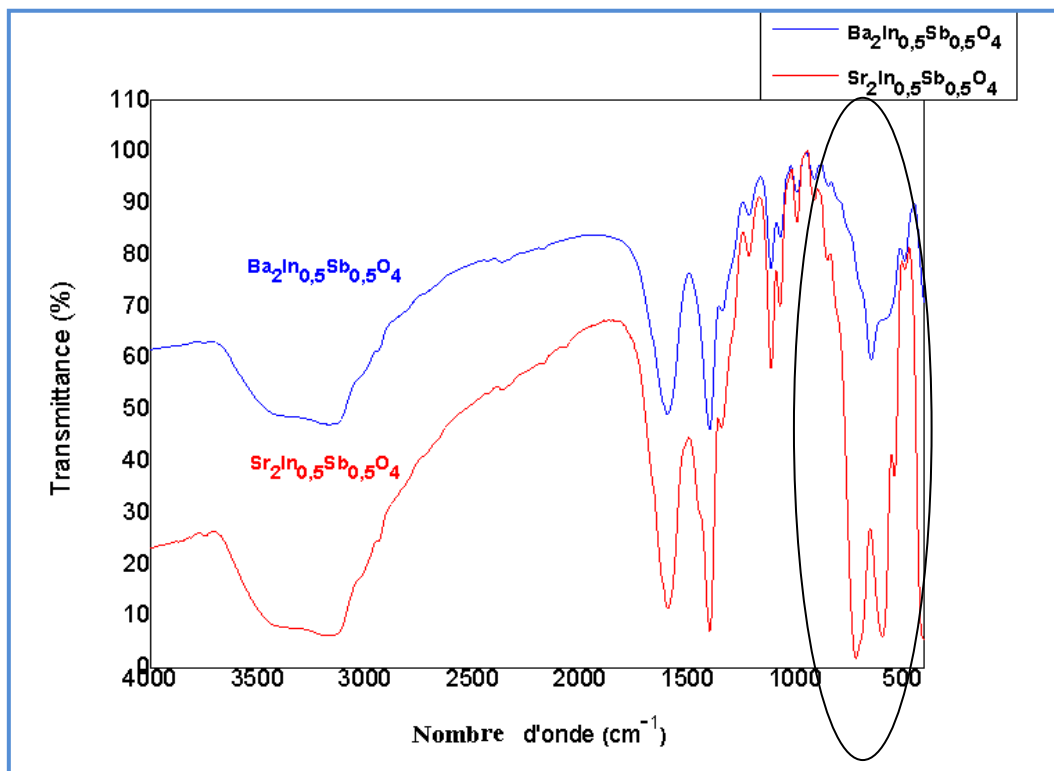


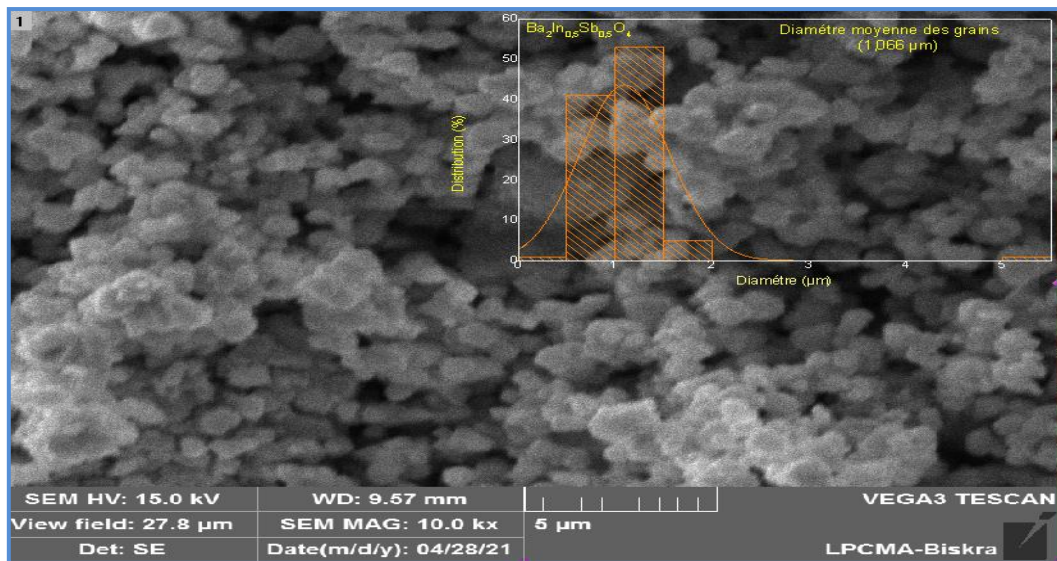
Figure III.5: Spectres infrarouge des échantillons $\text{Ba}_2\text{In}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{O}_4$ et $\text{Sr}_2\text{In}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{O}_4$.

Il faut noter que la partie du spectre qui nous intéresse est pour des nombres d’ondes entre 400- 1000 cm^{-1} . Dans cette partie on observe, surtout pour le composé $\text{Sr}_2\text{In}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{O}_4$, trois bandes fortes qui se situent vers 400, 620 et 730 cm^{-1} . D’après la littérature [2], la bande d’énergie moyenne forte (650-600 cm^{-1}) est attribuée aux étirements B-O, impliquant principalement les atomes équatoriaux des octaèdres BO_6 . La deuxième bande forte, trouvée à des énergies plus basses (environ 400 cm^{-1}), a été attribuée aux modes de déformation de ces mêmes octaèdres. La bande d’énergie la plus élevée peut être attribuée au mode d’étirement d’une liaison axiale B-O raccourcie dans les octaèdres BO_6 .

II.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

L'analyse morphologique par microscopie électronique à balayage a permis de déterminer l'état de la surface des différents échantillons. Les figures III.6 a et b illustrent les photos MEB des échantillons $Ba_2In_{0,5}Sb_{0,5}O_4$ et $Sr_2In_{0,5}Sb_{0,5}O_4$, préparé par la méthode céramique .

(a)



(b)

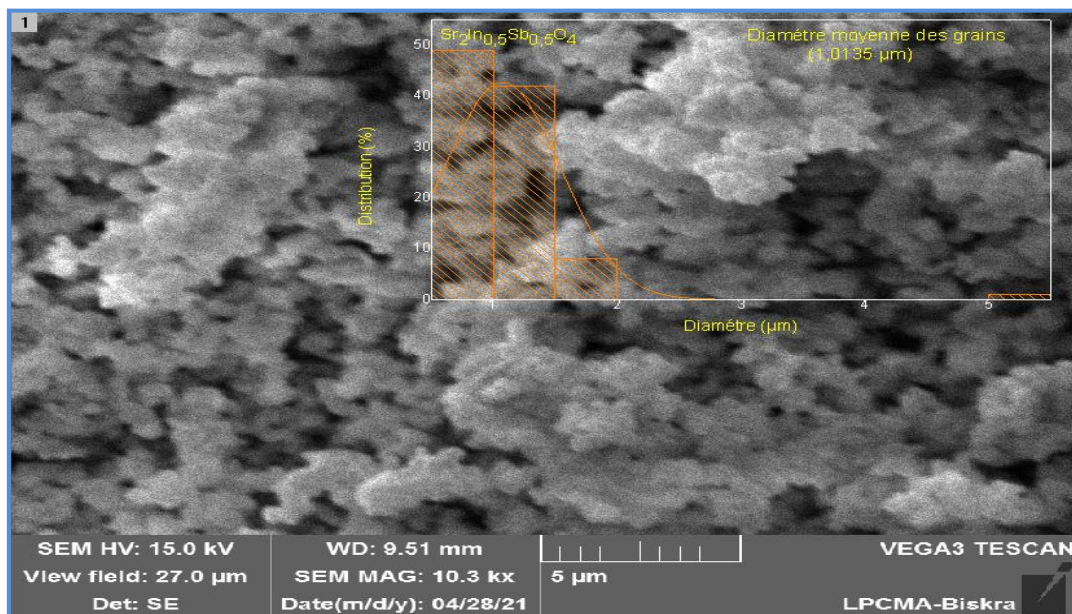


Figure III.6: Micrographes de MEB pour : (a) $Ba_2In_{0,5}Sb_{0,5}O_4$ et (b) $Sr_2In_{0,5}Sb_{0,5}O_4$.

Les micrographies de ces phases, indique que les échantillons obtenus se présentent se formes d'agglomérats et ont différents formes et taille. Ils montrent que les matériaux sont un peu denses avec porosité intergranulaire faible.

Les histogrammes de distribution de la taille des grains correspondants obtenus par analyse statistique d'environ 100 particules à l'aide du logiciel Image J sont affichés dans les figures III.6. Les courbes d'ajustement gaussiennes révèlent que le moyen de la taille des grains varie entre 1.15-1 μ m.



I. La synthèse des composés par la méthode d'échange d'ions

✓ Produits de départ:

Les matières premières sont des oxydes et des carbonates qui sont représentées avec leurs propriétés dans le tableau III.8.

Tableau III.8: Caractéristiques des précurseurs de synthèse.

Nom	Formule chimique	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Pureté (%)	Etat physique	Fournisseur
Dioxyde de titane	TiO ₂	79,87	99	Poudre blanche	BIOCHEM Chemopharma
Oxyde de samarium	Sm ₂ O ₃	348,70	99,9	Poudre jaune	Strem Chemicals
Carbonate de sodium	Na ₂ CO ₃	105,99	99	Poudre blanche	BIOCHEM Chemopharma
Hydroxyde de potassium	KOH	56.11	85	Cristaux blancs	Panreac
Acide nitrique	HNO ₃	63.01	65	Liquide incolore	Sigma Aldrich

✓ Description de la méthode de Synthèse par échange d'ions :

Dans cette partie nous avons essayé de synthétiser trois compositions selon deux différentes méthodes de synthèse :

- ✚ La composition NaSmTiO₄ : synthèse par voie solide.
- ✚ La composition HSmTiO₄ : synthèse par échange d'ions de NaSmTiO₄ dans HNO₃.
- ✚ La composition KSmTiO₄ : synthèse par échange d'ions de HSmTiO₄ dans KOH.

Ces différentes étapes sont résumées dans la figure III.7 et expliquées ci-dessous :

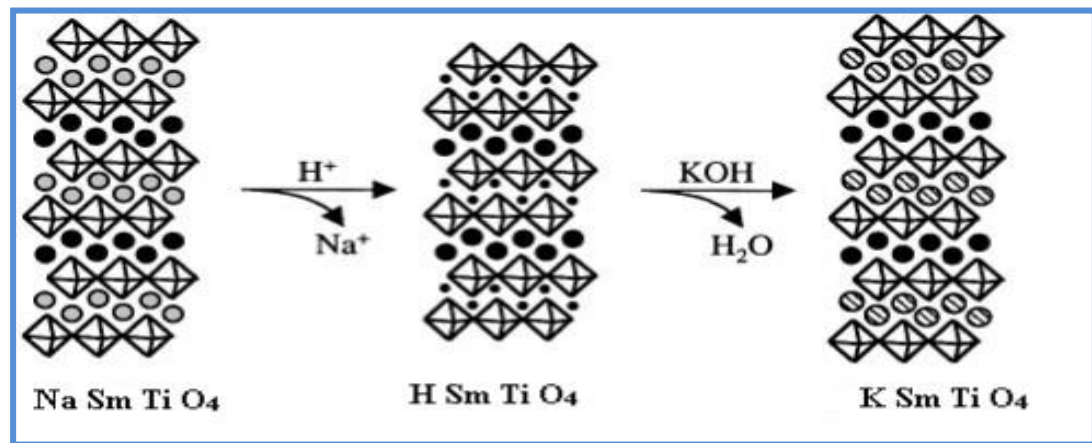
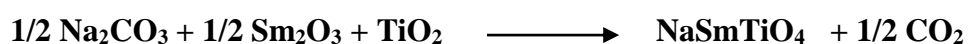


Figure III.7: Les différentes étapes de synthèse par la méthode d'échange d'ion [3].

- a. La synthèse de l'oxyde de départ NaSmTiO_4 a été réalisée par réaction à l'état solide. Les précurseurs Na_2CO_3 , Sm_2O_3 et TiO_2 sont mélangées, en proportions stœchiométriques, en présence de l'acétone et broyées de manière homogène dans un mortier pendant 30 minutes. Il faut noter qu'un excès d'environ 30% de Na_2CO_3 a été ajouté au mélange de départ pour compenser la perte de sodium à haute température. Le mélange est placé dans l'étuve à une température de 70°C jusqu'à l'évaporation de l'acétone, puis broyé à sec pendant 30 minutes supplémentaires. La poudre finale est ensuite calcinée à une température de 950°C pendant 1h dans un creuset d'alumine. La réaction chimique selon laquelle s'effectue cette synthèse est :



- b. Les composés HSmTiO_4 et KSmTiO_4 ont été synthétisés par la voie d'échange d'ions. Les étapes générales ont été résumées dans la figure III. 8. La poudre cristalline NaSmTiO_4 a été soumise à un échange d'ions en utilisant 0,1 M de HNO_3 pour former HSmTiO_4 . Cela a été fait à température ambiante (RT) avec une agitation continue (en utilisant un barreau magnétique) pendant 24 heures. Après l'achèvement de cette étape, le composé formé (HSmTiO_4) a été lavé avec de l'eau distillée dans la centrifugeuse puis séché dans une étuve à 75°C pendant 1 heure.
- c. Enfin, le composé HSmTiO_4 (1g) a été soumis à un échange d'ions avec 1M KOH (100ml). Cette étape a été effectuée sous agitation magnétique à environ 60°C

pendant 3 jours. Pour obtenir KSmTiO_4 , le poudre finale à été calcinée à $500\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 12 h avant d'être analysée.

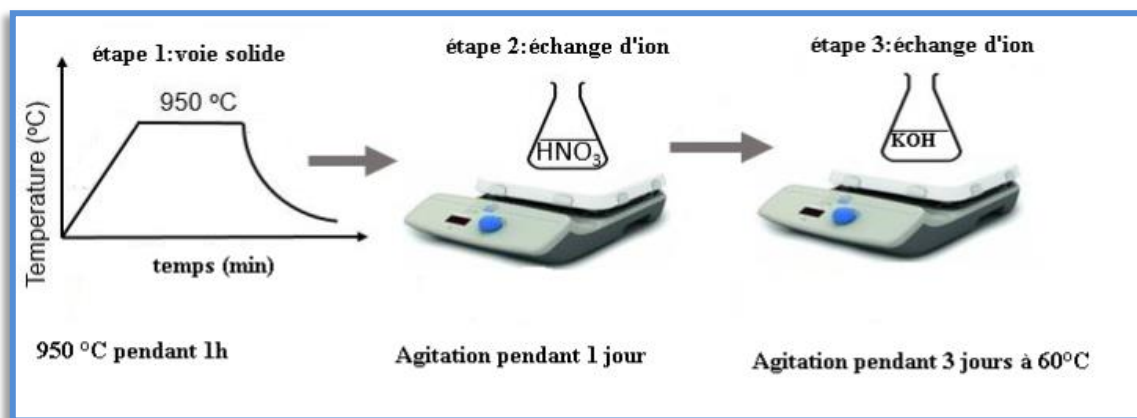


Figure III.8: Représentation schématique des étapes de la synthèse de HSmTiO_4 et KSmTiO_4 à partir de NaSmTiO_4 [1].

Les différentes étapes pour élaborer des échantillons par cette voie sont résumées dans la figure III.9.

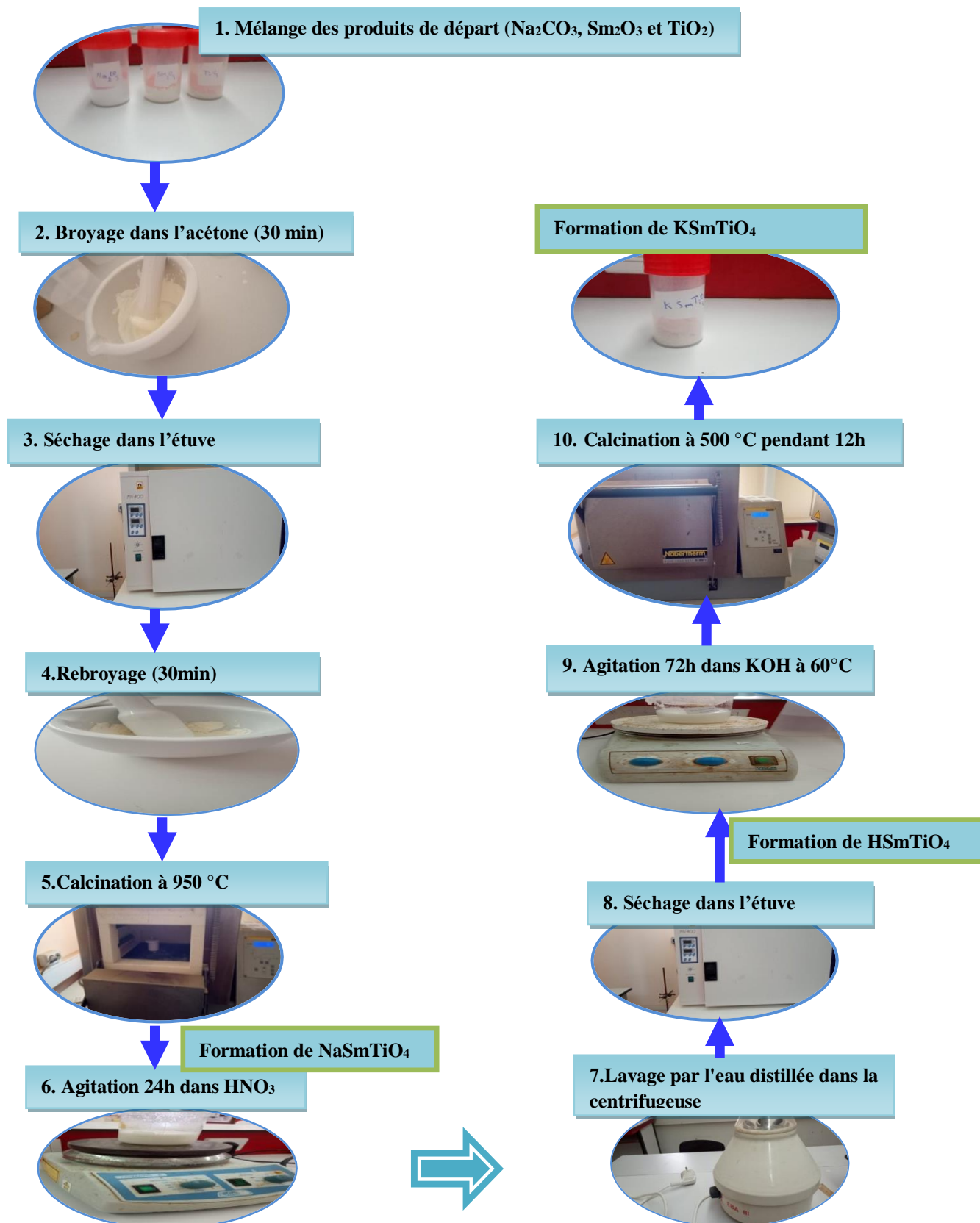


Figure III. 9: Les différentes étapes de synthèse par la voie d'échange d'ions.

II. Techniques de caractérisations

II.1. Caractérisation microstructurale par MEB/EDS

II.1.1. Observation MEB

Les figures III.10 (a, b et c) illustrent les photos MEB des échantillons NaSmTiO_4 , HSmTiO_4 et KSmTiO_4 .

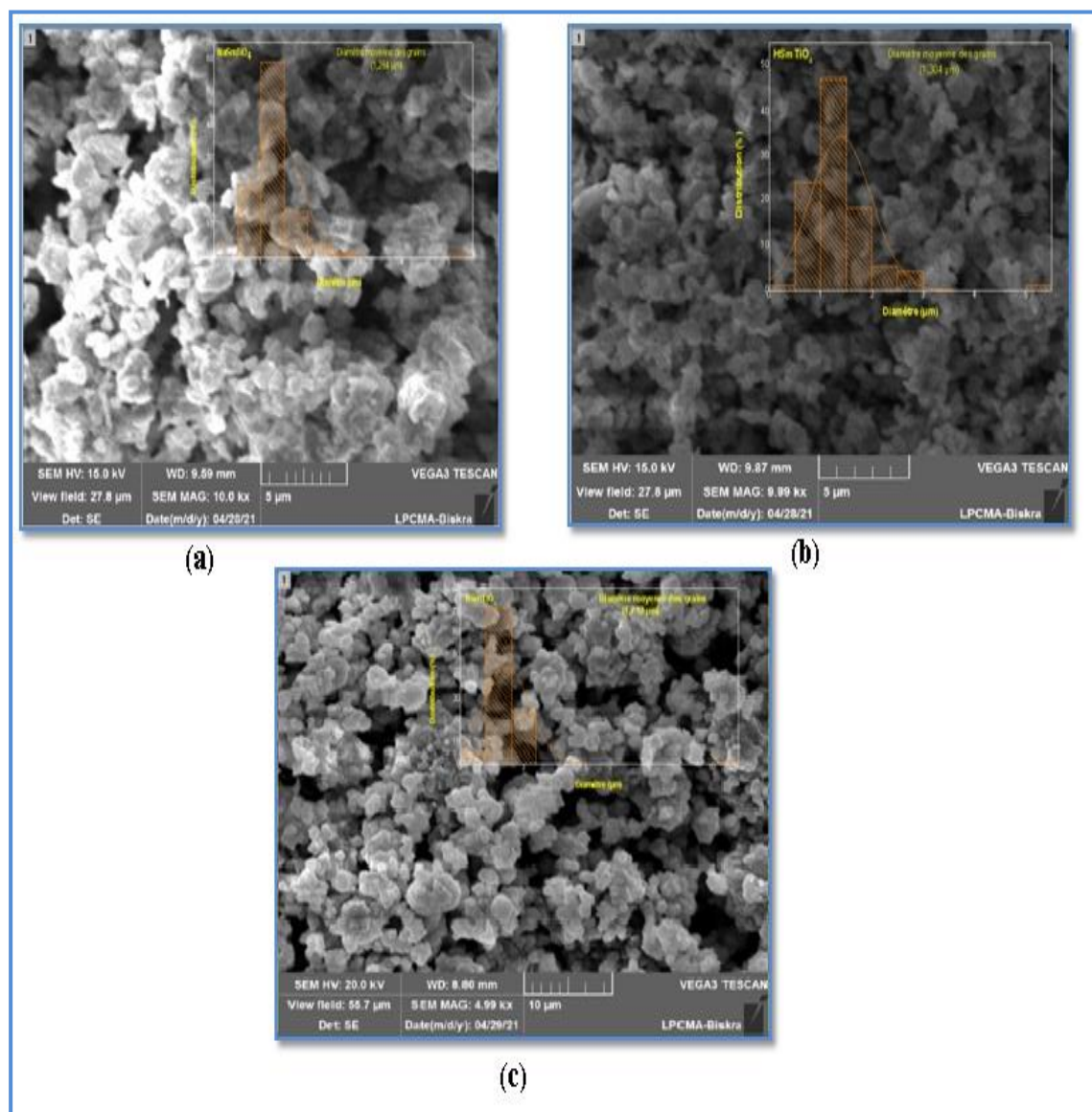


Figure III.10: Micrographes de MEB pour : (a) NaSmTiO_4 , (b) HSmTiO_4 et (c) KSmTiO_4 .

La microstructure de nos échantillons est constituée de petits et de moyens grains, de forme plus ou moins sphérique avec des tailles moyennes différentes dans la même composition. Généralement, les tailles moyennes des grains, pour les trois compositions, sont comprises entre 1.25µm et 1.5 µm, calculées par le logiciel Image J.

II.1.2. Microanalyse par X-EDS

La spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) couplée au MEB est une technique d'analyse qui permet de déterminer la composition chimique de la surface examinée via la détection qualitative et quantitative des éléments atomiques présents [4]. Donc pour identifier les éléments constituant nos matériaux synthétisés et voir le succès de notre synthèse, une analyse dispersive en énergie (EDS) a été réalisée sur les poudres NaSmTiO₄, HSmTiO₄ et KSmTiO₄ (Fig. III.11.a-c).

On observe d'après les courbes de la microanalyse :

- ✚ La présence de tous les éléments constituant la composition NaSmTiO₄ (Na, Sm, Ti, O) (Fig. III.11.a).
- ✚ L'absence de l'hydrogène dans la composition HSmTiO₄ et la présence en quantité faible du Na (Fig. III.11.b).
- ✚ En plus des éléments K, Sm, Ti, O, on note la présence de Na dans l'analyse du composé KSmTiO₄ (Fig. III.11.c).

Ces résultats indiquent la formation complète de la phase NaSmTiO₄ et incomplète de la phase KSmTiO₄. Par contre la phase HSmTiO₄ n'as pas été formée car l'absence de l'hydrogène et la présence de sodium indique que l'échange n'as pas été fait entre Na⁺ et H⁺. Ceci peut être dû au temps d'échange (24h d'agitation) qui n'était pas assez suffisant, car d'après la littérature [1] ce temps varie de 24h à 30h ou plus. Donc après agitation à température ambiante de la poudre NaSmTiO₄ dans HNO₃, nous avons toujours le même composé qui est NaSmTiO₄. Donc c'est ce dernier qui a été mis sous agitation à 60°C dans le KOH et l'échange à été fait entre Na⁺ et K⁺ mais pas totalement, car la présence du sodium et du potassium dans la microanalyse du composé supposé KSmTiO₄ confirme cet échange incomplet.

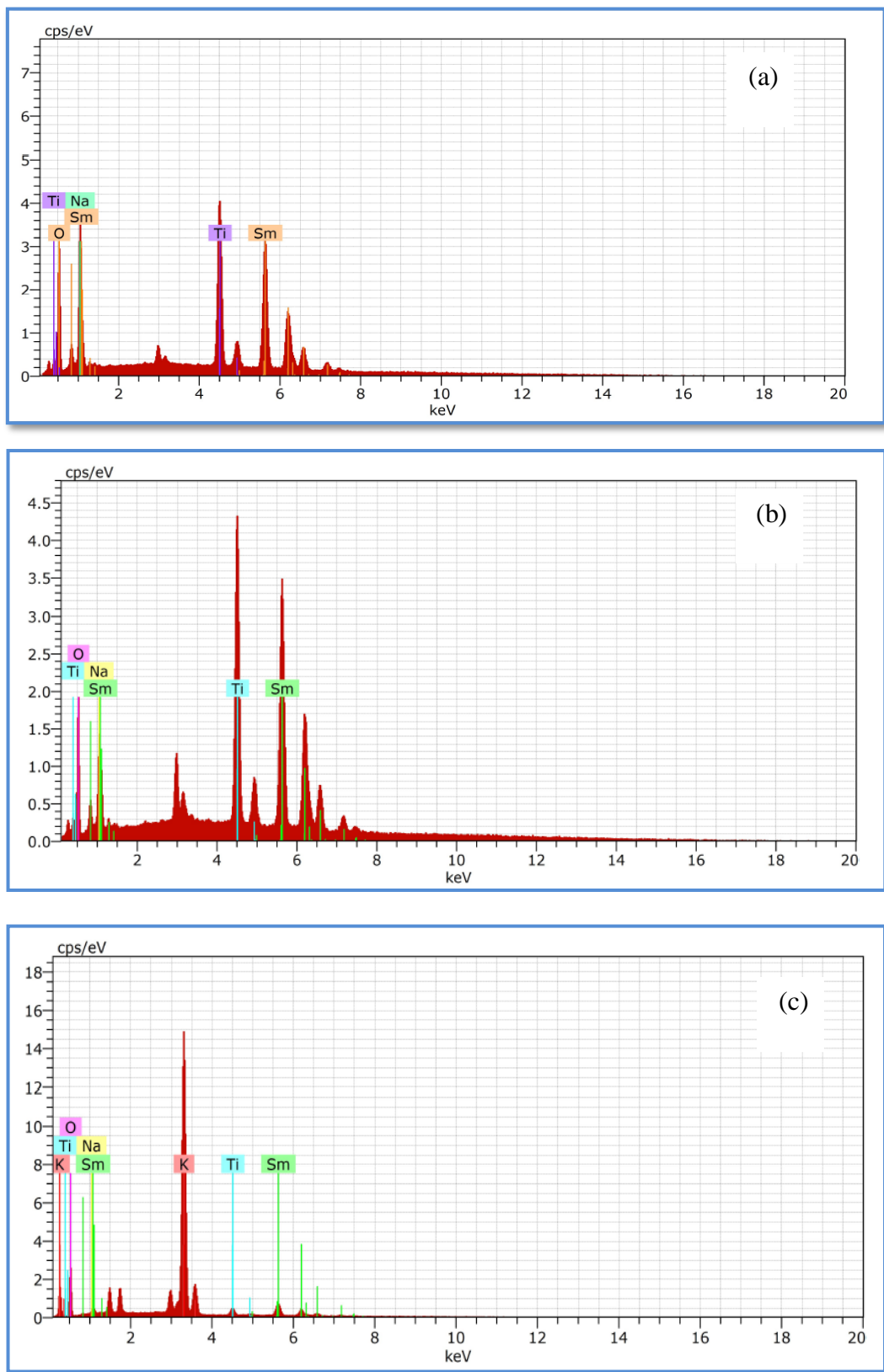


Figure III.11 : Courbe de la microanalyse (EDS) des échantillons (a) NaSmTiO₄, (b) HSmTiO₄ et (c) KSmTiO₄.

II.2. Analyse par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes de rayons X des composés NaSmTiO_4 , HSmTiO_4 et KSmTiO_4 sont présentés sur les figures III.12.

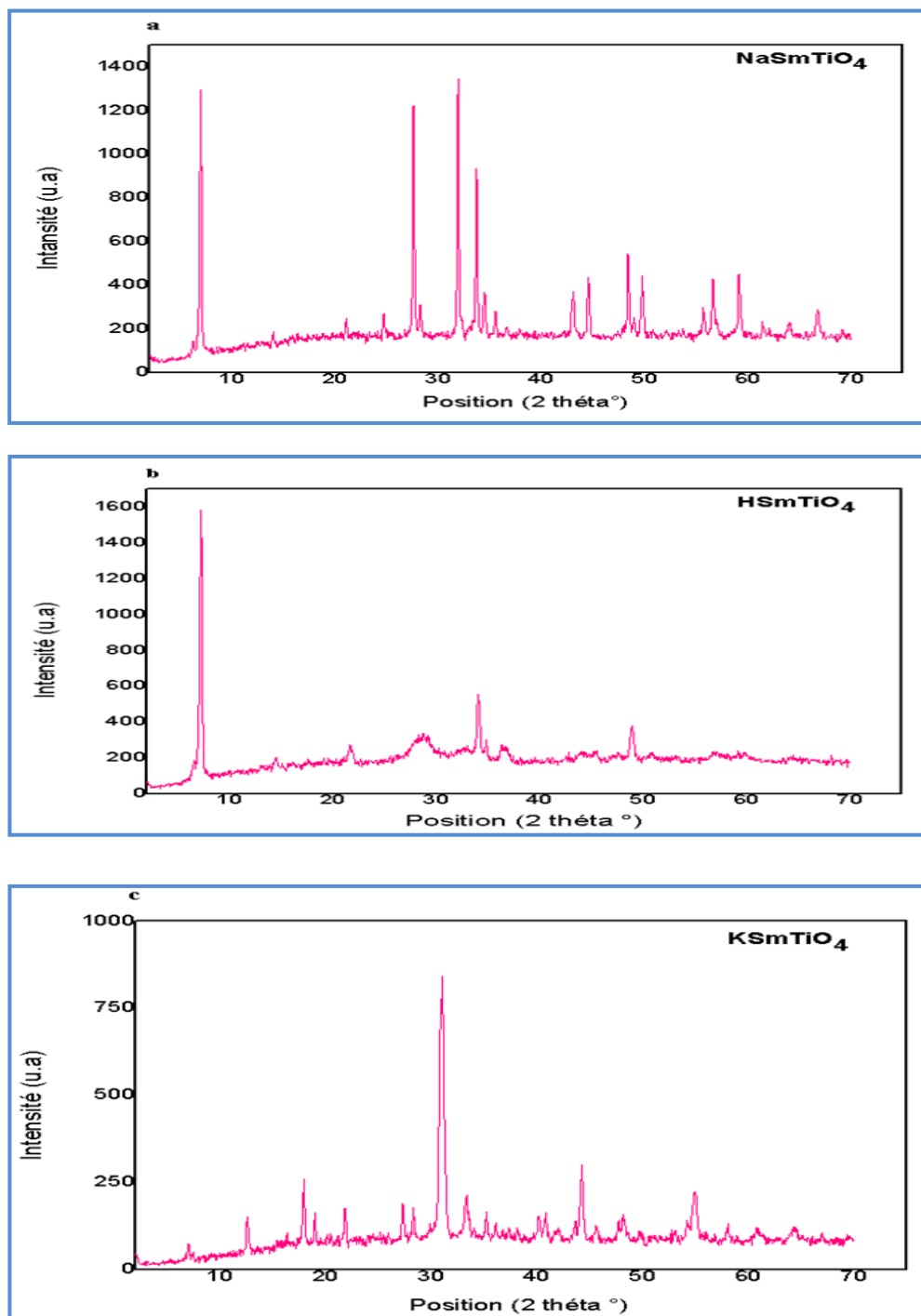


Figure III.12: Diffractogramme des échantillons (a) NaSmTiO_4 , (b) HSmTiO_4 et (c) KSmTiO_4 .

Les diffractogrammes de ces échantillons ont été traités à l'aide du programme X'Pert HighScore plus et l'indexation des raies est faite par comparaison avec les valeurs 2θ présentées dans les fiches ASTM de ce type de composés, nous avons trouvé:

✓ **Pour le composé NaSmTiO₄:**

On comparant le spectre de diffraction de l'échantillon NaSmTiO₄ avec celui de la fiche ASTM N° 98-008-2005 (Fig. III.13), on remarque la présence de tous les pics caractéristiques de la structure et aucune trace d'une phase parasite, ceci indique nous avons synthétisé une phase pure de NaSmTiO₄.

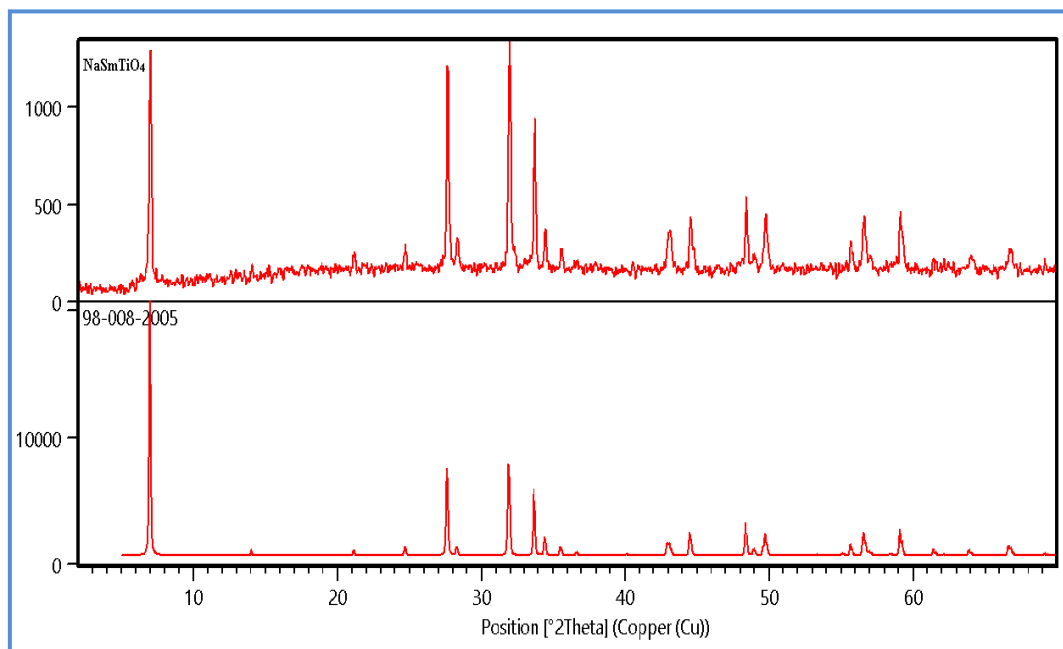


Figure III.13: Comparaison du diffractogramme de l'échantillon NaSmTiO₄ avec celui de la fiche ASTM N° (98-008-2005).

Le composé NaSmTiO₄ cristallise dans un système tétragonal de groupe d'espace P 4/nmm. Les paramètres de maille théoriques et calculés avec le logiciel Celref sont donnés dans le tableau III.9. Comme on peut le remarquer ces valeurs sont très proches.

Tableau III.9 : Paramètres cristallographiques du composé NaSmTiO₄.

Paramètres	Théorique	Calculer
a (Å)	3,7610	3.7592
b (Å)	3,7610	3.7592
c (Å)	12,6340	12.6196
Alpha (°)	90,0000	90,0000
Beta(°)	90,0000	90,0000
Gamma(°)	90,0000	90,0000
Volume de maille (10 ⁶ pm ³)	178,71	178.34

La liste des pics, leurs positions en 2 Θ ainsi que les indices des plans (hkl) correspondants sont reportés dans le tableau III.10.

Tableau III.10 : Liste des pics de diffraction pour le composé NaSmTiO₄.

h	k	l	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff
0	0	1	7.0420	7.0420	7.0049	0.0371
0	0	2	14.0678	14.0678	14.0362	0.0316
0	0	3	21.1435	21.1435	21.1210	0.0225
0	1	1	24.7686	24.7686	24.7124	0.0562
0	1	2	27.6604	27.6604	27.6221	0.0383
0	0	4	28.3198	28.3198	28.2887	0.0311
0	1	3	31.9652	31.9652	31.9291	0.0361
1	1	0	33.7592	33.7592	33.7197	0.0395
1	1	1	34.5205	34.5205	34.4825	0.0380
0	0	5	35.5958	35.5958	35.5713	0.0245
1	1	2	36.6994	36.6994	36.6875	0.0119
0	1	5	43.0868	43.0868	43.1744	-0.0876
1	1	4	44.6037	44.6037	44.5748	0.0289
0	2	0	48.4470	48.4470	48.4306	0.0164
0	2	1	49.0489	49.0489	48.9997	0.0492

✓ Pour le composé supposé HSmTiO_4 :

D'après la comparaison entre la diffractogramme de composé HSmTiO_4 avec celui de la fiche ASTM N° 01-089-0494 (Fig. III.14), on observe la présence presque de tous les pics caractéristiques de la phase, surtout le pic principal à $2\theta \sim 7^\circ$, et un élargissement de quelques pics qui sont indiqués par les flèches.

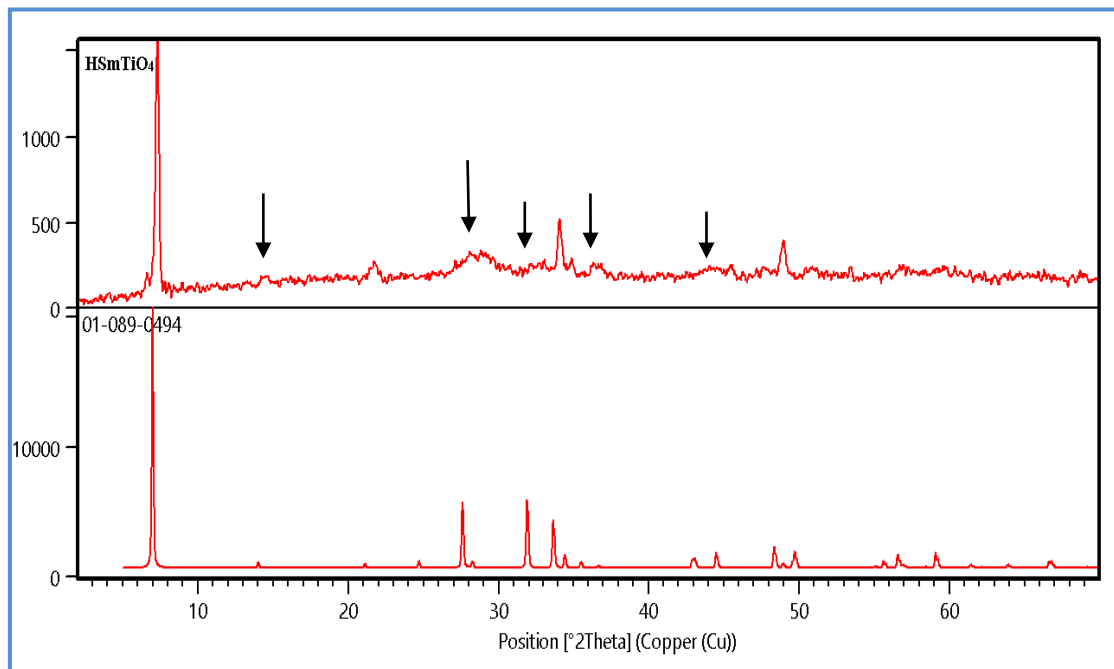


Figure III.14: Comparaison du diffractogramme de l'échantillon HSmTiO_4 avec la fiche ASTM N° (01-089-0494).

Le composé HSmTiO_4 n'est qu'en réalité, d'après la microanalyse EDS, que NaSmTiO_4 qui a perdu un peu de sa cristallinité après 24heures dans HNO_3 . Donc, c'est pour cela nous n'avons pas fait le calcul des ces paramètres cristallins.

✓ Pour le composé KSmTiO_4 :

On comparant le spectre de diffraction de l'échantillon KSmTiO_4 avec celui de la fiche ASTM N° 98-009-3839 (Fig. III.15), on remarque la présence de quelques pics caractéristiques de la structure avec des intensités plus au moins faibles et la présence des phases parasites. Le pic principal caractérisant cette structure ($2\theta \sim 7^\circ$), indiqué par la flèche, est présent avec une très très faible intensité. Le composé KSmTiO_4 n'est pas

pur, ceci confirme les résultats de la microanalyse EDS, c'est pour cela nous n'avons pas fait le calcul de ces paramètres cristallins.

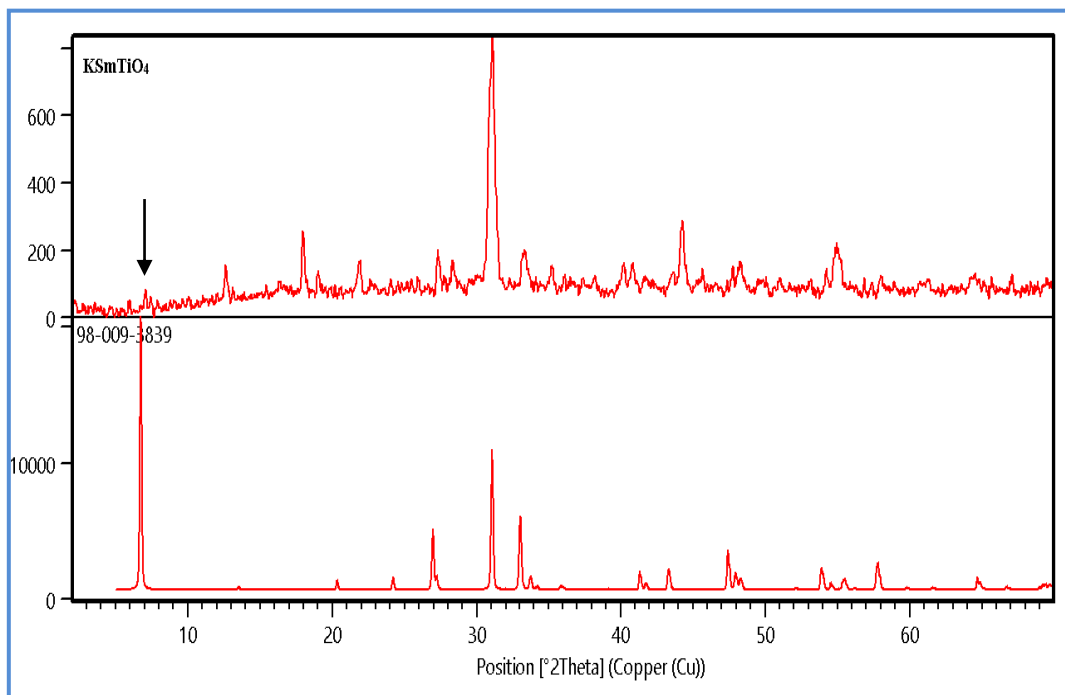


Figure III.15: Comparaison du diffractogramme de l'échantillon KSmTiO_4 avec la fiche ASTM N° (98-009-3839).

D'après nos recherches, la réussite de la synthèse d'échange d'ions demande :

- ✚ Un peu plus de temps d'agitation.
- ✚ L'agitation à différentes températures.
- ✚ La maîtrise des quantités de l'échangeur d'ion dans l'acide ou la base.
- ✚ Faire plusieurs essais, en vérifiant toujours la composition avec l'EDS, pour trouver les paramètres exacts pour réussir l'échange.

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

L'analyse par spectroscopie infrarouge (IR) des échantillons: NaSmTiO_4 , HSmTiO_4 et KSmTiO_4 est représentée dans la figure III.16.

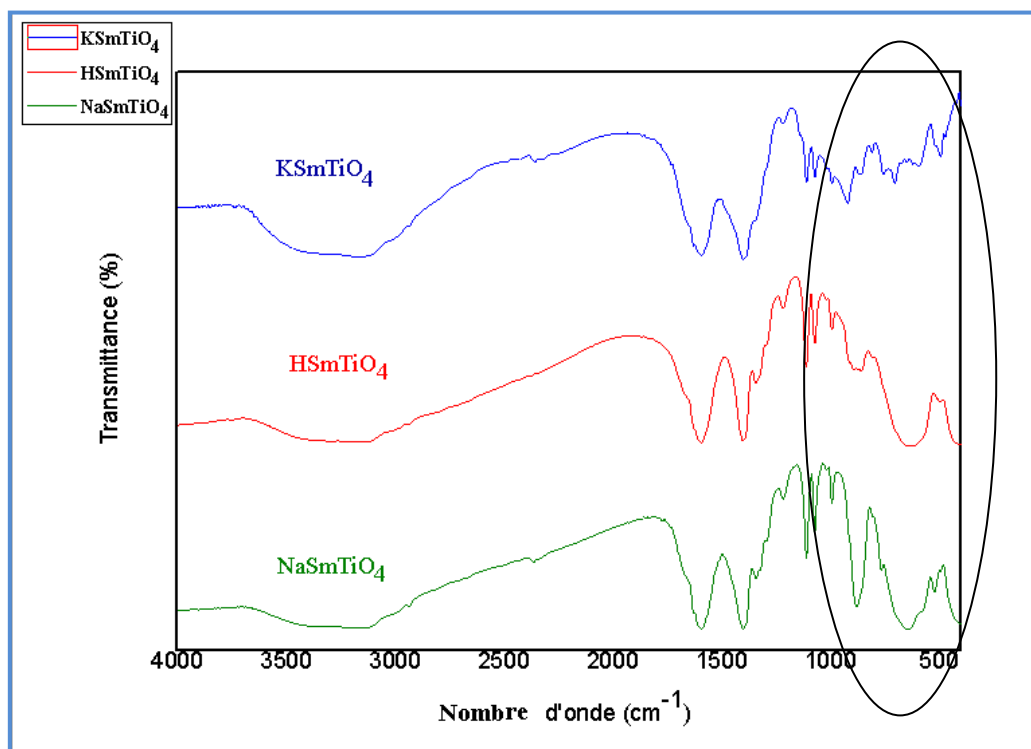


Figure III.16: Spectres infrarouge des échantillons NaSmTiO₄, HSmTiO₄ et KSmTiO₄.

Comme dans le cas des composés de la partie A, on observe dans la partie du spectre de 400-1000cm⁻¹ trois bandes. Ces bandes se situent à 400 (déformation des octaèdres BO₆), 650 (étirements des liaisons équatoriaux B-O) et 870cm⁻¹ (étirement d'une liaison axiale B-O raccourcie).

Références bibliographiques

- [1] **A. S. Gupta**, Topochemical synthesis and characterization of octahedral rotation induced noncentrosymmetric layered perovskites , Thèse de doctorat, *Université de pennsylvania*, **2016**.
- [2] **A. E. Lavat, E. J. Baran**, IR-spectroscopic characterization of $\text{NaLn}^{\text{III}}\text{TiO}_4$ and $\text{AgLn}^{\text{III}}\text{TiO}_4$ oxides related to the K_2NiF_4 structural type, *Journal of Alloys and Compounds* 419 (2006) 334–336.
- [3] **R. Schaak, T. Mallouk** , A New Series of Ruddlesden`Popper Phases Synthesized by Ion-Exchange of HLnTiO_4 , **161, 225-232 (2001)**.
- [4] **M. S. Mahboub**, Synthèse, caractérisation par diffraction X et spectroscopie Raman des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5-\delta}$ ($\delta=0, 0.5$), **2012**.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le travail effectué durant ce mémoire est l'élaboration et la caractérisation des composés de structure K_2NiF_4 .

Deux types de phases de formule générale $A_2B_{0.5}B'_{0.5}O_4$ [$A_2In_{0.5}Sb_{0.5}O_4$ (A : Sr, Ba)] et $AA'BO_4$ [$ASmTiO_4$ (A : Na, H, K)] ont été choisies pour cette étude. 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 la microanalyse EDS.

Les résultats obtenus sont :

1. Pour les phases $A_2In_{0.5}Sb_{0.5}O_4$ (A : Sr, Ba) :

- ✓ Nous avons pu synthétiser, par voie solides, des phases pures ayant comme structure K_2NiF_4 et de formule générale $A_2B^{3+}_{0.5}B'^{5+}_{0.5}O_4$ avec à la fois des cations 3+ et 5+ dans les sites octaédriques.
- ✓ Les résultats DRX ont révélé que le composé $Ba_2In_{0.5}Sb_{0.5}O_4$ cristallise dans un système tétragonal avec un groupe d'espace $I4/mmm$ et les paramètres de maille $a=b = 4.1529(\text{Å})$, $c = 13.2514(\text{Å})$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Tandis que le composé $Sr_2In_{0.5}Sb_{0.5}O_4$ cristallise dans un système orthorhombique de groupe d'espace $Pbam$, de paramètres de maille $a = 5.6652(\text{Å})$, $b = 12.4597(\text{Å})$, $c = 5.7413(\text{Å})$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.
- ✓ L'analyse par IR a révélé la présence de trois bandes : bande d'énergie moyenne forte ($650-600\text{ cm}^{-1}$) est attribuée aux étirements B-O, impliquant principalement les atomes équatoriaux des octaèdres BO_6 . La deuxième bande forte, trouvée à des énergies plus basses (environ 400 cm^{-1}), a été attribuée aux modes de déformation de ces mêmes octaèdres. La bande d'énergie la plus élevée peut être attribuée au mode d'étirement d'une liaison axiale B-O raccourcie dans les octaèdres BO_6 .

Conclusion générale

- ✓ L'étude morphologique de ces phases indique que les échantillons obtenus se présentent sous des formes d'agglomérats et ont différentes formes et tailles.

2. Pour les phases $AA'BO_4$ [$A\text{SmTiO}_4$ ($A : \text{Na}, \text{H}, \text{K}$)] :

Deux méthodes de synthèse ont été utilisées, la synthèse par voie solide et la synthèse par échange d'ions de NaSmTiO_4 dans HNO_3 (pour former HSmTiO_4) et de HSmTiO_4 dans KOH chaud (pour former KSmTiO_4) :

- ✓ Nous avons pu synthétiser par voie solide une phase pure de NaSmTiO_4 qui cristallise dans un système tétragonal de groupe d'espace $P 4/nmm$ avec les paramètres $a = b = 3.7592(\text{Å})$, $c = 12.6196(\text{Å})$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.
- ✓ Malheureusement la synthèse des phases HSmTiO_4 et KSmTiO_4 par la méthode d'échange d'ions n'a pas donné de bons résultats. En fait, les résultats de la microanalyse EDS indiquent la formation complète de la phase NaSmTiO_4 (présence de tous les atomes constituants) et incomplète de la phase KSmTiO_4 (présence de tous les atomes constituants + la présence de Na). Par contre la phase HSmTiO_4 n'a pas été formée car l'absence de l'hydrogène et la présence de sodium indique que l'échange n'a pas été fait entre Na^+ et H^+ .
- ✓ Comme dans le cas des composés $A_2\text{In}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{O}_4$, on observe sur le spectre IR trois bandes. Ces bandes se situent à 400cm^{-1} (déformation des octaèdres BO_6), 650cm^{-1} (étirements des liaisons équatoriales B-O) et 870cm^{-1} (étirement d'une liaison axiale B-O raccourcie).

Perspectives

Refaire la synthèse par échange d'ions plusieurs fois, pour trouver les paramètres exacts pour réussir l'échange, en jouant sur plusieurs paramètres tels que : un temps d'agitation plus long ; l'agitation à différentes températures ; la maîtrise des quantités de l'échangeur d'ion dans l'acide ou la base et faire plusieurs essais en vérifiant toujours la composition avec l'EDS.

Annexe

Annexe n°1

Name and formula

Reference code: 98-015-2327
Compound name: Barium Indium Antimony(V) Oxide (2/0.5/0.5/4)
Common name: Barium Indium Antimony(V) Oxide (2/0.5/0.5/4)
Chemical formula: $\text{Ba}_2\text{In}_{0.5}\text{O}_4\text{Sb}_{0.5}$

Crystallographic parameters

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

a(?): 4,1650
b(?): 4,1650
c(?): 13,2990
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm³): 6,58
Volume of cell (10⁶ pm³): 230,70
Z: 2,00

RIR: 11,08

Subfiles and quality

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

Comments

Creation Date: 01/10/2006
Modification Date: 30/12/1899
Original ICSD space group: I4/MMM
Structure type: K2MgF4. Temperature factors available. Rietveld profile refinement applied. Neutron diffraction (powder)
Structure type: K2MgF4
Recording date: 10/1/2006
ANX formula: AB2X4
Z: 2
Calculated density: 6.58
R value: 0.0736
Pearson code: tI14
Wyckoff code: e2 c a
Publication title: Synthesis and structural characterisation of the new (K2 Ni F4)-type phases, A2 In0.5 Sb0.5 O4 (A = Sr, Ba)
ICSD collection code: 152327

Structure: K2MgF4

Chemical Name: Barium Indium Antimony(V) Oxide (2/0.5/0.5/4)

Second Chemical Formula: Ba2 ((In0.5 Sb0.5) O4)

References

Structure : Slater, P.R.;Islam, M.S.;Heap, R ,. *Dalton*(2005) ,463 - 460 ,**2005**

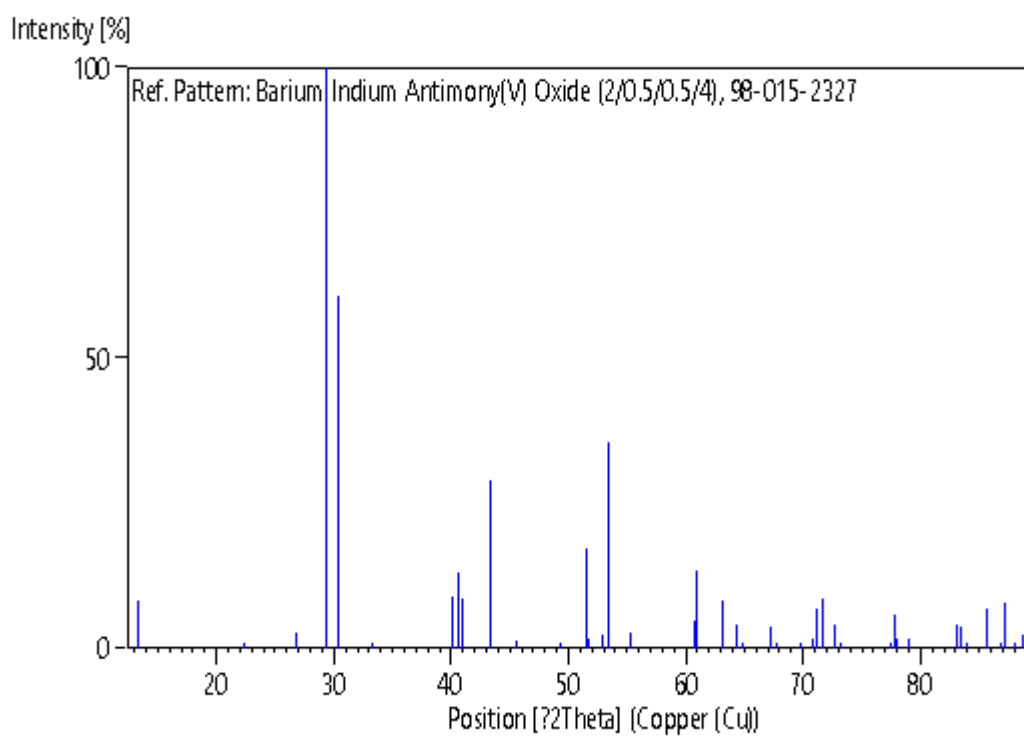
No	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	0	2	6,64950	13,305	8,2
2	0	1	1	3,97464	22,350	0,7
3	0	0	4	3,32475	26,793	2,6
4	0	1	3	3,03542	29,401	100,0
5	1	1	0	2,94510	30,324	60,9
6	1	1	2	2,69280	33,244	0,0
7	0	1	5	2,24169	40,196	8,9
8	0	0	6	2,21650	40,673	13,0
9	1	1	4	2,20456	40,903	8,6
10	0	2	0	2,08250	43,418	28,9
11	0	2	2	1,98732	45,611	1,3
12	1	2	1	1,84464	49,365	0,2
13	1	1	6	1,77098	51,565	17,2
14	0	2	4	1,76487	51,757	1,5
15	0	1	7	1,72852	52,929	2,2
16	1	2	3	1,71722	53,305	35,4
17	0	0	8	1,66238	55,210	2,6
18	1	2	5	1,52573	60,646	4,7
19	0	2	6	1,51771	61,000	13,3
20	2	2	0	1,47255	63,082	8,1
21	1	1	8	1,44767	64,294	4,0
22	2	2	2	1,43772	64,794	0,4
23	0	1	9	1,39262	67,164	3,6
24	0	3	1	1,38083	67,815	0,0
25	2	2	4	1,34640	69,796	0,5
26	1	2	7	1,33005	70,782	1,8
27	0	0	10	1,32990	70,791	0,3
28	0	3	3	1,32488	71,100	7,0
29	1	3	0	1,31709	71,585	8,4
30	0	2	8	1,29920	72,727	4,0
31	1	3	2	1,29199	73,198	0,1
32	0	3	5	1,23076	77,493	1,1
33	2	2	6	1,22654	77,809	5,8
34	1	3	4	1,22451	77,963	1,6
35	1	1	10	1,21205	78,919	1,6
36	0	1	11	1,16107	83,125	4,1
37	1	2	9	1,15763	83,428	3,8

38	2	3	1	1,15083	84,033	0,0
39	1	3	6	1,13227	85,736	6,9
40	0	3	7	1,12093	86,817	0,5
41	0	2	10	1,12084	86,826	0,7
42	2	3	3	1,11783	87,118	7,9
43	0	0	12	1,10825	88,064	0,3
44	2	2	8	1,10228	88,665	2,2

Structure

No	Name	Elem.	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	O1	O	0,00000	0,00000	0,15650	0,5000	1,0000	4e
2	O2	O	0,00000	0,50000	0,00000	0,5000	1,0000	4c
3	SB1	Sb	0,00000	0,00000	0,00000	0,5053	0,5000	2a
4	IN1	In	0,00000	0,00000	0,00000	0,5053	0,5000	2a
5	BA1	Ba	0,00000	0,00000	0,35310	0,5000	1,0000	4e

Stick Pattern



Annexe n°2

Name and formula

Reference code:	98-015-2328
Compound name:	Strontium Indium Antimony(V) Oxide (2/0.5/0.5/4)
Common name:	Strontium Indium Antimony(V) Oxide (2/0.5/0.5/4)
Chemical formula:	$\text{In}_{0.5}\text{O}_4\text{Sb}_{0.5}\text{Sr}_2$

Crystallographic parameters

Crystal system:	Orthorhombic
Space group:	P b a m
Space group number:	55

a (Å):	5,7740
b (Å):	12,5430
c (Å):	5,7590
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000

Calculated density (g/cm ³):	5,69
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	417,09
Z:	4,00

RIR:	8,08
------	------

Subfiles and quality

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

Comments

Creation Date:	01/10/2006
Modification Date:	30/12/1899
Original ICSD space group:	PMCB. The coordinates are those given in the paper but the atomic distances do not agree with those calculated during testing. The coordinates are probably correct.. At least one temperature factor is implausible or meaningless but agrees with the value given in the paper.. Temperature factors available. Rietveld profile refinement applied. Neutron diffraction (powder)
Recording date:	10/1/2006
ANX formula:	ABC4X8
Z:	4
Calculated density:	5.69
R value:	0.0191
Pearson code:	oP28
Wyckoff code:	i3 h g d a
Structure TIDY:	TRANS b,c,a origin 1/2 0 1/2
Structure TIDY:	REMARK Transformed from setting P m c b.
Publication title:	Synthesis and structural characterisation of the new (K2 Ni F4)-type phases, A2 In0.5 Sb0.5 O4 (A = Sr, Ba)
ICSD collection code:	152328
Chemical Name:	Strontium Indium Antimony(V) Oxide (2/0.5/0.5/4)
Second Chemical Formula:	Sr2 ((In0.5 Sb0.5) O4)

References

Structure: Slater, P.R.;Islam, M.S.;Heap, R., *Dalton*, **2005**, 460 - 463, (2005)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	2	0	6,27150	14,110	22,8
2	0	0	1	5,75900	15,373	0,1
3	1	1	0	5,24495	16,891	0,1
4	1	2	0	4,24784	20,896	0,5
5	0	2	1	4,24186	20,925	0,0
6	1	1	1	3,87777	22,916	4,0
7	1	2	1	3,41851	26,045	0,1
8	1	3	0	3,38642	26,296	0,0
9	0	4	0	3,13575	28,441	0,2
10	1	3	1	2,91914	30,601	100,0
11	2	0	0	2,88700	30,950	32,0
12	0	0	2	2,87950	31,033	34,2
13	2	1	0	2,81344	31,780	0,0
14	1	4	0	2,75561	32,465	0,4
15	0	4	1	2,75397	32,485	0,1
16	2	2	0	2,62248	34,163	0,6
17	0	2	2	2,61685	34,238	0,5
18	2	0	1	2,58087	34,731	0,0
19	2	1	1	2,52791	35,482	0,1
20	1	1	2	2,52412	35,537	0,0
21	1	4	1	2,48571	36,105	0,0
22	2	2	1	2,38667	37,659	0,0
23	1	2	2	2,38349	37,711	0,6
24	2	3	0	2,37567	37,840	0,0
25	1	5	0	2,30083	39,120	0,0
26	2	3	1	2,19615	41,066	0,1
27	1	3	2	2,19367	41,115	0,0
28	1	5	1	2,13662	42,265	14,9
29	2	4	0	2,12392	42,530	1,5
30	0	4	2	2,12093	42,592	1,7
31	0	6	0	2,09050	43,243	13,9
32	2	0	2	2,03876	44,398	33,4
33	2	1	2	2,01235	45,013	0,0
34	2	4	1	1,99272	45,481	0,0
35	1	4	2	1,99087	45,526	0,0
36	1	6	0	1,96564	46,143	0,2
37	0	6	1	1,96504	46,158	0,1
38	2	2	2	1,93888	46,818	4,1
39	0	0	3	1,91967	47,315	0,0
40	3	1	0	1,90240	47,771	0,0
41	2	5	0	1,89360	48,007	0,0
42	1	6	1	1,86026	48,923	0,0
43	3	2	0	1,83997	49,499	0,8
44	0	2	3	1,83560	49,624	0,0
45	2	3	2	1,83250	49,714	0,0
46	3	1	1	1,80639	50,482	0,5
47	1	1	3	1,80272	50,593	0,4
48	2	5	1	1,79885	50,709	0,1
49	1	5	2	1,79749	50,750	0,0
50	3	2	1	1,75269	52,143	0,0
51	1	2	3	1,74933	52,251	0,0
52	3	3	0	1,74832	52,284	0,0

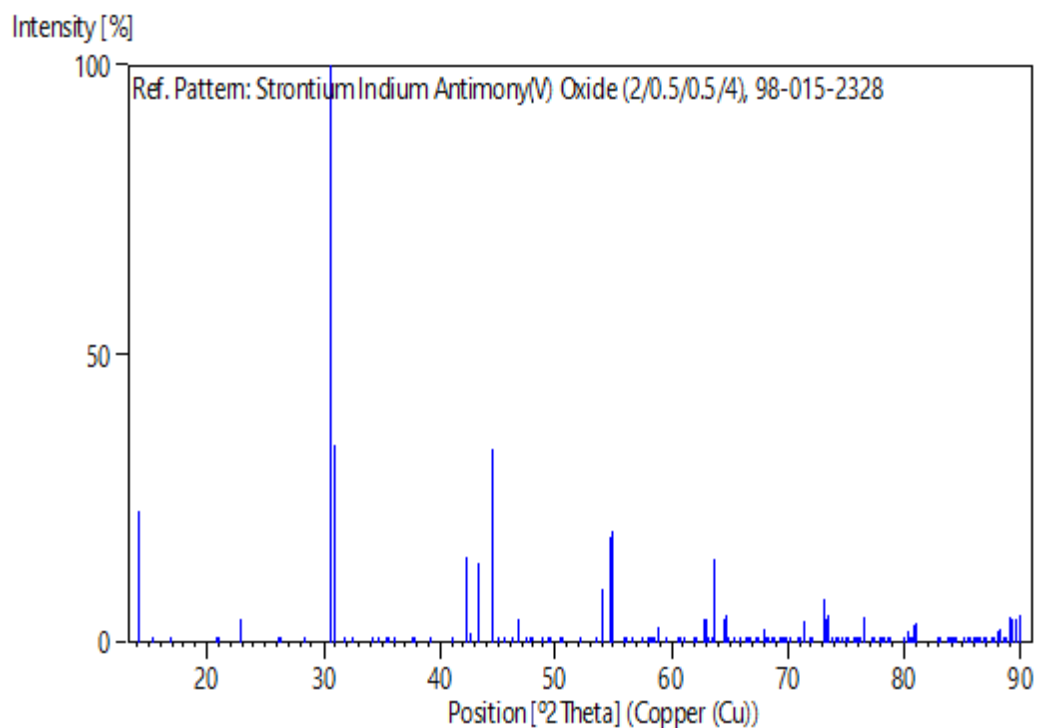
113	1	9	1	1,31876	71,480	3,7
114	3	7	0	1,31147	71,939	0,0
115	4	4	0	1,31124	71,954	0,0
116	0	4	4	1,30843	72,133	0,0
117	3	3	3	1,29259	73,159	7,6
118	4	0	2	1,29043	73,301	4,0
119	2	0	4	1,28842	73,434	4,7
120	4	1	2	1,28366	73,752	0,0
121	2	1	4	1,28168	73,885	0,0
122	3	7	1	1,27874	74,083	0,1
123	4	4	1	1,27852	74,098	0,0
124	1	7	3	1,27743	74,171	0,1
125	1	4	4	1,27607	74,263	0,0
126	3	6	2	1,27064	74,635	0,2
127	2	6	3	1,26983	74,690	0,0
128	4	2	2	1,26395	75,098	0,3
129	2	2	4	1,26206	75,230	0,3
130	2	9	0	1,25508	75,722	0,0
131	0	10	0	1,25430	75,777	0,0
132	4	5	0	1,25115	76,002	0,0
133	3	4	3	1,24707	76,295	0,0
134	2	8	2	1,24285	76,601	4,4
135	4	3	2	1,23304	77,323	0,0
136	2	3	4	1,23128	77,454	0,0
137	2	9	1	1,22629	77,828	0,0
138	1	9	2	1,22586	77,861	0,0
139	1	10	0	1,22571	77,872	0,0
140	0	10	1	1,22557	77,883	0,0
141	4	5	1	1,22263	78,105	0,1
142	1	5	4	1,22049	78,268	0,0
143	3	8	0	1,21559	78,645	0,2
144	0	8	3	1,21432	78,743	0,0
145	1	10	1	1,19886	79,961	0,0
146	3	5	3	1,19504	80,268	1,9
147	3	7	2	1,19351	80,392	0,0
148	4	4	2	1,19334	80,407	0,1
149	2	7	3	1,19285	80,446	0,0
150	2	4	4	1,19174	80,536	0,2
151	3	8	1	1,18938	80,729	0,0
152	1	8	3	1,18833	80,815	0,0
153	4	6	0	1,18784	80,856	3,0
154	0	6	4	1,18574	81,028	3,4
155	4	6	1	1,16335	82,927	0,0
156	1	6	4	1,16150	83,087	0,0
157	4	0	3	1,15372	83,775	0,0
158	0	0	5	1,15180	83,946	0,0
159	2	9	2	1,15054	84,059	0,0
160	2	10	0	1,15041	84,070	0,1
161	0	10	2	1,14994	84,113	0,2
162	4	1	3	1,14887	84,209	0,1
163	3	1	4	1,14804	84,284	0,0
164	4	5	2	1,14751	84,332	0,0
165	2	5	4	1,14610	84,460	0,0
166	3	6	3	1,13950	85,063	0,0
167	5	2	0	1,13571	85,415	0,2
168	4	2	3	1,13468	85,511	0,0
169	3	2	4	1,13388	85,586	0,2
170	0	2	5	1,13285	85,682	0,0
171	3	9	0	1,12881	86,063	0,0
172	2	10	1	1,12813	86,128	0,0

53	1	7	0	1,71134	53,502	0,0
54	2	4	2	1,70926	53,573	0,1
55	2	6	0	1,69321	54,122	8,8
56	0	6	2	1,69169	54,174	9,4
57	3	3	1	1,67293	54,832	18,2
58	1	3	3	1,67000	54,936	19,2
59	1	7	1	1,64045	56,012	0,2
60	0	4	3	1,63723	56,132	0,0
61	2	6	1	1,62445	56,613	0,0
62	1	6	2	1,62345	56,652	0,0
63	2	0	3	1,59854	57,616	0,0
64	3	1	2	1,58727	58,064	0,0
65	2	1	3	1,58571	58,127	0,0
66	2	5	2	1,58215	58,270	0,0
67	3	4	1	1,57759	58,455	0,0
68	1	4	3	1,57513	58,555	0,0
69	0	8	0	1,56788	58,852	2,6
70	3	2	2	1,55047	59,579	0,6
71	2	2	3	1,54901	59,641	0,0
72	3	5	0	1,52701	60,589	0,0
73	2	7	0	1,52245	60,790	0,0
74	1	8	0	1,51308	61,207	0,0
75	0	8	1	1,51281	61,219	0,0
76	3	3	2	1,49443	62,055	0,0
77	2	3	3	1,49313	62,115	0,0
78	3	5	1	1,47601	62,917	4,0
79	1	5	3	1,47400	63,012	4,1
80	2	7	1	1,47189	63,113	0,0
81	1	7	2	1,47114	63,149	0,0
82	1	8	1	1,46342	63,521	0,0
83	2	6	2	1,45957	63,708	14,4
84	4	0	0	1,44350	64,503	4,2
85	0	0	4	1,43975	64,691	4,8
86	4	1	0	1,43403	64,980	0,0
87	3	4	2	1,42529	65,429	0,3
88	2	4	3	1,42416	65,487	0,0
89	3	6	0	1,41595	65,915	0,0
90	0	6	3	1,41395	66,020	0,0
91	4	2	0	1,40672	66,403	0,8
92	0	2	4	1,40325	66,589	0,6
93	4	0	1	1,40019	66,753	0,0
94	4	1	1	1,39154	67,223	0,1
95	1	1	4	1,38839	67,396	0,0
96	2	8	0	1,37780	67,984	2,2
97	0	8	2	1,37699	68,030	2,2
98	3	6	1	1,37500	68,142	0,0
99	1	6	3	1,37337	68,234	0,0
100	4	2	1	1,36654	68,622	0,0
101	4	3	0	1,36447	68,741	0,0
102	1	2	4	1,36356	68,793	0,0
103	1	9	0	1,35476	69,304	0,0
104	3	1	3	1,35126	69,509	0,2
105	3	5	2	1,34906	69,639	0,0
106	2	5	3	1,34810	69,695	0,0
107	2	7	2	1,34591	69,825	0,0
108	2	8	1	1,33999	70,179	0,0
109	1	8	2	1,33942	70,213	0,1
110	3	2	3	1,32834	70,887	0,0
111	4	3	1	1,32771	70,925	0,0
112	1	3	4	1,32497	71,094	0,0

Structure

No.	Name	Elem.	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	O1	O	0,03970	0,15840	0,03130	0,5000	0,5000	8i
2	O2	O	0,46080	0,16720	0,47510	0,5000	0,5000	8i
3	O3	O	0,24420	0,48700	0,26400	0,5000	1,0000	8i
4	IN1	In	0,00000	0,00000	0,00000	0,1737	1,0000	2a
5	SB1	Sb	0,00000	0,50000	0,50000	0,3000	1,0000	2d
6	SR1	Sr	0,48340	0,14480	0,00000	0,5000	1,0000	4g
7	SR2	Sr	0,00980	0,14840	0,50000	0,5000	1,0000	4h

Stick Pattern



Annexe n°3

Name and formula

Reference code: 98-008-2005
Compound name: Sodium Samarium Titanate
Common name: Sodium Samarium Titanate
Chemical formula: $\text{Na}_1\text{O}_4\text{Sm}_1\text{Ti}_1$

Crystallographic parameters

Crystal system: Tetragonal
Space group: P 4/n m m
Space group number: 129

a (?): 3,7610
b (?): 3,7610
c (?): 12,6340
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm³): 5,30
Volume of cell (10⁶ pm³): 178,71
Z: 2,00

RIR: 9,98

Subfiles and quality

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

Comments

Creation Date: 30/11/1999
Modification Date: 30/12/1899
Original ICSD space group: P4/NMMZ. X-ray diffraction (powder)
Structure type: (La,K)2CuO4. Temperature factors available. Rietveld profile refinement applied

The structure has been assigned a PDF number (calculated powder diffraction data):
01-089-0494

Structure type: (La,K)2CuO4
Recording date: 11/30/1999
ANX formula: ABCX4
Z: 2
Calculated density: 5.3
R value: 0.024
Pearson code: tP14
Wyckoff code: f c5

Publication title: Structure and ionic conductivity of Na Ln Ti O₄; comparison with those of Na₂ Ln₂ Ti₃ O₁₀ (Ln = La, Nd, Sm, and Gd)

ICSD collection code: 82005

Structure: (La,K)₂CuO₄

Chemical Name: Sodium Samarium Titanate

Second Chemical Formula: Na Sm (Ti O₄)

References

Structure: Itoh, M.;Park, K.;Byeon, S.H., *Journal of Solid State Chemistry*, **121**, 430 - 436, (1996)

Peak list

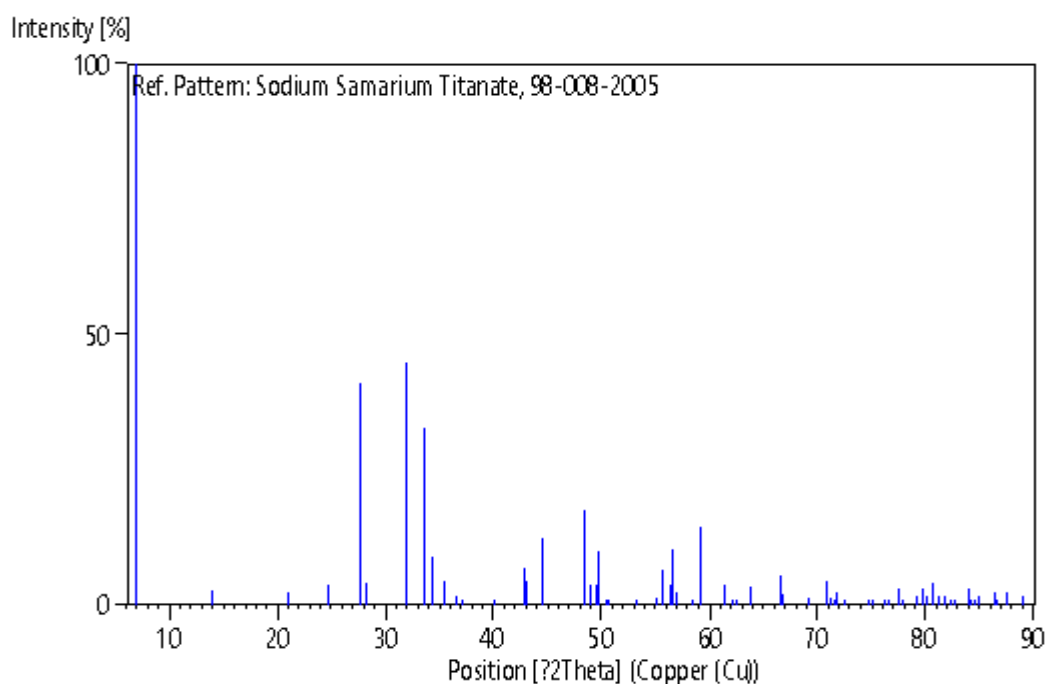
No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	0	0	1	12,63400	6,991	100,0
2	0	0	2	6,31700	14,008	2,6
3	0	0	3	4,21133	21,079	2,4
4	0	1	1	3,60467	24,678	3,9
5	0	1	2	3,23160	27,580	41,1
6	0	0	4	3,15850	28,231	4,0
7	0	1	3	2,80518	31,876	44,8
8	1	1	0	2,65943	33,674	32,7
9	1	1	1	2,60240	34,435	9,0
10	0	0	5	2,52680	35,499	4,4
11	1	1	2	2,45107	36,634	1,8
12	0	1	4	2,41871	37,141	0,3
13	1	1	3	2,24860	40,067	0,8
14	0	0	6	2,10567	42,916	6,8
15	0	1	5	2,09740	43,094	4,5
16	1	1	4	2,03434	44,500	12,5
17	0	2	0	1,88050	48,363	17,6
18	0	2	1	1,86001	48,930	3,8
19	0	1	6	1,83731	49,575	3,9
20	1	1	5	1,83181	49,734	10,0
21	0	0	7	1,80486	50,528	0,1
22	0	2	2	1,80233	50,604	0,2
23	0	2	3	1,71709	53,309	0,8
24	1	2	1	1,66726	55,034	1,2
25	1	1	6	1,65085	55,629	6,4
26	0	1	7	1,62719	56,509	3,8
27	1	2	2	1,62534	56,580	10,4
28	0	2	4	1,61580	56,944	2,3
29	0	0	8	1,57925	58,387	1,0
30	1	2	3	1,56200	59,096	14,6
31	0	2	5	1,50857	61,410	3,6
32	1	1	7	1,49341	62,102	0,9
33	1	2	4	1,48459	62,512	0,2
34	0	1	8	1,45609	63,878	3,4
35	0	0	9	1,40378	66,560	0,4
36	0	2	6	1,40259	66,624	5,5
37	1	2	5	1,40014	66,756	2,0
38	1	1	8	1,35788	69,122	1,3
39	2	2	0	1,32971	70,802	4,5
40	2	2	1	1,32241	71,253	1,2
41	0	1	9	1,31516	71,706	0,4
42	1	2	6	1,31418	71,768	2,3
43	0	2	7	1,30215	72,536	0,2
44	2	2	2	1,30120	72,597	0,0
45	2	2	3	1,26801	74,816	0,3
46	0	0	10	1,26340	75,136	0,4

47	0	3	1	1,24754	76,261	0,2
48	1	1	9	1,24144	76,704	0,6
49	1	2	7	1,23048	77,513	2,9
50	0	3	2	1,22968	77,573	2,0
51	2	2	4	1,22554	77,885	0,9
52	0	2	8	1,20936	79,130	1,5
53	0	3	3	1,20156	79,746	2,9
54	0	1	10	1,19763	80,059	1,6
55	1	3	0	1,18933	80,733	4,0
56	1	3	1	1,18410	81,164	1,5
57	2	2	5	1,17672	81,781	1,6
58	1	3	2	1,16880	82,455	0,1
59	0	3	4	1,16523	82,763	0,1
60	1	2	8	1,15130	83,991	3,0
61	0	0	11	1,14855	84,238	0,1
62	1	3	3	1,14456	84,599	0,3
63	1	1	10	1,14117	84,909	1,6
64	0	2	9	1,12491	86,434	0,8
65	2	2	6	1,12430	86,493	2,3
66	0	3	5	1,12304	86,614	0,4
67	1	3	4	1,11304	87,588	2,5
68	0	1	11	1,09847	89,055	1,6

Structure

No.	Name	Elem.	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	O1	O	0,25000	0,25000	0,07000	1,9000	1,0000	2c
2	O2	O	0,25000	0,25000	0,40300	1,3000	1,0000	2c
3	O3	O	0,75000	0,25000	0,23400	1,4000	1,0000	4f
4	TI1	Ti	0,25000	0,25000	0,26830	0,4700	1,0000	2c
5	NA1	Na	0,25000	0,25000	0,58800	1,3000	1,0000	2c
6	SM1	Sm	0,25000	0,25000	0,89200	0,4400	1,0000	2c

Stick Pattern



Annexe n°4

Name and formula

Reference code: 01-089-0494

Compound name: Sodium Samarium Titanium Oxide
Common name: Sodium samarium titanate
ICSD name: Sodium Samarium Titanium Oxide

Empirical formula: NaO_4SmTi
Chemical formula: $\text{NaSm}(\text{TiO}_4)$

Crystallographic parameters

Crystal system: Tetragonal
Space group: $P4/nmm$
Space group number: 129

a (?): 3,7613
b (?): 3,7613
c (?): 12,6335
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm^3): 5,30
Volume of cell (10^6 pm^3): 178,73
Z: 2,00

RIR: 9,70

Subfiles and quality

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

Comments

ICSD collection code: 082005
Creation Date: 01/01/1970
Modification Date: 01/01/1970
ICSD Collection Code: 082005
Calculated Pattern Original Remarks: X-ray diffraction (powder). Rietveld profile refinement applied
Temperature Factor: ITF. Structure and ionic conductivity of Na Ln Ti O_4 ; comparison with those of $\text{Na}_2 \text{Ln}_2 \text{Ti}_3 \text{O}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{and Gd}$). f c5 ($P4/NMMZ$). ABCX4.

References

Primary reference:
Structure:

Calculated from ICSD using POWD-12++
Byeon, S.-H., Park, K., Itoh, M., *J. Solid State Chem.*, **121**, 430,
(1996)

Peak list

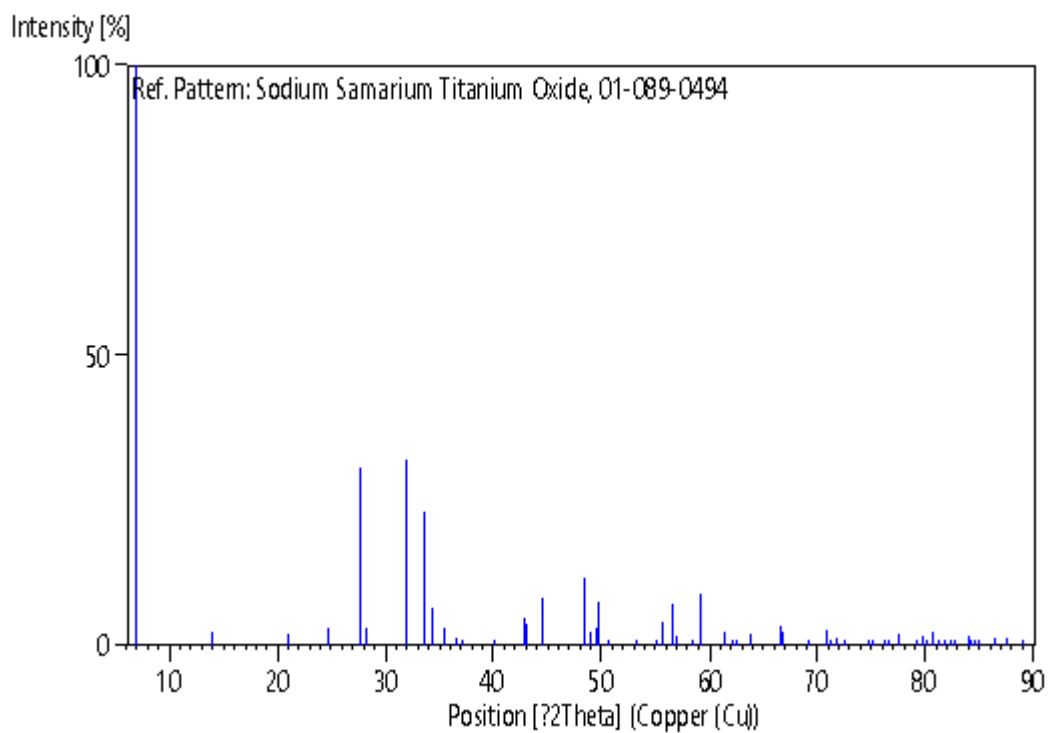
No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	0	0	1	12,63350	6,991	100,0
2	0	0	2	6,31675	14,009	2,3
3	0	0	3	4,21117	21,080	1,9
4	1	0	1	3,60490	24,676	3,0
5	1	0	2	3,23174	27,579	30,5
6	0	0	4	3,15838	28,233	3,0
7	1	0	3	2,80524	31,876	32,1
8	1	1	0	2,65962	33,671	23,2
9	1	1	1	2,60257	34,432	6,4
10	0	0	5	2,52670	35,500	3,1
11	1	1	2	2,45121	36,631	1,3
12	1	0	4	2,41873	37,141	0,2
13	1	1	3	2,24869	40,065	0,5
14	0	0	6	2,10558	42,918	4,7
15	1	0	5	2,09739	43,094	3,8
16	1	1	4	2,03439	44,499	8,3
17	2	0	0	1,88064	48,359	11,5
18	2	0	1	1,86014	48,926	2,5
19	1	0	6	1,83729	49,576	2,9
20	1	1	5	1,83184	49,733	7,5
21	0	0	7	1,80245	50,601	0,2
22	2	0	3	1,71718	53,306	0,5
23	2	1	1	1,66738	55,030	0,8
24	1	1	6	1,65086	55,628	4,1
25	1	0	7	1,62545	56,575	7,3
26	2	0	4	1,61587	56,941	1,7
27	0	0	8	1,57919	58,390	0,7
28	2	1	3	1,56209	59,092	9,0
29	2	0	5	1,50862	61,407	2,2
30	1	1	7	1,49340	62,102	0,6
31	2	1	4	1,48466	62,509	0,1
32	1	0	8	1,45606	63,880	2,1
33	0	0	9	1,40262	66,622	3,5
34	2	1	5	1,40019	66,753	2,3
35	1	1	8	1,35786	69,123	0,8
36	2	2	0	1,32981	70,796	2,6
37	2	2	1	1,32250	71,247	0,7
38	1	0	9	1,31422	71,765	1,4
39	2	0	7	1,30217	72,534	0,1
40	2	2	3	1,26809	74,811	0,2
41	0	0	10	1,26335	75,140	0,2
42	3	0	1	1,24763	76,255	0,1
43	1	1	9	1,24142	76,705	0,3
44	2	1	7	1,23051	77,511	2,1
45	2	0	8	1,20936	79,129	0,9
46	3	0	3	1,20163	79,740	1,6
47	1	0	10	1,19760	80,062	1,1
48	3	1	0	1,18942	80,726	2,2
49	3	1	1	1,18418	81,157	0,9
50	2	2	5	1,17678	81,776	0,9
51	3	1	2	1,16888	82,448	0,1

52	3	0	4	1,16530	82,757	0,1
53	2	1	8	1,15132	83,989	1,6
54	0	0	11	1,14850	84,242	0,9
55	3	1	3	1,14464	84,592	0,2
56	1	1	10	1,14115	84,912	0,9
57	2	0	9	1,12435	86,488	1,4
58	3	1	4	1,11310	87,582	1,3
59	1	0	11	1,09843	89,059	0,8

Structure

No.	Name	Elem.	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	O1	O	0,25000	0,25000	0,07000	1,9000	1,0000	2c
2	O2	O	0,25000	0,25000	0,40300	1,3000	1,0000	2c
3	O3	O	0,75000	0,25000	0,23400	1,4000	1,0000	4f
4	TI1	Ti	0,25000	0,25000	0,26830	0,4700	1,0000	2c
5	NA1	Na	0,25000	0,25000	0,58800	1,3000	1,0000	2c
6	SM1	Sm	0,25000	0,25000	0,89200	0,4400	1,0000	2c

Stick Pattern



Annexe n°5

Name and formula

Reference code: 98-009-3839
Compound name: Potassium Samarium Titanate
Common name: Potassium Samarium Titanate
Chemical formula: $K_1O_4Sm_1Ti_1$

Crystallographic parameters

Crystal system: Orthorhombic
Space group: P b c m
Space group number: 57
a (?): 13,0980
b (?): 5,4120
c (?): 5,4240
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000
Calculated density (g/cm³): 5,20
Volume of cell (10⁶ pm³): 384,49
Z: 4,00
RIR: 8,56

Subfiles and quality

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

Comments

Creation Date: 01/04/2003
Modification Date: 30/12/1899
Original ICSD space group: PBCM. A site occupation is implausible or meaningless but agrees with the paper.. Deviation of the charge sum from zero tolerable.. Difference between the formula calculated from the PARM record and the FORM record tolerable.. X-ray diffraction (powder)
Structure type: (La,Sr)2CuO4. Temperature factors available. Rietveld profile refinement applied
The structure has been assigned a PDF number (calculated powder diffraction data): 01-070-7969
Structure type: (La,Sr)2CuO4
Recording date: 4/1/2003
ANX formula: ABCX4
Z: 4
Calculated density: 5.2

R value: 0.096
Pearson code: oP28
Wyckoff code: d5 c2
Structure TIDY: TRANS Origin 0 1/2 0
Publication title: K Ln Ti O4 (Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy): a new series of Ruddlesden-Popper phases synthesized by ion-exchange of H Ln Ti O4

ICSD collection code: 93839
Structure: (La,Sr)2CuO4
Chemical Name: Potassium Samarium Titanate
Second Chemical Formula: K Sm (Ti O4)

References

Structure: Mallouk, T.E.;Schaak, R.E., *Journal of Solid State Chemistry*, **161**, 225 - 232, (2001)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	0	0	13,09800	6,743	100,0
2	2	0	0	6,54900	13,510	1,3
3	1	1	0	5,00184	17,718	0,0
4	3	0	0	4,36600	20,324	4,0
5	2	1	0	4,17183	21,281	0,2
6	1	1	1	3,67703	24,185	5,3
7	3	1	0	3,39810	26,204	0,2
8	2	1	1	3,30683	26,941	26,2
9	4	0	0	3,27450	27,212	5,6
10	3	1	1	2,87965	31,031	62,4
11	4	1	0	2,80161	31,918	0,4
12	0	0	2	2,71200	33,002	20,1
13	0	2	0	2,70600	33,077	18,7
14	1	0	2	2,65567	33,723	3,8
15	1	2	0	2,65004	33,797	3,4
16	5	0	0	2,61960	34,201	1,8
17	2	0	2	2,50565	35,808	1,2
18	2	2	0	2,50092	35,878	1,1
19	4	1	1	2,48917	36,053	0,8
20	0	2	1	2,42139	37,099	0,4
21	1	1	2	2,38411	37,701	0,0
22	1	2	1	2,38105	37,751	0,0
23	5	1	0	2,35791	38,136	0,1
24	3	0	2	2,30373	39,068	0,3
25	3	2	0	2,30005	39,134	0,3
26	2	1	2	2,27378	39,604	0,4
27	2	2	1	2,27113	39,653	0,0
28	6	0	0	2,18300	41,325	9,1
29	5	1	1	2,16242	41,737	3,6
30	3	1	2	2,11969	42,619	0,3
31	3	2	1	2,11753	42,664	0,0
32	4	0	2	2,08866	43,283	6,0
33	4	2	0	2,08592	43,343	5,7
34	6	1	0	2,02451	44,728	0,1
35	4	1	2	1,94858	46,571	0,0
36	4	2	1	1,94691	46,613	0,1
37	0	2	2	1,91555	47,423	19,5
38	6	1	1	1,89670	47,924	5,8
39	1	2	2	1,89539	47,959	3,4
40	5	0	2	1,88416	48,263	3,3
41	5	2	0	1,88214	48,318	3,2

42	7	0	0	1,87114	48,620	0,1
43	2	2	2	1,83852	49,540	0,1
44	1	3	0	1,78713	51,065	0,0
45	5	1	2	1,77940	51,303	0,0
46	5	2	1	1,77813	51,343	0,0
47	7	1	0	1,76843	51,645	0,1
48	3	2	2	1,75414	52,097	1,1
49	2	3	0	1,73922	52,578	0,4
50	6	0	2	1,70053	53,870	6,2
51	1	1	3	1,70033	53,877	0,7
52	6	2	0	1,69905	53,920	5,8
53	1	3	1	1,69737	53,978	0,7
54	7	1	1	1,68132	54,536	3,7
55	3	3	0	1,66728	55,034	0,4
56	2	1	3	1,65891	55,335	3,1
57	2	3	1	1,65616	55,435	3,1
58	4	2	2	1,65342	55,535	2,6
59	8	0	0	1,63725	56,131	0,9
60	6	1	2	1,62233	56,694	0,0
61	6	2	1	1,62136	56,731	0,1
62	3	1	3	1,59614	57,711	9,3
63	3	3	1	1,59369	57,808	9,5
64	4	3	0	1,58008	58,354	0,0
65	8	1	0	1,56711	58,884	0,0
66	5	2	2	1,54625	59,758	1,6
67	7	0	2	1,54014	60,020	0,0
68	7	2	0	1,53904	60,067	0,1
69	4	1	3	1,51913	60,937	0,2
70	4	3	1	1,51702	61,031	0,2
71	8	1	1	1,50553	61,547	1,6
72	0	2	3	1,50332	61,648	0,1
73	1	2	3	1,49352	62,097	0,0
74	1	3	2	1,49226	62,155	0,0
75	5	3	0	1,48577	62,457	0,0
76	7	1	2	1,48132	62,666	0,0
77	7	2	1	1,48059	62,700	0,0
78	2	2	3	1,46521	63,434	0,0
79	2	3	2	1,46403	63,492	0,3
80	9	0	0	1,45533	63,916	0,5
81	6	2	2	1,43982	64,687	7,0
82	5	1	3	1,43476	64,944	0,8
83	5	3	1	1,43298	65,034	0,6
84	3	2	3	1,42142	65,629	0,0
85	3	3	2	1,42034	65,686	0,4
86	9	1	0	1,40541	66,473	0,0
87	8	0	2	1,40163	66,675	1,0
88	8	2	0	1,40080	66,720	1,0
89	6	3	0	1,39061	67,274	0,0
90	4	2	3	1,36622	68,641	0,0
91	4	3	2	1,36526	68,696	0,2
92	9	1	1	1,36048	68,971	1,9
93	8	1	2	1,35687	69,181	0,0
94	8	2	1	1,35630	69,214	0,1
95	0	0	4	1,35600	69,231	2,5
96	0	4	0	1,35300	69,407	2,1
97	1	0	4	1,34879	69,655	0,5
98	6	1	3	1,34852	69,670	1,5
99	6	3	1	1,34704	69,758	1,3
100	1	4	0	1,34584	69,829	0,4
101	7	2	2	1,33852	70,267	0,0
102	2	0	4	1,32784	70,918	0,0

103	2	4	0	1,32502	71,091	0,0
104	0	4	1	1,31277	71,857	0,2
105	10	0	0	1,30980	72,045	0,5
106	1	1	4	1,30876	72,112	0,0
107	1	4	1	1,30623	72,273	0,0
108	5	2	3	1,30387	72,425	0,0
109	5	3	2	1,30304	72,478	0,0
110	7	3	0	1,29871	72,759	0,0
111	3	0	4	1,29498	73,002	0,2
112	3	4	0	1,29237	73,173	0,2
113	2	1	4	1,28959	73,357	0,0
114	2	4	1	1,28717	73,517	0,0
115	9	0	2	1,28236	73,839	0,4
116	9	2	0	1,28172	73,881	0,4
117	10	1	0	1,27305	74,470	0,0
118	1	3	3	1,27101	74,610	0,3
119	7	1	3	1,26423	75,079	1,3
120	7	3	1	1,26301	75,163	1,3
121	3	1	4	1,25943	75,414	0,0
122	3	4	1	1,25717	75,573	0,0
123	2	3	3	1,25342	75,839	1,1
124	4	0	4	1,25283	75,882	0,5
125	4	4	0	1,25046	76,051	0,4
126	9	1	2	1,24781	76,242	0,1
127	9	2	1	1,24737	76,273	0,0
128	8	2	2	1,24458	76,475	1,2
129	10	1	1	1,23937	76,855	0,7
130	6	2	3	1,23813	76,946	0,0
131	6	3	2	1,23742	76,999	0,1
132	3	3	3	1,22568	77,874	3,5
133	4	1	4	1,22055	78,264	0,0
134	4	4	1	1,21850	78,421	0,1
135	8	3	0	1,21239	78,893	0,1
136	0	2	4	1,21231	78,899	2,2
137	0	4	2	1,21070	79,025	1,9
138	1	2	4	1,20715	79,303	0,5
139	1	4	2	1,20556	79,428	0,4
140	5	0	4	1,20423	79,533	0,4
141	5	4	0	1,20213	79,700	0,3
142	2	2	4	1,19205	80,511	0,1
143	11	0	0	1,19073	80,619	0,0
144	2	4	2	1,19052	80,636	0,0
145	4	3	3	1,18976	80,698	0,1
146	8	1	3	1,18419	81,157	0,6
147	8	3	1	1,18319	81,240	0,6
148	10	0	2	1,17945	81,552	0,5
149	10	2	0	1,17895	81,593	0,5
150	5	1	4	1,17548	81,886	0,0
151	5	4	1	1,17365	82,041	0,0
152	7	2	3	1,17194	82,187	0,0
153	7	3	2	1,17133	82,239	0,1
154	3	2	4	1,16811	82,515	0,1
155	3	4	2	1,16667	82,639	0,1
156	11	1	0	1,16291	82,965	0,0
157	9	2	2	1,15882	83,323	0,9
158	10	1	2	1,15240	83,892	0,0
159	10	2	1	1,15205	83,923	0,0
160	6	0	4	1,15187	83,940	1,5
161	6	4	0	1,15003	84,105	1,2
162	5	3	3	1,14790	84,297	0,3
163	11	1	1	1,13707	85,288	2,0

164	4	2	4	1,13689	85,305	1,0
165	4	4	2	1,13556	85,428	0,9
166	9	3	0	1,13270	85,696	0,1
167	6	1	4	1,12663	86,270	0,0
168	6	4	1	1,12502	86,424	0,1
169	9	1	3	1,10960	87,929	0,9
170	9	3	1	1,10878	88,011	0,9
171	8	2	3	1,10733	88,156	0,1
172	8	3	2	1,10682	88,207	0,1
173	6	3	3	1,10228	88,666	0,6
174	5	2	4	1,10020	88,877	0,9
175	5	4	2	1,09900	89,000	0,8
176	7	0	4	1,09799	89,103	0,0
177	7	4	0	1,09640	89,268	0,0
178	12	0	0	1,09150	89,776	0,1
179	11	0	2	1,09027	89,905	0,1
180	11	2	0	1,08988	89,946	0,1

Structure

No.	Name	Elem.	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	O1	O	0,60800	0,03400	0,25000	2,3687	0,9900	4d
2	O2	O	0,06900	0,44900	0,25000	0,0790	1,0000	4d
3	O3	O	0,23600	0,25000	0,00000	3,2372	1,0000	4c
4	O4	O	0,79600	0,25000	0,00000	1,4212	1,0000	4c
5	TI1	Ti	0,25070	0,51200	0,25000	0,7106	1,0000	4d
6	SM1	Sm	0,10510	0,01200	0,25000	0,9554	0,9820	4d
7	K1	K	0,40990	0,00500	0,25000	0,7896	0,9500	4d

Stick Pattern

