

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche

Scientifique

Université M.S.B.Y de Jijel

Faculté des sciences et de la technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire de fin d'études pour obtenir le diplôme de master en génie des procédés

Option : Génie des Procédés des Matériaux

Présenté Par :

Boukrika Moufida et Lagha Zahira

*Thème*

*Etude bibliographique des propriétés structurales  
et physiques d'une manganite élaborée par  
différents procédés*

Soutenu le 15/9/2021 devant le jury composé de :

<b>Pr. Amira Abderrazak</b>	Université de M.S.B.Y Jijel	Président
<b>Mr. Boufligha Sadek</b>	Université de M.S.B.Y Jijel	Rapporteur
<b>Dr. Amirouche Leila</b>	Université de M.S.B.Y Jijel	Examinatrice

**Promotion : 2020/2021**



# *Remerciement*

*Tout d'abord, nous voulons adresser toute notre reconnaissance monsieur BOUFLIGHA SADEK qui fut pour nous un directeur de mémoire attentif et très disponible tout au long de la réalisation de ce mémoire malgré ses nombreuses charges. On le remercie pour ses multiples conseils, ses remarques constructives, et ses orientations.*

*Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury :  
Pr. Amira Abderrazak « Professeur à l'université de Jijel » et  
Dr. Amirouche Leila « Docteur à l'université de Jijel » pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre travail en acceptant d'examiner, et l'enrichir par leurs propositions.*

*Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à tous les professeurs qui nous ont enseigné sans oublier de remercier nos collègues de la promotion.*

*Merci*





# *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail à :*

*Mes très chers parents qui ont sacrifié et consacré leur vie  
pour me voir réussir,*

*à l'âme de mon cher père ce qu'il n'oubliera jamais,*

*Et ma chère adorable mama qu'Allah la garde*

*À toute ma famille, mes proches et mes chères cousines.*

*A mon amie Moufida*

*Ainsi que toutes mes amies et toute la promo de génie des  
matériaux*

*Zahira Lagha*



# *Dédicace*

*Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, l'amour, le respect, la reconnaissance,*

*C'est tout simplement que : Je dédie ce mémoire à :*

*Mes Parents : les plus chers au monde que dieu les garde et les protège. Ils m'ont soutenu tout au long de ma vie et dans mon parcours universitaire.*

*à l'âme de ma grand-mère du'elle n'oubliera jamais*

*à mes frères et mes sœurs : Oussama, Abdelhadi, Messaoud, Nassiha, Soumia.*

*à mon mari : pour s'être tenu à côté de moi*

*A mon amie Zahira*

*Et un merci spécial à ma famille, la famille de mon mari et tous mes amis sans exception*

*Boukrika Moufida*

# ***Liste des abréviations***

## *Liste des abréviations*

AFM :	Antiferromagnétique.
ATG :	Analyse thermogravimétrique.
c :	Constante de Currie.
C :	Le nombre des contraintes appliquées.
D :	La taille des cristallites.
$d_{hkl}$ :	La distance interréticulaire.
e :	La charge de l'électron.
Ech :	Echantillon.
EDAX :	Spectroscopie de rayon X à dispersion d'énergie (en anglais : Energy-dispersive X-ray spectroscopy).
FM :	Ferromagnétique.
FTIR :	Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier.
FWHM:	Largeur à mi-hauteur (en anglais: Full width at half maximum).
Gof	Goodness of fit .
h :	Constante de Planck réduite.
I :	L'intensité du courant électrique traversant le matériau en (mA).
$I_{obs}$ :	L'intensité intégrée observée de la $i^{eme}$ réflexion [pfd]
K :	Facteur de forme (K=0.9).
LSSG :	$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ élaboré par la méthode sol-gel.
LSSS :	$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ élaboré par la méthode de réaction à l'état solide.
me :	La masse de l'électron.
MEB :	Microscopie électronique à balayage.
MET:	La microscopie électronique en transmission.

MR :	Magnétorésistance.
$n_{eff}$ :	Le nombre effectif de magnéton de Bohr.
PM :	Paramagnétique.
$R = V/I$ :	La résistance électrique du matériau traité.
$r_A$ :	Rayon ionique moyen de A.
$r_B$ :	Rayon ionique moyen de B.
$r_O$ :	Rayon ionique de l'oxygène.
$R_p$ :	R-profile.
$R_{WP}$ :	R- weighted profile (la fonction minimisée).
S	Le spin de l'atome.
SG :	Sol-gel.
SS :	Réaction à l'état solide (en anglais : solid state reaction).
$t_G$ :	Le facteur de tolérance.
$T_N$ :	La température de transition, appelée température de Néel.
UV-visible :	Ultraviolet-visible.
V :	La tension appliquée en (mV).
$V_O$ :	Un défaut lacunaire de type anionique
	Le poids associé à l'intensité $Y_i$ .
$X_{A-O}$ :	La différence d'électronégativité entre A et O.
$X_{B-O}$ :	La différence d'électronégativité entre B et O.
$Y_{ci}$ :	L'intensité calculée pour un angle de diffraction $2\theta_i$ .
$Y_i$ :	L'intensité observée pour un angle de diffraction $2\theta_i$ .
$Y_{i_{obs}}$ et $Y_{i_{calc}}$ :	Les intensités observées au point $2\theta_i$ .
$\rho$ :	La résistivité électrique.

$\rho_0$ :	La résistivité sans champ magnétique.
$\rho_H$ :	La résistivité avec champ magnétique.
$\delta$ :	L'électronégativité.
$\theta_{hkl}$ :	L'angle de diffraction .
$\lambda$ :	Longueur d'onde de rayonnement appliqué.
$\beta$ :	La largeur à mi-hauteur du pic en radian.
$\theta$ :	La position du pic.
$\theta_P$ :	La température critique appelée température de Curie
$X$	La susceptibilité magnétique.
$\mu_{eff}$ :	Le moment magnétique effectif .
$\mu_B$ :	Le magnéton de Bohr.



# ***Liste des figures***

## *Liste des figures*

<b>Figure I.1:</b>	Schéma de la maille élémentaire de la pérovskite simple cubique ABO <sub>3</sub> (Origine en A).....	3
<b>Figure I.2:</b>	Schéma de la maille élémentaire de la pérovskite simple cubique ABO <sub>3</sub> (Origine en B) .....	3
<b>Figure I.3:</b>	Présentation cristallographique de la structure orthorhombique du matériau LaMnO <sub>3</sub> . .....	5
<b>Figure I.4:</b>	Schéma représentatif de la maille rhomboédrique de l'oxyde mixte LaCoO <sub>3</sub> ...	5
<b>Figure I.5:</b>	Schéma représentatif d'un sous réseau anionique octaédrique BO <sub>6</sub> .....	8
<b>Figure I.6:</b>	Diagramme de phase du composé La <sub>1-x</sub> Ca <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub> .....	9
<b>Figure I.7:</b>	Courbe représentative de l'ATG sous atmosphère réductrice (la dérivée première est en gras) de l'oxyde β – MnO <sub>2</sub> .....	11
<b>Figure I.8:</b>	Illustration schématique de la forme appliquée pour les mesures de la résistivité par la technique des quatre points.....	13
<b>Figure I.9:</b>	Courbe présente les propriétés électriques-diélectriques et analyse d'impédance complexe de manganite La <sub>0.5</sub> Ca <sub>0.5-x</sub> Ag <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub> .....	14
<b>Figure I.10:</b>	Courbes de l'effet de la température de frittage sur la structure et les propriétés magnétiques et électriques de manganite simple pérovskite La <sub>0.67</sub> Ca <sub>0.33</sub> MnO <sub>3</sub> .....	15
<b>Figure I.11:</b>	Schéma de la Température de transition de phase d'isolant - métal (TIMT ou bien TMI pour métal transition d'isolant) de différents oxydes.....	16
<b>Figure I.12:</b>	Représentation de la variation de MR% en fonction de la température du composé La <sub>0.67</sub> Ca <sub>0.33</sub> MnO <sub>3</sub> .....	17
<b>Figure I.13:</b>	Courbes d'évolution de l'aimantation en fonction : (a) température ; (b) champ magnétique.....	18
<b>Figure I.14:</b>	Représentation schématique d'un ordre de spin dans la matière Ferro.....	20
<b>Figure I.15:</b>	Représentation de la variation de l'inverse de la susceptibilité $\frac{1}{\chi}$ en fonction de la température.....	22
<b>Figure II.1:</b>	Schéma représentatif d'un mortier en agate.....	25
<b>Figure II.2:</b>	Schéma représentatif d'un broyeur à bille.....	25

<b>Figure II.3:</b>	Cycle thermique de la calcination.....	26
<b>Figure II.4:</b>	Schéma présentatif d'une presse hydraulique.....	26
<b>Figure II.5:</b>	Schéma de la polymérisation sol-gel.....	28
<b>Figure II.6:</b>	Schéma de la gélification d'une solution visqueuse .....	29
<b>Figure II.7:</b>	Illustration de la loi de Bragg.....	31
<b>Figure II.8:</b>	Diffractomètre de poudres en géométrie Bragg-Brentano.....	32
<b>Figure II.9:</b>	Schéma du microscope électronique à balayage.....	35
<b>Figure III.1:</b>	Diffractogramme et raffinement par la méthode de Rietveld des deux échantillons <b>(a)</b> : élaboré par la réaction à l'état solide, <b>(b)</b> élaboré par la méthode sol-gel.....	37
<b>Figure III.2:</b>	Micrographes des deux échantillons, <b>(a)</b> échantillon préparé par sol-gel <b>(b)</b> échantillon préparé par réaction à l'état solide .....	40
<b>Figure III.3:</b>	Micrographie et distribution des taille des grains des deux matériaux synthétisés par deux méthodes différentes.....	41
<b>Figure III.4:</b>	Courbe de la magnétisation et de sa dérivée en fonction de la température et sa dérivée $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$ .....	42
<b>Figure III.5:</b>	Courbe de la variation de la magnétisation en fonction de la température du manganite préparé par la méthode sol-gel et la méthode de réaction à l'état solide.....	42
<b>Figure III.6:</b>	Représentation de l'évolution de la dérivée de la magnétisation en fonction de la température des deux échantillons préparés par deux méthodes d'élaboration différentes.....	43
<b>Figure III.7:</b>	Courbes présentent l'évolution de la susceptibilité et sa dérivée par rapport à la température en fonction de la température des deux échantillons préparés par deux méthodes d'élaboration différentes (méthode sol-gel et méthode de réaction à l'état solide).....	44
<b>Figure III.8 :</b>	Courbes de la résistivité en fonction de la température du manganite pérovskite $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ préparé par sol-gel et par réaction à l'état solide composé.....	45

- Figure III.9 :** Courbes de l'évolution de la résistivité en fonction de la température du manganite  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  préparé par la méthode de réaction à l'état solide (SS) et la méthode sol-gel (SG)..... 45
- Figure III.10 :** Courbes présentent l'évolution de la magnéto-résistance en fonction de la température du manganite  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  préparé par la méthode de réaction à l'état solide (SS) et la méthode sol-gel (SG)..... 46
- Figure III.11 :** Courbes de l'évolution de la résistivité avec la température pour  $H=0$  et  $H=1.5\text{T}$  ainsi que la variation de la magnéto-résistance avec la température, du manganite  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  préparé par deux méthodes : (a)-méthode de réaction à l'état solide, (b)- méthode sol-gel..... 47

# ***Liste des tableaux***

## *Liste des tableaux*

<b>Tableau I.1:</b>	Différentes symétries adoptées par la structure pérovskite en fonction du facteur de tolérance $t$ .....	6
<b>Tableau III.1:</b>	les paramètres cristallins, le volume de la maille, les distances moyennes de liaison (Mn-O), l'angle moyen (Mn-O-Mn) de la structure des deux échantillons préparés par sol-gel (SG) et préparés par réaction à l'état solide (SS).....	39
<b>Tableau III.2:</b>	Comparaison des paramètres structuraux des deux matériaux préparés par la méthode de réaction à l'état solide et la méthode sol-gel.....	39

# ***Sommaire***

# Sommaire

Remerciement	
Dédicace	
Liste des abréviations	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale .....	1

## ***Chapitre I : Généralité sur les oxydes pérovskite à base de manganèse, leurs propriétés et leurs applications***

I.1	Généralités sur les oxydes pérovskites à base de manganèse .....	3
I.1.1	Structure des oxydes des métaux de transition type pérovskite .....	3
I.1.2	Structure des manganites pérovskites .....	7
I.1.2.1	Stœchiométrie des manganites pérovskites ( $AMnO_3$ ) .....	7
I.1.2.2	Non stœchiométrie des manganites pérovskites ( $AMnO_{3\pm\delta}$ ).....	9
I.2	Propriétés chimiques .....	10
I.3	Propriétés physiques des matériaux manganites pérovskites.....	11
I.3.1	Propriétés électriques.....	12
I.3.2	Propriétés magnétiques.....	17

## ***Chapitre II : Méthodes de synthèse et de caractérisation structurale et microstructurale des manganites pérovskites.***

II .1	Méthodes de synthèses des manganites, avantages et inconvénients.....	24
II.1.1	Synthèse par voie sèche (réaction à l'état solide) .....	24
II.1.2	Synthèse par voie humide.....	27
II.1.3	Autres méthodes.....	29
II.1.4	Avantages et inconvénients des méthodes d'élaboration.....	30
II.2	Techniques de caractérisations structurales et microstructurales.....	30
II.2.1	Diffraction des rayons X.....	31
II.2.2	Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	35



II.2.3	Autres méthodes.....	36
--------	----------------------	----

### ***Chapitre III : Caractérisation structurale et microstructurale***

III. 1	Caractérisation structurale et microstructurale.....	37
III. 1.1	Caractérisation structurale.....	37
III.1.2	Caractérisation microstructurale.....	40
III.2	Caractérisation magnétique et électrique.....	41
III.2.1	Caractérisation magnétique.....	41
III.2.2	Caractérisation électrique.....	44

Conclusion générale .....	48
---------------------------	----

Références bibliographiques

Résumé

***Introduction***  
***générale***

# *Introduction générale*

Parmi les préoccupations des chimistes du solide est la recherche de nouveau matériau capable de satisfaire certaines propriétés et rend le produit final potentiellement utile dans un domaine technologique particulier. Cependant, l'arrivé à des matériaux de structure cristalline désirée est l'étape fondamentale de toutes autres caractérisations qui viennent par la suite. L'intérêt porté aux propriétés des matériaux a entraîné le développement d'une grande variété des méthodes de synthèse.

Le choix de la technique pour synthétiser un solide ne dépend pas seulement de sa composition chimique, mais aussi de l'état sous lequel il doit être utilisé. Deux voies de préparation des oxydes mixtes des métaux de transitions sont à distinguer : la synthèse par voie sèche et la synthèse par voie humide dont fait partie la méthode sol-gel qui permet de préparer une grande variété d'oxydes sous différentes configurations. Cette grande diversité des matériaux élaborés par cette technique a rendu ce procédé très attractif dans les domaines technologiques tels que les détecteurs, l'électronique...etc. Cette technique présente également l'avantage de pouvoir conduire à des matériaux purs. La synthèse de poudres de ces matériaux conditionne plusieurs paramètres. De point de vue économique, les économistes favorisent les méthodes qui ne nécessitent pas les hautes températures. De point de vue facilité d'application on remarque que, la méthode de réaction à l'état solide est la plus répandue pour l'élaboration des manganites pérovskite. Il est largement démontré, à travers des études purement expérimentales, que la méthode adoptée pour l'élaboration d'un matériau influence grandement ses propriétés. C'est la raison pour laquelle nous avons réalisé la présente synthèse bibliographique qui a pour objet d'élucider l'effet du mode d'élaboration sur les propriétés chimiques et physiques de manganite pérovskite, à partir des résultats de recherches faites précédemment.

Notre étude à travers ce manuscrit est une synthèse bibliographique faisant l'objet de présenter des connaissances relatives aux oxydes mixtes, une généralité et propriétés sur les oxydes des métaux de transition de structure type pérovskite, particulièrement les manganites pérovskites (ses formules et ses structures), ces informations font l'objet du premier chapitre.

Les méthodes de préparations et de caractérisations ont trouvé une place dans le chapitre 2. Le dernier chapitre rassemble quelques résultats des travaux publiés dans la littérature sur lesquels nous avons basé notre étude. L'exploitation de ces résultats permet de sortir par une conclusion générale par laquelle nous avons clôturé la présente étude.

## ***Chapitre I :***

*Généralités sur les oxydes pérovskites  
à base de manganèse, leurs propriétés  
et leurs applications*

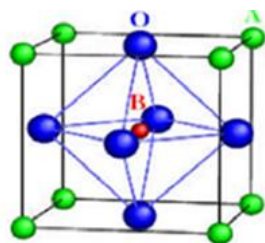
## I.1 Généralités sur les oxydes pérovskites à base de manganèse

### I.1.1 Structure des oxydes des métaux de transition type pérovskite

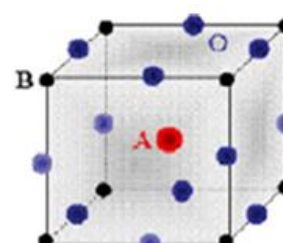
La phase mère de la majorité de ces matériaux est de formule stœchiométrique  $ABX_3$ , où A est un cation appartenant aux familles des terres rares, des alcalins ou des alcalino-terreux, B est un cation appartenant à la famille des métaux de transition et X est un chalcogène ou un halogénure qui peut être l'oxygène ( $O^{2-}$ ), le Fluore ( $F^-$ ), le soufre ( $S^{2-}$ ) ...etc. Dans le cas des oxydes des métaux de transitions type pérovskite  $X = (O^{2-})$ . Ces matériaux sont des phases solides homogènes constituant de plusieurs types de cations métalliques de valence simple ou mixte. Celles-ci se combinent aux ions d'oxygène en donnant des structures cristallographiques définies et entraînent une modification des propriétés physiques telles que la structure, la microstructure, la résistivité électrique, la magnétorésistance, la surface spécifique ...etc, de ces matériaux.

La plupart des composés ont la formule générale  $ABO_3$ . Plusieurs oxydes type pérovskite peuvent être réalisés en modifiant partiellement les constituants du site A et/ou du site B sans modification significative de la structure pérovskite [1]. Ce paramètre est l'une des raisons de la diversité des propriétés qui caractérisent les systèmes pérovskites.

Deux manières différentes à l'origine de décrire géométriquement la structure pérovskite. La première est illustrée par la figure I.1 où les atomes du site A prennent la position d'origine (0,0,0) des mailles cristallines. Alors l'atome ou les atomes du site B vont occuper le centre des mailles ( $1/2,1/2,1/2$ ). Les atomes d'oxygène qui forment un octaèdre autour le métal de transition prennent la position au milieu des faces. La figure I.2 présente la deuxième façon où les atomes du site A occupent les positions ( $1/2,1/2,1/2$ ), les atomes du site B se trouvant en position (0,0,0) et les atomes d'oxygène se trouvant au centre des arrêts.



**Figure I.1 :** Schéma de la maille élémentaire de la simple pérovskite cubique  $ABO_3$  (Origine en A).



**Figure I.2 :** Schéma de la maille élémentaire de la simple pérovskite cubique  $ABO_3$  (Origine en B).

Alors selon la composition de sites A et B deux classes de pérovskite sont à distinguer : les pérovskites simples et les pérovskites complexes. Dans les premiers, les positions A ou B est occupée par un seul type d'atome tel que  $\text{SrMnO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{LaAlO}_3$ ...etc. À l'encontre, au deuxième classe, au moins un des deux sites est occupé par deux types différents d'atome, citons comme exemple :  $\text{PbMg}_{0.33}\text{Nb}_{0.67}\text{O}_3$ ,  $\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  [2]. La particularité de ces composés réside dans la grande variété de propriétés physiques et chimiques sensibles aux distorsions structurales, et à la composition chimique des cristaux tels que le transport électrique, le magnétisme et l'élasticité.

## a- Structure pérovskite idéale

La structure pérovskite idéale est une structure cubique de formule  $\text{ABO}_3$ , adopte une symétrie de groupe d'espace  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$  ( $n^\circ 221$ ). Pour cette structure, le réseau de Bravais des sites B (cations de transition tels que :  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ..) occupant les huit sommets du cube, est cubique simple. Les cations A sont des ions alcalins ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ag}^+$  ...), alcalino-terreux ( $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  ...) ou des terres rares ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  ...) occupent le centre du cube, et les ions oxygène occupent les milieux des arêtes. Le manganèse dans le cas des manganites, formant ainsi les octaèdres  $\text{MnO}_6$ . À noter que les cations A et B doivent permettre la neutralité électrique du composé, en autres termes, la somme des charges des cations A et B doit être égale à la charge totale des anions [3].

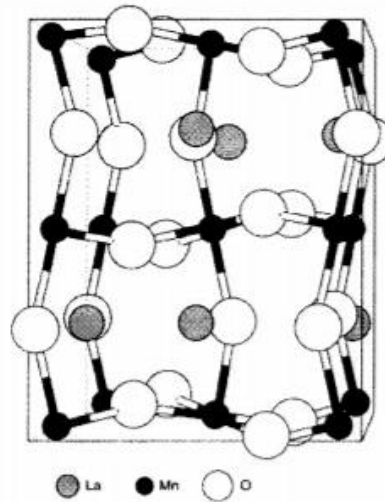
## b- Structure pérovskite déformée

Les structures pérovskites déformées sont les plus fréquemment rencontrées telles que les distorsions rhomboédriques et orthorhombiques. Il existe cependant d'autres symétries : quadratique, monoclinique...mais elles sont très rares.

En général, on peut expliquer ces déformations soit par la variation de la taille relative des cations entraînant une déformation des polyèdres, soit par des phénomènes d'ordre électronique tel que l'effet Jahn-Teller [3].

### ➤ Structure orthorhombique

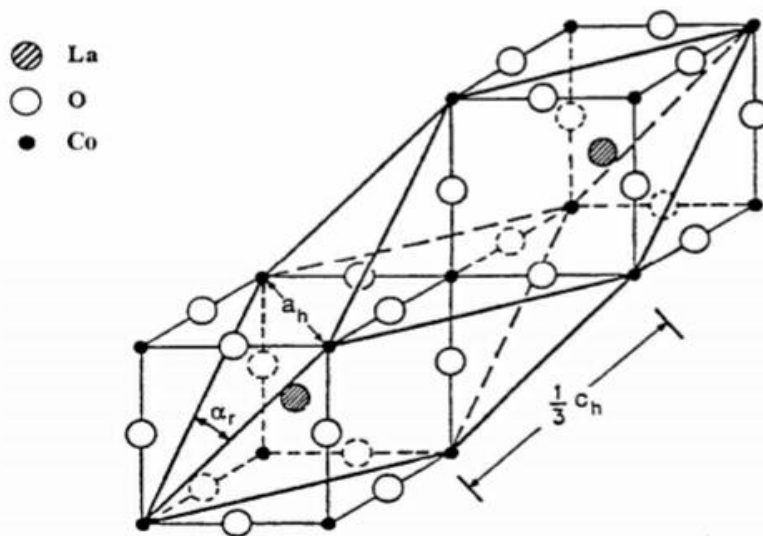
La structure  $\text{GdFeO}_3$  est probablement la plus illustrative de toutes les pérovskites orthorhombiques distordues de groupe d'espace  $\text{Pbnm}$  avec les paramètres de maille suivants :  $a = 5.346\text{Å}$ ,  $b = 5.616\text{Å}$  et  $c = 7.666\text{Å}$  avec  $Z = 4$  [4]. Un nombre important des lanthanides adoptent cette structure citons comme exemple :  $\text{LnMnO}_3$ ,  $\text{LnFeO}_3$  ... etc [5].



**Figure I.3 :** Présentation cristallographique de la structure orthorhombique du matériau  $\text{LaMnO}_3$ .

➤ **Structure rhomboédrique**

En plusieurs matériaux, la maille cubique peut avoir une petite déformation à la symétrie rhomboédrique. La structure rhomboédrique est caractérisée par une symétrie de type  $R\bar{3}c$  (n° 167). Les exemples types d'une pérovskite à structure rhomboédrique sont :  $\text{LaAlO}_3$ ,  $\text{PrAlO}_3$ ,  $\text{LaNiO}_3$  et  $\text{LaCoO}_3$  [6]. La représentation cristallographique de cette structure est illustrée sur la figure I.4.



**Figure I.4 :** Schéma représentatif de la maille rhomboédrique de l'oxyde mixte  $\text{LaCoO}_3$ .



## ➤ Structure hexagonale

Les structures hexagonales des composés pérovskites sont formées à cause de l'insertion d'un ion A plus grand que l'idéal, ou un petit ion B, menant à la contraction des octaèdres  $BO_6$ . On peut dire que la structure  $BaNiO_3$ , avec le facteur de tolérance  $t = 1.10$ , est de type hexagonal idéal, avec empilement hexagonal pur (Hexagonal Close Packed). Les valeurs de  $t$  d'un tel composé pérovskite, varie de l'empilement cubique au mélange cubique-hexagonal jusqu'à l'hexagonal, ont été décrits par Katz et Ward. Parmi les exemples qui décrivent bien le mélange entre cubique et hexagonal on peut citer le  $BaRuO_3$  ( $t = 1.03$ ). Alors que les valeurs au-dessus de l'unité ( $t > 1$ ) donnent la formation d'une structure de type hexagonale.

## c- Stabilité de la structure pérovskites ( $ABO_3$ )

La stabilité de la structure pérovskite dépend de deux facteurs principaux sont : le facteur de tolérance et l'électronégativité des éléments constituants. La stabilité électrique de la structure nécessite que la somme des nombres de valence soit nulle. De sa part, Goldschmidt a défini le facteur de tolérance  $t$ , par l'expression (1) [7] :

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

Où,  $r_A$ ,  $r_B$  et  $r_O$  sont le rayon ionique moyen de A, rayon ionique moyen de B et le rayon ionique de l'oxygène respectivement. On a répartie les domaines de stabilité des structures cristallines suivant les valeurs du ce facteur. On peut dire que le facteur de tolérance est un facteur géométrique qui décrit l'écart à l'idéalité cubique ( $t = 1$ ) de la structure pérovskite. Quatre types de structure pérovskite sont à distinguer, ils sont classés dans le tableau (I.1).

**Tableau I.1:** Valeurs du facteur de tolérance  $t$  correspondant aux systèmes de la structure pérovskite

$t$	Système cristallin
$0.85 < t < 0.94$	Orthorhombique
$0.94 < t < 1$	Rhomboédrique
$t = 1$	Cubique
$1 < t < 1.06$	Hexagonal

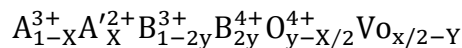
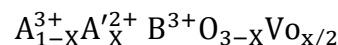
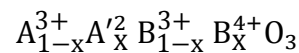
Le second critère de stabilité est décrit par l'électronégativité des constituants qui joue un rôle important dans la stabilité de la structure pérovskite. L'application de l'équation (2) permet d'évaluer l'électronégativité moyenne des liaisons inter constituants [6].

$$\delta = \frac{1}{2} (X_{A-O} + X_{B-O}) \quad (2)$$

$X_{A-O}$  : la différence d'électronégativité entre A et O.

$X_{B-O}$  : la différence d'électronégativité entre B et O.

La structure pérovskite idéale a un caractère ionique. De leurs parts, Yamazoe et ses collaborateurs [8] ont établi trois possibilités pour équilibrer la compensation des charges :



Où  $V_O$  est un défaut lacunaire de type anionique. La compensation des charges se fait soit par la présence de cation B tétravalents, et/ou par la génération de lacunes d'oxygène [9,10], comme indique les formules chimiques précédentes.

## I.1.2 Structure des manganites pérovskites

Les manganites sous forme de pérovskite possèdent une grande diversité de propriétés physiques et structurales. Ils ont un potentiel d'application variable, les recherches visent à les appliquer comme électrolytes solides, catalyseurs, capteurs, têtes de lecture des disques durs... etc.

### I.1.2.1 Stœchiométrie des manganites pérovskites ( $AMnO_3$ )

Ce sont des matériaux dits manganites. Ils ont connu une importance particulière juste avec la découverte de la magnétorésistance colossale en 1993 dans des couches minces de  $La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_3$  [11]. Cette propriété, mise en évidence par Jonker et Van Santen en 1950 [12], consiste en une variation très importante de la résistivité électrique de ces manganites lors de l'application d'un champ magnétique externe. Cette propriété est l'une des

caractéristiques fondamentales des manganites pérovskites qui offre une solution technologique pour diverses applications telles que l'augmentation des capacités de mémoire des disques durs, têtes de lectures.

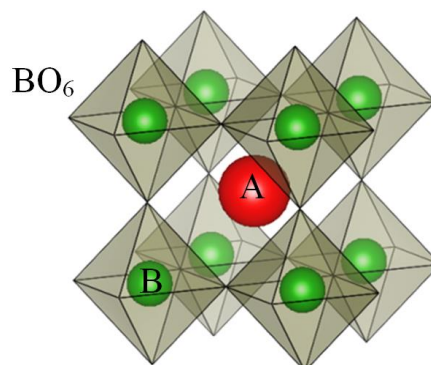
Selon la valence de l'élément manganèse on distingue les manganites dits monovalents et les manganites dits divalents.

## a- Manganites monovalents

La stœchiométrie générale de ces matériaux est  $\text{RMnO}_3$ , où R correspond à une terre rare trivalente (La, Sm, Pr, Gd...) ou un alcalino-terreux divalent tels que le calcium (Ca), baryum (Ba), strontium (Sr)...etc. Le métal de transition Mn dont la configuration électronique  $[\text{Ar}] 3d^5 4s^2$  est entouré par six atomes d'oxygène en formant un sous réseau cristallin type octaédrique ( $\text{MnO}_6$ ). Dans le cas où R est un élément fait partie de la famille des terre-rares, la valence de Mn est égale +3 pour avoir une stabilité électrique. Si R est un alcalino-terreux divalent, le Mn est entièrement à l'état d'ion  $\text{Mn}^{+4}$ .

## b- Manganites divalents

La formule générale de ce type des matériaux est donnée par  $\text{R}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$  de sorte, R est un élément des terre-rares et D est un alcalino-terreux divalent. Le manganèse de ces matériaux a deux types de valence sont  $\text{Mn}^{+3}$  et  $\text{Mn}^{+4}$ . Le fait de substituer une petite fraction de R (élément trivalent) par D (élément divalents) une petite concentration d'ion  $\text{Mn}^{+4}$  apparait dans ce type de matériau. En conséquence, une modification des propriétés physiques telles que la structure, la résistivité électrique, la magnétorésistance se produisent [13]. La répartition des divers cations dans les sites du réseau cationique et des sites du sous- réseau anionique octaédrique  $\text{BO}_6$  (figure I.5) dépend de plusieurs facteurs, notamment la charge et le rayon ionique des éléments constituants.



**Figure I.5** : Schéma représentatif d'un sous réseau anionique octaédrique  $\text{BO}_6$ .

Prenons le cas des matériaux manganites à base de lanthane, lorsque l'élément lanthane est substitué partiellement par un alcalino-terreux tel que le calcium (Ca). Le diagramme de phases présenté sur la figure I.6 illustre l'ensemble des phases qui peuvent résulter lors d'une série de dopage, commençant du matériau parent  $\text{LaMnO}_3$  jusqu'à  $\text{CaMnO}_3$  passant par des solutions solides intermédiaires de formule chimique générale  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ . Ce type de diagramme permet de bien visualiser les différentes phases ainsi que l'effet de tous ces paramètres sur les propriétés des manganites[14].

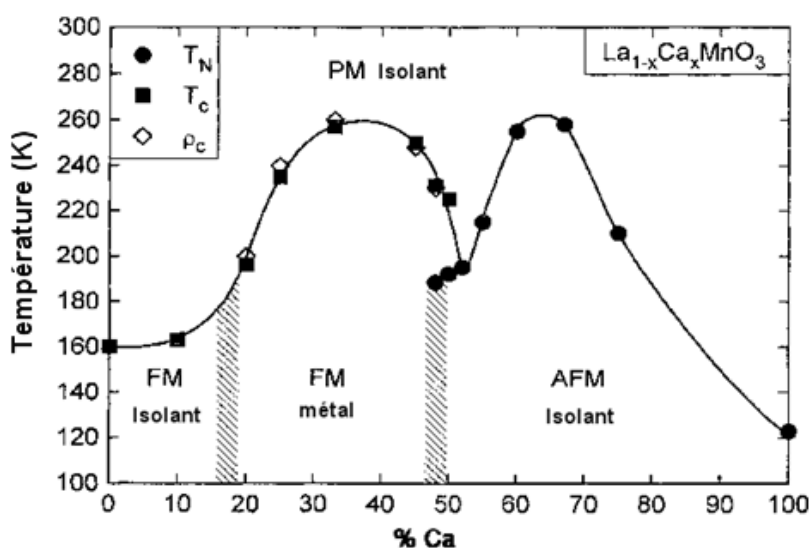


Figure I.6 : Diagramme de phase du composé  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  [14].

### I.1.2.2 Non stœchiométrie des manganites pérovskite ( $\text{AMnO}_{(3\pm\delta)}$ )

Un nombre important d'oxydes de manganèse type pérovskites ont une structure non stœchiométrique. Cette particularité peut être expliquée par la présence de défauts ponctuels au sein de la structure qui peut être une lacune cationique soit au site A et/ou site Mn ou une lacune anionique (manque ou excès d'atome d'oxygène). Ce type des matériaux présente généralement un déficit au niveau de la concentration de l'oxygène due au traitement thermique sous atmosphère contrôlé (la vitesse de refroidissement, la pression de l'oxygène, pression de l'azote...etc) subit par le matériau [15].

## I.2 Propriétés chimiques

Les oxydes de manganèse sont particulièrement attractifs non seulement de leur large abondance sur terre, mais aussi par leur faible coût et impact sur l'environnement [16,17].

Suivant des conditions de température et de pression partielle d'oxygène variables, le manganèse de ces oxydes adopte plusieurs états d'oxydation à savoir,  $Mn^{4+}$  ([Ar]  $3d^3$ ),  $Mn^{3+}$  ([Ar]  $3d^4$ ) et  $Mn^{2+}$  ([Ar]  $3d^5$ ) qui peuvent être stabilisés dans différents environnements. On observe la stabilisation des ions  $Mn^{4+}$  en site octaédrique [18], des ions  $Mn^{3+}$  en site octaédrique distordu [19].

L'ion manganèse  $Mn^{4+}$  est particulièrement réductible en  $Mn^{3+}$ . Son potentiel de quatrième ionisation est 51 eV et présente un potentiel d'oxydoréduction en solution du couple  $Mn^{4+}/Mn^{3+}$  est égal 1,6 eV. En outre, l'espèce  $Mn^{3+}$  stabilisé lors de la réduction totale des ions  $Mn^{4+}$  ( $3d^4$ ), est un ion dit ion Jahn-Teller dont la distorsion des environnements locaux peut conduire à des sites octaédriques.

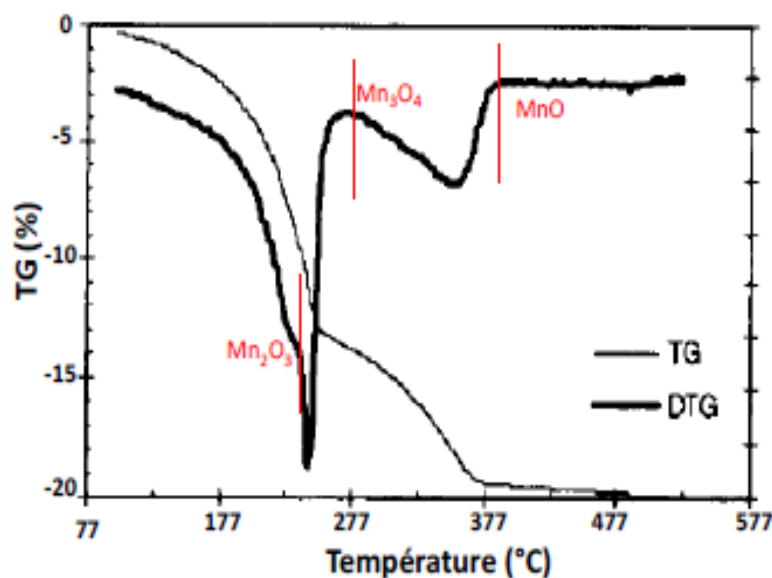
De nombreuses combinaisons chimiques des matériaux constitués de cations A (terre-rares ou alcalino-terreux) catalytiquement inactifs et Mn (élément métallique de transition) catalytiquement actif qui donnent des oxydes de type manganite ont été reportées dans la littérature. Le remplacement partiel d'autres cations pour les sites A et Mn est toujours possible sans changer la structure cristalline de matériau. Du fait de son caractère ionique, ces matériaux peuvent être utilisés comme accélérateurs des réactions chimiques (catalyseurs) c'est le cas des cathodes des piles à combustible.

L'application de la technique d'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps pour une température ou un intervalle de température donné. Cette technique est souvent appliquée dans la recherche scientifique comme essais de détermination des caractéristiques des matériaux telles que la cinétique d'oxydation à haute température, les températures de dégradation, l'humidité absorbée par le matériau, la quantité en composés organiques et inorganiques d'un matériau...etc.

Dans un appareil composé, d'une enceinte étanche permettant de maîtriser l'atmosphère de l'échantillon, d'un four permettant de gérer la température et d'un ordinateur permettant de piloter l'ensemble et d'enregistrer les données. Cet appareil est disposé d'un système de

refroidissement (circulation d'eau). Deux types de mesures sont à distinguer : les mesures à température constante et les cyclages en température.

Les résultats des analyses thermogravimétriques (ATG) effectuées par Laberty et al. [20]. sont présentés par les profils rapportés dans la figure I.7. Les profils des analyses présentent les trois étapes de réductions successives de l'oxyde de manganèse  $MnO_2$ .



**Figure I.7 :** Courbe représentative de l'ATG sous atmosphère réductrice (la première dérivée est en gras) de l'oxyde  $\beta - MnO_2$  [20].

De leurs parts, Fristch et al.[21] ont étudié l'oxydation du matériau  $Mn_3O_4$  par ATG sous air. Ils ont remarqué la stabilité des deux phases d'oxydes  $\gamma - Mn_2O_3$  et  $Mn_5O_8$  entre 350°C et 500°C. De leur côté, Stobbe et al. [22] ont obtenu l'oxyde  $\gamma - Mn_2O_3$  à 400°C par la réoxydation à l'air du composé réduit  $MnO$  issu des cycles redox. Enfin, à plus haute température, soit  $T = 800^\circ C$  seul l'oxyde  $Mn_3O_4$  est présent.

La réduction de la pérovskite  $CaMnO_3$  s'effectue selon Poepelmeier et al. [23] entre 300°C et 620°C en donnant le composé  $CaMnO_2$ . Elle est passée par deux étapes différentes : la première correspond à la réduction de  $Mn^{4+}$  en  $Mn^{3+}$  du système  $Ca_2Mn_2O_5$  et deuxième étape concerne la réduction de  $Mn^{3+}$  en  $Mn^{2+}$  en donnant le composé  $CaMnO_2$ .

## I.3 Propriétés physiques des matériaux manganites pérovskites

Durant les dernières vingt-cinq années passées, les matériaux de type pérovskite ont acquis une importance du fait de ses applications technologiques telles que : les piles à combustibles solides, électrolyte solide, appareils électromécaniques...etc.

En outre, la particularité de ses structures cristallines qui peuvent être conductrice (électrique et/ou thermique), piézoélectrique, électro-optique, activité catalytique et la sensibilité vis-à-vis les phases gazeuses...etc. plusieurs propriétés sont à distinguer, parmi lesquelles citons :

### I.3.1 propriétés électriques

#### a- Résistivité électrique :

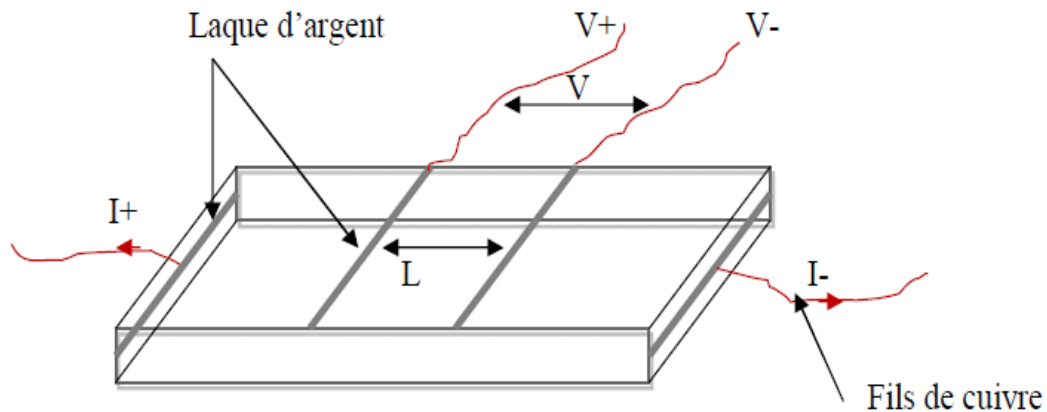
La résistivité électrique ( $\rho$ ) d'un matériau est l'une de ses caractéristiques physiques, elle vise à mesurer sa capacité à s'opposer à la circulation d'un courant électrique. Elle dépend de la température et sa valeur nous renseigne en donnant des informations sur le comportement du transport-électrique d'un matériau. Sa détermination nécessite l'application de la technique des quatre points sur un échantillon de forme parallélépipède allongé (voir Figure I.8).

Le principe de la méthode des 4 pointes est expliqué dès 1954 par Valdes [24]. Le cas classique consiste à placer quatre pointes alignées et distantes du même espacement en contact du matériau à analyser. Un courant est imposé dans la paire de pointes extérieures et une différence de potentiel est mesurée entre les pointes de la paire intérieure comme indiqué sur la figure I.8. On a remarqué que, l'utilisation de 4 pointes (et non pas 2 pointes) permet de minimiser les résistances de contact parasite.

La préparation des échantillons pour la mesure de la résistivité nécessite d'effectuer les étapes suivantes :

- ◆ Découpe des échantillons sous forme de parallépipède.
- ◆ Dépôt de la laque d'argent sur les quatre pistes, deux sur la surface supérieure et deux sur les côtés.
- ◆ Traitement thermique de l'échantillon par chauffage à 380°C pendant une demi-heure afin de permettre à la laque d'argent de diffuser en surface et diminuer ainsi la résistance de contact.

◆ Coller par soudure à l'étain les quatre fils de courant et de tension sur les pistes pour relier l'échantillon au dispositif de mesure.



**Figure I.8 :** Illustration schématique de la forme appliquée pour les mesures de la résistivité par la technique des quatre points.

La résistivité électrique peut alors être directement déterminée analytiquement. Connaissant la longueur  $L$  et de section droite de surface  $S$  de l'échantillon on peut mesurer sa résistivité électrique en appliquant la relation (3)

$$\rho = R \cdot \frac{S}{L} \quad (3)$$

Où  $R = V/I$  : est la résistance électrique du matériau traité, avec  $V$  : est la tension appliquée en (mV).  $I$  : est l'intensité du courant électrique traversant le matériau en (mA).

### b- Autres méthodes

D'autres méthodes de mesure de la résistivité électrique en courant alternatif ont été proposées telles que la méthode de mesure de résistivité par courant de Foucault et les méthodes de mesures en hyperfréquence. Les premiers sont préconisés généralement pour la détermination de la résistivité volumique de l'échantillon et présentent l'avantage, par rapport aux mesures en courant continu, de ne nécessiter aucun contact électrique, seule la résistivité de surface peut être obtenue. Dans les secondes méthodes l'étude de la résistivité de poudre est généralement réalisée par la mesure de la variation du coefficient de surtension d'une Cavité résonnante, où la poudre est placée soit sur le fond de la cavité, soit au centre de la

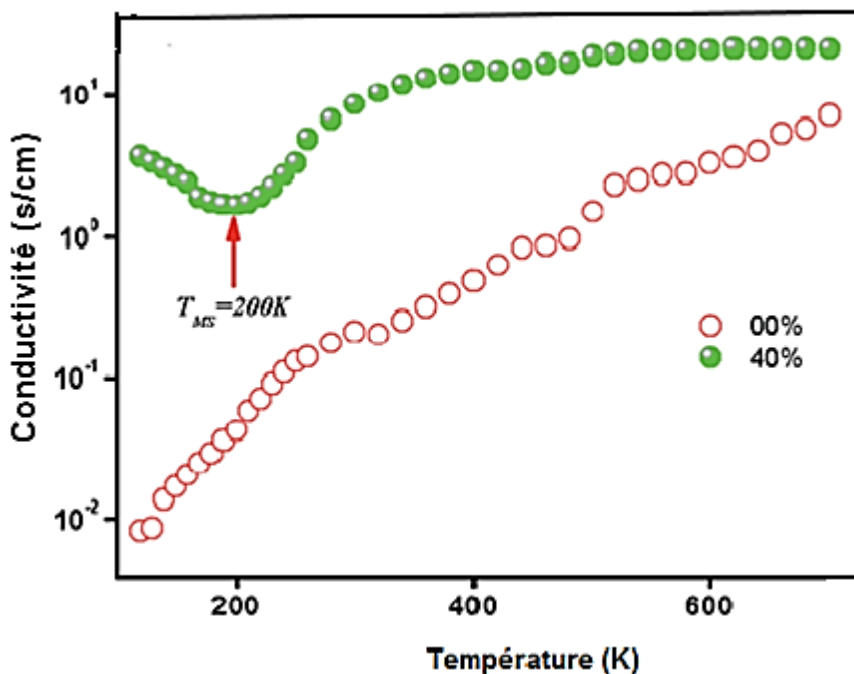


cavité remplie partiellement d'une mousse synthétique dans laquelle est percé un trou de faible diamètre [25- 27].

L'application de ces méthodes consiste : un échantillon conducteur, soumis à un champ électromagnétique variable, est le siège de courant induit tendant à s'opposer à la variation de flux. Deux catégories de mesures sont à distinguer :

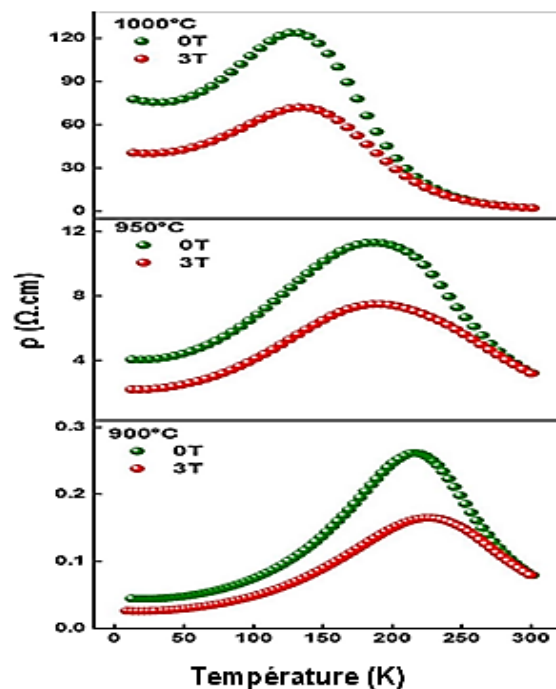
- Les mesures faites en régime permanent, consistant à mesurer l'auto-inductance d'une bobine ou à mesurer l'inductance mutuelle de deux bobines entrant l'échantillon [28,29].
- Les mesures faites en régime transitoire consistant à mesurer soit l'amortissement des courants de Foucault dans l'échantillon après une brusque variation du champ magnétique, soit l'amortissement du mouvement de l'échantillons dans un champ magnétique constant.

Beaucoup de travaux rapportés dans la littérature ont pour objet de suivre l'effet de dopage sur le site A des matériaux pérovskites sur les propriétés physiques des matériaux. À titre d'exemple l'étude de M. Smari et al. [30] ont abordé l'effet de la substitution d'une petite fraction du calcium par l'élément Ag dans le composé  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ . Les résultats de leur étude sont traduits par des courbes présentant l'évolution de la conductivité en fonction de la température, elles sont présentées sur la figure I.9.



**Figure I.9:** Courbe présente les propriétés électriques-diélectriques et analyse d'impédance complexe de manganite  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$  [30].

De leur part, S.B. Li et al. [31], ont pu suivre l'évolution de la résistivité en fonction de la température pour des échantillons, de formule stœchiométrique  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ , préparés à différentes températures de dernier frittage ( voir la figure I.10). Ces chercheurs ont constaté une augmentation de la résistivité à mesure que la température de dernier frittage augmente. Ils ont expliqué l'augmentation de la résistivité par l'augmentation de la taille des grains à cause de l'élévation de la température de frittage. La figure I.10 révèle l'effet de la température de dernier frittage ainsi le champ magnétique sur le comportement électrique du matériau  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ . L'effet du champ magnétique se traduit par une diminution des valeurs de la résistivité. La différence de la résistivité pour une température donnée dans la région métallique augmente avec l'augmentation de la température de frittage.

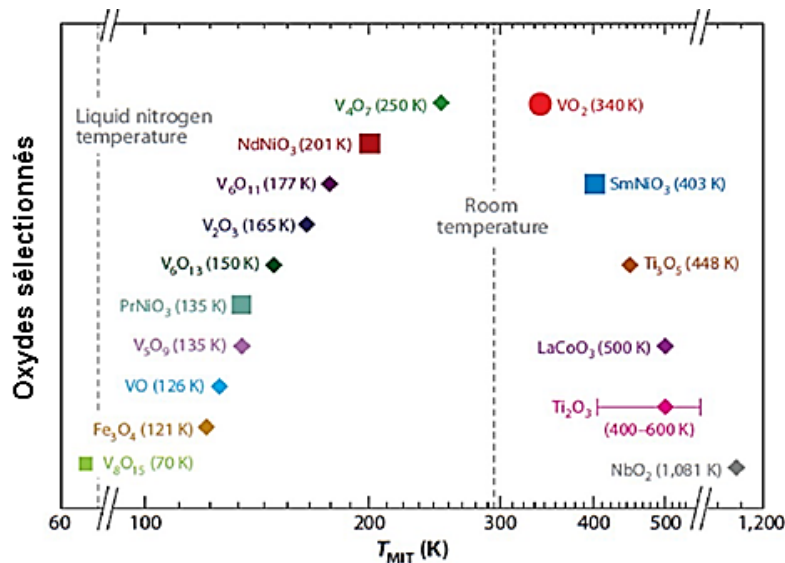


**Figure I.10 :** Courbes de l'effet de la température de frittage sur la structure et les propriétés magnétiques et électriques de manganite simple pérovskite  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  [31].

### c- Température de transition métal-isolant :

La transition métal-isolant est un phénomène au cœur des sciences physiques. Elle est liée à une forte interaction entre les propriétés électroniques et l'arrangement ordonné d'atomes qui composent le matériau. Cette transition désigne le passage d'un état métallique qui conduit l'électricité à un état électriquement isolant lorsque la température décroît. Ce phénomène physique a été étudié suite à l'observation du changement abrupte de résistivité

( $\Delta\rho$ ) en fonction de la température dans plusieurs oxydes de métaux de transition. De sorte, si la dérivée de la résistivité par rapport à la température est positive, le matériau a un comportement métallique, au contraire, si elle est négative, le matériau a un comportement isolant. Des chercheurs scientifiques [30] ont pu rassembler la température de transition métal-insulant d'un groupe d'oxydes des métaux de transitions et les présentées graphiquement selon la figure (I.11).



**Figure I.11 :** Schéma de la Température de transition de phase d'isolant - métal (TMIT ou bien TMI pour métal transition d'isolant) de différents oxydes [30].

C'est une transition de premier ordre, contrairement à une transition continue, car ces changements ont lieu de manière abrupte. La transition peut être induite non seulement thermiquement, mais aussi électriquement, optiquement et par l'application de contraintes mécaniques.

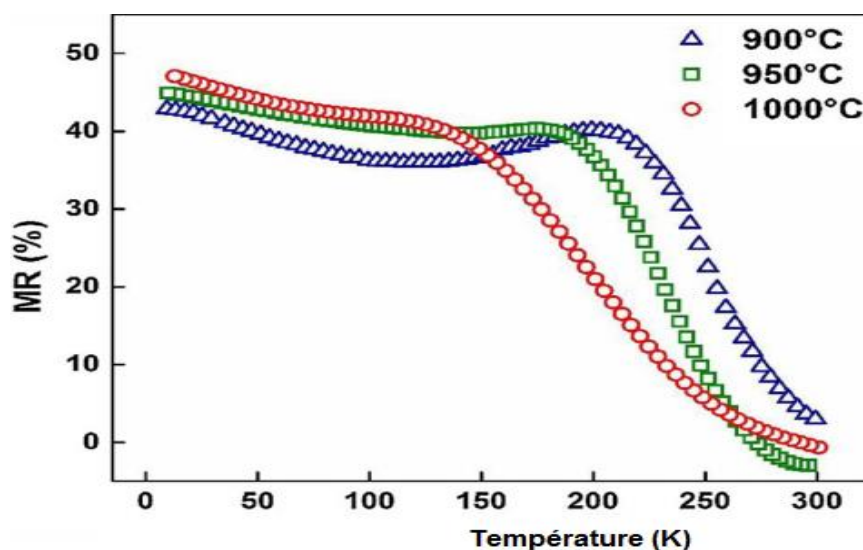
### d- Magnétorésistance

Lorsque le matériau magnéto résistif, particulièrement les manganites, est exposé à un champ magnétique extérieur, sa résistance électrique sera modifiée. Cet effet fut découvert pour la première fois en 1988, dans les structures de films minces appelés multicouches (alternance de couches ferromagnétiques/couches non magnétiques) a été observé non seulement dans les matériaux manganites. La valeur de la magnétorésistance est calculée à partir de la relation suivante :

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

$\rho_0$  et  $\rho_H$  Sont la résistivité sans et avec champ magnétique respectivement.

Lors de l'application d'un champ magnétique, la valeur de la magnétorésistance de matériau peut être positive (le matériau est plus conducteur) comme elle peut être négative (le matériau est plus résistif). Les matériaux caractérisés par ces propriétés trouvent une place au domaine d'application des amplificateurs de la capacité du stockage des informations, bandes magnétiques, tête de lecture pour des disques durs ...etc. l'évolution de la magnétorésistance en fonction des basses températures a été l'objet de plusieurs travaux qui sont rapportés dans la littérature [32]. Prenons comme exemple, dans le travail de S.B. Li et ses collaborateurs [31], ils ont abordé l'effet de la température de frittage sur l'effet magnéto-transport du système  $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$  (voir la figure I.12). On a remarqué que la température du frittage a un impact notable sur la magnétorésistance du matériau traité.



**Figure I.12 :** Représentation de la variation de MR% en fonction de la température du composé  $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$  et à différentes températures de frittage [31].

## I.3.2 propriétés magnétiques

### a- Aimantation

L'aimantation est un phénomène physique par lequel se manifestent des forces attractives ou répulsives d'un matériau sur un autre, ou avec des charges électriques en mouvement. Les matériaux sont formés d'un ensemble d'atome qui peuvent être soit magnétique soit non magnétique. Les matériaux magnétisables sont capables de réagir par des réactions d'orientation et/ou de déplacement dépendant de la force et de l'orientation, en présence d'un

champ magnétique extérieur appliqué. Cette propriété (l'aimantation) provienne du fait de passage d'un courant électrique existant à l'échelle microscopique dans un matériau. Elle résulte du mouvement des électrons autour de noyau et de ses mouvements de rotation autour de lui-même.

A l'état libre, un atome est magnétique s'il est porteur de moment magnétique permanent représenté par un vecteur de module constant. Ces moments magnétiques peuvent s'aligner en appliquant un champ magnétique qui produit une aimantation  $M$  proportionnelle au champ d'induction  $H$  suivant l'expression notée comme suite.

$$M = \chi \cdot H \quad (5)$$

Où  $\chi$  est la susceptibilité magnétique.

De sa part, Baazaoui [33] ont suivi l'évolution de l'aimantation suivant la température et l'intensité du champ magnétique appliqué pour l'ensemble de ses échantillons préparés ( $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.15$ )). Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures (I.13.a), et (I.13.b) respectivement. Ils ont remarqué un changement du comportement magnétique des échantillons en augmentant la concentration de l'élément de dopage et l'aimantation est devenue de plus en plus moins rapide à l'alentour de la température de transition ferromagnétique-paramagnétique.

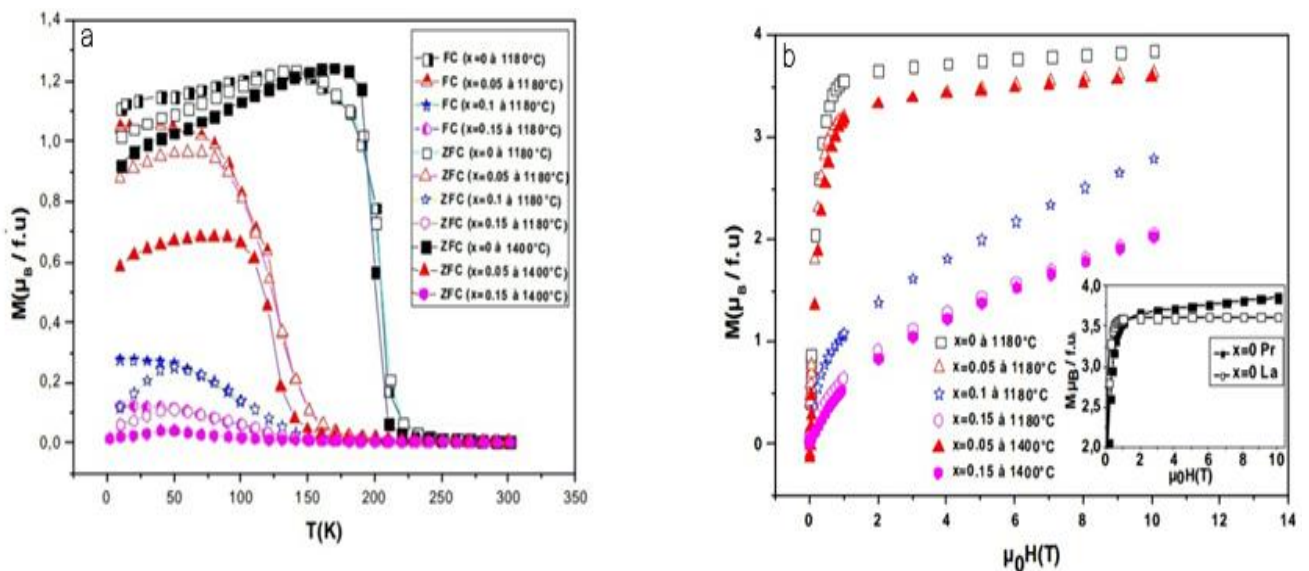


Figure I.13 : Courbes d'évolution de l'aimantation en fonction : (a) température ; (b) champ magnétique [33].

La détermination des propriétés magnétiques consiste à mesurer le moment magnétique  $\vec{M}$ , qui est un moment induit, c'est la résultante du moment de spin ( $\vec{\mu}_S$ ) et du moment orbital ( $\vec{\mu}_L$ ).

✓ Pour un élément de transition ajouté à un complexe, le moment orbital  $\vec{\mu}_L$  est le plus souvent nul,  $M$  ne dépend donc que du moment de spin  $\vec{\mu}_S$ .

Le moment magnétique s'exprime par le nombre effectif de magnéton de Bohr ( $n_{eff}$ ), tel que :

$$n_{eff} = \sqrt{n(n+2)} \quad (6)$$

Avec  $n$  = nombre d'électrons célibataire.

Ou encore  $\sqrt{S(S+1)}$  où  $S$  correspond au spin de l'atome  $S = n \times \frac{1}{2}$

Le moment magnétique effectif  $\mu_{eff}$  est donné par l'équation :

$$\mu_{eff} = \sqrt{n(n+2)} \mu_B \quad (7)$$

Où  $\mu_B$  est le magnéton de Bohr ( $eh/4\pi m_e$ ). Cette expression est valable seulement pour les moments magnétiques venant uniquement du spin. Si on a un couplage spin-orbite, le moment magnétique  $\mu$  mesuré est plus grand que le moment magnétique  $\mu$  calculé.

## b- Susceptibilité magnétique ( $\chi$ )

Par définition, la susceptibilité est la mesure de la réponse linéaire magnétique d'un matériau en présence d'un champ magnétique. Le signe de sa valeur nous renseigne sur le type de magnétisme d'un matériau. On distingue :

### • Matériaux Paramagnétiques :

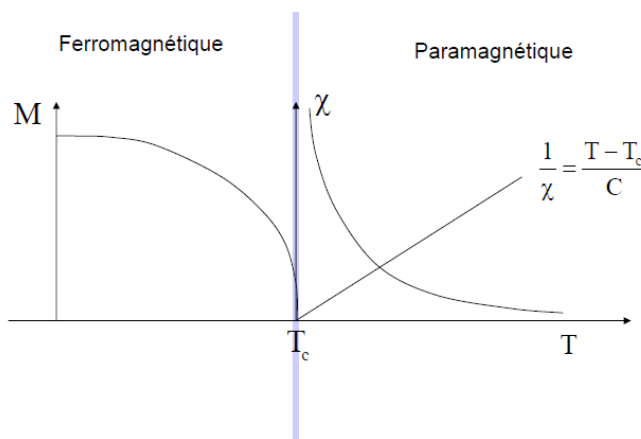
Un matériau paramagnétique est toute substance qui contient des atomes magnétiques dont les moments sont désordonnés dans toutes les directions à cause de leur agitation thermique. Dans un matériau paramagnétique, les atomes ont un moment magnétique non nul, et désordonné dans toutes les directions à cause de leur agitation thermique. Sous l'action d'un champ extérieur, ces moments magnétiques s'orientent et augmentent le champ  $H$  appliqué.

- **Matériaux ferromagnétiques :**

Dans un composé ferromagnétique, l'intégrale d'échange est positive ( $\theta_P$  est positive), ce qui conduit à un couplage parallèle des moments magnétiques. Il s'ensuit un alignement des moments magnétiques à l'échelle microscopique et l'apparition d'une aimantation spontanée microscopique sans champ magnétique appliqué. Dans un matériau ferromagnétique coexistent trois types d'interactions : les interactions d'échange, les interactions avec le réseau et les interactions dipolaires magnétiques. L'impossibilité de satisfaire à la fois les exigences associées à toutes les interactions conduit à l'établissement d'une structure en domaines des moments magnétiques. La configuration ainsi obtenue résulte d'un compromis, et peut, de ce fait, être aisément perturbée (Du Tremolet de Lacheisserie, 1999). L'état auquel aboutit le compromis dans le cas des systèmes de grande taille est celui qui a été suggéré par P. Weiss : la matière ferromagnétique se décompose en domaines élémentaires au sein desquels l'aimantation est orientée selon une direction de facile aimantation.

L'aimantation d'un matériau ferromagnétique correspond à l'orientation des dipôles élémentaires dans une même direction. A la différence des paramagnétiques, cette orientation peut se faire spontanément, en l'absence d'un champ  $H$  extérieur. En général, le moment magnétique total est nul parce que les différents domaines ont des orientations différentes et leurs effets s'annulent [3].

Pour le ferromagnétisme, la susceptibilité magnétique est très élevée de l'ordre  $10^5$  ampères par mètre et varie avec. Par conséquent l'aimantation spontanée est très élevée. Dans les substances ferromagnétiques, les moments magnétiques des atomes voisins sont parallèles entre eux  $\chi \cdot H$  (figure I.14).



**Figure I.14 :** Représentation schématique d'un ordre de spin dans la matière Ferro [3].

La susceptibilité magnétique des substances ferromagnétiques est donnée par la loi de Curie Weiss :

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_p} \quad (8)$$

avec  $\theta_p$  est la température critique appelée température de Curie.

Au-delà de la température de Curie  $\theta_p$  le corps perd toute organisation magnétique et devient paramagnétique.

- **Matériaux antiferromagnétiques :**

Dans un composé antiferromagnétique, l'intégrale d'échange est négative, conduisant à un couplage antiparallèle des moments magnétiques de deux sous-réseaux. 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. Dans les substances antiferromagnétiques, les moments des atomes sont fortement liés avec un couplage particulier caractérisé par arrangement antiparallèle.

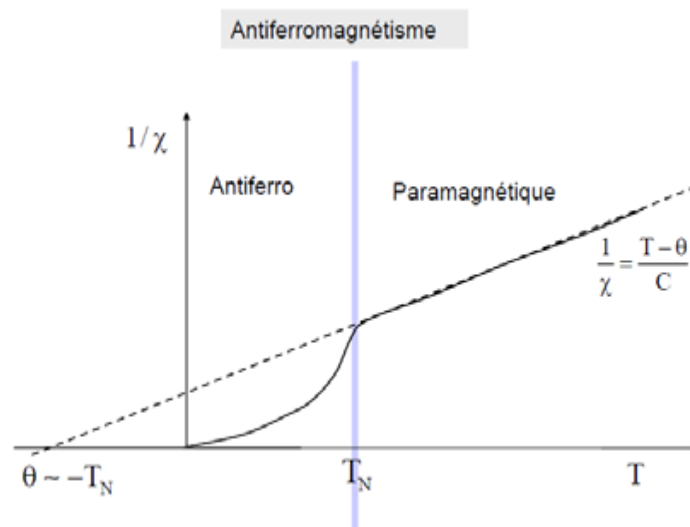
L'expression de la susceptibilité magnétique des composés antiferromagnétiques est donnée par la loi de Néel.

$$\chi = \frac{C}{T - T_N} \quad (9)$$

$T_N$ : est la température de transition, appelée température de Néel. Figure I.15.

Lorsque la température augmente la susceptibilité magnétique diminue jusqu'à la température de Néel  $T_N$ . Pour  $T > T_N$ , le composé devient paramagnétique [3].





**Figure I.15** : Représentation de la variation de l'inverse de la susceptibilité  $\frac{1}{\chi}$  en fonction de la température [3].

### c- Température de transition ferromagnétique- paramagnétique (Tc)

La température de Curie d'un système ferromagnétique correspond à la température à laquelle l'aimantation spontanée apparaît. Mesurer cette température avec précision est une opération très inconfortable. En effet, la définition théorique de la température de Curie constitue une problématique pour des échantillons de taille finie.

En outre, cette température peut être influencée par plusieurs facteurs (champs magnétiques, effet de taille, contraintes internes, etc.). Pour les pérovskites, la détermination de la température de Curie est indispensable. Comme les températures de transition des pérovskites dépendent de plusieurs facteurs, il est important de tenter de déterminer celles-ci avec précision. Il existe plusieurs méthodes d'analyse des données expérimentales pour déterminer la température de Curie dans les échantillons massifs on distingue la méthode du point d'inflexion.

## ➤ Méthode du point d'inflexion :

La méthode du point d'inflexion est la méthode la plus utilisée. En effet, sa rapidité et sa simplicité la rendent très avantageuse. Cette méthode consiste à mesurer, sous l'action d'un champ magnétique suffisant pour éliminer la structure en domaines de l'échantillon, l'aimantation  $M$  d'une substance en fonction de la température  $T$ . Cette méthode ne nécessite donc qu'une courbe de  $M$  en fonction de  $T$ , ce qui la rend beaucoup plus rapide que les autres méthodes. Une fois cette courbe est obtenue, la température de Curie est approximée par son point d'inflexion. Un point d'inflexion est un point d'une courbe où la dérivée première atteint un extrema (maximum ou minimum) alors que la dérivée seconde est nulle.

## ***Chapitre II :***

*Méthodes de synthèse et de  
caractérisation structurale et  
microstructurale des manganites  
pérovskites.*

## **II.1 Méthodes de synthèses des manganites, avantages et inconvénients**

La chimie du solide offre différentes méthodes de synthèse des oxydes pérovskites, elles sont répertoriées dans la littérature en deux grandes classes : méthodes de synthèse par voie sèche et méthodes de synthèse par voie humide telles que la méthode sol-gel, co-precipitation, combustion, microémulsion, l'hydrolyse de flamme...etc. Les propriétés de ces matériaux dépendent du mode et des conditions d'élaboration.

### **II.1.1 Synthèse par voie sèche (réaction à l'état solide)**

La méthode par réaction à l'état solide est la méthode la plus classique appliquée pour la synthèse des matériaux oxydes. Elle consiste à mélanger des précurseurs en poudres (oxydes, des carbonates, nitrates...etc.) puis les traités thermiquement à hautes températures. Le déclenchement des réactions chimiques entre les particules du mélange nécessite que les constituants primaires de celui-ci soient bien mélangés et broyés afin d'assurer une homogénéité plus au moins parfaite. Cette technique est simple à mettre en œuvre, elle est généralement appliquée pour la synthèse des systèmes massifs [34].

Elle n'est généralement pas adaptée à la formation de nanoparticules car l'utilisation de traitements thermiques à températures élevées entraînant la formation de particules de grandes tailles et de faibles surfaces spécifiques. Le procédé d'élaboration par cette méthode comporte l'enchaînement des étapes suivantes :

#### **a- Mélange des matières premières**

Les matières premières sont des poudres d'oxydes, de carbonate, de nitrates...etc. L'homogénéité du mélange des poudres d'oxydes ainsi de la taille de ses grains est nécessaire pour une réaction chimique. De sorte, la granulométrie des particules du mélange des poudres joue un rôle important sur la cinétique des réactions ainsi que sur l'homogénéité du composé produit. Cependant, le savoir total de la qualité des matières de base, qui sont sous forme de poudre est difficile ce qui rend l'évaluation des paramètres fondamentaux traduisant la réactivité du matériau vis-à-vis des autres est impossible [35].

#### **b- Broyage**

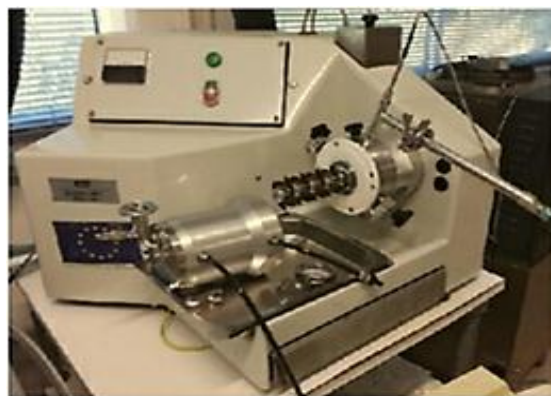
C'est au niveau de cette étape que l'on obtient des poudres de particules de taille fine et une répartition uniforme et homogène des précurseurs. L'obtention d'un mélange avec ces propriétés facilitera la cinétique des réactions chimiques [3].

On distingue le broyage manuel en utilisant un mortier en agate en milieu sec, l'une de ses qualités est illustrée sur la figure II.1, et le broyage automatique en appliquant par

l'utilisation des dispositifs tels que : le broyeur à bille (voir figureII.2), le broyeur à cylindre, le broyeur à jets de fluide...etc. La fin de cette opération rend la poudre du matériau traité près au d'autres traitements ultérieurs.



**Figure II.1:** Schéma représentatif d'un mortier en agate.



**Figure II.2 :** Schéma représentatif d'un broyeur à bille

### **c- Calcination**

La calcination est le traitement thermique au cours duquel il y a un dégagement de dioxyde de carbone et éventuellement d'un peu de vapeur d'eau. Elle se fait dans des fours électriques à régulation programmable permettant d'ajuster les paramètres de ce traitement (vitesse du chauffage, le temps et la température de maintien...etc.). On remarque que l'écart à la stœchiométrie de la structure pérovskite dépend de la température de calcination des poudres des matières premières, de la pression partielle de dioxygène, de la nature chimique du dopant et du taux de dopage [36,37].

Le cycle thermique (figure II.3) de cette phase comporte un maintien plus ou moins long à une température dite température de calcination plus ou moins élevée permettant de déclencher une réaction chimique en phase solide, puis un refroidissement libre ou programmé.

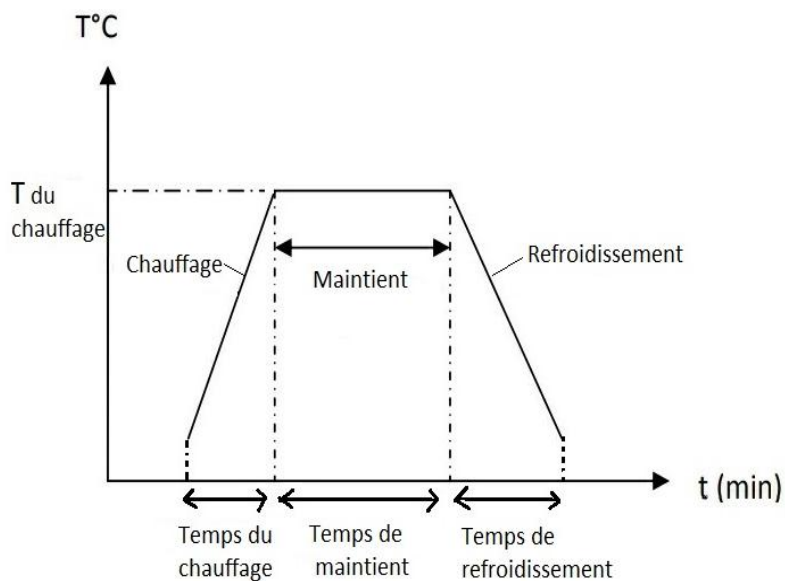


Figure II.3 : Cycle thermique de la calcination.

#### d- Rebroyage

Le mélange calciné obtenu est rebroyé afin de réduire la taille des grains, de l'homogénéiser et augmenter sa réactivité. La poudre est alors soumise à un traitement thermique à haute température, afin d'obtenir les phases recherchées [38].

#### e- Pastillage

La poudre ainsi broyée est ensuite pressée sous forme de pastille dans un moule cylindrique en acier inoxydable en utilisant une presse hydraulique.

La figure II.4 présente une des formes des pastilleuses utilisée au niveau des laboratoires pédagogiques.



Figure II.4 : Schéma représentatif d'une presse hydraulique.

Ensuite, La poudre compressée va subir un traitement thermique dit le frittage. Celui-ci est appliqué sous des conditions appropriées, espérant d'avoir des phases recherchées.

### **f- Frittage**

Le frittage est une étape importante dans le procédé de la préparation classique des matériaux céramiques tels que les manganites. Le présent traitement nécessite de traiter thermiquement le composé préparé à des températures légèrement inférieures à la température de fusion de ses éléments de bases. Des réactions de diffusion se déclenchent dès que les particules de mélange reçoivent l'énergie d'activation nécessaire (phénomène de diffusion est thermiquement activé). A la fin du traitement thermique, on obtient la consolidation des agglomérations granulaires [3].

## **II.1.2 Synthèse par voie humide**

Les méthodes par voie humide ont été développées dans le but d'éviter les inconvénients liés à la synthèse par voie sèche. Elles permettent de contrôler avec précision les propriétés physiques et chimiques de la poudre des précurseurs utilisée. Plusieurs méthodes de préparation par voie humide sont rapportées dans la littérature, citons : la méthode sol-gel, la méthode de co-précipitation la méthode complexant (la méthode pechini, la méthode citrate), la méthode par combustion, la méthode d'hydrolyse par flamme...etc.

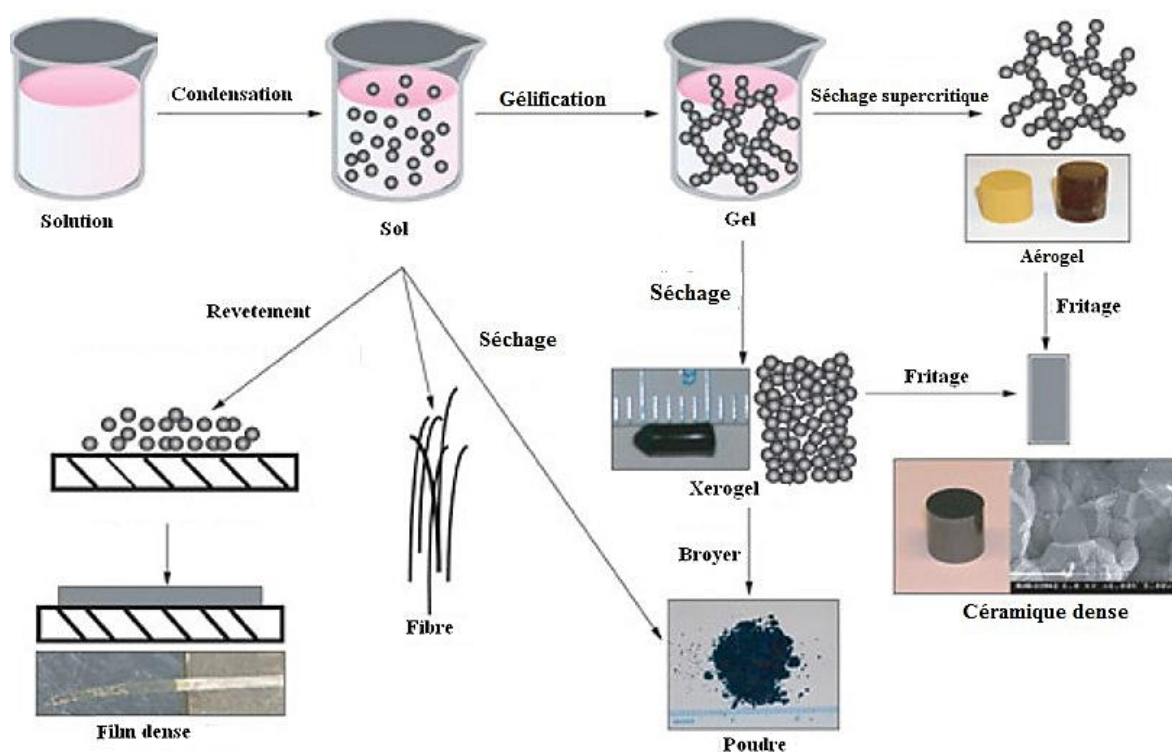
### **a- Méthode Sol-gel**

Les techniques de préparation par chimie douce en solution reposent sur des mécanismes réactionnels contrôlés basant sur la transformation d'une solution liquide (sol) en un matériau solide (un gel sec). Ces méthodes sont les plus utilisées dans la littérature pour la synthèse des matériaux tels que les manganites. On trouve que plus des procédés sol-gel, et les méthodes hydrothermales qui utilisent souvent des espèces organiques ainsi que des intermédiaires réactionnels qui nécessitent un traitement thermique permettant d'éliminer d'éventuels résidus carbonés ou de former la phase cristalline recherchée [39-43] d'autres méthodes telles que la méthode de combustion [44,45] et la méthode de (co-précipitation [46-48]. Ces méthodes se font généralement à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques d'élaboration. Elles offrent la possibilité d'associer des espèces organiques et minérales en formant des nouveaux composés sous des formes extrêmement variées allant des nanoparticules aux verres massifs en passant par des films minces et avec des propriétés appropriées.

Le système à l'état liquide, avant que l'état de gel ne soit atteint, est un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules formant ce qu'on appelle le sol. La stabilité de ce système biphasé dépend de l'état d'avancement de la réaction de polymérisation des monomères partiellement hydrolysés. La gélification du mélange qui nécessite un temps déterminé (point de gel) forme un gel d'oxyde gonflé. Celui-ci forme un réseau tridimensionnel de liaison de van der Waals.

Deux voies de synthèse sol-gel sont à distinguer : la voie inorganique ou colloïdale et la voie métallo-organique ou polymérique. Celle-ci est relativement couteuse par rapport à la précédente du fait qu'elle permet de contrôler la granulométrie de produit fini.

Le procédé de la transformation d'une solution liquide jusqu'à la formation d'un gel fait intervenir de nombreuses étapes qui peuvent être regroupées selon la figure II.5.

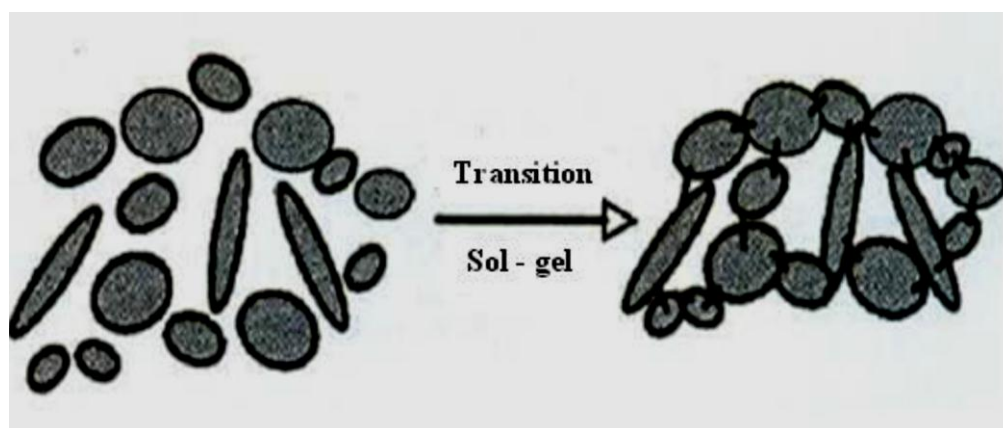


**Figure II.5 : Schéma de la polymérisation sol-gel.**

Les précurseurs obtenus doivent être intimement mélangés et broyés dans un broyeur ou dans un mortier en agate. Ensuite, le mélange est introduit dans un four électrique afin de réaliser les traitements thermiques nécessaires. Les précurseurs (nitrates) sont dissous séparément dans l'eau, puis mélangés. L'acide citrique est dissous dans l'eau, puis ajouté doucement à la solution de précurseur sous agitation soutenue. Le mélange est évaporé à



température ambiante jusqu'à l'obtention d'un gel vitreux. Celui-ci est ensuite séché à 80°C, puis à 110°C sous vide. La mousse spongieuse obtenue après séchage est calcinée sous air. La transition de l'état sol (liquide visqueux) à l'état gel (solide élastique) porte le nom de gélification. Un schéma présentatif de la gélification d'une solution visqueuse est donné par la figure II.6.



**Figure II.6 :** Schéma de la gélification d'une solution visqueuse.

### **II.1.3 Autres méthodes**

#### **❖ Méthode par co-précipitation**

La co-précipitation simultanée des précurseurs de la pérovskite permet d'obtenir un composé amorphe relativement homogène. Les précurseurs généralement utilisés avec cette méthode sont des hydroxydes [49], des carbonates [50], ou des nitrates. Une fois séché, le précipité amorphe est ensuite calciné jusqu'à obtention de la phase pérovskite.

#### **❖ Méthode par combustion**

Cette méthode développée par Merzahanov, consiste à ajouter un combustible à des précurseurs nitrates [51]. La surface spécifique de ces pérovskites dépend du rapport combustible/précurseur et peut atteindre  $5 \text{ m}^2/\text{g}$  pour des solides de formule  $\text{LaBO}_3$  ( $B = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn}$ ) [52].

#### **❖ Hydrolyse par flamme**

Cette méthode récente consiste à nébuliser une solution aqueuse, contenant des précurseurs dissous (nitrates ou acétates), dans une flamme [53-55]. Plusieurs paramètres (température, temps de séjour, concentration et débit de la solution) permettent d'optimiser la morphologie du catalyseur synthétisé. Ainsi les pérovskites obtenues atteignent des surfaces spécifiques de  $25 \text{ m}^2/\text{g}$  pour des tailles de particules élémentaires allant de 20 nm à 60 nm [55].

#### **II.1.4 Avantages et inconvénients des méthodes d'élaboration**

Nous nous limitons dans ce qui suit à présenter quelques avantages et inconvénients de la méthode de réaction à l'état solide et ceux de la méthode de la préparation par sol-gel.

##### **a- Méthode de réaction à l'état solide**

La synthèse par voie sèche est le procédé industriel le plus largement appliqué à cause de la simplicité de la mise en œuvre de ses différentes étapes. De sorte, qu'elle ne nécessite aucune préparation antérieure des précurseurs ce qui rend le procédé économiquement acceptable. Bien que, la technique par voie sèche présente l'avantage d'utiliser des précurseurs peu chers mais devra être menée à plus haute température (Consommation d'énergie). De même, le traitement thermique à haute température peut provoquer l'apparition d'une phase liquide, ou des composés instables suite à des transformations peuvent résulter. En outre, la persistance des impuretés dues à la contamination du broyeur par d'autres composants, la difficulté de contrôler la morphologie des poudres augmente les inconvénients de cette technique d'élaboration [56].

##### **b- Méthode sol-gel**

Le procédé sol-gel amène à synthétiser des poudres de qualité chimique très pure et de géométrie homogène (produits finaux). Il permet le contrôle facile de la cinétique des processus (donc de la structure et de la composition) ainsi que, la fabrication des matériaux à différentes formes physiques. Malgré que cette méthode a ses avantages, elle présente des inconvénients comme le coût élevé pour la majorité des précurseurs (nitrates métalliques), le temps du procédé est long et la volatilité de la production (dégagement des gaz nocifs comme CO, NO, ...)[57]. En outre, elle est très sensible à l'humidité et à la lumière [58].

#### **II. 2. Techniques de caractérisations structurales et microstructurales**

L'appel aux techniques de caractérisation des matériaux vient juste après le succès de la méthode d'élaboration. L'analyse du produit de cette dernière nécessite le recours aux différentes techniques de caractérisations de la science des matériaux. Plusieurs méthodes de caractérisations sont à distinguer parmi lesquelles : la microscopie optique, la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie UV-Visible ...etc.

**II.2.1 Diffraction des rayons X**

La diffraction peut être décrite comme un phénomène de diffusion élastique. Cela ne se produit que sur les matériaux cristallins (minéraux, métaux, céramiques, produits organiques cristallisés). Elle est permise de donner des informations structurales (symétrie cristalline, paramètres de maille, la position des atomes au sein de la maille élémentaire, la taille des cristallites, la densité des dislocations...), ainsi la composition qualitative et quantitative des constituants d'un matériau cristallisé. La technique des diffractions des rayons X est fondée sur les mesures des angles de diffraction des rayons X par les plans cristallins de l'échantillon à analyser. Celle-ci est donnée par la loi de Bragg. Sa formule est exprimée par l'équation suivante :

$$2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n \lambda \tag{10}$$

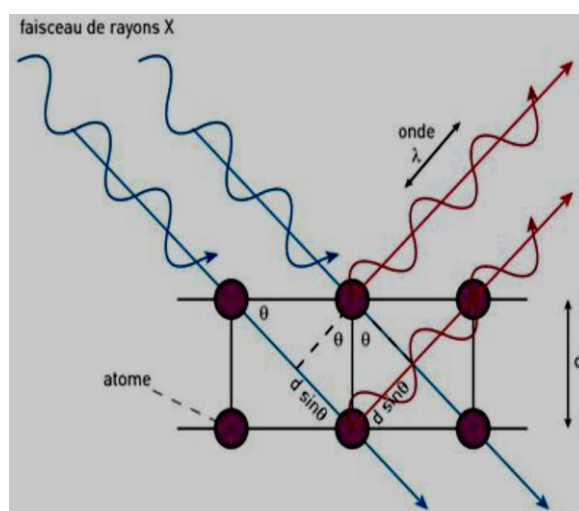
Avec :

$d_{hkl}$  : distance interréticulaire

$\theta_{hkl}$  : angle de diffraction

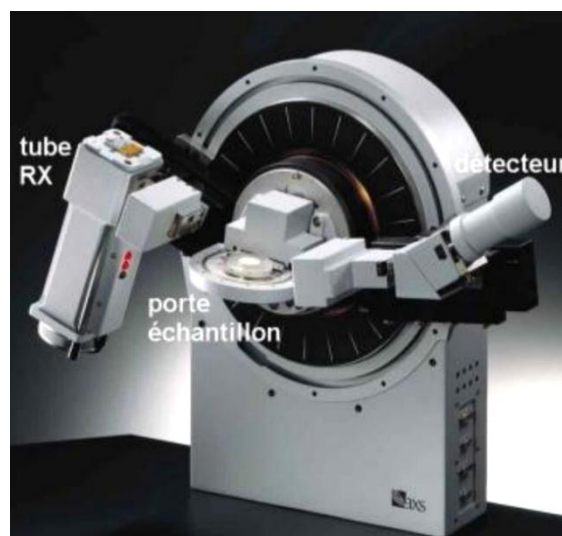
$\lambda$  : longueur d'onde de rayonnement appliqué.

La figure II.7 illustre le principe de diffraction des rayons incident par un plan (hkl) échantillon cristallin.



**Figure II.7 : Illustration de la loi de Bragg.**

D'un point de vue instrumental, on distingue le montage de la chambre de Debye-Scherrer, chambre à focalisation (Seeman-Bohlin et Guinier) et diffractomètre de poudres en géométrie Bragg-Brentano. La forme de ce dernier est présentée sur la figure II.8. À présent, il représente l'équipement le plus utilisé car l'enregistrement des résultats d'analyse se fait à l'aide d'un goniomètre mobile muni d'un détecteur au lieu d'un film photosensible.



**Figure II.8 :** Schéma d'un diffractomètre de poudres en géométrie Bragg-Brentano.

### a- Méthode de Rietveld

La méthode de Rietveld est une technique d'analyse des diffractogramme de diffraction des rayons X. Elle consiste à décrire le diffractogramme le bruit de fond, la forme, la position et les intensités des raies de diffraction observées pour les différentes phases. On procède par affinement progressif des paramètres des modèles par la technique de moindres carrés jusqu'à obtenir un accord aussi bon que possible entre les diffractogramme observé et calculé. Elle nécessite la connaissance des phases en présence et de leur structure (y compris le type structural ou les positions atomiques).

Principe de l'affinement de la structure cristalline par la méthode de Rietveld [59] est une méthode d'analyse fut développée en 1969 par le cristallographe néerlandais Hugo Rietveld. Cette méthode consiste à simuler un diffractogramme à partir d'un modèle cristallographique de l'échantillon, puis d'ajuster les paramètres de ce modèle pour que le diffractogramme simulé soit le plus proche envisageable du diffractogramme mesuré. Le recoure aux fonctions mathématiques, telles que la fonction gaussienne, lorentzienne, ou

une fonction de pseudo-Voigt (qui est un mélange d'une gaussienne et d'une lorentzienne 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) est indispensable pour simuler la forme d'un pic et affiner sa largeur à mi-hauteur H (FWHM).

Cette méthode est basée sur la minimisation par la méthode des moindres carrés de la fonction [59] :

$$M = \sum_i W_i (Y_i - Y_{ci})^2 \quad (11)$$

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  $Y_i$

Trois principaux paramètres de fiabilité des affinements sont utilisés, le « Goodness of fit » Gof, le « R-profile »  $R_p$  et le « R-weighted profile »  $R_{wp}$  est la fonction minimisée.

Les facteurs R correspondent aux pourcentages d'écart entre diffractogramme mesuré et calculé, tandis que le Gof présente le rapport entre l'écart observé et l'écart attendu théoriquement : Goodness of fit (test statistique de l'ajustement)

$$Gof = \frac{R_{WP}}{R_{exp}} = \left[ \frac{\sum_i w_i (y_{obs\ i} - y_{calc\ i})^2}{N - P - C} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

Avec :

$$R_{exp} = 100 \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_i w_i (y_{obs\ i})^2}} \quad (13)$$

Avec :

N : le nombre de points de la partie du diagramme.

P : le nombre de paramètres ajustés.

C : le nombre des contraintes appliquées

$Y_{i_{obs}}$  et  $Y_{i_{calc}}$  : sont les intensités observées au point  $2\theta_i$

$$R_p = \frac{\sum |y_i(obs) - y_i(calc)|}{\sum y_i(obs)} \quad (14)$$

$$R_{wp} = \frac{\sum w_i (y_i(obs) - y_i(calc))^2}{\sum w_i (y_i(obs))^2} \quad (15)$$

Le facteur pondéré  $R_{wp}$  et le facteur Gof sont ceux qui reflètent le mieux l'avancement de l'affinement car leur numérateur contient le résidu  $x^2$  qui est minimisé. La valeur théorique minimale de  $R_{wp}$  est donnée par le facteur attendu en l'absence d'erreurs systématique

$$R_{exp} = \left( \frac{R_{wp}}{GOF} \right) \quad (16)$$

Pour permettre la comparaison avec les résultats obtenus sur les monocristaux, il convient aussi de calculer le facteur de Bragg[abc]

$$R_{Bragg\ factor} \quad R_B = 100 \frac{\sum_i |I_{obs_i} - I_{cal_i}|}{\sum_i I_{obs_i}} \quad (17)$$

Avec  $I_{obs}$  est l'intensité intégrée observée de la  $i^{eme}$  réflexion [pfd]

$$I_{obs\ i} = \sum_k I_{cal\ i} \Omega_{ik} \frac{y_{obs_k} - y_{bk}}{y_{cal_k} - y_{bk}} \quad (18)$$

### **b- Estimation de la taille des cristallites des grains**

Les domaines de diffraction cohérente sont des domaines de matière dans lesquels le solide est structuralement continu. Ces domaines sont connus sous le nom de cristallite. Les rayons X sont sensibles à ces cristallites plus les cristallites sont petites, plus les pics sont larges. En effet, la relation de Scherrer permet de déterminer la taille des cristallites à partir des largeurs à mi-hauteur qui sont caractéristiques des raies de diffraction [60] :

$$D = K \cdot \lambda / \beta \cos \theta \quad (19)$$

D : la taille des cristallites

$\lambda$ : La longueur d'onde

K : facteur de forme (K=0.9)

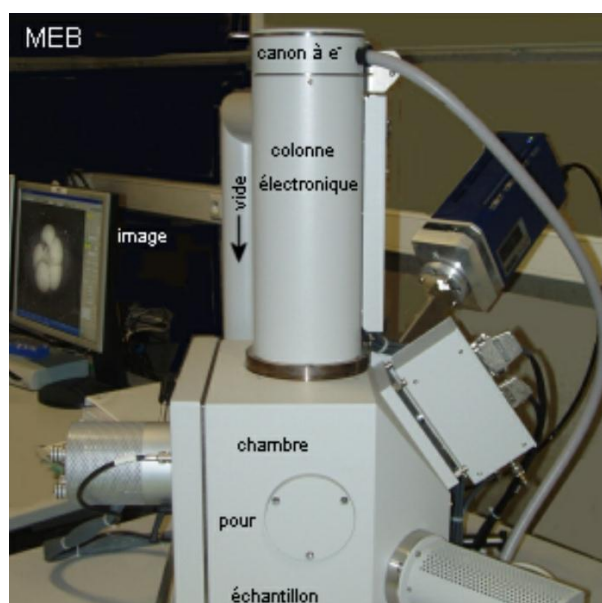
$\beta$  : La largeur à mi-hauteur du pic en radian

$\theta$  : La position du pic

### **II.2.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)**

La caractérisation microstructurale est indispensable pour l'analyse d'un matériau, elle nous donne pleine d'informations concernant l'état de surface, topographie, taille de grains, observation des défauts structuraux, porosité des céramiques...etc. C'est sur la base de ces informations qu'on décide de passer ou non aux autres types de caractérisations. L'usage de la technique de la microscopie électronique à balayage est nécessaire. Le MEB est l'équipement le plus usagé pour avoir la morphologie ainsi la topographie de la surface d'un objet donné. Il est capable de produire des images de haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière.

Le principe de cette technique est le suivant : un faisceau d'électrons est projeté et balayé la surface de l'échantillon à analyser L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée. Le schéma de cet instrument est illustré sur la figure II.9.



**Figure II.9 :** Schéma du microscope électronique à balayage.

### **II.2.3 Autres méthodes**

#### **❖ Microanalyse X (EDAX)**

La spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie est une technique analytique qui peut être couplée avec plusieurs applications, dont la microscopie électronique par balayage (MEB) et la microscopie électronique en transmission (MET).

L'utilisation de cette technique permet d'avoir une analyse élémentaire sur des surfaces aussi petites que la taille du nanomètre en diamètre. L'impact du faisceau d'électrons sur l'échantillon produit des rayons X qui sont caractéristiques des éléments présents sur l'échantillon. L'analyse peut servir à déterminer la composition élémentaire de points individuels ou à faire ressortir par cartographie la distribution latérale d'éléments issus de la zone numérisée sous forme d'image [32].

#### **❖ Méthode d'analyse d'image par ImageJ.**

Afin d'extraire des informations des micrographies, le recours à l'analyse d'image est nécessaire. Cette analyse a pour but de fournir une description quantitative de la micrographie de la surface d'un échantillon. Elle trouve des applications dans de nombreux domaines tels que sciences des matériaux, sciences de la vie...etc. développé par Wayne Rasband du National Institutes of Health. Il est téléchargeable gratuitement sur le site : <http://rsb.info.nih.gov/ij/download.html>. Il permet de mesurer des paramètres géométriques (aire et périmètre en 2D, surface, épaisseur moyenne et volume en 3D....).

#### **❖ Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)**

La spectroscopie infrarouge est une technique largement utilisée pour identification des groupements fonctionnels. Des bandes spectrales sont divisées en proche infrarouge ( $10000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ ) et en infrarouge lointain ( $400 - 50 \text{ cm}^{-1}$ ). Cette technique peut donner des renseignements sur des particules de vibration cation-oxygène, de la forme de liaison.

#### **❖ Spectroscopie UV-Visible**

La technique de spectrophotométrie UV-Visible caractérise qualitativement et quantitativement les propriétés d'une matière telle que sa concentration en certain élément composant. Cette méthode est basée sur l'utilisation d'un spectrophotomètre qui détermine l'absorption d'une solution pour une longueur d'onde donnée ou pour une plage de longueurs d'ondes judicieusement choisie.



## ***Chapitre III :***

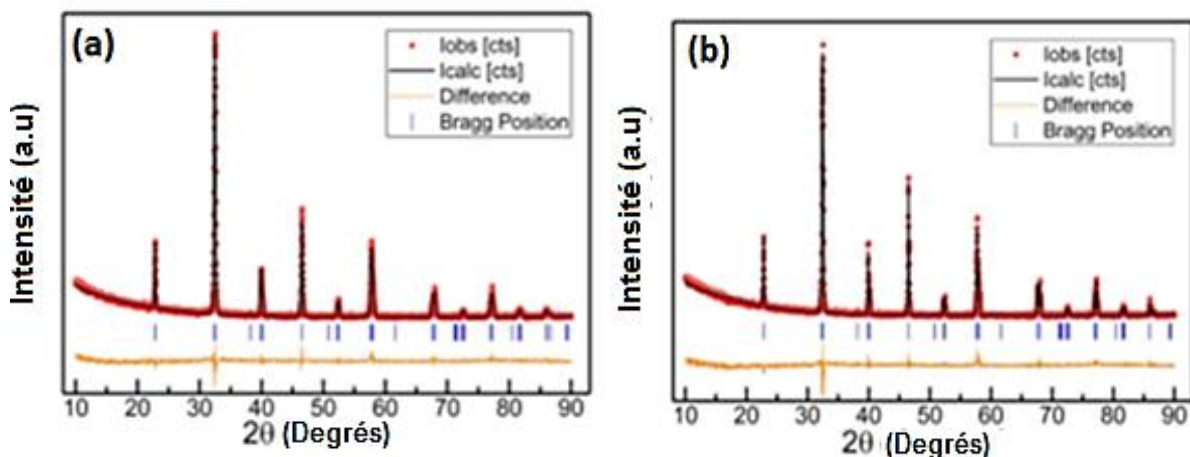
*Caractérisations : structurale,  
microstructurale, magnétique et  
électrique*

### III. 1 Caractérisation structurale et microstructurale

#### III. 1.1 Caractérisation structurale

D.R. Munazat et ses collaborateurs dans leur travail de recherche qui aboutit à la publication de l'article rapporté par la référence [61] ont appliqué la méthode de la réaction à l'état solide et la méthode sol-gel pour préparer deux échantillons de même composition chimique  $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.25}\text{Nd}_{0.05}\text{MnO}_3$ . Après avoir réussi leur élaboration, ils ont passé aux différentes techniques de caractérisations. La caractérisation par la technique de diffraction des rayons X complétée par l'affinement des paramètres cristallins par la méthode de Rietveld leur amenée à dire ce qui suit. La figure (III.1) présente le diffractogramme des deux échantillons qui comportent la courbe des résultats expérimentaux, la courbe calculée, la courbe de la différence entre la courbe expérimentale et la courbe calculée ainsi la courbe de recouvrement des pics. D'après ces résultats, les deux diffractogrammes ont la même forme, les pics sont étroits ce qui confirme la bonne cristallinité des deux échantillons. En outre, les deux échantillons ont une structure monophasée sans aucune trace de phase impureté détectée.

L'application du système rhomboédrique avec la symétrie  $R\bar{3}c$  dans le logiciel Fullprof utilisé pour l'affinement des paramètres de la structure a abouti au bonnes valeurs qui caractérisent le bon affinement.



**Figure III.1 :** Diffractogrammes et affinement par la méthode de Rietveld des deux échantillons (a) : élaboré par la réaction à l'état solide, (b) élaboré par la méthode sol-gel. [61]

### Chapitre III : Caractérisations structurale, microstructurale, magnétique et électrique.

De leur part, S. Mahjoub et al [62] ont abordé l'effet de la méthode de synthèse sur les propriétés structurale, magnétocalorique du matériau manganite  $\text{Ca}_{0.1}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.975}\text{Fe}_{0.025}\text{O}_3$ .

Ils ont remarqué, de point de vue structurale pas de changement structural notable a été détecté, de sorte que les deux matériaux cristallisent sous le système orthorhombique avec une symétrie Pbnm. Une légère augmentation des paramètres cristallins, de volume, la distance moyenne de liaison  $\langle \text{Mn} - \text{O} \rangle$ , l'angle moyenne  $\langle \text{Mn} - \text{O} - \text{Mn} \rangle$  et également la taille moyenne des cristallites de l'échantillon préparé par la méthode de réaction à l'état solide par rapport à celles de l'échantillon synthétisé par la méthode sol-gel, a été observée. Le tableau (III.1) présent l'ensemble de ces modifications.

De leur côté, Lik Nguong Lau et ses collaborateurs [63] ont remarqué que les pic les plus intenses des deux diffractogrammes des échantillons  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  et  $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  préparés par la méthode sol-gel présentent une valeur de FWHM ( $^\circ$ ) supérieur par rapport à celle des échantillons préparés par la méthode de réaction à l'état solide. Ceci nous informe sur la qualité de la cristallisation de ce dernier de sorte, la diminution de FWHM des pics et l'augmentation de son intensité révèlent la bonne cristallisation des matériaux.

L'ensemble des travaux consultés présentent une augmentation des paramètres cristallins ainsi le volume de la maille élémentaire de l'échantillon synthétisé par réaction à l'état solide comparaison aux celles de l'échantillon synthétisé par sol-gel. De plus, des changements non monotone de distance de liaison Mn-O et des angles de la liaison Mn-O-Mn des deux échantillons de même composition chimique préparés par les différentes méthodes précitées, ont été observés. Celles-ci vont certainement modifier la distorsion des octaèdres  $\text{MnO}_6$ . Les tableaux III.1 et III.2 ci-dessous présentent les paramètres cristallins, le volume de la maille, les distances moyennes de liaison (Mn-O), l'angle moyen (Mn-O-Mn) de la structure des deux échantillons préparés par sol-gel (SG) sous une température de frittage de  $700^\circ\text{C}$  et préparés par réaction à l'état solide (SS) sous une température de frittage  $1100^\circ\text{C}/24$  h. Ils récapitulent l'ensemble de ces évolutions.

## Chapitre III : Caractérisations structurale, microstructurale, magnétique et électrique.

**Tableau III.1 :** Les paramètres cristallins, le volume de la maille, les distances moyennes de liaison (Mn-O), l'angle moyen (Mn-O-Mn) de la structure du  $(\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3)$  préparé par sol-gel (SG) et par réaction à l'état solide (SS) [63].

	Sol-gel (SG)	Réaction à l'état solide
Structure cristalline	Orthorhombique	
Groupe d'espace	Pnma	
a (Å)	5.437	5.450
b (Å)	7.670	7.700
c (Å)	5.480	5.466
V (Å) <sup>3</sup>	228.516	229.398
<Mn-O-Mn> (°)	159.880	165.804
<O-Mn> (Å)	1.967	1.943

**Tableau III.2 :** Comparaison des paramètres structuraux du  $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3)$  préparé par la méthode de réaction à l'état solide et la méthode sol-gel [63].

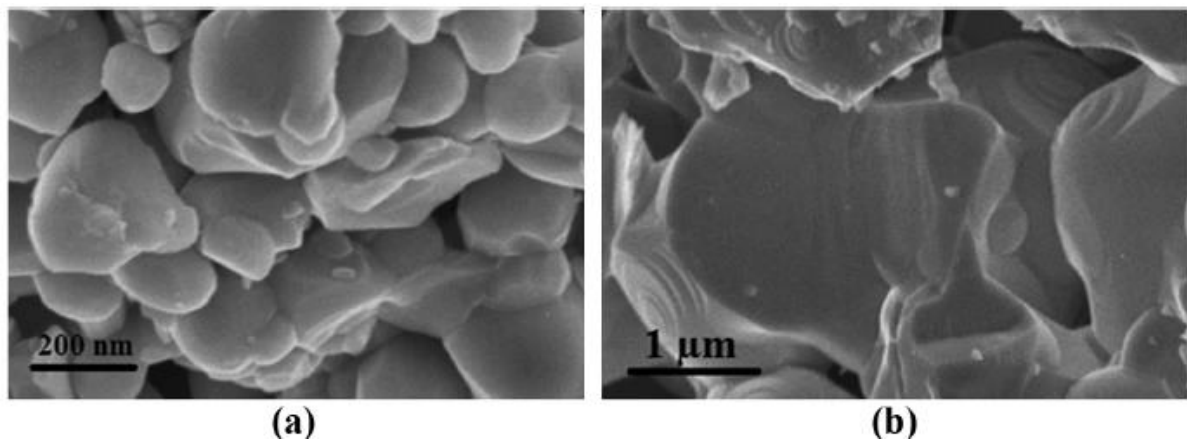
	Sol-gel (SG)	Réaction à l'état solide
Structure cristalline	Hexagonal	
Groupe d'espace	$R\bar{3}c$	
a (Å)	5.486	5.505
b (Å)	5.486	5.505
c (Å)	13.381	13.366
V (Å) <sup>3</sup>	348.704	350.757
<Mn-O-Mn> (°)	166.496	161.681
<O-Mn> (Å)	1.950	1.860

De leur côté, F. Ayadi et al. [64] ont abordé l'effet de la méthode d'élaboration sur les propriétés structurales, magnétiques et magnéto-caloriques du manganite pérovskite  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$ . La caractérisation structurale basée sur l'analyse des diffractogrammes obtenus par l'application de la technique de diffraction des rayons X. L'utilisation de la formule de Scherrer leur permet d'estimer la taille moyenne des cristallites. Elle est, pour le composé élaboré par la méthode sol-gel, de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Cette taille est faible par rapport à celle observée pour le composé élaboré par la méthode à l'état solide (centaine de nanomètres). En outre, les paramètres de la cellule ainsi que la moyenne de la longueur de liaison  $\langle \text{Mn} - \text{O} \rangle$  s'est avérée légèrement plus petite pour l'échantillon

élaboré par sol-gel par rapport à ceux mesurés pour l'échantillon préparé par réaction à l'état solide.

### III.1.2 Caractérisation microstructurale

La caractérisation microstructurale par la microscopie électronique à balayage (MEB) leur aboutie aux résultats présentés sur la figure III.2. Cette illustration révèle différentes forme et granulométrie. Le matériau préparé par sol-gel est composée de grains de quelques dizaines de nanomètres de diamètre, alors que le matériau élaboré par la réaction à l'état solide présente des grains micrométriques anguleux (Figure III.2- 2b). Les valeurs de celles-ci sont plus élevées par rapport à celles obtenus par la diffraction des rayon X proviennent de la nature polycristalline des grains, puisque chaque grain a formé un agrégat de cristallites. La variation de la taille du grain est due au changement du nombre des joints de grains ou le matériau de petit grain a le plus grand nombre de joint de grains.



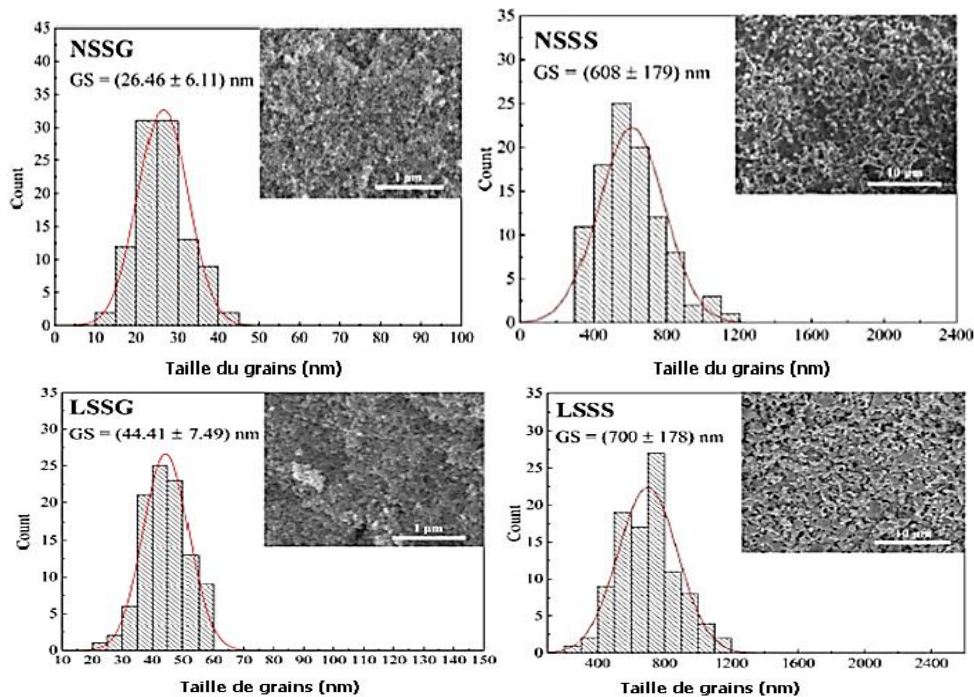
**Figure III.2 :** Schéma des micrographes du  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$ , (a) échantillon préparé par sol-gel  
(b) échantillon préparé par réaction à l'état solide [64]

Lik Nguong et al. [63] ont analysé la morphologie de la surface des échantillons des deux séries  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  et  $\text{Na}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ . Chacune de celles-ci est préparée par deux différentes méthodes d'élaboration. Les notations suivies sont : LSSG et LSSS pour le matériau  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  élaboré par la méthode sol-gel et la méthode de réaction à l'état solide respectivement.

## Chapitre III : Caractérisations structurale, microstructurale, magnétique et électrique.

L'analyse de la surface des échantillons des deux séries précitées par le microscope électronique à balayage complétée par la technique de ImageJ décrite au chapitre II, leur amenée à la distribution de la taille des grains de l'ensemble des échantillons.

La micrographie ainsi les histogrammes de la distribution des tailles des grains sont illustrés sur les figures III.3. On a remarqué, que la taille des grains du matériau préparé par sol-gel est d'ordre 15 fois moins large que celle du même matériau préparé par réaction à l'état solide. Elle est de l'ordre nanométrique.



**Figure III.3 :** Représentations de la micrographie et distribution des tailles des grains des deux matériaux synthétisés par deux méthodes différentes [63]

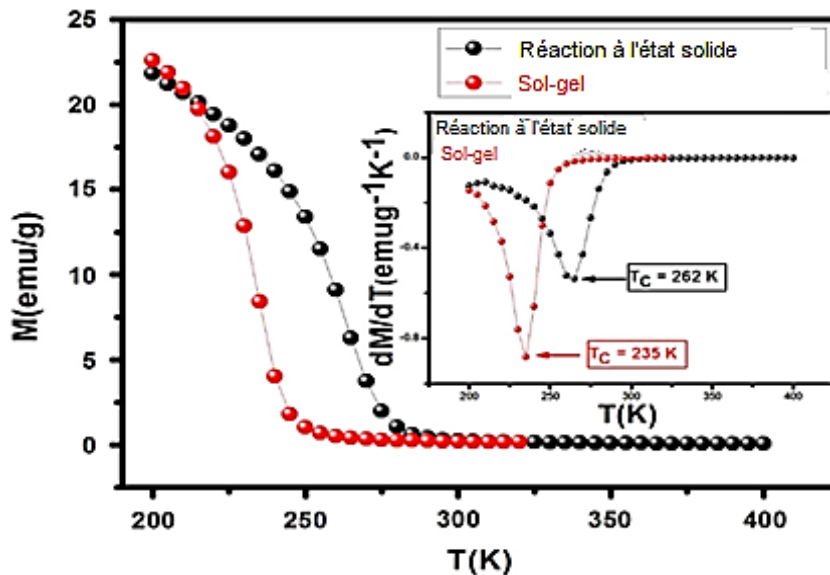
### III.2 Caractérisation magnétique et électrique

#### III.2.1 Caractérisation magnétique

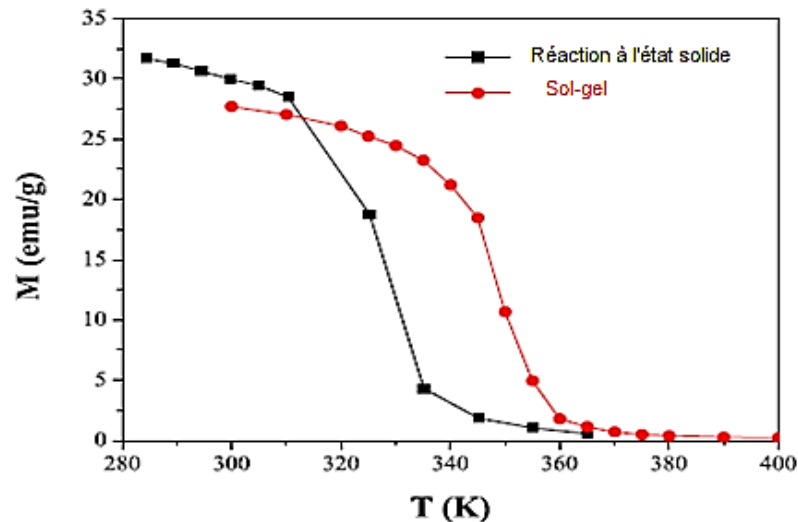
L'évolution de l'aimantation en fonction de la température est illustrée sur la figure III.4, on a remarqué que les deux échantillons préparés par la méthode de réaction à l'état solide et la méthode sol-gel sous les conditions (frittage 1400°C/24h) et (calcination 500°C/14h) respectivement, ont le même comportement. Ils présentent une transition de la phase ferromagnétique vers la phase paramagnétique en augmentant la température. Selon la courbe

## Chapitre III : Caractérisations structurale, microstructurale, magnétique et électrique.

de l'évolution  $dM/dT = f(T)$  insérée dans la figure III.4, un déplacement de la température de transition des phases magnétique vers la température ambiante a été remarqué concernant l'échantillon préparé par la méthode de réaction à l'état solide.



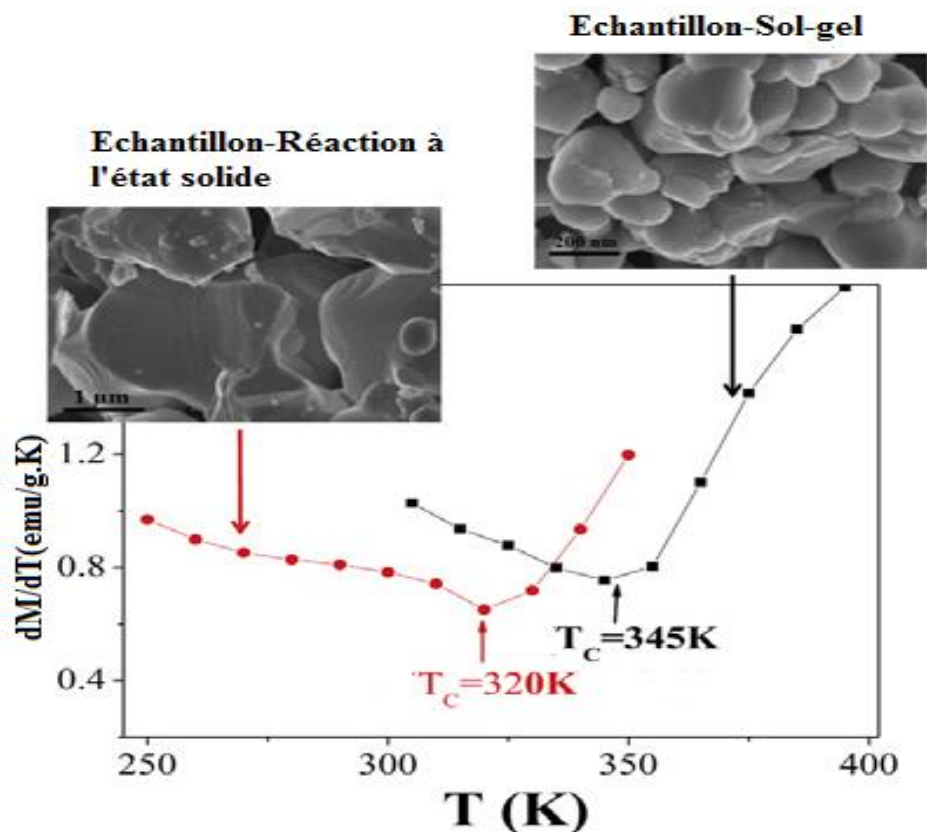
**Figure III.4 :** Courbe de l'aimantation et de sa dérivée en fonction de la température et sa dérivée  $Pr_{0.6}Ca_{0.1}Sr_{0.3}Mn_{0.975}Fe_{0.025}O_3$  [62].



**Figure III.5 :** Courbe de la variation de l'aimantation en fonction de la température du manganite  $La_{0.7}Sr_{0.2}Ag_{0.1}MnO_3$  préparé par la méthode sol-gel et la méthode de réaction à l'état solide [64].

## Chapitre III : Caractérisations structurale, microstructurale, magnétique et électrique.

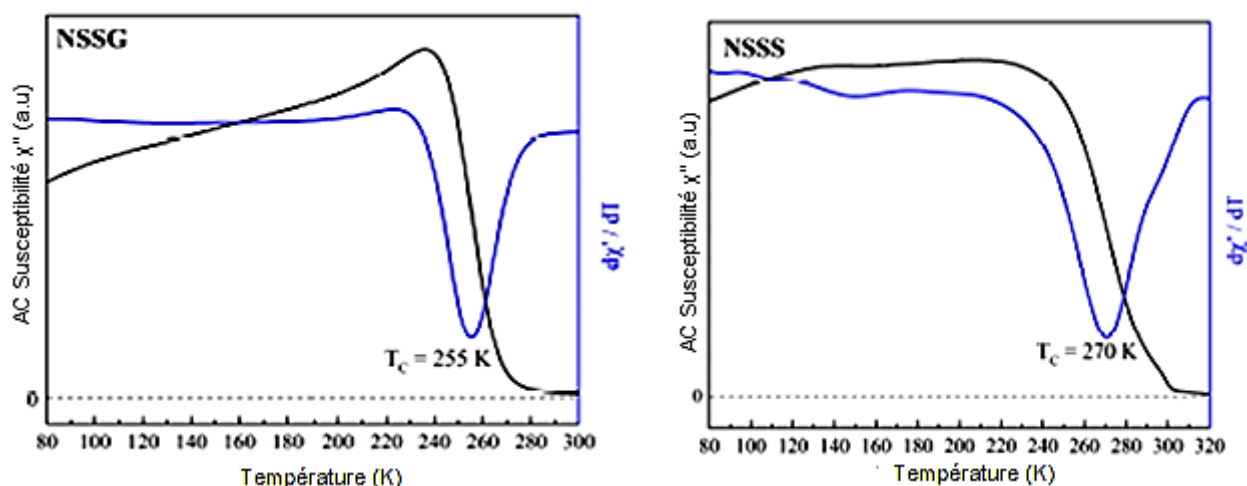
Les mesures de l'aimantation en fonction de la température faites par F. Ayadi et al. [64] sont présentées sur la figure III.6. En diminuant la température, La présente illustration montre une évolution pareille rapportée par le travail de S.Mahjoub et al [62] de l'aimantation que les deux courbes présentent une transition de la phase paramagnétique vers la phase ferromagnétique. De même, le calcul de la température de transition magnétique à partir du minimum du dérivé de l'aimantation par rapport à la température a révélé, pour le matériau préparé par la méthode sol-gel, un déplacement de celle-ci vers les températures élevées [65] la diminution de l'aimantation peut expliquer par l'affaiblissement de l'ordre ferromagnétique et l'augmentation du désordre magnétique.



**Figure III.6 :** Représentation de l'évolution de la dérivée de l'aimantation en fonction de la température de  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$  préparé par deux méthodes d'élaboration différentes [64].



L'évolution de la susceptibilité et sa dérivée par rapport à la température en fonction de cette dernière des deux échantillons préparés par deux méthodes d'élaboration différentes (méthode sol-gel et méthode de réaction à l'état solide) est présentée sur la figure III.7.



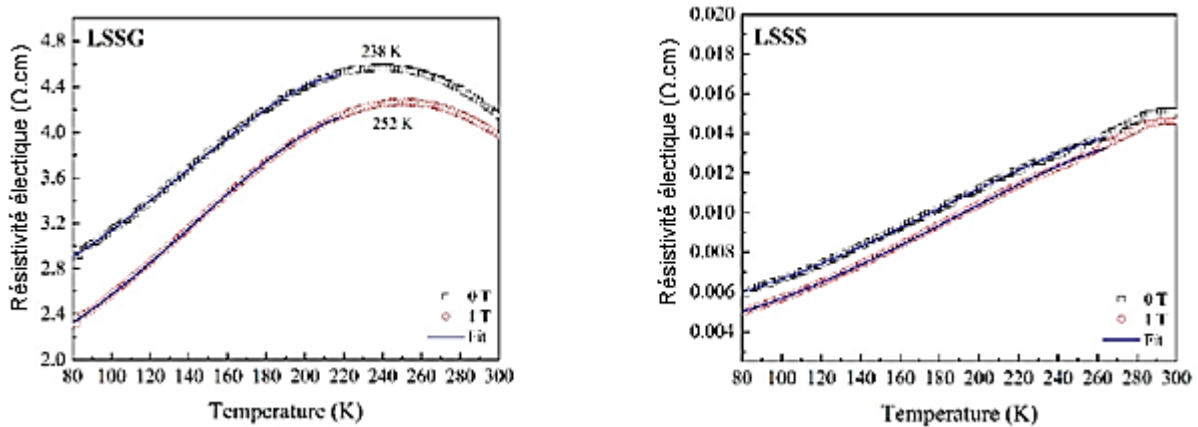
**Figure III.7 :** Courbes présentent l'évolution de la susceptibilité et sa dérivée par rapport à la température en fonction de la température des deux échantillons  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  et  $\text{Na}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  préparés par deux méthodes d'élaboration différentes (méthode sol-gel et méthode de réaction à l'état solide) [63].

### III.2.2 Caractérisation électrique

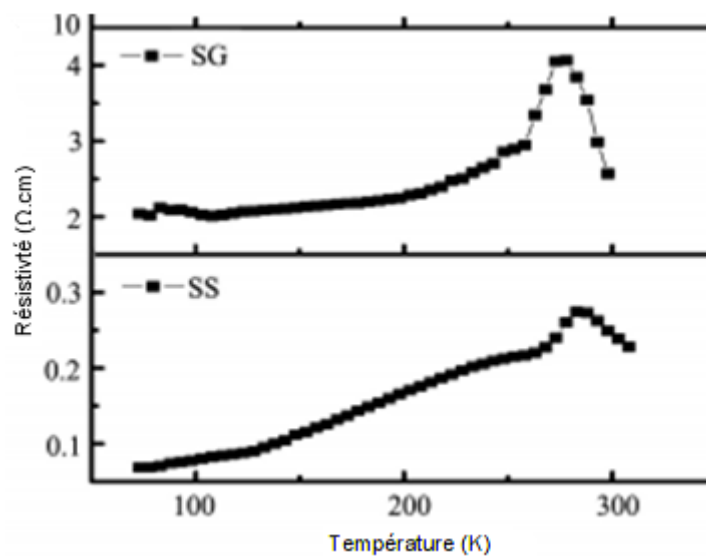
La majorité des travaux de recherches scientifique consultés révèlent que la résistivité des matériaux préparés par la méthode sol-gel (SG) augmente de plus d'un ordre de grandeur par rapport aux matériaux de même composition chimique préparé par réaction à l'état solide (SS). Citons comme exemple les travaux de Lik Nguong Lau et ses collaborateurs [63] et celui de U. Chand et ses collaborateurs [65]. Le résultat de l'évolution de la résistivité en fonction de la température est illustré sur la figure III.8 et la figure III.9 respectivement.

La résistivité de l'échantillon préparé par la méthode sol-gel (SG) augmente de plus d'un ordre de grandeur par rapport aux échantillons préparé par réaction à l'état solide (SS). Cette augmentation de la résistivité est due à une diffusion améliorée des porteurs de charge en augmentant les joints de grains en raison de la plus petite taille de grain. En augmentant la

température, les deux courbes présentent un comportement métallique où  $(dR/dT) > 0$  suivi d'un comportement isolant caractérisé par une chute de la résistivité  $(dR/dT) < 0$ .



**Figure III.8 :** Courbes de la résistivité en fonction de la température du manganite pérovskite  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  préparé par sol-gel et par réaction à l'état solide composé [63].

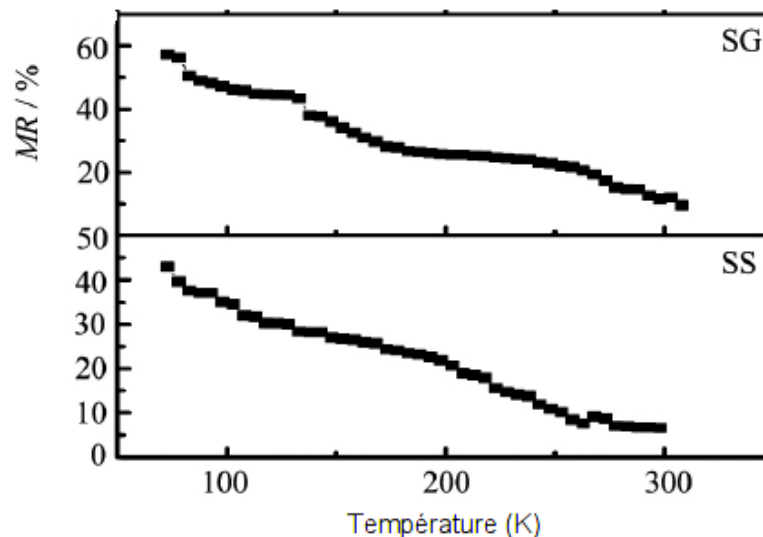


**Figure III.9 :** Courbes de l'évolution de la résistivité en fonction de la température du manganite  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  préparé par la méthode de réaction à l'état solide (SS) et la méthode sol-gel (SG) [65].

Dans les manganites, deux contributions distinctes de MR ont été signalé jusqu'à présent. L'un est la MR intrinsèque, qui survient en raison de la suppression des fluctuations de spin lorsque les spins sont tous alignés dans l'échantillon lors de l'application d'un champ magnétique. Cette MR a la valeur la plus élevée près de la transition ferromagnétique température et diminue à mesure que la température diminue. Il est généralement observé

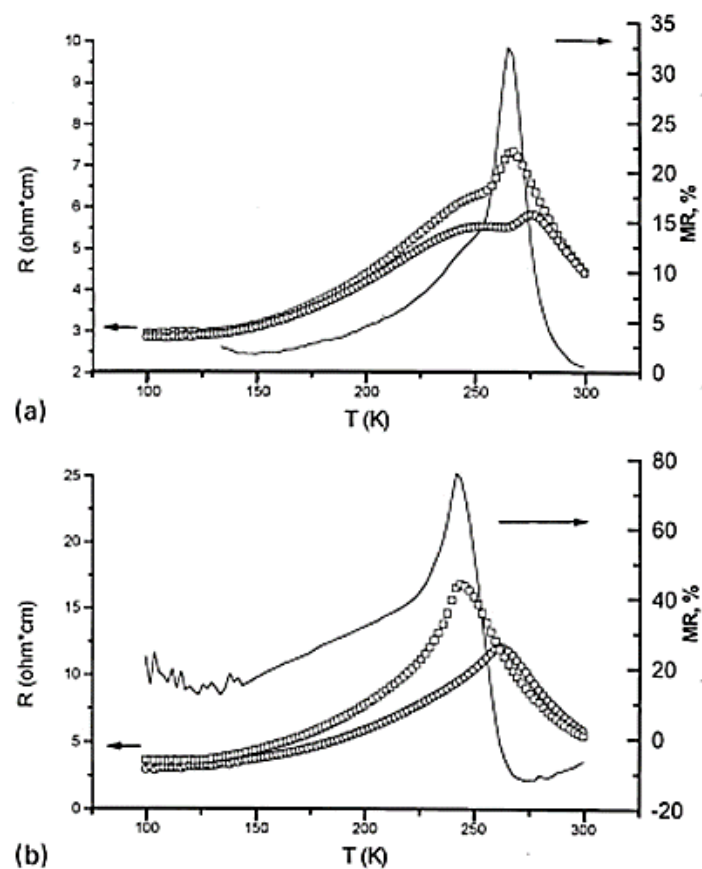
dans le cas d'échantillons monocristallins et des films minces monocristallins. D'autre part, le deuxième type est la MR extrinsèque, est généralement observé parmi les échantillons polycristallins. Ce type de MR augmente généralement à mesure que la température diminue.

Suite à la préparation des échantillons du composé  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  par U.Chand et al.[65] en utilisant les deux procédés différents : la méthode de la réaction à l'état solide et la méthode sol-gel sous les mêmes conditions de frittage et la durée de maintien (frittage  $1200^\circ\text{C}/15\text{h}$ ). Des mesures de résistivité avec et sans champ magnétique ont été faites. Ils ont suggéré qu'une MR extrinsèque augmente avec la diminution de la température et est due à l'effet tunnel inter-grains polarisé en spin à travers les joints de grains et au désordre magnétique.



**Figure III.10** : Courbes présentent l'évolution de la magnéto-résistance en fonction de la température du manganite  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  préparé par la méthode de réaction à l'état solide (SS) et la méthode sol-gel (SG) [65].

L'auteur O.A. Shlyakhtin et ses collaborateurs [66] ont étudié l'effet des conditions de préparation sur la magnéto-résistance du matériau manganites  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ . Ils ont remarqué ce qui suite : l'effet de la méthode de préparation se traduit clairement par la modification de la forme du pic de transformation ferromagnétique (FM)-antiferromagnétique (AFM) ce caractère a été remarqué par plusieurs chercheurs [67-70] ont suggéré que la présence des clusters de structure ferromagnétique et /ou les joints de grains sont derrière ce comportement.



**Figure III.11** : Courbes de l'évolution de la résistivité avec la température pour  $H=0$  et  $H=1.5\text{T}$  ainsi que la variation de la magnétorésistance avec la température, du manganite  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  préparé par deux méthodes : (a)-méthode de réaction à l'état solide, (b)- méthode sol-gel [66].

***Conclusion***  
***générale***

# *Conclusion générale*

La présente synthèse bibliographique a permis de rassembler un nombre assez important d'information concernant les oxydes de métaux de transition particulièrement la pérovskite simple de l'oxyde de manganèse et ses différentes propriétés : structurale, microstructurale, électrique, magnétique et magnétoélectrique. Suite aux résultats des travaux de recherches scientifiques que nous avons consultés concernant les manganites simple pérovskite particulièrement les manganites pérovskites synthétisées par la méthode sol-gel et la méthode de réaction à l'état solide, nous allons conclure ce qui suit :

- Les manganites simples pérovskites peuvent être préparés par la méthode de réaction à l'état solide qu'à la méthode sol-gel.
- La préparation des échantillons par la méthode de la réaction à l'état solide est plus économique et plus rapide.
- La comparaison de quelques propriétés physiques et ses paramètres d'un manganite préparé par la méthode d'élaboration sol-gel par rapport à celles du même matériau préparé par la méthode de réaction à l'état solide, nous a permet à dire :
  - Pas de changement notable dans les propriétés structurales.
  - Légère modification des propriétés microstructurales (la forme, la taille et le nombre des grains).
  - Une augmentation de la résistivité avec la diminution de la température de transition métal-isolant.
  - Aucun changement du comportement magnétique signalé.
  - Une évolution non mono-tonique de la température de transition ( $T_c$ ) de la phase ferromagnétique vers la phase paramagnétique.
  - Réduction de la magnéto-résistance.

***Références***

***bibliographiques***

## Références bibliographiques

- [1] L. Eyraud, Paris : Gauthier-Villars VIII5 (1967) p183.
- [2] P. Cristian. Structure cristalline et magnétique de pérovskite  $R BaMn_2O_{6-d}$  (ou  $d = 0$  et 0.5), thèse de doctorat, Université Paris XI, 2005.
- [3] F. Issaoui. Etude des propriétés magnétiques des matériaux à bases des métaux de transition sous forme de poudre ( $A_2BO_3$ ) et monocristaux ( $RMX_3$ ), thèse de doctorat. Université de Grenoble, 2012.
- [4] S. Geller, E.A. Wood, Acta Crystallographica, 9 (1956), 563.
- [5] O. Müller, R. Roy, Springer, New York, (1974).
- [6] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, prog. Solides St. Chem, 18 (1988), 259-341.
- [7] V.M. Goldschmidt, Skr. Nor. Videnk. Akkad. Kl.1: Mat. Naturvidensk. Kl, 8 (1926).
- [8] N. Yamazoe et Y. Teraoka, Catalysis Today, 8 (1990), p.175.
- [9] A.V. Petrov, V.I. Voronin, T. Norby et R. Kofstad, J. Solid State Chem, 143 (1999), p 52.
- [10] A. Kahoul, A. Hammouche, F. Nâamoune, P. Chartier, G. Poillerat, J.F. Koenig, Mater. Res. Bull, 35 (2000), 1955
- [11] R. Von Helmut, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schulz, K. Samwer, Phys. Rev. Lett. 71. (1993), 2331.
- [12] G. Jonker, Van Santen, J. Physica, 16 (3) (1950), 337.
- [13] J. Vermette, Les manganites de structures orthorhombique et hexagonale, thèse de doctorat, Sherbrooke, Canada, 2008.
- [14] P. Schiffer, A. P. Ramirez, W. Bao, and S-W. Cheong, Physical-Review-letters 75(18) (1995), 33-36.
- [15] S. Zouaoui et K. Zine. Synthèse par voie sol-gel et caractérisation de l'oxyde  $SrCo_{1-x}Fe_xO_3$  ( $x=0, 0.2, 0.3$ ), mémoire de master, Université Mohamed Khider de Biskra, 2019.
- [16] S. L. Suib, Account of Chemical research, 41 (2008), 479-487.
- [17] J. Chen, Chemical Society Reviews, 44 (2015), 699-728.



- [18] K. R. Poeppelmeier, M. E. Leonowicz, J. C. Scanlon, J. M. Longo, B. Yelon, *Journal of Solid-State Chemistry*, 79 (1982), 71–79.
- [19] H. Yamaguchi, A. Yamada, U. Hiromoto, *Physical Review B*, 58 (1998), 8–11.
- [20] C. Laberty, P. Alphonse, A. M. Duprat, A. Rousset, *Thermochemical Acta*, 306 (1997), 51–59.
- [21] S. Fritsch, A. Navrotsky, *Journal of American Ceramics Society*, 79(1996), 1761–1768.
- [22] E. R. Stobbe, B. A. De Boer, J. W. Geus, *Catalysis Today*, 47 (1999), 161–167.
- [23] K. R. Poeppelmeier, M. E. Leonowicz, J. Longo, *Journal of Solid State Chemistry*, 44 (1982), 89–98.
- [24] L.B.Valdes, *Proceedings of the IRE* 42 (1954), 420-427,.
- [25] A. Pacault, A. Marchand, *Chim. Phys*, 57 (1960), 873.
- [26] E. Zeeck, J. Voithländer, *Phys*, 28 (1969), 137.
- [27] H. Kobayashi, S. Ogawa, *Jap. J. Appl. Phys*, 10 (1971), 345.
- [28] H. E. Rorschach, M. A. Herlin, *Phys. Rev*, 81 (1951), 467.
- [29] G. J. Van der berg, L. C. Van den marel, cité par Gerritsen (A. N.), dans *Encyclopedia of Physics*, S. Flügge, Vol. XIX (1956), 137.
- [30] M. Smari, H. Rahmouni, N. Elghoul, I. Walha, E. Dhahria and K. Khirounib *RSC Adv*, 5 (2015), 2177.
- [31] S.B. Li, C.B. Wang, H.X. Liua, L. Lia, Q. Shena, M.Z. Huc, L.M. Zhang a, b *Materials Research Bulletin*, 99 (2018), 73–78.
- [32] R. Chihoub. Effet des dopages dans les manganites  $\text{Re(A)MnO}_3$  (Re=terre rare, A=alcalin), thèse de doctorat, Université de Jijel, 2017.
- [33] M. Baazaoui, Elaboration et étude des propriétés structurales, magnétiques, électriques et magnétocaloriques d'oxydes mixtes type Pérovskites. thèse de doctorat. Université de Grenoble, 2012.
- [34] E. O. Wollan et W. C. Koehler, *Phys. Rev*, 545 (1955).
- [35] 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 Med Khider Biskra, 2014.

- [36] J. A. M. Van Roosmalen et E. H. P. Cordfunke, *J. Solid State chem*, 110(1) (1994), 106.
- [37] M. Verelst, N. Rangavittal, C. N. R. Rao, *J. Solid State chem*, 104 (1993), 74.
- [38] M. Lebid. Etude de l'influence des conditions de synthèses sur les propriétés physicochimiques du système  $\text{LaFeO}_3$ , mémoire de master, Université Mohammed khider-biskra, 2012.
- [39] F.M.M. Borges, D.M.A. Melo, M.S.A. Camara, A.E. Martinelli, J.M. Soares, J.H. de Araujo, F.A.O. Cabral, *journal of magnetism and magnetic materials*, Vol. 302 (2006), 273–277.
- [40] P. Mahata, D. Sarma, C. Madhu, A. Sundaresen, S. Natarajan, *Dalton Transactions*, Vol. 40 (2011), 1952-1960.
- [41] H. Jiang, T. Zhao, C. Yan, J. Ma et C. Lic, *Nanoscale*, Vol. 2 (2010), 2195–2198.
- [42] Y. Zhang, Y. Chen, T. Wang, J. Zhou, Y. Zhao, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 114 (2008), 257-261.
- [43] M. Valodkar, A. Pal, S. Thakore, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.509 (2011), 523–528.
- [44] E. Rios, P. Lara, D. Serafini, A. Restovic, J. L. Gauthier, Vol. 55 (2010), 261-265
- [45] E. Rios, J.L. Gautier, G. Poillerat, P. Chartier, *Electro-chemica Acta*, Vol. 44 (1998), 1491-1497.
- [46] A. A. Mirzaei, M. Faizi, R. Habibpour, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 306 (2006), 98–107.
- [47] J. P. Singh and R. N. Singh, *J. New Mat. Electrochem. Systems*, Vol. 3 (2000), 131-140.
- [48] F. Giovannelli, C. Autret-Lambert, C. Mathieu, T. Chartier, F. Delorme, A Seron, *Journal of Solid-State Chemistry*, Vol.192 (2012), 109–112.
- [49] P. K. Gallagher, D. W. Jr. Johnson, F. Schrey, *Mater. Res. Bull*, 9 (1974), 1345.
- [50] D. W. Jr. Johnson, P. K. Gallagher, F. Schrey, W. W. Rhodes, *Ceramic Bull*, 55 (1976), 520.
- [51] A. G. Merzahanov, *J. Mater. Proc. Tech*, 56 (1996), 222.
- [52] A. Civera, M. Pavese, G. Saracco, V. Specchia, *Catal. Today*, 83 (2003), 199.
- [53] R.A.M. Giacomuzzi, M. Portinari, I. Rossetti, L. Fomi, *Stud. Surf. Sei. Catal.* 130 (2000), 197.

- [54] R. Leanza, I. Rossetti, L. Fabbrini, C. Oliva, L. Fomi, *Appl. Catal. B*, 28 (2000), 55.
- [55] I. Rossetti, L. Forni, *J. Appl. Catal. B*, 33 (2001), 345.
- [56] Z.J. Xu, R.Q. Chu, G.R. Lia, Xin Shaob and Q.R. Yina, *Materials Science and Engineering*, (2004), 113-118.
- [57] J. Frenkel. *Phys. Rev.* 54 (1938), 647.
- [58] Lee, J. m. Xue, D. m. Wan and J. Wang, Published by Elsevier Science Ltd, Vol. 47, No.9, (1999), 2633- 2639.
- [59] H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* 2 (1969), 65- 71.
- [60] P.Scherrer, *S.Atr, J. Sci*,109 (5/6), (2013).
- [61] D. R. Munazat, B. Kurniawan, D. S. Razaq, I. N. Rahman, A. Sudarmaji, D. Handoko, D. Nanto, W. B. Kusuma Putri , *Engineering Materials*, Vol.860 (2020), P 89-94
- [62] S. Mahjoub, M. Baazaoui, E. K. Hlil, M. Oumezzine, *Ceramics International*, Vol. 41 (2015), P.12407-12416
- [63] L. N. Lau, K. P. Lim, A. N. Ishak, *Coatings*, 11(3) (2021), 361.
- [64] F. Ayadi, W. Cheikhrouhou-Koubaaab, M. Koubaa, S. Nowak , L. Sicard , S. Ammar A. Cheikhrouhou, *Chimie et physique des matériaux* Vol.145 (2014), P. 56-59
- [65] U. Chand, K. Yadav, A. Gauv, Varma G, *Journal of Rare Earths*, Vol 28, No 5, (2010), p760.
- [66] O. A. Shlyakhtin, Y-J. Oh, Y. D. Tretyakov, *Solid State Communications*, 111 (1999), 711-715.
- [67] H. Y. Hwang, S-W. Cheong, P. Radaelli, M. Marezio, *Phys. Rev. Lett.* 75, 5 (1995), 914-917.
- [68] A. K. Zak, W. H. Abd. Majid, M. E. Abrishami, R. Yousefi, *Solid State Sci.* 13 (2011), 251-256.
- [69] I. S. Debbebi, H. Omrani, W. Cheikhrouhou-Koubaa, A. Cheikhrouhou, *J. Phys. and Chem. Solids.* 113 (2018), 67–73.
- [70] S. Keshri, L. Joshi, S. K. Rout, *J. Alloys and Compd.* 485 (2009), 501–506.

## ملخص

في هذا الملخص لدراسات المنشورة، هدفنا هو جمع وتقديم بعض المعلومات المتعلقة بأكاسيد المعادن المختلطة للعناصر الانتقالية وخاصة أكسيد المنغنيز البسيط بيروفسكايت. لقد ركزنا اهتمامنا على الخصائص الهيكلية والبنية الدقيقة والكيميائية والكهربائية والمغناطيسية والنقل المغنطيسي لمنجائيت بيروفسكايت بسيط تم تصنيعه بطريقتين مختلفتين: طريقة سول-جل وطريقة تفاعل الحالة الصلبة. مقارنة نتائج التوصيفات، هو ماقادنا إلى مختلف النقاط المذكورة في الاستنتاج العام

## Abstract:

In this bibliographic synthesis, our objective is to gather and present some information relating to mixed oxides of transition element metals in particularly manganese oxide perovskite. We focus our attention on structural, microstructural, chemical, electrical, magnetic and magneto-transport properties of manganite simple perovskite synthesized by two difference methods: sol-gel method and solid-stat method. The comparison of these characterizations results brought us to the various points cited to the general conclusion.

## Résumé :

Dans cette synthèse bibliographique, notre objectif est de rassembler et de présenter quelques informations relatives aux oxydes mixtes de métaux des éléments de transition en particulier l'oxyde de manganèse pérovskite simple. Nous avons concentré notre attention sur les propriétés structurelles, microstructurales, chimiques, électriques, magnétiques et de magnéto-transport de la pérovskite simple manganite a été synthétisée par deux méthodes différentes : la méthode sol-gel et la méthode de réaction à l'état solide. La comparaison des résultats de ces caractérisations nous a amené aux différents points cités à la conclusion générale.