

les Manganites
Méthodes de Synthèse
et de Caractérisations

I.1. Introduction

La pérovskite a été découverte pour la première fois en 1939 par Gustave Rose dans l'Oural. Son nom provient de celui de minéralogiste Russe Lev Aleksevich Von Pérovskite. Il a été associé en premier lieu à l'oxyde de Titane de Calcium (CaTiO_3), avec une structure cubique simple. Mais aujourd'hui, la structure pérovskite désigne plusieurs composés cristallins possédant tous la même formule ABX_3 , où A et B sont des cations [A : étant le cation le plus gros, B le plus petit] et X est un anion. Ce anion X peut être oxyde le cas de l'oxyde ternaires de formule ABO_3 ou fluorure et, en quelques cas, chlorure, bromure, iodure, sulfure ou hydrure.

L'intérêt porté aux oxydes de structure pérovskite ABO_3 , depuis de nombreuses années, résulte dans la facilité de changer la nature des cations A et B présents dans la structure. Les modifications de ces éléments entraînent un changement des propriétés intrinsèques du matériau laissant ainsi la porte ouverte à toutes sortes de propriétés physiques en fonction de la nature chimique et électronique des atomes A et B. On retrouve ainsi des propriétés telles que : la ferroélectricité (BaTiO_3), l'anti ferroélectricité (PbZrO_3), le magnétisme (LaMnO_3 , $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$), le ferromagnétisme (YTiO_3), l'antiferromagnétisme (LaTiO_3), la supraconductivité (SrTiO_3), etc. [1].

Les pérovskites à base de manganèse (Mn) dite manganites ont connu plus d'intérêt avec la découverte des magnétorésistances colossales en 1990 dans des films minces de $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ élaborés par ablation laser sur des cibles céramiques sous formes de pastilles préalablement synthétisées par Jonker et Van Santen [2]. Si A est le Lanthane on dit manganites de Lanthane sa formule chimique est LaMnO_3 .

Les pérovskites sont utilisées dans de différents domaines tels que l'électronique moderne : les mémoires, les condensateurs, les appareils à micro-ondes, les manomètres et l'électronique ultrarapide) et dans Les céramiques transparentes, la dépollution automobile, les cellules photovoltaïques et les piles à combustible.

I.2. Oxydes à structure Pérovskite

Les oxyde de formule générale ABO_3 (CaTiO_3 , CaMnO_3 , SrTiO_3 , LaMnO_3) sont des solides cristallisés ayant une structure pérovskite. Dans le cas idéal est une cubique simple mais La majorité

des composés ABO_3 ne cristallisent pas dans la maille cubique de base mais présentent des structures déformées qui peuvent être quadratique, monoclinique, triclinique, orthorhombique ou rhomboédrique. La plupart des manganites ayant l'aptitude de se distordre légèrement et de perdre leur symétrie cubique. Les distorsions cristallographiques observées par rapport à la maille cubique proviennent de déplacements atomiques et s'expliquent en général par un changement de la taille relative des ions ou par des phénomènes d'ordre électronique des électrons dit localisés ou des électrons délocalisés [3].

I.2.1. Structure cubique idéale

Pour cette structure le réseau de Bravais est une cubique simple dans ce réseau les sites B (comptant chacun pour $1/8$) sont aux sommets du cube et sont occupés par les atomes d'un métal de transition qui se trouve en coordinence 6 octaédrique, comme le manganèse dans le cas des manganites, tandis que le centre du cube est occupé par le cation A, ce dernier est un alcalino-terreux (Ba, Ca, Sr, Pd) ou un élément trivalent (terre rare) qui sont (La, Pr, Nd, Ln), la sphère de coordination de l'atome A peut varier de 4 à 12 et les ions oxygène occupent les milieux des arrêtes.

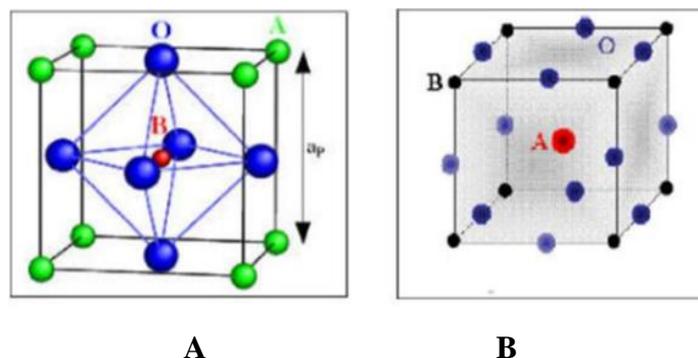


Figure.I.1 : Représentation de la maille élémentaire d'une pérovskite ABO_3 . (A) Origine sur le cation B. (B) Origine sur le cation A.

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

Les pérovskites simples : Les structures ABO_3 dont les sites A et B sont occupés par un seul type d'atomes ($KNbO_3$, $LaMnO_3$, $CaTiO_3$, $PbTiO_3$, $BaMnO_3$,)

Les pérovskites complexes : Les structures dont l'un des deux sites A ou B est occupé par deux types d'atomes ($Na_{0.5}Ba_{0.5}TiO_3$, $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$, $PbMg_{0.33}Nb_{0.67}O_3$, $PbCo_{0.25}Mn_{0.75}O_3$)

I.2.2. Distorsions de la structure idéale

La structure idéale est rarement rencontrée. Le plus souvent, on trouve des formes distordues, dans lesquelles la symétrie est abaissée par la rotation des octaèdres BO_6 . Les phases de type pérovskite idéale de symétrie $Pm\bar{3}m$ sont non polaires. Les phases polaires, elles, appartiennent à des systèmes de symétrie plus basse. En effet, leurs mailles présentent des déformations légères et

variées de type quadratique, orthorhombique où même rhomboédrique, dues à une très faible déformation correspondent à un tassement des octaèdres d'oxygène avec décentrage de l'ion B qui se produit suivant certaines directions privilégiées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin, c'est à dire suivant (figure 2) :

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

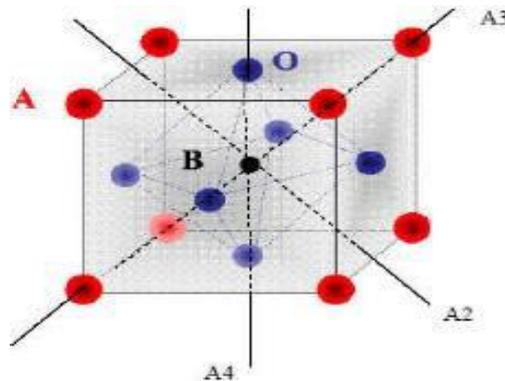


Figure. I. 2. Directions des déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre.

Ces déplacements des ions B sont dus à une modification importante des forces de liaison interatomiques, en particulier une augmentation du caractère covalent des liaisons B-O. Le tassement de la charpente d'octaèdres d'oxygène apparaît lorsque la taille des ions A ne permet pas le remplissage de tout l'espace libre correspondant au site cubo-octaédrique. La distance A-O est alors rendue la plus faible possible par pivotement de l'octaèdre autour de son centre de gravité et par déplacement de ce dernier par rapport à l'ion A [4].

I.3. Conditions de stabilité d'une structure pérovskite

1.3.1 Facture de tolérance (Goldschmidt)

L'existence et la stabilité de cette structure, pour une large gamme de rayons ioniques, est déterminée de manière intuitive par des considérations stériques. En effet, la taille de l'élément B doit être suffisante pour pouvoir former des octaèdres avec les oxygènes et définir ainsi le squelette de la structure. La taille de l'élément A devient alors un facteur prépondérant, car les distorsions qu'elle entraîne au sein du squelette formé par les oxygènes peuvent provoquer un changement de groupe d'espace de la structure. Les liaisons entre les oxygènes et les atomes A et B étant ion-covalentes, V.M. Goldschmidt a énoncé une condition de stabilité [5], dit facteur de tolérance t , qui permet de relier les rayons des cations A et B et d'anion O par la relation suivante :

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} (r_B + r_O)} \quad (\text{I.1})$$

r_A , r_B et r_O correspondent aux rayons ioniques des éléments des sites A, B et de l'oxygène ; cette relation n'étant valable que si la stœchiométrie en oxygène est respectée. Ainsi $(r_A + r_O)$ et $(r_B + r_O)$ sont respectivement les distances cation-oxygène A-O et B-O. La structure existe si $0,75 < t < 1,06$, et suivant sa valeur, on observe des structures cubiques plus ou moins distordue.

Dans le cas idéal $t = 1$ c'est-à-dire le rayon r_A du site A doit être proche de celui de l'oxygène, $r_O = 0,140$ nm, et le rayon ionique r_B du site B doit être égal à $(\sqrt{2}-1)r_O$.

Valeur de t	Symétrie observée	Exemple
$t < 0.75$	Passage de pérovskite à fluorine	
$0.75 < t < 0.9$	Orthorhombique	PbTiO ₃ , GdFeO ₃ , LaMnO ₃
$0.9 < t < 0.99$	Rhomboédrique	RbTaO ₃ , KNbO ₃ , LaAlO ₃
$0.99 < t < 1.06$	Cubique	BaZrO ₃
$1.06 < t$	Hexagonale	BaTiO ₃ , NaNbO ₃

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

I.3.2. Ionicté des liaisons anions-cations

Le caractère ionique d'une composition ABO₃ est quantifié d'après l'échelle de **Pauling** à partir de la différence d'électronégativité qui permet d'avoir un aperçu de la stabilité de la structure :

$$\Delta E = \frac{X_{A-O} + X_{B-O}}{2} \quad (\text{I.2})$$

Où (X_{A-O}) et (X_{B-O}) sont respectivement les différences d'électronégativité entre A et O, B et O. La structure pérovskite est d'autant plus stable que les liaisons mises en jeu présentent un fort caractère ionique [6].

I.4. Types des pérovskites

I.4.1. Pérovskite tétragonale

L'exemple le plus connu d'une pérovskite tétragonale est probablement la forme du BaTiO₃ ferroélectrique à une température ambiante, avec $a = b = 3.994$ Å, $c = 4.038$ Å (tandis que $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). Dans ce cas les octaèdres TiO₆ sont légèrement distordus (une liaison Ti-O à 1.86 Å, quatre à 2.00 Å et une plus longue à 2.17 Å). Le baryum est coordonné, par quatre oxygènes à 2.80 Å, quatre à 2.83 Å et quatre autres à 2.88 Å [7].

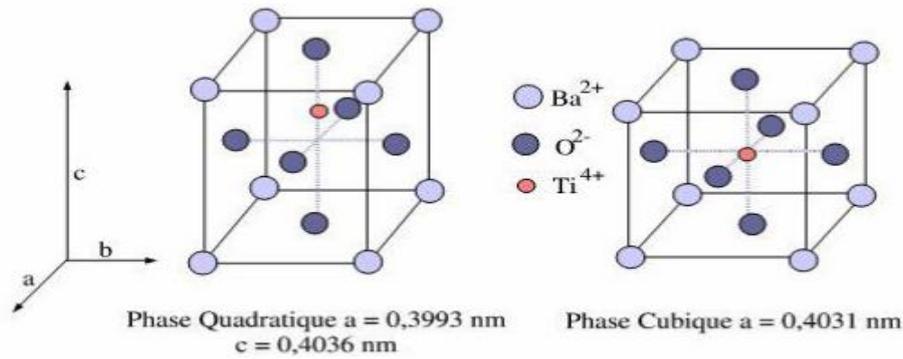


Figure. I. 3 : Phases quadratique et cubique dans le BaTiO_3 .

I.4.2. Pérovskite rhomboédrique

En plusieurs matériaux, la maille cubique peut avoir une petite déformation à la symétrie rhomboédrique. Ce dernier est caractérisée par trois paramètres de longueurs égales, $a = b = c$, et trois angles α , β , γ égaux, mais différents de (90°) et (120°) . La structure rhomboédrique est représentée sur la figure 4. Les exemples des pérovskites rhomboédriques sont LaAlO_3 , PrAlO_3 , LaNiO_3 et LaCoO_3 .

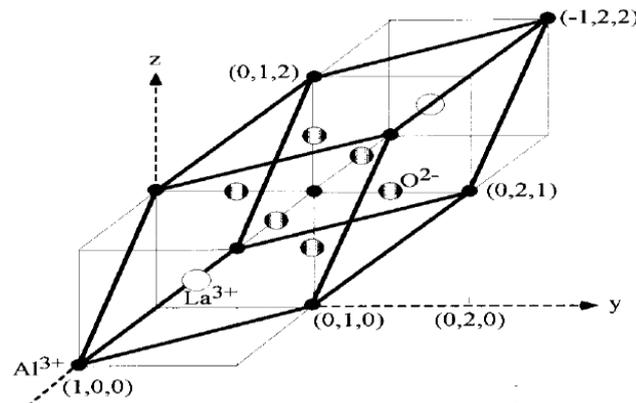


Figure. I. 4 : Exemple de la structure pérovskite rhomboédrique de LaAlO_3 .

I.4.3. Pérovskite orthorhombique

Parmi toutes les pérovskites orthorhombiques distordues la structure de GdFeO_3 est probablement la plus représentative, elle présente le groupe d'espace Pbnm avec les paramètres de maille suivants ; $a = 5.346 \text{ \AA}$, $b = 5.616 \text{ \AA}$ et $c = 7.666 \text{ \AA}$ avec $Z = 4$. Un grand nombre de lanthanides adoptent cette structure tels que LnMnO_3 , LnFeO_3 , etc. [8].

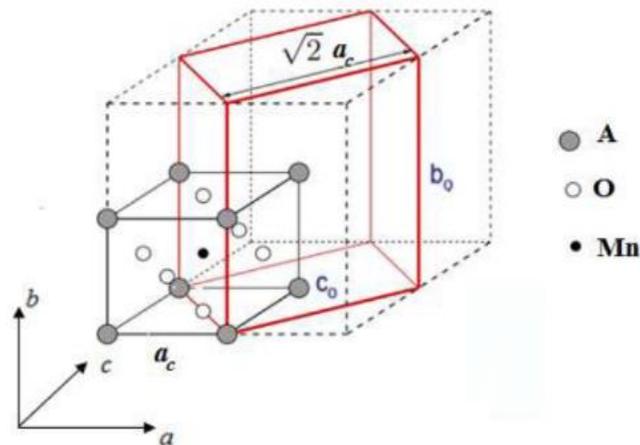


Figure. I. 5 : Relation entre la maille cubique et la maille orthorhombique.

I.4.4. Pérovskite monoclinique et triclinique

Les mailles unitaires (BiMnO_3 , BiScO_3) monocliniques ou (AgCuF_3 et CsPbI_3 , PbSnO_3 , BiCrO_3 , etc) tricliniques ont été rapportées dans plusieurs cas. Cependant, dans beaucoup de cas, ces mailles se sont avérées être des pseudo mailles d'une vraie maille multiple. Par exemple ; les phases de-type GdFeO_3 ont été fréquemment classées sur les bases d'un pseudo maille monoclinique avec $a \sim b \sim a'$ et $\beta \sim 90^\circ$ [6].

I.4.5. Polymorphisme

Comme indiqué précédemment, un grand nombre de matériaux type pérovskite présentent plusieurs modifications polymorphes. Certaines d'entre elles sont très importantes par rapport à ces propriétés physiques et à leurs applications. Par exemple, dans BaTiO_3 et KNbO_3 on observe les transformations suivantes avec l'augmentation des températures :

Rhomboédrique \leftrightarrow orthorhombique \leftrightarrow tétragonale \leftrightarrow cubique

Ces changements de phase sont réversibles et toutes ces formes polymorphes possèdent une maille unitaire pseudo cubique avec $a' \sim 4 \text{ \AA}$. Il convient de noter que les trois formes sont ferroélectriques à plus basse température [9].

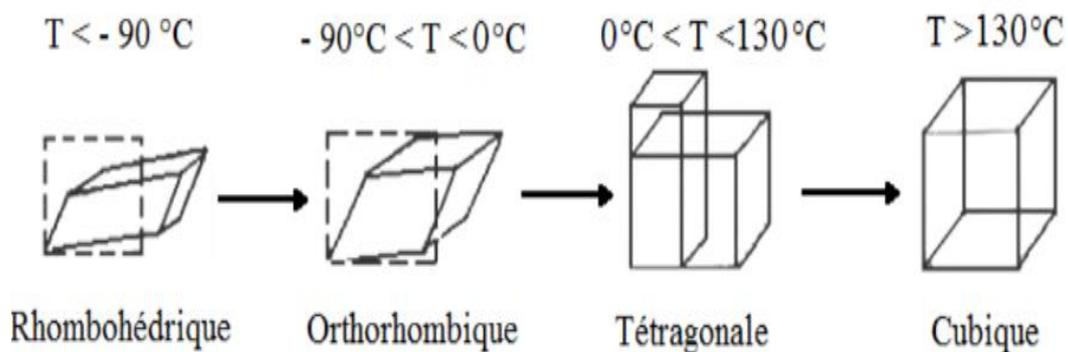


Figure. I. 6 : Les changements cristallographiques de l'oxyde BaTiO_3 .

I.5. Aspects stœchiométriques de la structure pérovskite

Pour les systèmes simples d'oxyde ABO_3 , la classification suivante peut être faite, sur la base des valences cationiques :

- $[2 + 4] = A^{II} B^{IV} O_3$; dans le cas de B est Mn (Mn^{4+}) donc A est un élément divalent comme les alcalino-terreux At (Sr, Ca, Pb, ...) : $CaMnO_3$
- $[3 + 3] = A^{III} B^{III} O_3$; Si B est Mn (Mn^{3+}) donc A est un élément trivalent comme les terres-rars Tr (La, Eu, Gd, Sm,) : $LaMnO_3$
- $[1 + 5] = A^I B^V O_3$: $KTaO_3$

Selon ces trois types il y a un grand nombre d'autres possibilités se présentent quand nous considérons des structures de cation mixte de type : $A_{1-X} A'_X B O_3$, $A B_{1-X} B'_X O_3$, $A_{1-X} A'_X B_{1-Y} B'_Y O_3$... etc.

X : est le pourcentage de dopage.

I.6. Cartes de structure des pérovskites

La figure 7 représente la carte de structure des pérovskites $A^{3+} B^{3+} O_3$ en fonction des rayons ioniques des cations A^{3+} et B^{3+} exprimés en Å. Les domaines [rh], [qu] représentent respectivement les structures rhomboédrique et quadratique.

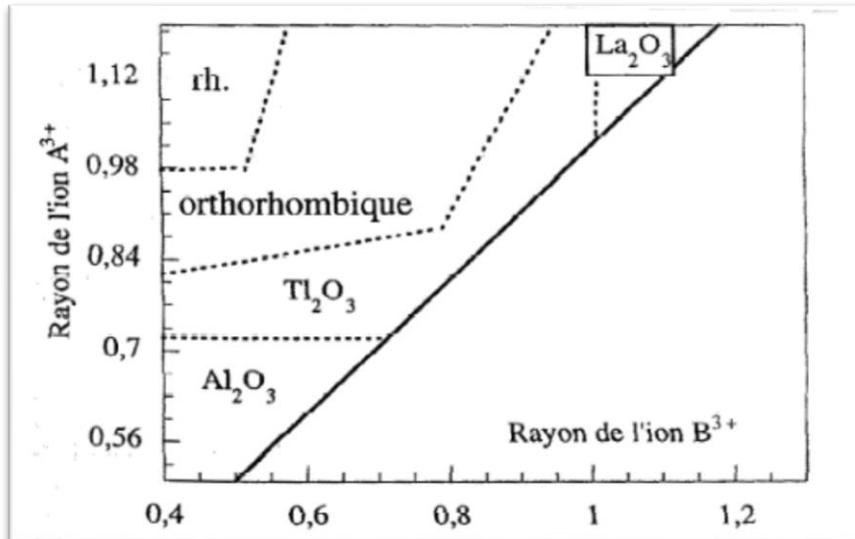


Figure. I. 7 : Carte de structure des pérovskites $A^{3+} B^{3+} O_3$.

La figure 8 représente la carte de structure des pérovskites $A^{2+} B^{4+} O_3$ en fonction des rayons ioniques des cations A^{2+} et B^{4+} exprimés en Å [10].

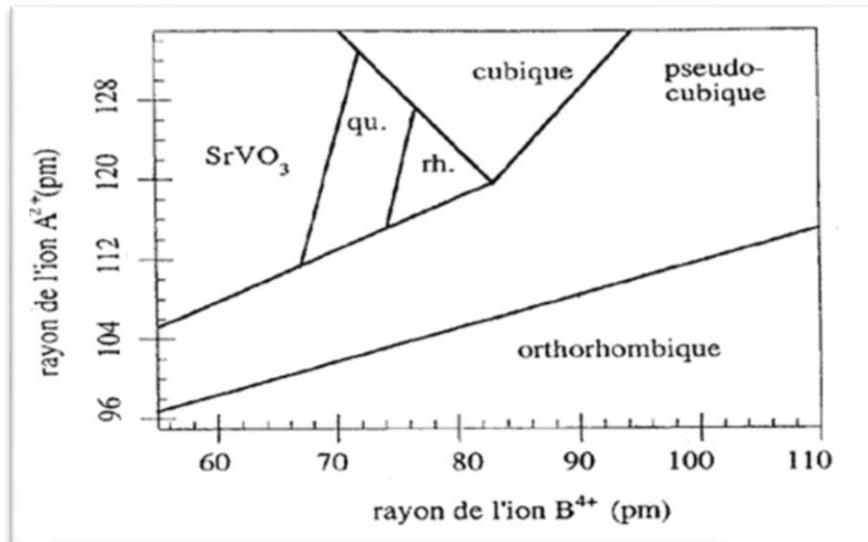


Figure. I. 8 : Carte de structure des pérovskites $A^{2+} B^{4+} O_3$.

I.7. Structure électronique

I.7.1. Effet du champ cristallin

Le composé $AMnO_3$ possède une structure pérovskite, les ions de manganèse Mn sont entourés des six ions oxygène formant un octaèdre autour du Mn. Ces ions Oxygène induisent un champ cristallin qui lève la dégénérescence des cinq orbitales d de l'ion Mn. La théorie du champ cristallin détermine qu'un décalage en énergie apparaît entre les orbitales e_g : dz^2 et dx^2y^2 qui sont le groupe des orbitales à haute énergie et le groupe des orbitales à basse énergie est appelé t_{2g} : dxy , dxz et dyz . Tandis que les oxygènes possèdent une couche électronique supérieure $2p$ composée de 3 orbitales (p_x , p_y , p_z).

Pour l'ion Mn^{3+} les quatre électrons de valence vont occuper les trois niveaux t_{2g} et un niveau e_g . Mais dans le cas de Mn^{4+} un seul niveau t_{2g} est peuplé. Autrement dit, il s'agit d'un trou (absence d'un électron) sur ce niveau électronique. C'est pour cela que l'on appelle le dopage des manganites par les alcalino-terreux : « dopage en trous » car ce type de dopage diminue la proportion des ions Mn^{3+} et augmente celle des ions Mn^{4+} .

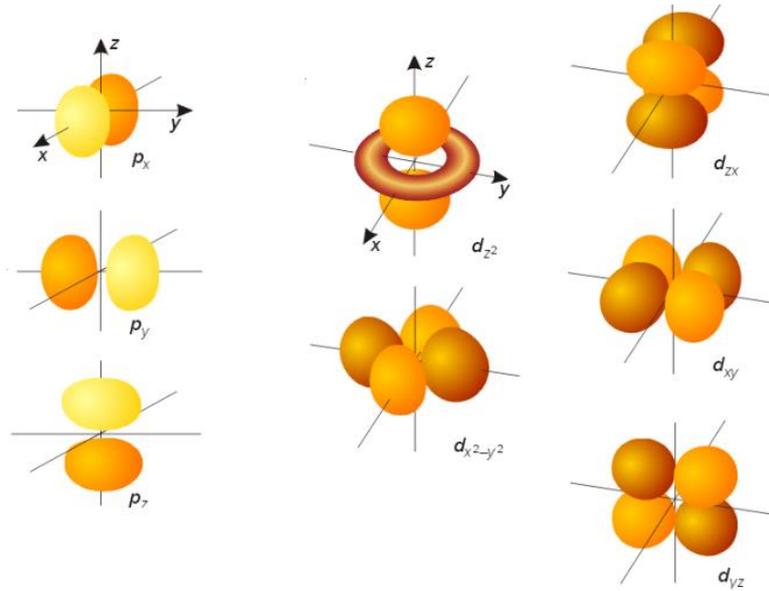


Figure. I. 9 : Levée de dégénérescence des niveaux d'énergies de la bande 3d et les trois orbitales de la couche p de l'oxygène.

I.7.2. Effet Jahn-Teller

Le théorème de Jahn-Teller énoncé en 1937 stipule que : Toute configuration moléculaire non linéaire est instable pour un état électronique ayant une dégénérescence orbitale [11].

Les composés $A^{2+} MnO_3$ ne contiennent pratiquement que des Mn^{4+} et leur orbitale e_g est vide, tandis que les composés $A^{3+} MnO_3$ ne contiennent que des Mn^{3+} et leur orbitale e_g contient un électron. C'est à ce dernier que l'effet Jahn-Teller s'intéresse. L'orbitale e_g est dédoublement dégénérée. Suite aux travaux de Jahn et Teller la levée de dégénérescence contribue à la stabilité de la structure [12].

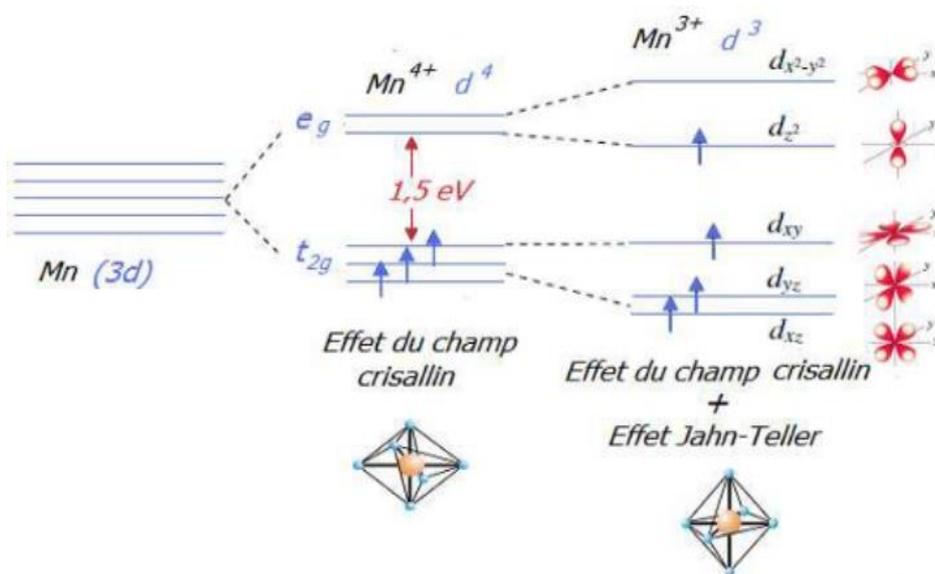


Figure. I. 10 : Effet du champ cristallin et Effet Jahn – Teller.

I.8. Origine du magnétisme dans les manganites :

Les propriétés magnétiques des manganites sont gouvernées par les interactions d'échange à travers les anions oxygènes (super-échange et double échange) entre les spins des ions de Mn [13].

I.8.1 Modèle de double échange (DE)

Le mécanisme de double échange proposé à son origine par Zener [14] assure une interaction de type ferromagnétique fort. Il se produit dans le cas de la configuration $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2+}-\text{Mn}^{4+}$, pour laquelle les ions manganèse peuvent échanger leur valence par deux sauts simultanés de l'électron eg de Mn^{3+} sur l'orbitale p de l'oxygène ; et de l'orbitale p de l'oxygène vers l'orbitale eg vide de Mn^{4+} . Les deux électrons : celui arrivant et l'autre quittant l'oxygène doivent avoir un spin haut comme celui de l'orbitale du Mn.

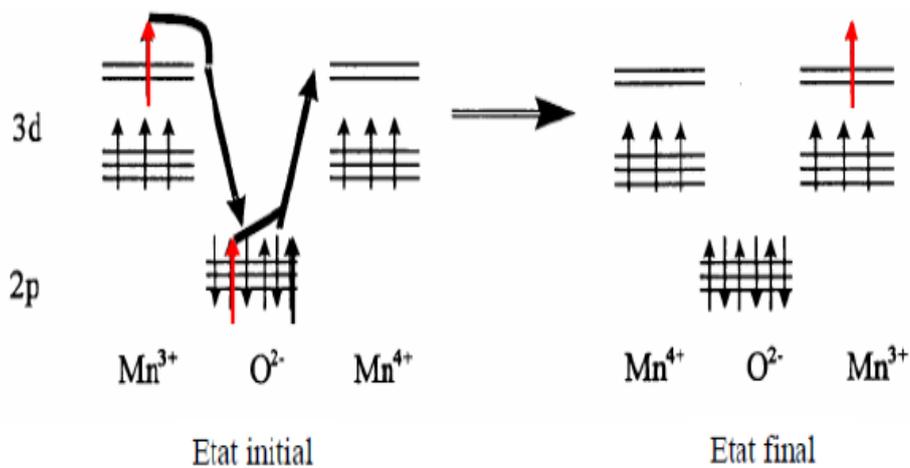


Figure. I. 11 : Représentation schématique du mécanisme de double échange. La flèche rouge représente le spin échangé entre Mn^{3+} et Mn^{4+} via l'anion O^{2-} [15].

I.8.2. Modèle super-échange

Le modèle de double échange (DE) n'était pas le seul modèle donnant une explication des propriétés de transport et du magnétisme dans les manganites, il y a aussi d'autres modèles ont été développés qui est le modèle de super échange a été proposé pour la première fois par Hendrik Kramers en 1934 et rediscute par la suite par Philip Anderson en 1950.

Dans ce modèle, les charges sont localisées et l'échange dépend essentiellement des configurations des orbitales. Le couplage est prédit par les règles de Goodenough-Kanamori pour l'ion Mn. Ce type d'échange est le plus souvent antiferromagnétique et est notamment dominé par la liaison $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{3+}$.

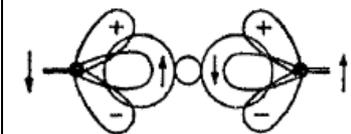
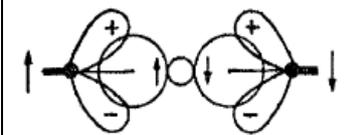
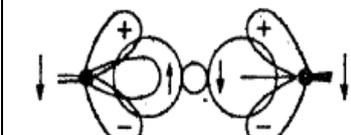
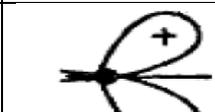
Cas	Cations	Configuration des électrons Extérieurs	Couplage magnétique par super échange
1	Mn ³⁺	Mn ³⁺ _O ²⁻ _Mn ³⁺ 	Couplage antiferromagnétique fort
2	Mn ⁴⁺	Mn ⁴⁺ _O ²⁻ _Mn ³⁺ 	Couplage antiferromagnétique faible
3	Mn ³⁺ et Mn ⁴⁺	Mn ³⁺ _O ²⁻ _Mn ⁴⁺ 	Couplage ferromagnétique modéré
4	Cation Mn ³⁺		Orbitales t _{2g} remplies et orbitales e _g à moitié remplies.
5	Mn ⁴⁺ (ou Mn ³⁺ si l'orbitale e _g remplie pointe dans une autre direction		Orbitales t _{2g} remplies et orbitales e _g vides
6	Anion O ²⁻		Les orbitales p de l'anion sont pleines. Les orbitales t _{2g} doivent être perpendiculaires aux orbitales p.

Figure. I. 12 : Représentation de l'interaction semi-covalente de Goodenough.

I.9. Phases magnétiques dans les manganites

Les propriétés magnétiques d'un solide sont la conséquence de la contribution des électrons constituant le solide (grâce à leur propriétés quantiques), des angles de leurs moments de spin ainsi que ceux de leurs orbitales. Tout ceci constitue le moment magnétique. Ces électrons déterminent également la force des interactions entre les atomes dans le solide et c'est cette force qui est la base

des différences de comportement magnétique observées. Selon l'arrangement de leurs dipôles magnétiques en l'absence et en présence d'un champ magnétique extérieur, les matériaux massifs peuvent être classés en différentes classes : diamagnétique, paramagnétique, ferromagnétique, ferrimagnétique, antiferromagnétique [16, 17].

A l'état libre, un atome est magnétique s'il est porteur de moment magnétique permanent représenté par un vecteur de module constant. Tous les matériaux sont formés d'un ensemble d'atome qui peuvent être soit magnétique soit non magnétique. Dans le cas de l'ensemble magnétique la direction et parfois le module des moments magnétiques peuvent dépendre de l'environnement particulier de chaque atome (nature et position des atomes voisins, température et champ magnétique appliqué). Ces moments magnétiques peuvent s'aligner en appliquant un champ magnétique qui produit une aimantation M proportionnelle au champ d'induction H [18] :

$$M = \chi H \quad (\text{I. 3})$$

Où χ désigne le coefficient de proportionnalité appelé susceptibilité magnétique.

I.9.1. Phase diamagnétique

Si $\chi < 0$, on parle de diamagnétisme. L'intensité de l'aimantation induite est dans la direction opposée au champ inducteur. Les lignes de champ H ne pénètrent pas dans un matériau diamagnétique parfait. La perméabilité est donc nulle. Tous les corps présentent un phénomène de diamagnétisme parce que son origine provient de la déformation des orbites électroniques des atomes sous l'action d'un champ extérieur. Ce phénomène est réversible puisque le champ extérieur disparaît, l'action disparaît. Exemple Le quartz c'est matériaux diamagnétiques [18].

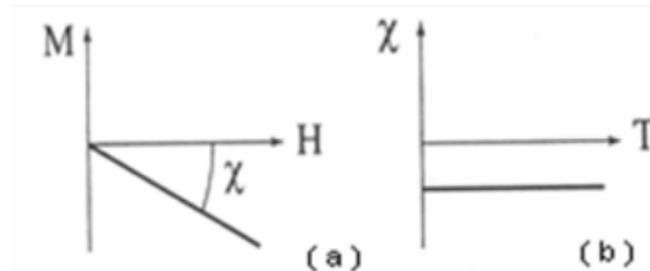


Figure. I. 13 : Variation de l'aimantation en fonction du champ (a), la susceptibilité diamagnétique est négative et indépendante de la température (b).

I.9.2. Phase Paramagnétique

Les spins des électrons engendrent le paramagnétisme de la matière. Les spins auxquels sont associés des moments magnétiques individuels, ont l'aptitude d'être orienté dans une certaine direction mais cette tendance est contrariée par l'agitation thermique. Cette forme de magnétisme est très sensible à la variation de température. La matière paramagnétique voit sa susceptibilité

varier en fonction de la température selon la loi de Curie : $\chi = \frac{C}{T}$ où C, la constante de Curie. La susceptibilité paramagnétique est positive, supérieure en valeur absolue à celle des composés diamagnétiques [19].

I.9.3. Phase ferromagnétique et ferrimagnétique

Dans la phase ferromagnétique, tous les moments magnétiques sont orientés parallèlement, c'est à dire dans le même sens. Cependant il apparait une aimantation spontanée sans champ magnétique appliqué. Ce qui fait que la susceptibilité soit importante [20]. A la différence des paramagnétiques, cette orientation peut se faire spontanément, en l'absence d'un champ H extérieur. Pour le ferromagnétisme, la susceptibilité magnétique χ est très élevée de l'ordre 10^5 ampères par mètre et donne par : $\chi = \frac{C}{T-T_C}$ où T_C , la température de Curie [18].

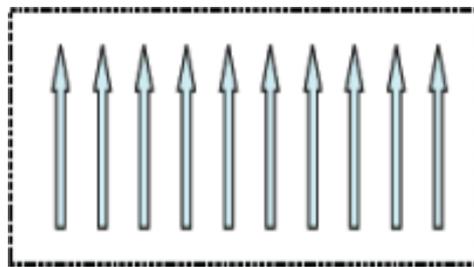


Figure. I. 14 : Couplage parallèle des moments magnétiques.

Dans la phase ferrimagnétique, le composé possède deux sous-réseaux magnétiques qui n'ont pas la même aimantation. Les moments de spins des atomes peuvent être opposés ; le moment résultant étant positif, ou négatif.

Pour les substances ferrimagnétiques les moments sont parallèles de sens inverse et d'intensité différente [18].

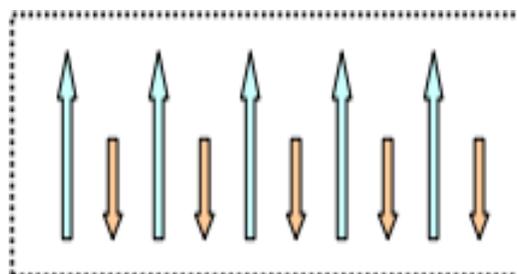


Figure. I. 15 : Couplage antiparallèle des moments magnétiques de deux sous-réseaux de nature différente dans un domaine ferrimagnétique conduisant à l'apparition d'une aimantation spontanée [20].

I.9.4. Phase antiferromagnétique

Dans cette phase les moments magnétiques sont orientés antiparallèlement et ils ont le même module. L'alternance du sens des moments des sous-réseaux engendre un moment résultant nul et il

n'y a pas d'aimantation spontanée en l'absence de champ appliqué [20]. L'expression de la susceptibilité magnétique des composés antiferromagnétiques est donnée par la loi de Néel : $\chi = \frac{C}{T+T_N}$ avec T_N est la température de transition, appelée température de Néel. Lorsque la température augmente la susceptibilité magnétique diminue jusqu'à la température de Néel T_N . Pour $T > T_N$ le composé devient paramagnétique [19].

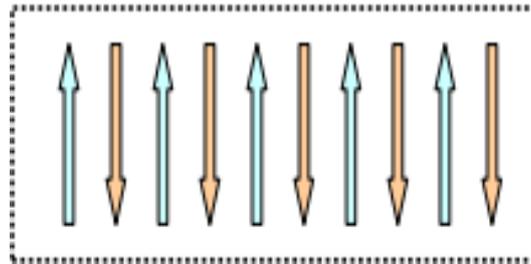


Figure. I. 16 : Couplage antiparallèle des moments magnétiques de deux sous-réseaux dans un domaine antiferromagnétique [20].

En résumé, nous venons de décrire brièvement quatre comportements non diamagnétiques schématisés dans la figure 17 :

- ✓ Cas de composés paramagnétiques avec une orientation désordonnée de spins.
- ✓ Cas d'un matériau ferromagnétique pour des températures inférieures à T_C , pour lesquelles les spins sont orientés parallèlement.
- ✓ Cas d'un matériau antiferromagnétique pour des températures inférieures à T_N avec une orientation antiparallèle des spins.
- ✓ Cas d'un matériau ferrimagnétique présentant pour des températures inférieures à T_C une orientation antiparallèle et non compensée des spins.

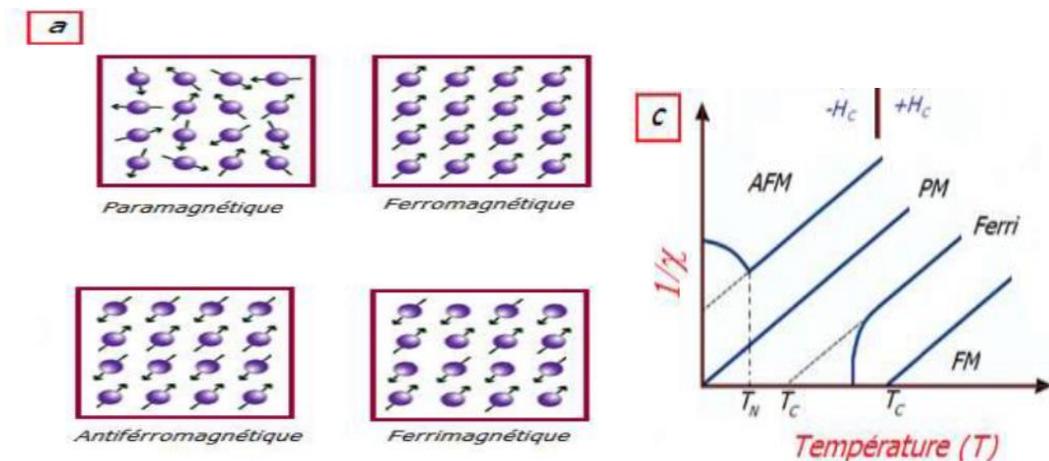


Figure. I. 17 : a) Réseaux de spins. c) Evolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique pour chaque comportement magnétique [19].

I.10. Propriétés magnéstatique des manganites

I.10.1. Magnéto-résistance (MR)

Les manganites présentent une propriété très importante qui La magnéto-résistance (MR). Ce dernier été découvert par William Thomson en 1857. Elle consiste à la variation de la résistivité sous l'effet d'un champ magnétique extérieure. Elle peut être donnée sous la forme suivante :

$$MR\% = \left(\frac{\rho_0 - \rho_H}{\rho_0} \right) * 100 \quad (I.4)$$

ρ_0 : résistivité sans application de champ ;

ρ_H : résistivité sous champ magnétique.

Si on applique un champ magnétique extérieur. Le système devient plus conducteur si la magnéto-résistance positive et il devient plus résistive si la magnéto-résistance négative. Cet effet est connu depuis longtemps dans de nombreux matériaux mais la valeur de magnéto-résistance est généralement faible (voisine de quelques pour cents) cependant dans les oxydes de manganèse de type pérovskite, la magnéto-résistance peut être géante (plusieurs dizaines de pour cent), voire colossale (plusieurs centaines) [21].

I.10.2. Transition métal-isolant (MI)

La transition métal-isolant est la propriété la plus marquante dans le comportement magnéto-résistif des manganites. Lorsqu'en augmentant la température T_{MI} , certains composés changent leur état, du point de vue électrique, d'un état conducteur à un état isolant.

La transition MI s'effectue de l'état métallique à basse température, ce comportement accompagné d'un état ferromagnétique, et à l'état isolant à haute température ce comportement accompagné d'un état paramagnétique ou antiferromagnétique. Ce changement appelé la transition métal-isolant. Pour expliquer ce comportement plusieurs modèles ont été proposés comme le modèle de Hubbard et le modèle de double échange (DE) [13].

Références du chapitre I

- [1] D. M. Smyth, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 15 (1985) 329.
- [2] G. Jonker, J. Van Santen, *J. Physica*, 16 (1950) 337.
- [3] K. Tezuka, Y. Hinatsu, A. Nakamura, T. Inami, Y. Shimoja, Y. Marii, *J. Solide State Chem.* 141 (1998) 404.
- [4] V.M. Goldschmidt, *Matemot Naturuid, Klass, N°2* (1926)
- [5] V.M. Goldschmidt, *Geochemische verteilungsgesetze der elemente, Tome V* (1928) 7-8.
- [6] M. Lebid, « Etude de l'influence des conditions de synthèses sur les propriétés physicochimiques du système LaFeO_3 », Mémoire de Magistère, Université Mohamed Kheider-Biskra (2012).
- [7] R. Hasseni, « Effet de la température de calcination et de l'agent de complexation sur les propriétés structurales d'un oxyde », Mémoire de Master, Université Mohamed Kheider-Biskra (2013).
- [8] O. MDller, R. Roy, "The Major Ternary Structural Families", Springer, New York, (1974).
- [9] K. Adaika, « Synthèse et caractérisation physicochimique des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ », Thèse de Doctorat, Université Mohamed Kheider-Biskra (2015).
- [10] J. F. Marucco, « Chimie des solides », EDP Siences ed, (2004).
- [11] J. Inoue, M. Shimizu, *J. Phys. F: Met. Phys*, 12 (1982) 1811.
- [12] N. Mahamdioua, « Etude des propriétés structurales et de magnéto-transport des doubles pérovskites $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$, avec différents dopages », Thèse de Doctorat, Université Mohamed Seddik BenYahia -Jijel (2014).
- [13] I. Belal, « Elaboration et étude de l'effet de température de frittage intermédiaire et du dopage sur les propriétés structurale, microstructurale et électrique des composés $\text{La}_{0.7-x}\text{Gd}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($x=0.0$ et 0.2) », Mémoire de Master, Université Mohamed Seddik BenYahia -Jijel (2018).
- [14] C. Zener, *Phys. Rev.* 82 (1951) 403.
- [15] M. Baazaoui, « Elaboration et étude des propriétés structurales, magnétiques, électriques et magnétocaloriques d'oxydes mixtes type Pérovskites » Thèse de Doctorat, Université de Grenoble (2012).
- [16] Ohandley. *Modern Manetic Materials: Principles and Applications*, Wiley: New York, (2000).

- [17] N. Spaldin, *Magnetic Materials: Fundamentals and Device Applications*, Cambridge University- Press (2003).
- [18] F. Issaoui, « Etude des propriétés magnétiques des matériaux à bases des métaux de transition sous forme de poudre (A_2BO_4) et monocristaux (RMX_5) », Thèse de Doctorat, Université-Grenoble (2012).
- [19] R. M'nassri, «Elaboration et caractérisations physiques des manganites à effet magnéto calorique », Thèse de Doctorat, Université Sfax-Tunisie (2013).
- [20] R. Chihoub « Etude du dopage par le cuivre sur la structure et la magnéto résistance des pérovskites $Re_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ (Re=Pr,Sm) », Mémoire de Magistère, Université Mohamed Seddik BenYahia -Jijel (2011).
- [21] C. Autret, « Etude de pérovskites de manganèse (et structures dérivées) à propriétés de magnéto résistance colossale », Thèse de Doctorat, Université de Caen (2002).

*Méthodes de Synthèse
et de Caractérisations*

II.1. Introduction

En général, il y a plusieurs méthodes de synthèse des oxydes mixtes à basse manganites de structure pérovskites comme la méthode sol-gel, la synthèse par Co-précipitation, la méthode hydrothermale et la réaction à l'état solide. Nous expliquons dans ce chapitre la méthode que nous avons utilisée pour la synthèse de nos échantillons et les techniques de caractérisation.

II.2. Méthode de synthèse

II.2.1. Méthode de sol-gel

La méthode sol-gel est une voie de chimie douce permettant l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes formes (couche mince, poudre, fibre). Elle implique la transition d'un système de l'état liquide « sol » à l'état solide « gel ». L'état liquide peut être constitué d'entités moléculaires ou de particules colloïdales généralement obtenues à partir de sels métalliques ou de composés organométalliques. La transformation de l'état liquide à l'état solide se fait par des réactions chimiques d'hydrolyse, de condensation et de polymérisation à basse température. Le solide obtenu est un réseau tridimensionnel à viscosité infinie appelé gel. Le gel humide est généralement séché et parfois traité thermiquement [1].

II.2.2. Méthode de Co-précipitation

La méthode de synthèse par Co-précipitation, proposé par Wackowski et ses collaborateurs utilisent du nitrate d'ammonium, ajouté dans la solution des précurseurs de la pérovskite. Le produit obtenu est décomposé à 300°C et puis calciné dans l'oxygène à 500°C. Sont obtenus de cette façon des pérovskites avec des surfaces spécifiques de 30 m²/g.

Les précurseurs des sites A et B de la structure pérovskite (acétate, chlorure, nitrate) sont mélangés dans l'eau. Toutes les espèces sont ensuite précipitées à pH basique sous forme d'oxalate ou d'hydroxyde, après les étapes intermédiaires de décantation, rinçage et filtration le précipité subit un lavage destiné à casser les agglomérats. Les qualités chimiques (stœchiométrie, homogénéité) et physique (granulométrie, forme des grains) de ces poudres sont bonnes. Les paramètres suivants ont une grande importance :

- Contrôle du pH.
- Temps d'agitation.

- Ordre d'introduction des réactifs dans la solution basique.
- Contrôle de la température ambiante [2].

II.2.3. Méthode de réaction à l'état solide

Cette voie de synthèse largement utilisée pour l'élaboration de composés cristallisés consiste à faire réagir, à haute température, les produits de départ sous forme de poudres. En général, les réactifs sont des oxydes et des carbonates, mélangés en proportions stœchiométriques dans un mortier d'agate. La poudre peut être ensuite compactée sous forme de pastille à l'aide d'une presse uni axiale, dans un moule sous une pression d'environ 7500 bars. Les températures de traitements thermiques sont élevées, de 1000°C et plus, pendant des durées relativement longues pour obtenir un corps homogène. Ce mode opératoire est simple et permet de préparer de grandes quantités de produit simultanément. Cependant les poudres ainsi obtenues sont micrométriques. L'avantage principal de cette méthode c'est qu'elle est très simple à réaliser et très utilisée dans le domaine industriel. Cette méthode présente cependant plusieurs inconvénients [3] :

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

II.2.4. Comparaison entre les méthodes

Les méthodes présentées permettent d'obtenir des poudres de pérovskite avec des surfaces spécifiques, des températures de calcination et des puretés convenant à une utilisation en catalyse. Le tableau 1 reprend les principaux avantages et inconvénients de chaque méthode [4].

Méthodes	Avantages	Inconvénients
Voie solides	Surface élevées, Structure à basse T	Contamination, Stabilité thermique
Sol –Gel	Flexible, dispersion homogène, technologie mature	Solvant, Résidus carbonés.
Co-précipitation	Forte surface, Faible contamination	Solvants, Méthode dépendant de la pérovskite.

Tableau II.1: Comparaison entre les différentes méthodes de synthèse.

II.3. Préparation des échantillons

II.3.1. Matières premières

La synthèse des échantillons a été réalisée par la réaction à l'état solide à haute température et pendant des durées relativement longues. Dans ce qui suit, nous commençons par présenter le calcul des masses de départ des différents constituants, après nous décrirons le protocole qui contient les étapes de préparation des échantillons.

Oxydes	Masse Molaire (g/mol)	Caractéristiques
Oxyde de Lanthane  La_2O_3	325.808	Est un composé inorganique insoluble dans l'eau mais soluble dans l'acide. Il a des propriétés semi-conductrices et utilise dans certains matériaux ferroélectriques et constitue une matière première pour certains catalyseurs.
Oxyde de Manganèse  MnO_2	86.936	C'est la principale source du manganèse est un composé inorganique insoluble dans l'eau mais soluble dans les acides et utilisé dans les mélanges de cathodes de batterie et les composants électroniques.
Oxyde d'Yttrium  Y_2O_3	225.809	est un composé inorganique. Il s'agit d'un solide blanc cristallisé et stable à l'air libre.
Carbonate de Strontium  SrCO_3	147.628	est une poudre blanche, inodore, sans saveur. Il est insoluble dans l'eau mais soluble dans les acides et utilisée comme colorant à bas coût et dans les fusées éclairantes.
Carbonate de Baryum  BaCO_3	197.335	est un composé insoluble dans l'eau soluble dans l'acide et utilisé dans l'industrie du verre et de l'industrie de fabrication de briques, de la céramique.

Tableau II.2 : Produits de départ et leurs caractéristiques.

II.3.2. Calcul théorique des masses

Les trois échantillons élaborés ont la formule $\text{La}_{0.6}\text{Y}_{0.1}\text{Ba}_{0.1}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$. Donc on a calculé les masses pour élaborer nos échantillons.

$$\text{On a le nombre de mole : } n \text{ (mol)} = \frac{m \text{ (g)}}{M \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)} \quad \Rightarrow \quad m = n * M$$

La masse totale :

$$M = \frac{0.6}{2} (325.808) + \frac{0.1}{2} (225.809) + 0.1 (197.335) + 0.2 (147.628) + 86.936 = 245.22795 \text{ g}$$

Donc le facteur de division est :

$$Y = \frac{m}{2} = \frac{245.22795}{2} = 122.613975$$

Pour obtenir 2g des produits de départ ; on divise les masses des composés sur le facteur « y » on obtient :

$$\text{La}_2\text{O}_3 = \frac{325.808}{122.613975} \times 0.3 = 0.797155462 \text{ g}$$

$$\text{Mn O}_2 = \frac{86.936}{122.613975} = 0.7090201952 \text{ g}$$

$$\text{Y}_2\text{O}_3 = \frac{225.809}{122.613975} \times 0.05 = 0.092081265 \text{ g}$$

$$\text{SrCO}_3 = \frac{147.628}{122.613975} \times 0.2 = 0.240801262 \text{ g}$$

$$\text{BaCO}_3 = \frac{197.335}{122.613975} \times 0.1 = 0.160940056 \text{ g}$$

II.3.3. Procédure expérimentale

II.3.3.1. Mélange et broyage

Il s'agit d'une des phases essentielles du cycle de fabrication d'un solide à structure pérovskite. C'est également au cours de cette opération que l'on obtient une répartition uniforme des précurseurs. Les poudres sont pesées suivant les quantités stœchiométriques prévues par l'équation de réaction [5].



Figure II.1 : Balance de type ADAM

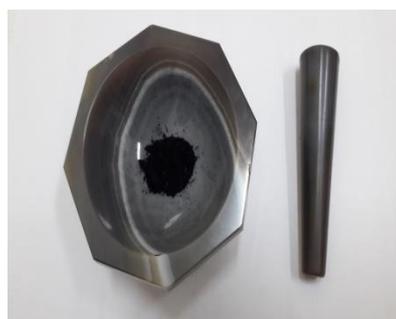


Figure II. 2 : Mortier en agate

II.3.3.2. Calcination

Après la première opération de mélange-broyage des oxydes de départ, le produit obtenu est porté à haute température pour permettre une réaction en phase solide : C'est l'opération de calcination dont le but est d'obtenir la poudre la plus homogène possible chimiquement sans toutefois que la taille des grains ne soit trop importante pour conserver une bonne réactivité. (Dans ce traitement on peut contrôler l'atmosphère, la température, la vitesse de montée en température, la durée de palier, la vitesse de descente en température).

La poudre calcinée est à nouveau broyée pour diminuer la taille des grains et augmenter sa réactivité [6].

II.3.3.3. Mise en forme

Après la calcination, les échantillons sont rebroyés afin de réduire la taille des grains, de l'homogénéiser et augmenter sa réactivité et pressés sous forme des pastilles, pour ce faire, la poudre est placée dans un moule en acier, puis subit une pression de 4 tonnes à l'aide d'une presse de type MEGA.

II.3.3.4. Frittage

Le frittage est un procédé de fabrication de pièces consistant à chauffer une poudre sans la mener jusqu'à la fusion dans un four de type **Nabertherm**. Dans notre travail nous avons varié la température des traitements thermiques, on a effectué les traitements à différentes températures (1150°C/12h, 1200°C/14h, 1300°C/10h).



Figure II.3: Four de type Nabertherm.

Les procédures expérimentales adoptées pour la préparation de nos échantillons sont schématisées dans l'organigramme suivant :

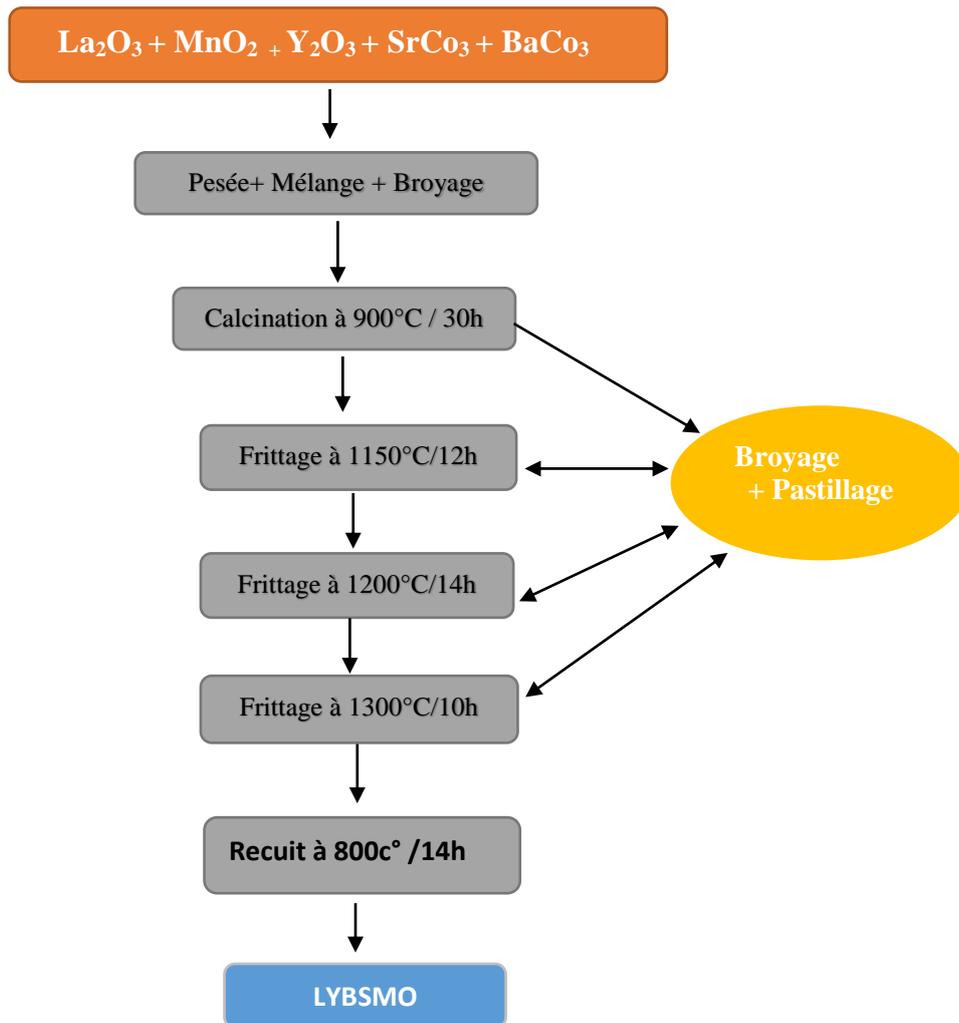


Figure II.4: Protocole de préparation des échantillons : $\text{La}_{0.6}\text{Y}_{0.1}\text{Ba}_{0.1}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$.

II.4. Techniques de caractérisation

Nous présenterons dans cette partie, les diverses techniques d'investigation que nous avons utilisées pour caractériser les échantillons que nous avons élaboré.

- Diffraction de rayons X sur poudres (DRX).
- Microscopie électronique à balayage (MEB).
- Microanalyse par dispersion d'énergie de photons X (EDAX).
- Méthode des quatre points.

II.4.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode non destructive utilisée pour caractériser la structure d'un matériau. Elle s'applique sur des petites quantités de matière dans un milieu cristallin possédant un arrangement périodique ordonné. Elle permet d'identifier facilement

les phases cristallisées présentes par comparaison avec des bases de données de plus de 69500 composés répertoriés (JCPDS). Aussi elle permet de déterminer plusieurs paramètres structuraux tels que les paramètres de maille, les positions cristallographiques des atomes, la taille et l'orientation des cristallites constituant le matériau.

II.4.1.1. Principe de la diffraction des rayons X

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques de longueur d'onde comprise entre 0.01 et 10 Å. Mais le domaine utilisé pour la caractérisation des matériaux est 0.1 à 10 Å. La diffraction des rayons X est un phénomène de diffusion cohérente qui se produit lorsqu'ils interagissent avec la matière organisée. L'onde diffractée résulte de l'interférence des ondes diffusées par chaque atome. Elle dépend donc de la structure cristallographique. Lorsqu'un faisceau incident de rayons X monochromatiques est focalisé sur l'échantillon à caractériser, il interagit avec le nuage électronique des atomes. Si l'échantillon présente une structure cristalline il peut y avoir un phénomène de diffraction, lorsque les ondes associées aux rayons X sont en phase, ce qui arrive lorsque la condition de Bragg (Fig. II.5) est satisfaite :

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

Où :

d_{hkl} représente la distance inter-réticulaire du réseau cristallin.

λ est la longueur d'onde du faisceau incident.

n est un entier qui représente l'ordre de la réflexion.

θ représente l'angle d'incidence des RX par rapport à la surface de l'échantillon.

Cette condition dépend de la distance entre les plans réticulaires du réseau cristallin, ainsi chaque famille de plans de distance inter-réticulaire d_{hkl} est à l'origine d'un faisceau diffracté sous un angle d'incidence θ [7].

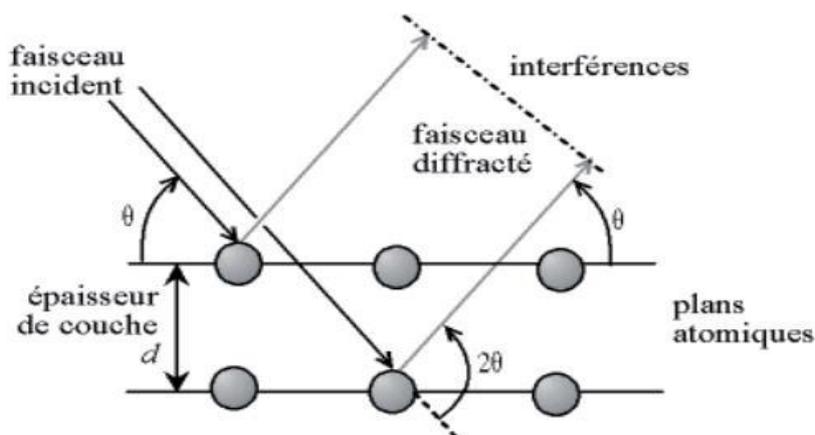


Figure II.5 : Schéma de diffraction de Bragg.

Chaque composé cristallin donne cependant un diagramme qui constitue une sorte de signature dont l'analyse constitue un puissant moyen d'identification. Comme les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller $\{hkl\}$, on peut indexer les pics de diffraction selon ces indices [8].

II.4.1.2. Appareil utilisé

L'appareil utilisé dans notre travail est un diffractomètre de type D8-Advance de Bruker AXS, au sein du laboratoire des rayons X de l'Université de Abant Izzet Baysal- Bolu-Turquie (Fig. II.6). Le faisceau incident des rayons X provient d'une anticathode en cuivre utilisant les rayonnements $K\alpha$ ($\lambda=1.54051 \text{ \AA}$). Les profils des raies seront mesurés à l'aide d'un système automatique de comptage point par point avec un pas de 0.02 sur un domaine angulaire compris entre 20° et 80° .



Figure II.6 : Diffractomètre des rayons X.

II.4.1.3. Informations extraites d'un diffractogramme

- **Position** : détermination des positions des pics permet l'identification de phases cristallines connues, le calcul de ses paramètres de maille, détermination possible du groupe d'espace.
- **Forme** : la forme des raies donne des informations sur la taille des domaines cohérents de diffraction et sur le taux de défauts de structure présents dans l'échantillon.
- **Intensité relative** : la détermination des intensités relatives des raies permet de remonter à la position des différents atomes dans la maille cristalline (analyse structurale).
- **Elargissement des pics** : détermination de taille et forme des cristallites (analyse microstructurale) [9].

II.4.1.4. Détermination de la taille moyenne des cristallites par la méthode de Scherrer

La loi de Debye – Scherrer permet de relier directement les raies de diffraction à la taille moyenne des cristaux du solide et d'en avoir une estimation. Dans le cas de particules de faible diamètre déposées sur un support, la moyenne de la taille des cristallites peut être considérée comme le diamètre moyen des particules supportées [10].

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{II.2}$$

D : taille moyenne des cristaux dans la direction hkl en (Å),

k : constante entre 0.87 et 1,

λ : longueur d'onde du rayonnement incident en (Å),

β : largeur à mi – hauteur ou FWHM (Full Width at Half Maximum) en (radian),

θ : angle de Bragg.

II.4.1.5. Méthode d'affinement (Méthode de Rietveld)

La méthode de Rietveld est une technique d'analyse très fine des diagrammes de diffraction des rayons X. Elle fut développée en 1969 par le cristallographe Néerlandais Hugo Rietveld. Elle consiste à décrire complètement le diagramme y compris le bruit de fond, la forme, la position et les intensités des raies de diffraction observées pour les différentes phases à l'aide de modèles structuraux.

Pour simuler la forme de chaque pic, on peut recourir à une fonction mathématique, à priori, sans signification spécifique, par exemple une fonction gaussienne, lorentzienne, ou une fonction de pseudo-Voigt (qui est un mélange d'une gaussienne et d'une lorentzienne), et affiner sa largeur à mi-hauteur **H** (FWHM, « Full Width at Half Maximum » en anglais). On a par conséquent autant de largeurs à affiner que de pics.

On procède par affinement progressif des paramètres des modèles par technique de moindres carrés jusqu'à obtenir un accord aussi bon que possible entre les diagrammes observé et calculé avec les modèles. Elle nécessite la connaissance des phases en présence et de leur structure (y compris le type structural ou les positions atomiques). La méthode Rietveld est la plus précise pour déterminer des paramètres de maille et pour la quantification des structures

$$M = \sum_i W_i (Y_i - Y_{ic})^2 \quad \text{II.3}$$

Où

Y_i = l'intensité observée pour un angle de diffraction $2\theta_i$

Y_{ci} = l'intensité calculée pour un angle de diffraction $2\theta_i$

W_i = est le poids associé à l'intensité Y_i .

Dans ce but, on utilise fréquemment le facteur de profil du spectre pour rendre compte de la qualité de l'affinement.

$$R_p = \frac{\sum_i |Y_i - Y_{ci}|}{\sum_i Y_i} \quad \text{II.4}$$

De même pour permettre la comparaison avec les résultats d'affinement de structure basée sur les intensités intégrées, on calcule habituellement le facteur de Bragg :

$$R_B = \frac{\sum_i I_K - I_K^{cal}}{\sum_k I_K} \quad \text{II.5}$$

Le facteur de Bragg représente le meilleur critère pour s'assurer de l'accord entre les données expérimentales et le modèle structural utilisé.

Il est possible de calculer un paramètre statistique qui doit tendre vers l'unité pour un affinement réussi, dénommé le « goodness of fit » :

$$X^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad \text{II.6}$$

Avec

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i w_i Y_i^2 (Y_i - Y_{ci})^2}{\sum_i w_i Y_{ci}^2} \right]^{1/2} \quad \text{II.7}$$

Et

$$R_{exp} = \left[\frac{N-p}{\sum_i w_i Y_{ci}^2} \right]^{1/2} \quad \text{II.8}$$

Où N est le nombre de points mesurés dans le diagramme et P le nombre de paramètres libres utilisés lors de l'affinement.

Ces facteurs caractérisent la qualité de l'affinement dans son ensemble, en tenant compte à la fois des formes des raies, du bruit de fond et des intensités des raies de diffraction.

II.4.2. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage MEB ou « Scanning Electron Microscopy » SEM est une technique d'analyse des surfaces des solides, elle constitue un outil très performant dans le domaine des sciences des matériaux car elle permet la description morphologique, reposée sur l'interaction électron-matière. Elle produit des images tridimensionnelles de la surface des échantillons avec une résolution pouvant atteindre quelques nanomètres. Cette technique basée sur la détection des électrons secondaire récoltés par bombardement d'échantillon.

II.4.2.1. Principe de la méthode

Le fonctionnement du microscope électronique à balayage est fondé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon (Figure II.7). Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent

profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction". Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau. La figure (II.8) illustre les différents types de radiations émises lors de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec la matière.

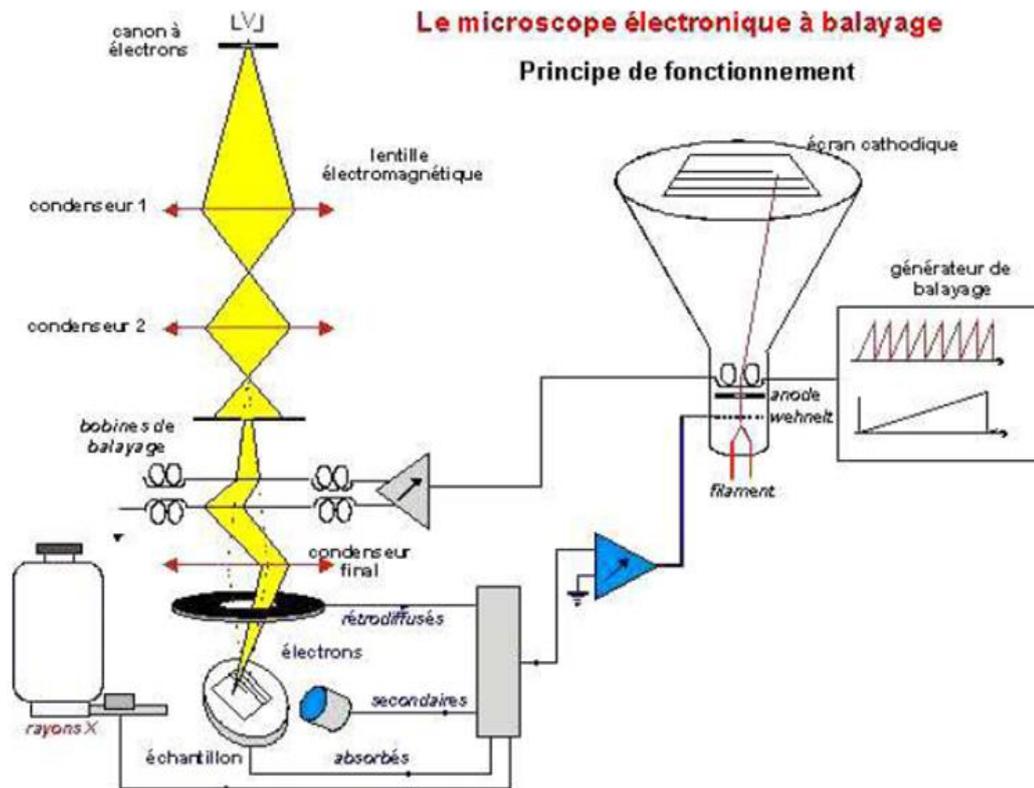


Figure II.7: Schéma du principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage.

Le microscope électronique à balayage MEB est un appareil d'analyse adapté à l'observation de la topographie des surfaces par détection d'électrons secondaires (le contraste topographique), il permet également la distinction d'élément ou phases présents en surface par détection d'électrons rétrodiffusés (contraste chimique, ou contraste du numéro atomique Z).

Dans notre travail, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage MEB de type JEOL JSM-6390 LV, équipé d'un canon à électrons, avec une tension accélératrice de 20 kV et un grandissement de 3000.

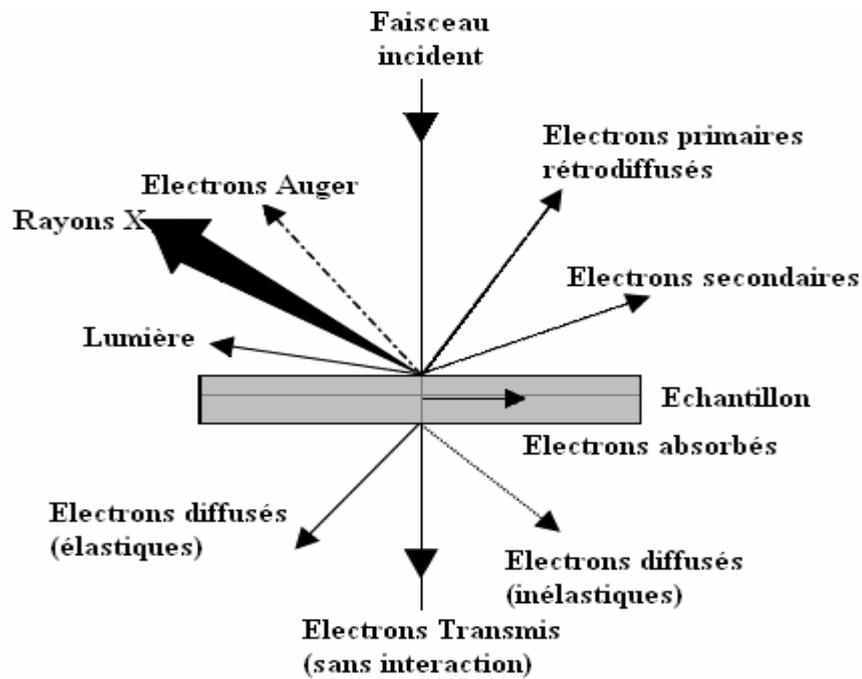


Figure II.8 : interaction électron matière « poire d'interaction ».



Figure II.9: Microscope électronique à balayage MEB.

II.4.3. Microanalyse par dispersion d'énergie de photons X (EDAX)

Les microscopes électroniques à balayage sont généralement équipés d'un spectromètre X. C'est un outil réponsus pour la caractérisation des matériaux, il permet d'obtenir à la fois la morphologie et la répartition des constituants.

Le faisceau d'électron primaire généré par le canon du microscope interagit avec les atomes de l'échantillon (chocs de type inélastiques), ceux-ci sont ionisés. Ils passent de l'état fondamental à

l'état excité par l'éjection d'un électron, ce dernier est dit « secondaire ». Les atomes ionisés retournent à leur état d'équilibre en réaménageant leur cortège électronique.

Ce rayonnement peut être détecté et enregistré, ces rayons ayant des énergies caractéristiques de chaque élément et la détermination de la composition chimique de l'échantillon est basée sur l'intensité relative de chacun des éléments dans l'échantillon. L'enregistrement des rayons X donne un diagramme duquel on peut accéder à un calcul des proportions en masse de chaque constituant. Pour nos échantillons nous avons utilisé le même MEB avec une énergie correspondante à 20 KV [11].

II.4.4. Techniques de caractérisation électrique

La méthode des quatre pointes est une méthode expérimentale utilisée couramment pour mesurer la résistance carrée et/ou la résistivité. Elle consiste à placer les 4 pointes loin des bords de l'échantillon qui a en général une forme parallélépipédique allongée. On envoie un courant I entre la pointe 1 et la pointe 4 et on mesure la ddp V entre les pointes 2 et 3, le rapport $\frac{V}{I}$ est lié à la résistivité en fonction des dimensions et la profondeur de l'échantillon.

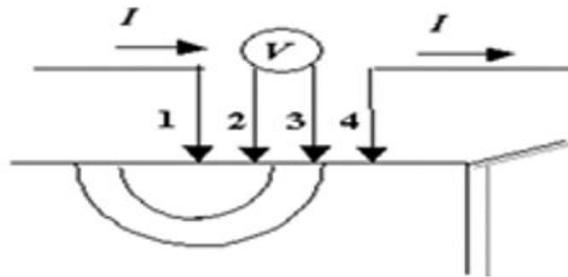


Figure II.10: Méthode de mesure 4 points.

Références du chapitre II

- [1] L. Truffaut, « Synthèse et caractérisation de nanoparticules à base d'oxydes de cérium et de fer pour la filtration des UV dans les produits solaires », Thèse de Doctorat, Université d'Orléans (2010).
- [2] B. V. Tilak, R.S.Y.Srinivasan, *Comprehensive treatise of Electrochemistry*, Ed Plenum press New York, (1982).
- [3] R. Hasseni, « Effet de la température de calcination et de l'agent de complexation sur les propriétés structurales d'un oxyde mixte », Mémoire de Master, Université Mohamed Khider - Biskra (2014).
- [4] M. Pierre, « Réduction catalytique de NOX par les hydrocarbures sur les catalyseurs à base de pérovskite : applications à la dépollution de moteur Diesel », Thèse de Doctorat, Université de Lille1 (2009).
- [5] K. Adaika, « Synthèse et caractérisation physicochimique des oxydes $\text{La Cr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ », Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider -Biskra (2015).
- [6] Kh. El Maalam, « Propriétés magnétocaloriques des matériaux composites $(\text{La}_{0.7-x}\text{Nd}_x)\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3 / \text{CuO}$: De l'élaboration à l'application de la réfrigération magnétique», Thèse de Doctorat, Université de Mohammed V- Rabat (2016).
- [7] El-h. Benyahia, « Caractérisation structurale et optique de couches minces formées par des agrégats des nano cristaux de ZnO », Thèse de Magister, Université Mentouri- Constantine
- [8] F. Issaoui, « Etude des propriétés magnétiques des matériaux à bases des métaux de transition sous forme de poudre (A_2BO_4) et monocristaux (RMX_5) », Thèse de Doctorat, Université Grenoble (2012).
- [9] Kh. Bettine, « Elaboration et étude des propriétés physico-chimiques d'une manganite type Pérovskite $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.2}\text{Ca}_{0.1}\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($x=0.0$ et 0.1) », Mémoire de Master, Université Mohamed Seddik BenYahia -Jijel (2019).
- [10] R. Ran, X. Wu, D. Weng, *J. Alloys Compd.*, 414 (2006) 169.
- [11] I. Belal, « Elaboration et étude de l'effet de température de frittage intermédiaire et du dopage sur les propriétés structurale, microstructurale et électrique des composés $\text{La}_{0.7-x}\text{Gd}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($x=0.0$ et 0.2) », Mémoire de Master, Université Mohamed Seddik BenYahia -Jijel (2018).