

République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université Saad Dahleb Blida 1



Faculté des Sciences
Département de Chimie

MEMOIRE DE MASTER

Option : **Chimie Appliquée**

Thème :

Étude structurale et morphologique des nanocomposites à base de spinelle/pérovskite synthétisés par voie sol-gel

Rédigé par :

Hounil Ahmed

Henni Mansour Abdellah

BENSEMMANE	Nachida	MCB	USDB1	Présidente
BENLATRECHE	Tarek	MAA	ENSH BLIDA	Examineur
BABA AHMED	Ilyes	MCB	UAB TLEMCEN	Promoteur
MEZRAG	Abderrahmane	MCB	USDB1	Co-promoteur

Blida 1 Juillet 2024

Remerciement

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

Nos remerciements les plus sincères à Monsieur Baba Ahmed Ilyes qui nous fait l'honneur d'avoir accepté d'encadrer ce mémoire. Pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses précieux conseils.

Nos sincères remerciements à Monsieur Mezrag Abderrahmane qui nous fait l'honneur d'avoir accepté de co-encadrer ce mémoire. Pour surtout ses précieux conseils.

Nous remercierons très chaleureusement Madame Bensemmane Nachida Présidente du jury et Monsieur Benletrache Tarek pour avoir accepté de participer et d'évaluer ce travail.

Nous tenons à remercier profondément Monsieur Ait Yahia Ahmed chef département et Madame Hamza chef d'option chimie appliquée pour ses encouragements, ses rigueurs scientifiques et leurs compétences.

Nous remercions le personnel du laboratoire de chimie physique des interfaces des matériaux appliqués à l'environnement de nous avoir effectué les analyses DRX.

Un grand merci au laboratoire des procédés énergétiques et Nanotechnologies de nous avoir fait passer le MEB pour nos échantillons.

Merci à tous le personnel du pavillon 5 et à mes professeurs de Département Chimie.

DÉDICACE

Je dédie ce travail :

*A mes très chers parents, mon père
et ma mère*

A mes chères sœurs

À tous mes proches

*À tous mes chers amis et mes
collègues de l'université de Blida.*

Abdellah



Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

- À mon meilleur exemple ma mère

- À cher mon père

*- Mes chers frères Ramzi, Sofiane,
Kader, Bilal, Minou, Kouki, Abdou,
Akram et Rafik*

- Mes chères sœurs

*Mes collègues Yousra, Nesrine, et Salma
pour leur soutien*

- Toute ma famille

*- Tous les professeurs et les enseignants de
département Chimie à l'université de
Blida.*

Sommaire :

Introduction.....	1
I Chapitre I : Etat de l'art.....	5
I.1 L'état de l'art des pérovskites :.....	5
I.1.1 Structure pérovskite idéale :	5
I.1.2 La structure de pérovskite BaTiO ₃ :	7
I.1.3 Normes de stabilité de la structure pérovskite :	7
I.1.4 Corrélation entre les caractéristiques physiques et la structure des oxydes de type pérovskite :	8
I.1.5 Influence de la température ou de la contrainte sur la structure de la pérovskite :.....	10
I.1.6 Les couches minces ferroélectriques :.....	11
I.2 Les structures des spinelles :	11
I.2.1 L'entourage des atomes dans la maille à partir des plans réticulaires :.....	12
I.2.2 Les Ferrites et leurs symétries structurales :	13
I.2.3 Défauts dans la structure spinelle :	14
I.3 Conclusion :	16
II CHAPITRE II : Méthodes de synthèse	18
II.1 Voie solide :	18
II.1.1 Broyage :.....	18
II.1.2 Les méthodes de broyage :.....	19
II.1.3 Calcination :	21
II.2 Voie liquide :.....	22
II.2.1 Procédé Sol-Gel :	22
II.3 Diffraction des rayons X (DRX) :.....	25
II.3.1 Principe :.....	25
II.3.2 Taille des cristallites :.....	28
II.4 Principe et descriptif de la microscopie électronique à balayage (MEB) :	30
III Chapitre III : Partie expérimentale.....	34
III.1 Préparation de BaTiO ₃ :	34
III.1.1 Matières premières :	34
III.1.2 Pesé :	35
III.1.3 Broyage :.....	36
III.1.4 Calcination :	37
III.2 Préparation des pourcentages des échantillons BTO/CFO :	38
III.2.1 Pesé :	38
III.2.2 Gélification :.....	38

III.2.3	Séchage :.....	39
III.2.4	Calcination :.....	40
III.3	Préparation de CoFe_2O_4 :.....	41
III.3.1	Matières premières :.....	41
III.3.2	Pesé :.....	41
III.3.3	Gélification :.....	42
III.3.4	Séchage :.....	43
III.3.5	Autocombustion:.....	44
III.3.6	Calcination :.....	45
III.4	Préparation des pourcentages des échantillons BTO/ZFO :.....	46
III.4.1	Pesé :.....	46
III.4.2	Gélification :.....	46
III.4.3	Séchage :.....	47
III.4.4	Autocombustion:.....	47
III.4.5	Calcination :.....	48
III.5	Préparation de ZnFe_2O_4 :.....	49
III.5.1	Pesé :.....	49
IV	Chapitre IV : Résultats et discussions.....	52
IV.1	Présentation de logiciel highscore plus :.....	52
IV.1.1	Definition :.....	52
IV.1.2	Identification des phases :.....	52
IV.1.3	Mode d'application :.....	53
IV.1.4	Raffinements de la structure (Rietveld) :.....	55
IV.2	Analyse structurale :.....	56
IV.2.1	DRX et taille des cristallites:.....	56
IV.2.2	FTIR :.....	66
IV.3	Analyse Morphologique :.....	68
IV.3.1	MEB :.....	68
IV.3.2	Analyse EDS :.....	70
	Conclusion.....	71
	Références bibliographiques.....	72

Résumé :

Les nanomatériaux sont des matériaux conçus pour de nombreuses applications comme l'imagerie médicale où ils peuvent améliorer le contraste des images comme dans d'autres techniques comme l'IRM ou la tomographie, Dans les Transistors ces derniers permettent la miniaturisation des composants électroniques, augmentant ainsi la densité des circuits intégrés, en outre les Batteries leurs capacité de stockage et leurs durée de vie peuvent aussi augmenter grâce à la présence de ces nanomatériaux, et plein d'autres applications intéressantes.

Notre travail se focalise sur la synthèse des nano-composites formés par une pérovskite qu'est le BaTiO_3 et une spinelle qu'est la CoFe_2O_4 , pour des applications photo-catalytiques, nos nanomatériaux ont été analysés par plusieurs techniques d'analyse : DRX, MEB, FTIR, où la DRX a révélé la coexistence de 2 phases cristallographiques celles de BTO et de CFO.

Le FTIR a montré que nous avons des bandes d'absorbance de Ti-O Co-O Fe-O alors une présence de liaisons métal oxyde.

Le MEB par sa morphologie a montré que nous avons une distribution de tailles moyennes comprise entre 200nm à 250nm pour le BTO et de 100nm à 260nm pour le CFO..

Mots clés : pérovskite, BaTiO_3 , spinelle, CoFe_2O_4 , DRX, FTIR, MEB.

Abstract :

Nanomaterials have been designed for a wide range of applications, such as medical imaging, where they can improve image contrast, as well as other techniques such as MRI and tomography; in transistors and circuits, where they enable the miniaturization of electronic components, thus increasing the density of integrated circuits; in batteries, where their storage capacity and lifespan can also be increased thanks to the presence of these nanomaterials; and many other interesting applications.

Our work focuses on the synthesis of nano-composites formed by a perovskite, BaTiO₃, and a spinel, CoFe₂O₄, for photo-catalytic applications. The latter has been analyzed by several analytical techniques: XRD, MEB, FTIR, where XRD revealed the coexistence of 2 crystallographic phases: BTO and CFO.

FTIR showed that we have absorbance bands of Ti-O Co-O Fe-O, meaning the presence of metal-oxide bonds.

MEB morphology showed that we have an average size distribution ranging from 200nm to 250nm for BTO and from 100nm to 260nm for CFO, so we've managed to produce nano-composites.

Keywords : perovskites, BaTiO₃, spinel, CoFe₂O₄, DRX, FTIR, MEB.

المخلص:

صُممت المواد النانوية لمجموعة واسعة من التطبيقات، بما في ذلك التصوير الطبي، حيث يمكنها تحسين تباين الصور، بالإضافة إلى تقنيات أخرى مثل التصوير بالرنين المغناطيسي والتصوير المقطعي؛ وفي الترانزستورات والدوائر الكهربائية، حيث يمكن استخدامها لتصغير المكونات الإلكترونية، وبالتالي زيادة كثافة الشرائح المتكاملة؛ وفي البطاريات، حيث يمكن أيضاً زيادة سعتها التخزينية وعمرها الافتراضي بفضل وجود هذه المواد النانوية؛ والعديد من التطبيقات الأخرى المثيرة للاهتمام.

يتركز عملنا على انجاز مركبات نانوية مكونة من البيروفسكايت، $BaTiO_3$ ، والسبينال، $CoFe_2O_4$ ، للتطبيقات التحفيزية الضوئية. وقد تم تحليل هذه الأخيرة باستخدام العديد من التقنيات، بما في ذلك DRX و MEB و FTIR، حيث كشف DRX عن وجود مادتان بلوريتان، BTO و CFO.

وأظهر فحص FTIR أن لدينا نطاقات امتصاص من $Ti-O$ $Co-O$ $Fe-O$ ، ومن ثم وجود روابط بين المعدن والأكسجين.

أظهرت مورفولوجيا MEB أن لدينا توزيعاً متوسط الحجم يتراوح بين 200 نانومتر و 250 نانومتر للـ BTO و 100 نانومتر إلى 260 نانومتر بالنسبة لـ CFO.

الكلمات المفتاحية: البيروفسكايت، $BaTiO_3$ ، الإسبينل، $CoFe_2O_4$ ، DRX، MEB، FTIR.

Liste des figures :

Figure 1: Maille élémentaire de la structure pérovskite ABO_3 [7].	6
Figure 2 : La structure idéal d'oxyde pérovskites[7].	6
Figure 3 : Maille élémentaire de $BaTiO_3$ [8].	7
Figure 4 : Directions de déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre[13].	9
Figure 5 : Déformations possibles de la structure pérovskite. Représentation des axes de polarisation dans les deux phases ferroélectriques[8].	10
Figure 6 : La maille élémentaire d'une structure spinelle d'après Mornet[23].	12
Figure 7 : Types de défaut dans un cristal ordonné AB[28].	15
Figure 8 : Image d'un défaut de Frenkel[28].	16
Figure 9 : Image d'un défaut de Schottky (lacune)[24].	16
Figure 10: Ball milling[31].	20
Figure 11 : Mortier en agate.	21
Figure 12: Four à moufle.	21
Figure 13: Les étapes de synthèse par coprécipitation.	23
Figure 14: Représentation schématique d'un autoclave[37].	24
Figure 15: Principe de loi de bragg[41].	26
Figure 16: Diffractomètre dans la géométrie de Bragg-Brentano[42].	27
Figure 17 : Diffractomètre des rayons X sur les poudres[44].	28
Figure 18: Largeur à mi-hauteur d'un pic de DRX[1].	29
Figure 19 : Schéma microscopie électronique à balayage (MEB)[46].	31
Figure 20 : Microscopie électronique à balayage[47].	31
Figure 21 : Oxyde de titane (poudre).	35
Figure 22 : Oxyde de baryum (poudre).	35
Figure 23 : La pesée de TiO_2 .	35
Figure 24 : La pesée de BaO .	35
Figure 25 : Broyage de $BaTiO_3$.	36
Figure 26 : Four à moufle.	37
Figure 27: $BaTiO_3$ calcinée.	37
Figure 28 : Mélange liquide de CFO/BTO.	38
Figure 29 : Gélification de CFO/BTO.	39
Figure 30 : Schéma illustre l'augmentation progressive de la température.	39
Figure 31: Bain de sable (autocombustion).	40
Figure 32: Nitrate de cobalt.	41
Figure 33: Nitrate de fer.	41
Figure 34: Balance de précision.	42
Figure 35: Balance de précision.	42
Figure 36 : Mélange liquide de CFO.	43
Figure 37 : Gel de CFO.	43
Figure 38: Bain de sable (frittage).	44
Figure 39: Hôte.	44
Figure 40: CFO après l'auto-combustion.	45
Figure 41: Four à moufle.	45
Figure 42 : Mélange liquide de ZFO.	46
Figure 43 : Gel de ZFO.	47
Figure 44 : Bain de sable (frittage).	47
Figure 45 : Four à moufle.	48
Figure 46 : Nitrate de zinc et nitrate de fer.	49
Figure 47 : Pesés de nitrate de zinc et nitrate de fer.	50
Figure 48: Identification des phases par logiciel high score plus.	53
Figure 49: Analyse des pics par high score plus.	53
Figure 50 : Adentification des pics.	54

Figure 51 : La suite d'identification des pics.	54
Figure 52 : Raffinement de reitveld.....	55
Figure 53 : Affichage de nombre hkl des pics.	55
Figure 54 : Diffraction des rayons X des nanoparticules de BaTiO ₂	56
Figure 55 : Diffraction des rayons X des nanoparticules de CoFe ₂ O ₄	57
Figure 56 : Diffraction des rayons X des nanoparticules du nano-composite 15% CFO 85% BTO.....	58
Figure 57: Diffraction des rayons X des nanoparticules du nano-composite 25% CFO 75% BTO.....	59
Figure 58 : Diffraction des rayons X des nanoparticules du nano-composite 50% CFO 50% BTO.....	60
Figure 59: Diffraction des rayons X des nanoparticules du nano-composite 75% CFO 25% BTO.....	61
Figure 60: Diffraction des rayons X des nanoparticules du nano-composite 85% CFO 15% BTO.....	62
Figure 61 : Diffraction des rayons X des nanoparticules des différents pourcentages.....	63
Figure 62 : Courbe représentative des bandes d'absorption en fonction de la longueur d'onde FTIR.	66
Figure 63 : Spectre d'absorption en fonction de la longueur d'onde FTIR.....	67
Figure 64 : Micrographies MEB de la poudre 100% BTO calcinée à 1000°C.....	68
Figure 65 : Micrographies MEB de la poudre 100% CFO calcinée à 1100°C.....	69
Figure 66 : Spectre EDS.....	70

Liste des tableaux :

Tableau 1 : Les configurations cationiques et les paramètres structuraux de certaines ferrites spinelles.	14
Tableau 2 : Les pourcentages et les pesés BTO/CFO.....	40
Tableau 3 : Les pourcentages et les pesés BTO/ZFO.....	48
Tableau 4: Propriétés de la poudre cristallites 100% BTO.....	57
Tableau 5: Propriétés de la poudre cristallites 100% CFO.....	58
Tableau 6 : Propriétés de la poudre cristallites 15% CFO 85% BTO.....	59
Tableau 7 : Propriétés de la poudre cristallites 25% CFO 75% BTO.....	60
Tableau 8 : Propriétés de la poudre cristallites 50% CFO 50% BTO.....	61
Tableau 9 : Propriétés de la poudre cristallites 75% CFO 25% BTO.....	62
Tableau 10 : Propriétés de la poudre cristallites 85% CFO 15% BTO.....	63
Tableau 11 : Tableau représente la taille des nanoparticules.	65

Liste d'abréviation :

AB ₂ O ₄	Oxyde de type spinelle.
BTO	BaTiO ₃ .
CFO	CoFe ₂ O ₄ .
d(hkl)	Distance entre les plans réticulaire.
DRX	Diffraction des rayons X.
FTIR	La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.
MEB	Microscope électronique a balayage.
ZFO	ZnFe ₂ O ₄ .
2θ (°)	Angle de Bragg.

Introduction générale :

La nanotechnologie est l'une des disciplines scientifiques en perpétuelle évolution qui combine les acquis de la physique, de la chimie, de la biologie, de la médecine, de l'informatique et de l'ingénierie. Les structures nanométriques des matériaux et les nano-systèmes sont produits à partir d'outils et de méthodes nanotechnologiques, à des dimensions inférieures à 100 nm. Malgré les limitations de la taille à l'échelle nanométrique, c'est la manipulation et le traitement de la matière à cette échelle qui permettent de développer de nouveaux matériaux qui peuvent avoir la même composition de masse mais avoir des propriétés très différentes.[1]

Les matériaux composites ont pris une place prépondérante depuis quelques années dans de nombreux domaines de pointe tels que : l'espace, l'aéronautique, la construction navale ou même l'automobile.

Le développement d'une telle avancée ne résulte pas du hasard, mais plutôt de la réponse à des exigences technologiques de plus en plus exigeantes. Effectivement, les matériaux composites présentent l'avantage de pouvoir combiner différentes caractéristiques mécaniques ou chimiques spécifiques à chaque composant.

Les matériaux composites à matrice céramique (CMC) et à fibres céramiques longues ont été développés dans le domaine des hautes températures, un domaine qui attire l'attention de tous les conducteurs en général.

Une alternative aux alliages métalliques a été démontrée. Effectivement, les matériaux composites à matrice céramique peuvent maintenir leurs caractéristiques mécaniques à des températures élevées et dans des milieux oxydants grâce à leur faible réactivité chimique, tout en étant beaucoup moins fragiles.[2]

Les composés ferriques (caractérisés par la présence d'ions ferriques), sont cruciaux dans divers domaines. Ces composés sont importants dans l'industrie électronique car ils participent activement à la conception et à la fabrication des composants tels que les inducteurs, les transformateurs et les capteurs de courant. Cependant, leurs applications ne se limite pas à la sphère électronique, mais s'étend également à des applications environnementales innovantes.

Ils se révèlent être des acteurs majeurs comme la dépollution de l'eau, la catalyse et la photocatalyse, outre leur contribution à la fabrication des dispositifs électroniques. Ces composés sont considérés comme des alliés essentiels pour la préservation de notre environnement en raison de leur capacité à agir comme catalyseurs dans des processus chimiques et de leur implication dans des technologies de dépollution.

En fait, les nanoparticules à base de ferrite présentent des propriétés magnétiques intéressantes telles que leur comportement dans le paramagnétisme. Les compositions chimiques et les voies de préparation contrôlent les différentes propriétés des matériaux ferriques. Ainsi, le facteur le plus important dans la conception et la préparation des matériaux en ferrite est l'aspect chimique.[3]

Dans notre travail de mémoire de master nous nous sommes intéressés à la synthèse des matériaux composites formés par deux familles tels que : la pérovskite ABO_3 ($BaTiO_3$) et la spinelle AB_2O_4 ($CoFe_2O_4$) formés par des pourcentages selon la formule suivante :

$BaTiO_3 (100-x) - CoFe_2O_4 x$ avec x représente le pourcentage massique $x = (0/15/25/50/75/85/100)$

Notre manuscrit se départage en 4 chapitres :

- Chapitre 1 : Etat de l'art
- Chapitre 2 : Méthodes de synthèse
- Chapitre 3 : Partie expérimentale

Et en fin le dernier chapitre sera consacré aux résultats et interprétation.

Références bibliographiques :

- [1] A. TALBI et A. SALHI, « Préparation et caractérisation des nanoparticules de ferrite de nickel dopée au Cérium par la méthode de coprécipitation », PhD Thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines et de la Métallurgie. Amar Laskri. Annaba, 2020. Consulté le: 12 juin 2024. [En ligne]. Disponible sur: <http://ensmm.memoires.ensti-annaba.dz:8080/xmlui/handle/123456789/397>
- [2] R. Younes, promoteur, A. Henane, et Y. Tahi, « Simulation numérique des orientations préférentielles d'un renfort dans un matériau composite », These , Université Abderahmane MIRA de Bejaia, 2020. Consulté le: 13 juin 2024. [En ligne]. Disponible sur: <http://172.17.1.105:8080/xmlui/handle/123456789/14831>
- [3] A. Bouazza, « Synthèse et caractérisation d'un catalyseur de type spinelle à base de fer Application de (ZnFe₂O₄) sur la dégradation de l'ibuprofène par photo-catalyse. », Thesis, Université Blida 1, 2019. Consulté le: 13 juin 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://di.univ-blida.dz/jspui/handle/123456789/4940>

Chapitre I : Etat de l'art

Chapitre I : Etat de l'art

Introduction :

Depuis une cinquantaine d'années, une activité de recherche importante est consacrée aux pérovskites ABO_3 , qui possèdent des propriétés ferroélectriques et piézoélectriques, dont les qualités leur permettent de répondre à des exigences très spécifiques, permettant de garantir des garanties mécaniques, nucléaires, optiques, électromagnétiques, chimiques et biologiques. de nombreuses applications, notamment dans les domaines de haute technologie comme l'aérospatiale, l'automobile, les biotechnologies et les télécommunications.[4]

Depuis de nombreuses années, les composés inorganiques avec la structure spinelle AB_2O_4 sont présents en raison de leurs caractéristiques inhabituelles. Les spinelles de formule générale présentent une structure cristallographique avec des cations qui occupent les sites tétra /octaédriques A et B. la forme spinelle comporte environ 300 composés. Ils présentent une structure cristallographique cubique centré.

Dans la plupart de ces composés contenant de l'oxygène, les métaux de transition 3D occupent les positions A et B. Généralement, les propriétés physiques initiales apparaissent lorsque les sites B sont remplis de cations à valence mixte.

Les positions préférentielles différentes de ces atomes permettent de magnétiser sélectivement l'un ou l'autre sous-réseau.[4] [5]

I.1L'état de l'art des pérovskites :

I.1.1 Structure pérovskite idéale :

Les composés de formule ABO_3 de cette famille sont constitués d'un gros cation (A) et d'un petit cation d'un métal de transition (B), comme dans le $BaTiO_3$, le $SrTiO_3$ et le $BiFeO_3$. Les propriétés électriques des pérovskites sont variées : il y a des pérovskites isolantes, des semi-conductrices, des conducteurs ioniques, des conducteurs métalliques et des supraconductrices [6].

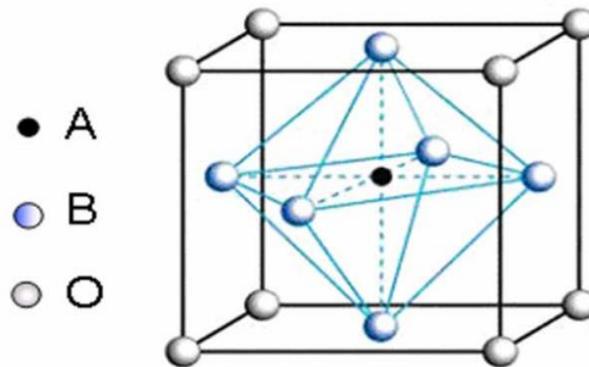


Figure 1: Maille élémentaire de la structure pérovskite ABO_3 [7].

La répétition de la structure cubique peut également permettre d'obtenir le même réseau, avec les atomes A au centre du cube, les atomes B aux sommets et les atomes d'oxygène au milieu des arêtes du cube.

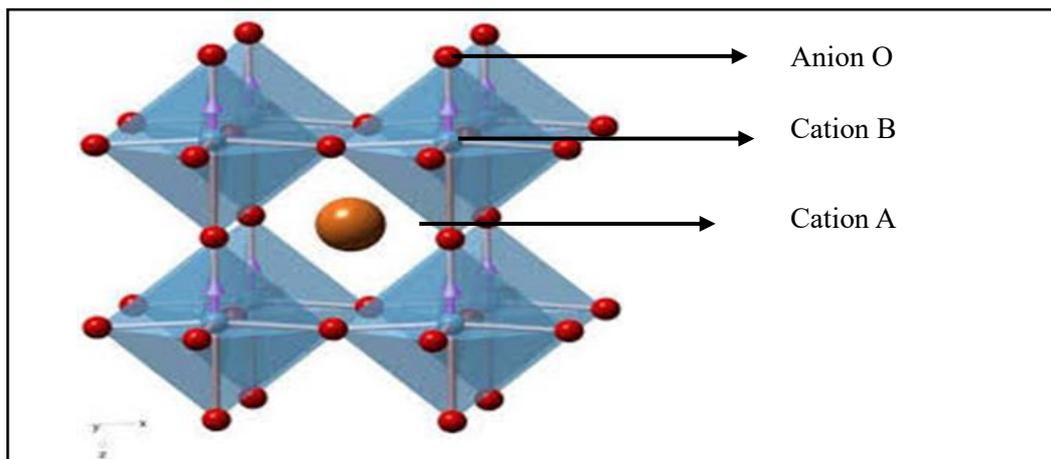


Figure 2 : La structure idéal d'oxyde pérovskites[7].

Selon les types d'atomes qui occupent les sites A et B, on peut identifier

1) Les pérovskites simples :

Sont des structures ABO_3 caractérisées par l'occupation des sites A et B par un seul type d'atome.

$BaMnO_3$, $PbTiO_3$, $KNbO_3$, $BaTiO_3$...

2) Les pérovskites complexes :

sont celles qui ont deux types d'atomes occupant l'un des deux sites A ou B :

$La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$, $PbMg_{0.33}Nb_{0.67}O_3$, $PbCo_{0.25}Mn_{0.75}O_3$,...[7]

I.1.2 La structure de pérovskite BaTiO₃ :

Le BaTiO₃ présente une structure semblable à celle d'une pérovskite ABO₃, avec une phase prototypique de symétrie cubique où de petits cations Ti⁴⁺ sont présents au centre du réseau. Les cations Ba²⁺, bien plus volumineux, sont situés aux extrémités du cube, tandis que les anions O²⁻ sont situés au milieu des faces. De cette manière, les ions titane se trouvent dans un environnement octaédrique formé d'ions oxygène, comme le montre la figure 1.

La structure représente la phase dite Ba²⁺ haute température, dont la maille élémentaire possède un centre de symétrie qui empêche toute polarisation spontanée.

Ainsi, BaTiO₃, dont le paramètre de réseau est d'environ 4 Å, est un matériau para-électrique haute température [4].

Comme la **Figure 3** illustre :

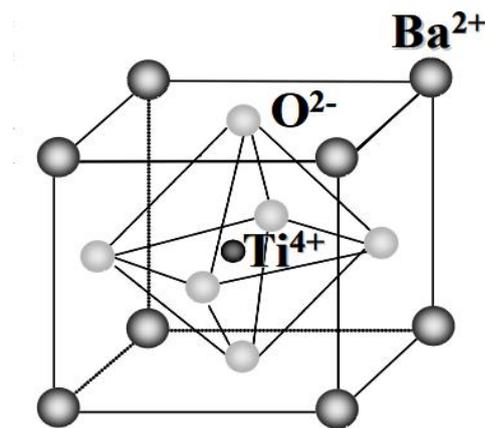


Figure 3 : Maille élémentaire de BaTiO₃[8].

I.1.3 Normes de stabilité de la structure pérovskite :

Il y a deux facteurs qui déterminent principalement la stabilité de la structure pérovskite. Le premier, défini par celui de Goldschmit qu'est le facteur de tolérance t l'équation (1) [9] :

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

L'évaluation globale de la compacité de la pérovskite et de la liberté de déplacement des cations A et B est effectuée par le paramètre de tolérance t . Les atomes de tailles différentes sont introduits sur les sites A et B, ce qui entraîne des déformations dans le réseau cristallin, et donc des changements importants dans les propriétés diélectriques et piézoélectriques (5,6). On peut expliquer ces déformations en utilisant le paramètre de tolérance t . La structure pérovskite conserve sa stabilité dans la plage de valeurs de t comprise entre 0,8 et 1,05, et elle est d'autant plus stable que t est proche de 1.

Pour $t = 1$: tous les ions sont en contact, on aura un empilement compact parfait.

Pour $t > 1$: l'ion B peut être mobile dans le réseau.

Pour $t < 1$: l'ion A peut-être mobile dans le réseau.

Le second indicateur de stabilité de la pérovskite repose sur l'ionicité de la liaison entre les anions et les cations. L'aspect ionique d'une composition ABO_3 est évalué en se basant sur l'échelle de Pauling [11], qui prend en compte la différence d'électronégativité selon l'équation (2) :

$$\Delta E = (X_{A-O} + X_{B-O}) / 2 \dots\dots\dots (2)$$

Où X_{A-O} et X_{B-O} sont respectivement les différences d'électronégativité entre (A-O) et (B-O).

La stabilité de la structure pérovskite est favorisée par la présence de liaisons fortement ioniques. Par conséquent, les pérovskites à base de plomb, qui présentent des liaisons de type covalent, sont moins stables que celles caractérisées par des liaisons plutôt ioniques, telles que $BaTiO_3$ ou $SrTiO_3$ [12].

1.1.4 Corrélation entre les caractéristiques physiques et la structure des oxydes de type pérovskite :

Les phases de symétrie Pm-3m parfaitement pérovskites ne présentent aucune polarité. Les phases polaires, quant à elles, appartiennent à des systèmes de symétrie inférieurs. Leurs mailles sont légèrement déformées, avec des formes quadratiques, orthorhombiques, voir rhomboédriques. Il s'agit d'une différence très faible des paramètres cristallins de la phase cubique. Grâce à ces déformations, les octaèdres d'oxygène sont tassés avec l'ion B, ce qui se produit dans des directions spécifiques dictées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin (voir **Figure 4**).

- les trois (3) axes d'ordre 4 (L4) dans la phase quadratique,
- les six (6) axes d'ordre 2 (L2) dans la phase orthorhombique,
- les quatre (4) axes d'ordre 3 (L3) dans la phase rhomboédrique.

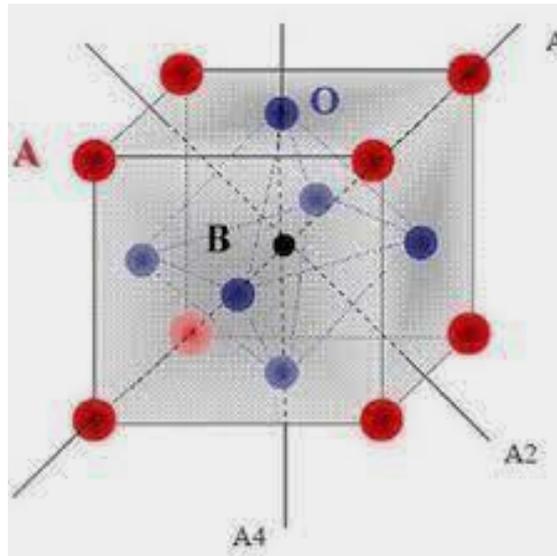


Figure 4 : Directions de déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre[13].

Ces mouvements des ions B sont le résultat d'un changement important des forces de liaison interatomique, en particulier d'une augmentation du caractère covalent des liaisons B - O. Lorsque la taille des ions A ne permet pas de remplir tout l'espace libre du site cubo - octaédrique, la charpente d'octaèdres d'oxygène est tassée. Dans cette situation, on réduit la distance A-O en pivotant l'octaèdre autour de son centre de gravité et en le déplaçant par rapport à l'ion A.

Des modifications minces de la structure d'une pérovskite peuvent provoquer différentes modifications de ses caractéristiques physiques, comme celles liées à la température, à la substitution des cations sur les sites A ou B, ou à l'application d'un stress sur le cristal. La transition des cations A et B de l'état ferroélectrique à l'état para-électrique est généralement liée aux déplacements des cations A et B par rapport à leurs positions initiales. Les changements structurels de la pérovskite peuvent avoir un impact significatif sur ses caractéristiques[8].

I.1.5 Influence de la température ou de la contrainte sur la structure de la pérovskite :

Les diverses phases de la maille pérovskite sont obtenues par l'expansion du cube, que ce soit en appliquant un champ électrique intense [14] ou en augmentant la température [15]. La déformation de la maille se fait suivant divers axes :

Pour la phase quadratique, la déformation le long de l'axe C [001] de la maille cubique initiale entraîne une polarisation spontanée dans la même direction. Puisque la phase cubique comporte six axes équivalents [001], l'axe polaire peut être orienté dans chacune des six directions. En d'autres termes, la déformation se produit lorsque le cube est étendu le long des six faces.

-Les distorsions sur les axes x, y et z de la maille pérovskite d'origine provoquent une polarisation spontanée sur les diagonales reliant deux sommets opposés (direction (111)) lors de la phase rhomboédrique. Dans cette phase, il y a huit orientations possibles de la polarisation spontanée, ce qui implique que la déformation se produit en étendant le cube le long des grandes diagonales [14], [16], [17].

- Les angles formés entre les domaines ferroélectriques sont de :
- - 90° et 180° pour la phase quadratique.
- - 71° , 109° et 180° pour la phase rhomboédrique.

Les déformations de la maille et les orientations de polarisation (sont représentées dans la **Figure 5**)

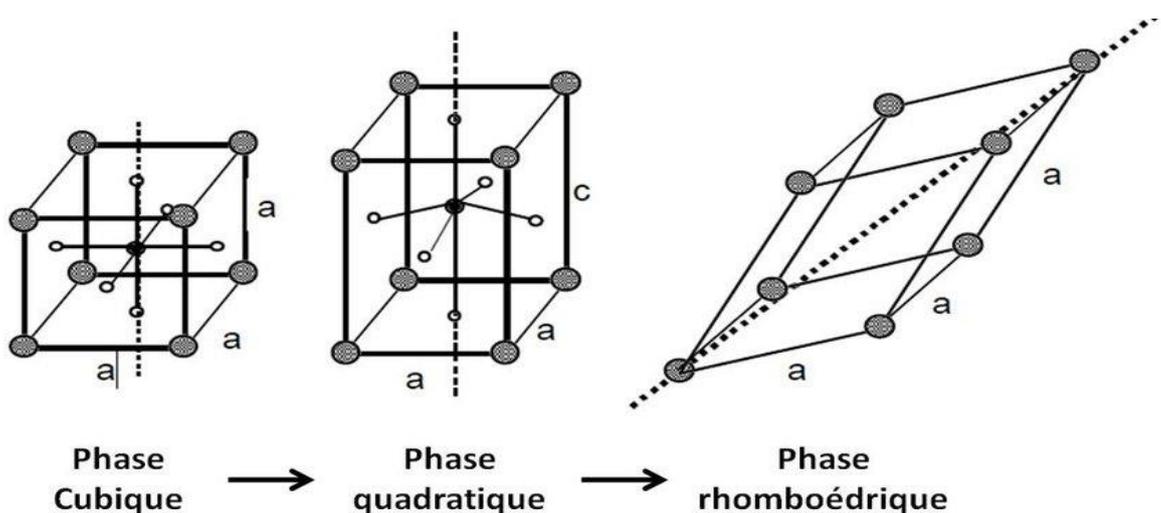


Figure 5 : Déformations possibles de la structure pérovskite. Représentation des axes de polarisation dans les deux phases ferroélectriques [8].

La phase quadratique émerge d'un déplacement des atomes de type B le long de la direction [001], qui devient l'axe polaire. Quant à la phase rhomboédrique, elle est obtenue par le déplacement des divers atomes de type B le long de la direction [111], qui devient également l'axe polaire.

Donc, il est possible de déduire que ces divers déplacements modifient significativement la position du barycentre, entraînant ainsi l'émergence d'une polarisation interne [14]. Cette phase non centrosymétrique est ferroélectrique sur une large plage de température.

I.1.6 Les couches minces ferroélectriques :

Une couche mince est un composant d'un matériau dont l'épaisseur est considérablement inférieure à celle de sa forme massive. La majorité des propriétés physiques du matériau sont perturbées en raison de sa quasi-bidimensionnalité, les effets des limites géométriques ne pouvant plus être ignorés. Une couche mince est toujours solidaire d'un substrat sur lequel elle est déposée (même s'il est possible de les séparer après dépôt), ce support ayant un impact significatif sur les propriétés structurales de la couche. La couche mince est anisotrope en raison de sa bidimensionnalité et de son support. Les dépôts d'une épaisseur comprise entre quelques angströms et une dizaine de microns sont appelés couche mince et il existe de nombreuses méthodes pour les préparer. Nous nous concentrerons sur ces diverses méthodes en particulier sur les couches fines de matériaux ferroélectriques, dont nous examinerons les caractéristiques et les utilisations. Notons que les échantillons préparés à partir de matériaux possédant dans certaines conditions des propriétés ferroélectriques, ces échantillons n'étant pas forcément ferroélectriques, sont appelés couches minces ferroélectriques [18].

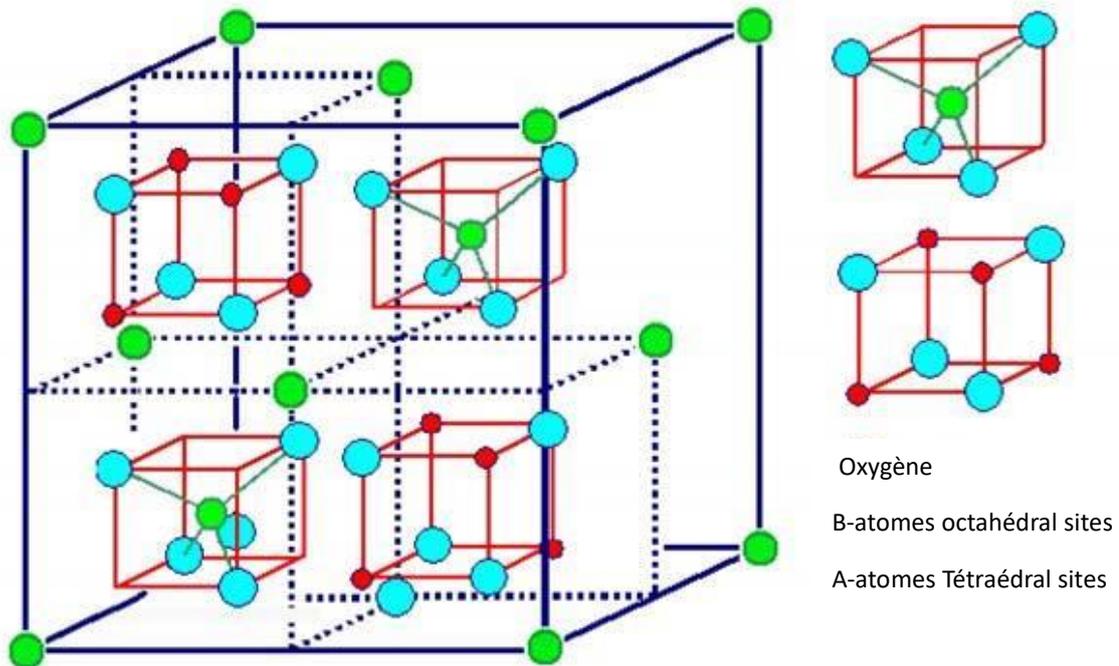
I.2 Les structures des spinelles :

La première découverte de la structure spinelle remonte à Bragg (1915) et Nishikawa (1915)[19], [20]. Plusieurs auteurs ont ensuite développé une description détaillée de cette structure [21], [22]. Dans les oxydes à structure spinelle, les anions O²⁻ forment un réseau cubique avec des faces centrées, ce qui génère des sites cationiques tétraédriques et octaédriques. Il s'agit de sites classés A et B.

Un cubique Fd-3m.

La maille unitaire présente deux groupes formulaires AB₂O₄, ce qui en fait une maille rhomboédrique. Cependant, cette représentation ne suffit pas à décrire la structure. Nous préférons utiliser la maille multiple cubique la plus petite. Il y a 32 atomes d'oxygène dans la

maille, ce qui correspond à 32 sites B et 64 sites A. Seuls 8 sites A et 16 sites B occupent les cations. Dans la maille cubique la plus petite, on peut observer 8 groupes formulaires de type AB_2O_4 .



AB_2O_4 spinelle les cubes rouges sont également contenus dans la moitié arrière de la cellule unitaire

Figure 6 : La maille élémentaire d'une structure spinelle d'après Mornet[23].

I.2.1 L'entourage des atomes dans la maille à partir des plans réticulaires :

Les positions des liaisons des sites selon les plans réticulaires $[hkl]$ sont les suivantes : la liaison du site A avec l'oxygène s'effectue dans la direction $[111]$, tandis que la liaison entre le site B et l'oxygène est dirigée dans la direction $[001]$. Par conséquent, dans cette direction, il existe des plans ne contenant que des sites A et d'autres ne contenant que des sites B $[11]$. Initialement, on considère que l'oxygène forme un réseau cubique à faces centrées (CFC), mais cette approximation n'est pas précise en raison de la petite taille des sites A par rapport au rayon ionique des cations. Les atomes d'oxygène se déplacent le long des directions $[111]$ en l'absence de $u=3/8$. L'environnement de chacun des ions, entouré par 6 ions oxygène, perd sa symétrie cubique pour adopter une symétrie trigonale. Un paramètre mesurant ce déplacement est "u", défini comme la distance entre un ion oxygène et la face du cube, égale à a.u. Pour la magnétite, ce paramètre u est égal à $0,379 \pm 0,001$. Dans le cas d'un réseau CFC idéal, on aurait $u = 3/8$ [24].

I.2.2 Les Ferrites et leurs symétries structurales :

Les symétries structurales des ferrites grenat, hexagonal et cubique sont déterminées par la taille et la charge des ions en métal qui équilibrent la charge des ions d'oxygène et leur parent montant [25].

I.2.2.1 Les Ferrites de spinelles normales :

La Structure spinelle normale, tous les ions de M^{2+} occupent des emplacements dans le site A ; la formule structurale de telles ferrites est $M^{2+} [Fe_2^{3+}] O_4^{2-}$. Ce type de distribution a lieu en ferrites $Zn^{2+} [Fe^{2+}Fe^{3+}] O_4^{2-}$ de zinc [24].

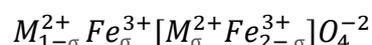
I.2.2.2 Les Ferrites de spinelles d'Inverses :

Dans La structure spinelle d'inverse, tous les M^{2+} sont occupées par B et les ions de Fe^{3+} sont également distribués entre A et B, la formule structurale de ces ferrites sont $Fe^{3+} [M^{2+}Fe^{3+}] O_4^{2-}$.

La magnétite ainsi que les ferrites $NiFe_2O_4$ et $CoFe_2O_4$ présentent des structures spinelles inverses [26]. Dans ces ferrites inverses, la moitié des ions Fe^{3+} est positionnée dans les sites A, tandis que l'autre moitié occupe les sites B. Les moments magnétiques de ces ions sont mutuellement compensés, et le moment magnétique global de la ferrite est généré par les moments magnétiques des cations bivalents M^{2+} présents dans les positions B.

I.2.2.3 Ferrites spinelles mixtes :

Ces structures sont intermédiaires entre les deux structures normales et inverses, où les cations M^{2+} et Fe^{3+} occupent les deux sites Oh et Td. Ils sont également liés au degré d'inversion, qui dépend principalement de la vitesse de refroidissement et de la pression partielle d'oxygène. La composition structurale de ces ferrites est la suivante :



Le degré d'inversion l pour les ferrites mixtes varie entre 0.0 et 0.5 (on dit que le spinelle est statistiquement désordonné), comme pour la ferrite de manganèse, où $l = 0.2$.

La diffraction des neutrons est généralement utilisée pour calculer le degré d'inversion l .

Les configurations cationiques et les paramètres structuraux de certaines ferrites spinelles sont illustrés dans le tableau 1 :

Tableau 1 : Les configurations cationiques et les paramètres structuraux de certaines ferrites spinelles.

Ferrite	a(Å)	Densité (g /cm ³)	λ	Configurations des cations	Structures
CoFe ₂ O ₄	8.38	5.29	0.5	Fe ³⁺ [Co ²⁺ Fe ³⁺]	Inverse
Fe ₃ O ₄	8.39	5.24	0.5	Fe ³⁺ [Fe ²⁺ Fe ³⁺]	Inverse
NiFe ₂ O ₄	8.34	5.38	0.5	Fe ³⁺ [Ni ²⁺ Fe ³⁺]	Inverse
ZnFe ₂ O ₄	8.44	5.33	0	Zn ²⁺ [Fe ₂ ³⁺]	Normale
MnFe ₂ O ₄	8.50	5.00	0.2	Mn _{0.8} ²⁺ Fe _{0.2} ³⁺ [Mn _{0.2} ²⁺ Fe _{1.8} ³⁺]	Mixte

I.2.3 Défauts dans la structure spinelle :

Les matériaux spinaux peuvent présenter des imperfections en raison d'une quantité insuffisante de cations dans les sites A et B, ainsi qu'un excès ou une insuffisance d'oxygène. Avant d'approfondir cette question voici un aperçu des défauts ponctuels des cristaux [27].

I.2.3.1 Description des défauts dans les cristaux :

Les défauts ponctuels sont des défauts dans l'organisation des cristaux qui ne concernent que des nœuds isolés en cristallographie.

I.2.3.2 Défauts ponctuels :

On peut expliquer plusieurs types de défauts dans le cas d'un cristal ordonné comme illustré dans la figure 7

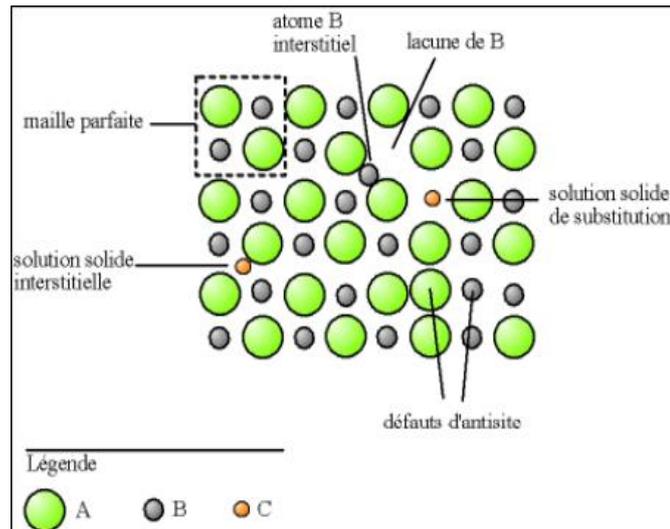


Figure 7 : Types de défaut dans un cristal ordonné AB[28].

1. Substitution : La présence d'un atome étranger à la place d'un atome du réseau se nomme solution solide de substitution.

2. Lacune : une lacune (vacancy) ; c'est l'absence d'un atome. Par exemple, une lacune cationique a donc une charge négative dans le cristal.

3. Défauts d'anti-site : Si le cristal est un cristal ordonné, c'est-à-dire formé de plusieurs types d'atomes avec une alternance chimique stricte ; alors il peut y avoir des défauts d'anti-site, c'est à dire des atomes qui se trouvent bien à un nœud du réseau mais qui rompent la régularité chimique.

4. Interstitiel : La présence d'un atome du réseau entre les atomes. La présence d'un atome étranger entre les atomes du réseau se nomme solution solide interstitielle.

5. Défaut de charge électrique : Un site du cristal présente une charge négative (électron libre) ou plus positive (trou d'électron), que les autres sites du même type [24].

I.2.3.3 Association des défauts ponctuels :

- **Défaut de Frenkel** : Un atome se déplace de sa position normale vers une position interstitielle. Dans le contexte d'un cristal ionique, seuls les cations ont cette capacité, étant donné qu'ils sont plus petits que les anions.

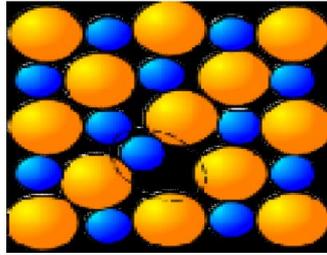


Figure 8 : Image d'un défaut de Frenkel[28].

- **Défaut de Schottky** : représente une association d'une lacune anionique et d'une lacune cationique dans les cristaux ioniques.

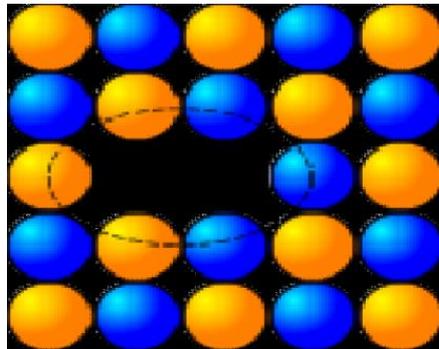


Figure 9 : Image d'un défaut de Schottky (lacune)[24].

I.3 Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons abordé l'état d'art de la famille des pérovskites ABO_3 ainsi que les spinelles AB_2O_4 en visant le titanate de barium et le ferrite de cobalt, où avec leurs propriétés structurales et leurs vastes domaines d'applications.

Chapitre II : Méthodes de synthèse

CHAPITRE II : Méthodes de synthèse

Introduction :

De nombreuses applications des poudres ultrafines ont conduit les chercheurs à élaborer de multiples techniques de synthèse que l'on peut résumer en trois catégories : synthèse mécanique, synthèse physique et synthèse chimique. En ce qui concerne la synthèse chimique, on peut distinguer deux catégories de techniques de préparation des poudres, selon que la synthèse est réalisée par voie solide ou liquide.[8]

II.1 Voie solide :

Il s'agit de la méthode de préparation la plus classique et qui est très appréciée dans l'industrie. Elle consiste à préparer un mélange de plusieurs oxydes solides à des températures inférieures à leurs températures de fusion respectives de telle sorte que la réaction se produit à l'état solide, qui se produit d'abord à l'interface entre les solides particuliers puis se déroule par diffusion des réactifs. Une augmentation de la température s'accélère. Le processus de diffusion à travers le solide depuis le noyau jusqu'à l'interface de réaction

Les produits finaux peuvent être des matériaux polycristallins, des monocristaux, des verres ou des films minces, sont largement utilisés dans les applications énergétiques et électroniques[29].

Cette méthode présente cependant plusieurs inconvénients :

- Mise en jeu de hautes températures qui nécessitent l'apport de grandes quantités d'énergie inhomogénéité de la composition du produit final obtenu, la composition moyenne étant différente de la composition souhaitée
- faible vitesse des réactions à l'état solide, cette vitesse dépend du cycle thermique utilisé (vitesse de chauffage et temps de recuit)[29].

II.1.1 Broyage :

Le broyage consiste à découper un matériau de manière unitaire afin de le réduire en taille, de lui donner une forme utilisable ou de séparer ses composants. Dans cet objectif, le matériau est soumis à des pressions mécaniques qui augmentent son énergie libre.

Lors de la fragmentation, cette énergie peut être convertie selon divers processus en énergie

élastique (qui implique les défauts de réseaux qui entraînent la fissuration), en énergie de surface (qui entraîne la progression des fissures et la formation de fractures), ainsi que dans d'autres formes d'énergie (avec des conséquences telles que l'amorphisation superficielle ou massive des solides cristallins, l'agglomération, les transitions polymorphiques et les réactions mécano-chimiques)[30].

II.1.2 Les méthodes de broyage :

II.1.2.1 Ball Milling :

Connus sous le nom de moulins à boule, sont couramment employés dans les systèmes mouillés et secs, dans les opérations multiples et continues, ainsi que à petite et grande échelle.

Les moulins à billes ont des éléments de moulage qui se déplacent à des vitesses variées. Ainsi, la collision, la direction et l'énergie cinétique entre deux ou plusieurs éléments sont très différentes dans la charge de la boule.

Les particules sont soumises aux forces d'usure frictionnelle ou de frottement, ainsi qu'à l'énergie de collision. Le mouvement rotatif des boules et le déplacement des particules à l'intérieur du moulin et des zones de contact des boules en collision sont responsables de ces forces.

La friction entre la paroi du moulin et les boules provoque une rotation du corps du moulin, ce qui les fait monter dans la direction de rotation jusqu'à ce qu'un angle d'hélice ne dépasse pas l'angle de repos, sur lequel les balles roulent vers le bas. La force centrifuge augmente avec la vitesse de rotation, ce qui entraîne une augmentation de l'angle de l'hélice, jusqu'à ce que la résistance de poids des boules devienne plus grande que la force centrifuge. Les boules commencent à tomber à partir de ce moment, dessinant pendant la chute certaines courbes paraboliques. Lorsque la vitesse de rotation augmente, la force centrifugeuse peut atteindre une telle ampleur que les boules se retourneront avec le corps du moulin sans tomber. Ces boules sont de quartz (SiO_2) [31]. La figure ci-dessous représente le ball milling :

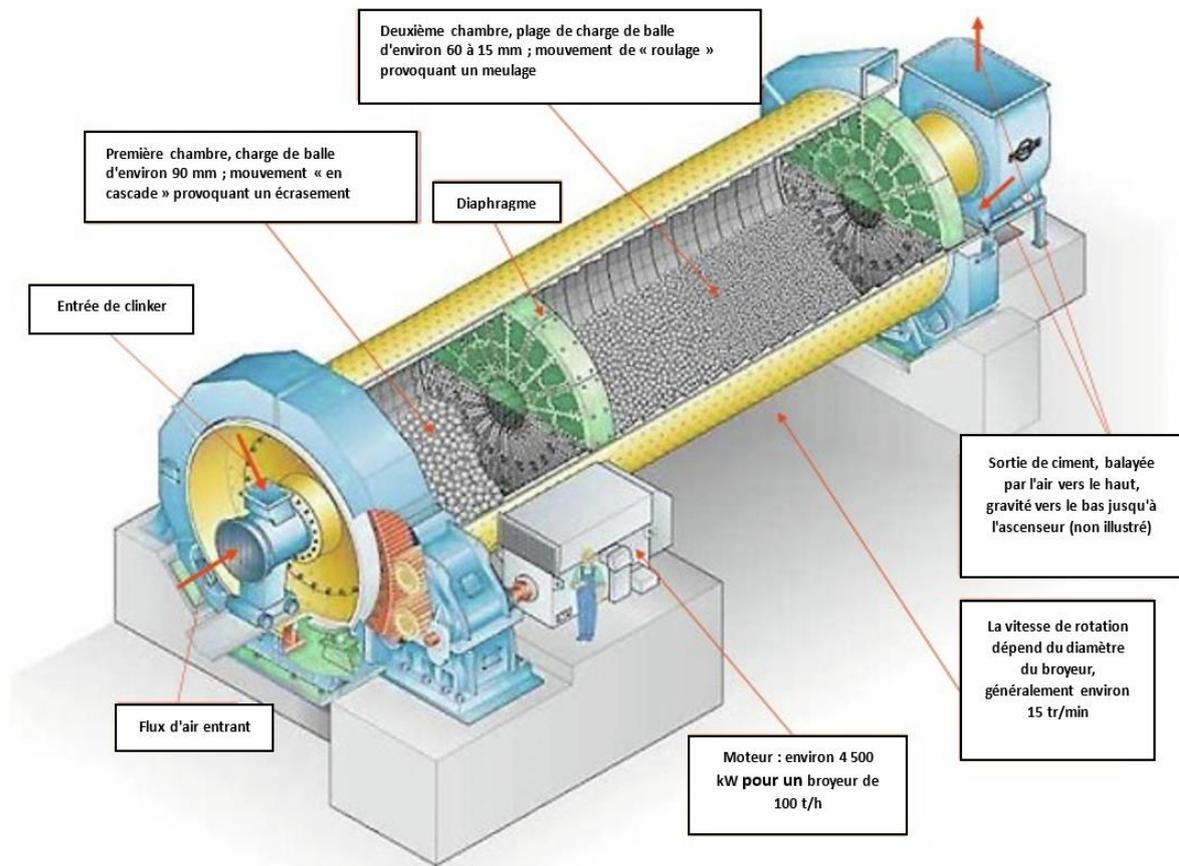


Figure 10: Ball milling[31].

II.1.2.2 Broyage (manuel) classique :

Le broyage est un processus physique qui consiste à minimiser les particules d'un matériau solide à l'aide d'une force mécanique. Ces forces peuvent être appliquées de diverses manières, telles que le frottement, l'impact, la compression ou l'abrasion.

Cette technique de broyage se fait dans un mortier. Ceci permet d'obtenir des particules fines, ce qui favorise la formation de phase par diffusion solide/solide plus rapide, voici la figure si dessous montre le mortier en agate



Figure 11 : Mortier en agate.

II.1.3 Calcination :

Le processus implique que les mélanges de poudre (oxydes ou carbonates ou même acétates) subissent un cycle thermique pendant lequel ils se transforment en phase solide grâce à des phénomènes de diffusion. Au cours de ce cycle, ils peuvent réagir pour créer la phase cristalline souhaitée ou créer un mélange de phases différent du mélange initial.[32]

Voici la figure ci-dessous de four à moufle qui est l'un des appareils utilisés pour cette méthode :



Figure 12: Four à moufle.

II.2 Voie liquide :

Grâce aux méthodes liquides, il est possible d'obtenir des poudres avec une distribution chimique homogène, qui se présentent sous la forme de grains de faible taille et présentent une distribution granulométrique étroite. On peut citer différentes méthodes de la voie liquide telles que la coprécipitation et la méthode des complexes, la polymérisation (modification de Pechini), la méthode citrate et la méthode sol-gel. Dans cette section, notre attention sera portée sur la méthode sol-gel que nous avons employée dans notre étude.[33]

II.2.1 Procédé Sol-Gel :

Le terme "sol-gel" est formé de "Sol", qui signifie une suspension de particules colloïdales dans un liquide. Les particules ont généralement un diamètre de 1 à 100 nm. Le terme "Gel" désigne un solide semi-rigide où le solvant est retenu dans le réseau du matériau solide, qu'il s'agisse d'un sol colloïdal (sol concentré) ou d'un polymère. Ces dernières années, les méthodes sol-gel ont connu une croissance considérable. Ces mesures visent à promouvoir une organisation spatiale maîtrisée afin de favoriser les réactions ultérieures qui aboutissent aux oxydes souhaités.

Ce processus entraîne la création d'un gel d'un précurseur de l'oxyde à préparer. Les hydroxy-acides (appelés nitrates ou sulfures) sont obtenus en utilisant une solution contenant à la fois des nitrates ou des sulfures des cations souhaités et des hydroxy-acides organiques tels que les acides citriques, maliques, ascorbiques, lactiques ou glycoliques.[34]

II.2.1.1 Co – précipitation :

La méthode de co-précipitation consiste à précipiter simultanément deux cations, M et M' (M peut être un métal alcalin ou alcalino-terreux et M' peut être un métal de transition). Après avoir mélangé les deux solutions contenant les cations métalliques, une mesure du pH est généralement nécessaire pour suivre le processus de précipitation. Les solutions sont progressivement mélangées et diluées après la dissolution des masses appropriées d'oxydes métalliques. La précipitation se produit à un pH particulier, à froid ou à chaud. La coprécipitation est activée par la chaleur, et le pH du milieu réactionnel est crucial pour la plupart des réactions de co-précipitation car il détermine la nature et la stœchiométrie du précipité. L'un des inconvénients majeurs de la synthèse est que le mécanisme réactionnel dépend du pH, ce qui rend difficile l'obtention d'une stœchiométrie précise. Les limites de la

méthode de co-précipitation incluent une contrainte importante pour préserver la stœchiométrie M'/M [35].

Le schéma de la figure ci dessous. Résume le procédé de coprécipitation.

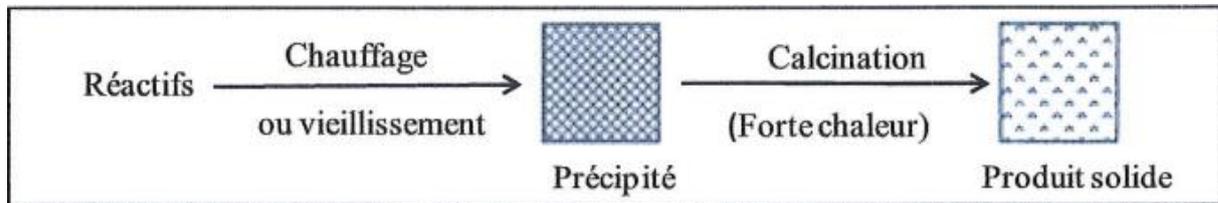


Figure 13: Les étapes de synthèse par coprécipitation.

II.2.1.2 Méthode Hydrothermale :

La synthèse hydrothermale consiste à utiliser des réactions en phase homogène ou hétérogène dans un milieu aqueux à haute température et pression afin de cristalliser directement les matériaux céramiques anhydres à partir de solutions. Les procédés industriels utilisent fréquemment les techniques hydrothermales pour dissoudre la bauxite et préparer les aluminosilicates.

Grâce à cette méthode de synthèse, les poudres d'oxydes sont directement produites avec une distribution granulométrique étroite, ce qui évite la calcination à basse température ($< 250\text{ }^{\circ}\text{C}$). Elle offre d'autres bénéfices additionnels tels que les coûts réduits de l'instrumentation, des précurseurs et de l'énergie. La composition chimique et géométrique des poudres produites est très homogène et elles sont très peu agglomérées. Par ailleurs, il est impossible d'utiliser certains précurseurs, qui ne sont pas solubles, ce qui restreint la possibilité de choisir les compositions des poudres. En outre, le maintien d'une pression est un désavantage considérable de cette méthode.[36]

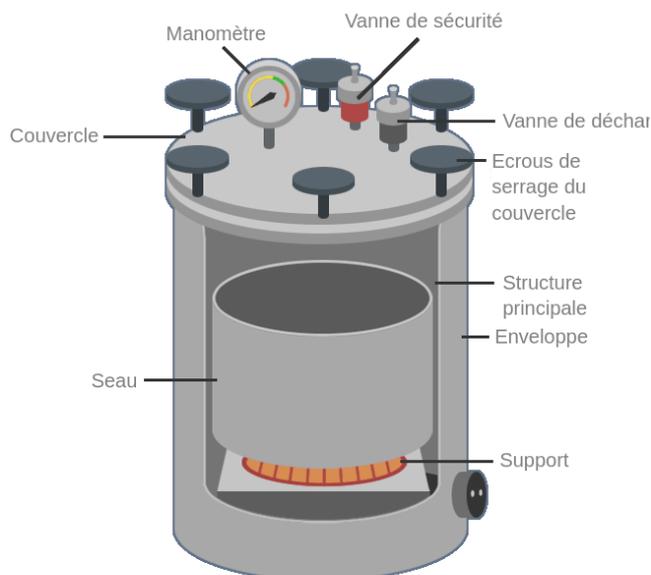


Figure 14: Représentation schématique d'un autoclave[37].

II.2.1.3 L'auto-combustion :

Selon la méthode Sol-gel, une solution aqueuse contenant des sels et du combustible organique est gélifiée et ensuite combusté, ce qui donne un produit volumineux et moelleux avec une surface importante. Il est possible d'utiliser des sels métalliques oxydants, comme les nitrates métalliques, ainsi qu'un agent de combustion (carburant), comme l'acide oxalique, l'acide polyacrylique ou l'urée. L'acide citrique est parfait pour obtenir des précurseurs d'oxydes de métaux de transition en raison de sa capacité de chélation des ions métalliques et de ses températures de décomposition basses. Lors de la phase initiale du processus de préparation, ce procédé utilise une solution afin de disperser les réactifs de manière homogène et d'obtenir un état réactif beaucoup plus élevé, ce qui permet d'obtenir un mélange réactionnel homogène.

Le rôle crucial du carburant organique réside dans la création de mélanges complexes avec des ions métalliques, ce qui empêche la formation de composés hydroxylés. On peut définir la combustion comme une réaction d'oxydo-réduction provoquée par la chaleur. La réaction exothermique entre l'oxydant et le réducteur peut générer une énergie assez élevée pour créer de fines particules, et c'est que nous avons utilisé comme méthode dans notre travail.[38]

II.3 Diffraction des rayons X (DRX) :

II.3.1 Principe :

La caractérisation de cette méthode permet de mettre en lumière des données sur la structure cristalline des matériaux (comme leur texture et leur niveau de cristallinité) [39]

La diffraction est le résultat de l'interaction d'une onde électromagnétique, comme le milieu périodique de la matière cristallisée est représenté par les Rayons X. On utilise fréquemment la diffraction des Rayons X d'échantillons pulvérulents (connue sous le nom de "diffraction X sur poudre") pour caractériser les solides. Le concept de poudre se résume à l'envoi du faisceau X incident sur un ensemble de cristallites, qui sont orientés aléatoirement, et qui sont assez nombreux pour que toutes les orientations soient réalisées.

Lorsqu'un rayon X monochromatique de longueur d'onde λ (comprise entre 0.1 \AA (rayons X durs) et 50 \AA (rayons X mous)) est projeté sur un matériau cristallin avec un angle d'incidence, les plans atomiques réticulaires (hkl) du cristal, qui sont équidistants de d_{hkl} (distances inter-réticulaires), vont se comporter comme des miroirs parallèles et réfléchir l'onde électromagnétique, ce qui entraîne un phénomène de diffraction.

Si les contributions des plans successifs sont en phase (interférences constructives), c'est-à-dire si la loi de Bragg (équation 3) qui est respectée dans la (figure 15), l'intensité diffractée ne sera pas nulle.[40]

$$2d_{hkl} \cdot \sin\theta = n \lambda \dots\dots (3)$$

Avec λ : La longueur d'onde du faisceau de rayons X

d_{hkl} : La distance inter-réticulaire

θ : L'angle d'incidence des rayons X

n: L'ordre de diffraction.

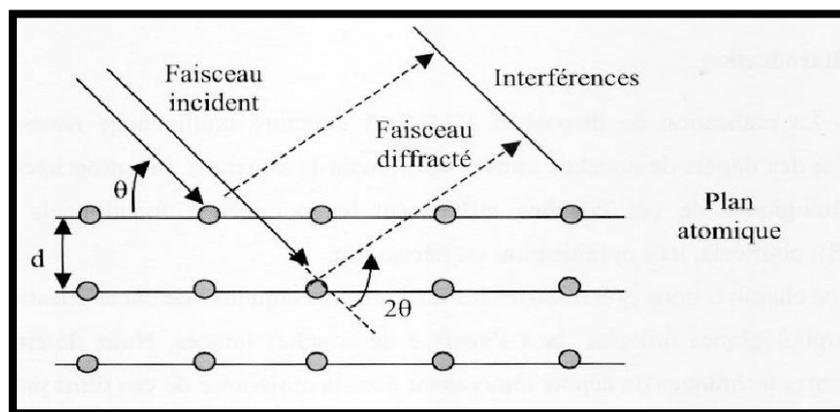


Figure 15: Principe de loi de bragg[41].

Quand l'angle d'incidence est un angle de Bragg pour la longueur d'onde fixée, un pic de diffraction est enregistré et son intensité est mesurée. La méthode des poudres offre une série de couples (θ, I) et, une fois que la longueur d'onde est connue, l'angle peut être converti directement en distance inter-réticulaire

$$d_{hkl} = n\lambda / \sin \theta \dots\dots (4)$$

Le schéma du principe le plus fréquent est illustré dans la Figure 6, qui est un montage en réflexion appelé montage de Bragg-Brentano. Le rayonnement incidente présente une seule couleur. Le plan d'incidence de la source S est linéaire et perpendiculaire. Son positionnement est sur le cercle (C) du diffractomètre. Le plan de référence de l'échantillon (E) traverse l'axe du diffractomètre C et tourne autour de cet axe avec une vitesse ω variable. Le compteur affiche également une fenêtre F qui se déplace sur le cercle (C), à une vitesse angulaire double 2ω . En cas d'angle d'incidence nulle, S, F et C sont en même temps. Un balayage est donc effectué $(\theta, 2\theta)$.

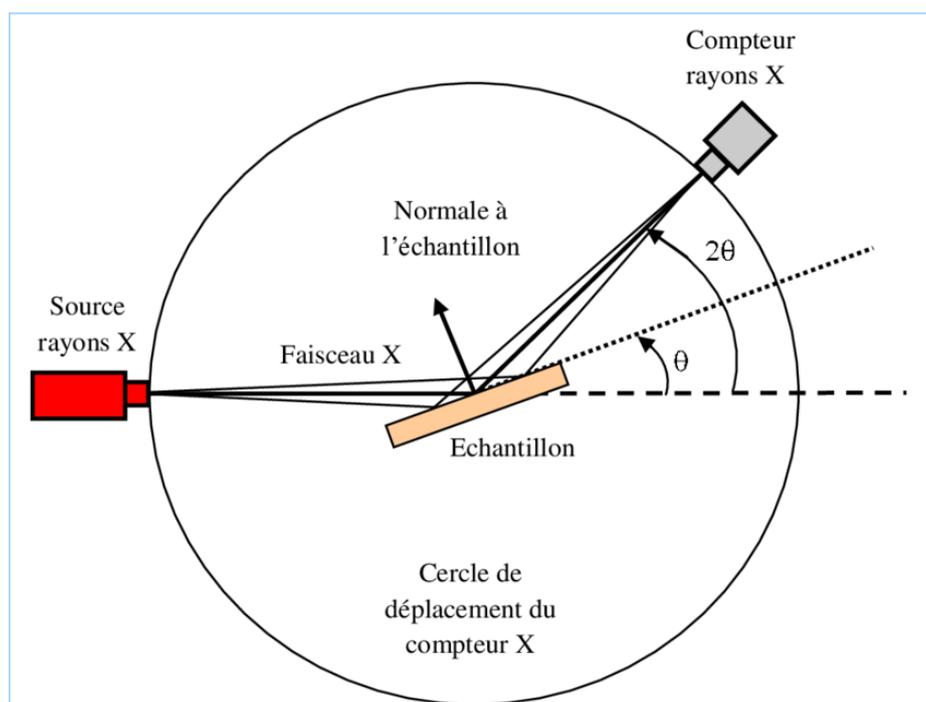


Figure 16: Diffractomètre dans la géométrie de Bragg-Brentano[42].

On obtient le diffractogramme de rayons X (diagramme de diffraction) en utilisant les données recueillies par un détecteur. Les interférences constructives sont visibles pour chaque échantillon cristallin sous la forme de « pics de diffraction ». Les pics de diffraction d'une phase cristalline donnée sont toujours dans les mêmes directions, ce qui en fait une véritable signature qui permet de l'identifier. Par la suite, il est possible d'identifier les pics de diffraction en comparant les fiches des composés mentionnés dans la base de données, sous forme de fichier PDF - Fichier de Diffraction de Pâte (anciennement JCPDS (Comité de participation pour les normes de diffraction de pâte). La distance inter-réticulaire (calculée à partir de la position 2θ par la loi de Bragg) et l'intensité relative de chaque pic par rapport au pic le plus intense sont enregistrées dans ces fiches pour chaque phase.[43]

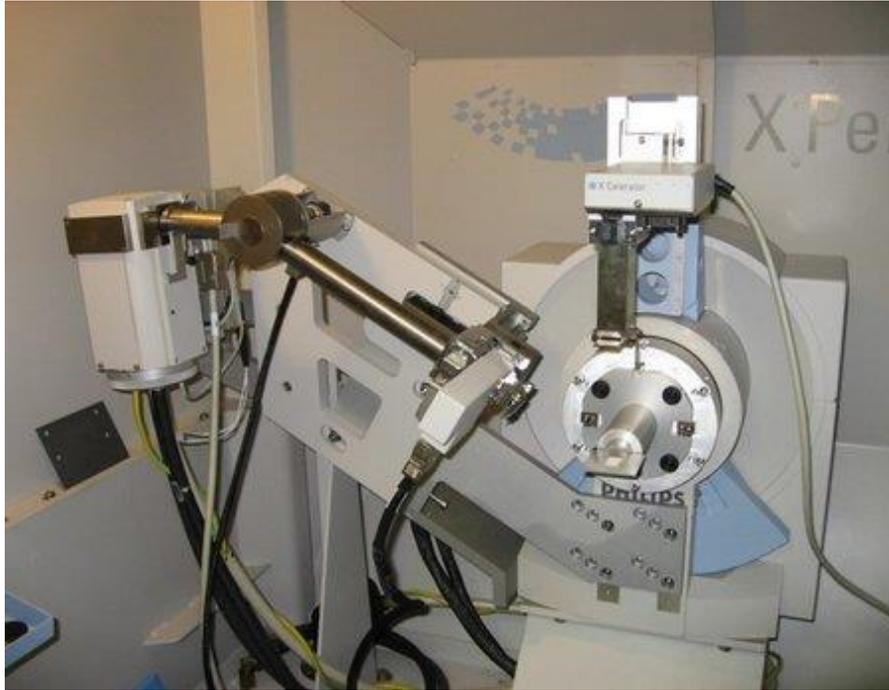


Figure 17 : Diffractomètre des rayons X sur les poudres[44].

II.3.2 Taille des cristallites :

Chacun des cristaux présente un pic de position en 2θ , dont la surface nette est déterminée par la proportion de phase dans l'échantillon, l'absorption des rayons X par l'échantillon et l'orientation des cristaux. Un sommet peut être plus ou moins étendu (étalé), ce qui signifie plus ou moins élevé. La largeur d'un pic est définie par sa largeur à mi-hauteur H (full width at half maximum FWHM), c'est-à-dire la largeur du pic à mi-chemin entre la ligne de fond continue et le sommet du pic, telle que H est déterminée par deux paramètres de l'échantillon : les contraintes résiduelles micro et la taille des cristallites.

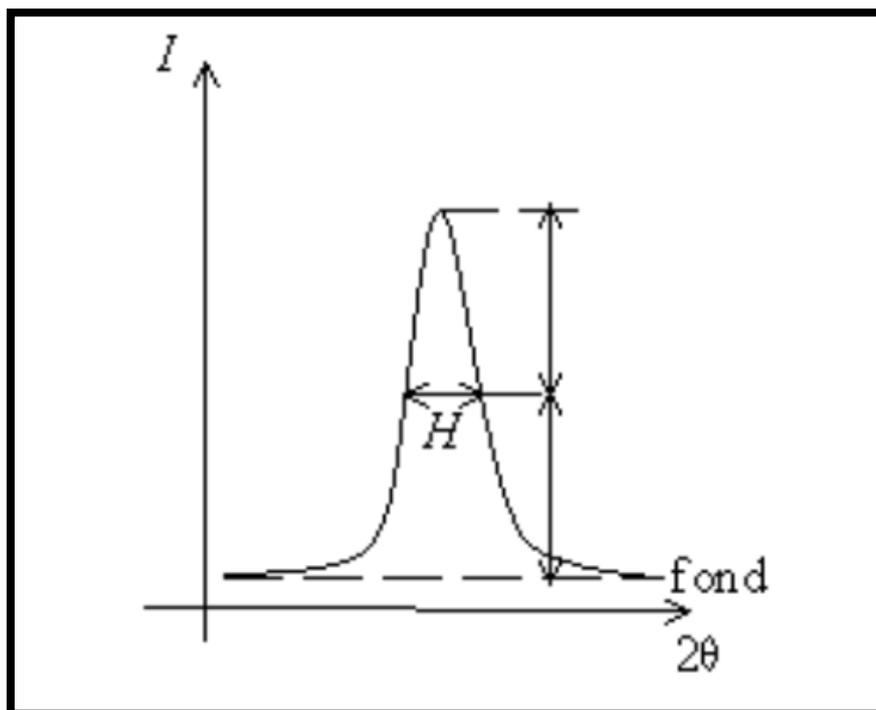


Figure 18: Largeur à mi-hauteur d'un pic de DRX[1].

Les pics sont plus larges lorsque les cristallites sont plus petites. Cet effet se manifeste pour les cristallites dont le diamètre est inférieur à $1\ \mu\text{m}$. Ainsi, en comparaison avec un échantillon de granulométrie élevée, on constate une expansion du pic H telle que représentée par la formule de Scherrer :

Granulométrie, on observe un élargissement du pic H qui est donné par la formule de Debye

Scherrer :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \dots \dots (5)$$

Où K est un facteur de forme, on utilise souvent la valeur arrondie 0,9 si on utilise la largeur à mi-hauteur et 1 l'on utilise la largeur intégrale (la surface nette divisée par la hauteur nette), D est la taille moyenne des cristallites (\AA), β est le diamètre de la cristallite, et λ est la longueur d'onde des rayons X.[1]

II.4 Principe et descriptif de la microscopie électronique à balayage (MEB) :

Le MEB repose sur le principe général de la création de l'image d'un objet à l'aide d'un faisceau d'électrons. Un faisceau d'électrons est produit par le canon à partir d'un filament de tungstène chauffé par un courant. La tension élevée (jusqu'à 30 kV) générée entre le filament et l'anode accélère ce faisceau. Par la suite, une série de trois lentilles électromagnétiques est placée sur l'échantillon dans une sonde de moins de 4 nm de diamètre.

Une lentille électromagnétique est composée de fils électromagnétiques (fils en cuivre enroulés sur une barre en fer). Les électrons sont entraînés dans un champ magnétique qui influence leur trajectoire. Il est possible d'ajuster ces trajectoires en utilisant le courant appliqué sur ces bobines. En atteignant la surface de l'échantillon, le faisceau génère les interactions et les signaux mentionnés dans la section 3. Un détecteur approprié peut recueillir ces signaux afin de les convertir en un signal électrique. Un système de bobines de déflexions (de balayage) peut être utilisé pour guider le faisceau, de manière à balayer la surface de l'échantillon selon une trame rectangulaire, comme dans un téléviseur. L'appareil d'observation est lui-même balayé en même temps que le faisceau d'électrons de la colonne. Le détecteur collecte le signal afin de réguler la luminosité du moniteur permettant l'observation. La quantité de signal générée par un point de l'échantillon est alors égale à la brillance de l'élément de l'image vidéo correspondant à ce point.[45]

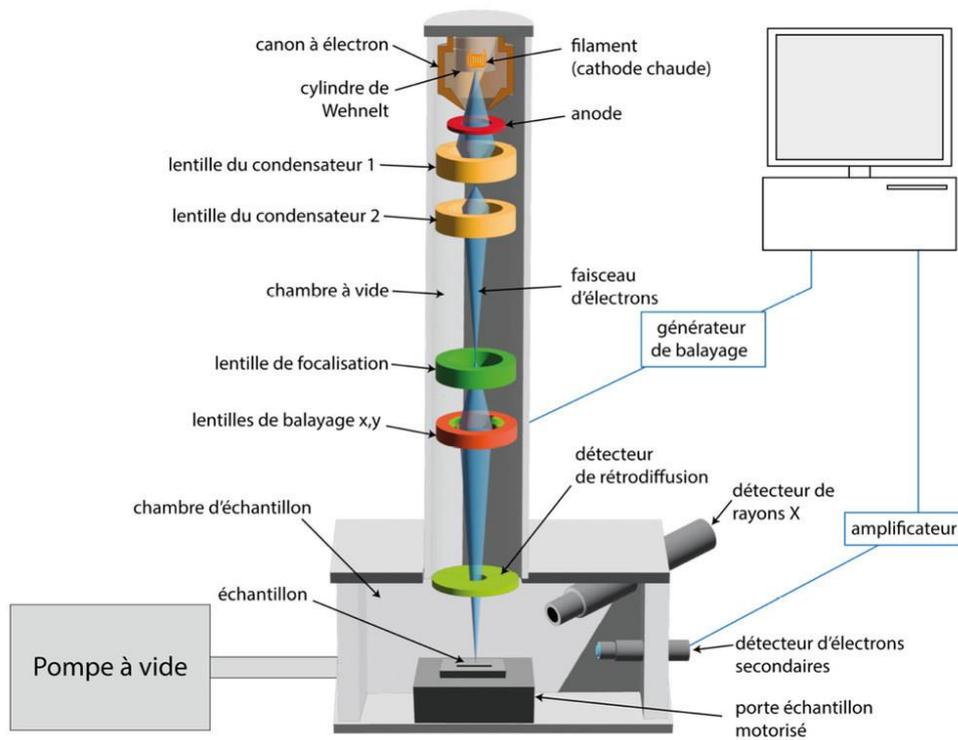


Figure 19 : Schéma microscopie électronique à balayage (MEB)[46].



Figure 20 : Microscopie électronique à balayage[47].

II.5 Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons présenté les multiples techniques de synthèse (voie solide et voie liquide) des poudres ainsi que quelques méthodes de caractérisation (DRX, MEB). Nous sommes intéressé aux deux méthodes la première est sol-gel (auto-combustion) pour la synthétisation des Ferrites de Cobalt et la deuxième par le broyage classique et réaction à l'état solide (voie solide) pour l'obtention des titanates de Barium.

Chapitre III : Partie expérimentale

Chapitre III : Partie expérimentale

Introduction :

Diverses méthodes de synthèse de pérovskite ont été rapportées dans la littérature, le choix d'une méthode de préparation appropriée est essentiel pour obtenir des matériaux catalytiques aux propriétés très recherchées, Les méthodes de synthèses de ces matériaux peuvent être soit des réactions à l'état solide ou des réactions à l'état liquide " chimie douce ". La synthèse à l'état solide connue sous le nom de méthode céramique repose essentiellement sur le principe de la calcination et des précurseurs pour produire des phases pures, cependant, ces techniques produisent des oxydes de faible spécificité associés à des températures de calcination élevées, typiquement 1000°C.

D'autre part, les méthodes de synthèse réactive liquide se déroulent à basse température comme le procédé sol-gel, la coprécipitation, l'imprégnation, etc.

III.1 Préparation de BaTiO₃ :

III.1.1 Matières premières :

Elles sont constituées d'oxydes de Baryum et de Titane. Une poudre idéale peut être décrite comme étant formée de grains de petite taille, de forme régulière, avec une répartition de taille très étroite. La pureté égale à 90% et 99% respectivement.

- Dioxyde de titane TiO₂ est une poudre blanche au froid et jaune au chaud. Il présente un point de fusion à 2000°C et un point d'ébullition à 3000°C. Le rutile TiO₂ est de structure quadratique sa masse moléculaire est 79.86g/mol et sa pureté égale à 90%[48].
- Oxyde de Baryum BaO est une poudre blanche au froid et jaune au chaud. Il présente un point de fusion à 1920°C et un point d'ébullition à 2000°C Le rutile BaO est de structure quadratique sa masse moléculaire est 153.33 g/mol et sa pureté égale à 99%[49].

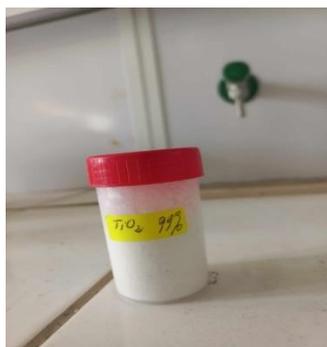


Figure 21 : Oxyde de titane (poudre).



Figure 22 : Oxyde de baryum (poudre).

III.1.2 Pesé :

Pour la préparation du BaTiO₃ par la méthode : réaction à l'état solide on fait d'abord le calcul des masses nécessaires des oxydes (BaO, TiO₂) :

La réaction :



Pour la préparation d'un échantillon de 10g de BaTiO₃ 100% pure nous avons besoin de 7.3055 g de BaO et de 7.3792 g TiO₂.

Après les calculs on passe directement à la balance de précision pour faire les pesées des oxydes comme il montre la figure 23 et 24 :

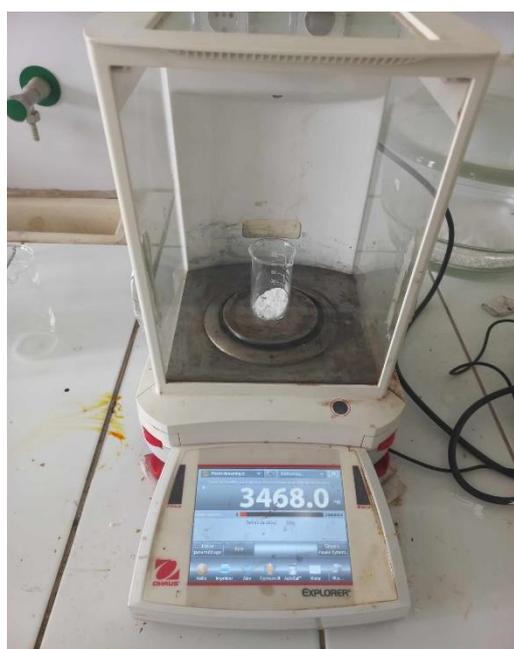


Figure 23 : La pesée de TiO₂.

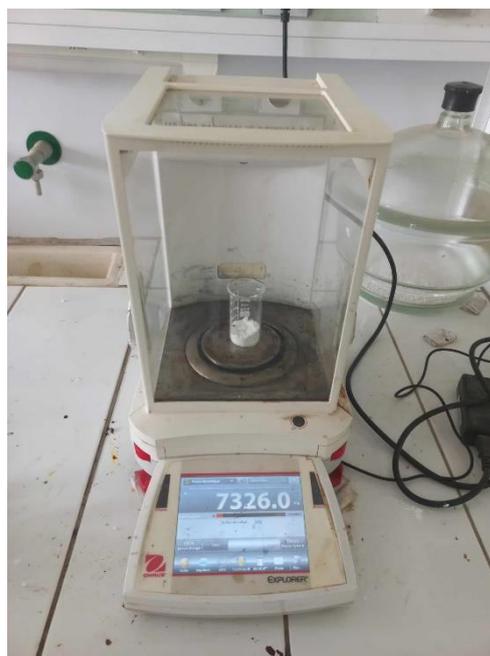


Figure 24 : La pesée de BaO.

III.1.3 Broyage :

Le broyage est un processus physique qui consiste à minimiser les particules d'un matériau solide à l'aide d'une force mécanique. Ces forces peuvent être appliquées de diverses manières, telles que le frottement, l'impact, la compression ou l'abrasion.

On fait le broyage dans un mortier en agate pendant huit heures en ajoutant quelques gouttes d'éthanol pour l'humidification de la poudre. Ceci permet d'obtenir des particules fines, ce qui favorise la formation de phase par diffusion solide/solide plus rapide voici la figure 25 :



Figure 25 : Broyage de BaTiO₃.

III.1.4 Calcination :

Pour cette étape on utilise le four à moufle pour atteindre une température de 1000°C. On met le titanate de baryum dans un creuset en alumine (Al_2O_3) car il résiste les haute températures du four pendant 12h comme illustrée dans la figure 26 :

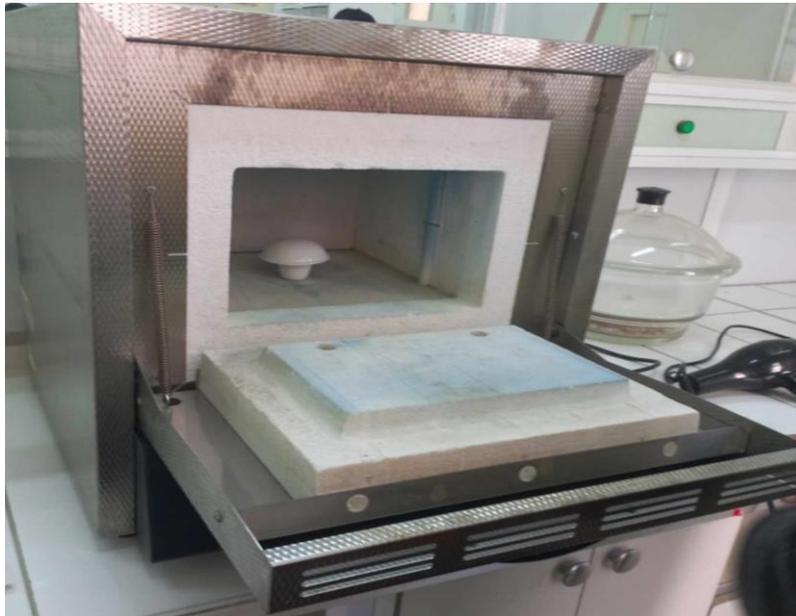


Figure 26 : Four à moufle.

Après la calcination on récupère notre échantillon présenté dans la figure 27 :



Figure 27: $BaTiO_3$ calcinée.

III.2 Préparation des pourcentages des échantillons BTO/CFO :

Tout d'abord nos échantillons contiennent 1,5 g d'un mélange de poudre solide de BTO et CFO :

- Nous commençons par le premier échantillon de 85% BTO et 15% CFO :

III.2.1 Pesé :

Cet échantillon est constitué de 1,275g de BTO et de 0,225g CFO

La ferrite de cobalt CoFe_2O_4 est un mélange des poudres solides de nitrate de cobalt et nitrate de fer, et pour la fabrication de 15% de ce produit dans cet échantillon on a besoin de :

$$m_{\text{Co}} = 0,2847g \text{ et de } m_{\text{Fe}} = 0,7905g$$

Et nous finirons par l'ajout d'un agent de combustion (la glycine a été choisi pour cette étude) où les nitrates de cobalt, de fer sont soumis ensemble avec 3 moles de glycine donc :

$$m_{\text{gly}} = 0,2159 \text{ g}$$

III.2.2 Gélification :

La préparation de cet échantillon se fait dans un bécher. On dissout le mélange dans 10 ml d'eau distillé. Après la dissolution totale des produits, on met le bécher dans une plaque chauffante à température entre 80 et 90°C à l'aide d'un thermomètre, avec agitation continue.



Figure 28 : Mélange liquide de CFO/BTO.

III.2.3 Séchage :

Après 24 heures on met le mélange sur une plaque chauffante à température inférieure à 90°C jusqu'à ce que l'eau qui contenue dans le mélange s'évapore

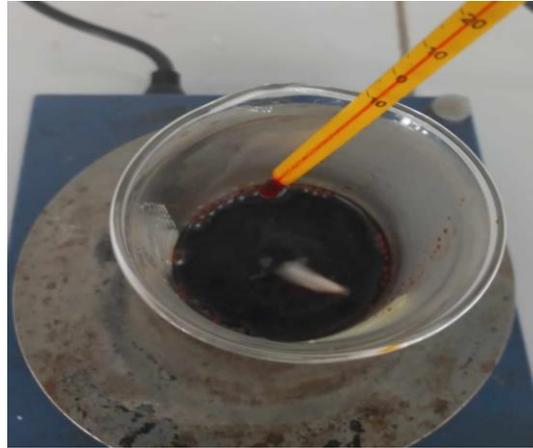


Figure 29 : Gélification de CFO/BTO.

III.2.3.1 Processus d'autocombustion :

A l'aide d'un bain de sable on chauffe progressivement le mélange de 100°C jusqu'à 350°C et avec un pas de 50°C chaque 1h comme illustrée dans la figure :

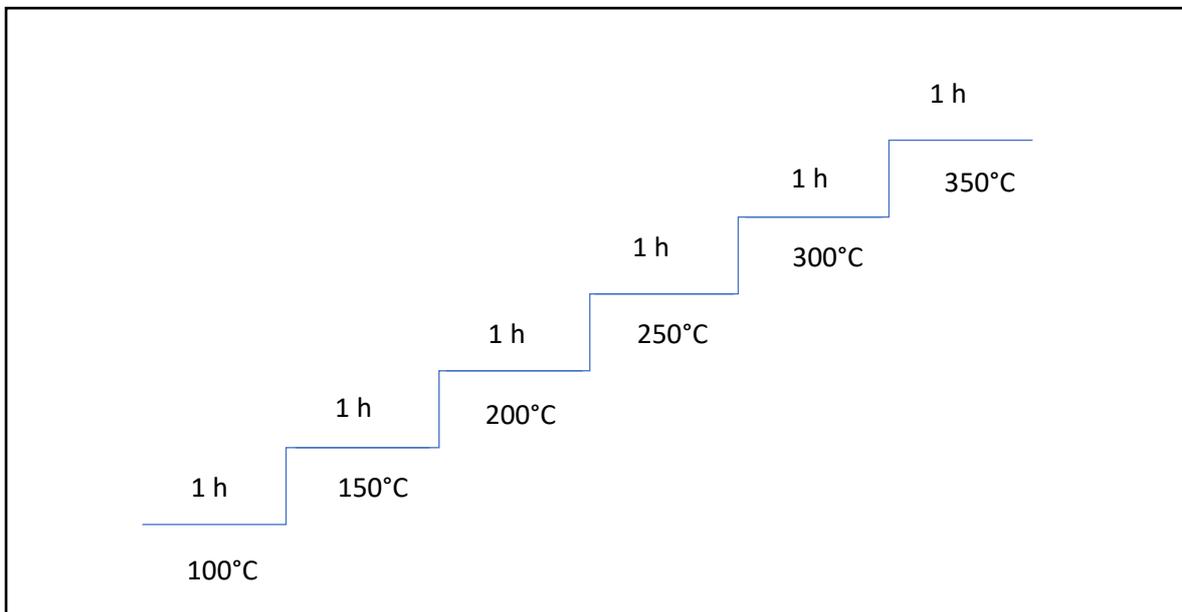


Figure 30 : Schéma illustre l'augmentation progressive de la température.



Figure 31: Bain de sable (autocombustion).

III.2.4 Calcination :

Après l'étape de frittage nous avons divisé l'échantillon en deux afin d'assurer deux températures de calcination à 1000°C et à 1100°C pendant 9 heures.

- Pour les autres échantillons nous avons répété les mêmes procédures (les pesés, gélification, séchage, frittage, calcination), le tableau suivant illustre les pesés qui nous avons eu besoins pour préparer les restes de nos échantillons :

Tableau 2 : Les pourcentages et les pesés BTO/CFO.

Pourcentages de BTO	BTO (g)	CFO (g)	Nitrate de cobalt	Nitrate de fer	Glycine
85%	1,275	0,225	0,2846	0,7905	0,2159
75%	1,125	0,375	0,4745	1,3175	0,3599
50%	0,75	0,75	0,9492	2,6352	0,7199
25%	0,375	1,125	1,4238	3,9528	1,0798
15%	0,225	1,275	1,6137	4,4798	1,2238

III.3 Préparation de CoFe_2O_4 :

III.3.1 Matières premières :

Elles sont constituées de nitrate de cobalt $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et nitrate de fer ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) d'une même pureté de 98% 98% et pour cette préparation on a choisi la glycine comme agent de combustion d'une pureté de 100%.

- Le nitrate de cobalt On le trouve couramment sous forme hexahydratée, un sel aqueux brun rougeâtre soluble dans d'autres solvants polaires.



Figure 32: Nitrate de cobalt.

- Le nitrate de fer III nonahydraté est un sel préparé en traitant du fer métallique ou de l'oxyde de fer avec de l'acide nitrique. Une fois dissous, le nitrate de fer prend une couleur jaune en raison de l'hydrolyse.



Figure 33: Nitrate de fer.

III.3.2 Pesé :

Pour la préparation du CoFe_2O_4 par la méthode de réaction à l'état solide on fait d'abord le calcul des masses nécessaires de $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2)$ et $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3)$ et glycine)

La réaction :



Pour la préparation d'un échantillon de 3 g de CoFe_2O_4 100% pure on a besoin de :

$$m_{\text{Co}} = 3,7971 \text{ g}$$

$$m_{\text{Fe}} = 10,5411 \text{ g}$$

$$m_{\text{gly}} = 2,8797 \text{ g}$$

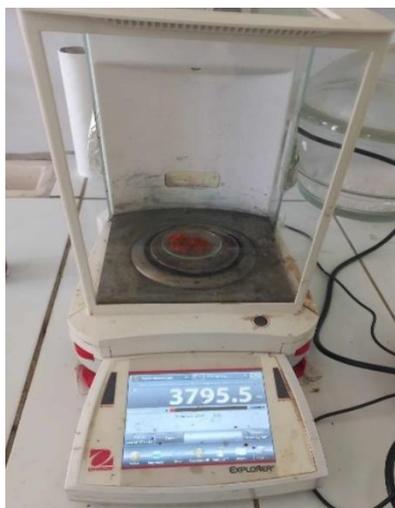


Figure 35: Balance de précision.



Figure 34: Balance de précision.

III.3.3 Gélification :

La préparation de mélange des produits pesées se fait dans un bécher. On dissout le mélange dans 10ml d'eau distillé. Après la dissolution totale des produits, on met le bécher sur une plaque chauffante à température comprise entre 80 et 90°C avec une agitation continue.



Figure 36 : Mélange liquide de CFO.

III.3.4 Séchage :

Après 24 heures on met le mélange est mis sur la plaque chauffante à température inférieure à 90°C afin de faire évaporer l'eau contenue dans le besher.



Figure 37 : Gel de CFO.

III.3.5 Autocombustion:

A l'aide d'un bain de sable on chauffe progressivement le mélange de 100°C jusqu'à 350°C à l'aide d'un thermocouple la température est mesurée et cela pendant 6 heures où cette dernière est augmentée de 50°C chaque 1h:



Figure 38: Bain de sable (frittage).

Remarque : Cette étape est faite sous hôte car dans les hautes température (supérieure à 90°C) il se diffuse une auto-combustion avec une libération des gaz toxiques comme le gaz de nitrate



Figure 39: Hôte.



Figure 40: CFO après l'auto-combustion.

III.3.6 Calcination :

on utilise le four a moufle et on a divisé le produit on deux, le premier est mis à 1100°C et l'autre à 1000°C pendant 9h



Figure 41: Four à moufle.

III.4 Préparation des pourcentages des échantillons BTO/ZFO :

Ces étapes ressemblent à la préparation précédente (BTO/CFO) où nos échantillons contiennent 1,5 g

- Nous commençons par le premier échantillon de 85% BTO et 15% ZFO :

III.4.1 Pesé :

- Cet échantillon est constitué de 1,275g de BTO et de 0,225g ZFO.
- La ferrite de zinc $ZnFe_2O_4$ est aussi un mélange des poudres solides de nitrate de zinc 98% et nitrate de fer 98%, et pour la fabrication de 15% de ce produit dans cet échantillon on a fait les mêmes calculs du processus précédent (ZFO/BTO)
- Pour le premier échantillon 15% on a besoin de :

$$m_{\text{nitrate de zinc}} = 0,2829 \text{ g}$$

$$m_{\text{nitrate de fer}} = 0,7690 \text{ g}$$

$$m_{\text{glycine}} = 0,2101 \text{ g}$$

III.4.2 Gélification :



Figure 42 : Mélange liquide de ZFO.

III.4.3 Séchage :



Figure 43 : Gel de ZFO.

III.4.4 Autocombustion:

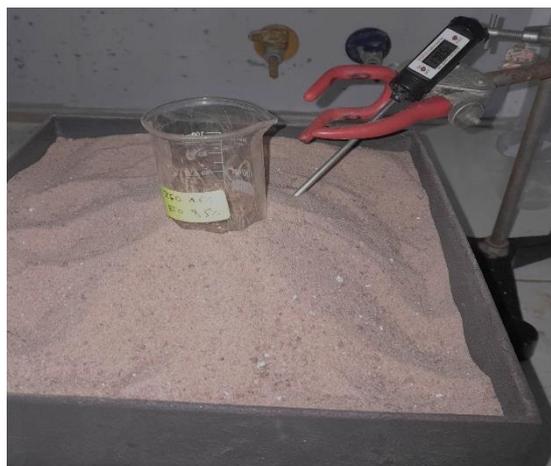


Figure 44 : Bain de sable (frittage).

III.4.5 Calcination :

Après le frittage on utilise le four à moufle et on a divisé le produit on trois, le premier est mis à 900°C, le deuxième à 800°C et le dernier à 600°C pendant 5 h.



Figure 45 : Four à moufle.

Pour les autres échantillons nous avons faites les mêmes procédures (les pesés, gélification, séchage, frittage, calcination) où le tableau suivant illustre les pesés qui nous avons besoins pour préparer les restes des échantillons :

Tableau 3 : Les pourcentages et les pesés BTO/ZFO.

Pourcentages de BTO	BTO (g)	ZFO (g)	Nitrate de zinc	Nitrate de fer	glycine
85%	1,275	0,225	0,2829	0,7690	0,2101
75%	1,125	0,375	0,4716	1,2817	0,3503
50%	0,75	0,75	0,9432	2,5635	0,7006
25%	0,375	1,125	1,4148	3,8452	1,0509
15%	0,225	1,275	1,6035	4,3579	1,1911

III.5 Préparation de ZnFe_2O_4 :

Leur composition est composée de nitrate de zinc $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ avec une pureté de 98% et de nitrate de fer ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) avec une pureté de 98%. En outre, la glycine a été sélectionnée comme agent de combustion avec une pureté de 100%.

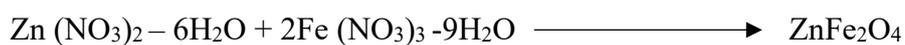


Figure 46 : Nitrate de zinc et nitrate de fer.

III.5.1 Pesé :

Pour la préparation du ZnFe_2O_4 par la méthode de Solgel autocombustion on calcul d'abord les masses nécessaires de ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ et glycine)

La réaction :



Pour la préparation d'un échantillon de 3 g de ZnFe_2O_4 100% pure on a besoin de :

$$m_{\text{Zn}} = 3,7761 \text{ g} , m_{\text{Fe}} = 10,2592 \text{ g} \text{ et } m_{\text{gly}} = 2,80 \text{ g}$$

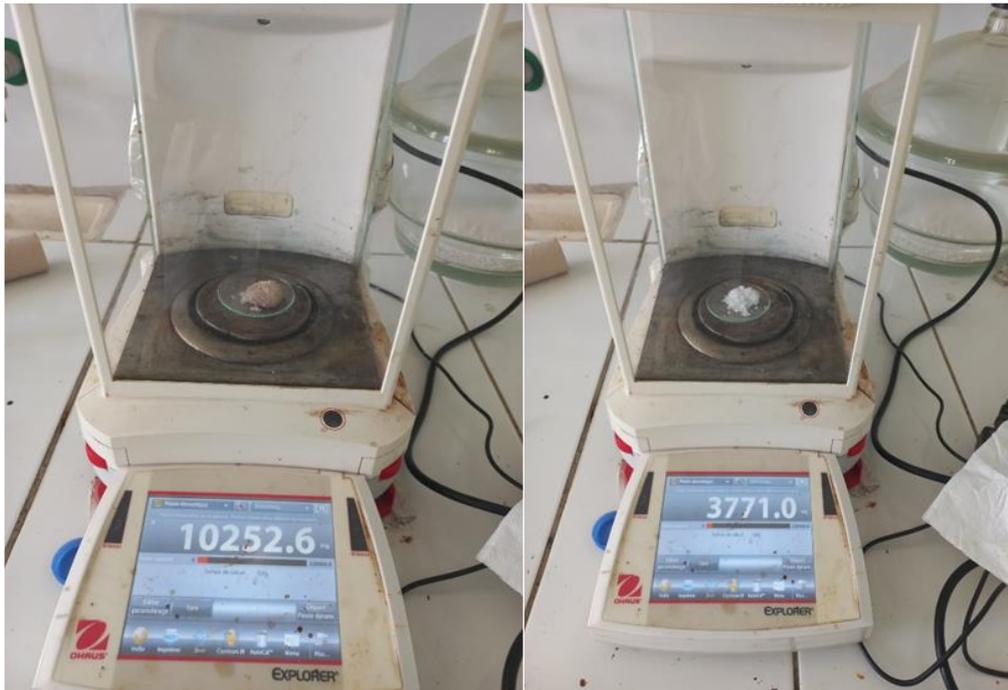


Figure 47 : Pesés de nitrate de zinc et nitrate de fer.

Remarque :

Cette préparation est suivie par les mêmes étapes qui sont déjà mentionnées dans les autres préparations précédentes

Chapitre IV : Résultats et discussions

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1 Présentation de logiciel highscore plus :

IV.1.1 Définition :

Highscore est un logiciel de diffraction des rayons X utilisé pour identifier les phases cristallines, établir les paramètres de maille, mesurer la taille des cristallites et affiner les données selon la méthode de Rietveld. High Score Plus est principalement utilisé dans les domaines de la recherche en matériaux, de l'industrie pharmaceutique, de la géologie et de la nanotechnologie. Il propose des fonctionnalités avancées permettant d'obtenir des informations structurales détaillées et précises sur les matériaux analysés[50].

IV.1.2 Identification des phases :

La méthode privilégiée pour identifier de manière qualitative des échantillons cristallisés est la diffraction des poudres. Les diffractogrammes de poudre se distinguent par une série de pics plus ou moins équivoques ; leur position dépend de l'angle de diffraction 2θ . Le domaine angulaire (2θ) étudié pour ces expériences de routine est généralement situé entre 10° et 80° . La plupart du temps, les pics aux angles très larges sont très faibles et ne donnent pas d'informations supplémentaires pour l'identification des phases.

Le système cristallin et les paramètres de maille sont directement liés à la position des pics $2\theta(^\circ)$ ou $d(A^\circ)$, tandis que les intensités varient en fonction de la structure (nature et mode d'empilement des atomes). Ainsi, ces graphiques de poudre forment une empreinte unique, qui correspond à la structure du composé étudié. Les divers matériaux cristallisés sont recensés dans des bases de données gérées par l'ICDD (International Centre for Diffraction Data), regroupées dans des fichiers PDF (Powder Diffraction File) qui contiennent plus de 100 000 diagrammes. Chaque année, ces bases sont actualisées et sont désormais numérisées. Ces fiches contiennent généralement la liste des distances inter-réticulaires indexées ainsi que des informations telles que les paramètres de maille, le groupe spatial et l'origine du composé. Il est possible d'identifier rapidement les phases en superposant le diagramme expérimental avec celui présent dans la base. Cette procédure permet d'évaluer de manière qualitative la pureté de l'échantillon ou, en cas de mélange, de déterminer les autres phases présentes. Toutefois, des phases amorphes ou des impuretés ne pourront être détectées à moins de 5 % environ. Des

mesures des intensités des raies de diffraction peuvent être réalisées en cas de mélange pour évaluer quantitativement les proportions relatives de différentes phases. Il est fréquent d'utiliser un étalon dont les intensités sont comparées à celles des autres phases[51].

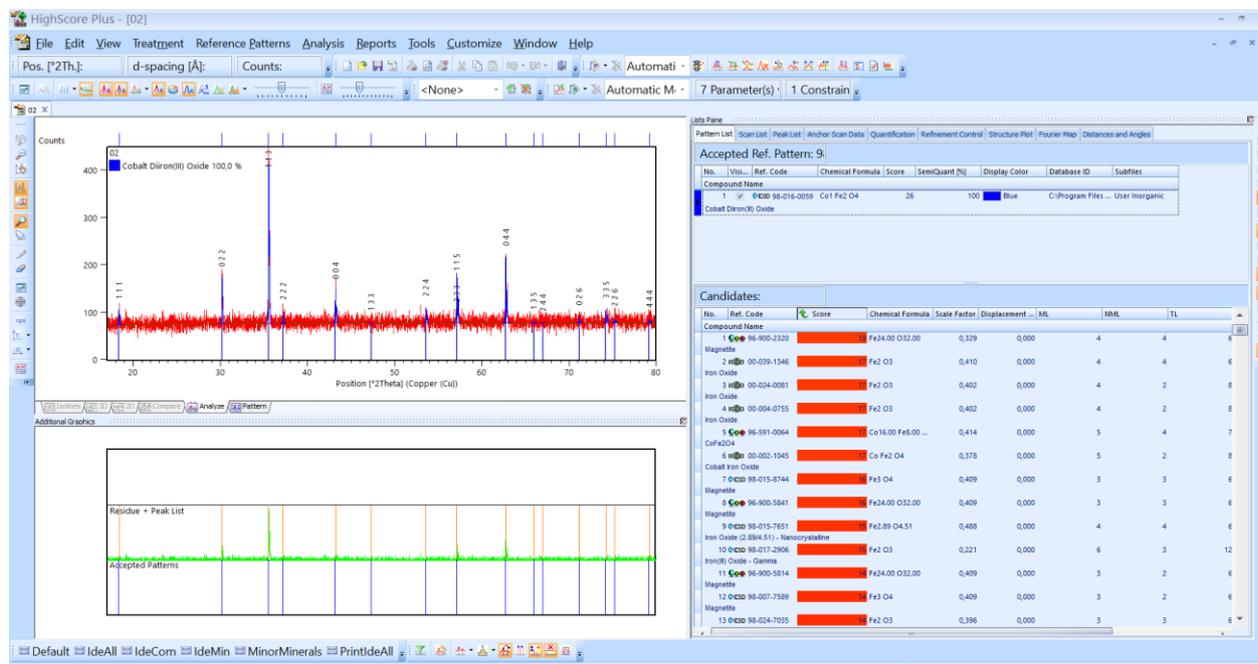


Figure 48: Identification des phases par logiciel high score plus.

IV.1.3 Mode d'application :

On ouvre les fichiers .RAW qui représente images numériques issues du DRX de nos échantillons (on a pris CFO 100% pour cette exemple) et on cherche les pics dans le spectre par l'option 'search peaks' et on règle l'option 'minimum significance' 1,5 pour que maximums des pics apparait

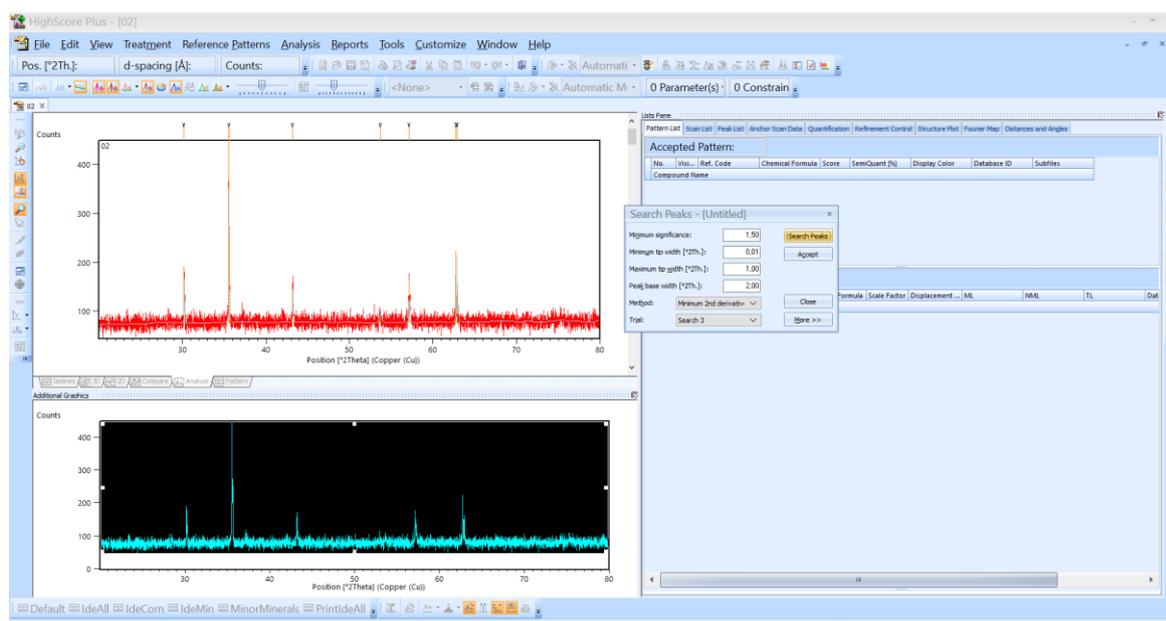


Figure 49: Analyse des pics par high score plus.

Après localisation des pics nous les identifions par l'option 'search & match' et on choisit les éléments chimique qui nous avons utilisés (Co,Fe,O)

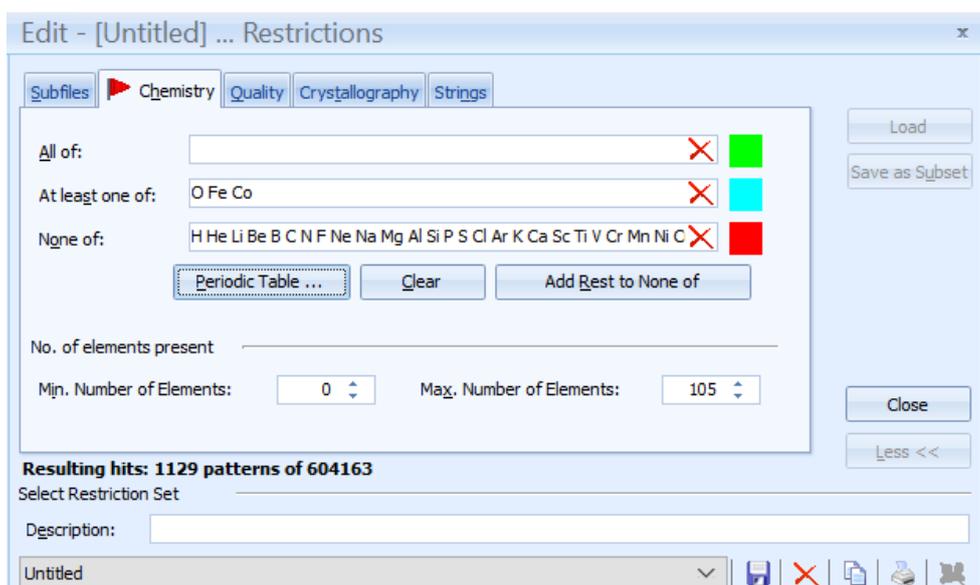


Figure 50 : Adentification des pics.

Après avoir cherché dans la liste des bases de donnes nous avons trouvé plusieurs candidats suggérer par le logiciel et nous choisissons le candidat qui identifier le maximum des pics.

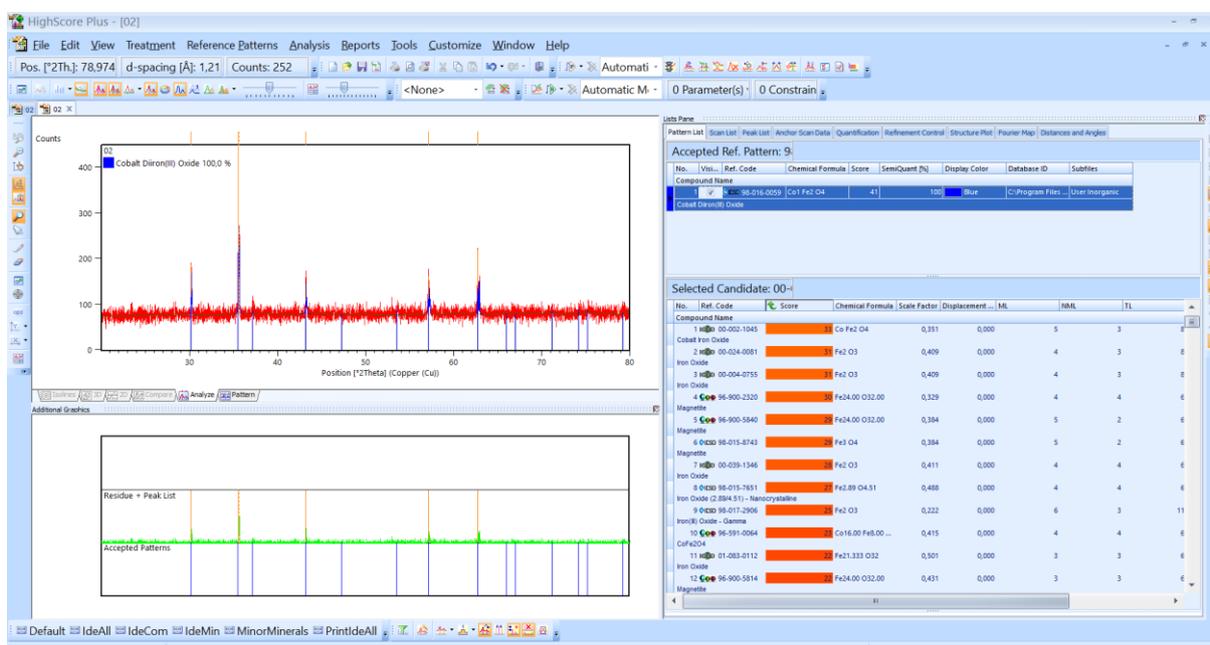


Figure 51 : La suite d'identification des pics.

IV.1.4 Raffinements de la structure (Rietveld) :

HighScore plus offre de nombreux bénéfices pour les raffinements de Rietveld.

L'utilisateur débutant peut réaliser une analyse de phase quantitative en utilisant des lots et des stratégies automatiques, y compris la détermination d'un composant amorphe. La commande d'affinement présente une vue d'ensemble de tous les paramètres, limites et contraintes impliqués[52].

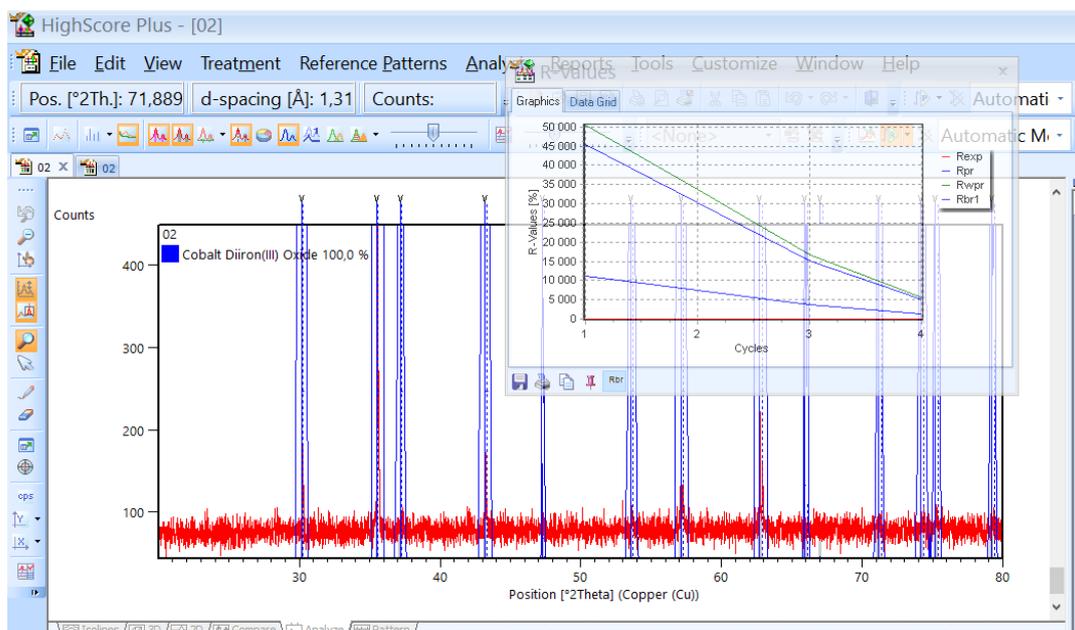


Figure 52 : Raffinement de reitveld.

Après le raffinement nous affichons le nombre hkl de chacun des pics associés et nous finissons en enregistrement le fichier sous forme ASCII

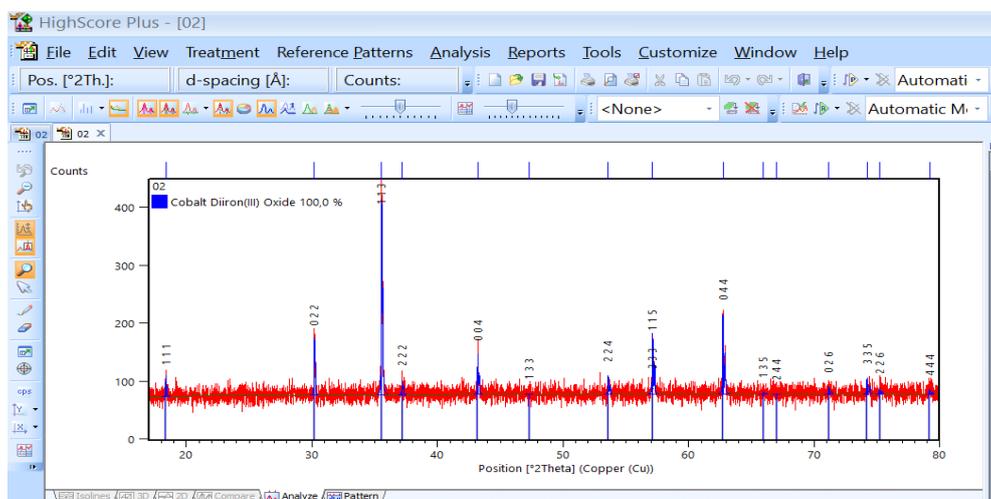


Figure 53 : Affichage de nombre hkl des pics.

IV.2 Analyse structurale :

IV.2.1 DRX et taille des cristallites :

Echantillon 1 : BTO 100%

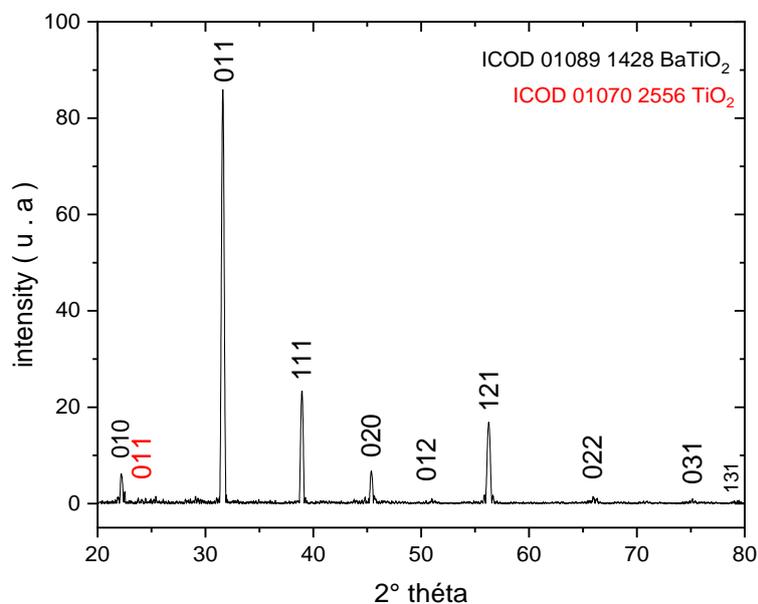


Figure 54 : Diffraction des rayons X des nanoparticules de BaTiO₂.

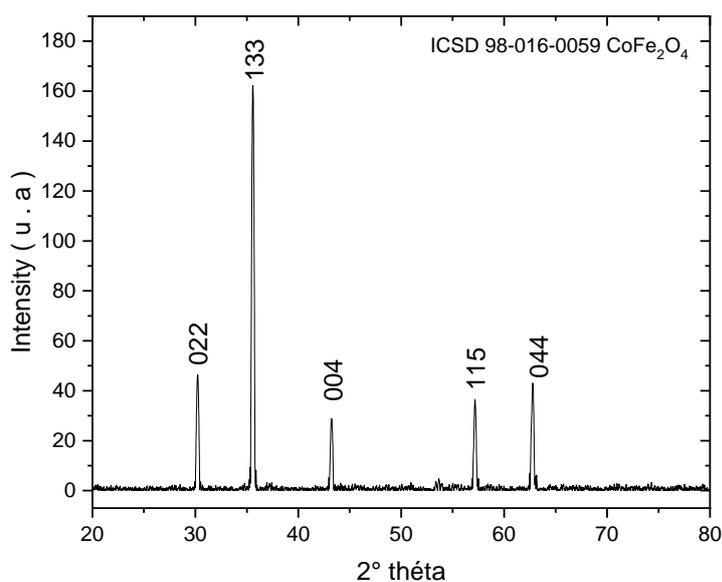
Dans le spectre ci-dessus nous remarquons la présence de TiO₂ dans le pic (011) quantifié à (2%) qui n'a pas réagi avec le mélange (BaO, TiO₂) et les pics (010-011-111-020-012-121-022-031-131) qui représentent le BTO quantifié à (98%), cela a été fait après raffinement de Riedvelt fais par high score plus. Nous n'avons pas pu avoir une phase pure de BTO avec des pics cela d'après la base des données ICOD 01-089-1428 pour le BaTiO₂ et ICOD 01-070-2556 pour le TiO₂.

Le BTO a été cristallisé en forme tétragonale de type P4mm et avec des paramètres

$$a = 4,0065\text{Å} , b = 4,0065\text{Å} , c = 4,0170\text{Å} , \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ .$$

Tableau 4: Propriétés de la poudre cristallites 100% BTO.

N°	2theta	h	k	l	D (nm)
1	22,2484	0	1	0	51,6
2	31,5455	0	1	1	52,6
3	38,9191	1	1	1	53,7
4	45,3349	0	2	0	54,9
5	50,7712	0	1	2	56,1
6	56,2503	1	2	1	57,4
7	65,7943	0	2	2	60,3
8	70,3731	1	2	2	62,0
9	74,9851	0	3	1	63,8
10	79,341	1	3	1	65,8

Echantillon 2 : CFO 100%**Figure 55 : Diffraction des rayons X des nanoparticules de CoFe_2O_4 .**

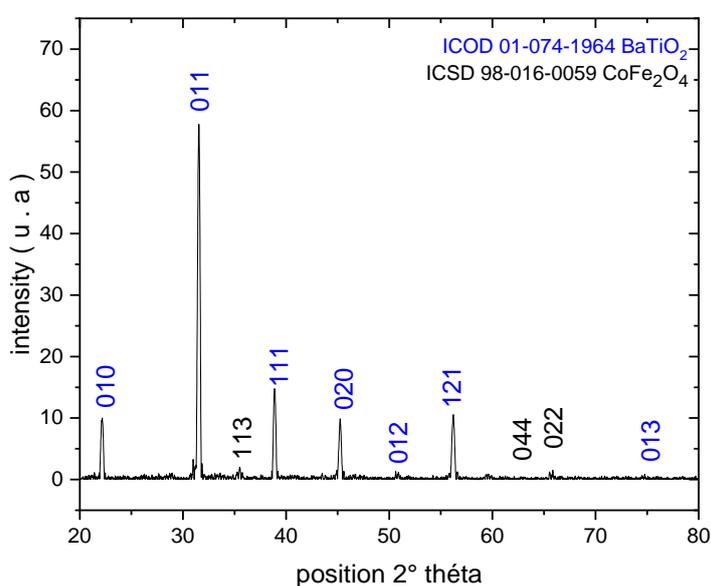
Dans ce spectre nous remarquons selon la base des données ICSD 98-016-0059 de CoFe_2O_4 qui quantifiés a 100% de CFO depuis les pics suivants : (022 – 133 – 004 – 115 – 044).

Le CFO a été cristallisées en forme cubique de type F d -3 m et avec des paramétrés

$$a = 8,3750\text{\AA} , b = 8,3750\text{\AA} , c = 8,3750\text{\AA} , \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ.$$

Tableau 5: Propriétés de la poudre cristallites 100% CFO.

N°	2theta	H	k	l	D (nm)
1	30,1974	0	2	2	131,0
2	35,5609	1	3	3	132,8
3	43,2095	0	0	4	136,0
4	57,1325	1	1	5	144,0
5	62,7356	0	4	4	148,1

Echantillon 3 : CFO 15% BTO 85%**Figure 56 : Diffraction des rayons X des nanoparticules du nano-composite 15% CFO 85% BTO.**

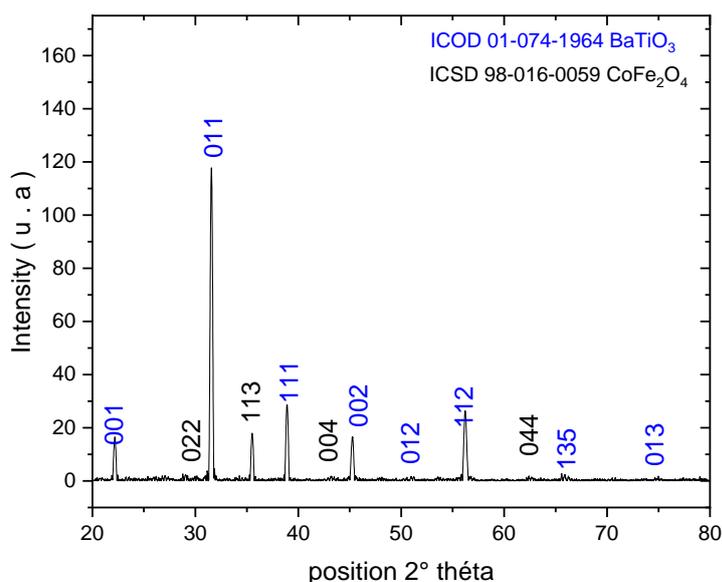
Dans ce spectre nous observons que les pics suivants (010 – 011 – 111 – 020 – 012 – 121 – 013) représentent le BTO d'après la base des données ICOD 01-074-1964 BaTiO₂ quantifié 84,8% et les pics (113 – 044 – 022) représentent CFO de la base des données ICSD 98-016-0059 CoFe₂O₄ et quantifié 15,2%.

Dans cet échantillon le BTO a été cristallisées en forme tétragonal de type P4mm avec des paramètres $a = 4,0065 \text{ \AA}$, $b = 4,0065 \text{ \AA}$, $c = 4,0170 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ et le CFO en forme cubique de type Fd-3m avec des paramètres $a = 8,3750 \text{ \AA}$, $b = 8,3750 \text{ \AA}$, $c = 8,3750 \text{ \AA}$,

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

Tableau 6 : Propriétés de la poudre cristallites 15% CFO 85% BTO.

N°	2theta	H	k	l	D (nm)
1	22,1439	0	1	0	49,6
2	31,4884	0	1	1	50,5
3	35,4835	1	1	3	40,7
4	38,8515	1	1	1	51,6
5	45,2238	0	2	0	52,7
6	50,7934	0	1	2	53,8
7	56,1671	1	2	1	55,1
8	62,6703	0	4	4	45,4
9	65,791	0	2	2	57,9
10	74,6789	0	1	3	61,2

Echantillon 4 : CFO 25% BTO 75%**Figure 57: Diffraction des rayons X des nanoparticules du nano-composite 25% CFO 75% BTO.**

Dans ce spectre nous observons que les pics suivants (001 – 011 – 111 – 002 – 012 – 112 – 135 – 013) représentent le BTO d'après la base des données ICOD 01-074-1964 BaTiO₂ quantifié 72,4% et les pics (022 – 113 – 004 – 044) représentent CFO de la base des données ICSD 98-016-0059 CoFe₂O₄ et quantifié 27,6%.

Pour cet échantillon le BTO est cristallisées en forme cubique de type Pm-3m avec des paramètres $a = 4,0060\text{\AA}$, $b = 4,0060\text{\AA}$, $c = 4,0060\text{\AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ et pour le CFO est en

forme cubique de type $Fd\bar{3}m$ avec des paramètres $a = 8,3750\text{\AA}$, $b = 8,3750\text{\AA}$, $c = 8,3750\text{\AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

Tableau 7 : Propriétés de la poudre cristallites 25% CFO 75% BTO.

N°	2theta	H	k	l	D (nm)
1	22,1429	0	0	1	46,8
2	30,1265	0	2	2	64,1
3	31,5275	0	1	1	47,7
4	35,4902	1	1	3	65,0
5	38,8753	1	1	1	48,7
6	43,1392	0	0	4	66,5
7	45,2006	0	0	2	49,8
8	50,8957	0	1	2	50,9
9	56,1628	1	1	2	52,1
10	62,6662	0	4	4	72,4
11	65,8563	1	3	5	54,7
12	74,8585	0	1	3	57,9

Echantillon 5 : CFO 50% BTO 50%

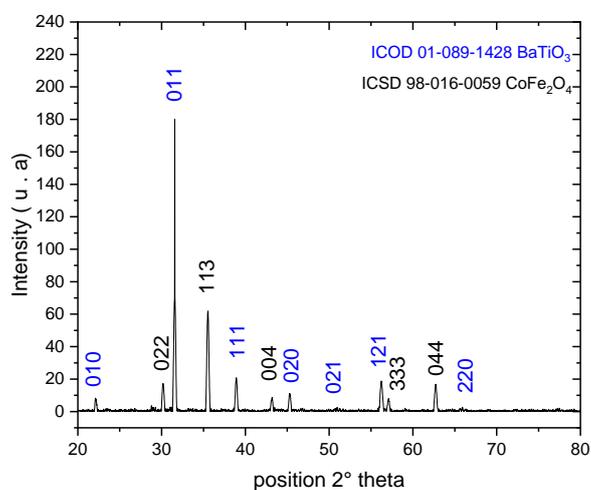


Figure 58 : Diffraction des rayons X des nanoparticules du nano-composite 50% CFO 50% BTO.

Dans ce spectre nous remarquons que les pics suivants (010 – 011 – 111 – 020 – 021 – 121 – 220) représentent le BTO d'après la base des données ICOD 01-089-1428 BaTiO_2 quantifié 43,3% et les pics (022 – 113 – 004 – 333 – 044) représentent CFO de la base des données ICSD 98-016-0059 CoFe_2O_4 et quantifié 56,7%.

Dans ce échantillon le BTO cristallisées en forme tétragonal de type P4mm avec des paramètres $a = 4,0065\text{\AA}$, $b = 4,0065\text{\AA}$, $c = 4,0170\text{\AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ et le CFO est en forme cubique de type F d -3 m avec des paramètres $a = 8,3750\text{\AA}$, $b = 8,3750\text{\AA}$, $c = 8,3750\text{\AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

Tableau 8 : Propriétés de la poudre cristallites 50% CFO 50% BTO.

N°	2theta	H	k	l	D (nm)
1	22,1661	0	1	0	53,7
2	30,1267	0	2	2	51,7
3	31,5166	0	1	1	54,7
4	35,4909	1	1	3	52,4
5	38,8813	1	1	1	55,9
6	43,1406	0	0	4	53,7
7	45,2527	0	2	0	57,1
8	50,925	0	2	1	58,4
9	56,2016	1	2	1	59,7
10	57,0658	3	3	3	56,8
11	62,6697	0	4	4	58,5
12	65,9387	2	2	0	62,8
13	74,1526	3	3	5	62,6

Echantillon 6 : CFO 75% BTO 25%

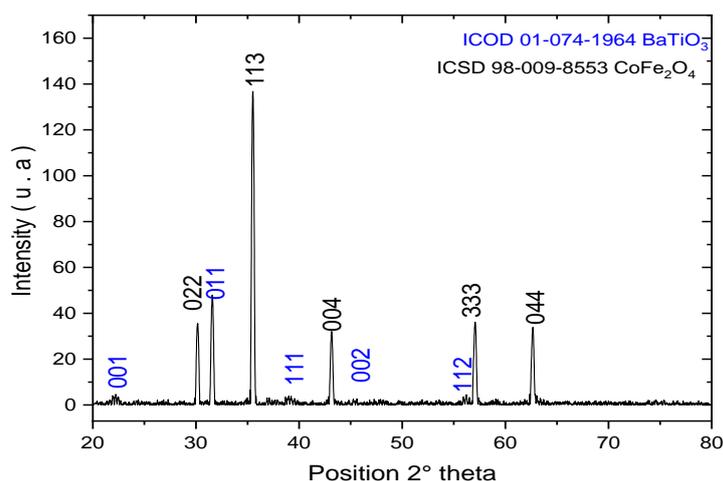


Figure 59: Diffraction des rayons X des nanoparticules du nano-composite 75% CFO 25% BTO.

Dans ce spectre nous observons que les pics suivants (001 – 011 – 111 – 002 – 112) représentent le BTO d'après la base des données ICOD 01-074-1964 BaTiO₂ 16,02% et les pics (022 -113–

004 – 333 – 044) représentent CFO de la base des donnés ICSD 98-009-8553 CoFe_2O_4 et quantifié 83,8%.

Le BTO a été cristallisés en forme cubique de type Pm-3m avec des paramètres $a = 4,0060\text{\AA}$, $b = 4,0060\text{\AA}$, $c = 4,0060\text{\AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ et le CFO d'une forme cubique de type Fd-3m avec des paramètres $a = 8,3810\text{\AA}$, $b = 8,3810\text{\AA}$, $c = 8,3810\text{\AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

Tableau 9 : Propriétés de la poudre cristallites 75% CFO 25% BTO.

N°	2theta	h	k	l	D (nm)
1	22,1814	0	0	1	52,7
2	30,1325	0	2	2	85,3
3	31,5606	0	1	1	53,8
4	35,4877	1	1	3	86,5
5	38,9039	1	1	1	54,9
6	43,1242	0	0	4	88,6
7	45,2251	0	0	2	56,0
8	50,9165	0	1	2	57,3
9	56,1799	1	1	2	58,6
10	57,0232	3	3	3	93,8
11	62,6156	0	4	4	96,4
12	65,8663	0	2	2	61,6
13	75,075	0	1	3	103,9

Echantillon 7 : CFO 85% BTO 15%

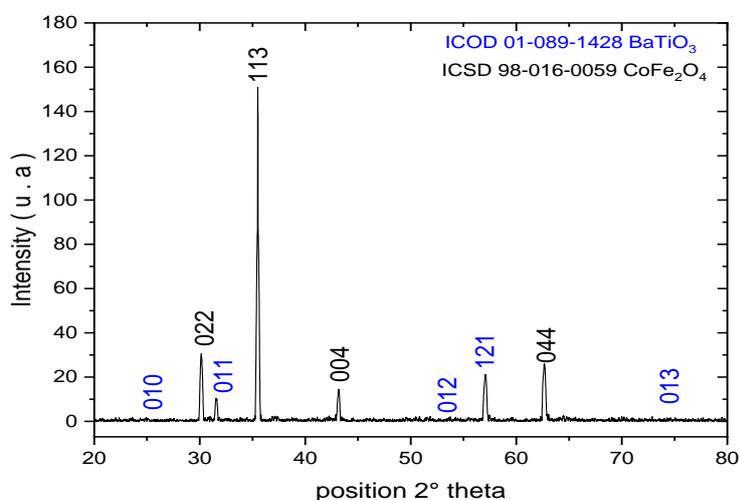


Figure 60: Diffraction des rayons X des nanoparticules du nano-composite 85% CFO 15% BTO.

Dans ce spectre nous remarquons que les pics suivants (010 – 011 - 012 – 121 - 013) identifient le BTO caractérisent par la base des données ICOD 01-089-1428 BaTiO₂ quantifié 9,4% et les pics (022 – 113 – 004 – 044) identifient CFO caractérisent par la base des données ICSD 98-016-0059 CoFe₂O₄ et quantifié 90,6%. Le BTO a été cristallisé en forme tétragonal de type P4mm avec des paramètres $a = 4,0065\text{\AA}$, $b = 4,0065\text{\AA}$,

$c = 4,0170\text{\AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ et pour le CFO a été cristallisé d'une forme cubique de type Fd-3m avec des paramètres $a = 8,3750\text{\AA}$, $b = 8,3750\text{\AA}$, $c = 8,3750\text{\AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

Tableau 10 : Propriétés de la poudre cristallites 85% CFO 15% BTO.

N°	2theta	h	k	l	D (nm)
1	22,1873	0	1	0	80,6
2	30,114	0	2	2	85,2
3	31,5154	0	1	1	82,2
4	35,4745	1	1	3	86,4
5	43,1189	0	0	4	88,5
6	50,7972	0	1	2	87,6
7	56,23	1	2	1	89,7
8	62,6328	0	4	4	96,4
9	74,6573	0	1	3	99,5

Comparaison entre les échantillons :

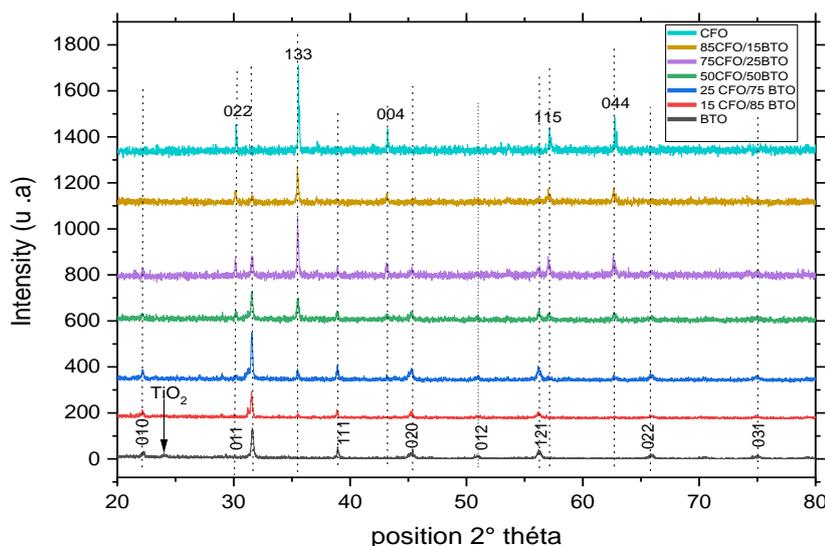


Figure 61 : Diffraction des rayons X des nanoparticules des différents pourcentages.

Ces diagrammes montrent que l'intensité des pics (BTO/CFO) augmente avec l'augmentation de la quantité (BTO/CFO) par une relation proportionnelle.

- En remarque un pic de TiO_2 estimé à 2% dans le diffractogramme de BTO 100%
- En observe une diminution de l'intensité des pics de BTO dans nos échantillons lorsque la teneur en CFO augmente, On remarque aussi la disparition des pics (010 – 012 – 022 – 031) qui sont contenus respectivement dans les pourcentages en de BTO (50% - 25% - 15%) contrairement pour les pics de CFO qui est en augmentation où nous remarquerons l'apparition de pics à partir de l'échantillon 25% jusqu'à 100%

Tableau 11 : Tableau représente la taille des nanoparticules.

Position 2 thêta	22,24 84	30,19 74	31,54 55	35,56 09	38,91 91	43,20 95	45,33 49	51,03 79	56,25 03	57,13 25	62,73 56	65,79 43	74,1572	74,98 51
BTO	51,6		52,6		53,7		54,9	56,1	57,4			60,3		62
CFO		131		132,8		136				144	148,1			
15 CFO	49,6		50,5	40,7	51,6		52,7	53,9	55,1		45,4	57,9	48,6	61,2
25 CFO	46,8	64,1	47,7	65	48,7	66,5	49,8	50,9	52,1	70,4	72,4	54,7	77,6	57,9
50 CFO	53,4	51,7	54,5	52,4	55,6	53,7	56,8	58,1	59,4	56,8	58,5	62,5	62,6	66
75 CFO	52,7	85,3	53,8	86,5	54,9	88,6	56	57,3	58,6	93,8	96,4	61,6		65,1
85 CFO	80,6	85,2	82,2	86,4	83,9	88,5	85,6	87,6	89,7	93,7	96,4	94,3		99,5

On remarque dans le tableau précédent que l'augmentation de la teneur en CFO est suivie par une augmentation de la taille de ce dernier, donc on peut dire que la taille des cristallites de BTO et CFO sont proportionnelles avec leurs teneurs.

IV.2.2 FTIR :

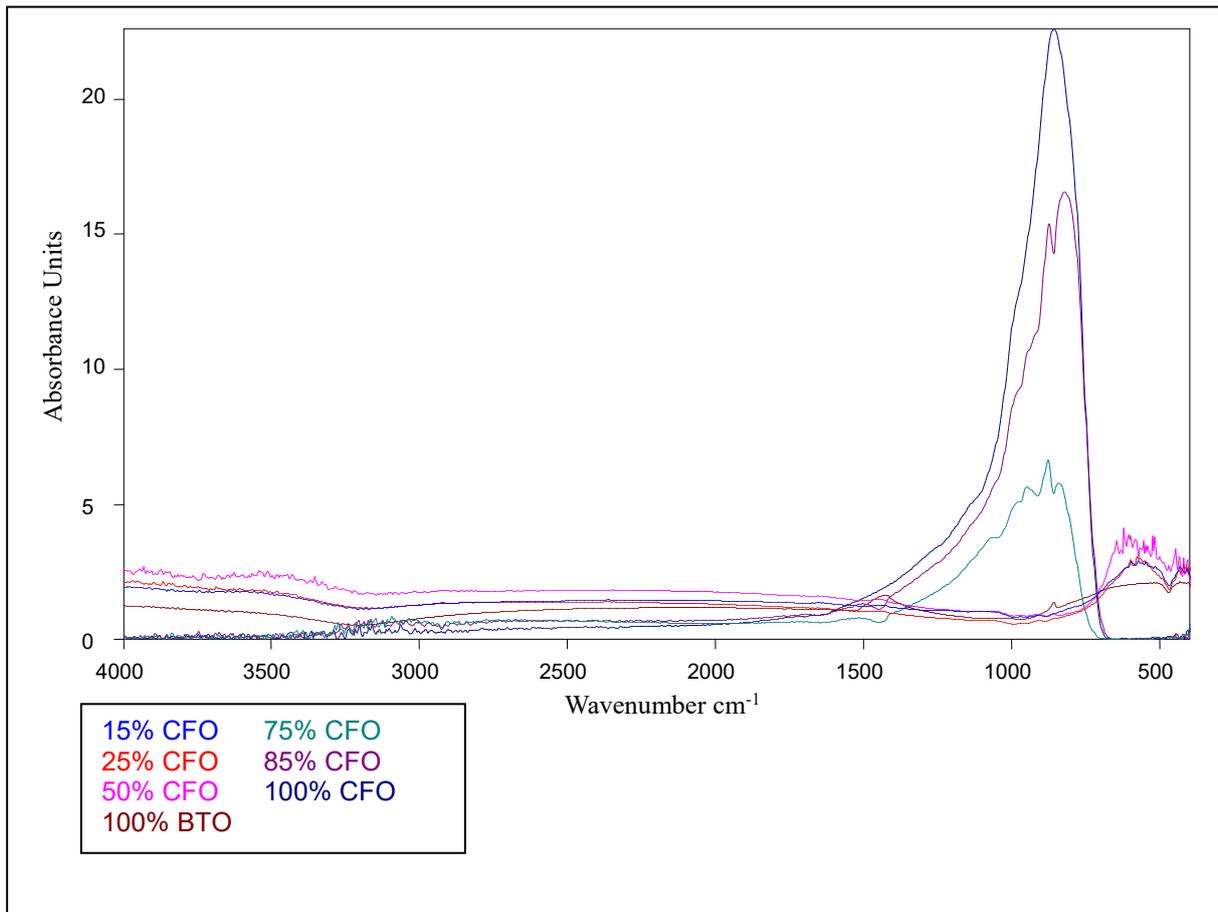


Figure 62 : Courbe représentative des bandes d'absorption en fonction de la longueur d'onde FTIR.

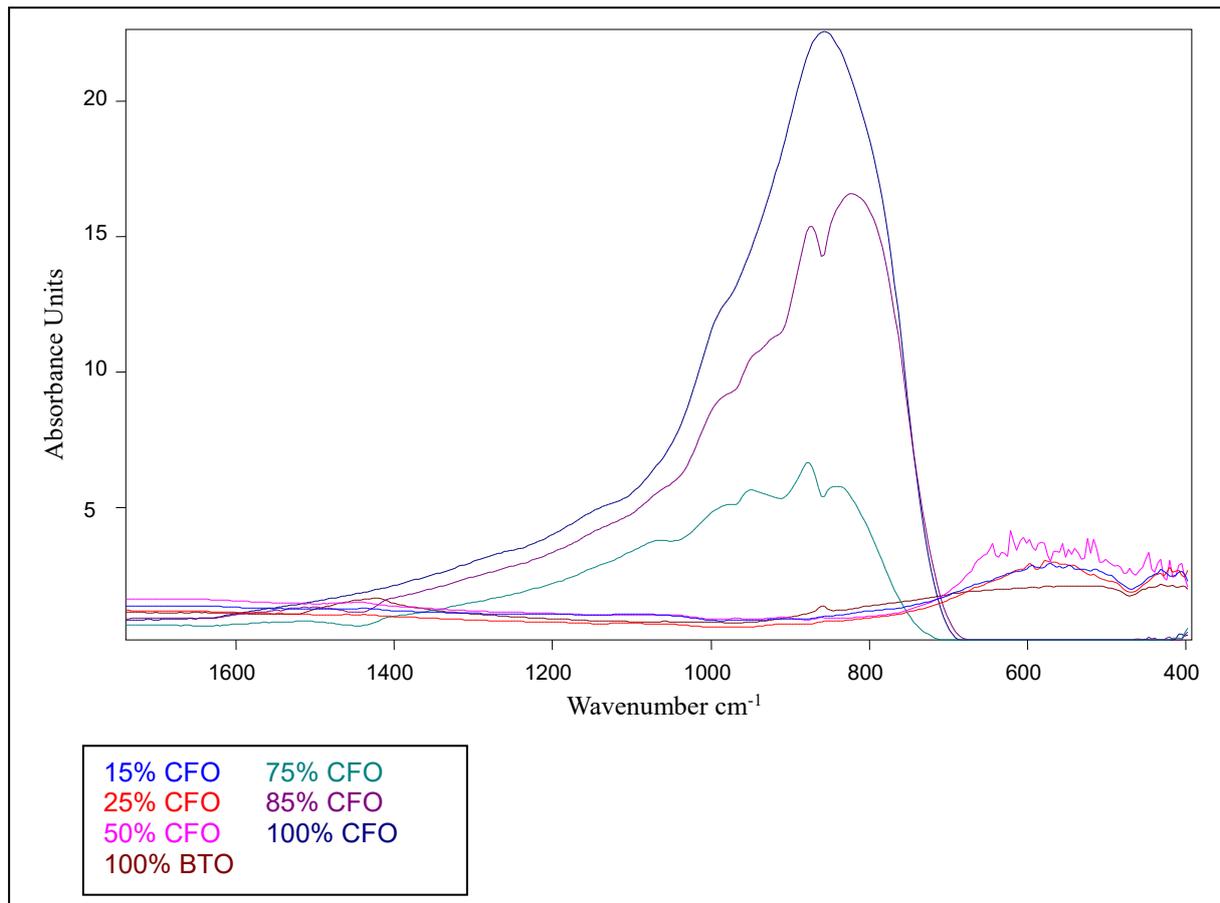


Figure 63 : Spectre d'absorption en fonction de la longueur d'onde FTIR.

Dans les spectres FT-IR, le BaTiO_3 présente une large bande d'absorption ($\sim 469\text{--}850\text{ cm}^{-1}$) liée aux liaisons vibratoires Ti-O-Ti dont une région située entre 520 à 590 cm^{-1} correspondant à la liaison Ti-O, tandis que CoFe_2O_4 présente un pic à $\sim 469\text{ cm}^{-1}$ (vibration d'étirement dans Fe(III)- O_2^-) et un autre pic à $\sim 586\text{ cm}^{-1}$ (vibration d'étirement dans Co(II)- O_2^-). Ainsi, une large absorption située entre 700 à 1000 cm^{-1} apparaît dans les composites finaux correspondant à la fusion appropriée de type hétérojonction de BaTiO_3 et CoFe_2O_4 qui pourra être complété en effectuant des caractérisations physiques plus approfondie.

IV.3 Analyse Morphologique :

IV.3.1 MEB :

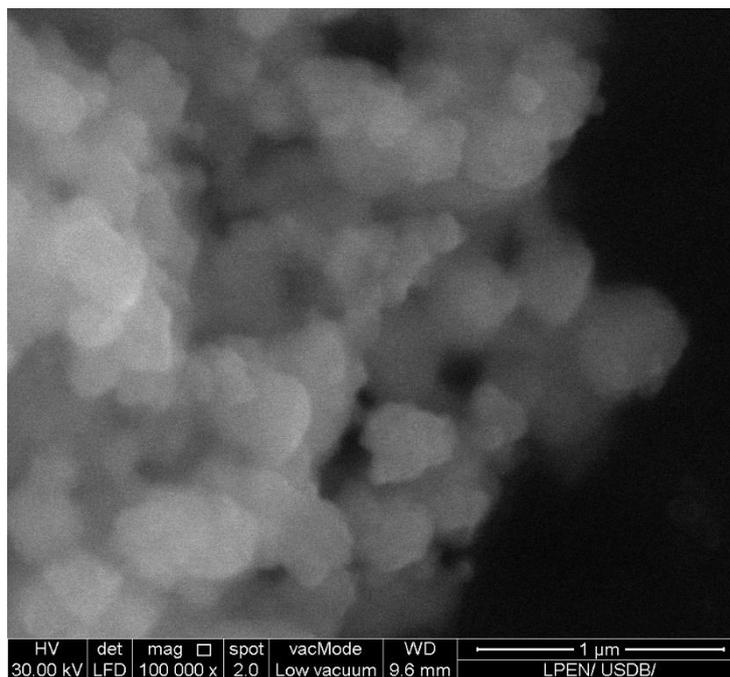


Figure 64 : Micrographies MEB de la poudre 100% BTO calcinée à 1000°C.

Ce cliché représente une image de microscopie électronique à balayage à une échelle de 1 µm avec un grossissement de 100.000, On remarque une plus au moins une homogénéité dans la distribution des grains.

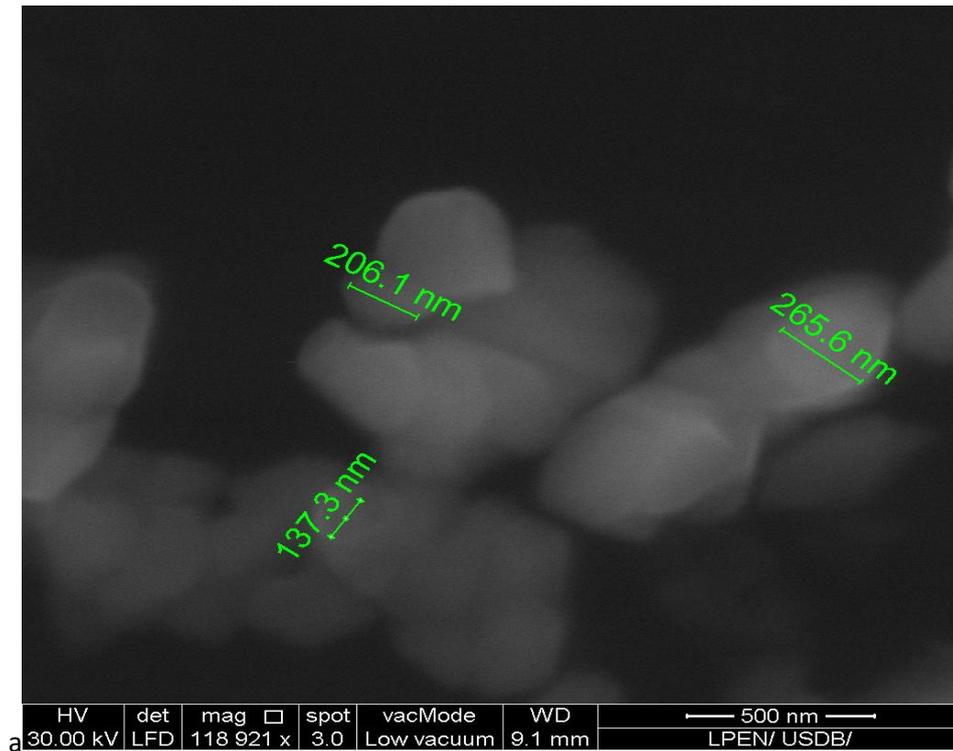


Figure 65 : Micrographies MEB de la poudre 100% CFO calcinée à 1100°C.

Dans la 2ème image de MEB nous avons la CFO à 100% avec un échelle de 500 nm , On remarque que nous avons une taille moyenne qui varie entre 130nm à 250nm tailles des grains de CFO.

IV.3.2 Analyse EDS :

Cette analyse montre que nous avons 2 structures qui sont représentés par les éléments chimique à savoir le Ba, Ti, O, Co, Fe avec différents pourcentages appropriés à nos deux matériaux BaTiO_3 et CoFe_2O_4 .

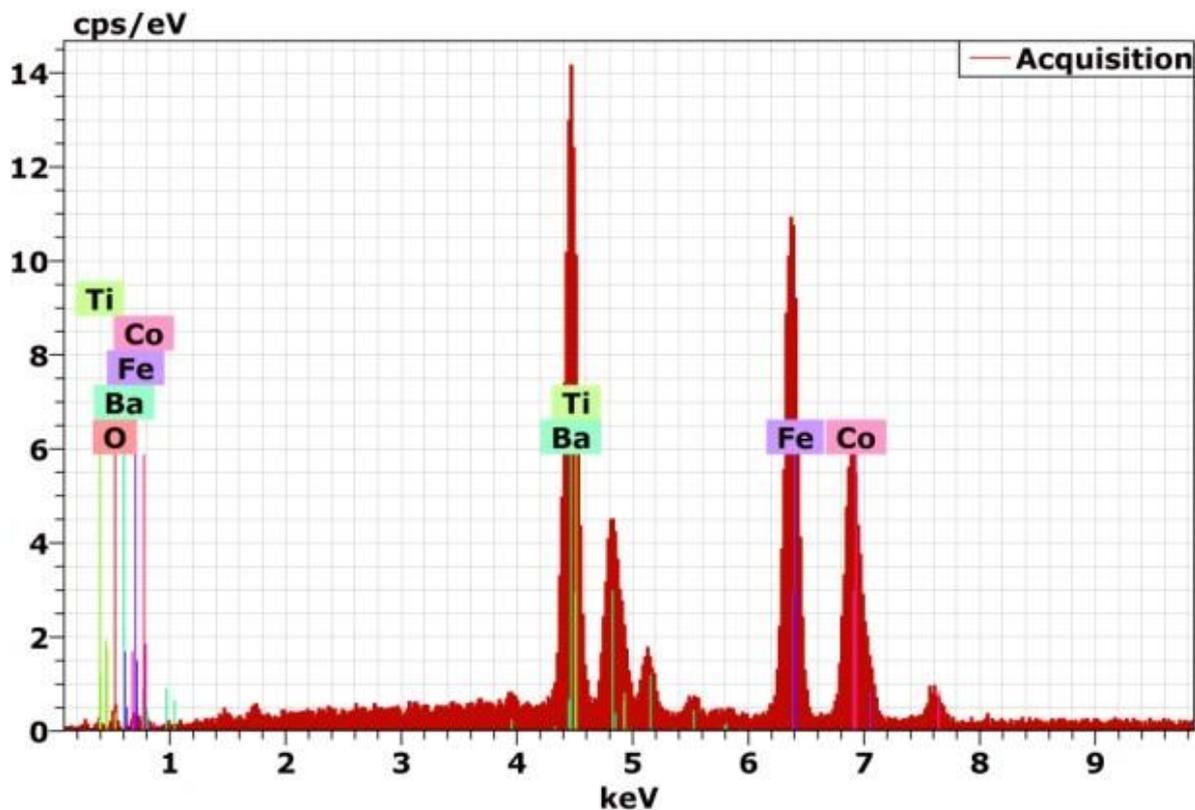


Figure 66 : Spectre EDS.

IV.4 Conclusion :

Nous avons réussi à élaborer des nano composites de BaTiO_3 et CoFe_2O_4 avec différents pourcentages massiques, en utilisant la glycine comme agent de combustion, ainsi qu'une présence de 2% de TiO_2 , qui a été identifiée grâce au logiciel HighScore. La méthode de Debye-Scherrer a permis de déterminer la taille des cristallites, révélant une augmentation de leur taille proportionnelle à la teneur en CFO. L'analyse FTIR a mis en évidence des bandes de liaison métal-oxyde (Ti-O, Ba-O, Co-O et Fe-O).

Enfin, les images MEB ont montré une concordance entre les tailles calculées par le logiciel Image J et celles obtenues par la loi de Debye-Scherrer.

Conclusion générale

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à la famille des pérovskites (BaTiO_3) où nous l'avons synthétisés par voie solide en mélangeant l'oxyde de titane avec l'oxyde de baryum à une température assez importante afin de créer la phase pérovskite.

Par la suite nous avons essayé de faire la synthèse de deux spinelles CFO, et la synthèse hybride qui sera la fonction jumelée (réaction à l'état solide et l'auto-combustion) de pérovskite spinelle à différents pourcentages massiques



Par la suite nous avons faits des caractérisations structurales et morphologique afin de comprendre l'influence du pourcentage de la composition par des techniques de caractérisation comme la DRX, FTIR et MEB.

Nos résultats montrent que la combinaison du spinelle, connu pour ses propriétés magnétiques remarquables, avec la pérovskite BTO, célèbre pour ses propriétés ferroélectriques, permet de créer des matériaux avec des comportements multifonctionnels sans perdre aucune de leurs propriétés. Plus précisément, nous avons observé que l'interaction entre les phases magnétiques et ferroélectriques au sein de ces composites conduit à une amélioration significative de l'efficacité des applications potentielles ainsi que l'addition de la propriétés photo-catalytique pour ce nanomatériau.

En conclusion, ce mémoire a démontré les avantages prometteurs du jumelage des propriétés du spinelle CFO et de la pérovskite BTO, posant ainsi les bases pour des recherches futures dans ce domaine fascinant des matériaux multifonctionnels. Ces avancées ouvrent de nouvelles perspectives pour le développement de technologies de pointe, mariant magnétisme et ferroélectricité de manière innovante et efficace.

Références Bibliographiques

- [1] A. TALBI et A. SALHI, « Préparation et caractérisation des nanoparticules de ferrite de nickel dopée au Cérium par la méthode de coprécipitation », PhD Thèse , Ecole Nationale Supérieure des Mines et de la Métallurgie. Amar Laskri. Annaba, 2020. Consulté le: 12 juin 2024. [En ligne]. Disponible sur: <http://ensmm.memoires.ensti-annaba.dz:8080/xmlui/handle/123456789/397>
- [2] R. Younes, promoteur, A. Henane, et Y. Tahi, « Simulation numérique des orientations préférentielles d'un renfort dans un matériau composite », Thesis, Université Abderahmane MIRA de Bejaia, 2020. Consulté le: 13 juin 2024. [En ligne]. Disponible sur: <http://172.17.1.105:8080/xmlui/handle/123456789/14831>
- [3] A. Bouazza, « Synthèse et caractérisation d'un catalyseur de type spinelle à base de fer Application de (ZnFe₂O₄) sur la dégradation de l'ibuprofène par photo-catalyse. », Thesis, Université Blida 1, 2019. Consulté le: 13 juin 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://di.univ-blida.dz/jspui/handle/123456789/4940>
- [4] M. A. Mohamed, M. C. Ahcène, M. S. Amar, M. T. Said, M. A. Nouara, et M. de Conférences, « DE FORMULATION (1-x)Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃-xBaTiO₃ ».
- [5] M. M. Yamin et M. I. Brahim, « Etude de comportement mécanique des composites biosourcés ».
- [6] N. NEGOUDI, « ETUDE STRUCTURALE DES DEUX COMPOSES SPINELLE Cu₁. 05Cr₁. 05Zr₀. 95Se₄ET Cu₁. 15Cr₁. 15Zr₀. 85Se₄ », PhD Thesis, UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARagla, 2015. Consulté le: 6 mai 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://dspace.univ-ouargla.dz/jspui/handle/123456789/9269>
- [7] A. HALIOUCHE, « Effet de la substitution du potassium sur les propriétés des oxydes LaCo₀. 9Fe₀. 1O₃ », PhD Thesis, Université Mohamed Khider-Biskra, 2015. Consulté le: 6 mai 2024. [En ligne]. Disponible sur: <http://thesis.univ-biskra.dz/1359/>
- [8] S. Kennour, « Synthèse par technique sol-gel et caractérisation de compositions dielectriques de formulation (1-x) Na₀. 5Bi₀. 5TiO₃-xBaTiO₃ », PhD Thesis, UMMTO, 2011. Consulté le: 6 mai 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.umtmo.dz/dspace/bitstream/umtmo/1267/1/Kennour%2C%20Sadia.pdf>
- [9] C. Li, X. Lu, W. Ding, L. Feng, Y. Gao, et Z. Guo, « Formability of abx₃ (x= f, cl, br, i) halide perovskites », *Acta Crystallogr. B*, vol. 64, n° 6, p. 702-707, 2008.
- [10] R. Imane et B. Rahma, « Synthèse de nouveaux matériaux de type PZT accordables pour applications industrielles », Master's Thesis. Consulté le: 6 mai 2024. [En ligne]. Disponible sur: <http://archives.univ-biskra.dz/handle/123456789/6507>
- [11] M. Fonin *et al.*, « Surface electronic structure of the Fe₃O₄ (100) : Evidence of a half-metal to metal transition », *Phys. Rev. B*, vol. 72, n° 10, p. 104436, sept. 2005, doi: 10.1103/PhysRevB.72.104436.
- [12] T. R. Shrout et A. Halliyal, « PREPARATION OF LEAD-BASED FERROELECTRIC RELAXORS FOR CAPACITORS. », *Am. Ceram. Soc. Bull.*, vol. 66, p. 704-711, avr. 1987.
- [13] B. ABID, « Caractérisations électriques et par spectrophotométrie d'une phase de type pérovskites », PhD Thesis, université ibn khaldoun-tiaret, 2015. Consulté le: 6 mai 2024. [En ligne]. Disponible sur: <http://dspace.univ-tiaret.dz/handle/123456789/4324>
- [14] K. Kakegawa, J. Mohri, T. Takahashi, H. Yamamura, et S. Shirasaki, « A compositional fluctuation and properties of Pb (Zr, Ti) O₃ », *Solid State Commun.*, vol. 24, n° 11, p. 769-772, 1977.
- [15] E. Boucher, « Elaboration et caractérisation de céramiques PZT bi-substituées et modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique », PhD Thesis, Lyon, INSA, 2002. Consulté le: 6 mai 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.theses.fr/2002ISAL0088>
- [16] « Recent Advances in Piezoelectric Ceramics | 2 | Electronic Ceramics | ». Consulté le: 6 mai 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.taylorfrancis.com/chapters/edit/10.1201/9781003065791-2/recent-advances-piezoelectric-ceramics-robert-pohanka-paul-smith>

- [17] G. H. Haertling, « Ferroelectric Ceramics: History and Technology », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, n° 4, p. 797-818, avr. 1999, doi: 10.1111/j.1151-2916.1999.tb01840.x.
- [18] V. Reymond, « Nouvelles couches minces et multicouches dérivées de BaTiO₃: optimisation des propriétés diélectriques », PhD Thesis, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2004. Consulté le: 6 mai 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://theses.hal.science/tel-00011717/>
- [19] A. O. Ghamri Nour Elhouda, « Dégradation photocatalytique du colorant bleu de méthylène par des nanoparticules de NiFe₂O₄ sous une irradiation visible », Consulté le: 6 mai 2024. [En ligne]. Disponible sur: http://archives.univ-biskra.dz/bitstream/123456789/15561/1/Ghamri_NourElhouda_et_Aouiche_Oumaima.pdf
- [20] R. W. Cahn et P. Haasen, « EJ Kramer—Materials Science and Technology-Vol. 3B, Ed ». VCH, 1994.
- [21] H. Megaw, « Crystal structures », *Work. Approach Stud. Phys. Chem.*, vol. 10, 1973, Consulté le: 6 mai 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://cir.nii.ac.jp/crid/1570572699615733888>
- [22] S. Brice-Profeta, « Etude de l'ordre chimique et magnétique d'oxydes spinelles de taille nanométrique par dichroïsme magnétique circulaire des rayons X », PhD Thesis, Paris 6, 2004. Consulté le: 6 mai 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.theses.fr/2004PA066519>
- [23] S. Mornet, « Synthèse et Modification Chimique de la Surface de Nanoparticules de Maghémite à des Fins D'applications Biomédicales », PhD Thesis, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2002. Consulté le: 6 mai 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://theses.hal.science/tel-00128139/>
- [24] « L. Balboul, Mémoire présenté pour l'obtention Du diplôme de Master Académique, M'SILA (Algérie) 2019 ».
- [25] A. S. Goldman et K. Krogh-Jespersen, « Why Do Cationic Carbon Monoxide Complexes Have High C–O Stretching Force Constants and Short C–O Bonds? Electrostatic Effects, Not σ -Bonding », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 118, n° 48, p. 12159-12166, janv. 1996, doi: 10.1021/ja960876z.
- [26] D. S. Mathew et R.-S. Juang, « An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions », *Chem. Eng. J.*, vol. 129, n° 1-3, p. 51-65, mai 2007, doi: 10.1016/j.cej.2006.11.001.
- [27] O. Muller et R. Roy, « The major ternary structural families », *No Title*, 1974, Consulté le: 6 mai 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://cir.nii.ac.jp/crid/1361699994191464704>
- [28] W. Tibermacine, « Etude structurale et propriétés des oxydes de structure spinelle Ni_{1-x} F ex Al₂O₄ », PhD Thesis, Université Mohamed Khider de Biskra, 2019. Consulté le: 6 mai 2024. [En ligne]. Disponible sur: <http://thesis.univ-biskra.dz/4461/>
- [29] Z. G. Zhou, Z. L. Tang, et Z. T. Zhang, « Impedance analysis study on the sensing process of BaTiO₃ based PTC ceramics in CO gas », *Key Eng. Mater.*, vol. 280, p. 369-372, 2004.
- [30] ر. ي. عجاج, « Faculté : Science de l'ingénierat Département : Génie mécanique Domaine : Sciences et techniques Filière : Génie mécanique Spécialité : Construction Mécanique ».
- [31] « Ball Mill - an overview | ScienceDirect Topics ». Consulté le: 29 mai 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/ball-mill>
- [32] H. Menasra, « Influence de la température de frittage sur les propriétés structurales, diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire: Pb_{0.95} (La_{1-z}, Biz) _{0.05} [(Zr_{0.6}, Ti_{0.4}) _{0.95} (Mn_{1/3}, Sb_{2/3}) _{0.05}] O₃ », PhD Thesis, Université Mohamed Khider Biskra, 2015. Consulté le: 30 avril 2024. [En ligne]. Disponible sur: <http://thesis.univ-biskra.dz/id/eprint/1192>
- [33] M. Laouici, S. Kenioia, et K. Ammar, « Elaboration et caractérisation de matériaux pérovskites de manganite de lanthane dopés et doublement dopés par Zn et Ba », Thesis, Université jijel, 2018. Consulté le: 12 juin 2024. [En ligne]. Disponible sur: <http://dspace.univ-jijel.dz:8080/xmlui/handle/123456789/4375>
- [34] R. Hasseni, « Effet de la température de calcination et de l'agent de complexation sur les propriétés structurales d'un oxyde mixte », Thesis, 2014. Consulté le: 12 juin 2024. [En ligne]. Disponible sur: <http://archives.univ-biskra.dz:80/handle/123456789/4348>
- [35] Y. Bouznit, « Synthèse et caractérisation de pérovskites à basede Lanthane », *Diss Univ. Jijel*, 2007.

- [36] F. Attia, Z. Teggat, et D. Mouattah, « Synthèse et description structurale de quelques oxydes mixtes « type pérovskite » », Université Amar Telidji - Laghouat - Département des sciences de la matière, 2020. Consulté le: 12 juin 2024. [En ligne]. Disponible sur: <http://dspace.lagh-univ.dz/handle/123456789/3721>
- [37] « L'autoclave - Labster ». Consulté le: 12 juin 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://theory.labster.com/fr/autoclave/>
- [38] A. Zegadi, « Elaboration de spinelle $MgAl_2O_4$ à partir de nanopoudres synthétisées », Thesis, 2019. Consulté le: 23 juin 2024. [En ligne]. Disponible sur: <http://dspace.univ-setif.dz:8888/jspui/handle/123456789/3515>
- [39] S. Leguey, D. R. De León, A. I. Ruiz, et J. Cuevas, « The role of biomineralization in the origin of sepiolite and dolomite », *Am. J. Sci.*, vol. 310, n° 3, p. 165-193, 2010.
- [40] N. Djelil et K. Sarni, « Etude des argiles de la région de Tizi-Ouzou par la méthode de diffraction aux rayons X », PhD Thesis, Université Mouloud Mammeri, 2016. Consulté le: 4 mai 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://dspace.ummo.dz/items/149dc38a-cfd3-4a88-97d8-f6fc805fb55b>
- [41] « Fig. 2.26-Loi de Bragg donnant les directions où les interférences... », ResearchGate. Consulté le: 4 mai 2024. [En ligne]. Disponible sur: https://www.researchgate.net/figure/Loi-de-Bragg-donnant-les-directions-o-u-les-interferences-sont-constructives-pour-un_fig27_324494617
- [42] « Figure II.2.1.2. Configuration Bragg-Brentano », ResearchGate. Consulté le: 4 mai 2024. [En ligne]. Disponible sur: https://www.researchgate.net/figure/12-Configuration-Bragg-Brentano_fig10_50432605
- [43] P. L. CHEKOUR, « Travaux Pratiques », Consulté le: 4 mai 2024. [En ligne]. Disponible sur: https://www.academia.edu/download/32958392/DIFFRACTION_.pdf
- [44] « DRX sur poudre ». Consulté le: 4 mai 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.icmmo.universite-paris-saclay.fr/fr/plateforme/drx-poudre/>
- [45] F. Brisset, M. Repoux, J. Ruste, F. Grillon, et F. Robaut, *Microscopie électronique à balayage et microanalyses*. EDP sciences, 2008. Consulté le: 4 mai 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://pascal-francis.inist.fr/vibad/index.php?action=getRecordDetail&idt=22417911>
- [46] C. Alexandre, P. Millet, et C. Mocquot, « Le Microscope Électronique à Balayage (MEB) », L'Information Dentaire. Consulté le: 4 mai 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.information-dentaire.fr/formations/le-microscope-lectronique-balayage-meb/>
- [47] « Corso: Appareillages et Techniques de caractérisation, Argomento: Microscopie électronique à balayage (MEB) ». Consulté le: 4 mai 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://telum.umc.edu.dz/course/view.php?id=3661§ion=6&lang=it>
- [48] R. Rahima et K. Ouanassa, « Élaboration et étude structurale de la solution solide : $Ba_{1-x}Zr_{0.20}Ti_{0.80}O_3$ », *chimie*, juin 2020, Consulté le: 22 mai 2024. [En ligne]. Disponible sur: <http://archives.univ-biskra.dz:80/handle/123456789/15557>
- [49] H. T. Stokes, E. H. Kisi, D. M. Hatch, et C. J. Howard, « Group-theoretical analysis of octahedral tilting in ferroelectric perovskites », *Acta Crystallogr. B*, vol. 58, n° 6, p. 934-938, 2002.
- [50] T. Degen, M. Sadki, E. Bron, U. König, et G. Nénert, « The highscore suite », *Powder Diffr.*, vol. 29, n° S2, p. S13-S18, 2014.
- [51] S. Kennour, « Effet de la technique et des conditions de synthèses de la composition $(Na_{0.5}Bi_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO_3$ sur les propriétés diélectriques et piézo-électriques. », PhD Thesis, Université Mouloud MAMMERI Tizi-Ouzou, 2022. Consulté le: 29 mai 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://fsbsa.ummo.dz/items/57c185f2-5086-4161-85dc-4c93c8d1314b>
- [52] B. Mohamed, « Synthèse et Etude des Propriétés structurales et optiques du matériau inorganique $NaLaMgWO_6$ dopé Tm^{3+} ».