



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des sciences Exactes et Sciences
de la Nature et de la vie
Département : sciences de la matière

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences de la Matière
Filière : Chimie
Spécialité : Chimie des Matériaux
Réf. :

Présenté et soutenu par :
Abderrahmani Zineb et Younes Samah

Le :28 juin 2021

Effet de la quantité (4 :1 :1) de l'acide citrique relativement aux nitrates métalliques sur les propriétés microstructurales des oxydes pérovskite $\text{LaCr}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($x=0 ; 0.1 ; 0.2 ; 0.3$).

Jury :

Mme Aggoun Siham	MCA	Université de Biskra	Président
Mme CHADLI Ilham	MCB	Université de Biskra	Rapporteur
Mr Makhloufi Rachid	MCB	Université de Biskra	Examineur

Année universitaire : 2020-2021

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire du département des sciences de la matière de l'université Mohamed Kheider de Biskra.

En préambule à ce mémoire je tien à remercie sincèrement ALLAH qui me donne la patience et le courage durant ces longues années d'étude. Je tiens à remercier sincèrement mon madame Chadli Ilham pour sa précieuse aide durant la réalisation de ce travail.

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury : Dr. Aggoun Siham (M.C.A à l'université de Biskra) et Dr. Makhloufi Rachid(M.C.B à l'université de Biskra) pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre travail en acceptant d'examiner, et d'enrichir par leurs conseils.

J'associe à ces remerciements l'ensemble de personnel des laboratoires de chimie, de l'université Mohamed Khider-Biskra pour l'aide matérielle et moyens qu'ils ont mis à ma disposition, pour mener à bien ce travail de recherche.

Mes remerciements s'adressent également à tous les enseignants du département de chimie, ou cette étude porte de leur part de grands efforts fournis durant toutes les années de notre formation.

Je remercie également tous les enseignants qui nous ont suivis durant notre cycle d'étude.

Je remercie chaleureusement mes parents.

En fin mes remerciement a tous ceux qui m'ont m'aider de près ou de loin.

Dédicace

Je dédie les de mes efforts pour faire ce modeste travail :

à ma raison d'être, mes chers parents :

A la lumière de mon cœur et l'éclairage de mes yeux, à la source de la tendresse, à mon père (SIDIK) que dieu l'accueille en son vaste paradis

A la personne qu'il me pousse vers l'avant et qu'il me donne l'espoir à vous ma mère (Aïcha ABD ERRAHMANI)

♥: A mes sœurs. SAFA.SALSABIL.SOUNDOUS

Et toute les petites de ma famille a tout ma famille, mes tantes et mes oncles et mon binômes de la vie ma sœur et ma jumelle YOUNES SAMAH et sa famille.

♥A mes très chères amies: Safaa ch., INAS R, SHAMS ET ZOLIKA G, SOMAYA H.WIDAD T. OM HANI Y.

A toute la promo de 2ème année master chimie des matériaux 2021.

ZINEB

Dédicace

Je dédie les de mes efforts pour faire ce modeste travail :

à ma raison d'être, mes chers parents :

A la lumière de mon cœur et l'éclairage de mes yeux, à la source de la tendresse, à mon père (Moussa) que dieu l'accueille en son vaste paradis

A la personne qu'il me pousse vers l'avant et qu'il me donne l'espoir à vous ma mère (Djemaa Younes)

♥A mes frères : Lahcen, Imed, Abdallah, AbdElmoein.

♥A mes sœurs : Ikram, Safaa, Meriem.

♥A mes cousines et sur tout Ratiba R et ta sœur Abir et Amira et ma belle Sofia et Inssaf et ta sœur Bouchra.

Et toute les petites de ma famille a tout ma famille, mes tantes et mes oncles et mon binômes de la vie ma sœur et ma jumelle Abderrahmani Zineb et sa famille.

♥A mes très chères amies :salwa H, Imen Ben Sahla,

A toute la promo de 2éme année master chimie des matériaux 2021.

Samah



Table de matière

Table de matière

<i>Table de matière</i>	N°
Liste des figures	
Liste des tableaux	
<i>Introduction Générale</i>	9
<u><i>Bibliographie</i></u>	11
<i>Chapitre I Etude Bibliographique</i>	
I.1. Généralités sur les oxydes mixtes	13
I.2. Structure pérovskite	13
I.2.1. Introduction	13
I.2.2. Structure pérovskite idéale	14
I.2.2.1. Distorsions de la structure idéale	14
I.2.2.2. Conditions de stabilité d'une structure pérovskite	15
I.3. Types de la structure cristalline de la pérovskite	16
I.3.1. Pérovskite tétragonale	16
I.3.2. Pérovskite Rhomboédrique	17
I.3.3. Pérovskite Orthorhombique	17
I.3.4. Pérovskite monoclinique et triclinique	17
I.3.5. Polymorphisme	18
I.4. Concepts fondamentaux sur les défauts ponctuels	18
I.4.1. Les défauts ponctuel	19
1.4.1.1. Lacunes	19
1.4.1.2. Atomes étrangers	20
I.4.2. Types des défauts ponctuels	20
I.4.2.1. Les défauts intrinsèques	20
I.4.2.2. Les défauts extrinsèques	21
I.5. Propriétés physiques des pérovskites et leurs applications	21
I.5.1. Les matériaux semi-conducteurs	24

I.5.2. Les piles à combustible	25
<i>Références</i>	27
Chapitre II Méthodes de synthèse et technique de caractérisation	
II. Méthodes de préparation des oxydes mixtes	30
II.1. Introduction	30
II.2. Techniques expérimentales de synthèse	30
II.2.1. Synthèse à l'état solide (céramique)	30
II.2.2. Synthèse à l'état humide	32
II.2.2.1. Méthode de Co-précipitation	32
II.2.2.2. La méthode sol-gel	33
II.2.2.2.1. Description du procédé	33
II.2.2.2.2. Principe du procédé sol-gel	33
II.2.2.2.3. Terminologie et définitions	34
II.2.2.2.4. Catégories du procédé sol-gel	35
II.2.2.2.5. Influence de l'eau	36
II.3. la comparaison entre ces méthodes	36
II.4. Méthodes de caractérisations	37
II.4.1. La diffraction des rayons X	37
II.4.1.1. Principe de la méthode	37
II.4.1.2. Appareil utilisé	38
II.4.1.3. Analyse par diffraction des rayons X sur poudre	39
II.4.1.4. Détermination de la taille moyenne des cristallites	39
II.4.2. Microscopie électronique à balayage	40
II.4.2.1. Principe	41
II.4.2.2. Appareillage	42
II.4.3. La spectrométrie infrarouge (IR)	43

II.4.3.1) Principe de la spectroscopie IR	44
II.4.3.2) Domaine Infrarouge	44
<i>Références</i>	46
<i>Chapitre III Synthèse et techniques de caractérisation de l'oxyde La Cr (1-x) Zn(x)O3</i>	
III.1. Introduction	50
III.2. Synthèse de l'oxyde LaCr_{1-x}Zn_xO₃ Par voie sol-gel	50
III.2.1. Produits de départ	50
III.2.1.1. Matériaux de départ	50
III.2.1.2. Le solvant et l'agent complexant	51
III.2.2. Méthode de synthèse	52
III.3. Résultats et discussion	58
III.3.1. facteur de tolérance	58
III.3.2. Analyse par la diffraction des rayons X (DRX)	59
III.3.2.1. Caractérisation structurelle	59
III.3.2.2. Effet du dopage sur la taille moyenne des cristallites	61
III.3.3 Analyse par infrarouge IR	63
III.3.4. Analyse microstructurale des oxydes	66
<i>Références</i>	68
<i>Conclusion générale</i>	77

<u>Liste des figures</u>	<u>page</u>
Figure I.1 :Deux façons de représenter la structure pérovskite.	14
Figure I.2 :Directions de déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre.	15
Figure I.3 :La structure rhomboédrique.	17
Figure I.4 :Schéma d'une lacune dans un cristal.	19
Figure I.5 :Schéma de cristal avec d'atomes étrangers.	20
Figure I.6 :Illustration schématique des défauts ponctuels intrinsèques dans un cristal de composition MX.	21
Figure I.7 : Bandes d'énergie de différents matériaux : isolants, semi-conducteurs, et conducteurs.	25
Figure I.8 :Schéma du principe de fonctionnement d'une SOFC.	26
Figure II.1 :Schéma général de la synthèse Sol-gel.	34
Figure II.2 : Présentation de la différence entre le xérogel et l'aérogel.	35
Figure II.3 : principe de la loi de Bragg.	38
Figure II.4 : Le diffractomètre des rayons X.	38
Figure II.5 : Principe de détermination de la grandeur cristallites.	40
Figure II.6 : Microscope électronique à balayage.	41
Figure II.7 : Mécanismes d'émission des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés et les rayons x.	42
Figure II.8 : Représentation schématique du principe de fonctionnement du MEB.	43
Figure II.9 : Spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier FTIR-Shimadgu8400S.	43

Figure III.1 : Matériaux de départ.	51
Figure III.2 : Le solvant et l'agent complexant.	52
Figure III.3 : Organigramme de synthèse des oxydes $\text{LaCr}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{O}_3$ par la méthode Sol gel.	54
Figure III.4 : procédure de la formation du Gel.	55
Figure III.5 : Schéma de la procédure du passage de l'état Gel à l'état solide de Synthèse 1.	56
Figure III.6 : procédure de la formation du Gel.	57
Figure III.7 : Schéma de la procédure du passage de l'état Gel à l'état solide de Synthèses 2, 3, 4.	58
Figure III.8 : la coloration des poudres calcinées.	59
Figure.III.9 : Diffractogrammes des échantillons Calcinés.	60
Figure.III.10 : Evolution du volume de la maille en fonction de la quantité du dopant.	61
Figure III.11 : Diffractogrammes des pics principales des oxydes pérovskite $\text{LaCr}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}_3$.	62
Figure III.12 : Taille moyenne des cristallites des oxydes $\text{LaCr}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}_3$ en fonction du taux de (Zn^{2+}).	63
Figure III.13 : Spectres infrarouge des poudres de l'oxyde LaCrO_3 calciné à 1000°C .	64
Figure III.14 : Spectres infrarouge des poudres de l'oxyde $\text{LaCr}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_3$ calciné à 1100°C .	64
Figure III.15 : Spectres infrarouge des poudres de l'oxyde $\text{LaCr}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_3$ calciné à 1100°C .	65
Figure III.16 : Spectres infrarouge des poudres de l'oxyde $\text{LaCr}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}_3$ calciné à 1100°C .	65
Figure III.17 : Morphologie des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($x=0$ calciné à 1000°C) et ($x=0.1, 0.2, 0.3$, calcinés à 1100°C).	67

<u>Liste des tableaux</u>	<u>Page</u>
Tableau I.1: Différentes symétries adoptées par la structure pérovskite en fonction du facteur de tolérance t .	16
Tableau I.2 : principales céramiques utilisés dans divers applications.	23
Tableau II.1 : Etude comparative des différentes méthodes de synthèse.	37
Tableau II.2 : Les domaines du spectre infrarouge.	45
Tableau III.1 : Matériaux de départ.	51
Tableau III.2 : Le solvant et l'agent complexant.	52
Tableau III.3 : Quantités des Produits de départ.	53
Tableau III.4 : Paramètres de maille des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$).	61
Tableau III.5 : Taille moyenne des cristallites des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$.	62
Tableau III.6 : Principaux bandes d'absorption IR pour $\text{La Cr}_{(1-x)}\text{Zn}_{(x)}\text{O}_3$.	66

Introduction

Générale

Introduction Générale

La recherche de nouveaux matériaux, susceptibles de posséder des propriétés physicochimiques intéressantes et utiles dans le domaine industriel et en catalyse, a toujours occupé une place de choix parmi les préoccupations des chimistes du solide. Parmi ces matériaux recherchés, nous retrouvons les oxydes mixtes type pérovskites **ABO₃**.

Les oxydes type pérovskite de formule **ABO₃**, constituent une importante classe de composés solides possédant des propriétés physiques importantes telles qu'un haut point de fusion, une grande conductivité électrique et une excellente stabilité contre l'atmosphère réductrice etc...

Beaucoup de recherches ont été réalisées depuis déjà de nombreuses années, pour utiliser ces matériaux comme électrodes dans les piles à combustible, des connecteurs haute température, les membranes céramiques.

Les applications pratiques de ces matériaux sont dans beaucoup de cas en rapport avec la non stœchiométrie de l'oxyde, l'état d'oxydation variable du métal ainsi que la stabilité chimique à une conséquence directe sur l'activité catalytique et la conduction ionique et électronique de ces matériaux [1].

Les oxydes à structure pérovskite, de formule **ABO₃** forment une famille de composés fascinants, qui sont déjà utilisés dans de nombreuses applications technologiques dans le domaine des capteurs et de l'électronique ainsi que pour leur utilisation en tant que cathode ou électrolyte de pile à combustible à oxyde solide (SOFC) et comme catalyseur de réactions d'oxydo-réduction (catalyse automobile).

La recherche de nouveaux matériaux d'interconnexion ou électrode type pérovskite (**ABO₃**) a fait l'objet d'un nombre important d'investigation dans le domaine de la catalyse appliquée aux procédés industriels. Cette recherche est particulièrement orientée vers la préparation de catalyseurs performants qui doivent répondre à certains critères : stabilité chimique et mécanique à long terme, activité catalytique élevée, facilité de mise en œuvre et coût faible [2].

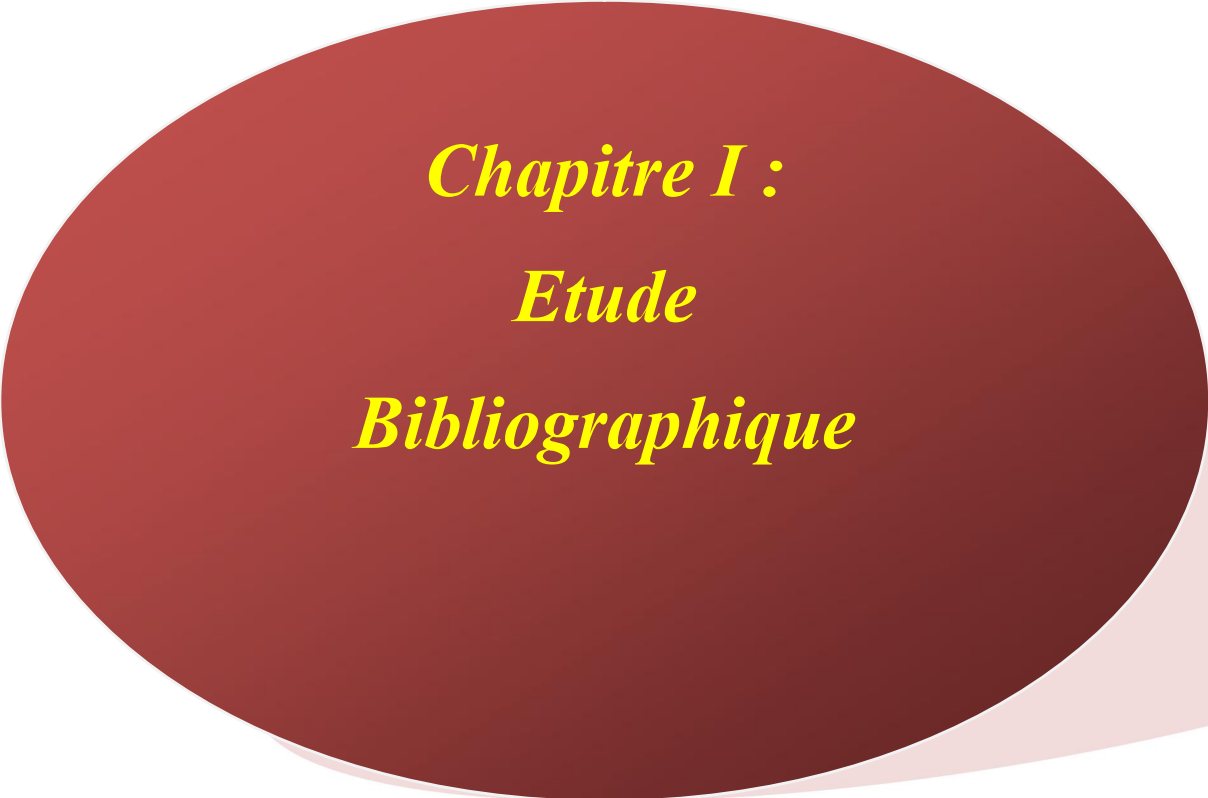
Dans ce contexte l'objectif de ce travail est de synthétiser des oxydes mixtes de type pérovskite de formule $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($x = 0.0-0.3$) par la méthode sol-gel et d'étudier l'effet de La substitution dans le sous réseau B sur les caractéristiques structurale de la pérovskite en présence de la quantité (4 :2 :2) de l'acide citrique relativement aux nitrates métalliques.

Ce mémoire se compose de trois chapitres :

- Le premier chapitre fait une brève présentation générale des pérovskites de Le type ABO_3 ainsi que les propriétés physiques et leurs applications.
- deuxième chapitre fait l'objet des méthodes expérimentales de préparation des oxydes type pérovskites par voie solide et par voie humide qui comporte la technique sol-gel dite (aux-citrates). On présente aussi les méthodes de caractérisations utilisées La diffraction de rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge (FTIR) et microscopie électronique à balayage (MEB).
- Le troisième chapitre présente la synthèse des oxydes type pérovskite de formulation $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($x = 0.0-0.3$) par la méthode de sol-gel. Ainsi que l'effet de la quantité de l'acide citrique sur la caractérisation des échantillons par les rayons X, spectroscopie infrarouge et Microscopie électronique à balayage. Les résultats ont été bien évidemment discutés dans ce chapitre.
- L'ensemble de ce travail est finalisé par une conclusion générale.

Bibliographie

- [1] K. Hilpert, W. Quadackers and L.Singheiser, interconnects volume 4, pp 1073 - 1054. (2015).
- [2] L. DJOUDI. Thèse doctorat, université Mohamed Khider de Biskra, (2016).



Chapitre I :
Etude
Bibliographique

I.1. Généralités sur les oxydes mixtes

Les oxydes mixtes sont des phases solides homogènes comportant plusieurs types de cations métalliques d'états d'oxydation différents. Les cations se combinent avec les ions oxydes O^{2-} pour donner des structures cristallographiques bien définies. Les méthodes de préparations, la nature chimique des cations ainsi que la composition chimique de ces oxydes sont d'une importance fondamentale. Ces cations entraînent la variation des propriétés physiques telles que la structure cristallographique, la conductivité électrique et la surface spécifique, induisant ainsi des modifications importantes du comportement électrochimique de ces matériaux [1].

Les oxydes mixtes sont classés en trois familles :

- ❖ **Les pérovskites** : des oxydes de formule ABO_3 où A est un gros cation et B est un petit cation d'un métal de transition ex : $CaTiO_3$, $SrTiO_3$.
- ❖ **Les spinelles** : des oxydes de formules AB_2O_4 où A et B sont généralement des éléments appartenant aux métaux de transition, il existe des spinelles formées des cations $A^{+2}B^{+3}$ et B^{+3} cas de (Co_3O_4) et des spinelles formées des cations A^{+4} et B^{+2} ($MnCo_2O_4$).
- ❖ **Les pyrochlores** : de formule $A_2B_2O_7$ où A est un cation du degré d'oxydation +3 et B au degré d'oxydation +4, par exemple : $Bi_2Ru_2O_7$, $La_2Zr_2O_7$. Il s'agit, le plus souvent, de composés à base de terres rares et de cations tétravalents [2].

I.2. Structure pérovskite

I.2.1. Introduction

Depuis plusieurs années, de nombreux travaux ont été menés sur des oxydes de type pérovskites (ABO_3) en vue d'obtenir des conducteurs ioniques utilisables dans des applications électrochimiques telles que les piles, les accumulateurs, les dispositifs électrochromes, les capteurs chimiques.

La pérovskite a été décrite pour la première fois vers 1830 par le géologue Gustave Rose, son nom provient de celui de **Lev Aleksevich Von Pérovski**, un minéralogiste russe. Initialement, elle était un minéral précieux, un titanate de calcium $CaTiO_3$ avec une structure cubique simple, mais le terme pérovskite désigne, aujourd'hui, un ensemble de composés possédant tous un même arrangement atomique ABX_3 , où A étant le cation le plus gros, B le plus petit et X l'anion. Cet anion peut être oxyde, fluorure et, en quelques cas,

chlorure, bromure, iodure, sulfure ou hydruure. La structure type pérovskite, occupe une place très majoritaire dans les systèmes ternaires connus sous la composition ABX_3 , cela est dû non seulement à son occurrence large, mais également à une série de propriétés intéressantes et utiles liées à ce type structural [3].

I.2.2. Structure pérovskite idéale

La pérovskite idéale ABO_3 est décrite dans le groupe d'espace $Pm-3m$. C'est une structure tridimensionnelle dans laquelle le plus petit cation, B, se trouve dans un environnement octaédrique, les octaèdres étant reliés entre eux par les sommets, le cation A, se trouvant au centre de polyèdres de 12 oxygènes, reliés entre eux par des faces carrées [4].

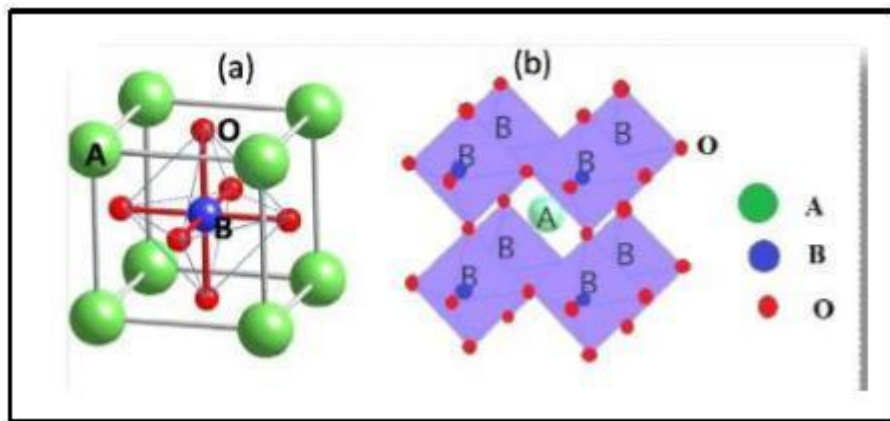


Figure I.1 : Deux façons de représenter la structure pérovskite.

En fonction des types d'atomes qui occupent les sites A et B, on distingue :

- Les structures ABO_3 dont les sites A et B sont occupés par un seul type d'atome : Elles constituent les **pérovskites simples** : $PbTiO_3$, $BaMnO_3$,...
- Celles dont l'un des deux sites A ou B est occupé par deux types d'atomes : elles constituent les **pérovskites complexes**: $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$, $PbMg_{0.33}Nb_{0.67}O_3$, $PbCo_{0.25}Mn_{0.75}O_3$ [5].

I.2.2.1. Distorsions de la structure idéale

La structure idéale est rarement rencontrée. Le plus souvent, on trouve des formes distordues, dans lesquelles la symétrie est abaissée par la rotation des octaèdres BO_6 , leurs mailles présentent alors de légères déformations de type **quadratique**, **rhomboédrique** ou **orthorhombique** dues à une très faible modification des paramètres de la maille cubique [6].

Ces distorsions correspondent à une déformation des octaèdres d'oxygène avec décentrage de l'ion B qui se produit suivant certaines directions privilégiées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin. Ces directions sont les suivantes (**Figure I.2**) :

- les 36 axes d'ordre 4 (**A4**) dans la phase quadratique.
- les 6 axes d'ordre 2 (**A2**) dans la phase orthorhombique.
- les 4 axes d'ordre 3 (**A3**) dans la phase rhomboédrique.

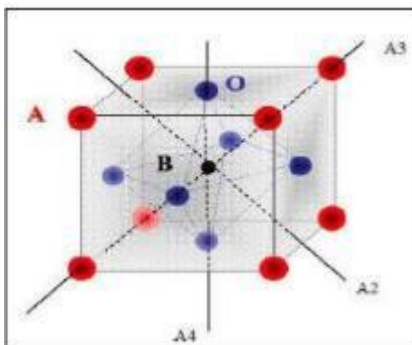


Figure I.2 : Directions de déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre.

Ces déplacements des ions B sont dus à une modification importante des forces de liaison interatomiques, en particulier une augmentation du caractère covalent des liaisons $B-O$. Le tassement de la charpente d'octaèdres d'oxygène apparaît lorsque la taille des ions A ne permet pas le remplissage de tout l'espace libre correspondant au site cubo octaédrique. La distance $A-O$ est alors rendue la plus faible possible par pivotement de l'octaèdre autour de son centre de gravité et par déplacement de ce dernier par rapport à l'ion A [7].

I.2.2.2. Conditions de stabilité d'une structure pérovskite

L'existence et la stabilité de cette structure, pour une large gamme de rayons ioniques, est déterminée de manière intuitive par des considérations stériques. En effet, la taille de l'élément B doit être suffisante pour pouvoir former des octaèdres avec les oxygènes et définir ainsi le squelette de la structure. La taille de l'élément A devient alors un facteur prépondérant, car les distorsions qu'elle entraîne au sein du squelette formé par les oxygènes peuvent provoquer un changement de groupe d'espace de la structure. Les liaisons entre les oxygènes et les atomes A et B étant iono-covalentes, V.M. Goldschmidt a énoncé une condition de stabilité, dit facteur de tolérance t , qui permet de relier les rayons des cations A et B et d'anion O par la relation suivante :

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

Peu de composés possèdent la structure idéale pérovskite cubique car les conditions requises sont assez restrictives. Le rayon r_A du site **A** doit être proche de celui de l'oxygène, $r_O = 0,140$ nm, et le rayon ionique r_B du site **B** doit être égal à $(\sqrt{2}-1)r_O$. Ce facteur représente l'écart à la symétrie idéale, c'est à dire le déséquilibre entre la longueur des liaisons $\langle A-O \rangle$ et $\langle B-O \rangle$ au sein de la structure pérovskite. Lorsque t est égal à 1, la structure est cubique. Si il est peu différent de 1, une distorsion rhomboédrique $R3c$ peut apparaître. Elle correspond à une rotation des octaèdres BO_6 autour de la direction [8].

Si t s'écarte encore plus de 1 ($0,86 < t < 0,9$), le polyèdre autour des ions **A** est déformé, les angles **B-O-B** prennent alors une valeur inférieure à 180° et la symétrie devient orthorhombique (**Pb nm**). Lorsque $t < 0,86$, les octaèdres sont remplacés par des pyramides, le cation de transition **B** est alors en coordinence plan carré formant ainsi des couches de type fluorine. Pour $t > 1$, c'est la structure hexagonale qui apparaît[9].

Tableau I.1: Différentes symétries adoptées par la structure pérovskite en fonction du facteur de tolérance t .

Valeur de t	Symétrie observée
$t < 0.85$	Passage de pérovskite à fluorine
$0.85 < t < 0.9$	Orthorhombique
$0.9 < t < 1$	Rhomboédrique
$t = 1$	Cubique
$1 < t < 1.06$	Hexagonale

I.3. Types de la structure cristalline de la pérovskite

I.3.1. Pérovskite tétragonale :

L'exemple le plus connu d'une pérovskite tétragonale est probablement la forme du $BaTiO_3$ ferroélectrique à la température ambiante, avec $a = 3.994 \text{ \AA}$, $c = 4.038 \text{ \AA}$ et $Z = 1$. Dans ce cas les octaèdres TiO_6 sont légèrement distordus (une liaison Ti-O à 1.86 \AA , quatre à 2.00 \AA et une plus longue à 2.17 \AA). Le baryum est coordonné, par quatre oxygènes à 2.80 \AA , quatre à 2.83 \AA et quatre autres à 2.88 \AA . Dans l'iso type $PbTiO_3$, les polyèdres TiO_6 sont plus tordus que dans $BaTiO_3$, cela peut être lié à la puissance plus grande de polarisation et le rayon ionique du Pb (II), ceci a été souvent discuté dans les systèmes contenant ce cation [10].

I.3.2. Pérovskite Rhomboédrique :

En plusieurs matériaux, la maille cubique peut avoir une petite déformation à la symétrie rhomboédrique. Si cette déformation n'élargit pas la maille unitaire, il est possible de l'indexer à la maille unitaire contenant une ou deux formules unitaires respectivement avec les angles rhomboédriques $\alpha \sim 90^\circ$ ou $\alpha \sim 60^\circ$. Cependant, les anions sont généralement déplacés comme l'exige la maille de plus grande unité avec $\alpha \sim 60^\circ$ [11].

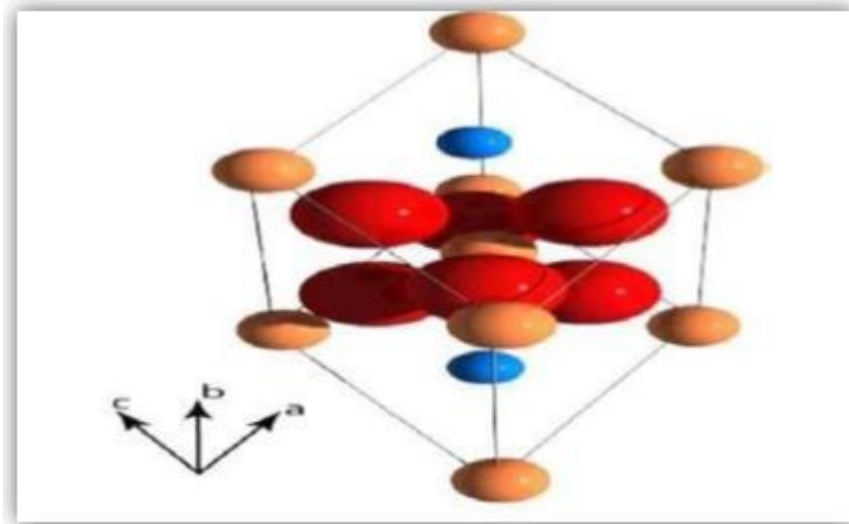


Figure. I.3 : La structure rhomboédrique.

I.3.3. Pérovskite Orthorhombique :

La structure GdFeO_3 est probablement la plus illustrative de toutes les pérovskites orthorhombiques distordues. Son groupe d'espace est $Pnma$ et les paramètres de mailles sont : $a = 5.346 \text{ \AA}$, $b = 5.616 \text{ \AA}$ et $c = 7.666 \text{ \AA}$ avec $Z = 4$. Ces paramètres sont liés au pseudo maille cubique a' par : $a \sim b \sim \sqrt{2}a'$ et $c \sim 2a'$ [12].

Dans cette structure les octaèdres de FeO_6 sont distordus et inclinés. En outre le polyèdre GdO_{12} est sévèrement distordu [13].

I.3.4. Pérovskite monoclinique et triclinique :

Les mailles unitaires (BiMnO_3 , BiScO_3) monocliniques ou (AgCuF_3 , CsPbI_3 , PbSnO_3 ,...etc.) Tricliniques ont été rapportées dans plusieurs cas. Cependant, dans beaucoup de cas, ces mailles se sont avérées être des pseudo mailles d'une vraie maille multiple. Par exemple ; les phases de type GdFeO_3 sont fréquemment classées sur les bases d'une pseudo maille monoclinique avec $a \sim b \sim a'$ et $\beta \sim 90^\circ$ [14].

I.3.5. Polymorphisme :

Comme indiqué précédemment, un grand nombre de matériaux type pérovskite présentent plusieurs modifications polymorphes. Certaines d'entre elles sont très importantes par rapport à ces propriétés physiques et à leurs applications. Par exemple, dans **BaTiO₃** et **KNbO₃** on observe les transformations suivantes avec l'augmentation des températures : Rhomboédrique ↔ orthorhombique ↔ tétragonale ↔ cubique. Ces changements de phase sont réversibles et toutes ces formes polymorphes possèdent une maille unitaire pseudo cubique avec $a' \sim 4 \text{ \AA}$. Il convient de noter que les trois formes sont ferroélectriques à plus basse température [15].

I.4. Concepts fondamentaux sur les défauts ponctuels

Tout écart à la périodicité du réseau ou de la structure dans un cristal est un défaut [16]. Hormis les vibrations thermiques, la présence des défauts est essentielle et liée à la technologie de fabrication du cristal. L'objectif est de maîtriser, autant que possible, la nature et la quantité de défauts, il faut se garder en tout cas de donner à la notion d'impuretés une connotation péjorative. Ainsi, l'introduction dans un semi-conducteur d'impuretés convenablement choisies, améliore les propriétés conductrices.

Les défauts ont une influence sur les propriétés mécaniques ; leur présence se traduit en générale par une certaine fragilité. Du point de vue électrique, ce qui nous intéresse davantage ici, est qu'ils perturbent la répartition du potentiel créé par la structure et donc le mouvement des particules mobiles dans le cristal [17].

Les défauts sont associés à la présence d'atomes étrangers au cristal parfait, les deux cas simples sont l'impureté en position de substitution et l'impureté en position d'interstitiel. Il est nécessaire de faire deux grandes catégories parmi les atomes :

Les atomes dont le cœur ne sont pas modifiés dans les composés chimiques et dans les cristaux. Il s'agit d'atome possédant un cœur en couches complètes (cœur stable) et une couche externe incomplètes d'électrons de valence.

Les atomes dont le cœur sont plus ou moins modifiés dans les composés chimiques ou dans les cristaux. Ces atomes ont une couche de valence certes incomplète, mais aussi une couche de cœur incomplète, ils entrent dans les catégories des éléments de transition et des terres rares [18].

La qualification des défauts est différente selon qu'ils sont de dimension zéro (défauts ponctuels), de dimension une (dislocation) ou de dimensions deux (joints de grains).

I.4.1. Les défauts ponctuel

Les défauts ponctuels concernent un atome. Ce dernier occupe un volume fini, mais ce volume est très faible devant le volume total du cristal, il peut donc être considéré comme un point de dimension zéro.

Les défauts ponctuels sont les impuretés chimiques, les sites vacants du réseau (lacune) et les atomes en excès placés en dehors des positions normales du réseau (atome interstitiel).

1.4.1.1. Lacunes :

Le défaut ponctuel le plus répandu est la lacune, qui correspond au déficit d'un atome sur un site du réseau idéal.

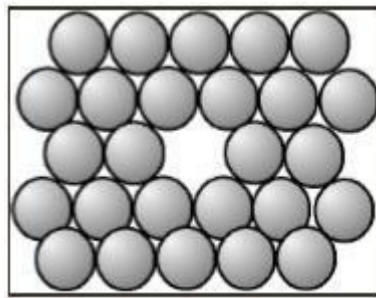


Figure I.4 : Schéma d'une lacune dans un cristal.

Dans le cristal parfait, les charges s'équilibrent, il y a autant de charges positives (+) que de charges négatives (-), il y a une neutralité électrique. S'il manque un cation (charge plus), il y a localement plus d'anions (charge moins), on a donc localement une charge négative ; une lacune cationique a donc une charge négative, et de même, une lacune anionique a une charge positive.

Il peut sembler curieux de parler de la charge d'un "trou", mais ce n'est qu'une manière pratique de décrire la répartition des charges dans l'espace moins et qui plus; cette manière de voir permet d'expliquer bien et simplement de nombreux phénomènes [19].

1.4.1.2. Atomes étrangers :

Un atome ne faisant pas partie de la composition chimique du cristal parfait peut s'y insérer ; il s'agit d'impuretés ou bien d'éléments d'alliages. Il peut prendre la place d'un atome "normal", on dit alors qu'il est en "substitution". Mais, les atomes étant des boules, il reste de la place entre elles (au minimum 36 % de vide) un petit atome peut donc se glisser dans les interstices ; l'atome est alors dit "en insertion" ou en "position interstitielle" [20].

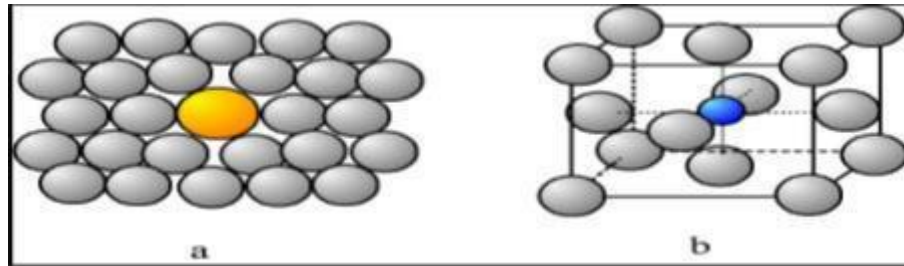


Figure I.5 : Schéma de cristal avec d'atomes étrangers.

. a - Atome en substitution ; b - Atome en insertion.

I.4.2. Types des défauts ponctuels

Ils se classent en deux catégories : les défauts intrinsèques et les défauts extrinsèques.

I.4.2.1. Les défauts intrinsèques :

Les défauts intrinsèques résultent du fait que certains atomes du réseau n'occupent pas la position attendue.

On peut avoir deux types de défauts intrinsèque associés, soit que la création d' un défaut entraîne l' autre, par exemple, un atome se met en auto substitution et laisse une lacune, soit que les défauts s' attirent et s' associent car ils sont plus stables, par exemple lorsqu' ils créent chacun une charge opposée de l' autre [21].

• Défauts de Schottky

C'est quand un atome quitte sa position normale pour se placer en position superficielle où s'élimine du solide ; il résulte dans les deux cas une lacune.

Dans les solides ionique la présence de lacunes cationiques implique la présence de lacunes anioniques ; afin d'assurer la neutralité électrique locale du cristal, ces lacunes étant en générale assez proches dans l'espace.

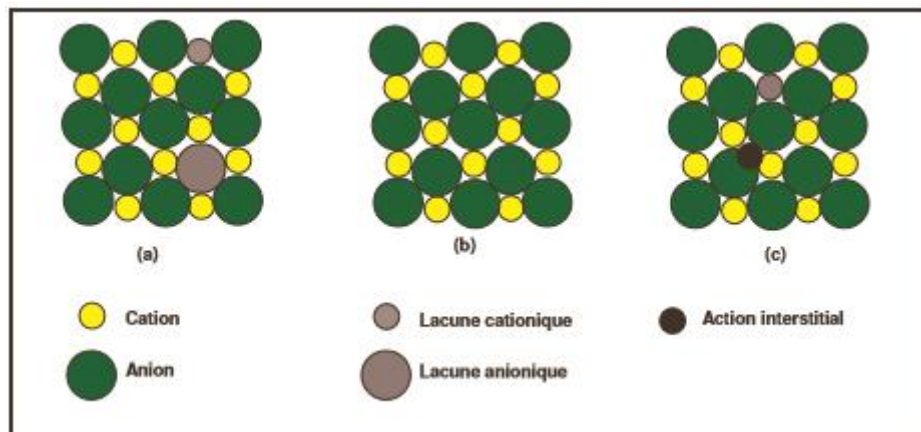


Figure I.6 : Illustration schématique des défauts ponctuels intrinsèques dans un cristal de composition MX: (a) paire de Schottky; (b) cristal parfait; (c) paire de Frenkel.

• Défauts de Frenkel

Un atome quitte sa position normale et se met en position interstitielle. Dans le cas d'un cristal ionique, seuls les cations peuvent le faire, car ils sont plus petits que les anions [22]. Ce dernier peut être créé spontanément par excitation thermique ou par bombardement nucléaire.

I.4.2.2. Les défauts extrinsèques :

Les défauts extrinsèques correspondent à des impuretés (atomes étrangers) placés dans le cristal soit en substitution d'un cristal soit en substitution d'un atome du réseau (c'est le cas de dopage des semi-conducteurs), soit en position interstitielle. Pour représenter les défauts ponctuels dans les cristaux, on utilise la notation de Kröger et Vink[5].

I.5. Propriétés physiques des pérovskites et leurs applications

Les pérovskites, un véritable coffre au trésor pour la science des matériaux. Ces matériaux céramiques avec leur structure cristalline particulière présentent une variété étonnante de propriétés électroniques et magnétiques dont on cite quelques une :

❖ Supraconductivité

Les pérovskites sont des supraconducteurs à des températures élevées. Elles sont utilisées dans les condensateurs, les appareils à micro-ondes et l'électronique ultrarapide.

❖ Piézoélectricité

Ces pérovskites transforment la pression mécanique ou la chaleur en électricité, elles sont utilisées dans les microphones, circuit d'allumage et capteurs sous-marins.

❖ Catalyseurs

Elles accélèrent les réactions chimiques utilisées comme cathode dans les piles à combustible.

❖ Magnétorésistance

Les pérovskites changent soudainement leur résistance électrique lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique. Elles sont utilisées dans les bandes et les disques magnétiques.

❖ Ferroélectricité

La propriété selon laquelle un matériau possède une polarisation électrique à l'état spontané, polarisation qui peut être renversée par l'application d'un champ électrique extérieur comme BaTiO₃ et PZT.

Ces matériaux très prometteurs trouvent de plus en plus des applications dans les céramiques transparentes, les colorants non polluants, les cellules photovoltaïques ou les piles à combustible. Les pérovskites ont des possibilités d'utilisation quasi universelles car il est possible de faire varier dans des limites très larges leurs propriétés. C'est aussi la raison pour laquelle on les appelle aussi les caméléons chimiques [23].

Les exemples cités ci-dessus étaient à montrer combien les composés à structure pérovskite présentent un intérêt dans les applications industrielles. L'objectif de chimie du solide consiste avant tout à synthétiser de nouveaux matériaux et à essayer de les bien caractériser, voir ressortir la potentialité de ces matériaux à une application (Tableau I.2).

Tableau I.2 : principales céramiques utilisés dans divers applications.

Fonctions	Qualités utilisées		Compositions
Electroniques	Supraconductivité		YBaCuO ₃
	Piézo-électricité (filtre, transducteurs)		PZT (PbZrTiO ₃)
	Ferroélectricité (condensateurs)		BaTiO ₃ , SrTiO ₃
	Semi conductivité (thermistances, varistances)		BaTiO ₃
	Conductivité électronique		ReO ₂ , ReO ₃ , Cr ₂ O ₃
	Conductivité ionique (sondes à oxygène)		ZrO ₂ , Al ₂ O ₃
Chimique	Catalyseurs		Cordiérite, Zéolithe
	DéTECTEURS de gaz		Fe ₂ O ₃ , SnO ₂
	Microfiltration, membrane		Al ₂ O ₃ , ZrO ₂
Thermique	Réfractivité	Radiateur IR	ZrO ₂ , TiO ₂
		Echangeurs de chaleur	SiC
Biomédicales	biocompatibilité	Ciment, prothèse dentaire et articulaire	
		Comblement osseux	Hydrox apatite HA
Nucléaires	Combustibles		UO ₂ , UO ₂ /PuO ₂
	Protection		Al ₂ O ₃ , B ₄ C, SiC
	Dispositifs de contrôle		BN, EuO ₂ , Gd ₂ O ₃
Magnétiques	Ferrites doux (têtes magnétiques, capteurs)		Fe ₃ O ₄ , ZnO, Fe ₂ O ₃
	Ferrites durs (aimants, unités de mémoire)		(Pb,Sr)O ₆ , Fe ₂ O ₃
	Bande et disques magnétiques		Fe ₂ O ₃ , CrO ₂
Mécanique	Bon comportement à l'usure et au frottement (joint d'étanchéité, buses, paliers, roulement)		Al ₂ O ₃ , Si ₃ N ₄ , ZrO ₂
	Tenue Mécanique	Outils de coupe, filières	TiC, TiN
		Abrasifs	SiO ₂ , Al ₂ O ₃

Electrique	Isolant (substrats électroniques)	Al_2O_3 , BeO, AlN
Thermomécaniques	Résistance à la contrainte à haute température (turbines, moteurs, aubes, tuyères, soupapes)	Al_2O_3 , ZrO_2 , Si_3N_4 , SiC, composites
Militaires	Résistance au choc (blindage, écrans thermiques, détection)	Al_2O_3 ,SiC
Optiques	Réflexions optiques	TiO_2
	Eclairage, fenêtres transmission IR	Mellite, Al_2O_3
	Laser	Y_2O_3 , ThO_2
	Luminescence	Oxyde terres rares

I.5.1. Les matériaux semi-conducteurs

Un semi-conducteur est un solide cristallin dont les propriétés de conduction électrique sont déterminées par deux bandes d'énergie particulières : d'une part, la bande de valence, qui correspond aux électrons impliqués dans les liaisons covalentes; d'autre part, la bande de Conduction, comprenant les électrons dans un état excité, qui peuvent se déplacer dans le cristal. Ces deux bandes sont séparées par un gap, une bande interdite que les électrons ne peuvent franchir que grâce à une excitation extérieure telle que, l'absorption d'un photon. La bande interdite ou « gap » correspond à une barrière d'énergie, dont l'ordre de grandeur est l'électronvolt. Les électrons présents dans la bande de conduction permettent la conduction du courant. La conduction du courant peut être considérée de façon tout à fait équivalente en termes de trous d'électron se déplaçant dans la bande de valence (figure I.7) [24].

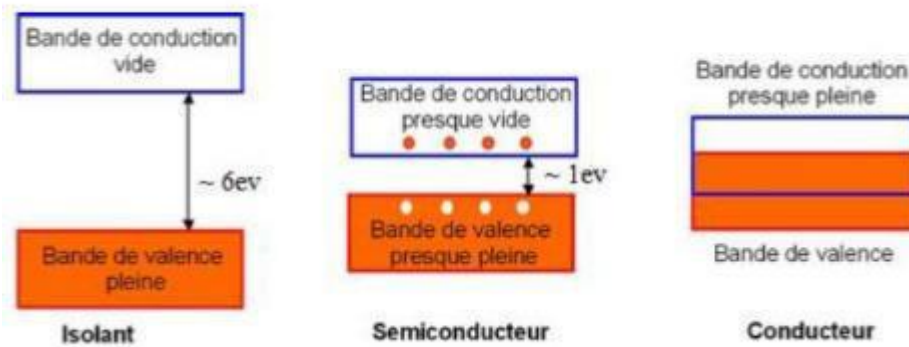


Figure I.7 : Bandes d'énergie de différents matériaux : isolants, semi-conducteurs, et conducteurs.

I.5.2. Les piles à combustible

L'intérêt grandissant pour le respect de l'environnement et la vision des stocks limités des énergies fossiles nous poussent à rechercher d'autres sources de production d'énergie et à perfectionner celles déjà existantes comme l'énergie créée par les piles à combustible. Elles ont un grand potentiel pour devenir la technologie propre la plus efficace pour convertir l'énergie chimique en énergie électrique et en chaleur.

I.5.2.1. Les piles à combustible à oxyde solide (SOFC)

I.5.2.1.1. Principe de fonctionnement

La fonction principale de l'électrolyte de la pile à combustible à oxyde solide est de permettre le passage des ions entre la cathode et l'anode. Par conséquent et de manière générale, l'électrolyte d'une pile à combustible devra être un conducteur ionique d'un des éléments présents dans le combustible ou l'oxydant. En d'autres mots, l'espèce conductrice au sein de l'électrolyte pour les piles à combustible à oxyde solide devra découler des réactions électrochimiques issues soit de l'hydrogène soit de l'oxygène. La génération actuelle de piles peut être classée en deux types :

Chapitre I : Etude bibliographique

- celles basées sur les électrolytes conducteurs en proton H^+ et celles basées sur les électrolytes conducteurs en anions oxygène O^{2-} [25].

Le rôle d'une pile SOFC est de convertir l'énergie chimique de la réaction entre l'hydrogène et l'oxygène en énergie électrique. Le principe de fonctionnement est schématisé sur (Figure I.9)

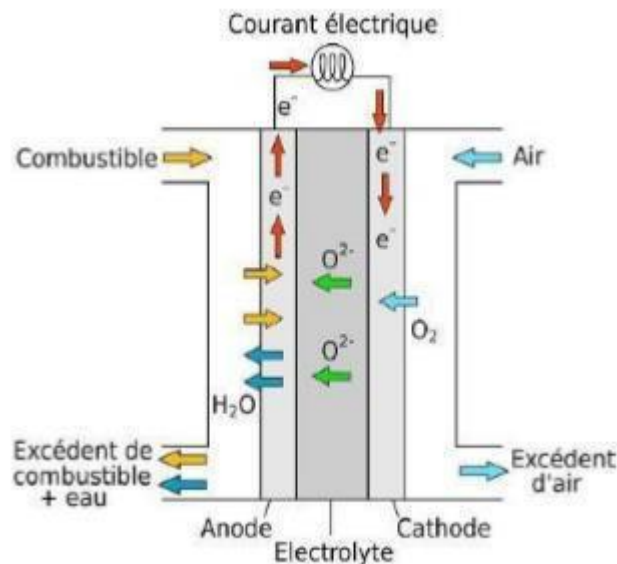
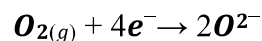
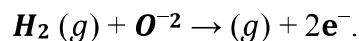


Figure I.8 : Schéma du principe de fonctionnement d'une SOFC.

Pour ce type de pile, l'hydrogène et l'oxygène sont séparés dans deux compartiments différents anodique et cathodique respectivement. L'oxygène provenant du compartiment cathodique est réduit en ions O^- à la cathode suivant la réaction suivante :



Afin de fermer le circuit, les ions O^{2-} vont se recombiner avec le dihydrogène gazeux provenant du compartiment anodique produisant ainsi de l'eau et permettant également la circulation des électrons [26].



Références

- [1] Z. Selma, Z. Kenza, Synthèse par voie Sol-gel et caractérisation de l'oxyde $\text{SrCO}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. Université Mohamed Khider de Biskra, (2019).
- [2] A. BENAICHA. Thèse doctorat, université Mohamed Khider de Biskra, (2018).
- [3] R. Kamel, synthèse caractérisation et propriétés catalytique des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_8$. These de doctorat, université Mentouri Constantine (2005).
- [4] C. PERCA, structure cristalline magnétique de pérovskite, thèse doctorat, université Paris XI UFR D'Orsay (2017).
- [5] S. Soumia, B. Souhila, synthèse et caractérisation physicochimique de la pérovskite. Thèse de master, Université Mohamed Khider Boudiaf, Msila (2019).
- [6] G. Amina. Synthèse et Caractérisation d'un oxyde mixte de Type. thèse de master, Université Mohamed Khider Biskra (2019).
- [7] V. M Goldschmidt met mot Naturuid, Khass, N °2, 1926.
- [8] N. Tsuda, K. Nasu. A. Fiyimori, and K. Siratori, electronic conduction un oxyde springer verlag, Berlin, (2000).
- [9] K. ADAIKA, Synthèse et Caractérisation Physico chimique Des oxydes. lathèse Doctorat, université Mohamad Khider, Biskra (2015).
- [10] E. J. Baran, P. J Aymonino, An Asoc, Quim Argent. 56 (1968) 11.
- [11] R. Zhang and B. Jiang. W. CAO. elastic piezoelectric and dielectric properties of multi domain, Single Crystals. Journal of Applied physics Vol 90, N07, 3471, 3475, (2001).
- [12] Y. Mao. S Banejee Wong J. Am. chem soc 125 (2003) 15718.
- [13] P. Ciambellis. Cimino, S. de rassi. L. Lisi G, Mineelli, P. Porta, G, russo. Appl. Catal 29(2000) 239.

- [14] Farid Bouremmad, les manganites de Type pérovskite : Synthèse, structure cristalline et propriété électriques et catalytiques. Thèse de doctoral université Mentouri, Constantine, (2010).
- [15] Docteur en science option, génie des matériaux présentée par Rida Kamel université Mentouri de Constantine.
- [16] Christair et Hélène Ngo, Introduction la physique des semi, Conducteurs, édition Duond , paris (1998) 65.
- [17] J.L Teyssier, H brunet, Introduction a la physique des matériaux Conducteurs et semi-conducteurs, édition Dunod, Paris (1992) 45.
- [18] M. Brousseau, Masson, physique des solides propriétés, électronique, Paris(1992) 81.
- [19] Physique des matériaux. YQuéré, édition Marketing, 1988, Paris, P 145.
- [20] L. Smart E, Moore, Eddition Masson, Introduction à la chimie du solide, Paris, 147. 148, 1997.
- [21] Introduction à la physique de l'état solide. C. Kittel. Edition Dunod 1972, Paris p642.
- [22] Solid Statephysics, F. A. Korger, et H. J. Vink, Ed. F. Seitz et D. Turndul, Académiepresse, 1966, NEW-WORK. Vol 3 P 307.
- [23] Siteinternet, <http://WWW.Empa-pérovskite.com> Materials science and technology.
- [24] I. CHADLI. Thèse doctorat, université Mohamed Khider de Biskra, (2017).
- [25] R. BENAKCHA. Thèse doctorat, université Mohamed Khider de Biskra, (2017).
- [26] B Thibault. Thèse doctorat, université Rennes 1, (2014)

Chapitre II :
Méthodes de synthèse
Et
De caractérisation

II. Méthodes de préparation des oxydes mixtes

II.1. Introduction

L'utilisation des poudres ultrafines dans de nombreux domaines d'application ont poussé les chercheurs à développer de nombreuses méthodes de synthèse que l'on peut classer en trois catégories : synthèse mécanique, synthèse physique et synthèse chimique.

En ce qui concerne la synthèse par voie chimique, il existe différentes techniques de préparation des poudres qui peuvent être séparées en deux catégories selon que la synthèse s'effectue par voie solide ou par voie humide [1].

Dans ce chapitre on va étudier les méthodes de synthèse et préparation des solides et les différentes techniques expérimentales utilisées pour exprimer et caractériser la structure des poudres.

II.2. Techniques expérimentales de synthèse

II.2.1. Synthèse à l'état solide (céramique)

C'est le mode de préparation le plus classique, très utilisé dans l'industrie. Il consiste à faire un mélange de plusieurs oxydes solides qui s'effectue en milieu alcoolique à l'aide d'un broyeur à une température inférieure à leurs températures de fusion de telle sorte que la réaction s'effectue à l'état solide. Une telle réaction se produit d'abord à l'interface entre les grains des solides, puis se poursuit par diffusion des réactifs du cœur vers l'interface réactionnelle [2].

L'obtention d'un mélange homogène composé des particules à faible taille facilitera ensuite la cinétique de la réaction. La poudre est ensuite soumise à des traitements thermiques successifs jusqu'à l'obtention d'une seule phase. La température retenue avoisine, en général 1000°C [3]. 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. La granulométrie des particules joue un rôle très important sur la vitesse de la réaction et sur l'homogénéité du composé obtenu, car la diffusion à l'état solide est lente. On peut compenser ceci en faisant des broyages intermédiaires [4].

Les étapes décrivant cette méthode sont :

a) Matières premières:

Elles sont constituées d'oxydes, de carbonates, de 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. Le problème principal concernant les matières premières de base, qui sont sous forme de poudres, est la difficulté d'évaluer les paramètres fondamentaux traduisant la réactivité du matériau vis-à-vis des autres avec lesquels il est amené à réagir, l'histoire thermique du matériau joue ainsi un rôle très important [2].

b) Mélange et broyage :

Le mélange des oxydes, appelés aussi précurseurs, se fait en milieu acétonique dans un bécher, l'étape d'homogénéisation de la poudre du mélange est réalisée par l'intermédiaire d'un agitateur magnétique, cela pendant deux heures de temps. Puis, la pâte obtenue, est séchée à 80°C dans une étuve pendant deux heures, devenue poudre, elle est alors broyée dans un mortier en verre pendant six heures. Le broyage permet d'obtenir des particules fines, ce qui favorise la réaction par diffusion solide /solide plus rapide. 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 car il ne réagit avec aucun produit du mélange. A l'aide d'une presse manuelle, la poudre obtenue est compactée sous forme de pastilles de 2g de masse, de diamètre fixe (11mm) et d'épaisseur variable selon la force appliquée [5].

c) Calcination :

Dans ce but, les matériaux sont soumis à un cycle thermique, éventuellement sous atmosphère contrôlée, au cours duquel ils vont, par des phénomènes de diffusion en phase solide, réagir et former la phase recherchée. Au cours de cette réaction il y a dégagement de dioxyde de carbone ou de dioxyde d'oxygène et éventuellement d'un peu de vapeur d'eau [6].

d) Rebroyage :

Après le traitement thermique, la poudre est rebroyée afin de réduire la taille des grains, de l'homogénéiser et augmenter sa réactivité. La poudre est alors soumise à un traitement thermique à haute température, afin d'obtenir les phases recherchées [6].

II.2.2. Synthèse à l'état humide

La synthèse par voie humide est très développée ces dernières années. Son intérêt est d'obtenir des produits très homogènes. Les techniques diffèrent principalement par la façon de réaliser :

- ❖ Le mélange de précurseur à décomposer.
- ❖ L'élimination du solvant avant ou pendant la calcination.

Parmi les procédés les plus courants citons la synthèse par la co-précipitation et la synthèse sol-gel [7].

II.2.2.1. Méthode de Co-précipitation

Parmi les nombreuses méthodes de chimie douce possibles : (décomposition des précurseurs, micro émulsion, sol-gel....), la coprécipitation peut conduire à l'obtention de plus grandes quantités de poudre et à des tailles de grains nanométriques [8].

Afin d'obtenir par chimie douce des poudres de tailles de grains contrôlées, de stoechiométrie déterminée et exemptes d'impuretés, deux étapes sont nécessaires. La première consiste à réaliser la précipitation de la poudre : c'est la partie chimie douce proprement dite. Elle permet soit l'obtention directe de l'oxyde mixte attendu, soit l'obtention de précurseurs composés des oxydes ou des hydroxydes des métaux entrant dans la composition de l'oxyde mixte attendu. La deuxième étape est, quant à elle, constituée d'un ou plusieurs traitements thermiques. Elle est nécessaire afin d'éliminer les résidus de synthèse adsorbés à la surface des grains et afin d'obtenir le composé voulu.

Afin de maîtriser la morphologie, la taille et la distribution de tailles des particules à stoechiométrie déterminée et exemptes d'impuretés, deux étapes sont nécessaires. La première consiste à réaliser la précipitation de la poudre : c'est la partie chimie douce proprement dite. Elle permet soit l'obtention directe de l'oxyde mixte attendu, soit l'obtention de précurseurs composés des oxydes ou des hydroxydes des métaux entrant dans la composition de l'oxyde mixte attendu. La deuxième étape est, quant à elle, constituée d'un ou plusieurs traitements thermiques. Elle est nécessaire afin d'éliminer les résidus de synthèse adsorbés à la surface des grains et afin d'obtenir le composé voulu.

Afin de maîtriser la morphologie, la taille et la distribution de tailles des particules à l'issue de la coprécipitation, il est nécessaire de maîtriser les vitesses des quatre étapes cinétiques intervenant lors de la coprécipitation d'un solide.

Ces étapes sont :

- ✓ La génération d'un précurseur apte à se condenser.
- ✓ La naissance de germes par condensation.
- ✓ La croissance de germes par condensation également.
- ✓ Le vieillissement des particules.

Gouverner la cinétique de ces étapes peut se faire en contrôlant les paramètres : pH, concentration, température [9].

II.2.2.2. La méthode sol-gel

II.2.2.2.1. Description du procédé

Le procédé sol-gel est connu depuis longtemps. La technique sol-gel est un procédé d'élaboration de matériaux permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs en solution. Il permet de réaliser des couches minces constituées d'empilements de nanoparticules d'oxydes métalliques.

Ce procédé s'effectue dans des conditions dites de chimie douce, à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse. Ce procédé peut être utilisé dans différents domaines tels que l'encapsulation et l'élaboration de matériaux hyper-poreux, mais c'est dans la réalisation de dépôts en couches minces qu'il trouve sa principale application [10,11].

II.2.2.2.2. Principe du procédé sol-gel

Le principe de base des procédés sol-gel repose sur le processus solution-gélification; cela consiste à réaliser une solution stable (le sol) contenant les précurseurs moléculaires et d'initier des réactions de condensation afin de rigidifier une structure en trois dimensions (le gel) au sein de laquelle réside le solvant initial. Les étapes principales dans une synthèse sol-gel sont représentées sur la **(figure II .1)**. Il existe plusieurs paramètres influençant les mécanismes réactionnels du sol-gel : La température, les produits de départ (Nitrate), le solvant et la dilution [12,13].

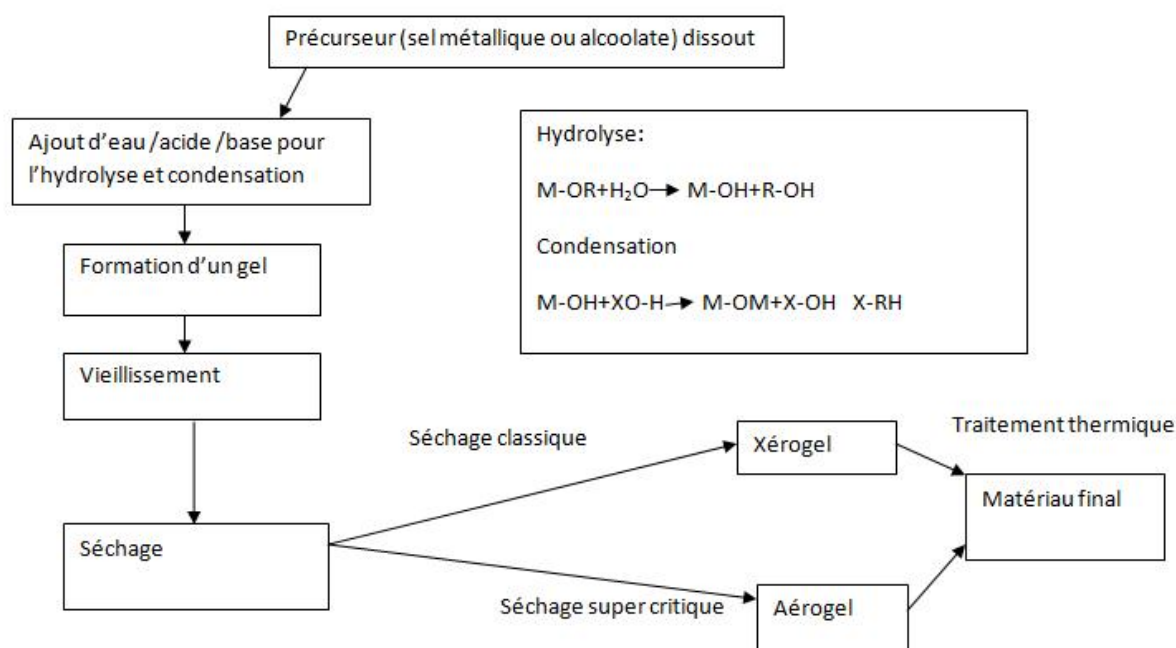


Figure II.1 : Schéma général de la synthèse Solgel.

II.2.2.2.3. Terminologie et définitions

a- *Le sol*

Le « sol » est l'état de dispersion des particules solides « métaux » dans un solvant, d'où la solvataion de ces particules permet la formation un ensemble volumique plus important. Si la taille de ses particules est de l'ordre de grandeur de la molécule, on dit que l'on est en présence d'un sol vrai. Si les particules sont plus grosses, c'est-à-dire de l'ordre de la dizaine de nanomètres, on est alors en présence d'un sol colloïdal.

La stabilité du sol ou sera conditionnée par un certain nombre d'interactions : électrostatiques, chimiques (liaisons hydrogène, complexation du soluté par le solvant) et physiques faibles (forces de Van der Waals) [14].

L'agrégation ou la polymérisation de ces précurseurs conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel interconnecté et stable, appelé gel [15,16].

b -*Le gel*

Un gel est un ensemble solide, amorphe, tridimensionnel, de macromolécules, gonflé par un solvant et contenant des pores sub-micrométriques. Si le réseau solide est constitué

de particules colloïdales, le gel est dit colloïdal. Si le réseau solide est constitué de macromolécules, le gel est appelé polymérique.

Pour de nombreuses applications, les gels doivent être séchés, c'est-à-dire subir une opération d'évacuation du solvant. On est amené à distinguer deux types de gels secs :

- **Les xérogels** : le séchage intervient par évaporation à pression atmosphérique et permet d'obtenir un matériau massif ou une poudre.
- **Les aérogels** : le départ du solvant est réalisé par évacuation hypercritique conduisant à un matériau de très faible densité [17,18].

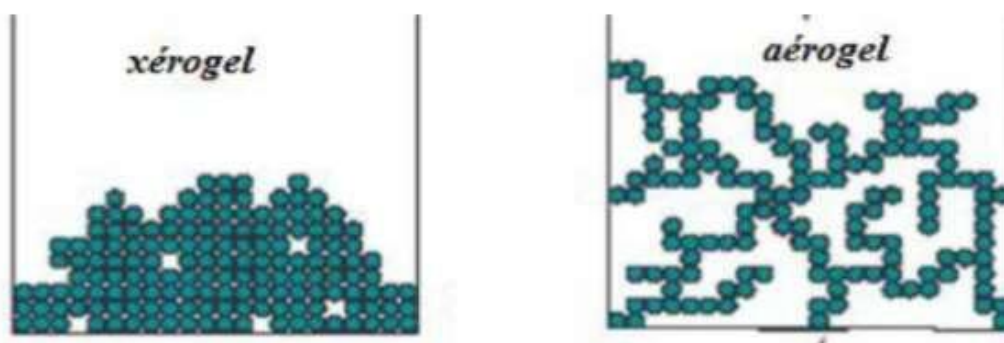


Figure II.2 : Présentation de la différence entre le xérogel et l'aérogel.

II.2.2.2.4. Catégories du procédé sol-gel

Les procédés de synthèse par voie sol-gel sont classés en deux catégories : la voie Polymère et la voie alcoxyde.

a) Matières premières

Elles sont constituées d'oxydes, de carbonates, de 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. Le problème principal concernant les matières premières de base, qui sont sous forme de poudres, est la difficulté d'évaluer les paramètres fondamentaux traduisant la réactivité du matériau vis-à-vis des autres avec lesquels il est amené à réagir, l'histoire thermique du matériau joue ainsi un rôle très important [19].

b) Mélange, Broyage

Il s'agit d'une des phases essentielles du cycle de fabrication d'un solide à structure pérovskite. C'est également au cours de cette opération que l'on obtient une répartition uniforme des précurseurs. Les poudres sont pesées suivant les quantités stoechiométriques prévues par l'équation de réaction [20].

c) Calcination

Dans ce but, les matériaux sont soumis à un cycle thermique, éventuellement sous atmosphère contrôlée, au cours duquel ils vont, par des phénomènes de diffusion en phase solide, réagir et former la phase recherchée. Au cours de cette réaction il y a dégagement de dioxyde de carbone ou de dioxyde d'oxygène et éventuellement d'un peu de vapeur d'eau [19].

II.2.2.2.5. Influence de l'eau

Il a été observé que l'eau peut jouer un rôle important dans la cinétique de réaction et dans la morphologie finale du matériau. La vitesse de réaction est du premier ordre par rapport à la concentration en eau sous condition acide, et d'un ordre zéro (donc indépendante) sous catalyse basique [21].

D'autres études ont confirmé que la concentration en eau a effectivement un effet sur la cinétique du procédé sol-gel, sous catalyse acide. Le temps de gel diminue jusqu'à un minimum avant d'augmenter ensuite en fonction de la quantité d'eau introduite [22].

II.3. la comparaison entre ces méthodes

Les méthodes présentées permettent d'obtenir des poudres de pérovskite avec des surfaces spécifiques, des températures de calcination et des puretés convenant à une utilisation en catalyse. Le tableau 1 reprend les principaux avantages et inconvénients de chaque méthode [23].

Tableau II.1 : Etude comparative des différentes méthodes de synthèse.

Méthodes	Avantage	Inconvénient
Voie solide	Surface élevées. structure à basse T.	Contamination. stabilité thermique.
Sol-Gel	Flexible, dispersion homogène technologie mature.	Solvant .Résidus carbonés.
Co-précipitation	Forte surface. faible contamination C. stabilité thermique.	Solvant. Méthode dépendant de la pérovskite

Toutes ces méthodes donnent des résultats variables suivant la composition de la pérovskite préparée, et nécessitent une optimisation des paramètres de fabrication. Les moyens et le temps de séchage ainsi que les paramètres de calcination constituent aussi des facteurs importants[24].

II.4. Méthodes de caractérisations

De nombreuses techniques physico-chimiques sont utilisées dans la caractérisation des oxydes mixtes. Dans notre travail, nous avons utilisé les méthodes suivantes:

II.4.1. La diffraction des rayons X

La diffraction des 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, position des atomes au sein de la maille élémentaire), texturales (dimensions des cristallites, tensions internes du réseau) et la composition qualitative et quantitative (en comparant la position et l'intensité des raies de diffraction obtenues) [25].

II.4.1.1. Principe de la méthode

La méthode consiste à envoyer un faisceau de rayons X de longueur d'onde (λ) connue sur un échantillon. Le faisceau est diffracté par les plans cristallographiques. Les conditions de diffraction suivent la loi de Bragg :

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin(\theta) = \lambda \text{ (Equation II.1)}$$

Avec: d_{hkl} , distance réticulaire

θ angle de Bragg (rad)

λ , longueur d'onde du faisceau incident (Å) [26].

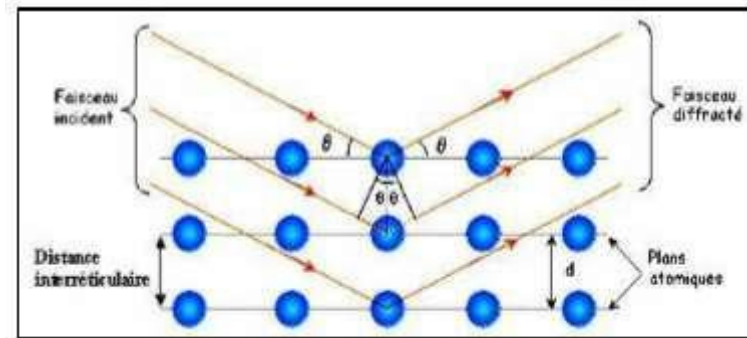


Figure II.3 : principe de la loi de Bragg.

II.4.1.2. Appareil utilisé

L'appareil est un diffractomètre de type D8 AdvanceBruker, au sein du laboratoire des rayons X de l'Université de Biskra (figure II.2). Le faisceau incident des rayons X provient d'une anticathode en cuivre utilisant les rayonnements $K\alpha$ ($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$) et, elle est alimentée par un générateur stabilisé fonctionnant sous une tension de 40 KV avec une intensité de 40 mA. 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 compris entre 10° - 90° [27].



Figure II.4 : Le diffractomètre des rayons X.

II.4.1.3. Analyse par diffraction des rayons X sur poudre

Une analyse soignée des diffractogrammes permet d'accéder au matériau cristallisé :

- **La position:** la détermination des positions des raies permet l'identification de la phase cristalline et le calcul de ses paramètres de la maille.
- **La forme:** la forme des raies donne des informations sur la taille des domaines cohérents de diffraction et sur le taux de défauts de structure présents dans l'échantillon.
- **L'intensité relative:** la détermination des intensités relatives des raies permet de remonter à la position des différents atomes dans la maille cristalline [28].

L'identification des échantillons s'effectue en comparant le diagramme expérimental à des diagrammes de référence qui constituent le fichier standard [29].

II.4.1.4. Détermination de la taille moyenne des cristallites

Les domaines de diffraction cohérente sont des domaines de matière dans lesquels le solide est structuralement continu. Ces domaines peuvent être limités par la présence des défauts linéaires ou plans : ces domaines sont connus sous le nom de cristallite. Les rayons X sont sensibles à ces cristallites ; si leur dimension est inférieure à 1000 Å environ, on observe un élargissement de la raie de diffraction qui est inversement proportionnel à la taille des cristallites. En effet, la relation de Scherrer permet de déterminer la taille des cristallites à partir des largeurs à mi-hauteur qui sont caractéristiques des raies de diffraction.

Nombreux sont encore les travaux où la taille des particules est déterminée à partir des profils des raies de diffraction par la méthode de Scherrer [30].

$$D = \frac{K \cdot \gamma}{B \cdot \cos \theta} \quad (\text{Equation II.2})$$

Où :

K : Facteur de forme ($\approx 0,9$ lorsque la largeur est à mi-hauteur).

D : Taille moyenne des cristallites en Å.

γ : Longueur d'onde du rayonnement incident en Å.

B : Largeur à mi-hauteur en (rad), corrigée du facteur de contribution de l'appareillage à l'élargissement des raies de diffraction.

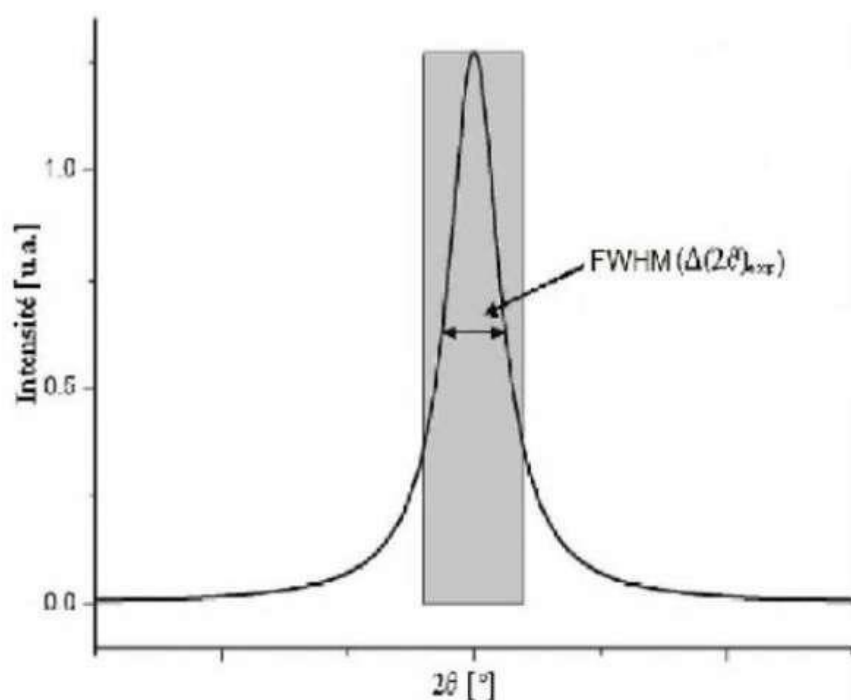


Figure II.5 : Principe de détermination de la grandeur cristallites.

II.4.2. Microscopie électronique à balayage

Le microscope électronique est une technique d'analyse complémentaire des techniques de diffractions. Quand un échantillon est irradié par un faisceau d'électrons il présente de nombreux effets d'interactions: diffusion et diffraction d'électrons, émission d'électrons secondaires et Auger, émission de photons, absorption d'électrons, etc. Chaque effet énuméré peut être exploité pour l'imagerie, à l'aide d'un détecteur adéquat qui peut capter le résultat de l'interaction et le transformer en signal électrique. L'image résultante est construite sur un écran vidéo sur lequel l'éclairage de chaque point correspond à l'intensité de l'effet mesuré sur le point correspondant. L'image est acquise après un balayage complet par le faisceau électronique d'une surface choisie de l'échantillon.

La résolution de l'image est alors fonction du volume de l'objet d'où proviennent les rayonnements détectés. Pour un diamètre de sonde donné, la résolution de l'image dépend de la composition de l'échantillon, de l'énergie des électrons incidents, ainsi que de la nature et de l'énergie du rayonnement choisi pour la formation de l'image [31.32].

L'observation de la morphologie des pastilles de céramiques étudiées a été effectuée par microscopie électronique à balayage (MEB). L'appareil utilisé pour l'observation des

échantillons est un microscope à balayage de type **JEOL JSM 6390** installé à l'université de Biskra (**Figure II.6**). Il est piloté par ordinateur grâce à un logiciel d'exploitation.



Figure II.6 : Microscope électronique à balayage.

II.4.2.1. Principe

1. Des électrons produits par l'émission thermique d'un filament chauffant, en tungstène;
Puis les électrons seront accélérés sous l'effet d'une haute tension allant jusqu'à 40KV,
2. Les électrons traversent le canal du vide du microscope et est focalisé par un ensemble
Des lentilles électromagnétiques pour contrôler la direction des électrons,
3. Les trous sur la longueur du canal pour but de contrôler la largeur de faisceau des électrons,
4. À l'intérieur de la chambre de MEB sous vide les électrons vont subi des collisions avec la surface de l'échantillon conduisant à l'Emission des électrons secondaires et des électrons rétrodiffusés et ce afin de donner une image de la surface d'un trois dimension et aussi les rayons X, qui ont un rôle important dans l'analyse qualitatif et quantitatif,
5. Chaque signal sera détecté par un détecteur qui sera analysé et traité, et l'apparence de l'image pour les deux signaux (électrons secondaires et de diffusion des électrons) ou d'une spectrale avec les rayons x, **la figure II.7** représente le mécanisme d'émission des électrons [33].

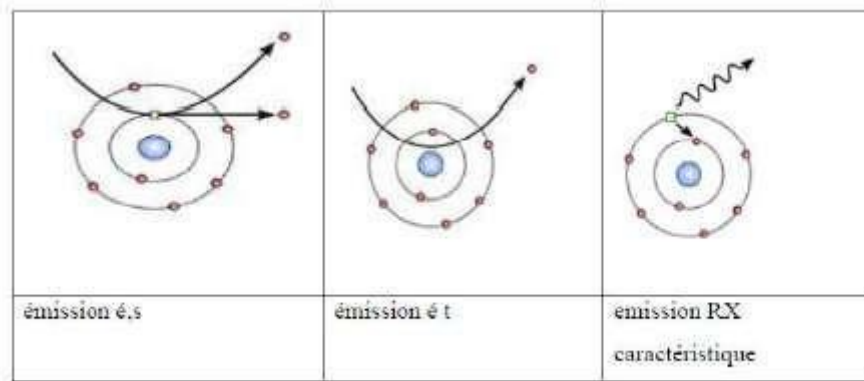


Figure II.7: Mécanismes d'émission des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés et les rayons x.

II.4.2.2. Appareillage

Le microscope électronique à balayage (XL30-Philips) utilise un faisceau électronique très fin émis par un canon thermoélectronique à filament de tungstène et accéléré par un système de lentilles de façon à ce qu'ils acquièrent une énergie cinétique primaire E_p variant entre 0 et 100 keV. Le faisceau électronique primaire traverse ensuite un système de focalisation constitué de deux lentilles magnétiques (le condenseur et l'objectif). Avant de parvenir à la surface de l'échantillon sous forme d'une sonde électronique de taille Φ très réduite, le paramètre Φ est très important dans la mesure où il permet la définition de la résolution spatiale du microscope. Dans des conditions optimales de fonctionnement de l'appareil il peut atteindre quelques nanomètres [34]. Le microscope utilisé est un microscope à balayage de type JSM.6390LV (Figure II.8).

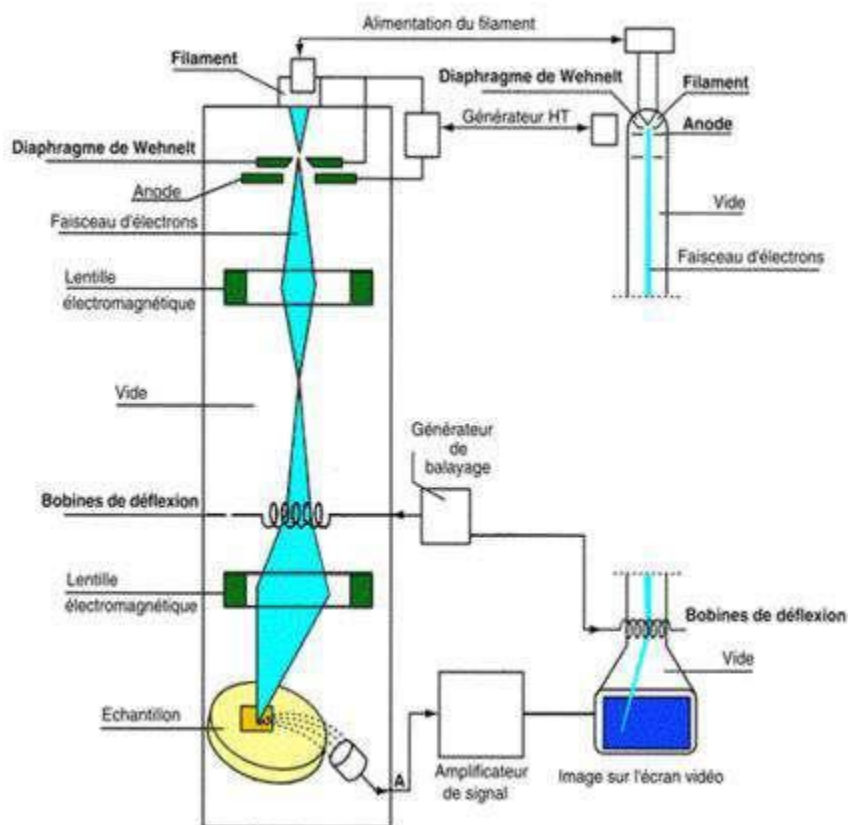


Figure II.8 : Représentation schématique du principe de fonctionnement du MEB.

II.4.3. La spectrométrie infrarouge (IR)

La spectrométrie infrarouge (IR) fournit une solution rapide à l'identification d'un composé organique ou les vibrations dans un composé inorganique. Il suffit de vérifier l'identité de chacune des bandes du spectre de référence et du spectre du produit étudié, tracés dans les mêmes conditions d'échantillonnage (gaz, liquide ou solide) [35].



Figure II.9 : Spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier FTIR-Shimadzu 8400S.

II.4.3.1) Principe de la spectroscopie IR

Un faisceau de lumière IR traverse l'échantillon à analyser, la lumière transmise par la cellule qui le contient est dispersée par un prisme ou réseau, qui est l'élément essentiel du monochromateur. Grâce à un détecteur qui transforme le rayonnement en signal électrique, il est ensuite amplifié à l'aide d'un amplificateur. Le spectre IR peut être obtenu à partir d'une substance quelle que soit sa nature physique. Le nombre d'onde exprimé en cm^{-1} est porté en abscisse. La plupart des appareils modernes sont contrôlés par un ordinateur dont le logiciel polyvalent permet une représentation variée des résultats telle que, par exemple, la transmittance en fonction de la longueur d'onde ou encore l'absorbance en fonction du nombre d'onde [36].

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes [37] :

➤ Qualitative

Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé.

➤ Quantitatives

L'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupement chimique responsable de l'absorption.

II.4.3.2) Domaine Infrarouge

L'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du L'infrarouge est le domaine classique des molécules organiques donnant des informations sur les groupements fonctionnels présents dans une molécule. Les modes de vibration d'un groupement chimique dépendent fortement du reste de la molécule, chaque molécule produit un spectre d'absorption qui lui est caractéristique, véritable empreinte digitale de la molécule. De ce fait, l'infrarouge est surtout utilisé en analyse qualitative. Le but principal d'utilisation de la spectroscopie IR est d'identifier les groupements fonctionnels, ainsi que certaines bandes caractéristiques dans les composés à base d'oxydes [38].

La région infrarouge se divise en trois parties (**Tableau II. 2**) : le proche IR ($15600\text{-}4000\text{cm}^{-1}$), le moyen ($4000\text{-}400\text{cm}^{-1}$) et l'IR lointain ($400\text{-}40\text{cm}^{-1}$). Chacune de ses trois parties nécessite l'usage de sources, systèmes de détection et diviseurs de faisceaux spécifiques.

Le domaine infrarouge entre 4000 et 400cm^{-1} correspond au domaine de vibration des molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre

Chapitre II : Méthodes de synthèse et de caractérisation

aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. La position des bandes d'absorption dépend en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leurs masses. Alors pour un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier ce matériau [39].

Tableau II. 2. Les domaines du spectre infrarouge [19]

Région	Longueur d'onde λ (μm)	Nombre d'onde $\bar{\nu}$ (cm^{-1})
Proche	0.78 - 2.5	12800 - 4000
Moyen	2.5 - 50	4000 - 200
Lointain	50 - 1000	200 - 10
Le plus utilisé	2.5 - 15	4000 - 670

Références

- [1] S. Grourou, Mémoire de master 2 en Chimie fondamentale et appliquée, Université Mohamed Khider Biskra 2013, 27.
- [2] M. Raouan, mémoire de master 2. Synthèse et caractérisation structurale d'oxydes de type LaCrO_x , université Mohamed Khider Biskra, (2017).
- [3] R. Henna et D. Bourga, matériaux de type PZT : synthèse et caractérisation, mémoire de fin étude, université Mohamed Khider Biskra, (2011).
- [4] C. Perse, structure cristalline et magnétique de pérovskite $\text{RBaM}_{12}\text{O}_6$, Thèse de doctorat, université Paris XI, (2005).
- [5] F. Kahoul, élaboration et caractérisation de céramique PZT dopé et détermination de la frontière morpho tropique (FMP), thèse doctorat, université Mohamed Khider Biskra, (2013).
- [6] A. Aydi, thèse doctorat, université de Bordeaux 1, (2005).
- [7] Z. Salma, Z. Zina, mémoire de master, synthèse par voie sol gel et caractérisation de l'oxydes $\text{SrCO}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, université Mohamed Khider Biskra, (2019).
- [8] M. A. Péna J. L. G. Fierro, chem, Rev 101 (2001) 1981.
- [9] L. M., mémoire de master Synthèse par voie sol gel et caractérisation de l'oxydes spinelle, université Mohamed Khider Biskra, (2017).
- [10] J. Ebelmen, "Untersuchungen über die Verbindung der Borsäure und Kieselsäure mit Aether", Ann. Chim. Phys., Sér. 3, 57 (1846) 319-355.
- [11] W. Geffcken, E. Berger, Verfahren zur Änderung Reflexionsvermögens Optischer Gläser, Deutsches Reichspatent 736 411, assigned to Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Jena (1939).
- [12] J. Brinker, G. W. Scherer. Academic Press, (1990).
- [13] L. C. Klein. Kluwer Academic publishers, (1993).
- [14] C. Viazzi, thèse de l'Université de Toulouse (2007) 24-25.

- [15] A.C. Pierre, Introduction aux procédés sol-gel, Collection FORCE RAM, Editions Septima, Paris (1992).
- [16] H. Dislich, P. Hinz, J. Non-Cryst. Solids 48 (1982) 11-16.
- [17] C. Boudaren, Thèse de Doctorat, Constantine (Algérie), (2002).
- [18] M. Muhammed, Y. Zhang, S. Andersson, Applied Catalysis B: Environmental (1995) 325337.
- [19] C. Viazzi, thèse de l'Université de Toulouse 2007, 24-25.
- [20][6] G. Amina. Synthèse et Caractérisation d'un oxyde mixte de Type. thèse de master, Université Mohamed Khider Biskra (2019).
- [21] A.C. Pierre, Introduction aux procédés sol-gel, Collection FORCE RAM, Editions Septima, Paris 1992.
- [22] C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-Gel Science : The Physics and Chemistry of SolGelProcessing, Academic Press, San Diego, New York 1990.
- [23] P. Miquel « Réduction catalytique de NOx par les hydrocarbures sur les catalyseurs à base de pérovskite », Université de Lille 1. (2009).
- [24] Rima Hasseni « Effet de la température de calcination et de l'agent de complexation sur les propriétés structurales d'un oxyde mixte », Mémoire de fin d'étude, Université de Biskra (Algérie) (2014).
- [25] H. Mona. Synthèse et caractérisation structurale des oxydes mixtes de structure pérovskite. Université Mohamed Khider Biskra, (2017).
- [26] C. B. Jurca, Thèse de doctorat Université de Paris XI- France (2004).
- [27] Benoit Levasseur « Effet des cations A et B dans la structure pérovskite ABO₃ sur la catalyse de l'oxydation du méthanol » thèse de doctorat Université Laval Québec (2009).
- [28] première école marocaine de cristallographie, cours et travaux pratiques, 29 janvier - 1 février (2002) université Cadi Ayyad, Marrakech .
- [29] <http://www.fsr.um5a.ac.ma/cours/chimie/guedira/master%20sciences%20analytiquesm9%20spect.%20uvvisible/word/master%20sc%20anal%20cours%20ir.pdf>.

- [30] Rosa Brito, V. A. Rodríguez, Janet Figueroa and Carlos R. Cabrera “Adsorption of 3-mercaptopropyltrimethoxysilane and aminopropyltrimethoxysilane at platinum electrodes”, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 520 (1-2) (2002) 47-52.
- [31] J.P. Eberhart, *Structural and Chemical Analysis of materials*, John Wiley and Sons, (1991).
- [32] Farida Bouremmad, *Les manganite de type pérovskite: synthèse, structure cristalline et propriétés électriques et catalytiques*, Thèse doctorat (2010).
- [33] F. Mecheri. Master académique, université KasdiMerbah de Ouargla, (2014).
- [34] M.J. Graves and S.L. HENDRIX (W.P.) ORR (C), (1972).
- [35] H. Korichi, *Synthèse et caractérisation d’une nouvelle solution solide de type pyrochlorure de formule $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$: application catalytique*, thèse de magister. Université Oran, (2014).
- [36] N.B. Colthup, L.H. Daly et S.E. Wiberley, *introduction to infrared and raman spectroscopy*, 3e éd. newyork: academicpress, (1990).
- [37] L. Djoudi, *Synthèse et propriétés d’oxydes mixtes à base de Lanthane, Aluminium et Nickel*, thèse de doctorat. Université Biskra, (2016).
- [38] CH. Lebbel et A. Lahlouhi, *Synthèse et caractérisation structurale de la solution solide $(\text{Na}_{0.5}, \text{Bi}_{0.5}) \text{Ba}_{0.9-x} \text{Mg}_{0.1} \text{TiO}_3$* , thèse de mestre. Université Biskra, (2019).
- [39] M. Abba. *Synthèse, caractérisation et étude Des propriétés Piézo-électriques des céramiques de type PZT : $\text{Pb}_{1-y}\text{La}_y[\text{Zr}_x\text{Ti}_z(\text{Mo}_{1/3}\text{In}_{2/3})_{1-(x+z)}]_{1-y/4}\text{O}_3$* . thèse doctorat. Université Biskra, (2013).

Chapitre III :

*Synthèse et techniques de
caractérisation de l'oxyde*

La Cr_(1-x)Zn_(x)O₃

Chapitre III : Synthèse et techniques de caractérisation de l'oxyde LaCr(1-x)Zn(x)O3

III.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la synthèse par voie solgel « citrate » des poudres de composition $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ d'où ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$). La synthèse par voie solgel a été utilisée car elle donne des poudres de taille très fine, de bonne homogénéité et, de bonne surface spécifique.

- La première partie de ce chapitre est consacrée à la synthèse de la poudre $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ par voie solgel.
- La seconde partie décrit, les différentes techniques de caractérisation tels que:
 - L'analyse par diffraction des rayons X (DRX).
 - L'analyse par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).
 - L'analyse de la microstructure des matériaux a été réalisée par microscopie Électronique à balayage (MEB).

III.2. Synthèse de l'oxyde $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ Par voie sol-gel

III.2.1. Produits de départ

Les produits de départ nécessaires pour la synthèse des poudres céramiques, sont des produits commerciales de différentes impuretés varient selon la marque et le fournisseur, ce qu'il influe d'une façon directe sur la pureté des poudres.

III.2.1.1. Matériaux de départ

Les matériaux de départ sont des nitrates de lanthane, de chrome et, de Zinc hydratés: $[\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$. Ces nitrates sont exposés dans le tableau ci-dessous selon leur pureté.

Chapitre III : Synthèse et techniques de caractérisation de l'oxyde $La_{1-x}Cr(x)O_3$

Tableau III.1 : Matériaux de départ.

Nitrate	Marque	Pureté
$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Biochemchemopha	95%
$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Biochemchemopha	98%
$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Biochemchemopha	98%



Figure III.1 : Matériaux de départ.

a- nitrates de Lanthane b- nitrates de Chrome c-nitrates de Zinc

III.2.1.2. Le solvant et l'agent complexant

L'agent complexant est un acide carboxylique (acide citrique). Cet acide possédant la propriété de chélater les métaux et former un complexe soluble et très stable.

Chapitre III : Synthèse et techniques de caractérisation de l'oxyde La Cr (1-x) Zn(x)O₃



Figure III.2 : Le solvant et l'agent complexant.

Tableau III.2 : Le solvant et l'agent complexant.

Solvant et l'agent complexant	Marque	Pureté
(Solvant) Ethanol absolue C_2H_5OH	Biochemchemopharma	96%
(Agent complexant) Acide citrique $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	Biochemchemopharma	99.5%

Le solvant utilisé est l'éthanol absolu. Cette méthode de synthèse a l'avantage de produire des poudres très fines de grande homogénéité. La marque et la pureté de chacun de ces deux produits sont présentées sur le tableau (III.2).

III.2.2. Méthode de synthèse

La méthode sol-gel a été utilisée pour synthétiser le composé $LaCr(1-x) Zn(x)O_3$. Elle est basée sur l'acide citrique comme agent de complexation qui est très efficace pour la synthèse de nos échantillons. Les précurseurs utilisés sont des nitrates (nitrates de Lanthane, nitrates de chrome et nitrates de Zinc), les nitrates de $[La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O]$ et

Chapitre III : Synthèse et techniques de caractérisation de l'oxyde La Cr (1-x) Zn(x)O₃

[Cr(NO₃)₃,9H₂O] et [Zn(NO₃)₂,6H₂O] sont mis en solution dans l'éthanol absolue. Les quantités choisies des sels précurseurs sont résumées dans le tableau III.3.

On dissout chaque quantité m(g) de nitrates métalliques [La(NO₃)₃,6H₂O],[Cr(NO₃)₃,9H₂O],[Zn(NO₃)₂,6H₂O] et d'acide citrique dans des volumes d'éthanol. Après la dissolution totale des produits solides dans l'éthanol absolue, on mélange les solutions des nitrates en un seul bécher, et on met ce mélange dans un bain marie à 75°C, avec agitation continue. Ensuite on ajoute d l'acide citrique dissout dans l'éthanol absolue, gout à gout avec la burette.

La température de mélange est fixée à 75°C relatif à celle de la vaporisation du solvant afin d'obtenir un gel. On met le gel résultant dans l'étuve à 80°C pendant 24 heures où, à la fin du séchage on obtient un xérogel. Afin d'obtenir une poudre fine amorphe, on a broyée le solide résultant (xérogel). Ce broyage ne prend pas plus de dix minutes, grâce à la taille très fine des grains de ces poudres.

Le traitement thermique de ces poudres à deux température 1000°C et 1100°C de calcination dans le four, est nécessaire afin de réaliser les à différentes phase des systèmes tels que LaCrO₃, LaCr_{0,9}Zn_{0,1}O₃, LaCr_{0,8}Zn_{0,2}O₃, LaCr_{0,7}Zn_{0,3}O₃.

Tableau III.3 : Quantités des Produits de départ.

Oxydes	m La(NO ₃) ₃ ,6H ₂ O (g)	m _{Cr(NO₃)₃,9H₂O} (g)	m _{Zn(NO₃)₂,6H₂O} (g)	m _{C₆H₈O₇.H₂O} (g)
LaCrO₃	2.16505	2.00075	0	8.405
LaCr_{0,9}Zn_{0,1}O₃	2.16505	1.80067	0.14873	8.405
LaCr_{0,8}Zn_{0,2}O₃	2.16505	1.6006	0.29746	8.405
LaCr_{0,7}Zn_{0,3}O₃	2.16505	1.4005	0.44619	8.405

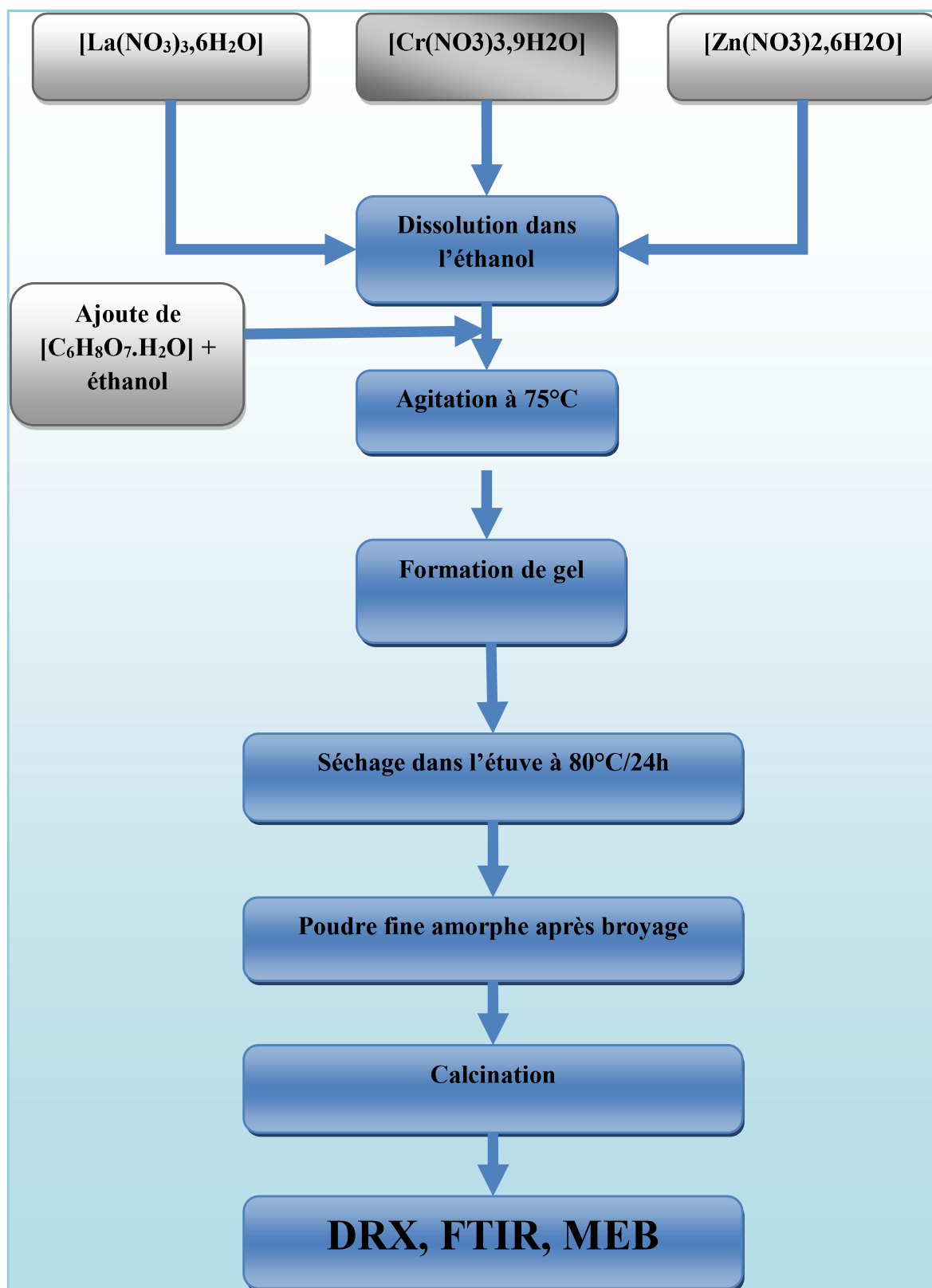


Figure III.3 : Organigramme de synthèse des oxydes LaCr(1-x)Zn(x)O₃ par la méthode Sol gel

III.2.2.a. Synthèse de l'oxyde LaCrO₃ (synthèse 1)

Chapitre III : Synthèse et techniques de caractérisation de l'oxyde La Cr (1-x) Zn(x)O₃

✓ **synthèse 1 : X=0 (LaCrO₃).**

La première étape pour la synthèse de l'oxyde **LaCrO₃** non dopé par voie Solgel est la dissolution des composés dans l'éthanol afin d'obtenir un seul mélange.

On ajoute la solution d'acide citrique (mélange 3) goutte à goutte au mélange (1+2), la solution obtenue est mise sous agitation thermique 75-85°C pendant 2 heures, jusqu'à l'obtention d'un liquide visqueux (Gel) (Figure III.4). Le gel est placé dans l'étuve à 80°C pendant 24h.

Le précurseur obtenu ensuite broyé et calciné sous air pendant 6h à température (1000°C), la figure III.5 représenté la synthèse de l'oxyde **LaCrO₃**.

- Mélange 1 : [La(NO₃)₃,6H₂O] + L'éthanol
- Mélange 2 : [Cr(NO₃)₃,9H₂O] + L'éthanol
- Mélange 3 : Acide citrique + L'éthanol



Figure III.4 : procédure de la formation du Gel.

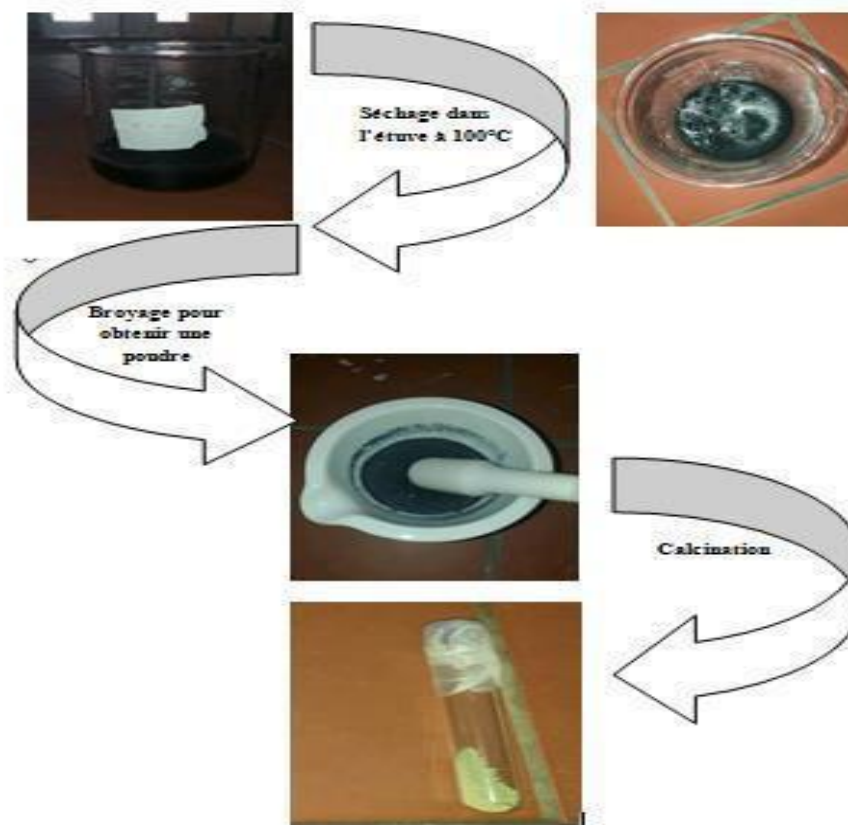


Figure III.5 : Schéma de la procédure du passage de l'état Gel à l'état solide de Synthèse 1.

II.2.2.b. Synthèse de l'oxyde La Cr (1-x) Zn(x)O₃ (synthèse 2, 3, 4)

- ✓ Synthèse 2 : $x=0.1$ (LaCr_{0.9}Zn_{0.1}O₃).
- ✓ Synthèse 3 : $x=0.2$ (LaCr_{0.8}Zn_{0.2}O₃).
- ✓ Synthèse 4 : $x=0.3$ (LaCr_{0.7}Zn_{0.3}O₃).

Différentes poudres précurseurs chromite de lanthane dopés au Zinc ($x=0.1, 0.2, 0.3$) ont été préparées par la méthode Sol gel et calcinés à température (1100°C). La première étape est la dissolution des composés dans l'éthanol afin d'obtenir des mélanges différents.

Chapitre III : Synthèse et techniques de caractérisation de l'oxyde La Cr (1-x) Zn(x)O3

- Mélange 1 : $[\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] + \text{L'éthanol}$
- Mélange 2 : $[\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}] + \text{L'éthanol}$
- Mélange 3 : $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] + \text{L'éthanol}$
- Mélange 4 : Acide citrique + L'éthanol

On ajoute la solution d'acide citrique (mélange 4) goutte à goutte au mélange (1+2+3), la solution obtenue est mise sous agitation thermique 75-85°C pendant 2heures, jusqu'à l'obtention d'un liquide visqueux (Gel) (Figure III.6). Le gel est placé dans l'étuve à 80°C pendant 24h. Le précurseur obtenu ensuite broyé et calciné sous air pendant 6h à températures (1100°C) (Figure III.7)



Figure III.6 : procédure de la formation du Gel.

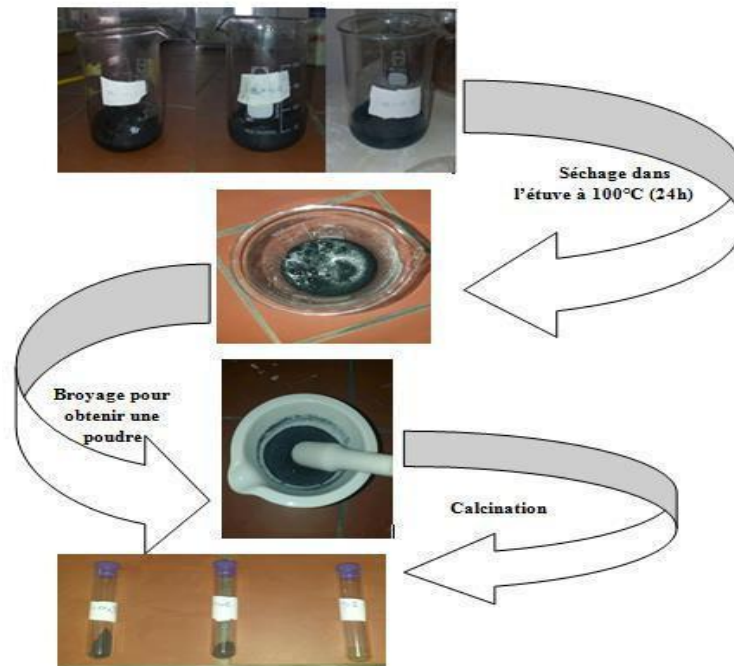


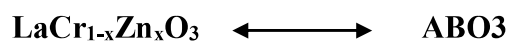
Figure III.7 : Schéma de la procédure du passage de l'état Gel à l'état solide de Synthèses 2, 3, 4.

III.3. Résultats et discussion

III.3.1. facteur de tolérance

Pour trouver le type de pérovskite on va calculer le rapport t par la relation suivante :

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$



❖ Les rayons ioniques sont :

- Lanthane (**La**) dans le site **A**: $r(\text{La})= 1.03\text{Å}$.
- Chrome (**Cr**) dans le site **B**: $r(\text{Cr})= 0.62 \text{Å}$.
- Zinc (**Zn**)est dopé.
- Oxygène (**O**) dans le site**O** : $r(\text{O})= 1.4\text{Å}$.

Chapitre III : Synthèse et techniques de caractérisation de l'oxyde $\text{LaCr}(1-x)\text{Zn}(x)\text{O}_3$

$$t=0.85$$

d'après (le tableau I.1) la valeur de t entre : $0.85 < t < 0.9$ donc on confirme que le type de pérovskite est orthorhombique.

III.3.2. Analyse par la diffraction des rayons X (DRX)

III.3.2.1. Caractérisation structurelle

La calcination des poudres synthétisés a été effectuée à deux températures 1000°C et 1100°C pendant 6 h d'une vitesse de $5^\circ/\text{min}$. Pour l'oxyde LaCrO_3 la température de calcination est 1000°C , alors que la température de calcination de l'oxyde dopé $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($x=0.1-0.3$) est 1100°C , d'où la coloration des poudres calcinées allant du vert terne pour LaCrO_3 au brun foncé pour ($\text{LaCr}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_3$, $\text{LaCr}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_3$ et $\text{LaCr}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}_3$). (Figure III.8)

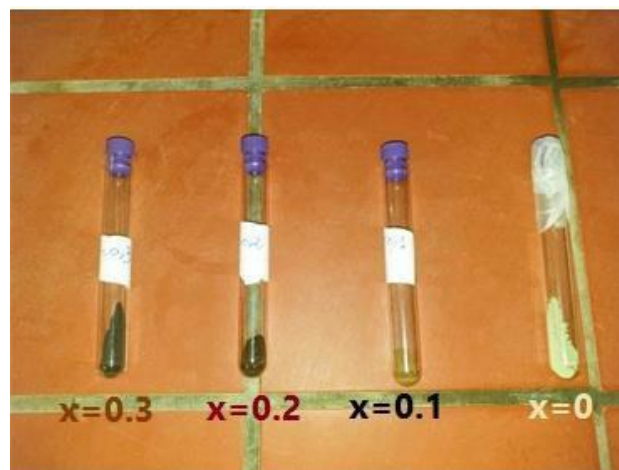


Figure III.8: la coloration des poudres calcinées.

Les analyses DRX effectuées pour chaque composition, indiquent que tous les composés sont de système orthorhombique et de groupe d'espace $Pnma$ (62). La figure (III.9) montre la superposition des pics des diffractogrammes des oxydes LaCrO_3 non dopé, et dopés par le Zn. D'après cette figure on observe un léger déplacement des positions (2θ) de raie principale en augmentant la quantité de Zn de (32.7274°) à (32.7593°), ce qui indique alors, que le dopant Zn a substitué le Cr dans la solution solide [1].

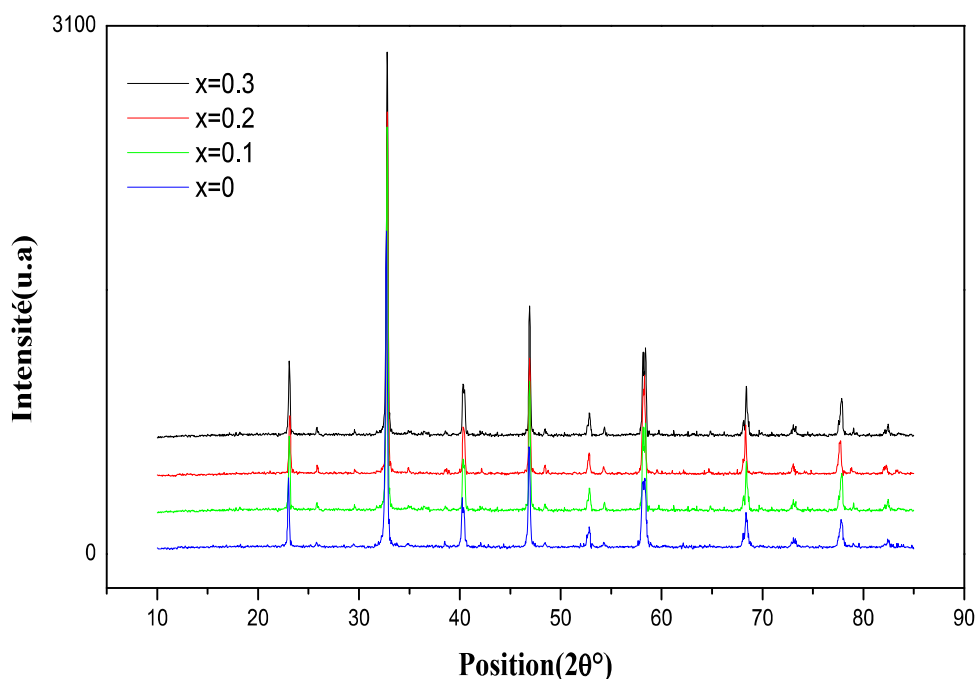


Figure.III.9 : Diffractogrammes des échantillons Calcinés.

L'affinement des paramètres de maille de $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) par le logiciel **CELREF** (version 3.0 fourni par le CDROM « NEXUS ») nous a permis de déterminer les paramètres de maille pour chaque composé (Tableau III.4).

En outre, le volume de la maille élémentaire de $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ varie légèrement avec l'augmentation de la teneur Zn^{2+} à la suite du remplacement de Cr^{3+} par Zn^{2+} (Figure III.10). Ceci provient de la différence entre le rayon ionique du chrome ($R(\text{Cr}^{3+})= 0,62 \text{ \AA}$) et le rayon ionique du zinc ($R(\text{Zn}^{2+})= 0,74 \text{ \AA}$) [2].

Chapitre III : Synthèse et techniques de caractérisation de l'oxyde LaCr(1-x)Zn(x)O3

Tableau III.4 : Paramètres de maille des oxydes LaCr_{1-x}Zn_xO₃(x=0, 0.1, 0.2, 0.3).

Oxyde LaCr _(1-x) Zn _x O ₃ (X=0, 0.1, 0.2, 0.3)	Structure Cristalline	Groupe D' space	a(Å)	b(Å)	c(Å)	α=β=γ	V(Å) ³
LaCrO ₃	Orthorhombique	Pnma	5.4779	7.7530	5.5130	90°	234.14
LaCr _{0.9} Zn _{0.1} O ₃	Orthorhombique	Pnma	5.4757	7.7354	5.5232	90°	233.94
LaCr _{0.8} Zn _{0.2} O ₃	Orthorhombique	Pnma	5.4771	7.7471	5.5146	90°	233.99
LaCr _{0.7} Zn _{0.3} O ₃	Orthorhombique	Pnma	5.4659	7.7556	5.5093	90°	233.55

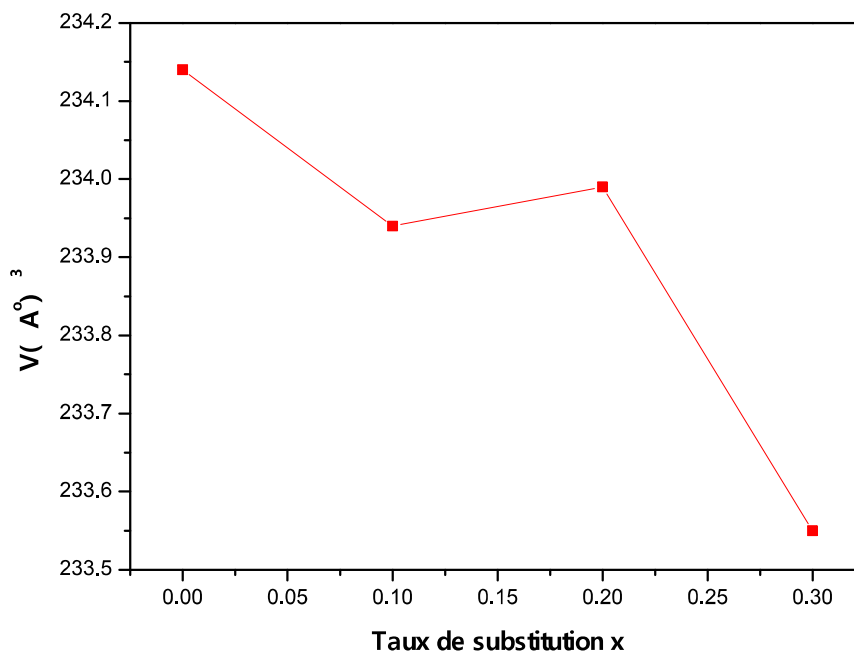


Figure.III.10 : Evolution du volume de la maille en fonction de la quantité du dopant.

III.3.2.2. Effet du dopage sur la taille moyenne des cristallites

Le calcul des tailles moyennes des cristallites des oxydes LaCr_(1-x)Zn_(x)O₃, s'effectue en utilisant la relation de Debye Scherrer. Pour cela il a été nécessaire d'envisager les pics principaux des oxydes LaCr_(1-x)Zn_(x)O₃ (figure I.11) D'où les valeurs des tailles moyennes des cristallites sont représentées aux tableaux III.5.

Chapitre III : Synthèse et techniques de caractérisation de l'oxyde LaCr(1-x)Zn(x)O3

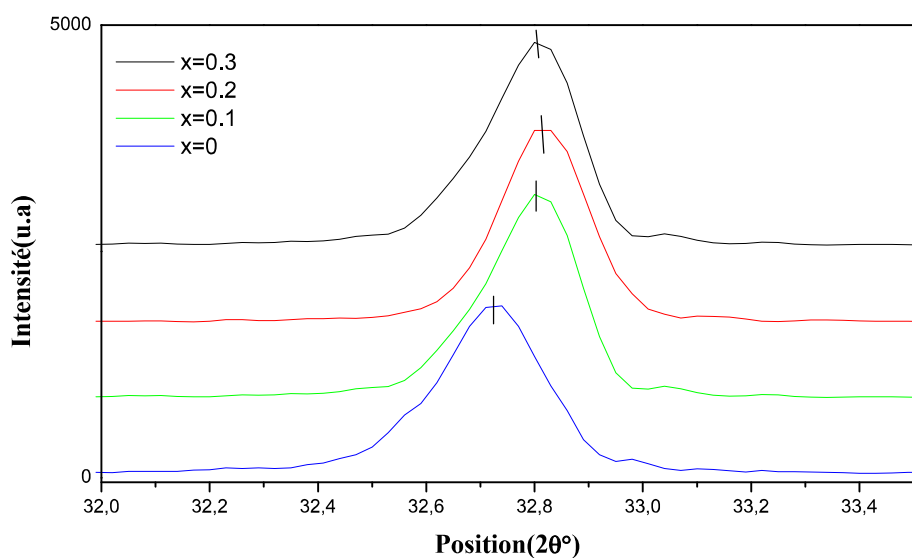


Figure III.11 : Diffractogrammes des pics principales des oxydes pérovskite $\text{LaCr}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}_3$

Tableau III.5 : Taille moyenne des cristallites des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$

Composition	Position (2θ) (°)	COS (θ)	FWHM(°)	FWHM (rad)	D(nm)
X=0	32.7274	0.9594	0.2160	0.00376	38.4365
X=0.1	32.8269	0.9592	0.2160	0.00376	38.4446
X=0.2	32.8226	0.9592	0.2160	0.00376	38.4446
X=0.3	32.7593	0.9594	0.2160	0.00376	38.4365

Le tableau montre les données extraites des Diffractogrammes des oxydes LaCrO_3 , $\text{LaCr}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_3$, $\text{LaCr}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_3$, $\text{LaCr}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}_3$, afin de calculer la taille moyenne des cristallites de chacun de ces oxydes.

Chapitre III : Synthèse et techniques de caractérisation de l'oxyde $LaCr(1-x)Zn(x)O_3$

D'après le tableau III.5, on remarque que les tailles des cristallites des oxydes $LaCr_{0.9}Zn_{0.1}O_3$, $LaCr_{0.8}Zn_{0.2}O_3$, $LaCr_{0.7}Zn_{0.3}O_3$ sont très proches presque inchangé, avec l'augmentation du taux de dopage.

Le tracé de la variation de la taille moyenne des cristallites $D(\text{nm})$ en fonction du taux du dopant (Zn^{2+}) dans l'oxyde $LaCr_{1-x}Zn_xO_3$ (figure III.12) est présenté ci-dessous:

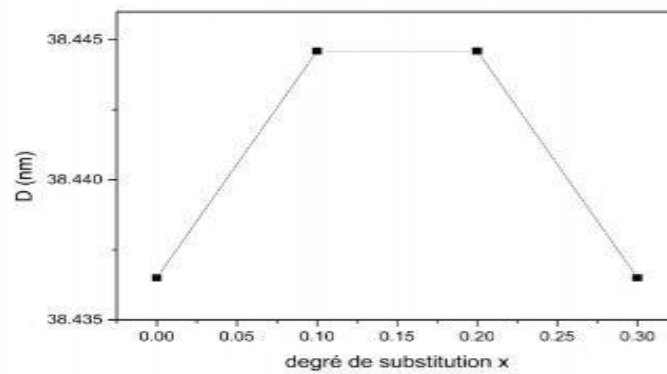


Figure III.12: Taille moyenne des cristallites des oxydes $LaCr_xZn_{1-x}O_3$ en fonction du taux de (Zn^{2+}).

III.3.3 Analyse par infrarouge IR

Les poudres $LaCr_{1-x}Zn_xO_3$ ($x = 0-0,3$) obtenues par calcination des poudres amorphes à $1000\text{ }^\circ\text{C}$ pour ($x = 0$) et $1100\text{ }^\circ\text{C}$ pour ($x = 0,1$, $x = 0,2$, $x = 0,3$) pendant 6 heures, ont été analysées par FTIR dans le domaine de nombre d'onde de 4000 à 400 cm^{-1} .

On a réalisé sur un spectrophotomètre à transformée de Fourier (FT-IR-8400s) les analyses IR des oxydes $LaCrO_3$, $LaCr_{0.9}Zn_{0.1}O_3$, $LaCr_{0.8}Zn_{0.2}O_3$, $LaCr_{0.7}Zn_{0.3}O_3$ dans le domaine de longueurs d'onde comprises entre $450-4000\text{ cm}^{-1}$, pour l'infrarouge moyen. La technique de granulé de KBr a été utilisée (1 mg de l'échantillon pour 200 mg de KBr).

La figure III.13 montre que le Spectres infrarouge de poudre de l'oxyde $LaCrO_3$ non dopé calciné à 1000°C . La bande (*) observée vers (616.247 cm^{-1}) correspond à la vibration d'élongation de la liaison Cr-O et la bande (**) situé vers (440.086 cm^{-1}), correspond à la vibration de déformation de la liaison Cr-O-Cr pour la composition ($x=0$) [3].

Chapitre III : Synthèse et techniques de caractérisation de l'oxyde $LaCr(1-x)Zn(x)O_3$

Les figures III.14, III.15, III.16, montre que les poudres cristallisés $LaCr_{0.9}Zn_{0.1}O_3$, $LaCr_{0.8}Zn_{0.2}O_3$, $LaCr_{0.7}Zn_{0.3}O_3$ calcinés à $1100^\circ C$. ayant des spectres identiques, d'où les bandes (*) observées vers (616.247 cm^{-1} – 611.141 cm^{-1} – 611.141 cm^{-1}) correspond à la vibration d'élongation de la liaison Cr-O et les bandes (**), situé vers (434.981 cm^{-1} – 437.533 cm^{-1} – 432.427 cm^{-1}), correspond à la vibration de déformation de la liaison Cr-O-Cr pour les compositions ($x=0.1, 0.2, 0.3$), confirmant la formation de la structure pérovskite[3].

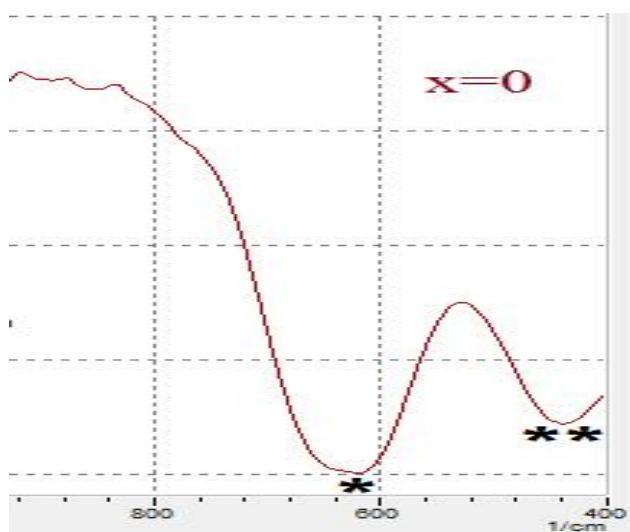


Figure III.13: Spectres infrarouge des poudres de l'oxyde $LaCrO_3$ calciné à $1000^\circ C$.

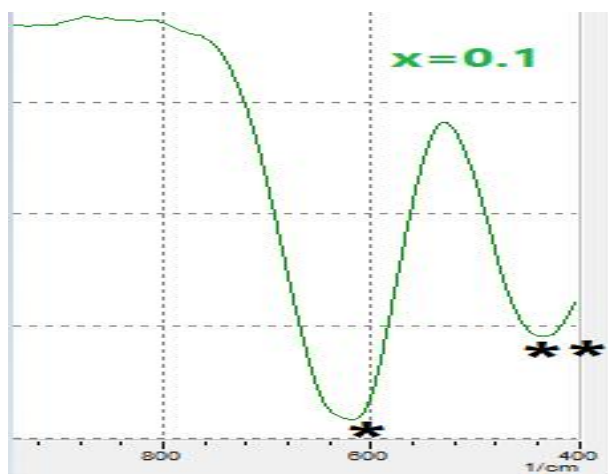


Figure III.14: Spectres infrarouge des poudres de l'oxyde $LaCr_{0.9}Zn_{0.1}O_3$ calciné à $1100^\circ C$.

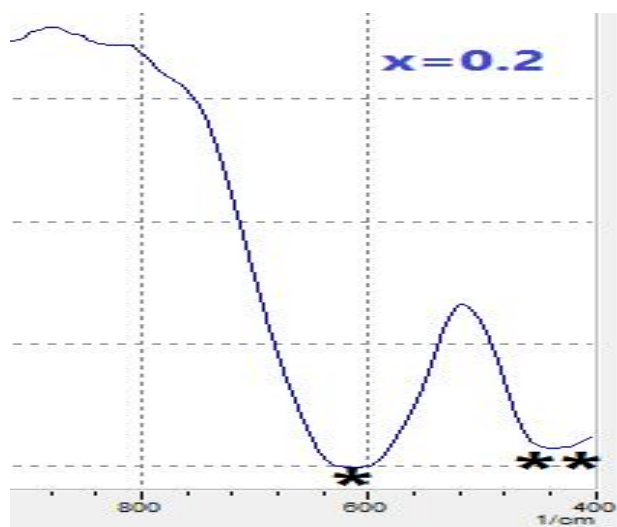


Figure III.15: Spectres infrarouge des poudres de l'oxyde $\text{LaCr}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_3$ calciné à 1100°C .

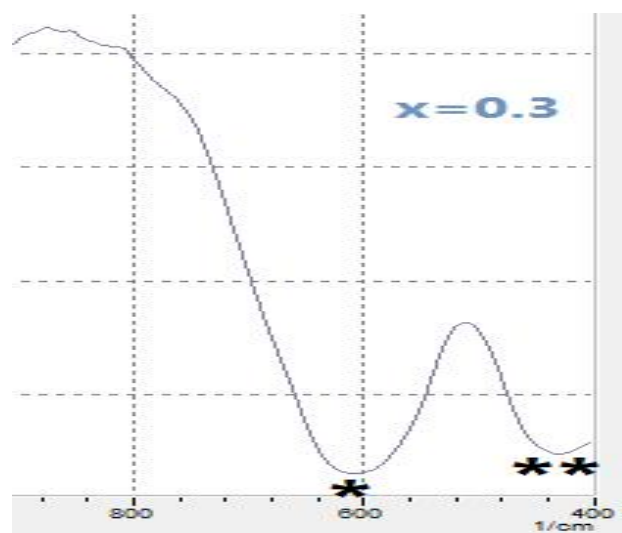


Figure III.16: Spectres infrarouge des poudres de l'oxyde $\text{LaCr}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}_3$ calciné à 1100°C .

Chapitre III : Synthèse et techniques de caractérisation de l'oxyde La Cr (1-x) Zn(x)O₃

Tableau III.6 : Principaux bandes d'absorption IR pour La Cr (1-x) Zn(x)O₃.

compositions	bande principale (*)		bande principale (**)	
	Transmittance T%	1/λ (cm ⁻¹)	Transmittance T%	1/λ (cm ⁻¹)
LaCrO₃	0.0492	616.247	4.55584	440.086
LaCr_{0.9}Zn_{0.1}O₃	1.61828	616.247	8.98054	434.981
LaCr_{0.8}Zn_{0.2}O₃	0.0803516	611.141	2.09314	437.533
LaCr_{0.7}Zn_{0.3}O₃	3.00219	611.141	4.69994	432.427

III.3.4. Analyse microstructurale des oxydes

Les analyses morphologiques des échantillons ont été effectuées à l'aide du MEB (Microscope Electronique à Balayage). On peut voir à partir de micrographes de diverses compositions, que la morphologie des particules est très similaire et que la taille des particules des échantillons est de l'ordre nanomètre avec une certaine agglomération entre les particules (Figure III.17).

Chapitre III : Synthèse et techniques de caractérisation de l'oxyde $\text{LaCr}_{(1-x)}\text{Zn}(x)\text{O}_3$

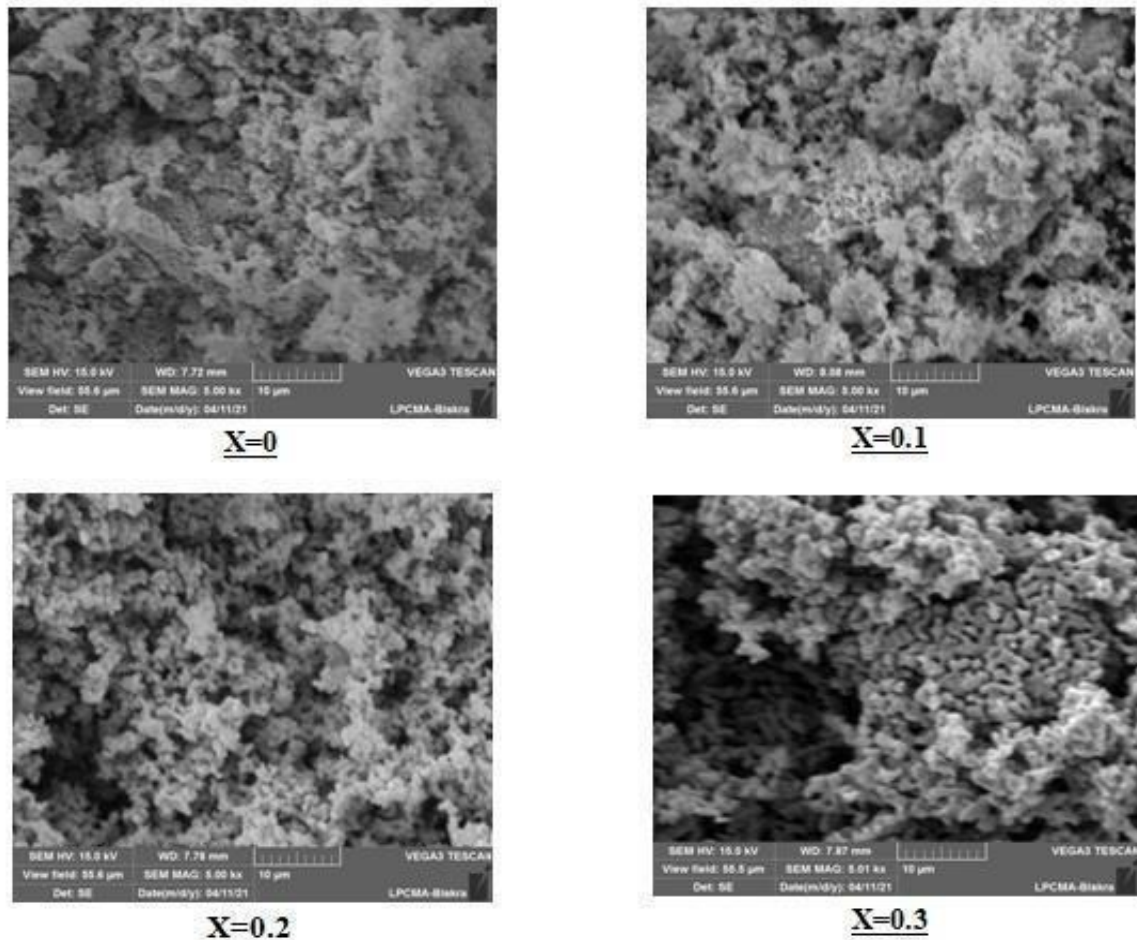


Figure III.17 : Morphologie des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($x=0$ calciné à 1000°C) et ($x=0.1, 0.2, 0.3$, calcinés à 1100°C).

Alors, la quantité (4:2:2) d'acide citrique par rapport aux nitrates métalliques a contribué nettement à l'amélioration des propriétés microstructurales des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) tels que le volume de la maille, la taille des cristallites, ainsi que la morphologie des poudres, mais ne modifie pas la structure cristalline orthorhombique, par comparaison aux études ultérieures [2], dont la quantité de l'acide citrique utilisée été (2 :1 :1) relativement aux quantités de nitrates métalliques.

Références

- [1] J. D. Carter, H. U. Anderson and M. G. Shunmsky, Structure and Phase Transformation of Lanthanum Chromate, Journal of Materials Science, Vol. 31, No. 2, (1996).
- [2] I. CHADLI. Thèse doctorat, université Mohamed Khider de Biskra, (2017).
- [3] Yazdanbakhsh M, Tavakkoli H, Hosseini SM, Afr S (2011) J Chem 64 :71-78.



Conclusion

Générale

Conclusion générale

L'objectif majeur de ce travail était de synthétiser des oxydes de type pérovskite de formule $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}x\text{O}_3$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) par la méthode sol-gel dite (citrate) et d'étudier l'effet de la substitution de Zinc (Zn) dans le sous réseau B (Cr) sur les propriétés structurales et microstructurales, dont la quantité de l'acide citrique par rapport les nitrates métalliques était (4:2:2).

Les échantillons préparés ont été calciné à deux températures, 1000 °C pour l'oxyde LaCrO_3 non dopé et 1100 °C pour les oxydes $\text{LaCr}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_3$, $\text{LaCr}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_3$, $\text{LaCr}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}_3$, puis caractérisés par différentes techniques tels que DRX, IR, et MEB. Alors, les différents résultats obtenus nous ont permis d'arriver aux conclusions suivantes:

Les calculs de facteur de tolérance des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}x\text{O}_3$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) et la caractérisation des poudres par DRX vérifient que ces poudres cristallisent dans le système orthorhombique.

Les analyses DRX vérifient que les oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}x\text{O}_3$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) sont de structure pérovskite orthorhombique de groupe d'espace $\text{Pnma}(62)$.

L'affinement des paramètres des mailles montre que le volume de la maille élémentaire des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}x\text{O}_3$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) varie légèrement avec l'augmentation de la teneur de Zn^{2+} , d'où les valeurs de volume de la maille varient entre (234.14-233.55) Å³ à la suite du remplacement de Cr^{3+} par Zn^{2+} , malgré que le rayon ionique du zinc soit supérieur à celui du chrome.

Les calculs de la taille des cristallites de ces oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}x\text{O}_3$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) effectué par la relation de debye Scherrer, montre que les valeurs sont très proches presque inchangé (38.4365-38.4365) nm, avec l'augmentation du taux de dopage. Ce résultat est du fait de la quantité de l'acide citrique par rapport les nitrates métalliques (4:1:1) au lieu de la quantité (2 :1 :1).

L'étude par spectroscopie infrarouge (IR) des poudres céramique des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}x\text{O}_3$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) montre que la bande d'absorption(*) située vers [611.141 cm^{-1} -616.247 cm^{-1}] correspond à la vibration d'élongation de la liaison Cr-O, et la bande d'absorption (***) située vers [432.247 cm^{-1} - 440.086 cm^{-1}] correspond à la vibration

de déformation de la liaison Cr-O-Cr ce qui confirme la formation de la structure pérovskite.

La morphologie des oxydes visualisée par la microscopie électronique à balayage, montre que la taille des particules des échantillons est de l'ordre nanomètre avec une certaine agglomération entre les particules. L'observable aussi c'est que la morphologie des particules de toutes les compositions, est très similaire du fait de la quantité de l'acide citrique par rapport les nitrates métalliques (4:1:1).

Alors, la quantité (4:2:2) d'acide citrique par rapport aux nitrates métalliques a contribué nettement à l'amélioration des propriétés microstructurales des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) tels que le volume de la maille, la taille des cristallites, ainsi que la morphologie des poudres, mais ne modifie pas la structure cristalline orthorhombique, par comparaison aux études ultérieures, dont la quantité de l'acide citrique utilisée été (2 :1 :1) relativement aux quantités de nitrates métalliques.

Résumé

L'ensemble des travaux présentés dans ce mémoire a été axé sur la synthèse de l'oxyde $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ d'où ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) de structure pérovskite par la méthode sol gel, dont la quantité de l'agent complexant (l'acide citrique) est (4:2:2) relativement aux quantités de nitrates métalliques. La caractérisation de ces poudres a été effectuée par Diffraction des rayons x (DRX), Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) et, MEB. D'après les résultats expérimentaux, la substitution de Cr^{3+} par le Zn^{2+} dans l'oxyde $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) influe légèrement sur la taille des cristallites, le volume de la maille élémentaire ainsi que la taille des cristallites mais, en gardant le même système cristallin (orthorhombique) du fait de la quantité de l'acide citrique. Généralement la quantité de l'acide citrique utilisée a diminué clairement ces derniers paramètres par comparaison aux autres études ultérieures dont la quantité de l'acide citrique utilisée été (2 : 1 : 1) relativement aux quantités de nitrates métalliques.

Mots clés : Pérovskite, lanthane, chrome , et Zinc, Solgel, acide citrique DRX, FT-IR, MEB.

Abstract

All the work presented in this memoir focused on the synthesis of the oxide $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$) of perovskite structure, by the sol gel method, whose amount of the complexing agent (citric acid) is (4:2:2) relative to the quantities of metal nitrates. The characterization of these powders was performed by X-ray Diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and, MEB. According to the experimental results, the substitution of Cr^{3+} by Zn^{2+} in the oxide $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) slightly influences the crystallites size, the unit cell volume, as well as the particle size but, maintaining the same crystalline system (orthorhombic), because of the amount of citric acid. Generally the amount of citric acid used clearly decreased these last parameters, compared to other subsequent studies, of which the amount of citric acid used was (2:1:1) relative to the amounts of metallic nitrates.

Keywords: Perovskite, lanthanum, chrome, Zinc, citric acid, Solgel, DRX, FT-IR, SEM.

المخلص

ركز كل العمل المقدم في هذه الأطروحة على إنتاج أكسيد $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ (حيث $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$) من بنية البيروفسكايت بطريقة هلام محلول ، بحيث كمية عامل التركيب وهو حامض الستريك (4 : 2 : 2). تم إجراء تحليل هذه المساحيق بواسطة حيود الأشعة السينية (XRD) والتحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه (FT-IR) و MEB. وفقا للنتائج التجريبية، فإن استبدال Cr^{3+} من ق Zn^{2+} في أكسيد $\text{LaCr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$) يؤثر قليلا على حجم الكريستاليت، وحجم البلورة الابتدائية، فضلا عن حجم الحبيبات ولكن مع الحفاظ على نفس النظام البلوري (orthorhombic) بفعل كمية حمض الستريك. عموما كمية حمض الستريك المستخدمة، خفضت بوضوح هذه العوامل الأخيرة مقارنة مع الدراسات السابقة الأخرى، حيث كانت كمية حمض الستريك المستخدمة (2:1:1) بالنسبة لكميات النترات المعدنية.

الكلمات الرئيسية: بيروفسكايت، اللانثانوم ، الكروم والزنك ، محلول-هالم، حمض الستريك، MEB، DRX، IR-F