

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohammed Seddik BenYahia - Jijel

N° d'ordre :

Série :



Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie des Procédés

Thèse

Présentée pour l'obtention du diplôme de Doctorat en sciences

Spécialité : Génie des procédés

Option : Génie des matériaux

Par :

LAKHAL El-Hadi

THÈME

Propriétés d'usage de manganites issues de différents procédés d'élaboration

Soutenue le : 04 / 11 / 2021

Devant la commission d'examen composée de :

Président : Mr. Abdelmalek ROULA **Professeur** Université Mohammed Seddik Benyahia- Jijel

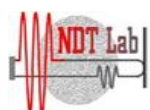
Rapporteur : Mr. Abderrezak AMIRA **Professeur** Université Mohammed Seddik Benyahia- Jijel

Examineurs : Mr. Samir KHENE **Professeur** Université Badji Mokhtar-Annaba

Mr. Zeineddine OUILI **Professeur** Université Frères Mentouri- Constantine 1

Mr. Mokhtar BOUDISSA **Professeur** Université Ferhat Abbas-Sétif 1

Mr. Nabil MAHAMDILOUA **MCA** Université Mohammed Seddik Benyahia, Jijel



Thèse préparée au sein du **Laboratoire des Essais Non Destructifs (LEND)**

Remerciements

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Essais Non-Destructifs par Ultrasons (LEND) de l'université MSBY- Jijel, sous la direction du **Pr. Abderrezak AMIRA** qui a proposé ce travail et l'a dirigé avec beaucoup de dynamisme et d'efficacité.*

*Je tiens à exprimer ma grande gratitude envers **monsieur le professeur Abderrezak AMIRA**, pour avoir dirigé très judicieusement ce travail, au cours de ces années. Sa rigueur scientifique et sa disponibilité (malgré ses nombreuses fonctions) ainsi que ses qualités humaines n'ont cessé de me motiver pour l'accomplissement de ce travail. Je le remercie pour toute son aide précieuse particulièrement pour le temps consacré au divers consultations et discussions des résultats et surtout au cours de la phase finale de la correction de ce manuscrit.*

*Je suis très honoré par la présence, de **Monsieur Abdelmalek ROULA, Professeur à l'Université de Jijel**, je le remercie d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse. Qu'il trouve ici l'expression de ma respectueuse reconnaissance.*

*Je suis très reconnaissant envers **Monsieur Samir KHENE, Professeur a l'université Badji Mokhtar-Annaba**, pour son acceptation à faire partie du jury. Je lui exprime ici mes remerciements les plus sincères.*

*Je suis très honoré par la présence à ce jury de **Monsieur Zeineddine OUILI, Professeur a l'université Frères Mentouri- Constantine-1**. Je me dois de lui exprimer mes remerciements et mon respect les plus sincères pour m'avoir accepté de siéger à ce jury, Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma forte estime.*

*Mes vifs remerciements à **Messieur Mokhtar BOUDISSA, Professeur Université Ferhat Abbas-Sétif-1** d'avoir accepté de juger ce travail et de participer à ce jury.*

*Ma profonde reconnaissance s'adresse au **Monsieur Nabil MAHAMDILOUA, Maitre de conférence 'A' a l'université Mohammed Seddik Benyahia, Jijel**, a accepté avec courtoisie de faire partie du jury de cette thèse, je lui adresse ici mes vifs et sincères remerciements.*

*Mes remerciements vont également à monsieur le **Professeur Cabir Terzioğlu**, directeur du Laboratoire des caractérisations électriques et à Messieur le **Professeur Ahmet Varilci** du Laboratoire de caractérisation magnétique à l'Université Abant Izzet Baysal (Turquie) pour m'avoir accueillie dans leurs laboratoires. Je remercie aussi les personnes qui m'ont aidé à caractériser les composés élaborés : **Dr. Sevgi Polat Altintas** et **Dr. Nevin Soylu Koç**.*

Je voudrais aussi remercier tous les membres du laboratoire LEND pour leur aide, leur sympathie, leur bonne humeur, et pour l'environnement de travail qu'ils m'ont offert tout au long de ma thèse. Sans oublier bien-sûr tous mes amis(es) pour leur soutien et leurs encouragements.

Liste des figures

Chapitre I

Figure I-1 : Représentations de la structure pérovskite ABO_3 : réseau d'octaèdres d'oxygènes (en rouge et bleu) reliés par les sommets. Les cations A (en gris et bleu) occupent les centres de la maille cubique et les cations B (en noir et rose) sont au centre des octaèdres d'oxygène (les coins de la maille)

Figure I-2 : à gauche : Effet du champ cristallin et effet Jahn- Teller, à droite : modes de vibration des liaisons Mn-O, Q2 et Q3 n'entraînant pas de modification du volume de l'octaèdre MnO_6 et stabilisant les distorsions du réseau.

Figure I-3 : Mécanisme de double échange selon la théorie de Zener : deux ions Mn^{4+} et Mn^{3+} séparés par un ion oxygène. Au même moment où un électron de l'ion Mn^{4+} saute vers l'oxygène, celui-ci cède un électron vers l'autre ion Mn. Ceci n'est possible que si les deux ions de Mn ont leurs spins parallèles.

Figure I-4 : Croquis du mécanisme à double échange en magnétorésistif La Sr MnO, sous T_C (a), autour de T_C (b), avec alignement de spin sous un champ magnétique externe H (c) et l'intégrale de transfert (d).

Figure I-5 : Représentation du processus de super échange

Figure I-6 : Représentation du processus de couplage RKKY

Figure I-7 : Diagramme de Phase de la $La_{1-x}Ca_xMnO_3$

Figure I-8 : Diagramme de phase $Sm_{1-x}Sr_xMnO_3$

Figure I-9 : Variation de la résistivité en fonction de la température de composé $Sm_{1-x}Sr_xMnO_3$ pour $x = 0,3$ et $0,4$. L'encart montre la magnétorésistance pour les deux échantillons à 10 T.

Figure I-10 : Magnétorésistance de $Sm_{0,6}Sr_{0,4}MnO_3$ à différents champs magnétiques appliquées.

Figure I-11 : Variation de la résistivité en fonction de la température à champs magnétiques appliqués de 0T, 1T, 2T, 3T, 4T et 5T de $Sm_{0,6}Sr_{0,4}MnO_3$ pour des courses de refroidissement.

Figure I-12 : Variation de la température de transition T_p en fonction de champs magnétiques appliqués

Figure I-13 : (a) Variation de la résistivité pour les cristaux de $RE_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x = 0,4$) en fonction de la température. Les flèches indiquent T_C . (b) : la température critique de la transition ferromagnétique (T_C) pour les cristaux de $RE_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x = 0,4$; RE = La, Pr, Sm et $Nd_{0,5}Sm_{0,5}$) en fonction du facteur de tolérance (f), qui est défini par l'équation (I.1) dans le texte.

Chapitre II

Figure II-1. Résistivité du composé $Sm_{0,7-x}La_xSr_{0,3}MnO_3$ avec ($0 \leq x \leq 0,6$) en fonction de la température avec un champ magnétique nul.

Figure II-2. Résistivité en fonction de la température des composés $Sm_{0,6-x}Eu_xSr_{0,4}MnO_3$ ($x = 0$ à $0,4$).

Figure II-3. Organigramme de la procédure de synthèse par co-précipitation.

Figure II-4. Étapes schématisées de la procédure de synthèse Sol-gel.

Figure II-5. Processus sol-gel dans la méthode Citrate

Figure II-6. Processus sol-gel dans la méthode de Pechini

Figure II-7. Système réactionnel en combustion.

Figure II-8. Variation de la résistivité avec la température du $(\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4})_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$ Nanoparticules de frittées à 600 ° C, 800 ° C et 1000 ° C, respectivement.

Figure II-9. Résistivité en fonction de la température du $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO) nanoparticules à champ nul et 1 T, ajustées en utilisant $\rho(T) = \rho_0 + \rho_2 T^2 + \rho_{4.5} T^{4.5}$. (a) particules LSMO-1 (taille moyenne de 20 nm), (b) particules LSMO-2 (taille moyenne de 23 nm) et (c) particules LSMO-3 (taille moyenne de 26 nm). L'encart montre l'ajustement des données de résistivité dans la région à basse température en utilisant $\rho_L = \rho_0 - \rho_s \ln T + \rho_e T^{1/2} + \rho_p T^5$. Et la variation de la magnétorésistance (MR %) en fonction de la température sous un champ de 1T.

Figure II-10. Résistivité dépendante de la température pour les nanoparticules $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ sous différents champs magnétiques externes. a $H = 0$ et b $H = 8$ T.

Chapitre III

Figure III-1 : Les différentes étapes de synthèse par la méthode citrate afin d'être caractérisée.

Figure III-2 : Les différentes étapes de synthèse de composé par la méthode péchini afin d'être caractérisée.

Figure III-3 : Principales étapes d'élaboration de composé par la méthode à l'état solide afin d'être caractérisée.

Figure III-4 : Diffractomètre Rigaku MultiFlex 2kW, université AİB- Bolu Turquie.

Figure III-5 : Vue générale du Microscope électronique à balayage JEOL JSM-6390LV.

Figure III-6 : Echantillon préparé pour les mesures de la résistivité.

Figure III-7 : Cryostat de mesure de la résistivité électrique en fonction de la température et du champ magnétique avec le système OXFORD, Edwards Model CS2/9 cryogenic.

Figure III-8 : Porte-échantillon du Cryostat de mesure.

Chapitre IV

Partie I

Figure IV-1 : Diagrammes de rayons X pour $\text{Sm}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$.

Figure IV-2 : Profils mesurés (en noir), Profils calculés (en rouge), leurs différences (en noir) et les positions de Bragg (en bleu) des échantillons $\text{Sm}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$

Figure IV-3 : Diagrammes de Williamson-Hall.

Figure IV-4 : Images MEB des composés $\text{Sm}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. Agrandissement à gauche x5000 et à droite x3000

Figure IV-5 : Histogrammes de distribution de taille des particules à partir des images MEB de $\text{Sm}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$.

Figure IV-6 : Spectre EDX des échantillons $\text{Sm}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, et la Composition en éléments détectés correspondant au spectre EDX.

Figure IV-7 : Résistivité en fonction de la température sous champ nul des composés SSM-P, SSM-SS et SSM-C.

Figure IV-8 : Résistivité en fonction de la température sous champ nul et 5T des composés SSM-P, SSM-SS et SSM-C.

Figure IV-9 : Température de transition T_P en fonction des tailles des grains pour $H=0$ et 5T

Figure IV-10 : Magnétorésistance en fonction de la température des composés SSM-C, SSM-P et SSM-SS.

Figure IV-11 : Modélisation de la courbe de résistivité à basses températures sous 0T et 5 Tesla des composés SSM-C, SSM-P et SSM-SS avec l'équation IV-4.

Figure IV-12 : Détermination de la température de Debye des composés SSM-C, SSM-P et SSM-SS, Sous $H=0$ et 5T

Figure IV-13 : Variation de $\ln(1/\rho)$ en fonction de $T^{-1/4}$ pour SSM-C, SSM-P et SSM-SS sous 0T et 5T. Les données expérimentales sont représentées par les ronds vides. Les ronds pleins (en rouge) représentent le meilleur ajustement de ces données selon l'équation (IV-5).

Figure IV-14 : Modélisation des courbes des résistivités des composés SSM-C, SSM-P et SSM-SS, à haute température sous 0 T et 5T avec le modèle ASPH.

Figure IV-15 : Evolution de la résistivité électrique en fonction de la température $\rho(T)$, des toutes les échantillons. Les données expérimentales sont représentées par les ronds vides. Les ronds pleins (en rouge) représentent le meilleur ajustement de ces données au toute la gamme de température à l'aide de l'équation (IV-11).

Figure IV-16 : Fraction volumique des phases ferromagnétique (f) et paramagnétique ($1-f$) en fonction de la température pour les composés sous zéro et 5 Tesla.

Figure-17 : Dérivée de la fraction volumique (df / dT) en fonction de la température pour les échantillons $\text{Sm}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$.

Figure IV-18 : Évolution de la température de Curie T_C et la temperature de transition T_P de $\text{Sm}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ en fonction de la taille de cristallites

Figure IV-19 : Distance moyenne du saut des porteurs de charges $R_h(T)$ et l'énergie du saut $E_h(T)$ resultantes du 3D VRH à l'aide de l'équation (IV-12).

Partie II

Figure IV-19 : Diagrammes de rayons X pour $\text{Sm}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, ($0 \leq x \leq 0.3$).

Figure IV-20: Evolution du pic principal en fonction du dopage

Figure IV.21: Profils mesurés (en noir), Profils calculés (en rouge), leurs différences (en noir) et les positions de Bragg (en bleu) des échantillons $\text{Sm}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$).

Figure IV.22 : Images MEB des composés Ce00 , Ce01 , Ce02 et Ce03 .

Figure.23 : Histogrammes de distribution de taille des particules à partir des images MEB du $\text{Sm}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.3$).

Figure IV.24 : Images EDAX des composés Ce00,Ce01,Ce02 et Ce03 .

Figure IV.25 : Dépendance en température de la résistivité des échantillons de $\text{Sm}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($0.0, \leq x \leq 0.3$), synthétisés par voie citrate sous zéro champ magnétique.

Figure IV.26 : Effet du champ magnétique sur la résistivité des composés $\text{Sm}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($x= 0.0 ; 0.10 ; 0.2$ et 0.3).

Figure IV.27: Magnétorésistance en fonction de la température des composés $\text{Sm}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($x= 0, 0.1, 0.2, 0.3$).

Figure IV.28: Evolution de la résistivité électrique en fonction de la température $\rho(T)$, des toutes les échantillons. Les données expérimentales sont représentées par les ronds vides. Les ronds pleins (en rouge) représentent le meilleur ajustement de ces données au toute la gamme de température à l'aide de l'équation (IV-11).

Figure IV.29: Fraction volumique des phases ferromagnétique (f) en fonction de la température pour les composés sous zéro et 5 Tesla.

Figure.30 : Dérivée de la fraction volumique (df / dT) en fonction de la température pour les échantillons $\text{Sm}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, ($0.0 \leq x \leq 0.3$).

Figure.31: Variation de $\langle r_A \rangle$, σ^2 , Volume de la maille et de la T_C , T_{IM} en fonction du taux de Cerium

Figure.32 : Variation de T_C et T_{IM} en fonction de σ^2

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I-1 : Quelques rayons ioniques.

Tableau I-2 : Tableau résumant les règles de Goodenough-Kanamori dans les manganites. Le trait reliant un point (ion de manganèse) à une orbitale (ion d'oxygène) indique qu'une orbitale vide du manganèse est disponible pour créer un lien covalent. Les températures de mise en ordre magnétique et de mise en ordre des liens covalents sont indiquées par T_c et T_0 respectivement.

Chapitre II

Tableau II-1. Quelques exemples des méthodes de synthèse les plus utilisées pour l'obtention des manganites.

Tableau II-2 : T_c , T_{IM} et MR% des composés $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_{3+\delta}$

Chapitre IV

Partie I

Tableau IV-1 : Résultats d'affinement du $Sm_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ à la température ambiante.

Tableau IV-2 : Stœchiométrie calculée des éléments des composés SSM-C, SSM-P et SSM-SS, et les formules calculées.

Tableau IV-3 : Valeurs de MR_{max} (%) et T_{MRmax} (K) des composés $Sm_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$.

Tableau IV-4: Les paramètres d'ajustement obtenus à partir des données expérimentales de la résistivité du comportement métallique (au dessous de T_p) des manganites avec l'équation IV-5.

Tableau IV-5 : Résultats de modélisation des courbes de résistivité à haute température des composées SSM-C, SSM-P et SSM-SS sous 0 et 5T, par le modèle Mott's 3D-VRH.

Tableau IV-6 : Résultats de modélisation des courbes de résistivité à haute température des composées SSM-C, SSM-P et SSM-SS sous $H=0T$ et 5T par le modèle ASPH.

Tableau IV-7 : Résultats de la modélisation dans toute la gamme de température des composés synthétisés par le modèle de l'équation V-7.

Tableau IV- 8: Températures de Curie (T_c) des composés SSM-C, SSM-P et SSM-SS.

Partie II

Tableau IV-9: Résultats d'affinement du $Sm_{0.7-x}Ce_xSr_{0.3}MnO_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.3$) à la température ambiante .

Tableau IV-10 : Valeurs de MR_{max} (%) et T_{MRmax} (K) des composés $Sm_{0.7-x}Ce_xSr_{0.3}MnO_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.3$).

Tableau IV-11 : Résultats de la modélisation dans toute la gamme de température des composés synthétisés à l'aide de l'équation (IV-7).

Table des matières

Remerciements

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations et des acronymes

Introduction générale.....1

Chapitre I :

Propriétés fondamentales et théorie des manganites

Introduction

I-1. Généralité sur les oxydes de manganites.....	4
I-1-1. Description de la structure pérovskite.....	5
I-1-2. Effet de la taille des ions.....	6
I-1-3. Etats électroniques des ions manganèse.....	7
I-1-3-1. La règle de Hund.....	7
I-1-3-2. Effet du champ cristallin.....	8
I-1-3-3. L'effet Jahn-Teller.....	9
I-2. Théories expliquant les propriétés des manganites.....	10
I-2-1. Les interactions de double échange (DE).....	10
I-2-2. Interaction de super échange (SE).....	11
I-2-3. Couplage RKKY (Ruderman- Kittel-Kasuya-Yoshida).....	14
I-3. Diagramme des phases	14
I-3-1. Le diagramme de phase structurale et magnétique de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$	15
I-3-2. Le diagramme de phase structurale et magnétique de $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	16
I-4. Transition métal-isolant et CMR	17
I-5. Microstructure des manganites.....	20
I-6. L'effet de magnéto-résistance colossale.....	21
I-7. Les paramètres contrôlant les propriétés magnétiques des manganites.....	21
I-7-1. L'effet de la densité des porteurs, rapport $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$	22
I-7-2. L'effet du rayon moyen des cations sur le site A	22
I-7-3. L'effet de différence de taille des cations sur le site A.....	22

I-8. Les différents mécanismes de conduction.....	23
I-8-1. Comportement électrique à basse température ($T < T_p$)	24
I-8-2. Comportement électrique à haute température ($T > T_p$).....	25
I-8-2-1. Modèle de saut de petit polarons entre plus proche voisin (small polaron hopping SPH)	25
I-8-2-2. Transport par saut à distance variable (Variable Range Hopping VRH)	26
I-8-3. Le modèle de percolation.....	26
Conclusion	
Référence de chapitre I	

Chapitre II :

Propriétés des manganites obtenues par différentes méthodes de synthèse

Introduction

II-1. Différentes méthodes de synthèse des manganites.....	33
II-1-1. Synthèse par voie sèche.....	34
II-1-1-1. La synthèse par réactions solide /solide.....	35
II-1-2. Synthèse par voie humide	39
II-1-2-1. La coprécipitation.....	39
II-1-2-2. Le procédé sol-gel.....	41
II-1-2-3. La méthode « citrate »	43
II-1-2-4. Méthode « Péchini »	45
II-1-2-5. L'hydrothermal.....	46
II-1-1-6. La combustion.....	47
II-2. Contrôle de la taille et de la morphologie des particules.....	48
II-3. L'effet de taille des particules sur les propriétés de transport.....	48
Conclusion	

Référence de chapitre II

Chapitre III :

Techniques expérimentales de préparation et de caractérisation

Introduction

III-1- Méthodes expérimentales de préparation des échantillons.....	57
III-1-1- Le composé $\text{Sm}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	58
a) Synthèse par la méthode citrate.....	58

b) Synthèse par la méthode péchini.....	60
c) Synthèse par la réaction à l'état solide.....	62
III-1-2- Le composé $\text{Sm}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$)	64
III-2- Techniques expérimentales de caractérisation.....	64
III-2-1- Diffraction de rayons X : DRX.....	64
III-2-2- Extraction des informations.....	65
III-2-2-1- Identification des phases.....	65
III-2-2-2- L'affinement de structure.....	65
III-2-2-3- Evaluation de la taille des cristaux et des microdéformations par DRX.....	66
III-2-2-4- Caractérisation Morphologie.....	68
a) Mesure de la densité.....	68
b) Mesure de la porosité.....	68
III-2-3- La microscopie électronique à balayage (MEB).....	69
III-2-4- Analyse par dispersion d'énergie des rayons X (EDAX).....	70
III-2-5- Mesure de la résistivité en fonction de la température et du champ magnétique.....	71

Conclusion

Référence de chapitre III

Chapitre IV :

Résultats et discussions

Introduction

PARTIE I : Etude structurale, microstructurale et de magnéto-transport du composé $\text{Sm}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$

IV-I. Elaboration et caractérisation de $\text{Sm}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	76
IV-I-1- Elaboration.....	76
IV-I-2- Caractérisation structurale.....	76
IV-I-2-1- Diffraction des rayons X.....	76
IV-I-2-2- Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	83
IV-I-2-3- Analyse par spectroscopie de rayons-X à dispersion d'énergie (EDAX).....	86
IV-I-3- Propriétés électriques et mécanismes de conduction.....	89
IV-I-3-1- Étude de la résistivité électrique en fonction de la température et du champ magnétique.....	89
IV-I-3-2- Magnétorésistance.....	92
IV-I-3-3- Mécanisme de transport.....	93
IV-I-3-3-1- Comportement électrique à basse température ($T < T_p$)	93

IV-I-3-3-2- Comportement électrique à haute température ($T > T_p$)	94
IV-I-3-3-3- Modélisation dans toute la gamme de température (modèle de percolation)	99
IV-I-4- Fraction ferromagnétique f et paramagnétique ($1-f$)	101
IV-I-5- Détermination de la température de Curie.....	102
IV-I-6- La distance de saut moyenne $R_h(T)$ et l'énergie de saut $E_h(T)$	104
Conclusion	
<i>Référence de chapitre IV -partie I-</i>	

PARTIE II : Etude structurale, microstructurale et de magnéto-transport du composé
 $Sm_{0.7-x}Ce_xSr_{0.3}MnO_3$ ($x=0, 0.1, 0.2$ et 0.3)

IV-II- Elaboration et caractérisation de $Sm_{0.7-x}Ce_xSr_{0.3}MnO_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$)	110
IV-II-1- Elaboration.....	110
IV-II-2- Caractérisation des échantillons par diffraction des rayons X	111
IV-II-2-1- Conditions d'obtention des diagrammes DRX.....	111
IV-II-3- Analyse par microscopie électronique à Balayage.....	116
IV-II-4- Analyse par spectroscopie à rayons-X à dispersion d'énergie	118
IV-II-5- Mesures de la résistivité en fonction de la température et du champ magnétique	120
IV-II-6- Magnéto-résistance.....	123
IV-II-7- Mécanismes de conduction.....	124
IV-II-7-1- Modèle de Percolation.....	124
IV-II-7-2- Fraction ferromagnétique f_{FM}	126
Conclusion	

Référence de chapitre IV -partie II-

Conclusion générale et perspectives.....136

Résumé

Abstract

ملخص

Annexes

Introduction générale

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le développement et l'amélioration des matériaux sont très importants pour la communauté scientifique et industrielle. Aujourd'hui, les progrès de la science des matériaux ont fait en sorte que les matériaux peuvent être conçus à l'échelle atomique pour répondre à des applications spécifiques, dont le besoin à l'avenir sera accru. Ce développement a été possible en améliorant la connaissance et la compréhension de la chimie et de la physique des matériaux, ainsi que les progrès dans les méthodes de synthèse. Ces méthodes offrent la possibilité de contrôler toute la chaîne : élaboration-structure et morphologie-propriétés, ce qui permet d'élaborer des matériaux bien adaptés aux besoins de la technique moderne.

En effet, de nombreux matériaux ont été synthétisés par les voies sèches et humides en raison de ses différents avantages. La méthode adoptée sur la synthèse des matériaux influence grandement ses caractéristiques structurales, micro-structurales et leurs propriétés physiques. De ce point de vue, l'utilisation de la voie solide pour l'obtention de ces oxydes est la plus répandue. Cette méthode comporte souvent plusieurs étapes de préparation (séchage, broyage, calcination, rebaryage, frittage...) et rend par conséquent consommatrice de temps et d'énergie avec des tailles de particules assez grandes. Pour remédier à ces inconvénients, la synthèse par voie humide, en plus de son aspect d'élaboration simple, et à coût modéré, assure une meilleure homogénéité chimique, contrôle la stœchiométrie, la finesse des grains, et favorise une cristallisation à une température relativement faible.

Cette diversification des procédés d'élaboration a permis de synthétiser une famille vaste de manganites $A_{1-x}A'_x\text{MnO}_3$ (A = terre rare, A' = alcalin, alcalineux terreux, ...), et présente des différences dans l'aspect et la qualité des poudres synthétisées, ainsi que le phénomène de magnétorésistance au voisinage de leur température de transition paramagnétique-ferromagnétique. Ces oxydes présentent une riche variété de propriétés physiques intéressantes qui peuvent être contrôlées par deux facteurs : le dopage avec des ions divalents (Sr, Ca, ...) conduit à créer une valence mixte $A^{3+}_{1-x}A'^{2+}_x\text{Mn}^{3+}_{1-x}\text{Mn}^{4+}_x\text{O}_3$ en fonction du niveau de dopage du taux x , et le rayon ionique moyen $\langle r_A \rangle$ des éléments du site A de la structure pérovskite.

Les manganites à valence mixte présentent une transition de l'état paramagnétique à l'état ferromagnétique accompagné d'une transition métal-isolant. La corrélation entre l'état métallique

et le ferromagnétisme a été expliquée par le mécanisme du double échange (DE) proposé par Zener en 1951 [1]. Les propriétés magnétiques et électriques des manganites sont influencées par le taux $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ (densité de charge) et par la structure cristallographique en particulier la distance Mn-O et l'angle Mn-O-Mn [2]. Cependant, des études plus récentes ont montré que ce paramètre n'est pas le seul à gouverner ses propriétés. La taille moyenne du rayon ionique du cation A de la pérovskite, le déficit ou la sur-stœchiométrie en oxygène, le déficit au niveau du site A, la nature et le taux de l'élément substituant le manganèse, la méthode de synthèse, la durée et les conditions effectives de frittage, la morphologie, la composition chimique, la distribution granulométrique, sont autant de facteurs à gouverner ces propriétés physiques. Le but principal étant d'améliorer les propriétés physico-chimiques du même matériau synthétisé par le choix approprié de la technique.

L'objectif de cette thèse est de contribuer à la synthèse de manganite de Samarium dopée par le Strontium et d'améliorer leurs propriétés physiques en utilisant des techniques de synthèse différentes, et de vérifier les avantages et les inconvénients que peut présenter chacune de ses méthodes. Ceci permettra de comprendre l'effet du processus de synthèse sur les propriétés des oxydes finaux. Le travail touche essentiellement le domaine de la synthèse, la caractérisation et l'étude des propriétés structurales et de magnéto-transport.

Ce travail comporte deux aspects, dans le premier nous allons étudier la phase $\text{Sm}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ qui a fait l'objet de nos investigations avec en particulier, la synthèse par des techniques différentes (Citrates, Pechini et la réaction à l'état solide). Dans le second, nous étudierons la série $\text{Sm}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$) qui a été élaborée par la méthode citrate afin de voir l'effet du dopage par l'élément tétravalent (Ce^{4+}) sur les propriétés structurales et électriques. Les diverses opérations d'identification et de caractérisation structurale seront entamées sur les poudres finales obtenues, en utilisant les diverses techniques comme la diffraction des rayons X, le microscope électronique à balayage (MEB) et la microanalyse EDAX. Nous procéderons ensuite à des mesures de la résistivité de ces échantillons en fonction de la température et du champ magnétique.

Le manuscrit de cette thèse se compose de quatre chapitres. Le premier chapitre présente les propriétés fondamentales des manganites et les différents paramètres qui les gouvernent. Nous y introduisons également les différents mécanismes tels que l'effet Jahn-Teller, le double échange, le super échange et enfin l'effet de magnétorésistance colossale (CMR). Ce chapitre permet ainsi d'apporter les éléments nécessaires pour la compréhension du sujet.

Dans le second chapitre, nous présentons les travaux précédents sur les propriétés des manganites élaborées par différentes voies, notamment la structure cristalline, les mesures de résistivité et de magnétorésistance, et la description des courbes de résistivité par les différents modèles théoriques.

Le troisième chapitre présente le protocole expérimental de synthèse par différentes méthodes, ainsi que les différentes techniques expérimentales utilisées pour caractériser les poudres obtenues.

Le quatrième chapitre rassemble les résultats concernant les deux parties :

- ✓ L'étude des propriétés structurale, micro-structurale et électriques des composés $\text{Sm}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ élaborés par différentes méthodes.
- ✓ Nous étudierons par la suite le composé $\text{Sm}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.3$) élaboré par la voie citrate. L'effet de la substitution du Samarium par le Cérium sur les propriétés structurales, micro-structurales et magnéto transport sera étudié.

Une conclusion générale résume ce travail en présentant les principaux résultats et les perspectives envisagées.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] C. Zener, Phys. Rev. B 82 (1951) 403.

[2] S. Jin, M. McCormack, T.H. Tiefel and R. Ramesh, J. Appl. Phys. 76 (1994) 6929-6933.

Chapitre I :

***Propriétés fondamentales et théorie
des manganites***

CHAPITRE I :

Propriétés fondamentales et théories des manganites

Introduction

Dans ce chapitre, il est utile de faire un survol des principales notions qui concernent les manganites à valence mixte, et plus particulièrement celles qui s'appliquent aux composés que nous avons étudiés. Ces connaissances, ainsi que les modèles théoriques présentés dans ce chapitre, sont les bases sur lesquelles reposeront tous les raisonnements qui seront effectués lors de l'analyse de nos résultats. Nous nous intéresserons à décrire la structure cristallographique et électronique ainsi que les concepts théoriques qui expliquent les phénomènes observés à savoir l'effet Jahn-Teller (JT), le processus du double échange (DE) et de super échange (SE). Nous présenterons ensuite les diagrammes de phases des oxydes manganites dopés et nous évoquerons l'effet de la magnétorésistance colossale (CMR) et les différents facteurs qui le gouvernent. Nous présentons également les différents mécanismes de conduction en fonction de la température.

I-1. Généralité sur les manganites

L'appellation manganite vient de l'atome du manganèse, qui est un élément essentiel des composés. La formule générale la plus simple est $R_{1-x}A_xMnO_3$ (R : un cation trivalent (La^{+3} , Pr^{+3} , Nd^{+3} , ...etc.) et A : un cation divalent (Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2} , ... etc.)) avec une structure pérovskite pseudo-cubique. Ces matériaux ont été décrits pour la première fois par *Jonner et van Santen* [1, 2] au cours de leurs travaux dans les années 1950 sur la nature de l'ordre magnétique dans des manganites à base de lanthane $La_{1-x}A'_xMnO_3$ avec $A' = Ca, Sr$ et Ba . Ils ont découvert que le matériau était un isolant antiferromagnétique à $x = 0$ et $x = 1$, et est ferromagnétique autour de $x = 0.3$. Ils ont constaté que l'apparition du ferromagnétisme était associée à une forte diminution de la résistivité. Le modèle de double échange (DE) [3] a été proposé par *Zener* pour expliquer le lien entre la résistivité et l'ordre ferromagnétique. Les travaux de *Zener* ont été suivis par des études théoriques plus détaillées d'*Anderson et Hasegawa* [4] et *De Gennes* [5]. La magnétorésistance a été rapportée par *Volger* [6] en 1954. Il a observé une diminution notable de la résistivité dans $La_{0.8}A'_{0.2}MnO_3$ à l'état ferromagnétique en présence d'un champ magnétique appliqué. En 1994, *Jin et al.* ont découvert l'effet CMR [7] dans $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ pour $x = 0,33$, juste un an après qu'un grand effet CMR ait été signalé dans $La_{1-x}Ba_xMnO_3$ [8].

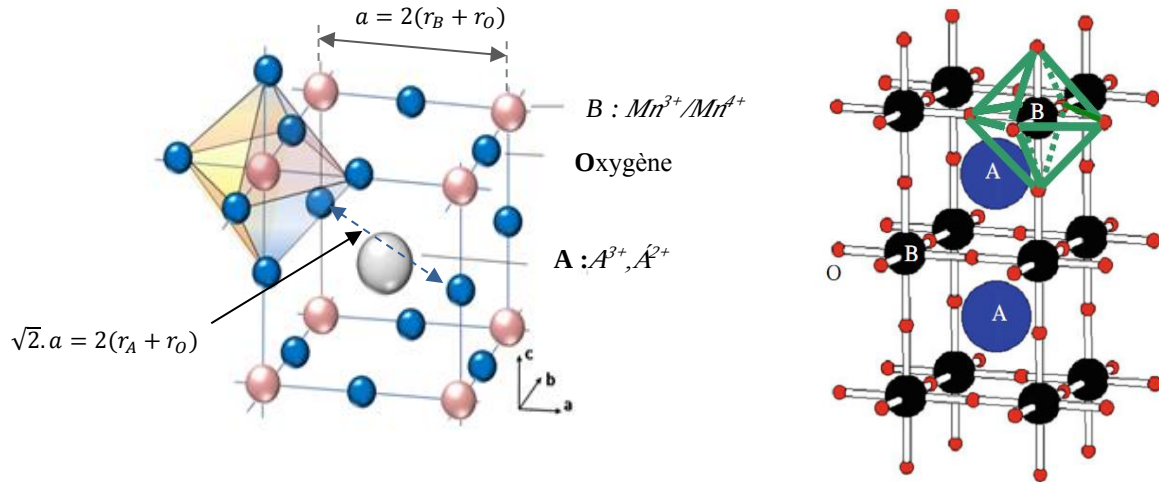
La chute brutale de la résistivité électrique par l'application d'un champ magnétique est l'une des caractéristiques fondamentales les plus remarquables de ces matériaux. *Jin et al.* [7] rapporte une magnéto résistance MR $(\rho_{(0)} - \rho_{(H)})/\rho_{(0)}$ proche de 94% à 200K et plus de 99,9% à 77K pour les couches minces de $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$. Un an plus tard, *Xiong et al.* [9] ont rapporté une MR de plus de 99,9% en utilisant des couches minces de $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ près de 60K sous un champ magnétique de 8 Tesla.

I-1-1. Description de la structure pérovskite

Les oxydes de structure pérovskite sont présentés d'une manière générale par la formule ABO_3 , où A peut-être un cation lanthanide, alcalin ou alcalino-terreux, et B est un cation métallique de transition appartenant aux groupes 3d, 4d où 5d.

En considérant l'électroneutralité de l'oxyde ABO_3 , trois types de distribution de charges entre les sites A et B sont distingués : $\text{A}^{1+}\text{B}^{5+}\text{O}_3$, $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$ et $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$. Il est ainsi possible de synthétiser plusieurs composés de type pérovskite par substitution partielle des cations dans le sous-réseau A et/ou B sans changement significatif de la structure cristalline. Plusieurs possibilités existent telles que $(\text{A},\text{A}')\text{BO}_3$, $(\text{A},\text{A}',\text{A}'')\text{BO}_3$, $\text{A}(\text{B},\text{B}')\text{O}_3$, $(\text{A},\text{A}')(\text{B},\text{B}')\text{O}_3$, $\text{A}(\text{B},\text{B}',\text{B}'')\text{O}_3$...

La maille élémentaire idéale des solides de structure type pérovskite est cubique (Fig.I.1) de groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, dans lequel le cation A se trouve au centre, le cation métallique B occupe les sommets et les anions O^{2-} sont situés au milieu des arêtes. Les coordinences des cations A et B sont respectivement 12 et 6 et la multiplicité d'une telle maille est $Z = 1$.



Les oxydes de manganèse auxquels nous nous sommes intéressés cristallisent dans une structure pérovskite ABO_3 , ce qui donne le bilan des charges suivantes :

$$A^{3+}Mn^{3+}O_3^{2-} \Rightarrow A_{1-x}^{3+}A'_x{}^{2+}(Mn_{1-x}^{3+}Mn_x^{4+})O_3^{2-} \equiv Sm_{0.7}^{3+}Sr_{0.3}^{2+}(Mn_{0.7}^{3+}Mn_{0.3}^{4+})O_3^{2-}$$

$$\begin{aligned} A^{3+}Mn^{3+}O_3^{2-} &\Rightarrow (A_{0.7-x}^{3+}A''_x{}^{4+})A''_{0.3}{}^{2+}(Mn_{0.7}^{3+}Mn_{0.3}^{4+})O_3^{2-} \\ &\equiv (Sm_{0.7-x}^{3+}Ce_x^{4+})Sr_{0.3}^{2+}(Mn_{0.7-x}^{3+}Mn_x^{2+}Mn_{0.3}^{4+})O_3^{2-} \end{aligned}$$

Où x désigne le pourcentage de la substitution.

I-1-2. Effet de la taille des ions

La stabilité de la structure pérovskite de manganite dépend de la stabilité du sous-réseau BO_6 . Pour ce dernier et à partir de considérations géométriques, le rayon du cation B est supérieur à 0,51 Å pour lui assurer un environnement octaédrique stable formé par les ions oxydes. Dans cette structure, les octaèdres BO_6 sont accolés par leurs sommets laissant une cavité cuboctaédrique dans laquelle se loge le cation A (Fig I.1). Ainsi, pour une structure cubique, l'angle B-O-B est égal à 180°. Cependant, pour atteindre une longueur de liaison A-O optimale, généralement, l'insertion du cation A dans le cuboctaèdre provoque une distorsion des octaèdres et, par conséquent, une diminution de l'angle B-O-B. Lorsque cette distorsion est suffisante, les structures orthorhombiques ou rhomboédriques deviennent plus stables. La limite de tolérance pour les tailles des cations A et B est définie par le facteur de tolérance de *Goldschmidt* [11] donné par l'expression :

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad \begin{cases} t: \text{facteur de Goldschmidt} \\ r_A, r_B: \text{valeurs des rayons ioniques des cations A et B} \\ r_O: \text{valeur des rayons ioniques de l'oxygène} \end{cases} \quad \text{Equation I.1}$$

Les valeurs de certains rayons ioniques qui nous intéressent lors de ce travail sont reportées dans le **tableau I.1**. La structure pérovskite est stable pour $0.75 < t < 1$. Pour $t = 1$, on observe la maille cubique idéale. Plus la valeur du facteur de Goldschmidt s'éloigne de 1, plus la maille est déformée. La maille cubique deviendra rhomboédrique pour de faibles déformations et orthorhombique pour des déformations plus importantes [12]. Le caractère pseudo cubique de la pérovskite implique généralement la formation de macles lors de la croissance des cristaux.

Ions	Rayons ioniques (Å)	Ions	Rayons ioniques (Å)
Sm³⁺	1.24	Sr²⁺	1.44
La³⁺	1.36	Ca²⁺	1.34
Eu³⁺	1.23	Mn³⁺	0.645
Gd³⁺	1.21	Mn⁴⁺	0.530
Y³⁺	1.18	O²⁻	1.40
Ce⁴⁺	0.97		

Tableau I-1 : Quelques rayons ioniques. [13]

Le maillage de manganite ayant une structure de type pérovskite est un phénomène courant ; il est dû aux transitions de phase que subissent ces cristaux lors du refroidissement qui suit leur synthèse. En effet, on observe alors la perte de certains éléments de symétrie entre la maille pseudo-cubique et la maille orthorhombique.

Les macles sont plus ou moins fréquentes en fonction du désaccord qui existe entre les paramètres de la maille orthorhombique.

I-1-3. Etats électroniques des ions manganèse

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés au manganite de structure pérovskite dont l'ion A appartient à la série des lanthanides avec des configurations du type $4f^n$ (Sm : [Xe] $6s^2 4f^6$), dope avec un élément des alcalino-terreux de configurations du type ns^2 (Sr : [Kr] $5s^2$). Les énergies des orbitales moléculaires résultant du recouvrement entre les orbitales $4f$ et l'oxygène : $1s^2 2s^2 2p^4$ sont situées à des énergies bien supérieures au niveau de Fermi résultant de la formation de liaisons ioniques A-O.

I-1-3-1. La règle de Hund

Dans les règles de répartition des électrons dans des couches électroniques, il y a, en plus de la règle de stabilité, la règle de Klechkowski et le principe de Pauli, la règle de Hund qui permet de déterminer les orbitales occupées par des électrons pour un atome dans son état fondamental. Les électrons remplissent les niveaux d'énergie par ordre croissant. Pour des niveaux d'énergie dégénérés, les électrons occupent le maximum avec des spins parallèles avant de se placer avec des spins antiparallèles. La connaissance de l'énergie de gap entre les niveaux e_g et t_{2g} est nécessaire pour savoir comment placer les électrons de valence dans une structure pérovskite. Dans le cas des manganites, l'énergie de gap entre ces deux niveaux est aux alentours de 1,5 eV [14]. Les quatre électrons de valence de l'ion Mn vont peupler les trois niveaux t_{2g} ainsi qu'un niveau e_g en vertu de la loi de Hund. La présence de l'électron sur un niveau e_g s'explique par un bilan énergétique inférieur du système en comparant l'énergie d'interaction entre deux électrons de spins opposés sur un même niveau (Environ 2 eV [15]) et l'énergie du gap (1,5 eV) entre les niveaux t_{2g} et e_g (Figure I-2).

I-1-3-2. Effet du champ cristallin

La configuration électronique de Mn est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$. Les deux premiers électrons à perdre lors de l'ionisation sont les deux électrons $4s$ les plus externes. Ainsi, les trois électrons qui sont perdus pour former un ion Mn^{3+} sont les deux de l'orbitale $4s$ et un autre électron du niveau d'énergie $3d$. L'électron supplémentaire perdu pour former Mn^{4+} provient du niveau $3d$. Mn^{3+} a une configuration électronique externe de $3d^4$ et la configuration de Mn^{4+} est $3d^3$.

Dans une structure pérovskite non déformée, les ions Mn se situent sur un site octaédrique, et la dégénérescence des orbitales $3d$ est divisée par le champ cristallin octaédrique. Cela conduit à un triplet t_{2g} bas et à un état doublet e_g d'énergie plus élevée comme illustré dans la figure I-2, et les fonctions d'onde correspondant à ces orbitales sont : d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$, d_{zx} , d_{yz} , d_{xy} . En effet, les ions de manganèse qui se trouvent au centre des octaèdres d'oxygène subissent l'effet d'un champ cristallin de symétrie octaédrique, ce qui provoque une levée de dégénérescence des niveaux d'énergie de la bande $3d$ de l'atome de manganèse. Cette symétrie a pour effet de lever partiellement la dégénérescence séparant les niveaux d'énergie des cinq orbitales d en deux groupes : le doublet e_g (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$) et le triplet t_{2g} (d_{zx} , d_{yz} , d_{xy}). Le remplissage de ces niveaux se fait en tenant compte de la règle de Hund : « La configuration d'énergie minimale est celle qui maximise le spin », qui peut être expliquée par le fait que l'énergie de gap E_g entre les deux niveaux est environ de 1.5 eV.

I-1-3-3. L'effet Jahn-Teller

La présence d'atomes divalents (alcalino-terreux, ...) et trivalents (lanthanides, ...) dans les systèmes $R_{1-x}A'_xMnO_3$ induit une valence mixte du manganèse comprise entre III et IV. Cette valence mixte est à l'origine de la seconde déformation de la structure pérovskite. La couche de valence 3d du manganèse est occupée par trois électrons dans le cas du Mn^{4+} et par quatre électrons dans le cas du Mn^{3+} . Le niveau 3d est cinq fois dégénéré. L'effet du champ cristallin sur les orbitales 3d dégénérées pour former deux ensembles d'orbitales dégénérées appelées e_g (un doublet) et t_{2g} (un triplet) (Fig. I.2). En outre, les ligands entourant l'ion de métal de transition (ici l'oxygène entourant les ions Mn) s'ajustent par un mouvement de réseau provoquant une asymétrie dans les différentes directions. Ceci à son tour enlève la dégénérescence du doublet (d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$), et du triplet (d_{xy} , d_{xz} et d_{yz}). Cet effet d'élimination de la dégénérescence par une interaction orbite-réseau est l'effet Jahn Teller (J-T) [16, 17] lève la dégénérescence du niveau e_g par une distorsion de l'octaèdre MnO_6 permettant ainsi de stabiliser le système. Le théorème de Jahn et Teller est défini comme : « Tout système moléculaire non-linéaire dans un état électronique dégénéré sera instable et subira une distorsion pour former un système de symétrie inférieure et d'énergie inférieure éliminant ainsi la dégénérescence ».

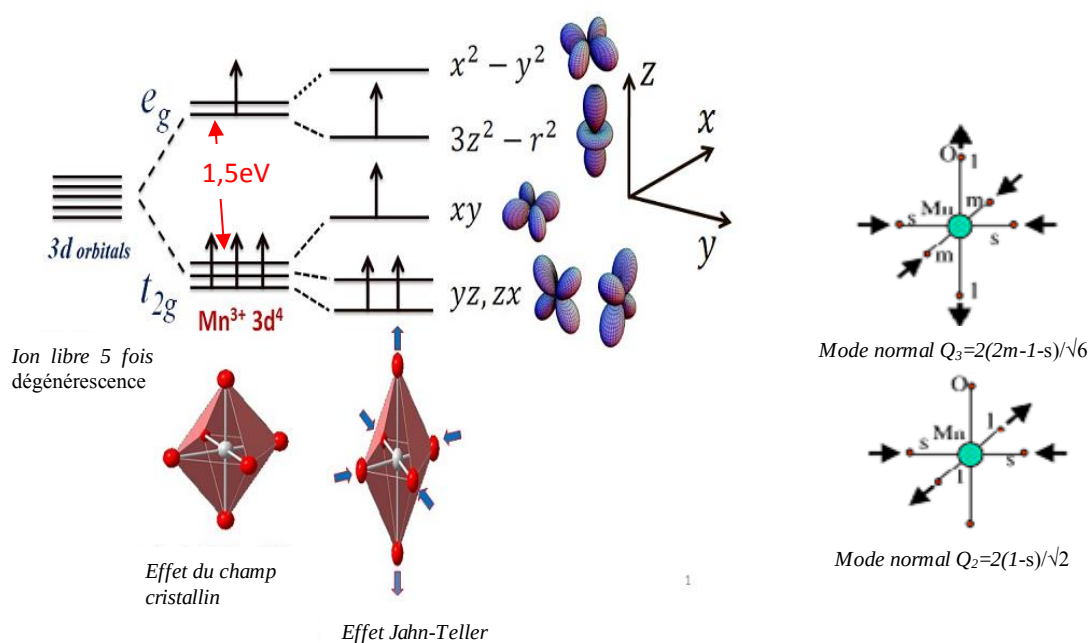


Figure I-2 : à gauche : Effet du champ cristallin et effet Jahn-Teller, à droite : modes de vibration des liaisons Mn-O, Q_2 et Q_3 n'entraînant pas de modification du volume de l'octaèdre MnO_6 et stabilisant les distorsions du réseau.

I-2. Les théories expliquant les propriétés des manganites

I-2-1. Les interactions de double échange (DE)

La théorie de Zener [3] constitue la base du modèle de double échange. Elle permet de rendre compte une corrélation entre les propriétés ferromagnétiques et le caractère métallique. Pour expliquer le terme de double échange, un électron saute de l'orbitale e_g de Mn^{3+} sur l'orbitale p de l'oxygène, tandis que simultanément un électron de l'orbitale p de l'oxygène saute sur l'ion Mn^{4+} (Fig.I.3). Dans cette théorie, le ferromagnétisme constitue l'état fondamental d'un système à transfert d'électron : il est en effet supposé que le transfert s'effectue sans retournement de spin et que le spin de l'électron e_g est aligné avec le spin des électrons t_{2g} (règle de Hund).

À partir de ce modèle, il est donc aisé de comprendre que le couplage des spins favorise la délocalisation électronique, et par suite, entraîne une diminution importante de la résistivité dans l'état ferromagnétique par rapport à l'état paramagnétique. On comprend donc que l'effet CMR dans ces oxydes résulte du fait que l'application d'un champ magnétique induit un alignement des spins de la forme ferromagnétique qui entraîne une diminution de la résistivité.

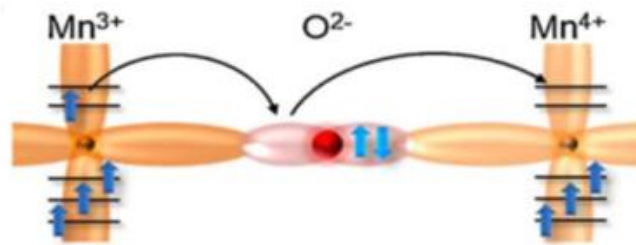


Figure I-3 : Mécanisme de double échange selon la théorie de Zener, tiré de [18] : deux ions Mn^{4+} et Mn^{3+} séparés par un ion oxygène. Au même moment où un électron de l'ion Mn^{4+} saute vers l'oxygène, celui-ci cède un électron vers l'autre ion Mn. Ceci n'est possible que si les deux ions de Mn ont leurs spins parallèles.

Anderson et Hasegawa proposèrent un mécanisme plus détaillé pour le DE. En plus du saut simultané de l'électron d'un oxygène vers un Mn^{4+} et celui d'un Mn^{3+} vers cet oxygène, ces sauts peuvent se produire en deux temps : l'oxygène vers Mn^{4+} et ensuite le Mn^{3+} vers l'oxygène.

Selon ce procédé, le saut dépend de l'orientation du moment magnétique de l'état t_{2g} . La conductivité dans les manganites CMR est alors déterminée par le saut des électrons e_g . Cette dernière étant décrite par l'intégrale de transfert :

$$t_{ij} = t_{ij}^0 \cos(\theta_{ij} / 2) \quad \text{Equation I.2}$$

Où t_{ij}^0 est l'interaction de saut effective et θ_{ij} est l'angle relatif entre les moments magnétiques des ions i et j voisins.

Par conséquent, la probabilité de sauts de l'électron e_g dépend de l'alignement de spin relatif entre les deux sites. La probabilité est maximale pour un alignement ferromagnétique parfait des spins voisins. On croit que dans l'effet de la magnétorésistance colossale, le champ magnétique aligne les moments magnétiques du manganèse (Figure 1.4 (c)), en activant le saut des électrons d'un site à l'autre. Ceci conduit à un état métallique ferromagnétique.

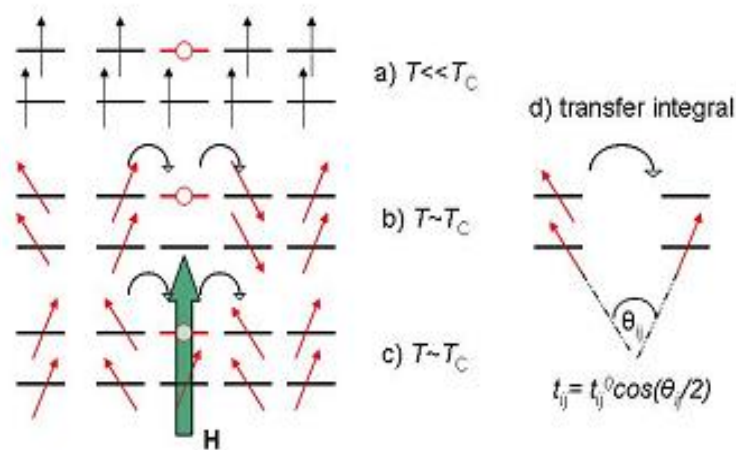


Figure 1-4: Croquis du mécanisme à double échange de $(La,Sr)MnO$, sous T_C (a), autour de T_C (b), avec alignement de spin sous un champ magnétique externe H (c) et l'intégrale de transfert (d). tiré de [19]

I-2-2. Interaction de super échange (SE)

Le mécanisme de "super-échange" a été proposé pour la première fois par *Anderson* et *Goodenough* [20, 21]. L'idée fondamentale de ce mécanisme est le mélange des états excités avec l'état fondamental d'un système contenant des cations séparés par un anion. Les états excités sont obtenus en transférant un électron depuis l'une des orbitales 2p de l'oxygène vers une orbitale vide ou demi remplie des cations. Avec ce modèle, on peut prévoir, en fonction du remplissage des orbitales d cationiques situées de part et d'autre de l'ion oxygène, la nature des interactions magnétiques entre ces cations.

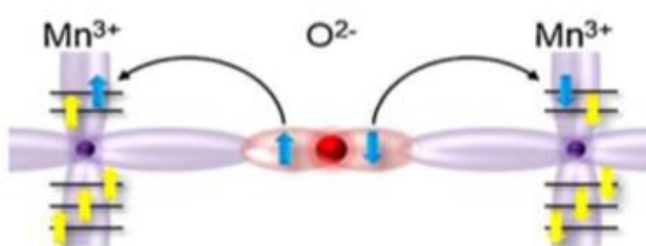


Figure I-5 : Représentation du processus de super échange, tiré de [18].

Tous ces détails jouent un rôle important dans la détermination des interactions d'échange qui fixent les propriétés magnétiques des oxydes de métaux de transition, par l'intermédiaire notamment du couplage spin-orbite.

Les règles de Goodenough-Kanamori [20, 21] s'énoncent ainsi :

Les interactions de super échange sont antiferromagnétiques lorsque le transfert d'un électron virtuel entre deux orbitales qui se chevauchent est demi remplie, mais sont ferromagnétiques lorsque l'électron virtuel est transféré d'une orbitale semi-remplie à une orbitale vide ou d'une orbitale remplie à une orbitale semi-remplie.

Le tableau I.2 suivant résume ces règles dans des exemples simples. Pour les ions de Mn^{4+} et Mn^{3+} , la configuration électronique est d^3 et d^4 respectivement. En considérant l'hybridation des orbitales vides, ceci donne 6 (d^2sp^3) et 4 (dsp^2) orbitales vides pour les ions de Mn^{4+} et Mn^{3+} , respectivement. Dans le tableau I.2, le trait joignant un point (ion de manganèse) à l'orbitale (ion d'oxygène) indique une orbitale libre est disponible et peut former un lien avec l'oxygène. L'échange entre l'oxygène et le manganèse est alors ferromagnétique. Dans le cas 1 du tableau, le cas antiferromagnétique, deux orbitales vides se lient à un oxygène. Les spins de l'oxygène étant de spins opposés en vertu du principe de Pauli, l'échange entre les manganèses est alors également antiferromagnétique. On voit que la règle de Goodenough-Kanamori est valable autant pour l'échange direct entre l'oxygène et le manganèse que pour le super-échange entre deux manganèses. Deux orbitales vides de manganèse ont un super-échange antiferromagnétique.

Les liens entre l'oxygène et les orbitales libres du manganèse rapprochent les ions de manganèse voisins. Ainsi, les règles de Goodenough-Kanamori dans un modèle de semi-covalence (peut être "partiellement" covalent) ont permis à Goodenough de prédire non seulement les structures magnétiques complexes des manganites, mais également les caractéristiques structurales associées aux ordres magnétiques de type A, C et même de type CE observé à la transition d'ordre de charges.

Lorsque beaucoup de paires d'ions Mn^{4+} et Mn^{3+} sont présentes dans un réseau désordonné, il y a dégénérescence des deux configurations (illustrées dans le cas 4). C'est le double-échange de Zener expliquant le caractère métallique de la phase ferromagnétique des manganites dopées.

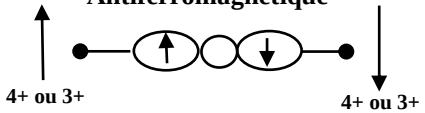
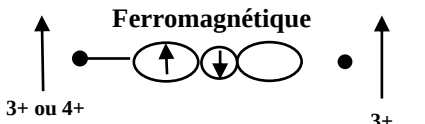
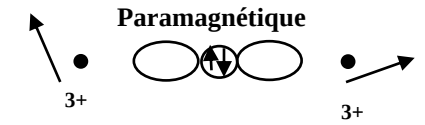
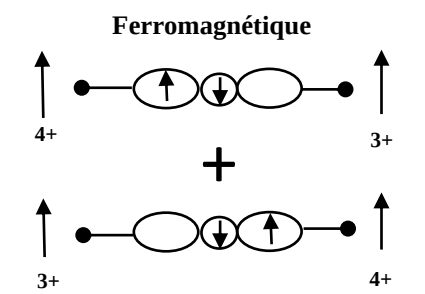
Configuration Spin-Electron	Séparation Mn-Mn	Température de transition	Résistance	Cas
Réseaux ordonnés				
Antiferromagnétique 	Plus petite	$T_0 > T_C$	Haute	1
Ferromagnétique 	Grande	$T_0 > T_C$	Haute	2
Paramagnétique 	Plus grande	$T_0 \approx 0$	Haute	3
Réseaux désordonnés				
Ferromagnétique 	Petite	$T_0 = T_C$	Basse	4

Tableau.I-2 : Tableau résumant les règles de Goodenough-Kanamori dans les manganites. Le trait reliant un point (ion de manganèse) à une orbitale (ion d'oxygène) indique qu'une orbitale vide du manganèse est disponible pour créer un lien covalent. Les températures de mise en ordre magnétique et de mise en ordre des liens covalents sont indiquées par T_C et T_0 respectivement. Tiré de [22].

I-2-3. Couplage RKKY (Ruderman- Kittel-Kasuya-Yoshida)

L'interaction *RKKY* [23], réalisée par l'intermédiaire des électrons de la bande de conduction, est une interaction d'échange indirecte très forte entre les moments localisés portés par les orbitales *d* de la couche interne.

Le mécanisme *RKKY* a été introduit pour expliquer le ferromagnétisme dans les éléments de terres rares. En effet, dans ces matériaux, l'orbitale atomique non complètement pleine qui porte le moment magnétique est une orbitale profonde, et ainsi le modèle de ferromagnétisme pour les métaux de transition ne peut s'appliquer. L'interaction *RKKY* est une interaction d'échange indirecte très forte entre les moments localisés portés par les orbitales 4*f* des terres rares, réalisée par l'intermédiaire des électrons de conduction. Dans ce modèle, le signe du couplage *J* dépend de la distance entre deux ions magnétiques, alternativement ferromagnétique et antiferromagnétique.

Ce couplage a été proposé pour expliquer le couplage dans les systèmes semi-conducteurs magnétiques dilués où les ions magnétiques sont trop éloignés pour interagir les uns avec les autres directement, et le signe de ce couplage dépend de la distance entre les ions magnétiques [18].

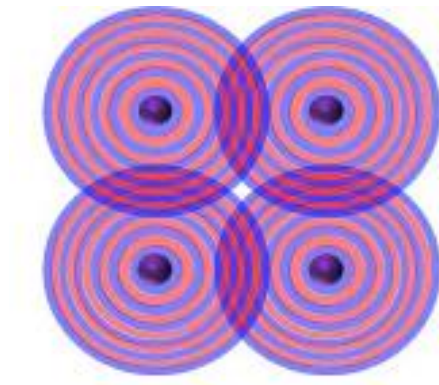


Figure I-6: Représentation du processus de couplage *RKKY*, tiré de [18].

I-3. Diagramme de phases

La structure pérovskite ABO_3 possède une flexibilité remarquable et permet différentes substitutions sur les sites A ou/et B ; sans changement majeur de la structure. Plusieurs diagrammes de phase ont été élaborés pour différents composés en fonction du taux de substitution *x*.

I-3-1. Le diagramme de phase structurale et magnétique de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

Le composé limite LaMnO_3 ($x=0$) est antiferromagnétique isolant de type A au dessous de la température de Néel T_N . Si le matériau LaMnO_3 est soumis à une substitution partielle de la terre rare par un cation divalent tel que Ca^{2+} , le manganèse +III (d^4) est alors partiellement oxydé en manganèse +IV (d^3). Le diagramme de phase structural (Figure I.7) de cette solution solide a été proposé par B. Fauque *et al.* [24].

En effet, les déformations des octaèdres d'oxygène et le paramètre de maille dépendent du dopage et influent sur le champ cristallin et l'effet Jahn-Teller. Le magnétisme provient en simplifiant, de la compétition entre le double échange ferromagnétique et le super-échange antiferromagnétique.

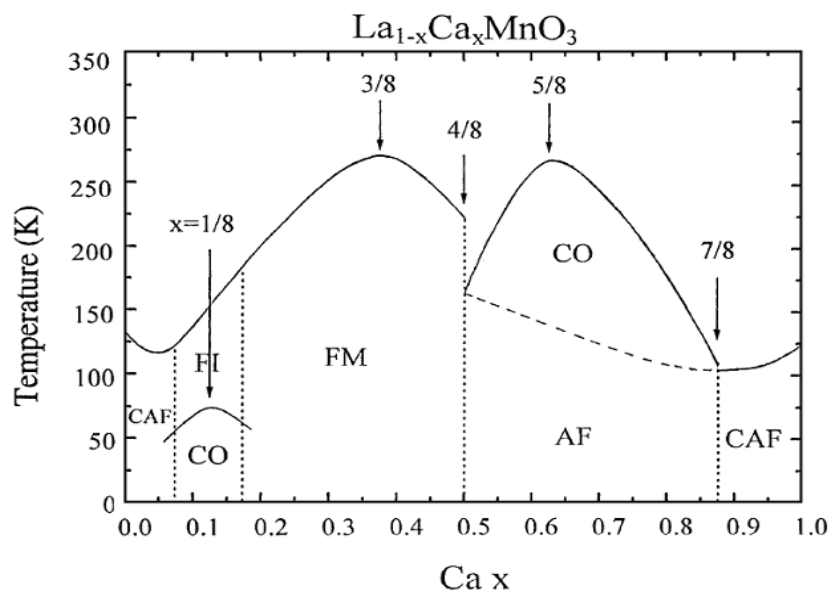


Figure I-7 : Diagramme de Phase de la $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, tiré de [24]

Le diagramme de phase magnétique de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, montre qu'à basse température le ferromagnétisme est présent sur un large domaine de dopage ($0.17 \leq x \leq 0.50$) où l'on observe l'effet CMR important. Aux faibles taux de dopage, la structure est orthorhombique et la structure magnétique est antiferromagnétique de type A [25]. Et pour $x > 0,5$, il présente divers types d'antiferromagnétisme.

I-3-2. Le diagramme de phase structurale et magnétique de $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

En 2003, l'équipe de V. Yu. Ivanov [26], a publié une étude systématique du comportement en température de différentes solutions solides $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ afin d'établir les diagrammes de phases magnétiques et de mettre en évidence les domaines où le matériau devient magnéto résistif. Ce diagramme nous est d'une aide précieuse, car il décrit le comportement électrique, structural et magnétique de composé $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.

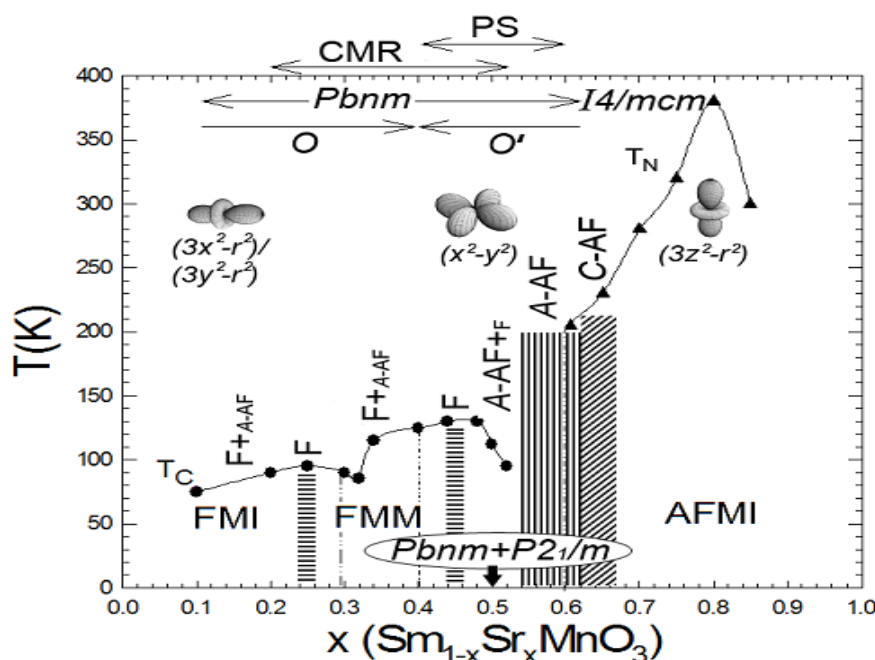


Figure I-8 : Diagramme de phase $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, tiré de [26].

Le diagramme de phases magnétiques dans les manganites est une représentation des différentes phases magnétiques du système en fonction de deux variables : le pourcentage de dopage x et la température T , on observe la grande diversité des phases dans le diagramme que l'on peut obtenir en modifiant simplement le taux de substitution x et la température. En effet, la substitution de l'ion Sm^{3+} dans le composé SmMnO_3 ne contenant que du Mn^{3+} , par un ion Sr^{2+} crée un déficit de charge se répercutant sur le site du manganèse qui perd un électron, pour devenir Mn^{4+} . L'ordre de charge (CO) est la répartition du Mn^{3+} et Mn^{4+} d'une manière périodique (sur les sites de réseau spécifiques) qui localise les électrons créant un état antiferromagnétique (AF). L'ordre de charge (CO) accompagne habituellement l'ordre orbital (OO). Le phénomène de séparation de phase (PS) dans les manganites est la coexistence de deux ou plusieurs phases très différentes des propriétés magnétiques, est résultant du couplage fort entre spins, charge, maille et le degrés de liberté en fonction de la composition (x). Le type dominant de l'ordre magnétique est soit ferromagnétique (FM) ($0,10 \leq x \leq 0,48$), ou antiferromagnétique (AF) $x \geq 0,48$. La phase ferromagnétique

métallique (FMM) est sans doute celle qui a été la plus étudiée dans les manganites, car les phénomènes de magnétorésistance colossale sont observés. La magnétorésistance colossale (CMR) est observée seulement dans la région de dopage entre $0.3 \leq x \leq 0.52$ et atteint un maximum à $x=0.44$ à basses températures.

Durant ce travail, nous avons choisi un taux de dopage $x=0.3$ du composé $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ afin d'obtenir un matériau métallique et magnétique possédant une température critique importante. Les propriétés de transport seront présentées dans le chapitre IV. Le choix de $x=0.3$ se justifie aussi par la possibilité de comparer nos résultats à ceux obtenus par notre équipe sur d'autres phases ayant le même taux de dopage.

I-4. Transition métal-isolant et CMR

Le comportement de $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ est intéressant, car la température d'ordre de charge T_{CO} est modulable selon la composition en Sm. En effet, l'incorporation d'ions Mn^{4+} dans le composé parent SrMnO_3 par addition d'ions Sm^{3+} , incorpore progressivement des électrons libres dans la bande e_g diminuant ainsi la résistivité du matériau. Le couplage de ces porteurs via les spins électroniques du niveau t_{2g} induit un couplage ferromagnétique et par conséquent, un comportement métallique. Cependant, une tendance à la mise en ordre de charge et à un état antiferromagnétique isolant se produit avec l'augmentation en ions Mn^{4+} .

Par conséquent, la compétition entre ces deux effets opposés favorise le transport électronique pour une composition en Mn^{4+} faible alors que l'ordre de charge devient prédominant pour des teneurs en Mn^{4+} plus importantes. De cette manière, le contrôle du rapport Sr/Sm permet d'ajuster facilement la résistivité électrique. Trois phases différentes ont été identifiées en fonction de x : un ferromagnétique métallique ($0,3 < x < 0,48$), un isolant d'Ordre de charge et d'ordre orbital (CO / OO) ($x = 0,49$ et $0,50$), et un (AF) antiferromagnétique à $0.51 < x < 0.6$. L'isolant CO / OO existe seulement à $x = 0,49$ et $0,50$, et la coexistence de deux phases (F métalliques + CO / OO isolant) est observée seulement à $x = 0,49$. De ce fait, dans les monocristaux $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, la compétition entre le F, CO / OO, et AF devient dominante à $x = 0,5$.

La figure I-9 met en évidence l'effet CMR. Sur cette figure, on montre la résistance sous différents champs magnétiques appliqués au composé $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.3, 0.4$).

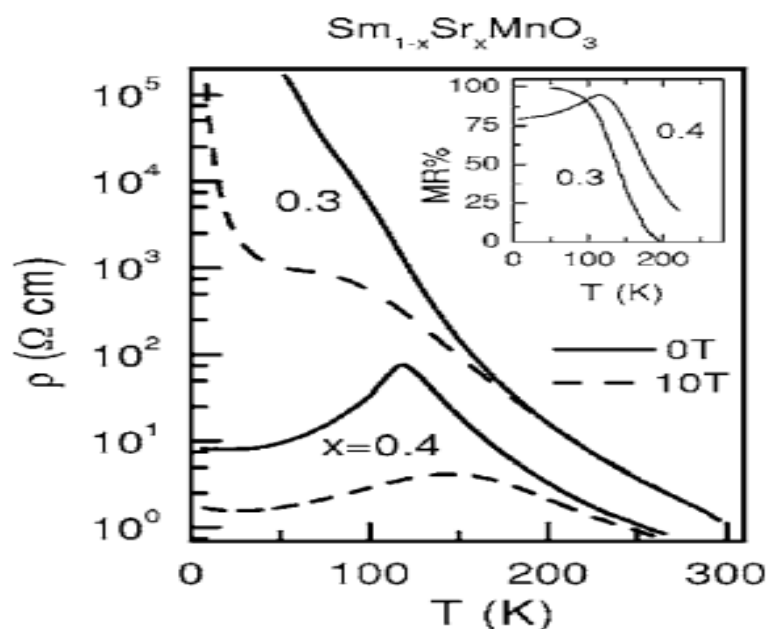


Figure I-9 : Variation de la résistivité en fonction de la température de composé $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ pour $x = 0,3$ et $0,4$. L'encart montre la magnétorésistance pour les deux échantillons à 10 T, tiré de [27].

Le composé a une température de Curie $T_c \approx 120$ K. On remarque que l'effet CMR ainsi que le pic de résistivité sont maximales près de T_c , c'est-à-dire qu'il y a une transition métal-isolant à cette température. Ceci est valable pour les manganites à dopage proche de 0.3 dont l'état fondamental est ferromagnétique.

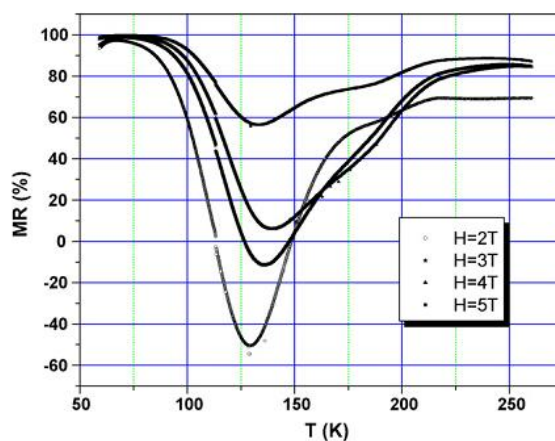


Figure I-10 : Magnétorésistance de $\text{Sm}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ à différentes champs magnétique appliquées, tiré de [28].

L'application d'un champ magnétique (figure I.11) provoque une diminution de la résistivité. En même temps, la température de transition métal -isolant (T_p), se décale vers les hautes températures (figure I.12).

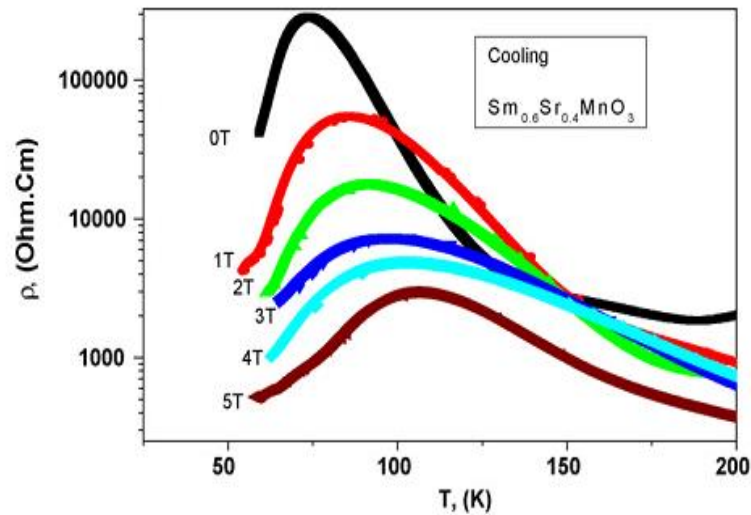


Figure I-11 : la variation de la résistivité en fonction de la température sous différents champs magnétiques de $\text{Sm}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$, tiré de [28].

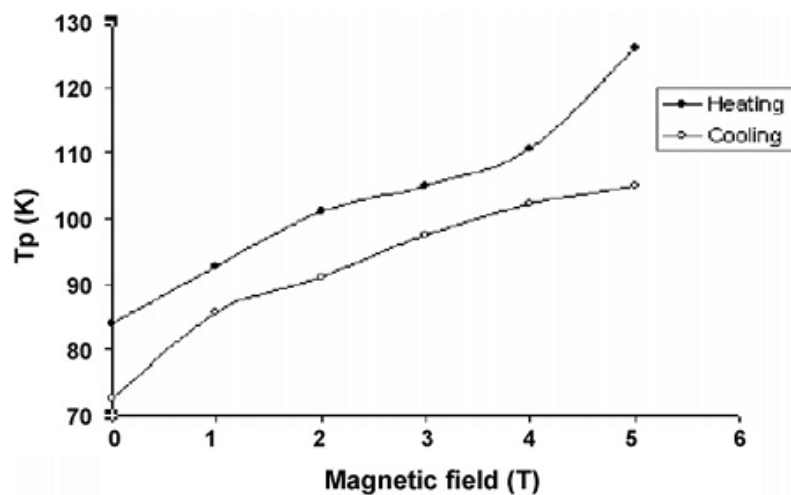


Figure I-12 : La variation de la température de transition T_p en fonction du champ magnétique, tiré de [28].

I-5. Microstructure des manganites

La structure et les propriétés des joints de grains dépendent du mode de préparation du composé et du traitement thermique utilisé [29]. Il a également été observé que si la température de frittage diminue, la largeur de transition s'élargit, ce qui suggère que les grains sont faiblement connectés. Ceci affecte directement T_C et T_P [29]. Les températures de transition T_C et T_P se déplacent vers les basses températures lorsque la taille des grains diminue. L'abaissement de la température de frittage réduit la température de transition métallique et augmente la résistivité. Par conséquent, il faut s'attendre à ce que, les propriétés physiques de ces systèmes peuvent être régies par la nature et le nombre des joints de grains et affecteront directement les propriétés de magnéto-transport des manganites. Il est bien connu que la structure en surface du grain est souvent déformée. Ceci peut causer une relaxation structurale de la surface vers le cœur du grain. Comme la surface joue un rôle dominant lorsque la taille des particules diminue, la structure interne des grains peut être plus influencée par la microstructure pour le système manganite.

Dans les manganites, une variation de T_C et T_P a été attribuée à l'effet des contraintes induites par les effets des joints de grains à la surface [30,31]. L'écart à la stœchiométrie idéale d'oxygène ne montre généralement pas une telle forte variation de T_C et T_P , comme expliqué par *Rivas et al* [30]. *Huang et al* [32] ont souligné qu'il se forme des régions isolantes antiferromagnétiques près des joints de grains. Ces régions ne modifient pas la température de transition, mais peut induire le déplacement de la transition électrique vers les basses températures [33]. Les propriétés magnétorésistives des manganites peuvent être contrôlées par la morphologie des joints de grains.

Les propriétés magnétiques sont considérablement affectées par les tailles des grains [34, 35]. *Sanchez et al* [34] ont étudié l'effet des tailles de grains dans le composé $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ et ont constaté que l'aimantation et la température de Curie (T_C) diminuent avec la diminution des tailles des grains. *Hueso et al* [36] ont également observé la règle similaire et ont avancé que cette règle était principalement attribuée à la présence d'une couche superficielle non-magnétique créée par un matériau non cristallin et qui est importante lorsque la taille des particules diminue. *Zhang et al* [37] ont observé et étudié un changement d'aimantation dépendant de la structure de l'oxyde de manganite $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_{3+z}$ et ont montré, à l'opposé, qu'ils ont découvert que l'aimantation et la T_C diminuent avec l'augmentation de la tailles des grains.

I-6. Effet de magnétorésistance colossale

La magnétorésistance décrite dans les années 90 comme une forte variation de la résistance dans les oxydes de manganèses en appliquant un champ magnétique est nommée magnétorésistance colossale (CMR : Colossal magnetoresistance). La magnétorésistance colossale apparaît au niveau des transitions (métal-isolant, Ferromagnétique-Paramagnétique), qui peuvent pour certains composés, atteindre la température ambiante. L'origine de la magnétorésistance dans les manganites pérovskites est le couplage spin-orbite décrit par l'effet Jahn-Teller associé à l'interaction de double échange. Même si ses applications ne sont pas aussi vastes que prévu, la CMR joue toujours un rôle important dans les sciences des matériaux. Cette dernière est généralement donnée en pourcentage par la formule :

$$MR\% = \frac{\rho_0 - \rho_H}{\rho_0} \cdot 100 \quad \text{Equation I.3}$$

Où ρ_0 et ρ_H représentent les résistances à une température donnée en l'absence de champ et sous un champ magnétique H , respectivement.

Lorsque le champ magnétique est appliqué sur les matériaux, la résistivité diminue fortement, en particulier dans la zone de la transition isolant-métal au voisinage de T_P . Il y a différents paramètres, comme le dopage du composé, le rayon ionique moyen, la variance, la morphologie des grains et le traitement thermique, qui peuvent affecter directement les propriétés de magnéto-transport.

I-7. Les paramètres contrôlant les propriétés magnétiques des manganites

Les manganites de structure perovskite ABO_3 présentent des propriétés remarquables tel que l'effet CMR une fois dopées sur le site A. Ce dopage sur peut modifier l'angle Mn-O-Mn et la distance Mn-O, ceci peut créer des changements dans les propriétés magnétiques et électriques des manganites.

Depuis la découverte de la magnétorésistance dans ces matériaux, les recherches se multiplient afin d'obtenir de meilleures propriétés magnétiques et électriques.

I-7-1. Effet de la densité des porteurs de charge, rapport Mn^{3+}/Mn^{4+}

Dans les manganites, l'importance du rapport Mn^{3+}/Mn^{4+} sur les propriétés magnétiques des manganites est important. Un faible taux de Mn^{4+} favorise l'existence d'une phase ferromagnétique à basses températures, l'interaction de double échange doit être favorisée, ce qui nécessite une fraction minimum de Mn^{4+} . Ce ferromagnétisme est généralement favorisé par des compositions avec $2/3 Mn^{3+}$ et $1/3 Mn^{4+}$. Il existe deux manières de faire varier ce rapport, soit jouer sur le taux de substitution en cation divalent soit sur la stœchiométrie en oxygène. Ce phénomène conduit à l'observation de la magnétorésistance colossale observée.

I-7-2. Effet du rayon moyen des cations sur le site A

La structure cubique pérovskite est rare, elle est le plus souvent déformée. Une cause de cette déformation peut être le rayon du cation sur le site A, effectivement une variation de r_A (rayon cationique moyen sur le site A) se traduit au niveau structural par une rotation des octaèdres. Une conséquence de cette rotation est la diminution de l'angle Mn-O-Mn, il s'éloigne de 180° . Une réduction de l'angle entraîne un affaiblissement du double échange et on observe une diminution de la température de Curie. Ceci favorisera le super échange et l'antiferromagnétisme s'installe.

I-7-3. Effet de différence de taille des cations sur le site A

Dans les composés manganites, plusieurs phénomènes peuvent entraîner des déviations à cet ordre parfait en créant un désordre (la différence de taille des cations du site A). Il se quantifie par la variance σ_A^2 de la distribution des rayons cationiques du site A et reflète les déformations locales des octaèdres MnO_6 . Y. Tokura *et al.* [38] montrent que dans les composées $Re_{0.60}Sr_{0.40}MnO_3$ ($Re = La, Pr, Sm$ et $Nd_{0.5}Sm_{0.5}$), la résistivité augmente, et la température T_C diminue avec la variation des ions dopants sur le site A. Ceci est bien illustré sur la figure I-13.

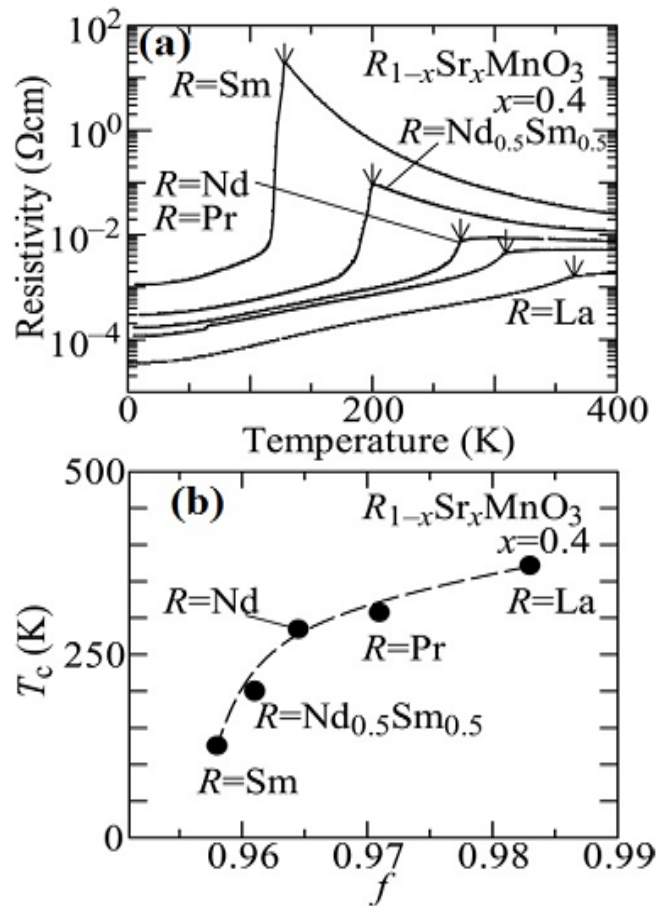


Figure I-13 : (a) La variation de la résistivité pour les cristaux de $RE_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x = 0,4$) en fonction de la température. Les flèches indiquent T_p . (b) : la température critique de la transition ferromagnétique (T_c) pour les cristaux de $RE_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x = 0,4$; $RE = La, Pr, Sm$ et $Nd_{0.5}Sm_{0.5}$) en fonction du facteur de tolérance (f), qui est défini par l'équation (I.1) dans le texte. , tiré de [38].

I-8. Les différents mécanismes de conduction électrique

La courbe de la résistivité en fonction de la température peut être décrite comme étant constitué de deux régions différentes. Dans la région à basses températures, la résistivité augmente avec la température, alors que dans la région à hautes températures, la résistivité diminue avec cette augmentation. La résistivité a un comportement métallique ($dp/dT > 0$) en dessous du pic et un comportement semi-conducteur (isolant) ($dp/dT < 0$) en dessus de celui-ci.

Le mécanisme de conduction dans les manganites présente à la fois un comportement métallique et un comportement isolant en fonction de la température. Dans une composition particulière, les manganites subissent une transition isolant-métal et par conséquent ceci est utilisé comme un système de modèle pour décrire les divers mécanismes de transport électrique.

I-8-1. Comportement électrique à basses températures ($T < T_p$)

Dans la région des basses températures ($T < T_p$), le comportement des manganites est généralement métallique pouvant être modélisé par les équations suivantes qui sont souvent utilisées pour l'ajustement des données expérimentales de la résistivité électrique :

$$\rho = \rho_0 + \rho_2 T^2 \quad \text{Equation I.4}$$

$$\rho = \rho_0 + \rho_{2.5} T^{2.5} \quad \text{Equation I.5}$$

$$\rho = \rho_0 + \rho_2 T^2 + \rho_{4.5} T^{4.5} \quad \text{Equation I.6}$$

ρ_0 représente la partie la plus importante de la résistivité. Elle est due aux effets de diffusion des électrons par les joints de grains et les défauts ponctuels [39-40].

- $\rho_2 T^2$ des équations (I-4) et (I-6) représente la contribution à la résistivité due à la diffusion électron-électron [41]
- $\rho_{2.5} T^{2.5}$ est la contribution due au processus de diffusion électron-magnon dans les phases ferromagnétiques [42]
- $\rho_{4.5} T^{4.5}$ est un mélange des processus de diffusion électron-électron, électron-magnon et électron-phonon [43-44]

d'après la théorie de Bruggeman, la conductivité efficace σ_m d'un composé biphasé est décrite par [45] :

$$\rho_F = \rho_0 \exp \left[\frac{A}{\exp\left(\frac{B}{T}\right) - 1} \right] \quad \text{Equation I.7}$$

Avec $A = \frac{2E_a}{\omega_0}$ et $B = \frac{\omega_0}{K_B}$.

- ω_0 est la fréquence des magnons.
- K_B : constante de Boltzmann.

La résistivité de la phase paramagnétique :

$$\rho_P = \rho_1 T \exp\left(\frac{E_a}{K_B T}\right) \quad \text{Equation I.8}$$

Où ρ_1 est un terme indépendant de la température et E_a est l'énergie activation des polarons.

I-8-2. Comportement électrique à hautes températures ($T > T_P$)

La variation de la résistivité électrique en fonction de la température au-dessus de T_P peut être expliquée en se basant sur deux modèles distincts dans deux gammes de températures de frontière la température de Debye $\theta_D/2$ définies comme suit :

- juste au-dessus de T_P telle que $T_P < T < \theta_D/2$
- au-delà de la moitié de la température de Debye, $T > \theta_D/2$

Pour expliquer la conductivité électrique juste au-dessus de T_P , dans la gamme $T_P < T < \theta_D/2$, le modèle de Mott par saut à distance variable de polaron ou VRH (variable range hopping).

Ce modèle décrit le saut d'un porteur de charge d'un état localisé à un autre état localisé, le plus énergétiquement favorisé qui n'est pas forcément le voisin le plus proche ; d'où cette notion de saut à portée variable a été suggéré, tandis que le modèle du 'saut' de petit polaron (SPH) a été considéré pour $T > \theta_D/2$. Dans ce dernier cas, on peut penser qu'un polaron peut être pris au piège dans un puits local de potentiel de hauteur l'énergie d'activation E_a et, si un champ magnétique est appliqué, un côté du puits est légèrement abaissé par rapport à l'autre. Ce qui permet au polaron de sauter plus facilement dans la direction du niveau le plus bas [46].

I-8-2-1. Modèle de saut de petit polarons entre plus proches voisins : SPH (small polaron hopping)

Les électrons dans l'état paramagnétique sont supposés avoir une distorsion du réseau qu'ils forment un polaron, et la conduction électrique est assurée par saut des porteurs d'un site le plus proche à un autre (modèle NSH : Nearest Sites Hopping). Dans ce modèle, les distorsions du réseau sont d'une taille similaire à une maille élémentaire, et les polarons se déplacent d'une distance entre les sites les plus proches voisins, avec une fréquence plus rapide que les vibrations du réseau, on parle de la limite adiabatique. Cependant, le fort couplage électron-polaron observé dans $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ signifie que le mouvement des porteurs de charge est lent par rapport à la vibration du réseau. Le mouvement des électrons et du réseau ne peut pas être séparé, l'analyse dans une limite non-adiabatique est plus compliquée [47].

Dans les manganites, le mécanisme de conduction à hautes températures ($T > \theta_D/2$) est gouverné par le modèle du petit polaron selon deux approximations possibles, adiabatique et non-adiabatiques [50]. La résistivité électrique peut se mettre sous la forme [48-49] :

$$\rho = B \exp(E_a/k_B T) \text{ (adiabatique ASPH)} \quad \text{Equation I.9}$$

$$\rho = B' T^{3/2} \exp(E_a/k_B T) \text{ (non- adiabatique NASPH)} \quad \text{Equation I.10}$$

où E_a est l'énergie d'activation pour la conduction par "saut", k_B est la constante de Boltzmann. Et B est un coefficient de résistivité donné par :

$$B = \frac{2K_B}{3 n e^2 a^2 \nu} \quad \text{Equation I.11}$$

avec n est la concentration des polarons, e est la charge électronique, a est la distance de "saut" au site proche voisin et ν est la fréquence caractéristique du phonon optique longitudinal qui transporte le polaron à travers le réseau cristallin.

I-8-2-2. Transport par saut à distance variable (Variable Range Hopping) (VRH)

D'autres groupes ont constaté que le mécanisme de transport par saut à portée variable (VRH) décrit mieux le transport électronique [51-52]. Ce modèle a été proposé par Mott pour décrire le transport à basse température quand les états électroniques sont localisés à proximité de l'énergie de Fermi [53]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-T_0 / T) \quad \text{Equation I.12}$$

σ étant la conductivité électrique qui est l'inverse de la résistivité électrique. σ_0 est une constante qui dépend de la longueur de localisation et de la densité d'état au niveau de Fermi. T_0 est la température de Mott, c'est une constante telle que :

$$T_0 = 16 \alpha^3 / k_B N(E_F) \quad \text{Equation I.13}$$

T_0 est liée à la hauteur de barrière d'énergie rencontrée par un porteur de charge lors du transport par saut. k_B la constante de Boltzmann, $N(E_F)$ la densité des états au niveau de Fermi et α décrit l'étendu spatial de la fonction d'onde localisée. La valeur de T_0 est calculée à partir de la pente de la courbe représentative de la fonction $\ln(\sigma) = f(T^{-1/4})$.

I-8-3. Le modèle de percolation

Pour élucider les propriétés de transport dans toute la gamme de la température, en particulier autour du pic de transition, nous avons utilisé le modèle de percolation est souvent utilisé pour décrit la résistivité.

Dans ce modèle, la résistivité totale est la somme des contributions des régions PM et FM et, en toute température, ρ est déterminée par le changement des fractions de volume des deux régions. En d'autres termes, dans le modèle de percolation, on suppose que les régions isolantes ferromagnétiques métalliques et paramagnétiques sont électriquement liées en série et qu'il existe une compétition entre ces phases autour de la température de transition isolant-métal. La résistivité pour toute la gamme de température est exprimée par [55,56] :

$$\rho(T) = \rho_{FM}f_F + \rho_{PM}f_P \quad \text{Equation I.14}$$

f_F et f_P sont les fractions des régions ferromagnétique (FM) et paramagnétique (PM).

Goodenough et Zhou [57] ont proposé que, dans les matériaux CMR, une conductivité métallique existe dans la région FM et qu'une conductivité du type semi-conducteur au-dessus de T_C dans la région PM. Sur la base du mécanisme de ségrégation de phases, Li et al.[58] ont estimé que les régions de cluster FM et de PM coexistent dans des matériaux CMR. La résistivité en toute température est déterminée par le changement des fractions volumiques des deux régions comme suit [59] :

$$\rho = f\rho_{FM} + (1 - f)\rho_{PM} \quad \text{Equation I.15}$$

Avec

$$f_F = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\Delta U}{k_B T}\right)} \quad \text{Equation I.16}$$

$$f_P = 1 - f = \frac{\exp\left(\frac{\Delta U}{k_B T}\right)}{1 + \exp\left(\frac{\Delta U}{k_B T}\right)} \quad \text{Equation I.17}$$

Où ΔU est la différence d'énergie entre les états FM et PM. À $T = 0$ K, l'état FM est l'état fondamental du système et l'énergie de l'état PM est plus élevée. La valeur ΔU atteint un maximum de U_0 , qui peut être exprimé par :

$$U \approx -U_0 \left(1 - \frac{T}{T_C^{mod}}\right)$$

Equation I.18

Ici, T_C^{mod} est presque égal à T_C et correspond à transition FM–PM. U_0 est la différence d'énergie maximale à des températures bien inférieures à T_C^{mod} .

D'après les équations I-16, I-17 et I-18 , on peut déduire que :

1- $f_F=0$ lorsque $T \gg T_C^{mod}$, $f_F = 1$ lorsque $T \ll T_C^{mod}$ et $f_F = f_C = 1/2$ pour $T = T_C^{mod}$ [60].

2- $f_P=1$ l'orsque $T \gg T_C^{mod}$, $f_P = 0$ lorsque $T \ll T_C^{mod}$ et $f_P = f_C = 1/2$ pour $T = T_C^{mod}$ [60].

Où f_C est le seuil de percolation. Lorsque f_F est inférieur à f_C (respectivement $f_P > f_C$), l'échantillon reste semi-conducteur et lorsque f_P est supérieur à f_C (respectivement $f_F < f_C$), il devient métallique [61].

Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à rappeler certaines notions pour la compréhension des propriétés des manganites. Nous avons détaillé les propriétés physiques essentielles des oxydes de manganèse de structure pérovskite. Ce chapitre est donc une introduction pour définir la magneto-transport et son concept de base, l'optimisation de la réponse des matériaux est directement reliée à la taille de particules qui le constituent. Afin d'améliorer, les performances associées à la dimension des particules, le contrôle de la microstructure de matériaux finaux est donc une étape primordiale. Le choix de la voie de synthèse est donc très importante pour le contrôle des produits finaux.

Nous exposerons au cours des chapitres suivants les processus que nous avons suivis jusqu'à la formation du matériau final des manganites par différentes voies. Cette préparation s'accompagne de caractérisations précises des produits élaborés après chaque procédé de synthèse.

RÉFÉRENCE DE CHAPITRE I

- [1] J. H. van Santen and G. H. Jonker, *Physica* **16**, 599 (1950).
- [2] G. H. Jonker and J. H. van Santen, *Physica* **16**, 337 (1950).
- [3] C. Zener, **Interaction between the d-Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure**, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).
- [4] P. W. Anderson and H. Hasegawa, Considerations on Double Exchange, October 1955, *Phys. Rev.* **100**, 675.
- [5] P. -G. de Gennes, Effects of Double Exchange in Magnetic Crystals, April 1960, *Phys. Rev.* **118**, 141.
- [6] J. Volger, *Physica* **20**, 49 (1954).
- [7] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R.A. Fastnacht, R. Ramesh, and L.H. Chen, *Science* **264**, 413 (1994).
- [8] R von Helmoltz, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz and K. Samwer, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2331 (1993).
- [9] G. C. Xiong, Q. Li, H. L. Ju, S. M. Bhagat, S. E. Lofland, R. L. Green, and T. Venkatesan, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 3031, (1995).
- [10] A.K. Kundu, *Introduction to Magnetic Perovskites*, Engineering Materials, Springer India 2016.
- [11] V.M. Goldschmidt, *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente*, VII, VIII. (1927–1928).
- [12] J. B. Philipp, P. Majewski, L. Alff, A. Erb, R. Gross, T. Graf, M. S. Brandt, J. Simon, T. Walther, W. Mader, D. Topwal, and D. D. Sarma, Structural and doping effects in the half-metallic double perovskite A_2CrWO_6 ($A=Sr, Ba, \text{ and } Ca$), October 2003, *Phys. Rev. B* **68**, 144431.
- [13] R.D. Shannon and C.T. Prewitt, *Radii for All Species*, *Acta Cryst.*, 1969, B25, 925.
- [14] Smolyaninova Vera Nikolaevna. Thèse de doctorat Université du Maryland : 164 (1999).
- [15] H. A. Jahn, E. Teller *Proc. R. Soc. Lond. A* **161**(1937)
- [16] H. A. Jahn and E. Teller, Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States. I. Orbital Degeneracy, *Proc. R. Soc. Lond. A* **1937** **161**, 220-235.
- [17] H.A. Jahn and E. Teller, Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States II. Spin Degeneracy, *Proc. Roy.Soc. A* **1938** **164**, 117 131.
- [18] L.W. Martin, Y.-H. Chu, R. Ramesh, **Advances in the growth and characterization of magnetic, ferroelectric, and multiferroic oxide thin films**, *Materials Science and Engineering R* **68** (2010) 89–133.

- [19] Y. Tokura, "**Correlated-Electron Physics in Transition-Metal Oxides**", Physics Today, 50, 2003.
- [20] John B. Goodenough, **Theory of the Role of Covalence in the Perovskite-Type Manganites [La, M(II)]MnO₃**, Phys. Rev. 100, 564 (1955)
- [21] J. B. Goodenough, A. Wold, R. J. Arnett, and N. Menyuk, **Relationship Between Crystal Symmetry and Magnetic Properties of Ionic Compounds Containing Mn³⁺**, Phys. Rev. 124, 373 (1961)
- [22] Haji Shirinzadeh, **The Phenomenon of Colossal Magnetoresistance and Some Experimental Results**, International Journal of Fundamental Physical Sciences (IJFPS), IJFPS, Vol 4, No 1, pp 13-25, March , 2014 .
- [23] K. Yosida, **Theory of Magnetism**, 125–143 (Springer, Berlin, 1998).
- [24] P.Schiffer , A.P.Ramirez, w.Bao, and S-W . Cheong ; Physical-Review-letters 75(18) (1995) 3336-3339
- [25] P. Schiffer, A. P. Ramirez, W. Bao, and S.-W. Cheong, Phys. Rev. Lett. 75, 3336 (1995)
- [26] V. Yu. Ivanova, A.A. Mukhin, V.D. Travkin, A.S. Prokhorov, A.M. Balbashov, Phase T–x diagram of Sm_{1-x}Sr_xMnO₃ single crystals(0≤x≤0.8), Journal of Magnetism and Magnetic Materials 258–259 (2003) 535–538.
- [27] A. Hassen, P. Mandal, Correlation between structural, transport, and magnetic properties in Sm_{1-x}A_xMnO₃ (A=Sr, Ca), JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 101, 113917 (2007).
- [28] I.A. Abdel-Latif, A. Hassen b, C. Zybilla, M. Abdel-Hafiez, S. Allamd, Th. El-Sherbini, The influence of tilt angle on the CMR in Sm_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃, Journal of Alloys and Compounds 452 (2008) 245–248
- [29] P.K. Siwach, U.K. Goutam, Pankaj Srivastava, H.K. Singh, R.S. Tiwari and O.N. Srivastava, Colossal magnetoresistance study in nanophasic La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ manganite, Journal of Physics D: Applied Physics. 39 (2006) 14–20
- [30] J. Rivas, L.E. Hueso, A. Fonfado, F. Rivadulla, and M.A. Lopez-Quintela, J. Magn. Magn. Mater. 221, 57 (2000).
- [31] Y. Fu, Appl. Phys. Lett. 77, 118 (2000).
- [32] Huang Yunhui, Yan Chunhua, Wang Zheming, Xu Zhigang, Zhu Tao, Liao Chunsheng, Gao Song, and Xu Guangxian, Sci. China, Ser. B: Chem. 43, 561 (2000).

- [33] Yun-Hui Huang, Chun-Hua Yan, Zhe-Ming Wang, Chun-Sheng Liao, and Guang-Xian Xu, Solid State Commun. 118, 541, (2001)
- [34] R. D. Sánchez, J. Rivas, C. Vázquez- Vázquez, A. López-Quintela, M. T. Causa, M. Tovar, S. Oseroff, Appl. Phys. Lett. 68 (1996) 134.
- [35] S. L. Yuan, L. J. Zhang, Z. C. Xia, L. F. Zhao, L. Liu, W, Chen, G. H. Zhang, W. Feng, J. Tang, H. Cao, Q. H. Zhong, L. Y. Niu, S. Liu, Phys. Rev. B 68 (2003) 172408.
- [36] L. E. Hueso, J. Rivas, F. Rivadulla, M. A. López-Quintela, J. Appl. Phys. 86 (1999) 3881.
- [37] Ning Zhang, Weiping Ding, Wei Zhong, Wei Yang, Youwei Du, J. Phys.: Condens. Matter 9 (1997) 4281.
- [38] Y Tokura, Critical features of colossal magnetoresistive manganites, Rep. Prog. Phys. 69 (2006) 797–851.
- [39] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura, Phys.Rev. B 51 (1995) 14103.
- [40] D.C. Worledge, G.J. Snyder, M.R. Beasley, T.H. Geballe, J. Appl. Phys. 80 (1996) 5158.
- [41] M. Viret, L. Ranno, J.M.D. Coey, Phys. Rev. B 55 (1997) 8067.
- [42] V. Sen, N. Panwar, G.L. Bhalla, S.K. Agarwall, J. Phys. Chem. Solids 68 (2007) 1685.
- [43] G.J. Snyder, R. Hiskers, S. DiCarolís, M.R. Beasley, T.H. Geballe, Phys. Rev. B 53 (1996) 14434.
- [44] G. Venkataiah, P. Venugopal Reddy, Solid State Commun. 136 (2005)114.
- [45] R. Landauer, in: J.C. Garland, D.B. Tanner (Eds.), American Institute of Physics, New York, (1978), pp. 2-45.
- [46] S.L. Ye, W.H. Song, J.M. Dai, K.Y. Wang, S.G. Wang, J.J. Du, J. Appl. Phys. 90 (2001) 2943.
- [47] N. F. Mott,” Conduction in Non-Crystalline Materials”, Clarendon Press, Oxford (1993).
- [48] G. J. Snyder, R. Hiskes, S. Di Carolís, M.R. Beasley et T.H. Geballe, Phys. Rev. B 53 (1996)14434.
- [49] S. Savitha Pillai et al. J.Phys. :Condens.Matter. 19 (2007) 496221.
- [50] W.H. Jung, J. Mater. Sci. Lett. 17 (1998) 1317

- [51] M. Viret, L. Ranno et J. Coey, Phys. Rev. B 55 (1997) 8067.
- [52] J. M. De Teresa et al. Phys. Rev. B 54 (1996) 1187.
- [53] N. F. Mott, “Metal-Insulator transitions” Taylor and Francis, London, (1974).
- [54] D. Emin, T. Holstein, Ann. Phys. 53 (1969) 439.
- [55] G. Li, H.-D. Zhou, S. Feng, X.-J. Fan, X.-G. Li, and Z. Wang, Journal of applied physics 92, 1406 (2002).
- [56] P. Phong, N. Khiem, N. Dai, D. Manh, L. Hong, and N. Phuc, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 321, 3330 (2009).
- [57] J.B. Goodenough and J.S. Zhou, Nature 386, 229 (1997).
- [58] G. Li, H.-D. Zhou, S.L. Feng, X-J. Fan, X.G. Li, J. Appl. Phys. 92 (2002) 1406.
- [59] Tran Dang Thanh, Hoang Thanh Van, The-Long Phan, and Seong-Cho Yu, Journal of Electronic Materials volume 43, pages1083–1090 (2014).
- [60] M. Pattabiramana, G. Rangarajana, P. Murugaraj, Solid State Commun. 132 (2004) 7.
- [61] Marwène Oumezzine, Sami Kallel, Octavio Peña, Nabil Kallel, Thierry Guizouarn, Francis Gouttefangeas, Mohamed Oumezzine, Journal of Alloys and Compounds 582 (2014) 640–646.

Chapitre II :

***Propriétés des manganites obtenues par
différentes méthodes de synthèse***

CHAPITRE II :

Propriétés des manganites obtenues par différentes méthodes de synthèse

Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons quelques méthodes utilisées pour la synthèse des manganites. L'ingéniosité avec laquelle les propriétés de ces oxydes sont modifiées de façon drastique par des substitutions appropriées ou par modification de la structure fait également partie des stratégies de synthèse. Nous présenterons quelques exemples des travaux précédents étudiés par plusieurs auteurs sur les manganites à valences mixtes synthétisées par différentes méthodes les plus connues.

II-1. Différentes méthodes de synthèse des manganites

Les oxydes de structure-type pérovskite ont été largement étudiés, pour comprendre les différents phénomènes rencontrés au sein de cette structure. Ces oxydes présentent plusieurs propriétés à l'état solide tel que les propriétés électriques, magnétique, réfractaire, catalytique.... Parmi les matériaux prometteurs, les manganites et leurs dérivées substituées sont dotées de plusieurs propriétés et continuent à faire l'objet de plusieurs investigations. Selon les propriétés recherchées, le choix de la méthode de préparation constitue une étape importante, car les céramiques, quand elles sont préparées par des voies différentes, manifestent des propriétés différentes, même avec les mêmes compositions de départ. L'analyse de la bibliographie autour de ce sujet permet de classer les méthodes d'élaboration adoptées en deux grandes voies :

- a) Synthèse par voie sèche :** le produit final est obtenu à partir d'une réaction entre des précurseurs métalliques à l'état solide ;
- b) Synthèse par voie humide :** l'obtention du solide final est basée sur la mise en solution des différents précurseurs (molécules organiques, sels métalliques ...).

Le tableau II.1 présente quelques exemples des méthodes de synthèse les plus utilisées pour l'obtention des manganites.

Méthode de synthèse	Composé	Conditions de préparation	Propriétés Etudiées	Réf.
Solide /solide	$\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_3$ ($0,1 \leq x \leq 1$)	Calcination à l'air à 1170°C/20 h	Magnétique	[1]
	$\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ $x = 0,25, 0,35, 0,40, 0,45, 0,50$ et 1	Calcination à l'air à 700 °C / 20 min	Electronique	[2]
Méthode « citrate »	$\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{MnO}_3$	Calcination à l'air à 600 °C/6h	Transport et Magnéto-transport	[3]
	$\text{La}_{0,67}\text{Pb}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,08$)	1050 °C/ 24 h	Magnétique	[4]
	$\text{La}_{0,9}\text{Te}_{0,1}\text{MnO}_3$	1050 °C/ 24 h	Ttransport	[5]
	$\text{La}_{1,2}(\text{Sr}_{0,2}\text{Ca}_{0,4})\text{Mn}_2\text{O}_7$	1500°C/24h	Magnétique	[6]
Coprécipitation	$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$	800 °C / 2 h	Magnéto-transport et magnétique magnétique	[7]
	$\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3 + \delta$	1000 °C / 2 h		[57]
Sol-gel	$\text{La}_{0,3}\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0,2$)	1527 K / 1 2 h	Magnétique	[8]
	$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$	800 °C / 4 h	Magnétique	[9]
	$\text{Pr}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ $0 \leq x \leq 0,3$	1000°C / 3 h	Magnétique et magnéto-transport	[10]
Méthode « Pichini »	$\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{T}_x\text{O}_3$ ($\text{T} = \text{Fe}, \text{Cr}$)	1100°C /10 h	Magnétique	[55]
	$\text{La}_{0,6}\text{Pr}_{0,1}\text{Ba}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($0,6 \leq x \leq 0,3$)	1223 K /48 h	Magnétique et magnéto-transport	[56]

Tableau II-1. Quelques exemples des méthodes de synthèse les plus utilisées pour l'obtention des manganites.

Les propriétés des oxydes manganites dépendent de la qualité des poudres de départ utilisées. D'un point de vue physique, la méthode de synthèse influe sur la taille des grains, leur distribution et leur porosité. Des différences interviennent aussi sur la composition chimique, car la stoechiométrie de poudre n'est pas toujours ajustée.

II-1-1. Synthèse par voie sèche

La synthèse par voie sèche (réaction à l'état solide) fut considérée comme étant la voie classique pour synthétiser les oxydes manganites de structure pérovskite.

La synthèse par la réaction solide consiste à calciner à des températures élevées (≥ 900 °C sous air) un mélange d'oxydes simples, de nitrates ou de carbonates de métaux à des proportions stœchiométriques bien déterminées. La connaissance du diagramme de phases est généralement utile pour fixer la composition souhaitée et les conditions de synthèse. Après broyage et pastillage, un deuxième traitement de frittage est effectué à haute température pour permettre l'interdiffusion des ions à l'intérieur du solide, et l'obtention d'un corps homogène. On peut effectuer plusieurs traitements thermiques à hautes températures avec des broyages intermédiaires. Cette méthode a été largement utilisée pour l'obtention de manganites purs et dopées. Ces matériaux sont destinés principalement à l'étude des propriétés électriques et magnétiques (Tableau II.1). Ce procédé de synthèse présente l'avantage d'être simple à mettre en œuvre.

Deux étapes sont essentielles dans ce type de synthèse [11] :

- La germination, c'est-à-dire la création d'une nouvelle phase, formée à partir de deux particules solides.
- La propagation de la réaction ou diffusion de matière à travers cette nouvelle phase.

Une telle réaction se produit d'abord à l'interface entre les grains des solides, puis se poursuit par diffusion des réactifs du cœur vers l'intérieur. L'élévation de la température accélère ce processus de diffusion à travers le solide. Cette diffusion est souvent l'étape limitante. En dépit d'une utilisation très répandue, cette méthode simple présente cependant plusieurs inconvénients [11] :

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

Une grande partie des travaux de recherche effectués dans le domaine des manganites ont été focalisés sur les composés avec un taux de substitution $x = 0.33$ sur le site A. Le remplacement progressif des ions La^{3+} (1.22Å) par les ions Ca^{2+} (1.34Å), qui crée un déficit de charge se répercutant sur le site de manganèse Mn^{3+} qui perd un électron et devient Mn^{4+} . Par conséquent, le composé résultant a une valence mixte écrit sous la forme $La_{1-x}^{3+}A_x^{2+}(Mn_{1-x}^{3+}Mn_x^{4+})O_3^{2-}$. L'analyse par DRX de l'échantillon $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ montre que le composé cristallise dans une

structure orthorhombique avec un groupe d'espace $Pbnm$. Le tableau II-2, résume quelques données sur la température de transition T_{IM} et la magnétorésistance dans ces matériaux.

Méthode de synthèse	Conditions de préparation	T_C (K)	T_{IM} (K)	MR%	Réf
Solide /solide	Calcination à l'air à 1170°C/20h	-	194	44	[12]
	Calcination à l'air à 1200°C/24h	270	-	33	[13]
	Calcination l'air à 1300 °C for 15 h, 1350°C / 25 h	148.6	128.9	41.1	[14]
Sol-gel	Séchage au four à 200 ° C / 12h suivie à 600 °C/5h	-	266	50	[15]
	Séchage au four à 550 ° C / 3 h suivie à 650 °C/3h	-	132	57	[16]
	Calcination à l'air à 600°C, suivie à 1000 °C /3 h	235	225	39	[17]

Tableau-II-2 : T_C , T_{IM} et MR% des composés $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_{3+\delta}$

On peut constater que les conditions de préparation influent grandement sur la magnétorésistance. Il importe aussi de noter que parfois des résultats différents sont obtenus avec des mêmes compositions préparées par le même procédé, ce qui soulève des questions quant à la reproductibilité de certaines méthodes de préparation.

Il est aussi noté que les études systématiques des effets de cette substitution ont révélé qu'un degré de substitution optimum est souvent nécessaire à l'amélioration des propriétés finales comparativement à celles de $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$. De nombreuses études ont été consacrées à la série $La_{0.6}Re_{0.1}Ca_{0.3}MnO_3$, Re un élément de terre rare trivalent comme : Gd [18], Eu [19], Ce [20], Sm[21].

Les résultats de l'analyse DRX réalisée sur les composés $La_{0.7-x}Re_xCa_{0.3}MnO_3$ ($x=0,0.1$) avec (Re=Gd, Eu, Ce et Sm) montrent que tous les échantillons cristallisent dans une structure orthorhombique avec un groupe d'espace $Pbnm$, le dopage par ces éléments provoquent une diminution de la température de transition isolant –métal (T_{IM}).

L'application d'un champ magnétique, provoque une diminution de la résistivité pour tous les échantillons, En même temps, la température de transition isolant métal (T_{IM}), se décale vers une température plus élevée. L'origine de cette diminution de la résistivité est peut-être dû aux interactions électron – électron et aux interactions électron – phonon.

La substitution par le cérium sur le site A est très intéressante car ce dernier provoque un

changement dans les propriétés magnétiques, électriques et structurales du composé $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$. Ceci peut être expliqué par le fait que dopant possède une valence Ce^{4+} [20]. La différence notable des rayons ioniques entre La^{3+} (1.36Å) et Ce^{4+} (0.97Å) limite l'introduction de ce dernier dans la structure pérovskite et favorise sa ségrégation sous forme de CeO_2 [20, 60]. Les valeurs des tailles moyennes des cristallites obtenues sont respectivement de 34, 90.8, 104.6 et 37.9 nm pour $x=0, 0.1, 0.2$ et 0.3 [20]. Les valeurs de résistivité augmentent avec l'augmentation du taux de dopage [20, 60]. D. Varshney et al [61] ont étudié le composé $\text{La}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ avec $0 \leq x \leq 0.7$. Le dopage par le cérium provoque une augmentation du rayon ionique moyen sur le site A ainsi qu'une distorsion de la structure. Ce désordre crée des tensions qui causent le déplacement des atomes d'oxygène, ceci entraîne une déformation de l'octaèdre MnO_6 .

Les mesures de résistivité en fonction de la température montrent une transition isolant-métal pour $x \leq 0.4$. Lorsque le taux de dopage augmente, le composé devient isolant. Il est important de prendre en considération les états de valence de Ce et Mn puisque la température de transition est très sensible à la concentration de Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} et également aux lacunes d'oxygène. Le dopage par Ce^{4+} conduit à une diminution de la concentration relative des trous et par conséquent, la résistivité augmente alors que la température de transition diminue [20].

Généralement, la substitution du lanthanide tel que La^{3+} (1,36 Å), Pr^{3+} (1,32Å), Nd^{3+} (1,27Å), Sm^{3+} (1,24Å), par Sr diminue T_c de $\text{LnSr}_{0.4}\text{MnO}_3$ [22]. Cependant, la corrélation entre ces résistivités et le rayon ionique du lanthanide apparaît claire. En effet, Y. Tokura et al. [22] ont remarqué qu'une diminution du rayon ionique accompagne une augmentation de la résistance électrique, et T_c se décale vers la basse température.

Le composé $\text{Sm}_{0.7-x}\text{La}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ a été substitué sur le site Sm^{3+} par l'ion de La^{3+} avec un taux $0 \leq x \leq 0.1$ [23]. L'analyse DRX réalisé sur les composés $\text{Sm}_{0.7-x}\text{La}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.1$) révèle qu'ils cristallisent dans une structure orthorhombique avec un groupe d'espace $Pnma$. Le même composé est étudié par M. Aparnadevi [59] avec ($0 \leq x \leq 0.7$). L'échantillon avec $x = 0$ est orthorhombique (groupe d'espace $Pnma$) avec les paramètres de maille $a = 5.436$ Å, $b = 7.68$ Å et $c = 5.469$ Å. Lorsque le taux de dopage augmente, La structure orthorhombique ($Pnma$) devient rhomboédrique ($R\bar{3}C$) pour $x = 0.4$ et 0.5 . On voit que le volume de maille augmente progressivement avec l'augmentation de $x = 0$ à 0.3 , ce qui reflète la plus grande taille de l'ion La^{3+} substitué. La transition structurelle intervient pour $x = 0.4$.

L'évolution de la résistivité en fonction de la température est illustrée sur la figure II-1. L'échantillon $x = 0$ montre un comportement isolant. La résistivité en dessous de 50 K dépasse les

limites de mesure de l'instrument utilisé. Lors d'une substitution de 10% de La^{3+} au site Sm^{3+} , l'échantillon montre une transition isolant/métal avec $T_{\text{IM}} = 90 \text{ K}$. Lorsque x augmente, la magnitude de la résistivité diminue et T_{IM} se décale vers les hautes températures ($T_{\text{IM}} = 360 \text{ K}$ pour $x = 0.5$).

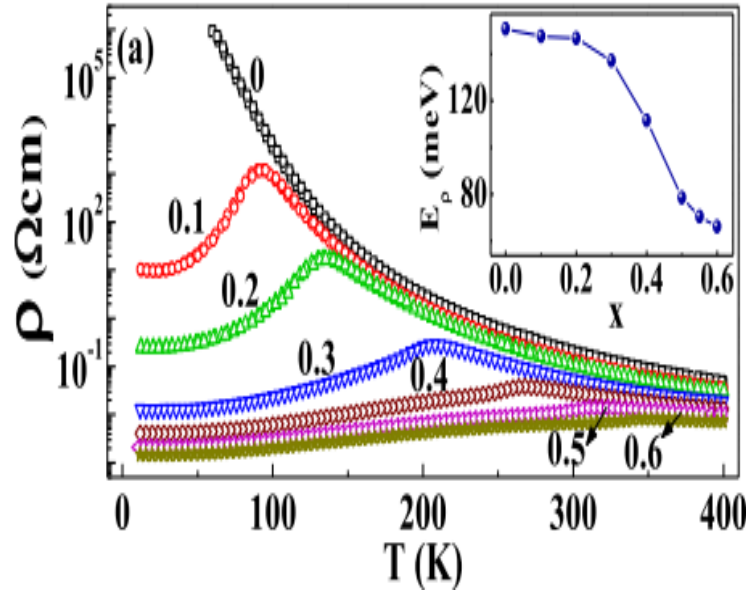


Figure II-1. Résistivité du composé $\text{Sm}_{0.7-x}\text{La}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ avec ($0 \leq x \leq 0.6$) en fonction de la température sous un champ magnétique nul [59].

L'évolution de la résistivité en fonction de la température du composé $\text{Sm}_{0.6-x}\text{Eu}_x\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ est illustrée sur la figure II-2, on remarque que les composés présentent une transition isolant- métal.

Le dopage par Eu^{3+} , provoque une diminution de la température de transition isolant –métal (T_{IM}) de 115 K jusqu'à 62K [62]. Ceci est peut-être dû à la réduction du rayon moyen r_A , causé par la substitution de Sm^{3+} (1.24 Å) par Eu^{3+} (1.066 Å) de rayon inférieur. Par conséquent, les distances $d_{\text{A-O}}$ et $d_{\text{Mn-O}}$ diminuent et l'angle Mn-O-Mn est modifié, ce qui peut mener à une séparation de phases. L'amplitude du saut entre Mn^{3+} et Mn^{4+} diminue lorsque l'angle Mn-O-Mn est inférieure à 180° , ce qui provoque la distorsion de l'octaèdre MnO_6 et par conséquent, la température de transition isolant-métal (T_{IM}) diminue. On remarque également que la présence de Eu^{3+} augmente fortement la résistivité du système.

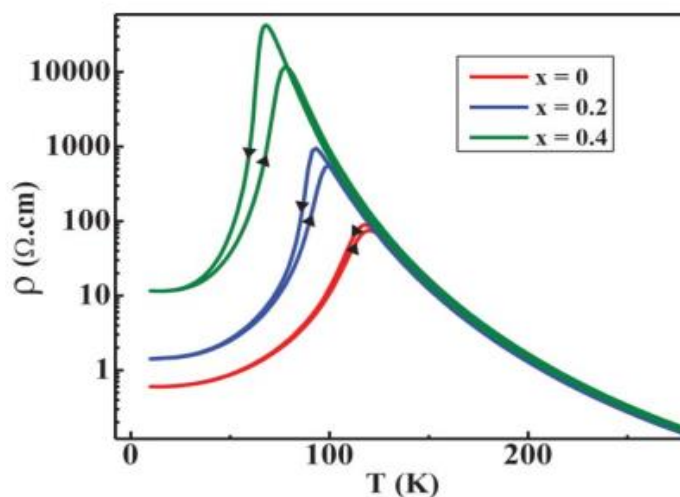


Figure II-2. Résistivité en fonction de la température des composés $\text{Sm}_{0,6-x}\text{Eu}_x\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ ($x = 0$ à $0,4$) [62].

Oumezzine et al.[24] Ont synthétisé les composés $\text{La}_{0,67}\text{Ba}_{0,33-x}\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0,05, 0,1$). Les mélanges des oxydes ont été calcinés à l'air à 900°C pendant 72 h ensuite broyés dans un mortier en agate pour obtenir une poudre fine, et frittés plusieurs fois à l'air avec des broyages intermédiaires. Le dernier frittage est réalisé à 1400°C pendant 48 h. Les tailles moyennes des cristallites sont estimées entre $0,22\ \mu\text{m}$ et $0,63\ \mu\text{m}$ pour les composés présentant des lacunes au site A, beaucoup plus petites que la taille des cristallites ($0,91\ \mu\text{m}$) dans le composé non dopé. La température de transition isolant- métal diminue avec l'augmentation du taux de Ba^{2+} .

II-1-1-2. Synthèse par voie humide

Ce procédé a été considéré comme étant une alternative pour la préparation des manganites purs et dopées, et particulièrement pour dépasser les inconvénients de la diminution de la longueur de trajet de diffusion, de l'hétérogénéité, et de réduire la taille des particules des solides obtenus. Le principe est basé sur l'échange ionique entre un composé solide et la solution aqueuse dans laquelle il est dissous. Plusieurs procédés peuvent être catégorisés dans la synthèse par cette voie, dont :

II-1-1-2-1. La coprécipitation

La co-précipitation est l'une des techniques les plus utilisées dans la synthèse des oxydes mixtes. Cette technique a mis en évidence que les propriétés des matériaux synthétisés par cette méthode se trouvent nettement améliorées tel que le magnétisme, la supraconductivité et la semiconductivité. La réaction de précipitation se déroule en phase liquide, lorsque plusieurs métaux se précipitent ensemble, le processus est dit Co-précipitation. Elle consiste à co-précipiter

les hydroxydes ou les carbonates des métaux en ajustant le pH du mélange [25]. Les mesures de pH est nécessaire pour pouvoir suivre l'évolution de la précipitation. Après dissolution des masses adéquates d'oxydes métalliques, les solutions sont mélangées progressivement puis diluées. Le précipité obtenu est filtré, lavé et séché puis décomposé thermiquement. Le précurseur ainsi formé est calciné à température suffisamment élevée pour la cristallisation du solide. La précipitation est très importante et comprend trois étapes majeures, mixage liquide, nucléation, croissance cristalline pour former les premières particules. Cette méthode présente un faible rendement à cause de la multiplication des étapes de synthèse et de la difficulté du contrôle du pH de la coprecipitation des métaux. De plus, la présence de phases secondaires (sous forme d'oxydes simples) dans le solide final est souvent observée surtout lorsque celui-ci est calciné à une température relativement basse.

Le processus de coprecipitation implique la séparation d'un solide contenant diverses espèces ioniques d'une phase de solution. C'est une précipitation quantitative et simultanée de tous les cations se produit sans ségrégation d'aucun constituant particulier dans les précipités pour former un précurseur de métal complètement mélangé. Cela résulte des différentes solubilités entre les différentes phases de précipitation, notamment dans le cas de la solution contenant plus d'un ion métallique. Ce problème peut être modifié en introduisant des agents précipitants (tels que les oxalates, les tartrates et les citrates) qui rendent les cations insolubles. Dyakonov et al. [26] ont synthétisé le composé $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_{0.9}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3$ sous la forme nanoparticules par cette méthode, où un mélange de quantités stœchiométriques de poudres Mn_3O_4 , La_2O_3 et SrCO_3 de haute pureté a été dissous dans de l'acide nitrique dilué. Cette solution a été évaporée et séchée, puis cuite à 500 °C pour décomposer les nitrates. Le reste sec a été à nouveau soigneusement broyé, et recuit à des températures de 800 à 950 °C pendant 20 h dans l'air, puis refroidis lentement jusqu'à la température ambiante. Le produit résultant a été broyé plusieurs fois, les tailles moyennes des particules sont comprises entre 40, 75 et 100 nm. Pang et al. [27] ont également synthétisé les nanoparticules $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ par la méthode de coprecipitation. De même, des nanoparticules de $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ avec différentes tailles moyennes (13, 18 et 26 nm) ont été obtenues après recuit à 700, 800 et 900 °C, respectivement [28]. Avec l'utilisation de la méthode améliorée de coprecipitation chimique, Zi et al. [7] ont synthétisé des nanoparticules de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ avec des tailles de particules entre 50 et 200 nm.

Ces étapes de cette méthode sont illustrées sur le schéma de la figure II-1:

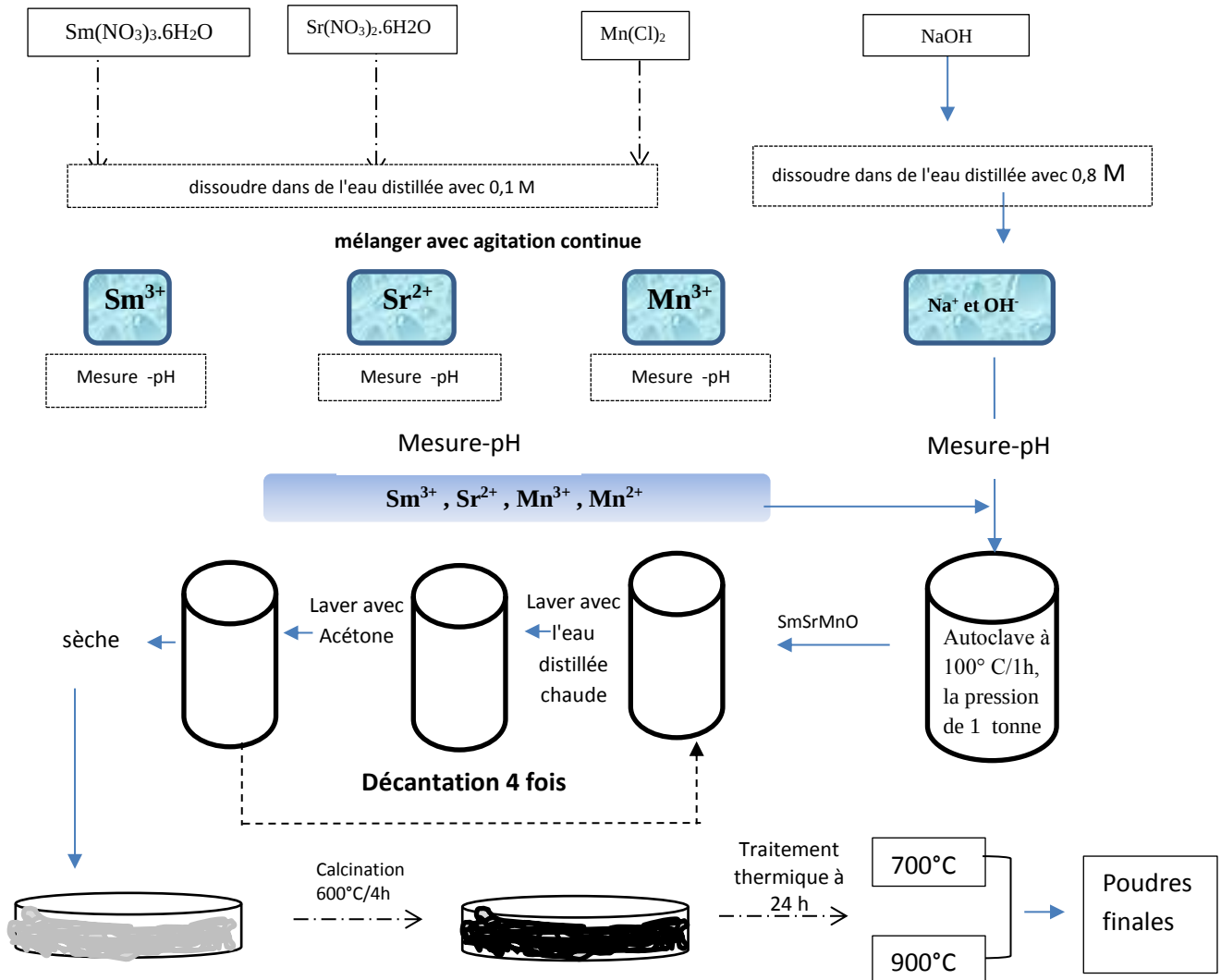


Figure II-3. Organigramme de la procédure de synthèse par co-précipitation.

II-1-1-2-2. Le procédé sol-gel

Largement utilisé pour la préparation des oxydes type pérovskite [29-31], ce procédé est basé sur l'hydrolyse des précurseurs généralement des alkoxydes métalliques suivi d'une évaporation sous vide pour dégager le maximum de solvant et former le gel. Le séchage de ce dernier conduit à un xéro-gel qui est calciné à des températures relativement basses donnant l'oxyde désiré (figure II-4).

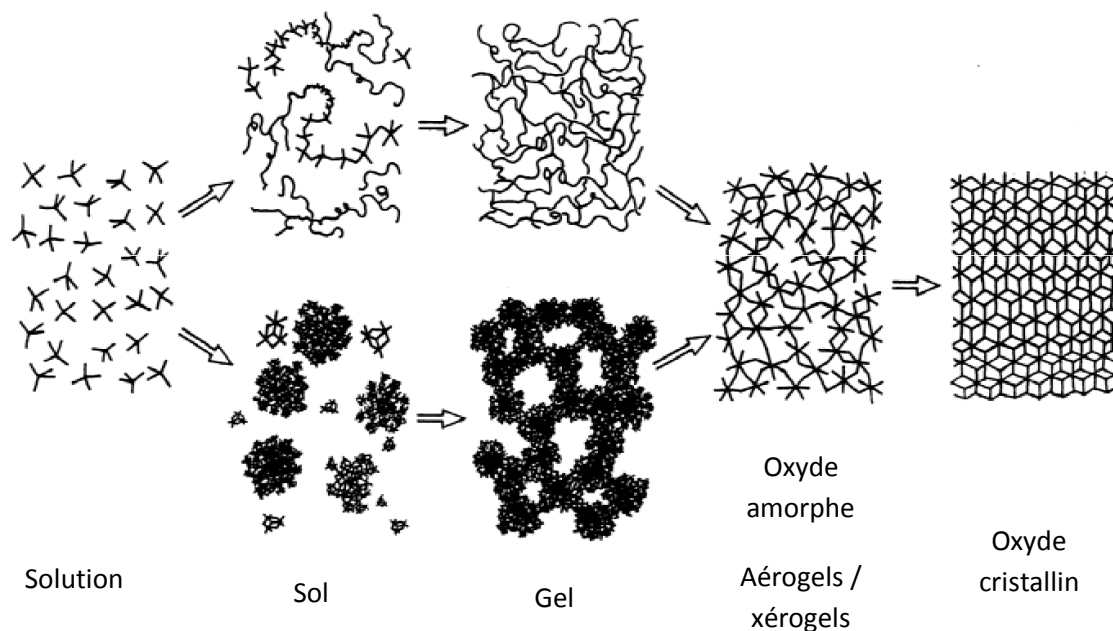
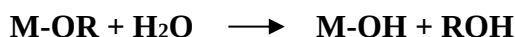


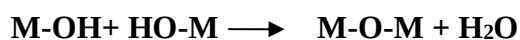
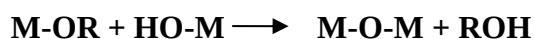
Figure II-4. Étapes schématisques de la procédure de synthèse Sol-gel.

Le procédé de synthèse se décompose en deux principales étapes qui sont l'hydrolyse (action de l'eau) et la condensation (formation d'un réseau covalent).

- L'étape d'hydrolyse se schématise par la réaction :



- L'étape de condensation se représente comme suit :



M représente un cation métallique et **R** un groupe organique alkyl.

Cette méthode présente quelques inconvénients liés à l'instabilité des solides à hautes températures et aux coûts élevés des précurseurs organiques.

Le « SOL », ou suspension colloïdale, est constitué d'une phase solide, de granulométrie comprise entre un nanomètre et un micromètre, dispersée dans un liquide. La stabilité rhéologique de cette dispersion est généralement assurée par la présence d'une charge électrique de surface et est imposée par les conditions catalytiques du milieu réactionnel.

Les paramètres influençant les réactions sont la température, le pH, la nature du précurseur du solvant et la concentration des réactifs. Un pH acide accélère l'hydrolyse et ralentit la condensation contrairement au pH basique.

Ravi et al. [32] ont utilisé une méthode sol-gel modifiée pour synthétiser des nanoparticules $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, où l'acide oxalique ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) était utilisé comme agent chélatant, l'acide oléique ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$) comme tensioactif dans la matrice d'acide polyacrylique et les nitrates métalliques comme matières premières. Le xérogel a été chauffé à 100 °C et séché à l'atmosphère pour obtenir des poudres. Et puis, ces poudres ont été broyées et recuites à des températures entre 500 à 800 °C pendant 4 h pour obtenir des nanoparticules LSMO avec différentes tailles de particules. De même, les particules ont été synthétisées par cette méthode : $\text{Pr}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ [33], $\text{La}_{0.6}\text{Pb}_{0.4}\text{MnO}_3$ [34], $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ [35], $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [36], $\text{Ln}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr} \text{ et } \text{Nd}$) [37], et des nanoparticules de $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ dopées par Pr [38].

Sarkar et al. [39] ont adopté la voie du polyol précurseur polymère à base de sol-gel pour synthétiser des nanoparticules de $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ avec une taille de particules de 10 nm. Dans leur travail, le polymère d'éthylène glycol a été utilisé pour former un réseau étroit d'ions métalliques dans la solution de précurseur, ce qui facilite la réaction et permet la formation de phase à des températures relativement basses.

II.1.1.2.3 - La méthode « citrate »

Ce procédé de synthèse consiste à la décomposition thermique d'un gel de citrates des métaux (à des températures $\geq 130^\circ\text{C}$), suivis d'une étape de calcination (à des températures de l'ordre de 600-900°C). Elle a été largement utilisée pour la synthèse des manganites purs et dopées. Les poudres obtenues sont souvent homogènes. Cependant, les qualités chimiques (stœchiométrie, homogénéité) et physiques (granulométrie, forme des grains) de ces poudres sont relativement bonnes. Les paramètres suivants ont une grande importance :

- Contrôle du pH ;
- Temps d'agitation.

La difficulté de reproduction de manière similaire des mêmes matériaux est souvent révélée pour des raisons que l'on peut citer :

- Les nombreuses étapes impliquées dans ce processus (dissolution, cristallisation, séchage, décomposition, calcification) ;

- L'imprécision dans la formation de la solution de départ. En particulier le rapport acide citrique / minéraux.

Le processus de cette méthode est donné sur la figure II-5.

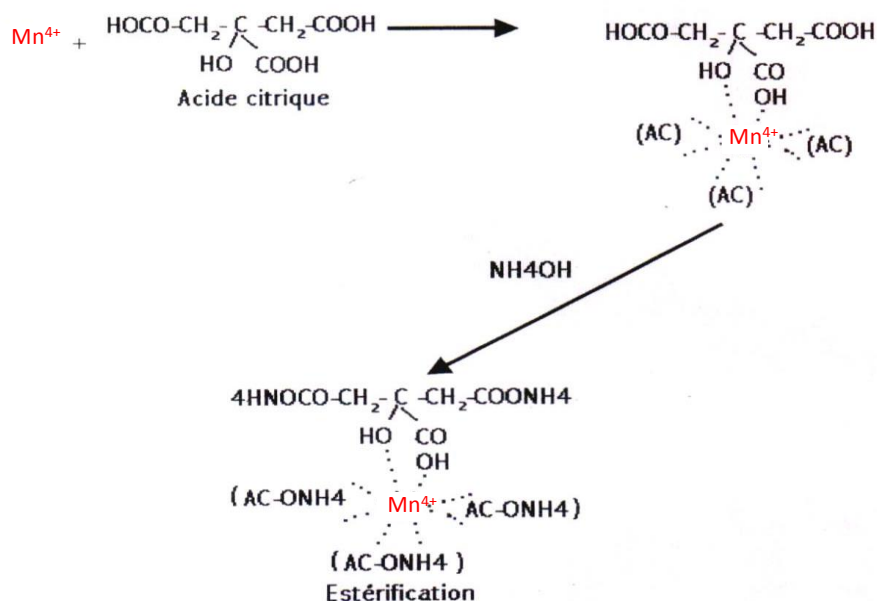


Figure II-5. Le processus sol-gel dans la méthode Citrate

A raison d'une mole d'acide citrique pour chaque valence du métal, le cation aura des liaisons de coordination avec le doublet électronique d'oxygène du groupement alpha hydroxyle. Dans cette méthode, le choix des agents complexant n'est pas pris au hasard mais selon la nature des cations à complexer. Pour les métaux de degré d'oxydation supérieur à 3+, la complexation peut être favorisée par l'acide citrique. Dans le cas où le degré d'oxydation est inférieur à 3+ (cas des métaux alcalins et alcalino-terreux), l'utilisation de l'acide citrique comme agent complexant est déconseillée. Il existe des plusieurs complexant parmi lesquels, on cite : Les éthers couronnes, Les cryptants.

La valeur du pH de la solution dans le procédé citrate est l'un des facteurs importants qui affecte la formation d'une seule phase de la manganite pérovskite.

Le dopage par un ion plus grand, provoque un désordre au sein de la structure comme dans le cas de Ba^{2+} dans le composé $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ synthétisé par la méthode citrate avec différentes températures de frittage à 800, 900, 1000 et 1100 C à l'air pendant 4 h. L'analyse par DRX montre que ces derniers cristallisent dans une structure rhomboédrique avec un groupe d'espace $R\bar{3}c$ [40].

Les valeurs de T_{IM} augmentent avec l'augmentation de la taille des particules. Le comportement observé peut être dû à la dispersion d'électrons de conduction au joint des grains.

Dans le cas d'échantillons granulaires, les joints de grains sont similaires à l'état amorphe et la configuration magnétique à la surface du grain est plus désordonnée que dans la région centrale. Ceci entraîne l'apparition de régions isolantes antiferromagnétiques à proximité des joints de grains. De telles régions ne peuvent pas modifier la température de transition magnétique. T_C , régie par un noyau ferromagnétique, mais peuvent effectuer une transition métal-isolant T_{IM} [41].

II-1-1-2-3. Méthode « Péchini »

La méthode des complexes polymérisables, appelée aussi « liquide-mix », a été brevetée par M. Péchini [54] en 1967. Ce procédé permet d'obtenir une résine polymérique à partir des précurseurs complexés. Cette méthode utilise des poly-chélates entre les ligands $C = O$ de l'acide citrique (CA) et les ions métalliques.

Ce procédé utilise l'aptitude de certains acides α -hydroxycarboxyliques dont l'acide citrique, à former des chélates avec les ions métalliques. Des solutions stables sont ainsi obtenues et chauffées en présence d'un alcool polyfonctionnel comme l'éthylène-glycol $HOCH_2CH_2OH$, ces solutions conduisent à des gels par la polyestérification des chélates.

Le phénomène liant les ions métalliques par des chaînes polymériques assure une bonne homogénéité de ces ions dans le mélange. Le solvant est éliminé par chauffage et la calcination de la résine obtenue permet d'éliminer les composants organiques conduisant à la composition désirée.

Le composé $Pr_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ a été préparé via la méthode Pichini pour produire des particules nanométriques à une température de frittage nettement plus basse que la méthode classique à l'état solide [46]. Les précurseurs de nitrate en poudre de $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Sr(NO_3)_2$ et $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ dans la proportion souhaitée ont été dissous dans l'eau distillée puis mélangés avec l'éthylène glycol et l'acide citrique. La solution a été ensuite chauffée à 70 °C sous agitation constante pour éliminer l'excès d'eau et obtenir un gel de couleur jaune-vert visqueux. Le gel obtenu a été séché à 130 °C et calciné à 500 °C pendant 5 h. La poudre, après calcination, a été broyée puis pressée en pastilles avant d'être frittée entre 600 et 1000 °C pendant 6 h. La taille des cristallites augmente progressivement de 31 nm à 64 nm lorsque la température de frittage augmente. Ceci est dû à l'effet de diffusion qui augmente avec la température.

Skini et al.[47] ont aussi synthétisé avec la même méthode des nanoparticules de $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2-x}\text{MnO}_{3-\delta}$ ($x=0$ and 0.1) avec des tailles de particules comprises entre 50 et 69 nm. La figure II-6 montre le processus d'un tel procédé

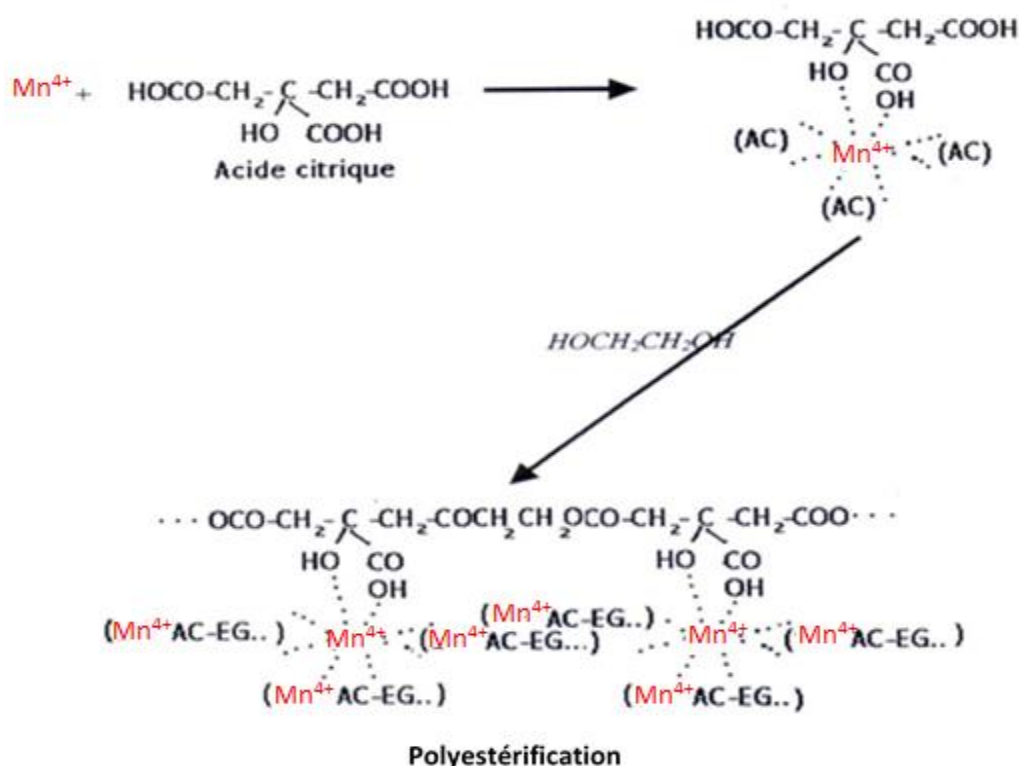


Figure II-6. Le processus sol-gel dans la méthode de Pechini

II-1-1-2-3. Processus hydrothermal

Le processus hydrothermal consiste à chauffer une suspension aqueuse de sels insolubles dans un autoclave à une température et une pression modérée afin que la cristallisation d'une phase souhaitée ait lieu. La synthèse hydrothermale est une méthode puissante pour la préparation de poudres de pérovskite très fines et homogènes avec une distribution granulométrique étroite et une morphologie sphérique. Sin et al. [42] ont rendu compte de la synthèse de nanoparticules de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ monocristallines par voie hydrothermale en présence de tensioactif nommé bromure de cétyle-tri-méthyl-ammonium (CTAB). Les poudres ont été utilisées selon la formule : KMnO_4 , $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, $\text{LaCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, $\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Les réactions chimiques ont été effectuées dans des autoclaves en acier inoxydable recouverts de téflon, où le KOH (10 ml) ajouté a maintenu une alcalinité appropriée. Ensuite, la poudre CTAB a été mélangée avec la solution contenant des ions

métalliques et agitée vigoureusement pour obtenir une solution noire homogène. Le mélange réactionnel a été placé dans les autoclaves et chauffé à 240 °C sous la pression autogène pendant 1 jour. Le produit obtenu a été filtré et lavé avec l'éthanol et l'eau désionisée pour éliminer le CTAB résiduel, les ions potassium (K^+) et les ions chlorure (Cl^-). Le produit final a été séché à 80°C pendant 2 h pour donner une petite quantité de poudre noire avec des tailles de particules entre 31nm et 54 nm.

Urban et al. [43] ont également synthétisé $La_{1-x}Ba_xMnO_3$ ($x = 0.3, 0.5$ et 0.6) d'une taille de 50 à 100 nm. Ifrah et al. [44] ont rapporté la synthèse hydrothermale assistée par cette méthode de nanoparticules de $La_{0.8}Ag_{0.2}MnO_{3+\delta}$, qui étaient homogènes avec une taille de cristallite de 70 nm. Anwar et al. [45] ont rapporté la synthèse hydrothermale de nanoparticules de $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$, qui ont une morphologie en forme de bâtonnet avec une taille moyenne de cristallite de 11 nm.

II-1-1-6. La synthèse par combustion

Des quantités de nitrates de cations (NC) sont mises en solution dans l'eau distillée. Dans un premier temps, la préparation d'un gel formé par les précurseurs métalliques sous forme de nitrates et une ou plusieurs molécules organiques (urée, glycine, alanine, acide citrique, glycérol...) est ajoutée sous agitation à la solution de précurseurs de sorte que le rapport : gélifiant/NC varie de 0.3 à 0.8. La solution résultante est mise dans un creuset en porcelaine qui introduit dans un four à moufle préchauffé à 700°C. Au cours de cette étape, le mélange réactionnel se déshydrate pour former un gel dont l'augmentation progressive du volume est suivie d'une réaction exothermique très rapide (quelques secondes) entre la molécule organique gélifiante (qui sert de combustible) et les ions nitrates (qui servent d'oxydants) accompagnée, parfois, de l'apparition d'une flamme (Figure II.7).

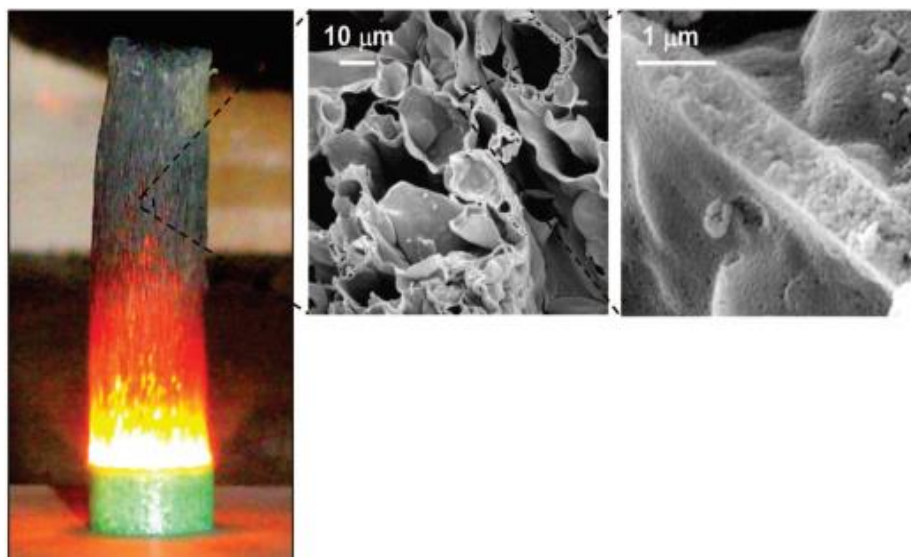


Figure II-7. *Système réactionnel en combustion* [48]

EhiEromosele et al. [49] ont synthétisé le composé $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$ par cette méthode, la taille des grains obtenue est 48 nm. De même les valeurs des tailles de grains comprise entre 18.76 à 19.80 nm ont été obtenues dans des composés $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3 \pm \delta}$ $0 \leq x \leq 0.5$ [50].

II-2. Contrôle de la taille et de la morphologie des particules

L'une des tendances les plus actives est le développement de méthodes de synthèse pour obtenir des nanocristaux inorganiques dont la taille et la forme sont contrôlées. La taille et la forme des nanocristaux inorganiques donnent souvent de nouvelles propriétés physiques et chimiques.

En général, la taille des particules dépend d'un ensemble de paramètres de réaction tels que la température, la durée et la concentration du précurseur. Plus le temps de réaction est long et plus la température de réaction est élevée, ce qui entraîne généralement la formation de particules plus grosses. La taille est également fortement influencée par certains autres paramètres, notamment le type de solvant et les caractéristiques des tensioactifs tels que la capacité de liaison forte ou faible. Par exemple, une liaison plus forte ou un tensioactif volumineux peut retarder le taux d'addition de précurseur aux nanocristaux, conduisant à une taille de particule plus petite.

II-3. L'effet de taille des particules sur les propriétés de transport

Kumar et al. [51] ont synthétisé les nanoparticules $(\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4})_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$ par voie sol-gel à différentes températures de frittage et mesuré leurs propriétés de transport électrique. Les résistivités électriques (ρ) en fonction de la température pour les nanoparticules $(\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4})_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$ frittées à 600 °C, 800 °C et 1000 °C sont représentées sur la figure II-8. Le système $(\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4})_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$ montre un comportement isolant à des températures plus

élevées et commence à se comporter à un métal à des températures plus basses par interaction de double d'échange qui joue un rôle dominant dans le comportement de transport du système. La température de transition isolant-métal (T_{IM}) et la résistivité (ρ) des nanoparticules dépendent de la température de frittage du système (ou de la taille des particules). Avec l'augmentation de la température de frittage, la taille des particules (grains) augmente ; par conséquent, l'effet des joints des grains sont réduit et, les porteurs de charge dans le système nanocristallin sont confrontés à moins de diffusion aux joints des grains. Ce facteur améliore également le mécanisme d'interaction de double échange et le système commence à montrer une transition M – I à des températures plus élevées, et la résistivité du système est également réduite.

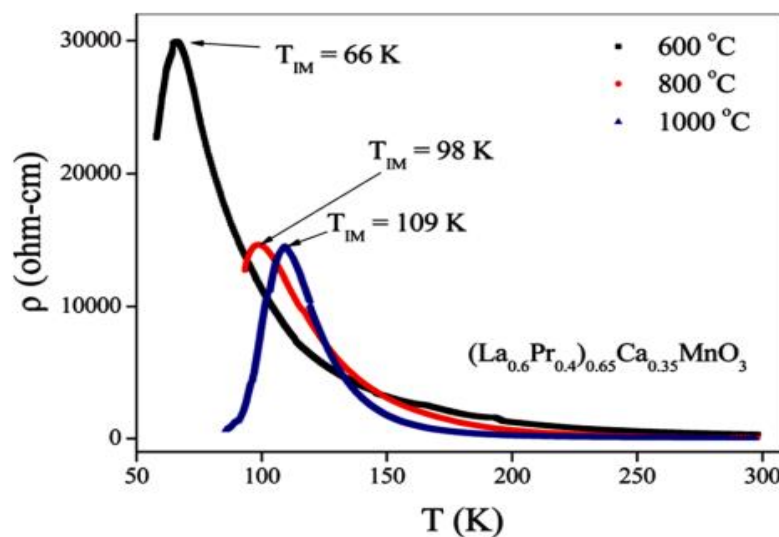


Figure II-8. Variation de la résistivité avec la température du $(La_{0.6}Pr_{0.4})_{0.65}Ca_{0.35}MnO_3$ Nanoparticules de frittées à 600 °C, 800 °C et 1000 °C, respectivement. [51]

Pour l'étude de l'effet de la taille des particules sur les propriétés de transport des nanoparticules $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ (LSMO), Navin et Kurchania [52] ont synthétisé les nanoparticules avec des tailles de 20 nm (LSMO-1), 23 nm (LSMO-2) et 26 nm (LSMO-3), respectivement. La figure II-9 montre la variation de la résistivité en fonction de la température et du champ magnétique dans la gamme de température de 10 à 300 K. Il a été constaté que les valeurs de résistivité des nanoparticules LSMO-1 (figure II-8 (a)) étaient plus élevées que celle des nanoparticules LSMO-2 (Fig. II-8(b)) et LSMO-3 (Fig. II-8(c)). Au fur et à mesure que les tailles de particules deviennent plus petites, les joints de grains dans les échantillons agissent comme des centres de diffusion vers les porteurs de charge, résultant en une résistivité plus grande. En outre, il a été constaté que la valeur de la résistivité de tous les échantillons diminue sous un champ magnétique externe de 1 T. Le champ

magnétique appliqué entraîne l'augmentation de l'ordre de spin et la diminution de la localisation de la charge, ce qui entraîne la réduction de résistivité.

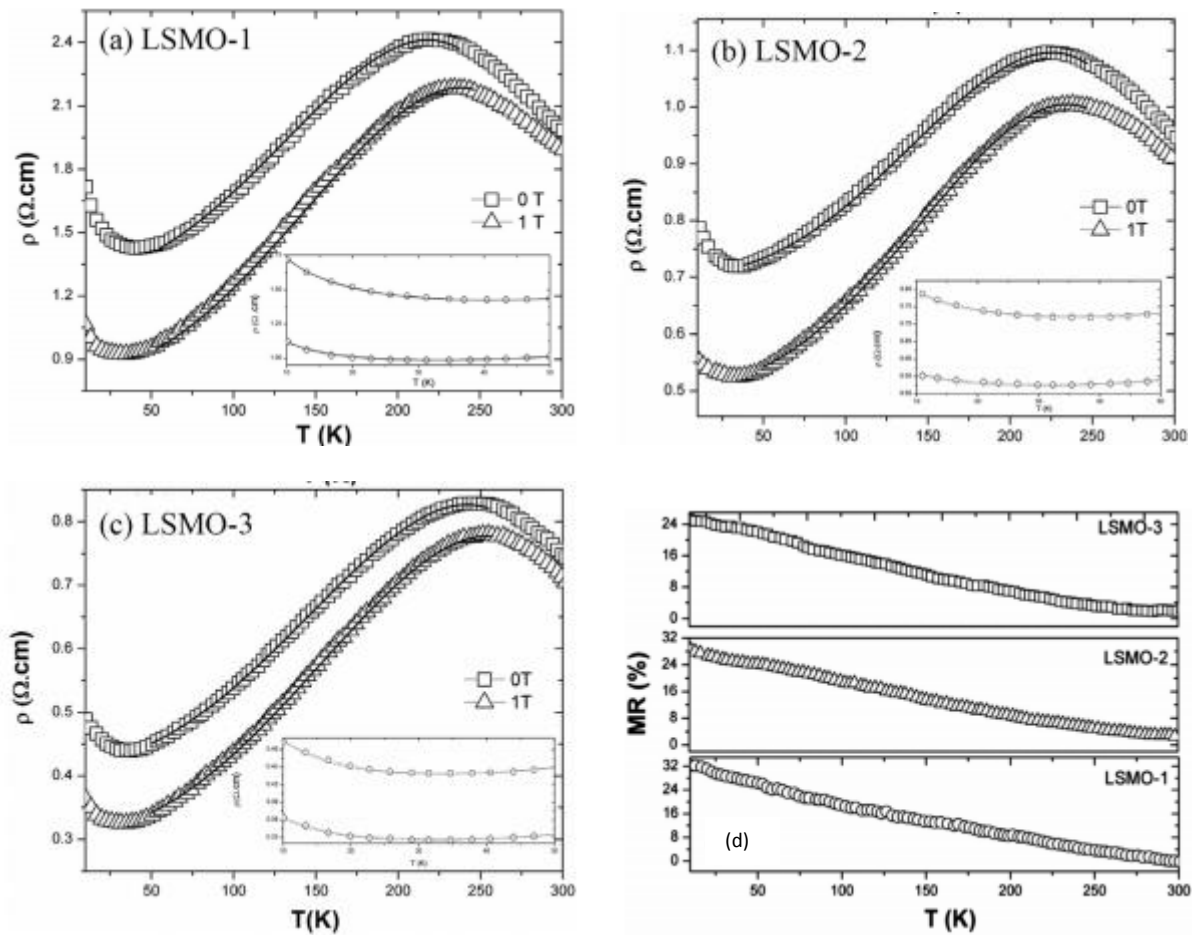


Figure II-9. Résistivité en fonction de la température du $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO) nanoparticules à champ nul et 1 T [52].

Lors de l'application du champ magnétique, une diminution de la résistivité est enregistrée donnant l'effet CMR. Aussi, les températures T_{IM} se décalent vers les valeurs les plus élevées. D'après la théorie du double échange (DE), l'effet CMR résulte du fait que le champ magnétique supprime les fluctuations de spin, la dispersion des porteurs de charges s'affaiblit et le saut des électrons est ainsi favorisé. La figure II-9 (d) montre la variation de MR en fonction de la température des échantillons LSMO-1, LSMO-2 et LSMO-3 sous un champ magnétique appliqué de 1 T. Il a été constaté que leurs valeurs MR augmentent de façon monotone avec la diminution de la température. Les valeurs de MR des échantillons LSMO-1, LSMO-2 et LSMO-3 a été obtenu respectivement à 32.3%, 28.4% et 25.1%. La MR augmente avec la diminution de la taille des particules.

Mahesh et al.[58] ont étudié l'effet de la taille des grains sur la résistivité et la magnétorésistance du composé $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ synthétisé par la méthode citrate. La résistivité ainsi que la magnétorésistance augmentent lorsque la taille des grains diminue. La résistivité passe de 0.5 à 320 $\Omega\cdot\text{cm}$ lorsque la taille des grains varie de 0.025 μm à 3.5 μm ainsi que MR varie entre 68% à 80%, respectivement. Pour une taille de grains comprise entre 1.5 et 3.5 μm , le composé montre une forte transition isolant-métal ($T_{\text{IM}} = 235 \text{ K}$) par rapport à celle où la taille des grains est égale à 0.025 μm ($T_{\text{IM}} = 160 \text{ K}$). La température de transition est plus faible dans le composé qui possède la plus petite taille des grains.

Les effets de taux de dopage sur les propriétés de transport électrique des nanoparticules des manganites ont été également étudiés. Thombare et al. [53] ont rapporté les propriétés électriques des nanoparticules de $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ (NSMO, $0.3 \leq x \leq 0.7$) synthétisées par la méthode de combustion assistée par la glycine. La figure II-10 montre la résistivité du NSMO dans la gamme de température de 5 à 300 K sous un champ magnétique nul. Tous les échantillons présentent une résistivité élevée. Les valeurs de résistivité augmentent légèrement avec l'augmentation du dopage.

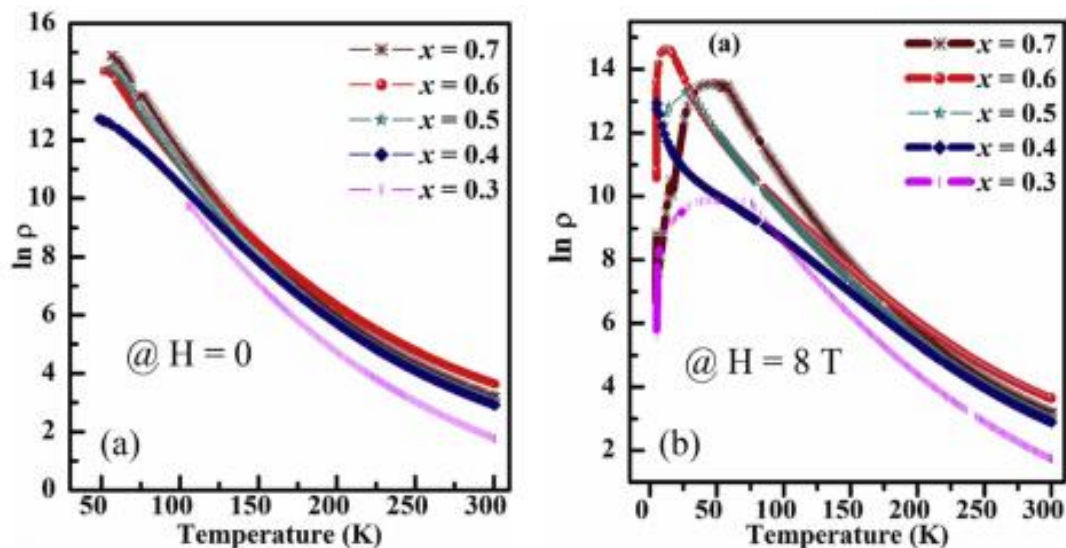


Figure II-10. Résistivité dépendante de la température pour les nanoparticules $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ sous différents champs magnétiques externes. a $H = 0$ et b $H = 8 \text{ T}$. [53]

Conclusion

Le présent chapitre décrit les diverses méthodes de synthèses, évalue les phases, l'étude de la taille et de la morphologie des particules des poudres, les conditions de traitement et la microstructure des grains.

Les propriétés physiques de ces oxydes sont très sensibles à la déformation cristallographique et à la compétition entre deux types d'interactions entre les ions manganèses. Il existe aussi d'autres facteurs d'effets non négligeables sur les propriétés des manganites telles que la méthode de préparation, l'utilisation de différents précurseurs, la température et la durée de recuit ainsi que et la différence de taille des éléments occupant les différents sites. En se basant sur ces études Les méthodes de préparation et les techniques expérimentales de caractérisations de nos échantillons sont décrites dans le chapitre suivant.

RÉFÉRENCE DE CHAPITRE II

- [1] V. Dyakonov, F. Bukhanko, V. Kamenev, E. Zubov, S. Baran, T. Jaworska-Gołąb, A. Szytuła, E. Wawrzyńska, B. Penc, R. Duraj, N. Stüsser, M. Arciszewska, W. Dobrowolski, K. Dyakonov, J. Pientosa, O. Manus, A. Nabialek, P. Aleshkevych, R. Puzniak, A. Wisniewski, R. Zuberek, and H. Szymczak, Structural and magnetic properties of $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ $0 \leq x \leq 1.0$, PHYSICAL REVIEW B 74, 024418 (2006).
- [2] A.M.L. Lopesa, J.P. Araujo, E. Ritac, J.G. Correia, V.S. Amaral, Y. Tomioka, Y. Tokura, R. Suryanarayanan, ISOLDE Collaboration, Perturbed angular correlation study of $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 272–276 (2004) e1667–e1668.
- [3] Ch. N. Rao, S. Shanmukharao Samatham, V. Ganesan, V.G. Sathe, D.M. Phase, S.N. Kale, Improved crystallinity, spatial arrangement and monodispersity of submicron $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ powders: A citrate chelation approach, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 324 (2012) 3766–3772.
- [4] N. Dhahri, J. Dhahri, E.K. Hlil, E. Dhahri, *Critical behavior in Co-doped manganites $\text{La}_{0.67}\text{Pb}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.08$)*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 324 (2012) 806–811.
- [5] J. Yang, B.C. Zhao, R.L. Zhang, Y.Q. Ma, Z.G. Sheng, W.H. Song, Y.P. Sun, *The effect of grain size on electrical transport and magnetic properties of $\text{La}_{0.9}\text{Te}_{0.1}\text{MnO}_3$* , Solid State Communications 132 (2004) 83–87.
- [6] C. C. Chen, C. H. Shen, R. S. Liu, J. G. Lin, C. Y. Huang, Synthesis and characterization of the colossal magnetoresistance manganite $\text{La}_{1.2}(\text{Sr}_{1.4}\text{Ca}_{0.4})\text{Mn}_2\text{O}_7$ by citrate gel, Solid State Communications 132 (2004) 83–87.
- [7] Z.F. Zi, Y.P. Sun, X.B. Zhu, Z.R. Yang, J.M. Dai, W.H. Song, Synthesis of magnetoresistive $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ nanoparticles by an improved chemical coprecipitation method, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 321 (2009) 2378–2381.
- [8] T. Sudyoasuk, R. Suryanarayanan, P. Winotai, L.E. Wenger, Suppression of charge-ordering and appearance of magnetoresistance in a spin-cluster glass manganite $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Mn}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_3$, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 278 (2004) 96–106.
- [9] S. Ravi, A. Karthikeyan, Effect of calcination temperature on $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ nanoparticles synthesized with modified sol-gel route, Physics Procedia 54 (2014) 45 – 54.
- [10] W. Chérif, M. Ellouze, A.-F. Lehlooh, F. Elhalouani, Structure, ferromagnetism and magnetotransport properties of nanopowders of $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ manganites oxide prepared by sol-gel method, Journal of Alloys and Compounds 543 (2012) 152–158.
- [11] L. Smart et E. Moore, Introduction à la Chimie du Solide, Masson Paris (1997)
- [12] S.P. Altintas, A. Amira, A. Varilci, C. Terzioğlu, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 324 (2012) 1331–1336
- [13] G.B. Chon, H.S. Lm, Sang M. Lee, B.H. Koo, C.G. Lee, M.H. Jung, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 310 (2007) c927–c929.
- [14] S.B. Li, C.B. Wanga, H.X. Liu, L. Li, Q. Shen, M.Z. Hu, L.M. Zhang, Materials Research Bulletin 99 (2018) 73–78
- [15] Weiren Xia, Lei Li, Heng Wu, Piaojie Xue, Xinhua Zhu, Ceramics International 43 (2017) 3274–3283
- [16] weiren Xia, Lei Li, Heng Wu, Piaojie Xue, Xinhua Zhu, Materials Characterization 131 (2017) 128–134
- [17] Danyan Cao, Yuanyuan Zhang, Wenxia Dong, Jing Yang, Wei Bai, Ying Chen, Genshui Wang, Xianlin Dong, Xiaodong Tang, Ceramics International 41 (2015) S381–S386

- [18] S.P. Altintas, A. Amira, A. Varilci, C. Terzioglu, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 324 (2012) 1331–1336
- [19] S.P. Altintas, A. Amira, N. Mahamdioua, Varilci, C. Terzioglu, Journal of Alloys and Compounds 509 (2011) 4510–4515
- [20] R. Chihoub, A. Amira, N. Mahamdioua, S. P. Altintas, A. Varilci, C. Terzioglu, Magnetoresistive properties of cerium doped $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ manganites, PhysicaB 492(2016)11–15
- [21] S.P. Altintas, A. Amira, C. Terzioglu, J Supercond Nov Magn (2013) 26 :1461–1465.
- [22] Y Tokura, Critical features of colossal magnetoresistive manganites, Rep. Prog. Phys. 69 (2006) 797–851.
- [23] R. Thiyagarajan, S. Arumugam, P. Sivaprakash, M. Kannan, C. Saravanan, and Wenge Yang, Journal of Applied Physics 121, 215902 (2017).
- [24] Marwène Oumezzine, Sami Kallel, Octavio Peña, Nabil Kallel, Thierry Guizouarn, Francis Gouttefangeas, Mohamed Oumezzine, Journal of Alloys and Compounds 582 (2014) 640–646
- [25] R. F. C. Marques, M. Jafelici, Jr., *Member, IEEE*, C. O. Paiva-Santos, R. F. Jardim, J. A. Souza, L. C. Varanda, and R. H. M. Godoi, nanoparticle Synthesis of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (0.1, 0.2 and 0.3) Perovskites, IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS, VOL. 38, NO. 5, SEPTEMBER 2002.
- [26] V. Dyakonov, A. Ślawska-Waniewska, J. Kazmierczak, K. Piotrowski, O. Iesenchuk, H. Szymczak, E. Zubov, Myronova S, Pashchenko V, Pashchenko A, Shemjakov A, Varyukhin V, Prilipko S, Mikhaylov V, Kravchenko Z, Szytuła A, Bazela W Nanoparticle size effect on the magnetic and transport properties of $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_{0.9}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3$ manganites. Low Temp Phys 35: (2009)568–576.
- [27] Pang G, Xu X, Markovich V, Avivi S, Palchik O, Koltypin Y, Gorodetsky G, Yeshurun Y, Buchkremer HP, Gedanken A Preparation of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ nanoparticles by sonication-assisted coprecipitation. Mater Res Bull 38: (2003) 11–16.
- [28] Rozenberg E, Tsindlekht MI, Felner I, Sominski E, Gedanken A, Mukovskii YM, Lee CE Size and nonstoichiometry effects on magnetic properties of $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ manganite. IEEE T Magn 45: (2009) 2576–2579.
- [29] S.B. Kansara, Davit Dhruva, Zalak Joshi, D.D. Pandya, S. Rayaprol, P.S. Solanki, D.G. Kuberkar, N.A. Shah, Structure and microstructure dependent transport and magnetic properties of sol–gel grown nanostructured $\text{La}_{0.6}\text{Nd}_{0.1}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ manganites: Role of oxygen, Applied Surface Science 356 (2015) 1272–1281.
- [30] Hongwei Qin, Jifan Hu, Bo Li, Yanming Hao, Juan Chen, Minhua Jiang, Magnetoimpedance in $\text{La}_{0.67}\text{Pb}_{0.33}\text{MnO}_3$ manganite prepared by sol–gel method, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 320 (2008) 2770–2773.
- [31] A. Mleiki, A. Khlifi, H. Rahmouni, N. Guermazi, K. Khirouni, E.K. Hlil, A. Cheikhrouhou, Magnetic and dielectric properties of Ba-lacunar $\text{La}_{0.5}\text{Eu}_{0.2}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ manganites synthesized using sol-gel method under different sintering temperatures, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 502 (2020) 166571.
- [32] Ravi S, Karthikeyan A Effect of calcination temperature on $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ nanoparticles synthesized with modified sol-gel route. Phys Procedia 54: (2014) 45–54
- [33] Biswas A, Das I, Majumdar C Modification of the charge ordering in $\text{Pr}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ nanoparticles. J Appl Phys 98: (2005) 124310
- [34] Zhang T, Li G, Qian T, Qu JF, Xiang XQ, Li XG Effect of particle size on the structure and magnetic properties of $\text{La}_{0.6}\text{Pb}_{0.4}\text{MnO}_3$ nanoparticles. J Appl Phys 100: (2006) 094324
- [35] Biswas A, Das I: Magnetic and transport properties of nanocrystalline $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$. J Appl Phys, 102:(2007) 064303.

- [36] Martinelli A, Ferretti M, Castellano C, Cimberle MR, Masini R, Peddis D, Ritter C Structural, microstructural and magnetic properties of $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{MnO}_3$ nanoparticles. *J Phys Condens Matter* 25: (2013) 176003
- [37] Wang GF, Li LR, Zhao ZR, Yu XQ, Zhang XF Structural and magnetocaloric effect of $\text{Ln}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{La}$, Pr and Nd) nanoparticles. *Ceram Int* 40: (2014) 16449–16454
- [38] Xia W, Wu H, Xue P, Zhu X, Microstructural, magnetic, and optical properties of Pr-doped perovskite manganite $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ nanoparticles synthesized via sol-gel process. *Nanoscale Res Lett* 13: (2018) 135.
- [39] Sarkar T, Mukhopadhyay PK, Raychaudhuri AK, Banerjee S, Structural, magnetic, and transport properties of nanoparticles of the manganite $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$. *J Appl Phys* 101 (2007): 124307.
- [40] G. Venkataiah, J.C.A. Huang, P. Venugopal Reddy, Low temperature resistivity minimum and its correlation with magnetoresistance in $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ nanomanganites, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 322 (2010) 417–423
- [41] Yun-HuiHuang , Chun-HuaYan, Zhe-MingWang, Chun-Sheng Liao, Guang-XianXu, Variation of structural, magnetic and transport properties in $\text{RE}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ granular perovskites *Solid State Communications*. 118 (2001) 541-546.
- [42] Sin WL, Wong KH, Li P, Surfactant effect on synthesis of nanocrystalline $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ by hydrothermal method. *Acta Phys Pol A* 111: (2007) 165–171
- [43] Urban JJ, Ouyang L, Jo M, Wang DS, Park H, Synthesis of singlecrystalline $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ nanocubes with adjustable doping levels. *Nano Lett* 4: (2004) 1547–1550
- [44] Ifrah S, Kaddouri A, Gelin P, Leonard D, Conventional hydrothermal process versus microwave-assisted hydrothermal synthesis of $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($x=0, 0.2$) perovskites used in methane combustion. *C R Chimie* 10: (2007) 1216–1226
- [45] Anwar MS, Kumar S, Ahmed F, Kim GW, Koo BH, Microwave assisted hydrothermal synthesis and magnetocaloric properties of $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ manganite. *J Nanosci Nanotechnol*, 12: (2012)5523-5526.
- [46] S.W. Ng, K.P. Lim, S.A. Halim, H. Jumiah, Grain size effect on the electrical and magneto-transport properties of nanosized $\text{Pr}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$, *Results in Physics* 9 (2018) 1192–1200
- [47] R. Skini, P. Svedlindh, E. Dhahri, E. K. Hlil, Transport and magneto-transport properties in $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2-x}\text{MnO}_{3-\delta}$ ($x=0$ and 0.1) manganites, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, (2019) 30:17363–17373.
- [48] M. Marinsek, J. Kemperl, B. Likozar, J. Macek, Temperature Profile Analysis of the Citrate-Nitrate Combustion System , *Ind. Eng. Chem. Res.* 47, (2008) 4379–4386
- [49] C. O. EhiEromosele, B. I. Ita, b, A. Edobor Osoh, and F. E. EhiEromosele, LowTemperature SolutionCombustion Synthesis and MagnetoStructural Characterization of Polycrystalline $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_3$ ($y \leq x$) Manganites, *International Journal of Self Propagating HighTemperature Synthesis*, (2016), Vol. 25, No. 1, pp. 23–29.
- [50] P. Matheswaran, M. Rajasekhar, A. Subramania, Assisted combustion synthesis and characterization of $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3 \pm \delta}$ nano crystalline powder as cathode material for IT-SOFC, *Ceramics International* 43 (2017) 988–991
- [51] Weiren Xia, Zhipeng Pei, Kai Leng and Xinhua Zhu, Research Progress in Rare Earth-Doped Perovskite Manganite Oxide Nanostructures, *Nanoscale Research Letters* (2020) 15:9 (<https://doi.org/10.1186/s11671-019-3243-0>).
- [52] Navin K, Kurchania R, The effect of particle size on structural, magnetic and transport properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ nanoparticles. *Ceram Int* 44: (2018) 4973–4980.

- [53] Thombare B, Dusane P, Kekade S, Salunkhe A, Choudhary RJ, Phase DM, Devan RS, Patil SI, Influence of nano-dimensionality on magnetotransport, magnetic and electrical properties of $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($0.3 \leq x \leq 0.7$). *J Alloy Compd* 770: (2019) 257–266.
- [54] M.P. Pechini, METHOD OF PREPARING LEAD AND ALKALINE EARTH TITANATES AND NIOBATES AND COATING METHOD USING THE SAME TO FORM A CAPACITOR, US patent, No.3,330,679, 11 July 1967.
- [55] I. BETANCOURT, A. MORALES-HERNÁNDEZ, Magnetic properties of mixed valence $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{T}_x\text{O}_3$ ($\text{T} = \text{Fe}, \text{Cr}$) manganites obtained by Pechini method, *J. Chem. Sci.* Vol. 125, No. 3, May 2013, pp. 667–672.
- [56] Elaa Oumezzine, Sobhi Hcini, El-Kebir Hlil, Essebti Dhahri, Mohamed Oumezzine, Effect of Ni-doping on structural, magnetic and magnetocaloric properties of $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.1}\text{Ba}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ nanocrystalline manganites synthesized by Pechini sol–gel method, *Journal of Alloys and Compounds* 615 (2014) 553–560.
- [57] Vuk Uskokovic, Miha Drofenik, Four novel co-precipitation procedures for the synthesis of lanthanum-strontium manganites, *Materials and Design* 28 (2007) 667–672.
- [58] R. Mahesh, R. Mahendiran, A. K. Raychaudhuri, and C. N. R. Rao, Effect of particle size on the giant magnetoresistance of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, *Appl. Phys. Lett.* 68 (16) (1996), 2291–2293.
- [59] M. Aparnadevi and R. Mahendiran, Tunable spin reorientation transition and magnetocaloric effect in $\text{Sm}_{0.7-x}\text{La}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ series, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 113, 013911 (2013)
- [60] Amit Khare, Ashish Bodhaye, Deepshikha Bhargava, R.J. Choudhary, Sankar P. Sanyal, Study of structural, transport and magneto-resistive properties of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$) *Physica B* 404 (2009) 3602–3607.
- [61] D. Varshney, I. Mansuri, N. Kaurav, W.Q. Lung, Y.K. Kuo, Influence of Ce doping on electrical and thermal properties of $\text{La}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.7$) manganites, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 324 (2012) 3276–3285.
- [62] M. APARNADEVI, AND R. MAHENDIRAN, Effect of Eu Doping on Magnetocaloric Effect in $\text{Sm}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$, *Integrated Ferroelectrics*, 142:(2013), 1–6.

Chapitre III :

***Méthodes d'élaborations et techniques
de caractérisation***

Chapitre III :

Techniques expérimentales de préparation et de caractérisation

Introduction

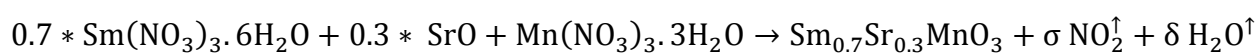
Dans ce chapitre, nous aborderons les techniques expérimentales qui ont permis de réaliser cette étude. Nous avons choisi trois méthodes différentes pour la synthèse des échantillons sous forme de poudres pastillées. La première section est dédiée aux méthodes utilisées pour l'élaboration des échantillons, alors que la deuxième section est destinée à la présentation de techniques des mesures, qui portent sur la diffraction des rayons X (DRX) pour confirmer la structure cristalline, microscope électronique à balayage (MEB), l'analyse par dispersion d'énergie des rayons X (EDAX) pour analyser la microstructure et identifier les éléments chimiques présents dans les matériaux, et les mesures de résistivité en fonction de température et du champ magnétique $\rho(T, H)$ pour l'étude des propriétés de magneto-transports.

III-1- Préparation des échantillons

Ce travail comporte deux aspects, Le premier est focalisé sur l'analyse les poudres de manganite $\text{Sm}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ synthétisées par différentes méthodes (citrate, Pechini et la réaction à l'état solide). Pour une comparaison des propriétés finales, les échantillons ont été soumis au même traitement thermique. Dans une deuxième partie, une élaboration des échantillons $\text{Sm}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ dopées par Ce^{4+} , avec $0 \leq x \leq 0.3$ par la méthode modifiée sol-gel (citrate) est présentée.

III-1-1- Le composé $\text{Sm}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$

Les échantillons de composés céramiques $\text{Sm}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ sont synthétisés selon trois méthodes. Les différents précurseurs que nous avons utilisés pour l'élaboration sont : $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, SrO et $\text{Mn}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Ils ont été pesés au moyen d'une balance de précision dans les conditions stœchiométriques données par les équations chimiques indiquées ci- dessous :



a) Synthèse par la méthode citrate

La phase $\text{Sm}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ a été préparée par la méthode sol-gel citrate [1]. Les quantités stœchiométriques de Nitrates/oxydes : $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, SrO ont été dissoutes dans l'acide citrique (CA) dans un rapport molaire de $\text{Sm}_{0.7} : \text{Sr}_{0.3} : \text{Mn} : \text{CA} = 1 : 1 : 1 : 10$. Le pH est ajusté approximativement à 6 avec une solution de l'hydroxyde d'ammonium. La solution a été chauffée à 90°C sous agitation jusqu'à ce qu'un gel clair ait été obtenu. Après, il a été chauffé à 120°C pendant 5 heures jusqu'à ce qu'un gel sombre spongieux soit apparu. Aucun signe de précipitation n'a été observé. Le gel a été soumis à décomposition à 300°C pendant 5 heures et à 500°C pendant 5 heures pour éliminer les solvants organiques. Par la suite, la résine obtenue est calcinée à 950°C pour une durée de 12 heures afin d'obtenir des poudres de pérovskites. Nous avons effectué deux frittages. Le premier était à 1150°C pendant 24h, et le second à 1300°C / 2h. Ces étapes sont illustrées sur la figure III-1 :

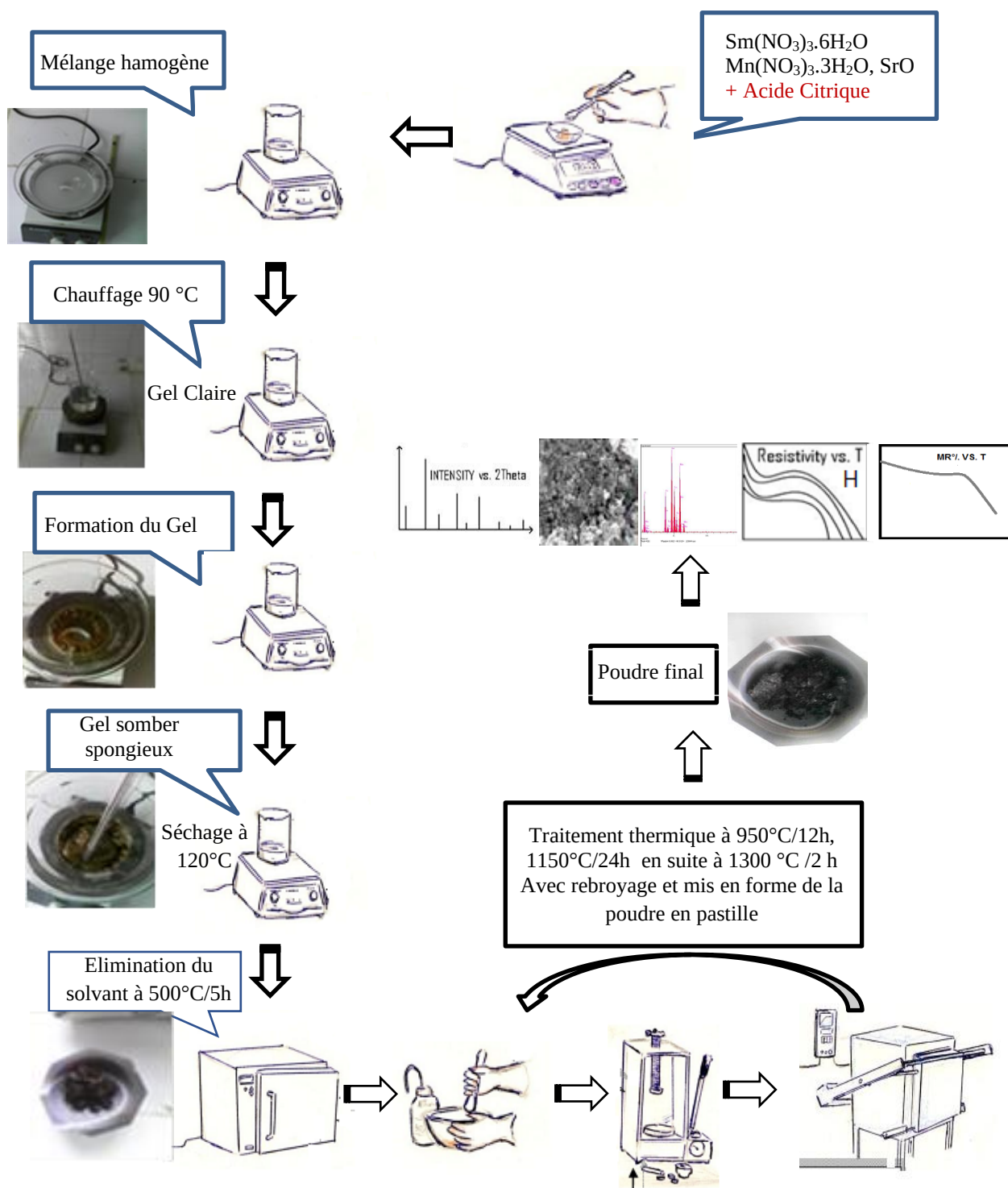
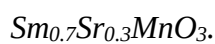


Figure III-1 : Les différentes étapes de synthèse par la méthode citrate du composé



b) Synthèse par la méthode Pechini

La phase $\text{Sm}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ a été aussi synthétisée par la méthode de Pechini basée sur une polyestérification entre l'acide citrique et l'éthylène glycol. Le protocole opératoire est donné sur la figure III.2. La méthode de Pechini a l'avantage de produire des poudres très fines et de grande homogénéité [2].

Les conditions de synthèse du procédé de Pechini sont données en détail par M. M.Milanova et al [3]. Ces conditions permettent d'obtenir des sols ou des gels, en évitant la formation de précipités. Les solutions de nitrates de cations sont rajoutées à une solution d'acide citrique qui joue le rôle de chélateur, ensuite on chauffe à 90°C en présence de l'éthylène glycol, qui est un polyol dont le rôle est la polyestérification des chélates. Ceci qui assure une bonne homogénéité des ions dans le mélange. Les nitrates de cations (NC), l'acide citrique (AC) et l'éthylène glycol (EG) sont mélangés dans le rapport molaire suivant : NC :AC :EG = 1 :10 :40. On obtient alors un gel noir qui sera encore chauffé à 130°C jusqu'à la formation d'un gel spongieux noir. Ensuite la phase organique en excès est éliminée par chauffage à 200°C puis à 500°C pendant 5 heures. La résine obtenue est broyée, ensuite calcinée à 950°C pendant 12 heures, une autre opération de broyage et de frittage est réalisée à 1150°C /24 h suite à 1300°C/ 2h, ce qui a conduit à la formation la notre phase désirée.

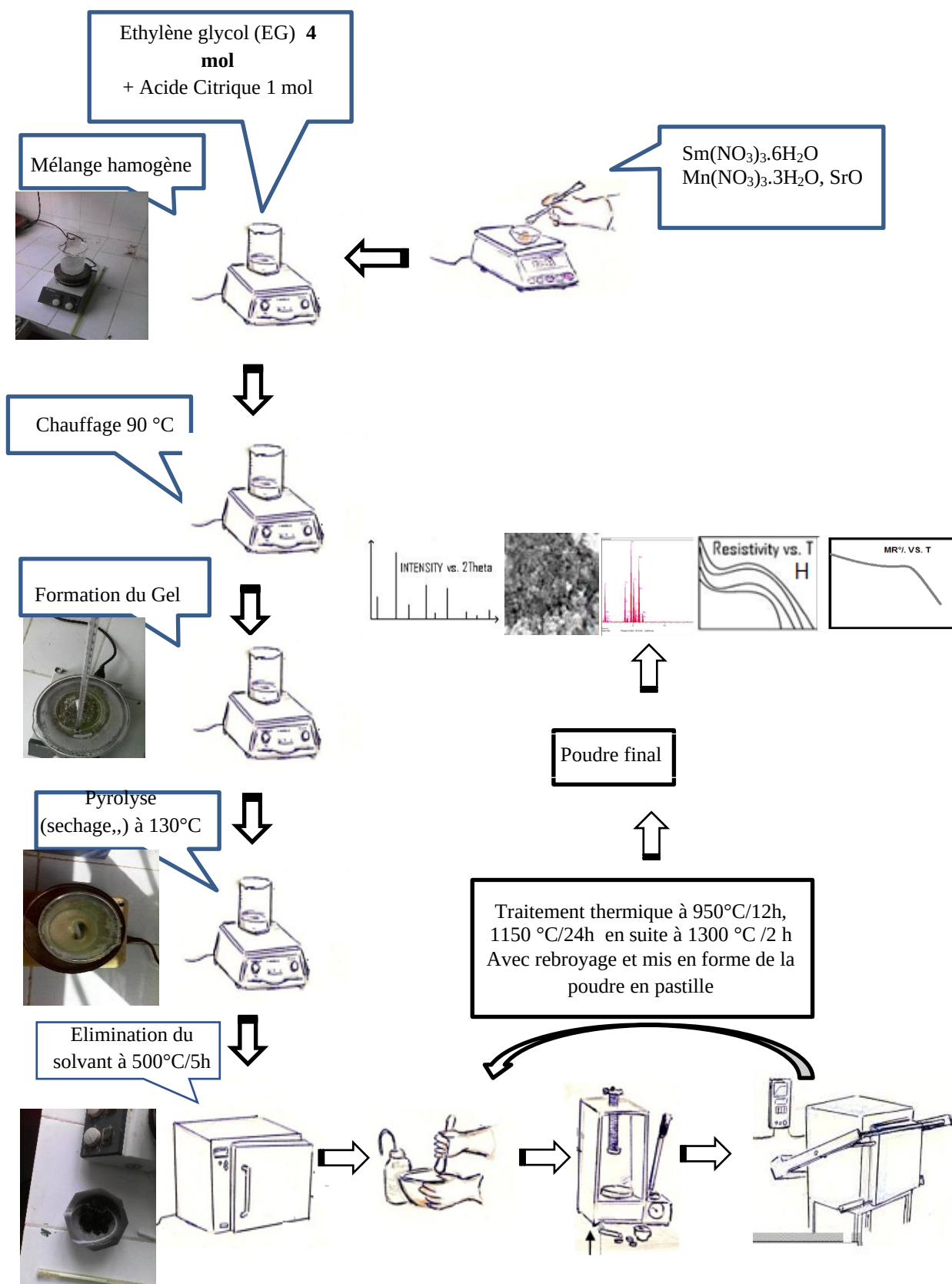


Figure III-2 : Les différentes étapes de synthèse de composé par par la méthode Pechini du composé $\text{Sm}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$.

c) Synthèse par la réaction à l'état solide

La méthode de réaction à l'état solide est utilisée pour la préparation des composés $\text{Sm}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. Les produits de départ sont des oxydes $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, et SrO . Après une pesée de ces Nitrates/oxydes avec une précision de 10^{-4} g à l'aide d'une balance électronique, l'ensemble est broyé manuellement dans un mortier en agate. La poudre ainsi obtenue est comprimée sous une pression de 5 tonnes à la température ambiante pour réaliser des pastilles de 13 mm de diamètres et 2 ~3 mm d'épaisseurs. Ensuite, les pastilles sont portées à une calcination sous air à une température de 950°C pendant 12 heures. Après un bon broyage, de nouvelles pastilles sont réalisées dans les mêmes conditions. Elles sont ensuite frittées à 1150°C sous air pendant un temps total de 24 heures avec un broyage intermédiaire, ensuite à 1300°C/2h. Les différentes étapes d'élaboration et de traitement sont résumées dans la figure III-3.

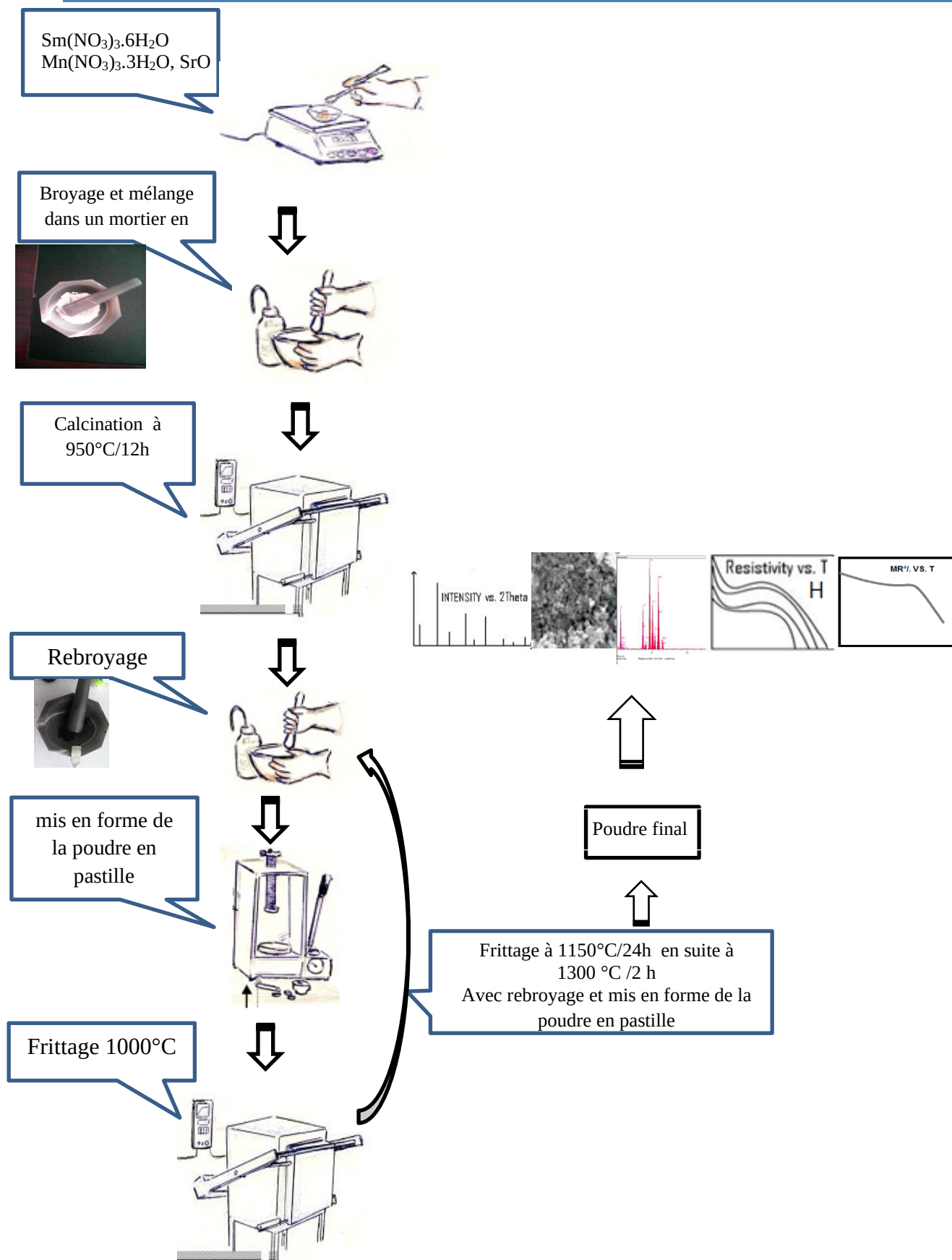
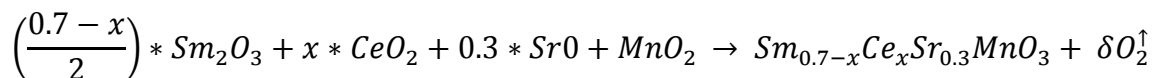


Figure III-3 : Principales étapes d'élaboration de composé par la méthode à l'état solide du composé $\text{Sm}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$.

III-1-2- Le composé $\text{Sm}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$)

Selon les résultats de la première étape, nous avons opté à l'élaboration de la série $\text{Sm}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$) par la méthode Citrate par la même procédure de la figure III-1. Les différents oxydes utilisés sont : Sm_2O_3 , CeO_2 , et MnO_2 . Ces oxydes ont été d'abord pesés dans les proportions stœchiométriques prévues par l'équation de réaction suivante :



III-2- Techniques expérimentales de caractérisation

Les propriétés des oxydes mixtes dépendent de la méthode et des conditions de préparation. Il est donc primordial de réaliser un travail d'optimisation pour définir les meilleures conditions de préparation ainsi que les températures de frittages. Une analyse systématique des propriétés structurales, microstructurales du matériau élaboré s'en suit. Différentes méthodes ont été utilisées pour comprendre l'influence de la méthode de synthèse sur les propriétés structurales et de magneto-transport des composés étudiés.

III-2-1- Diffraction de rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est la technique de base de caractérisation des matériaux. Elle permet la détermination des phases présentes. Elle constitue un moyen commode et pratique d'identification qualitative des composés cristallins.

La DRX est une méthode exceptionnelle dans le sens qu'elle est la seule technique analytique capable de fournir des informations qualitatives et quantitatives concernant les composés présents dans un échantillon solide [4]. Cette technique consiste à irradier un échantillon à l'aide d'un faisceau de rayons X sous un angle θ , puis à mesurer l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ . La diffraction des rayons X intervient à chaque fois que la loi de Bragg est vérifiée :

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

Avec d_{hkl} la distance inter-réticulaire des plans d'indice de Miller (hkl) diffractant, θ l'angle d'incidence du faisceau de rayons X arrivant sur l'échantillon et λ la longueur d'onde des rayons X incidents.

L'enregistrement des diagrammes d'intensité X diffractés en fonction de l'angle d'incidence θ par rapport à la surface de l'échantillon a été effectué sur un diffractomètre de type Rigaku

MultiFlex 2kW au laboratoire de caractérisation de l'université AİB-Bolu, Turquie. La tension d'accélération des électrons est de 40 KV et l'intensité du faisceau des rayons X est de 30 mA. Les diffractogrammes ont été enregistrés dans les angles en allant de 20° à 80° en 2θ , avec un pas de 0.014° .



Figure III-4 : *Diffractomètre Rigaku MultiFlex 2kW de l'Université AİB- Bolu(Turquie).*

III-2-2- Extraction des informations

III-2-2-1- Identification des phases

Les diagrammes obtenues après analyse par DRX sont comparés à ceux de la base de données PDF (Powder Diffraction File) de l'ICDD (International Centre for Diffraction Data). On peut ainsi vérifier les résultats de synthèse (apparition de phases, présence d'impuretés...). Nous avons réalisé cette comparaison à l'aide du Logiciel X'Pert HighScore Plus.

III-2-2-2- L'affinement des paramètres de maille

La structure cristalline est déterminée à l'aide de la modélisation réalisé sur le diffractogramme DRX obtenu à partir de l'intensité en fonction de l'angle d'incidence. Cette modélisation consiste à reproduire un diffractogramme à partir d'un modèle structural de l'échantillon, puis d'ajuster les paramètres de ce modèle afin que le diffractogramme modélisé soit le plus proche possible du diffractogramme mesuré.

L'affinement de structure pour nos échantillons est réalisé avec le programme Jana2006 [5], pour lequel une fonction Pseudo-Voigt a été choisie pour générer la forme des pics de diffraction. Le fond continu (background) a été simulé à l'aide d'un polynôme de Legendre avec 36 termes. Tous les autres paramètres : facteur d'échelle, correction à zéro, les paramètres de profil de raie ainsi que les paramètres de maille, la distribution cationique sur les quatre sites et les paramètres thermiques ont été affinés, pour nos composés, avec la fonction Pseudo-Voigt.

Des facteurs mérite ou de reliabilité sont calculés à l'issue de chaque cycle d'affinement de manière à estimer l'accord entre les diffractogrammes expérimental et modélisé. L'affinement à l'aide de ce logiciel se fait en plusieurs cycles jusqu'à ce que les facteurs deviennent constants. Il s'agit notamment des facteurs R_p (R-profil) <10 , R_{wp} (R-profil pondéré) <20 , GOF (goodness of fit) ≈ 1 . Plus ces facteurs sont faibles, plus l'accord entre les diffractogrammes expérimentaux et calculés est meilleur.

III-2-2-3- Evaluation de la taille des cristallites et des microdéformations par DRX

La largeur d'une raie de diffraction à mi-hauteur (Full Width at Half Maximum (FWHM)) d'une raie dans un diffractogramme de poudre est influencée par certains facteurs liés à l'instrument et la microstructure des poudres (taille des cristallites, microcontrainte...).

A partir de la détermination du profil instrumental, FMWH ou H peut être modélisée selon la relation proposée par *Caglioti et al.* [6]

$$H = U \cdot \tan^2\theta + V \cdot \tan\theta + W \quad (\text{III.2})$$

Avec U, V et W, les paramètres de Caglioti qui dépendent de la configuration instrumentale.

Sur les diffractomètres possédant une bonne résolution instrumentale, il est possible d'accéder, par analyse fine des profils de raies de diffraction, à des renseignements sur la microstructure de l'échantillon : la taille des cristallites et les microcontraintes [7-8]. La largeur résiduelle est la somme des largeurs élémentaires induites par chacun des effets :

$$\beta = \beta_T + \beta_D \quad (\text{III-3})$$

Avec

β : la largeur intégrale pure ;

$\beta_T = k \lambda / (D \cos \theta)$, la largeur intégrale liée à la taille ;

$\beta_D = \eta \tan\theta$, la largeur intégrale liée aux distorsions de réseau.

L'élargissement des raies lié à la taille des cristallites s'exprime à partir de la formule de Scherrer [9] qui lie la largeur intégrale β (La largeur instrumentale est définie comme étant le rapport entre l'intégral du profil du pic et la hauteur maximale de ce dernier) à la taille des cristallites D par la relation :

$$D = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{III-4})$$

Selon l'équation de Scherrer, l'élargissement β_T du profil du pic dû à la taille des cristallites peut être exprimée par $\beta_T = k\lambda / (D \cos\theta)$ où D est la taille des cristallites. De même, selon Wilson [10], l'élargissement (β_D) dû à la contrainte de la maille peut être exprimé par la relation : $\beta_D = 4\eta \tan\theta$ où η est la contrainte.

L'élargissement pur et simple du profil expérimentale (β) est tout simplement la somme des deux élargissements β_T et β_D d'où $B = k\lambda / (D \cos\theta) + \eta \tan\theta$. En multipliant les deux termes de l'équation par $\cos\theta$ on aura : $\beta \cos\theta = k\lambda / D + 4\eta \sin\theta$, β est la largeur à mi-hauteur du pic mesurée en radians et corrigée de l'effet instrumental.

La représentation de Williamson-Hall [11] considère ces élargissements sur l'ensemble de l'intervalle angulaire et permet de séparer les effets liés à la taille des cristallites et aux micro-contraintes. Ce diagramme consiste à représenter $\beta \cos\theta$ en fonction de $\sin\theta$ selon l'équation :

$$B_{hkl} \cos\theta = \left(\frac{k\lambda}{D_{WH}} \right) + (4\eta \sin\theta) \quad (\text{III-5})$$

Avec D_{WH} : taille apparente des cristallites (nm), η : micro-contrainte (%), K : constante de Bragg ($K=0,89$) et λ : longueur d'onde des RX (nm), θ : la moitié de la position angulaire du pic considéré

Ainsi, à partir de la représentation de Williamson-Hall ($\beta \cos\theta=f(2 \sin\theta)$), il est possible de déterminer :

- La taille apparente des cristallites D_{WH} à partir de la valeur de l'ordonnée à l'origine.
- La contrainte η du réseau cristallin à partir de la pente de cette droite.

III-2-2-4- Caractérisation Morphologique

a) Mesure de la densité

La densité des nos échantillons est déterminée à partir des mesures géométriques (diamètre et épaisseur) sur chaque pastille. Les propriétés physiques d'une céramique sont liées à sa densité, plus le matériau est dense, plus ces propriétés sont meilleures.

La densité est calculée par la relation :

$$\rho_m = \frac{m}{\pi \cdot e \cdot \frac{d^2}{4}} \quad (g/cm^3) \quad (III-6)$$

m : Masse de la pastille (g)

d : Diamètre de la pastille (cm)

e : Epaisseur de la pastille (cm)

b) Mesure de la porosité

L'intérêt de l'étude de la porosité en fonction de la température est multiple. Le plus important, c'est d'aboutir à des échantillons de céramiques moins poreux, parce que leurs propriétés mécaniques en dépendent grandement.

La porosité est calculée par la relation :

$$P = 1 - (\rho_m / \rho_{XRD}) \quad (III-7)$$

ρ_m : densité expérimentale (g/cm³).

ρ_{XRD} : densité théorique (g/cm³).

La densité théorique (ρ_{XRD}) est calculée selon la formule suivante

$$\rho_{XRD} = ZM / AV \quad (III-8)$$

Où : Z: le nombre de molécules de manganite par unité de cellule; M: masse moléculaire; A: nombre d'Avogadro et V: le volume de la maille.

III-2-3- Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique d'analyse, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide. Elle est fondée sur la détection des rayonnements émergents d'un échantillon sous l'impact d'un faisceau d'électrons balayant sa surface.

Le principe de la microscopie électronique à balayage consiste à utiliser un faisceau d'électrons très fin qui explore la surface de l'échantillon en la balayant point par point et ligne par ligne. Le signal recueilli par le détecteur est transmis à un écran cathodique dont le balayage est parfaitement synchronisé avec le balayage du faisceau incident.

L'analyse de nos échantillons par microscopie électronique à balayage a été réalisée dans le laboratoire de supraconductivité de l'université de Bolu, Turquie. Dans notre cas, nous avons utilisé un microscope de marque JEOL JSM-6390 LV (figure III-5) fonctionnant dans les conditions suivantes :

- Grossissement allant jusqu'à 300 000 X, avec une résolution allant jusqu'à 4 nm.
- Tension d'accélération allant de 25 à 30 kV.
- Filament en Tungstène.
- Détecteurs pour les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés et les rayons X.
- En microanalyse chimique, possibilité d'analyse qualitative et quantitative sur tous les éléments de $Z > 6$.



Figure III-5 : *Vue générale du Microscope électronique à balayage JEOL JSM-6390LV.*

III-2-4- Analyse par dispersion d'énergie des rayons X (EDAX)

Cette méthode est généralement couplée au MEB. Lorsqu'un électron incident éjecte un électron d'une couche interne K, L et M d'un atome, ce dernier est dans un état excité. L'atome revient à son état fondamental par des transitions électroniques, libérant l'énergie correspondante notamment sous forme de rayons X. L'analyse de ces rayons permet d'obtenir des informations sur la nature chimique de l'atome. Un détecteur EDX (Energy dispersive X-ray) permet de collecter les rayons X formés lors du retour à l'état fondamental de l'atome excité, et de déterminer les éléments contenus dans l'échantillon (analyse qualitative). On peut aussi déterminer la composition chimique de ces mêmes éléments (analyse quantitative).

La zone analysée de l'échantillon sera donc celle qui est parcourue par le faisceau. Si l'on est en mode balayage (formation d'une image), l'analyse sera celle de toute la surface de toute l'image (analyse globale). Cependant, il est possible d'arrêter le balayage et analyser un point de l'image (analyse ponctuelle).

III-2-5- Mesure de la résistivité en fonction de la température et du champ magnétique

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

- Découper l'échantillon sous forme de parallélépipède ;
- Préparer les quatre pistes fines, deux sur la surface supérieure et deux sur les côtes ;
- Déposer de la laque d'argent sur les quatre pistes ;
- Coller (avec la laque d'argent) les quatre fils de courant et de tension sur les pistes pour les relier au dispositif de mesure.

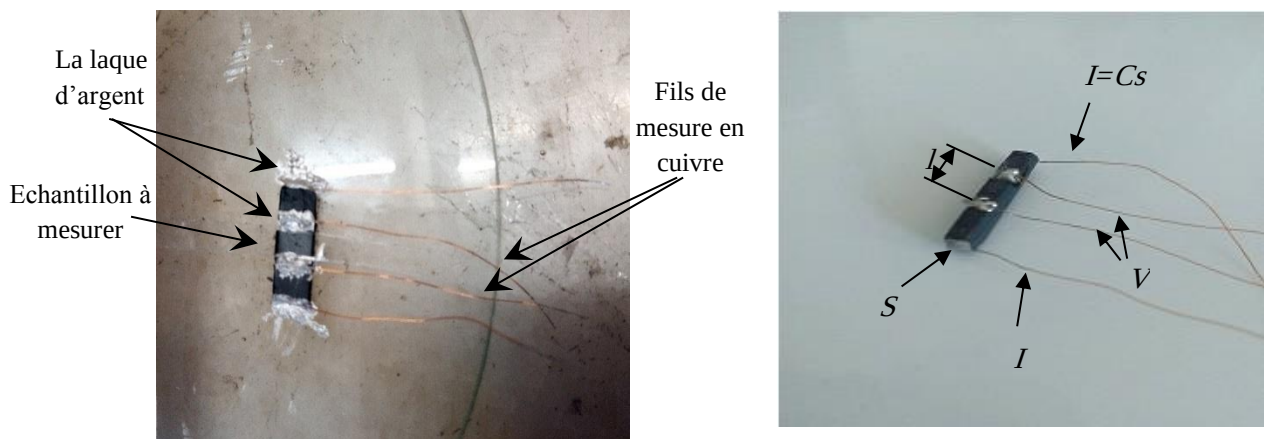


Figure III-6 : *Echantillon préparé pour les mesures de la résistivité.*

Si I (≈ 3 à 9×10^{-9} A) est l'intensité du courant électrique traversant l'échantillon de section S , et V est la tension mesurée entre les deux pistes distantes de l , la résistivité électrique est calculée par la relation suivante :

$$\rho = \frac{V}{I} * \frac{S}{l} = R_{ech} \cdot \frac{S}{l} \quad [\Omega \cdot cm] \quad (III-9)$$

Où $R_{ech} = \frac{V}{I}$ est la résistance de l'échantillon (figure III-6).

Les courbes de résistivité en fonction de la température est mesurée entre l'ambiante et une très basse température (5 K-300 K) à l'aide d'un cryostat. La technique la plus utilisée est celle des quatre points où quatre fils : deux fils pour le courant qui traverse l'échantillon et deux fils pour la mesure de la tension entre deux points sur le parcours du courant.

Les mesures de la résistivité ont été effectuées sur un cryostat du type Cryodine de la compagnie CTI-Cryogenics du laboratoire des mesures électriques de l'université AIB-BOLU, Turquie. Il est représenté sur la figure III-7. Ce cryostat à cycle fermé se compose principalement d'une tête de refroidissement Edwards CS2 / 9 et d'un compresseur refroidi à l'eau (Edwards Cryodrive 1.5) qui comprime le gaz He à 16,5 bars. Le gaz He est transféré par l'intermédiaire d'une paire de lignes He flexibles à une unité de volet à l'intérieur de la tête froide où il se dilate et est renvoyé vers le compresseur. L'expansion à la tête de refroidissement entraîne un refroidissement jusqu'à environ 2 K. Un contrôleur ITC (Oxford 503) mesure la température de la tête de refroidissement (et de l'échantillon) et ajuste le débit de gaz (et donc la température) de sorte que la température de la tête de refroidissement pré-réglée est stabilisée. La stabilité de température est obtenue par un contrôleur ITC.



Figure III-7 : Cryostat de mesure de la résistivité électrique en fonction de la température du laboratoire des mesures électrique de l'Université AIB-Bolu, Turquie.

Le système de mesures permet de fixer jusqu'à quatre échantillons sur la canne porte-échantillon, la partie inférieure de la plaque d'échantillon est en cuivre pour assurer une bonne conductivité thermique et permettre la fixation de l'échantillon. Les échantillons sont placés sur un porte-échantillon (figure III-8) ou ils sont fixés avec une pate électriquement isolante et

thermiquement conductrice. Le courant de mesure est fixé avant l'opération et il peut varier suivant la résistivité de l'échantillon à l'ambiante.

Cet appareillage permet de faire des mesures dans un intervalle de température qui va de 2K à 400K sous un champ magnétique qui peut atteindre 7 Tesla. L'enregistrement des points de mesure de température et de tension est réalisé par microordinateur doté d'un logiciel LabView 7.0 de National Instruments.

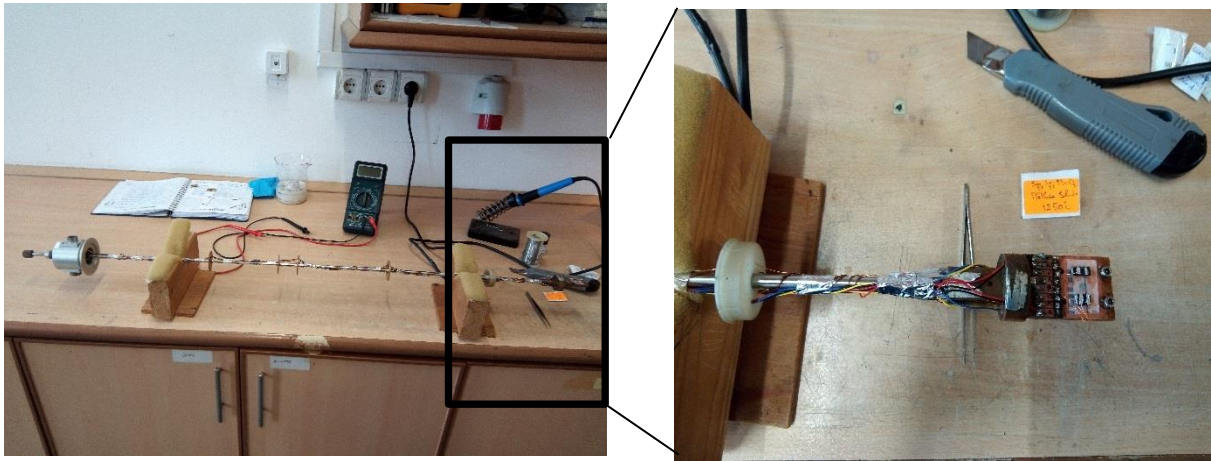


Figure III-8 : *Porte-échantillon du Cryostat de mesure.*

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit les différentes techniques de préparation, le principe et les étapes suivies jusqu'à l'obtention des produits finaux (poudres ou pastilles). Les méthodes de caractérisation ont été par la suite exposées et concernent les analyses structurales et les mesures de la résistivité électrique en fonction de la température et du champ magnétique. Les résultats obtenus feront l'objet du prochain chapitre.

RÉFÉRENCE DE CHAPITRE III

- [1] C.C. Chen, C.H. Shen, R.S. Liu, J.G. Lin, C.Y. Huang, Synthesis and characterization of the colossal magnetoresistance manganite $\text{La}_{1.2}(\text{Sr}_{1.4}\text{Ca}_{0.4})\text{Mn}_2\text{O}_7$ by citrate gel, *Materials Research Bulletin*, 37 (2002) 235-246.
- [2] M. Kakihana, M. M. Milanova, M. Arima, T. Okubo, M. Yashima, M. Yoshimura, polymerized complex route to the synthesis of pure $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ at 750 C using Y: Ti mixed-metal citric acid complex, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 [N°6] (1996), 1673-1676.
- [3] Maria M. Milanova, Masato Kakihana, Momoko Arima, Masatomo Yashima, Masahiro Yoshimura, A simple solution route to the synthesis of pure $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ and $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ at 700-800 C by polymerized complex method, *Journal of Alloys and Compounds* 242 (1996) 6-10.
- [4] D. A. Skoog, F. J. Holler, and T. A. Nieman, *Principes d'analyse instrumentale*. (Traduction de la 5e éd. Américaine), De Boeck, Paris, 2003.
- [5] V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus Jana, *The Crystallographic Computing System*, Institute of Physics, Praha, Czech Republic, 2006.
- [6] G. Caglioti, A. Paoletti and F.P. Ricci, *Nuclear Instruments and Methods*, 3, [N°4], (1958), 223-228.
- [7] J.I. Langford and A.J.C. Wilson, Scherrer after Sixty Years: A Survey and Some New Results in the Determination of Crystallite Size, *J. Appl. Cryst.* 11 (1978) pp. 102-113.
- [8] E. J. Mittemeijer and U. Welzel, The state of the art of the diffraction analysis of crystallite size and lattice strain, *Z. Kristallogr.* 223 (2008) pp. 552–560.
- [9] P. Scherrer, Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen Math. -Phys. Kl.* 26 (1918) pp 98-100.
- [10] A. J. C. Wilson, *X-ray Optics (The Diffraction of X-rays by Finite and Imperfect Crystals)*, Methuen's Monographs on Physical Subjects, (Methuen, London, 1949).
- [11] G. K. Williamson, W.H. Hall, X-Ray line broadening from fcc Aluminium and wolfram, *Acta. Metallurgica*, 1 (1953)22-31.

Chapitre IV :

Résultats et discussion

CHAPITRE IV :

Résultats et discussions.

Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats des études réalisées sur les manganites de $\text{Sm}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ et $\text{Sm}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ avec $x=0.00 ; 0.10 ; 0.20$ et 0.30 , synthétisées par différentes voies. Nous présenterons les résultats obtenus par l'analyse DRX sur nos échantillons qui nous donne des informations structurales ainsi qu'une idée sur la pureté et les tailles des grains. Ensuite, une analyse par MEB et par EDAX nous renseigne sur la morphologie microstructurale et compositionnelle de nos composés. Les mesures de résistivité en fonction de la température et du champ magnétique seront présentées et analysées.

Pour une connaissance exacte de la relation entre les méthodes de synthèse des poudres obtenues à partir des mêmes produits de départ, les conditions et les températures de synthèses, sur la structure cristalline, la grosseur de la microstructure des grains, et les propriétés électriques et magnétorésistances, la comparaison et l'optimisation des méthodes de synthèse (la voie humide et voie solide) sont l'objectif du présent travail. Ce chapitre décrit les divers résultats des préparations, évalue les phases, présente l'étude de la taille et de la morphologie des particules des poudres obtenues et rapporte des résultats de propriétés de synthèse.

Ce chapitre est divisé en deux parties. La première est consacrée à l'étude de la phase $\text{Sm}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ synthétisée par trois méthodes de préparation différentes : sol-gel Pechini, sol-gel citrate et réaction à l'état solide. Chacune de ces méthodes donne différentes morphologies, tailles de grains et compositions chimiques qui exercent leur influence sur les propriétés du magnéto-transport. La seconde partie est consacrée à l'étude de $\text{Sm}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ dopés par le Cérium, ($0.0 \leq x \leq 0.30$), élaborés par la méthode Citrate. Ces études permettent de voir l'effet de dopage par (Ce^{+4}) et la méthode d'élaboration sur les propriétés électriques et la magnétorésistances.

PARTIE I :

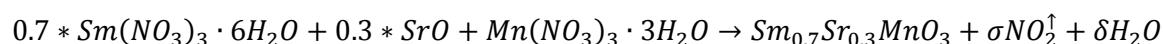
Propriétés structurales, microstructurales et de magnéto-transport des manganites $\text{Sm}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ synthétisés par différentes méthodes.

IV-I- Elaboration et caractérisation de $\text{Sm}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$

IV-I-1- Elaboration :

Le composé $\text{Sm}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ a été synthétisé par la méthode solide /solide, la méthode Pechini et la méthode citrate comme décrit dans le chapitre III. Les composés de départ utilisés sont : $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et SrO .

Selon le schéma réactionnel suivant, on obtient notre composé :



La pureté des précurseurs utilisés est supérieure ou égale à 99.9%.

Une étude comparative des différentes méthodes fera l'objet d'investigations au cours de travail. Il s'agit notamment de comparer :

1. l'homogénéité des phases synthétisées,
2. la porosité,
3. Les tailles des cristallites,
4. la granulométrie,
5. les propriétés électriques.

Nous tenterons ensuite après la détermination de la technique de synthèse la plus appropriée de préparer l'échantillon $\text{Sm}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ pour une éventuelle amélioration des propriétés de magnetotransport.

IV-I-2- Caractérisation structurale

IV-I-2-1- Diffraction des rayons X

Pour contrôler la nature et la pureté des produits synthétisés, la diffraction de rayons X est très utile. Nos échantillons finaux sont massifs et sous forme de pastille.

Les échantillons préparés sont analysés par un diffractomètre du type Rigaku MultiFlex 2kW à la température ambiante équipé d'une anticathode en cuivre. Les longueurs d'onde délivrées par

cet appareil sont $\lambda K_{\alpha 1} = 1,54056 \text{ \AA}$, $\lambda K_{\alpha 2} = 1,54439 \text{ \AA}$. Le domaine angulaire choisi se situe entre 20° et 80° par un pas de 0.014° avec un temps de comptage de 2s/pas. Les conditions de fonctionnement sont les suivantes : $U=36\text{KV}$, $I=26 \text{ mA}$. Cet appareil permet l'acquisition des diffractogrammes de qualité décrits dans le chapitre III.

Les diagrammes de diffraction obtenus sont montrés sur la Fig.IV-1. Un matériau monophasé est observé pour des échantillons préparés par les différents procédés de synthèse. Ces diagrammes présentent des raies étroites et intenses, ce qui traduit une bonne cristallisation de nos échantillons. De plus, nous n'avons pratiquement pas observé de raies supplémentaires liée aux phases secondaires ou d'impuretés pour tous des échantillons, mais des intensités des pics variables peuvent être observés en fonction du procédé de synthèse. Les paramètres structuraux et les facteurs de fiabilité affectés par la méthode d'élaboration sont confirmés par le logiciel Jana2006 [1]. Les paramètres de maille sont comparables à ceux rapportés par les résultats précédents [2, 3, 4] pour les trois échantillons. Les résultats obtenus révèlent que tous les pics dans les diffractogrammes correspondent à des réflexions de la phase orthorhombique avec le groupe d'espace Pnma. Les résultats sont résumés dans le tableau IV-1.

La figure IV-2 montre la superposition des profils expérimentaux et calculés pour tous les échantillons. La qualité du raffinement a été évaluée à travers la valeur de l'adéquation de l'indicateur d'ajustement GOF. Un bon ajustement entre les profils observés et les profils calculés a été obtenu.

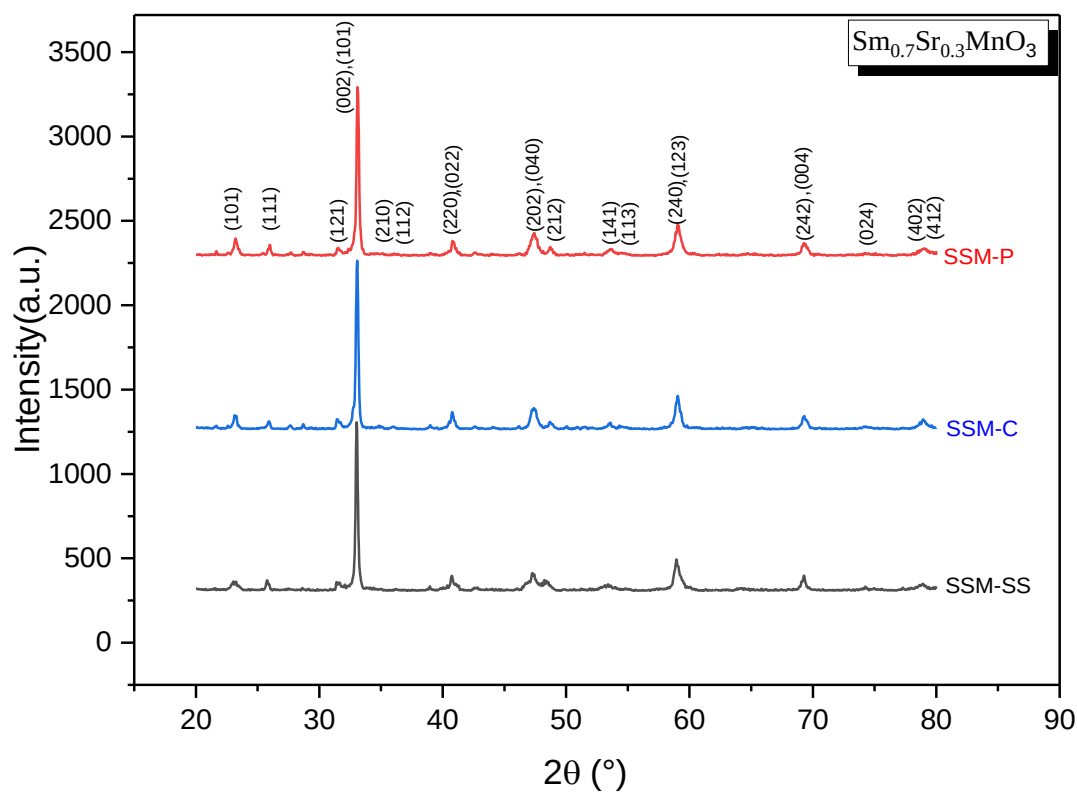


Figure IV-1 : Diagrammes de rayons X des composés $\text{Sm}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ obtenus par différents méthodes : Péchini (p), citrate (C) et solide/solide (SS).

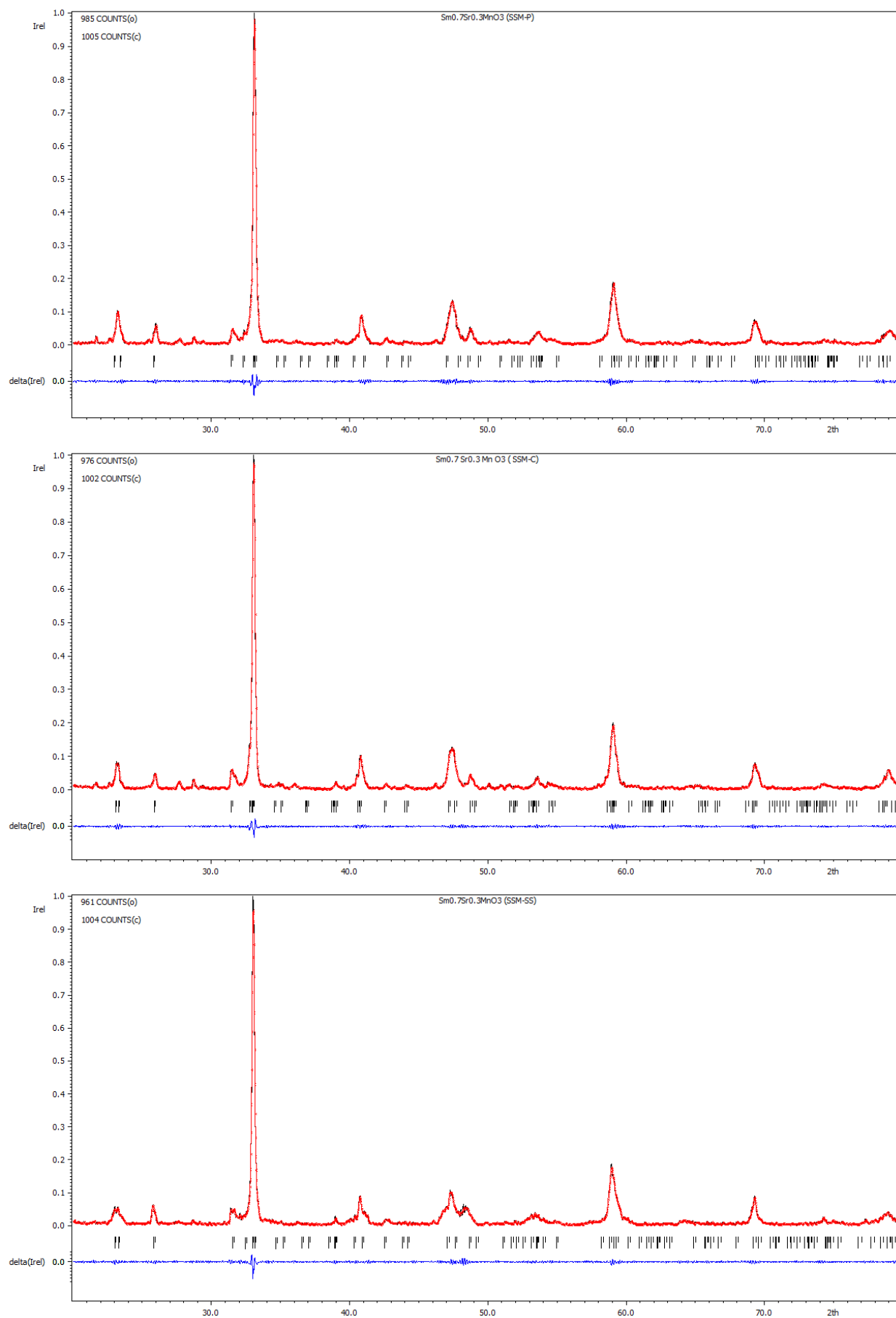


Figure IV-2 : superposition des profils mesurés et des profils calculés des échantillons $\text{Sm}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$

Dans ces composés, la neutralité de charge est assurée par la valence mixte de la formule développée s'écrire $(Sm_{0.7}^{3+} Sr_{0.3}^{2+}) (Mn_{0.3}^{4+} Mn_{0.7}^{3+}) O_3^{2-}$. Dans la pérovskite cubique, la coordinance des atomes du site A est égale à 12. Dans nos composés la distortion des actaédres MnO_6 est importante pour que le polyèdre de coordination des atomes du site A soit déformé, et que le nombre effectif de leurs atomes plus proches voisins puisse être considéré comme égale à 9. Les valeurs du rayon moyen $\langle r_A \rangle$ ont été calculées à partir des tables de rayons ioniques des éléments occupant le site A [5] en considérant les atomes en coordinance 9 [6]. Le rayon de site A, dans notre cas est défini par $(0.7) * r[Sm^{3+}] + 0.3 * r[Sr^{2+}] = 0.7 * 1.132 + 0.3 * 1.31 = 1.1854 \text{ \AA}$.

	SSM-SS	SSM-P	SSM-C
Groupe d'espace		Pnma	
Rayon de site A $\langle r_A \rangle$ (Å)		1.1854	
Facteur de tolérance t		0.9198	
La variance σ^2 (Å²)		0.00665364	
Paramètres de maille			
a (Å)	5.3971	5.4084	5.4147
b (Å)	7.6594	7.6361	7.6461
c (Å)	5.5360	5.4756	5.4714
V(Å ³)	228.9	226.1	226.5
Facteurs de fiabilité			
GOF	0.91	0.89	0.93
R _p	7.38	7.17	6.61
R _{wp}	11.30	11.06	10.44
Taille moyenne des cristallites			
Scherrer (D _{SC}) (nm)	66.1	45.8	47.5
Williamson-Hall (D _{WH}) (nm)	67.2	52.7	50.04
Contrainte (no unit $\times 10^{-2}$)	1.14	1.202	1.284

Tableau IV-1 : Résultats d'affinement de $Sm_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ élaborés par différentes méthodes.

Une simple analyse de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic peut être réalisée pour obtenir des estimations semi-quantitatives de la taille des cristallites et les contraintes [7-8].

Pour toutes ces méthodes, les valeurs de β_{hkl} (largeur totale à mi-maximum (FWHM) des pics de diffraction) et θ sont sélectionnées parmi les résultats obtenus par raffinement rietveld à l'aide du programme Jana2006 correspondant aux 13 pics les plus intenses de $Sm_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ montré à la Figure IV-2.

Selon l'équation de Scherrer [9], l'élargissement B_s du profil du pic dû à la taille des cristallites

peut être exprimée par $B_S = k\lambda / (D_{sch} \cos\theta)$ où D_{sch} est la taille des cristallites. Les mesures de la taille des cristallites ont été effectuées également pour la réflexion 101 (le pic le plus intense) en utilisant uniquement l'équation de Scherrer.

Les tailles des cristallites ont été aussi déterminées en utilisant la relation de Williamson et Hall [10]. Une extrapolation linéaire du tracé de W-H ($\beta \cos\theta = f(\sin\theta)$) de la figure IV-3, permet de déterminer la taille des cristallites (D_{W-H}) à partir de l'ordonnée à l'origine ($K\lambda/D_{W-H}$) :

$$B_{hkl} \cos\theta = \left(\frac{k\lambda}{D_{WH}} \right) + (4\eta \sin\theta) \quad (IV-1)$$

Le tracé de la courbe $B \cos\theta$ en fonction de $\sin\theta$ correspondant aux 13 pics les plus intenses de $\text{Sm}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ représentés sur la figure IV-3, qui est de la forme $y = mx + b$, donne une droite avec une pente égale à η et la composante de la taille $k\lambda / D_{W-H}$ de l'intersection avec l'axe Y. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV-1.

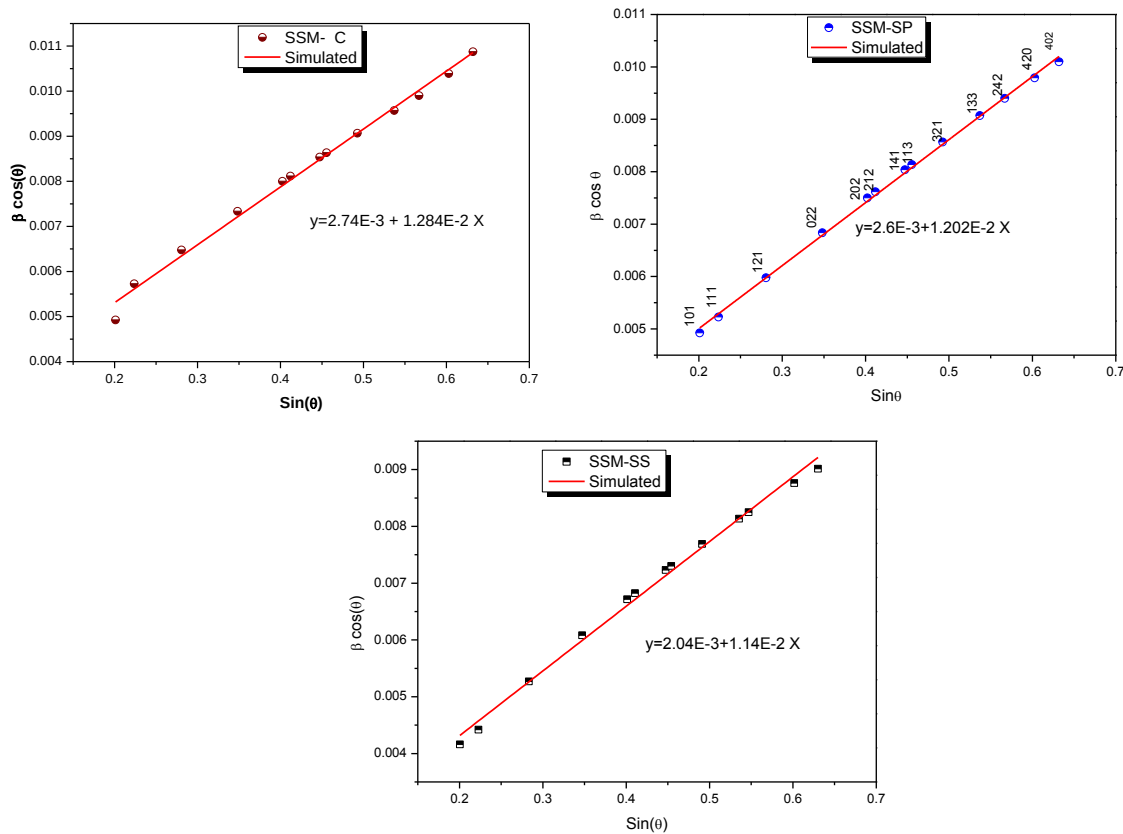


Figure IV-3 : Diagrammes de Williamson-Hall.

Les valeurs de la taille de cristallites des échantillons synthétisés par les différentes voies, obtenues par le procédé Williamson-Hall dépassent celles obtenues de l'équation de Scherrer.

Ainsi, la taille de cristallite obtenue à l'aide d'équation Scherrer est plus petite que celle calculée par la méthode de Hall-Williamson. Cela est dû au fait que l'équation Scherrer ne prend pas en compte l'effet de la contrainte de la maille. Ceci, à son tour, surestime les effets de la taille des cristallites sur l'élargissement des pics et sous-estime ainsi la taille des cristallites.

La méthode de Hall-Williamson est une méthode plus précise (que l'équation Scherrer) pour l'estimation de la taille des cristallites des échantillons. Les valeurs de la taille des cristallites dans notre cas nous permettent la comparaison des échantillons du même composition, stoechiométrie et même traitement thermique.

Il ressort des données du *tableau IV.1* que la taille de cristallites de poudres des échantillons synthétisés par la voie humide (SSM-P et SSM-C) sont plus faibles que celle des poudres élaborées par la réaction solide (SSM-SS). Ceci est en bon accord avec les résultats MEB que nous présenterons par la suite. Cependant, les valeurs calculées à partir des données XRD sont significativement plus faibles que celles montrées par les micrographies MEB. Cette différence est due au fait que chaque particule observée par le MEB est constituée de plusieurs cristallites [11].

Afin de déterminer la fraction de pores en volume (porosité P) de nos échantillons, nous appliquons l'expression suivante [12]:

$$P = 1 - (\rho_m / \rho_{XRD}) \quad (IV-2)$$

La densité de manganite mesurée (ρ) est calculée à l'aide de l'équation :

$$D = \frac{m}{\pi \cdot e \cdot \frac{d^2}{4}} (g/cm^3) \quad (IV-3)$$

Où m : masse d'échantillons, $\pi \cdot e \cdot \frac{d^2}{4}$ volume d'échantillons.

Les résultats obtenus sont 6,31, 6,27 et 6,32 (g / cm³) pour (SSM-SS), (SSM-SP) et (SSM-SC), respectivement. La densité s'avère donc être indépendante de la méthode de préparation.

La densité de diffraction XRD (ρ_{XRD}) a également été calculée selon la formule suivante :

$$D_{XRD} = ZM / AV \quad (IV-4)$$

Où Z le nombre de molécules de manganite par cellule unitaire ; M: masse moléculaire; A: nombre Avogadro V le volume de la cellule unitaire.

Le résultat était de 6,767, 6,812 et 6,846 (g / cm³) pour (SSM-SS), (SSM-P) et (SSM-C), respectivement. Ces valeurs sont dans une plage typique pour les manganites [13,14].

Les valeurs de porosité obtenues sont respectivement 0,066, 0,080 et 0,076 pour (SSM-SS), (SSM-P) et (SSM-C). Une telle faible porosité témoigne de la haute qualité des composés bien compactés [13].

On remarque que les échantillons préparés avec les méthodes humides (SSM-C et SSM-P) montrent une densité plus élevée par rapport à la réaction solide car les joints de grains et autres défauts internes sont réduits. La porosité diminue donc avec l'augmentation de la densité et la taille des grains. Nous concluons que les méthodes de synthèse affectent considérablement à la fois la phase cristalline et la morphologie des échantillons.

IV-I-2-2- Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Des images MEB ont été enregistrées pour recueillir des informations sur la forme, la taille des grains et le degré d'agglomération de la poudre. Les poudres semblent être fortement agglomérées et formées de particules de morphologie différente. Les grains sont de taille micrométrique (1-5 µm) avec une forme irrégulière pour tous les échantillons. Les grains se connectent les uns aux autres, et la porosité diminue en augmentant la taille des grains. Clairement, la grande différence entre la taille des grains, calculée à partir de SEM et XRD est due au fait que le grain est composé de plusieurs cristaux agglomérés.

L'inspection des données des micrographies des MEB avec différents grossissements X5000 et X3000 (fig. IV-4) montre que : Une morphologie pseudo-sphérique a été observée pour l'échantillon préparé par la méthode Pechini (SSM-P) avec une taille comparable. Les grains des échantillons SSM-C apparaissent agglomérés avec une distribution de taille relativement irrégulière et de dimension variable. Les grains pour SSM-SS, de forme variable ont une taille plus importante. Cette différence entre les microstructures suggère que les mécanismes conduisant au solide final sont différents selon qu'il est obtenu par la décomposition successive d'un précurseur nitrate. Les produits gazeux de la combustion, en s'échappant du gel conduisent à une pulvérisation des grains et la formation de pores. Un histogramme de distribution quantitative des particules en fonction de la taille pour les différentes voies de préparation est illustré sur la Figure IV-5.

On peut remarquer que nos échantillons ont des caractéristiques polycristallines. Les tailles moyennes des particules ont été déterminées par le logiciel ImageJ [11] et calculées à l'aide des

fonctions gaussiennes. L'ajustement gaussien indique une taille moyenne de grain de : 1.62 μm , 2.23 μm et 2.62 μm pour les échantillons SSM-C, SSM-P et SSM-SS, respectivement. Les manganites élaborés par des méthodes humides ont une distribution granulométrique plus étroite, tandis que celui préparé par la réaction à l'état solide a une distribution granulométrique plus large, comme indiqué dans la figure IV-5.

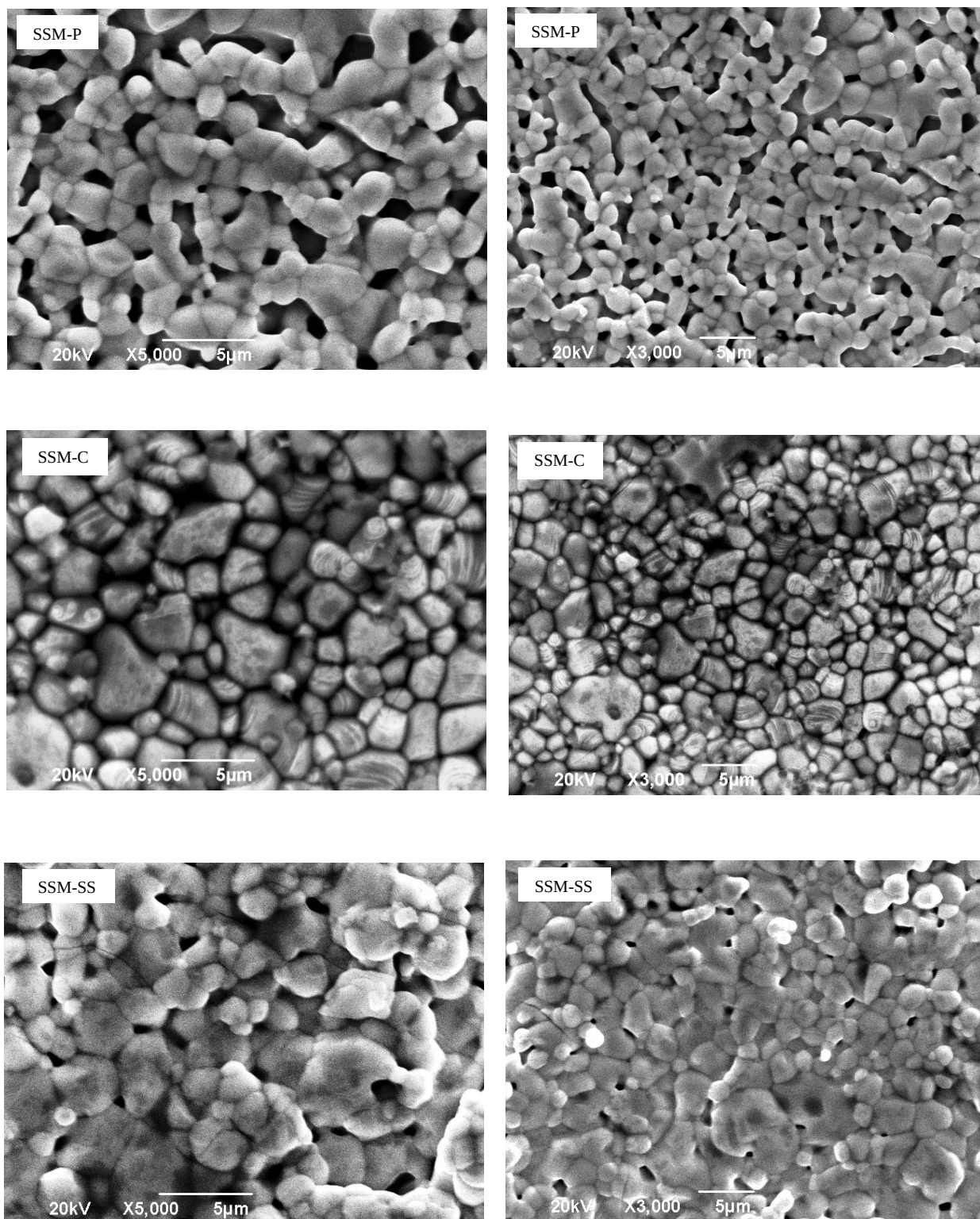


Figure IV-4 : Images MEB des composés $\text{Sm}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. Agrandissement à gauche $\times 5000$ et à droite $\times 3000$.

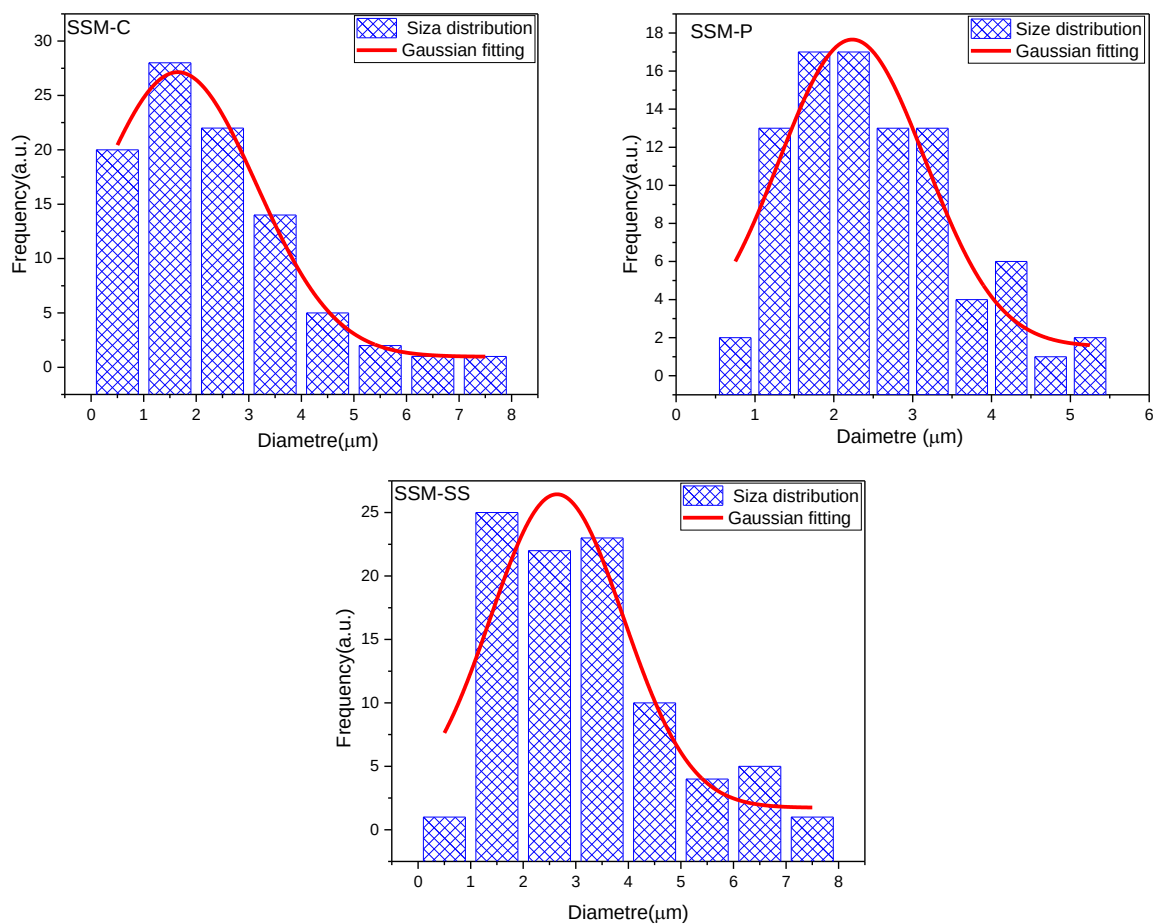


Figure IV-5 : Histogrammes de distribution de taille des particules à partir des images MEB de $\text{Sm}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$.

IV-I-2-3- Analyse par spectroscopie de rayons-X à dispersion d'énergie (EDAX)

En utilisant l'analyse EDAX, nous avons étudié la distribution des différents éléments (Sm, Sr, Mn, O) dans les échantillons $\text{Sm}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. La figure IV-6 représente les spectres EDAX des échantillons SSM-C, SSM-P et SSM-SS, respectivement, et montrent les résultats obtenus. Ces résultats confirment la présence des différents éléments avec une proportion de leurs masses proche de la stœchiométrie désirée.

Les pics correspondants confirment la présence d'éléments Oxygène, Manganèse, Strontium et Samarium sans aucun autre pic lié aux impuretés. Une analyse des compositions des échantillons montre une différence dans les quantités des éléments.

Ces tableaux fournis par l'instrument d'analyse donnent l'élément identifié (colonne Elt.), le type de raie servant à identifier l'élément (colonne Line avec Ka pour $K\alpha$ et La pour $L\alpha$), l'intensité

en coups par seconde (colonne Intensity), l'erreur sur la mesure (colonne Error 2-sig), la concentration (colonne Conc) et les unités pour la concentration (colonne Units avec wt% pour pourcentage en masse).

Les éléments identifiés sont le Samarium (Sm), le strontium (Sr), le Manganèse (Mn), et l'oxygène (O).

Les pics correspondant aux éléments de nos échantillons sont situés aux positions indiquées dans le tableau périodique des éléments et des énergies des rayons X.

Sm ($K_{\alpha 1}=40.118$, $K_{\beta 1}=45.414$, $L_{\alpha 1}=5.633$ et $L_{\beta 1}=6.201$)

Sr ($K_{\alpha 1}=14.165$, $K_{\beta 1}=15.835$, $L_{\alpha 1}=1.806$ et $L_{\beta 1}=1.871$)

Mn ($K_{\alpha 1}=5.900$, $K_{\beta 1}=6.492$, $L_{\alpha 1}=0.637$, et $L_{\beta 1}=0.648$)

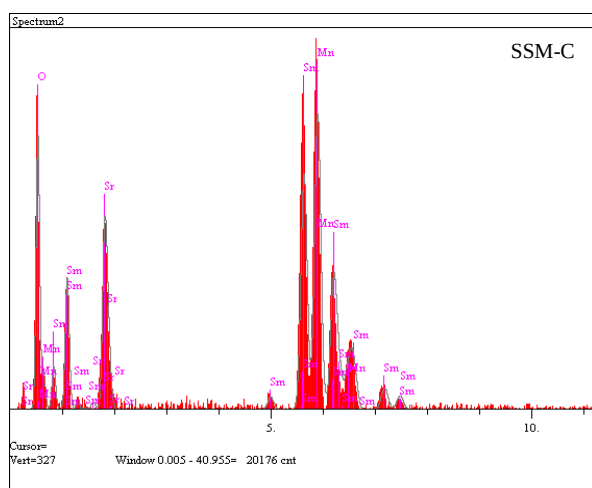
O ($K_{\alpha 1}=0.525$)

Les éléments déjà identifiés dans les spectres sont présents avec des raies de caractéristiques semblables. Nous avons calculé la stœchiométrie de chaque élément en prenant la masse molaire du composé $\text{Sm}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ égale à 234.473 (g/mol). Les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

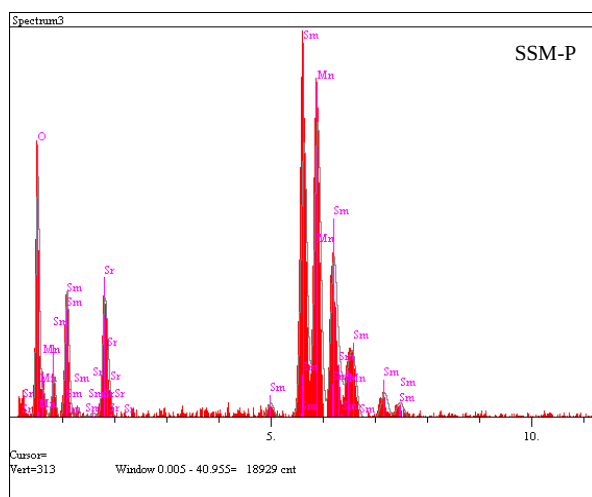
<i>Eléments</i>	<i>Samarium (Sm)</i>	<i>Strontium (Sr)</i>	<i>Manganèse (Mn)</i>	<i>Oxygène (O)</i>	<i>Les formules calculées</i>
SSM-C	0.74	0.41	0.60	3.30	$\text{Sm}_{0.74}\text{Sr}_{0.41}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3.3}$
SSM-P	0.87	0.27	0.61	2.82	$\text{Sm}_{0.87}\text{Sr}_{0.27}\text{Mn}_{0.61}\text{O}_{2.82}$
SSM-SS	0.78	0.32	0.66	3.29	$\text{Sm}_{0.78}\text{Sr}_{0.32}\text{Mn}_{0.66}\text{O}_{3.29}$

Tableau IV-2 : Stœchiométrie calculée des éléments des composés SSM-C, SSM-P et SSM-SS, et les formules calculés.

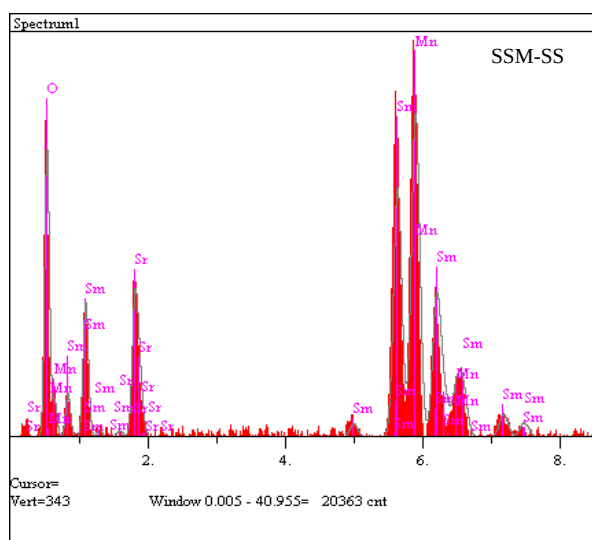
On remarque que la différence de composition est surtout remarquée pour les éléments Sr et O. L'analyse EDAX a été utilisée pour déterminer la composition chimique des échantillons. Cependant, cette technique ne permet pas de quantifier la composition avec une bonne précision en raison de la grande incertitude sur la composition des éléments légers comme l'oxygène dans notre cas.



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	49.96	2.235	22.561	wt.%	
Mn	Ka	96.29	3.103	14.219	wt.%	
Sr	La	37.98	1.949	15.500	wt.%	
Sm	La	75.00	2.738	47.720	wt.%	
				100.000	wt.%	Total



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	41.28	2.032	19.258	wt.%	
Mn	Ka	90.07	3.001	14.273	wt.%	
Sr	La	21.83	1.477	10.252	wt.%	
Sm	La	82.30	2.868	56.217	wt.%	
				100.000	wt.%	Total



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	51.75	2.275	22.485	wt.%	
Mn	Ka	104.01	3.225	15.419	wt.%	
Sr	La	28.57	1.690	11.995	wt.%	
Sm	La	78.42	2.800	50.101	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Figure IV-6 : Spectre EDX des échantillons $\text{Sm}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, et la Composition en éléments détectés correspondant au spectre EDX.

En conclusion, les résultats des analyses structurales ont montré que :

- Il est possible de préparer les manganites par les différentes méthodes chimiques,
- Plusieurs paramètres structuraux qui sont essentiels pour la caractérisation et la compréhension des propriétés physiques obtenues peuvent être obtenus en analysant les caractéristiques des diffractogramme des rayons X. La poudre obtenue est agglomérée et présente des grains de taille micrométrique.
- La taille et la distribution de taille dépendent de la méthode de synthèse. Chaque méthode a ses propres caractéristiques. Nous avons montrée que les manganites synthétisés par la réaction à l'état solide ont une grande taille de particule par rapport aux manganites synthétisés par les méthodes humides.
- Les manganites $\text{Sm}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, préparés par trois méthodes différentes, appartiennent tous au système cristallin orthorhombique, et dans tous les cas, une phase de manganite pure a été obtenue.

VI-II- Propriétés électriques et mécanismes de conduction

VI-II-1- Étude de la résistivité électrique en fonction de la température et du champ magnétique

La variation de la résistivité ρ en fonction de la température sous champ magnétique nul est représentée sur la figure IV-7. Tous les échantillons montrent une transition métal-isolant clair à une température T_p . Comme on peut le voir dans le tableau IV-5, ces valeurs de T_p concordent bien avec celles obtenues par R. M. Thomas et al. [15]. Les températures de transitions de métal-isolant se déplacent vers le côté basses températures en fonction de la diminution des tailles des grains. T_p est une propriété extrinsèque qui dépend fortement des conditions de synthèse et de la microstructure. La variation observée peut être interprétée sur la base d'un déficit en oxygène et la taille des grains. Selon Malavasi et al. [16-18], la présence de lacunes d'oxygène affecte profondément les propriétés de transport entraînant à la fois la réduction Mn^{4+} et la création de défauts ponctuels dans la structure, déplaçant ainsi T_p vers le côté basses températures. Ceci suggère que l'effet combiné des tailles des particules et du déficit en oxygène pourrait être responsable du comportement de résistivité observé [19,16,17,18]. Puisque la surface contiendrait la plupart des défauts d'oxygène et des failles dans la structure cristallographique qui conduirait à un désordre magnétique, ceci pourrait entraîner la formation d'un état antiferromagnétique à la surface du grain de manganite, diminuant ainsi les valeurs de T_p de résistivité.

La réduction de la taille des grains affecte également la transition isolant-métal, Les valeurs de la résistivité diminuent avec la diminution des tailles des particules [20, 21].

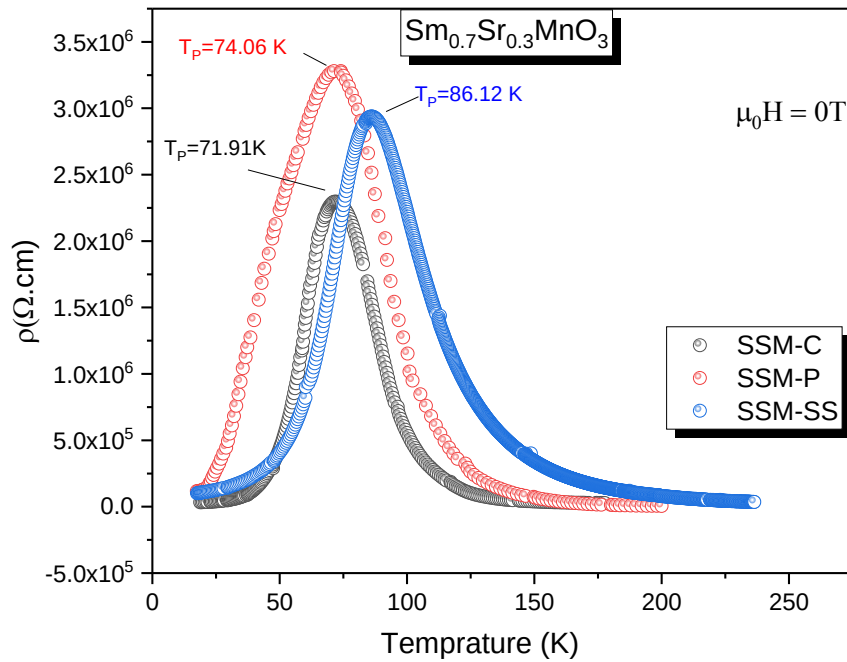


Figure IV-7 : Résistivité en fonction de la température sous champ nul des composés SSM-P, SSM-SS et SSM-C.

L'application d'un champ magnétique de 5T provoque une diminution de la résistivité. En même temps, la température de transition isolant métal (T_p) se décale vers les hautes températures (tableau IV-3). Cela est dû au fait que le champ magnétique appliqué induit une certaine délocalisation des porteurs de charge et provoque un certain ordre dans le système de spins. Cela renforce l'état métallique ferromagnétique (FMM) et affaiblit l'état paramagnétique-semi-conducteur (PM). Par conséquent, les électrons de conduction (e_g^1) sont complètement polarisés à l'intérieur des domaines magnétiques et sont facilement transférés entre Mn^{3+} ($e_{2g}^3 e_g^1$: $S = 2$) et Mn^{4+} ($t_{2g}^3 e_g^0$: $S = 3/2$) via l'oxygène et, par conséquent, la résistivité diminue et T_p se déplace vers les hautes températures élevées [22, 23]. Les valeurs de T_p sous champ (5T) sont données dans le tableau IV-3.

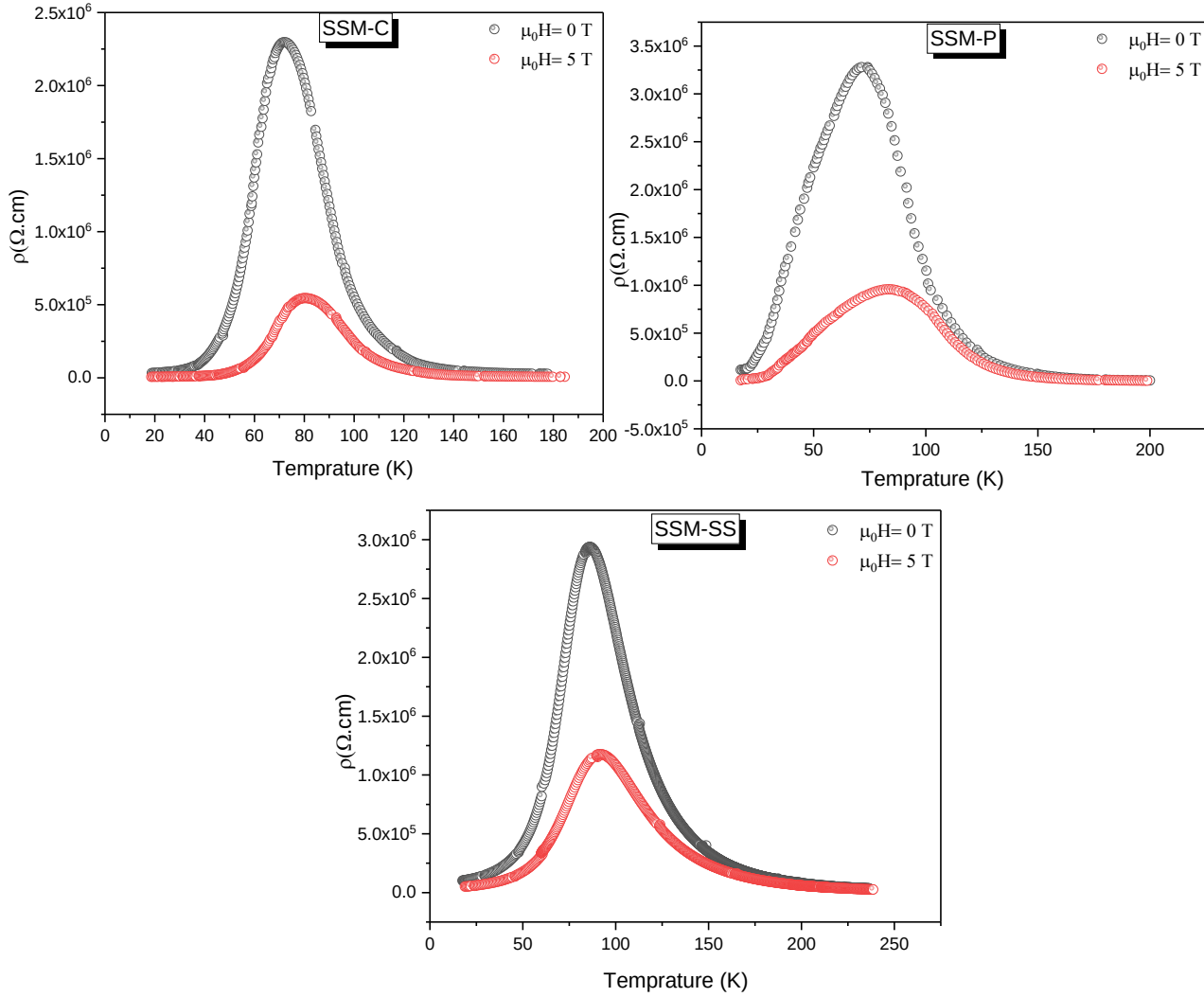


Figure IV-8 : Résistivité en fonction de la température sous champ nul et 5T des composés SSM-P, SSM-SS et SSM-C.

Composés	$T_P(^{\circ}\text{K})$		$\rho(\Omega \cdot \text{Cm})$ à T_P		$MR_{\max}(\%)$	$T_{MR_{\max}} (K)$
	$\mu_0 H = 0 \text{ T}$	$\mu_0 H = 5 \text{ T}$	$\mu_0 H = 0 \text{ T}$	$\mu_0 H = 5 \text{ T}$		
SSM-SS	86.12	91.58	2.94×10^6	1.18×10^6	64.90	73.08
SSM-P	74.06	83.56	3.28×10^6	0.96×10^6	96.92	53.06
SSM-C	71.90	80.23	2.30×10^6	0.54×10^6	91.61	46.06

Tableau IV-3 : Valeurs de $MR_{\max}$ (%) et $T_{MR_{\max}}$ (K) des composés $\text{Sm}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$.

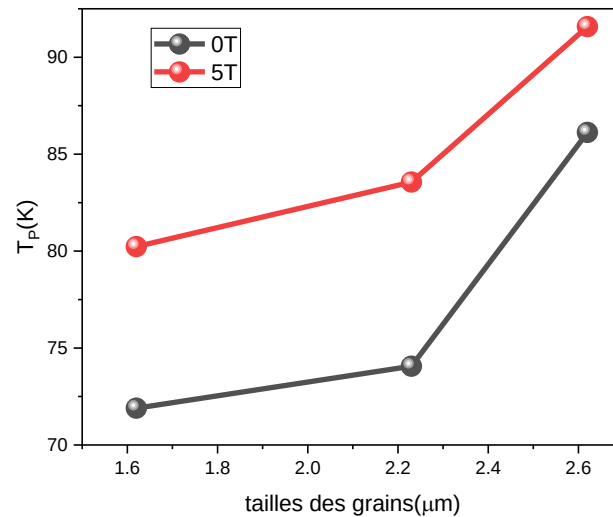


Figure IV-9 : Température de transition T_p en fonction des tailles des grains pour $H=0$ et $5T$

À partir de la variation de température de transition T_p en fonction des tailles des grains (Figure IV-9), on voit clairement que la température de transition T_p se déplace vers les hautes températures lorsque la taille des grains augmente.

IV-II-2- Magnéto-résistance

L'effet CMR se traduit par la variation de la résistivité d'un composé lors de l'application d'un champ magnétique extérieur. La Magnéto-résistance (MR) est calculée en utilisant la relation I-32 à différentes températures. Les courbes de variation de MR en fonction de la température de nos échantillons sont représentées sur la figure IV-10.

La magnéto-résistance des composés augmente avec la diminution des tailles des grains. Elle est maximum pour SSM-P est prend la valeur de 96.91% à $T=53.06K$ pour SSM-C, 91.61% à $T=46.06K$, et pour SSM-SS $MR\%=64.90\%$ a $T=73.08 K$. Les maximums des valeurs de MR sont regroupés dans le tableau IV-3. Les méthodes humides donnent alors les meilleurs résultats.

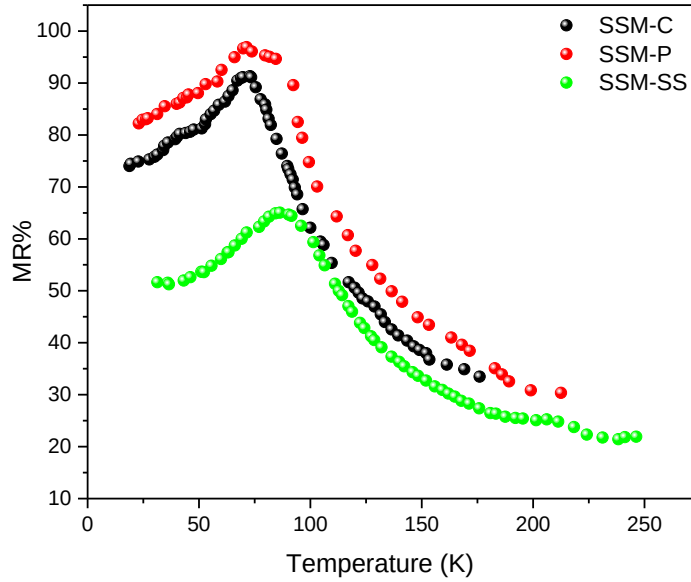


Figure IV-10 : Magnéto-résistance en fonction de la température des composés SSM-C, SSM-P et SSM-SS.

Il est donc évident qu'il est possible d'ajouter la valeur de MR en changeant la taille des grains a travers la méthode de préparation.

IV-II-3- Mécanismes de transport

Dans cette partie, nous allons étudier les différents mécanismes de conduction dans $\text{Sm}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ en appliquant certains modèles théoriques.

IV-II-3-1- Comportement électrique à basse température ($T < T_P$)

Les données expérimentales de la résistivité en fonction de la température (figures IV-11) dans la région $T < T_P$, pour nos échantillons ont été ajustées à l'aide de l'équation (IV-5).

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_1 T^2 + \rho_2 T^{4.5} + \rho_5 T^5 \quad (\text{IV-5})$$

Les ajustements selon ce modèle sont représentés en symboles rouges sur les courbes expérimentales de la résistivité en fonction de la température.

Où $\rho_0 = 1/a$ et $\rho_1 = b/a^2$ sont des constantes. 'a' est la conductivité résiduelle indépendante de la température; 'b' est la constante de diffusion et est due à un faible effet de localisation. Les

deux autres termes à savoir, $\rho_2 T^2$ et $\rho_5 T^5$ sont dus à la diffusion électron-électron et électron-phonon. Les paramètres d'ajustement ρ_0 , ρ_1 , ρ_2 , ρ_5 pour les composés sont présentés dans le tableau IV-4.

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_1 T^2 + \rho_2 T^{4.5} + \rho_5 T^5$$

Paramètres	SSM-C		SSM-P		SSM-SS	
	0T	5T	0T	5T	0T	5T
$\rho_0 (\Omega.cm)$	3.80×10^4	1.27×10^3	4.65×10^4	2.04×10^4	9.87×10^4	6.12×10^4
$\rho_1 (\Omega.cm K^{-1/2})$	37.164	21.924	32.84	41.70	37.80	9.32
$\rho_2 (\Omega.cm.K^{-2})$	0.034	0.010	0.391	0.048	0.0054	0.0049
$\rho_5 (\Omega.cm.K^{-5})$	6.01×10^{-3}	1.39×10^{-3}	4.78×10^{-2}	5.53×10^{-3}	1.47×10^{-3}	2.36×10^{-4}
Adj. $R^2(\%)$	99.877	99.946	99.865	99.764	99.948	99.902

Tableau IV-4: Les paramètres d'ajustement obtenus à partir des données expérimentales de la résistivité du comportement métallique (au dessous de T_P) de $Sm_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$.

On remarque un très bon accord entre les mesures expérimentales et l'ajustement de ces mesures selon le modèle de l'équation (IV-5) dans l'intervalle choisi de température. Ceci suggère que la résistivité électrique dans ces manganites est régie principalement par la diffusion aux joints de grains (ρ_0), la diffusion électron-électron ($\rho_2 T^2$) et à une moindre contribution la diffusion (électron - magnon) –(électron -phonon) ($\rho_5 T^5$).

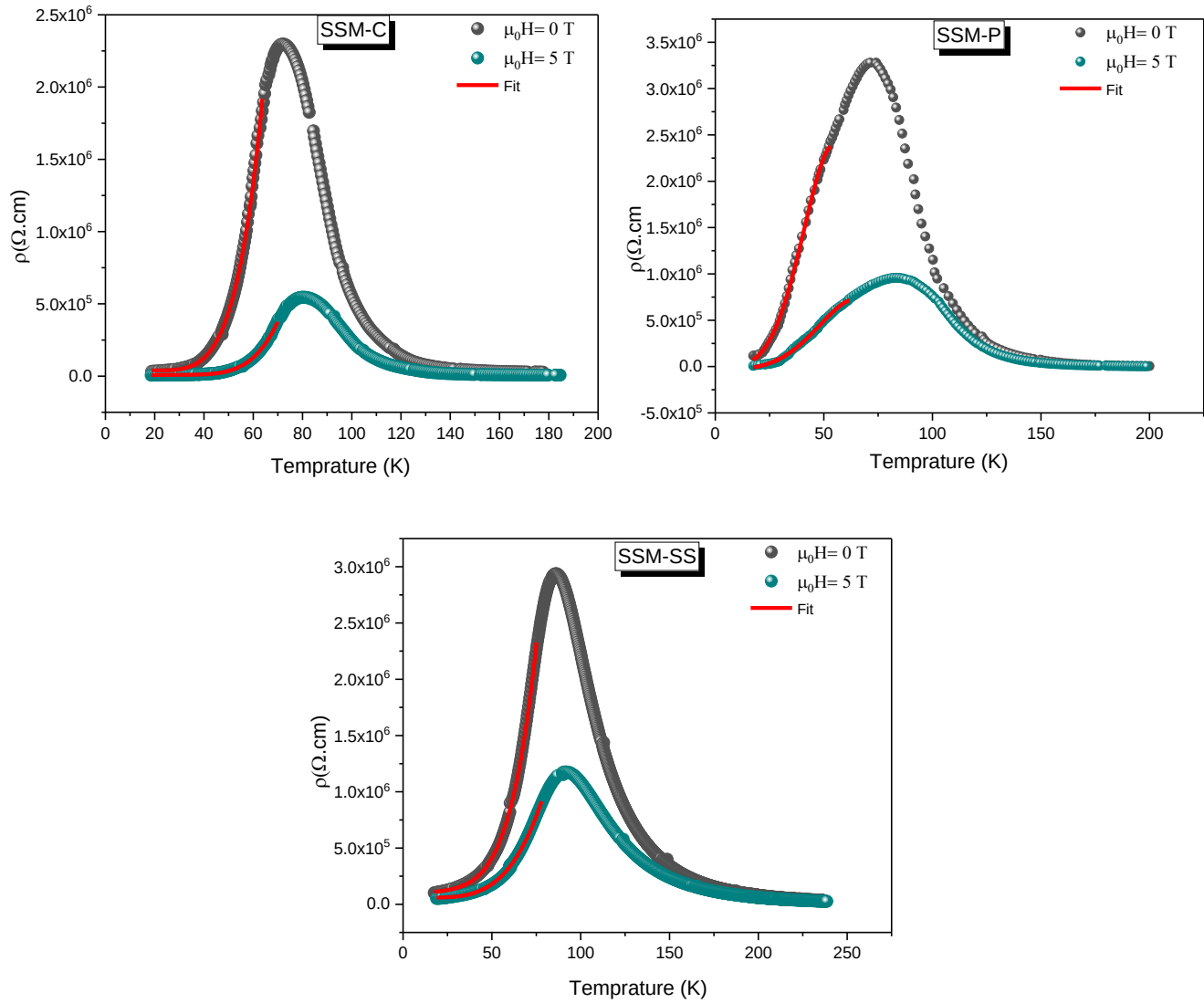


Figure IV-11 : Modélisation de la courbe de résistivité à basses températures sous 0T et 5 Tesla des composés SSM-C, SSM-P et SSM-SS avec l'équation IV-5.

IV-II-3-2- Comportement électrique à haute température ($T > T_P$)

Dans cette gamme de température et afin d'expliquer le comportement après la température de transition, nous avons utilisé le modèle (3D VRH) de Mott [24]:

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{T_{Mott}}{T}\right)^{\frac{1}{4}} \quad (IV-6)$$

$$\text{Avec } T_{Mott} = \frac{16a^3}{K_B N(E_F)}$$

Où $N(E_F)$ est la densité d'état au niveau de Fermi, ' a ' est le rayon de localisation des porteurs des charges qui est égal à 2.22 nm^{-1} [25].

Ce modèle est utilisé dans une gamme de température comprise entre T_P et $\theta_{D/2}$. Les valeurs de la température de Debye $\theta_{D/2}$ ont été estimées en prenant le point sur la courbe, à partir duquel il y a déviation par rapport à la linéarité, comme le montre la figure IV-12.

$$(3D \text{ VHR}) : \rho = \rho_0 \exp (T_{Mott}/T)^{1/4}$$

Paramètres	SSM-C		SSM-P		SSM-SS	
	0T	5T	0T	5T	0T	5T
$\theta_{D/2} (K)$	86.96	94.34	89.89	101.05	104.93	110.06
$\rho_0 (\Omega cm)$	8.86×10^8	4.85×10^8	3.32×10^{10}	2.65×10^{10}	2.32×10^3	1.09×10^3
$T_{Mott} (K)$	7.16×10^7	1.17×10^8	1.57×10^8	2.07×10^8	2.14×10^7	2.20×10^7
$N(E_F)$ ($eV^{-1} \text{ Cm}^{-3}$)	3.09×10^{22}	1.89×10^{22}	1.41×10^{22}	1.07×10^{22}	1.03×10^{23}	1×10^{23}
Adj. $R^2(\%)$	99.84	99.90	99.94	99.76	99.90	99.88

Tableau IV-5 : Résultats de modélisation des courbes de résistivité à haute température des composées SSM-C, SSM-P et SSM-SS sous 0 et 5T, par le modèle Mott 3D-VRH.

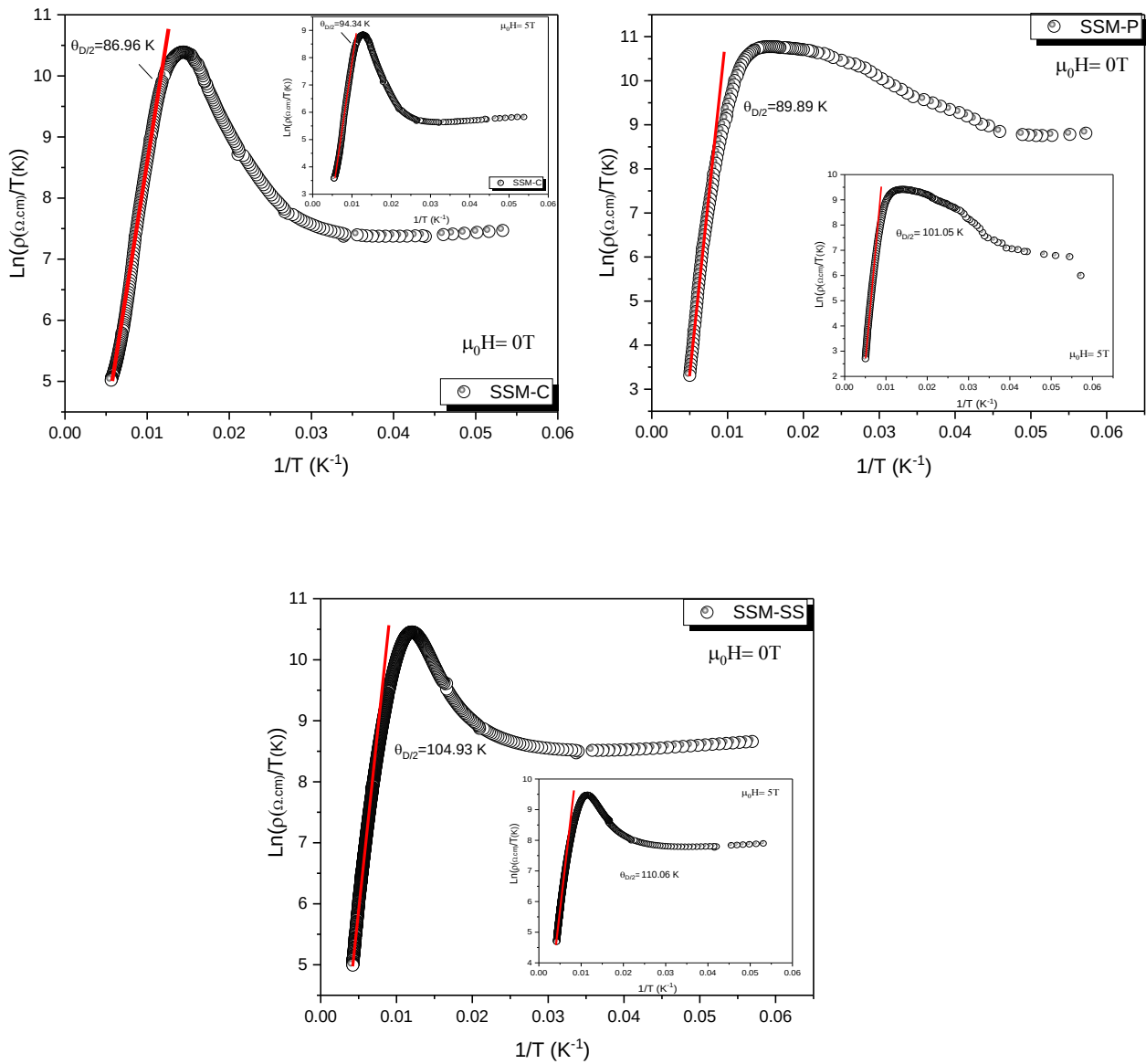


Figure IV-12 : Détermination de la température de Debye des composés SSM-C, SSM-P et SSM-SS pour $H=0$ et $5T$

Les valeurs calculées de T_{Mott} et $N(E_F)$ indiquées au tableau IV-5 sont en bon accord avec celles de la référence [26]. T_{Mott} augmente avec l'augmentation des tailles des grains, alors que $N(E_F)$ décroît lorsque les tailles des grains augmentent. Ceci est en bon accord avec la diminution des interactions de DE. Ces résultats montrent aussi que l'application d'un champ magnétique diminue les valeurs de $N(E_F)$, en parfait accord avec la réduction des interactions de DE réduisant le transfert des électrons entre les ions manganèses.

Les données expérimentales de la résistivité électrique dans la région $T > \theta_{D/2}$ pour nos échantillons ont été ajustées par le modèle du petit polaron dans l'approximation adiabatique donnée dans le chapitre I. Le meilleur ajustement de la courbe représentative de la fonction $\ln(\rho/T) = f(T^{-1/4})$ indiqué dans la figure IV-13, nous a permis d'estimer l'énergie d'activation ou l'énergie du saut (tableau IV-6).

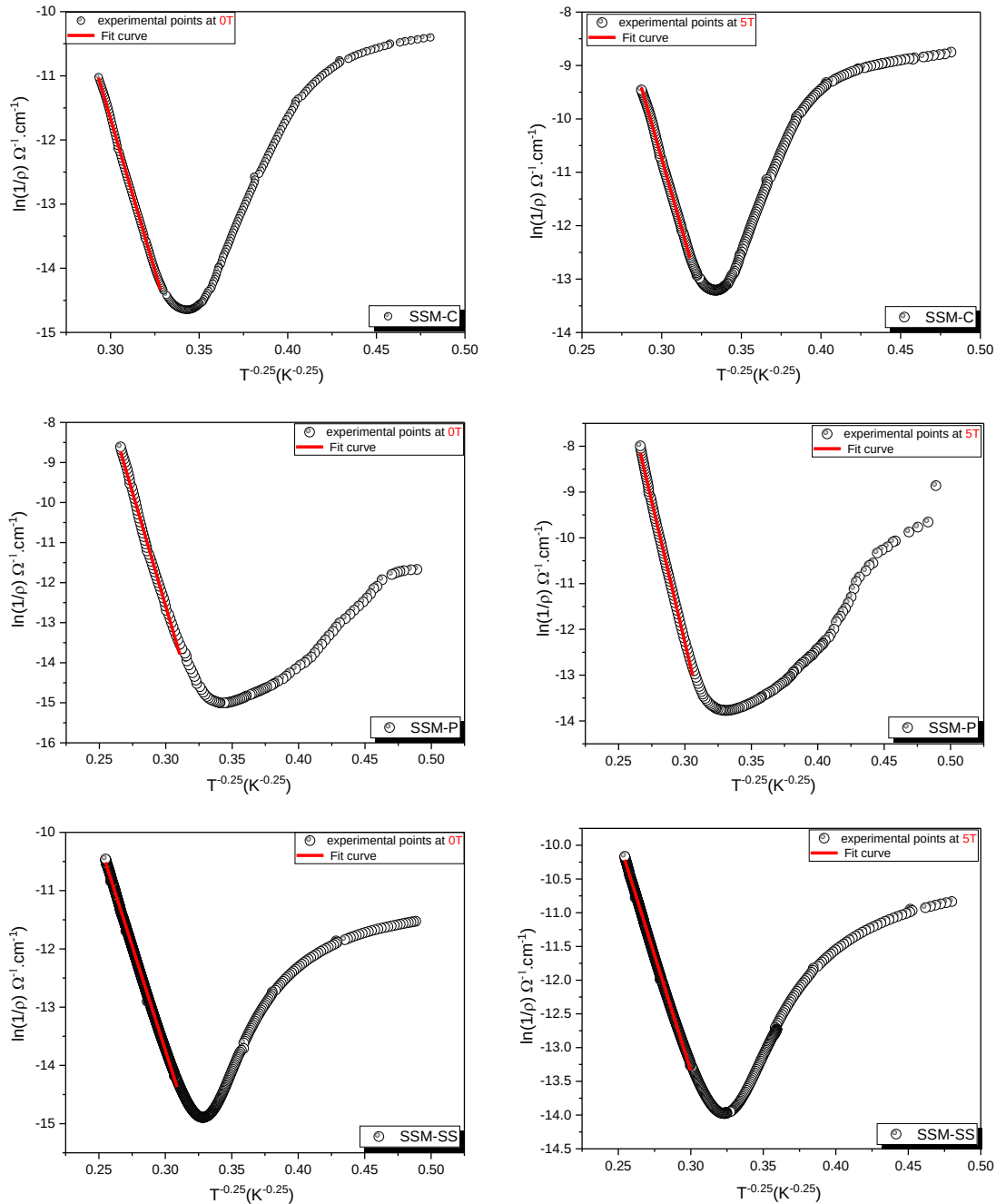


Figure IV-13 : Variation de $\ln(1/\rho)$ en fonction de $T^{-1/4}$ pour SSM-C, SSM-P et SSM-SS sous 0T et 5T. Les données expérimentales sont représentées par les cercles vides. Les ronds pleins (en rouge) représentent le meilleur ajustement de ces données.

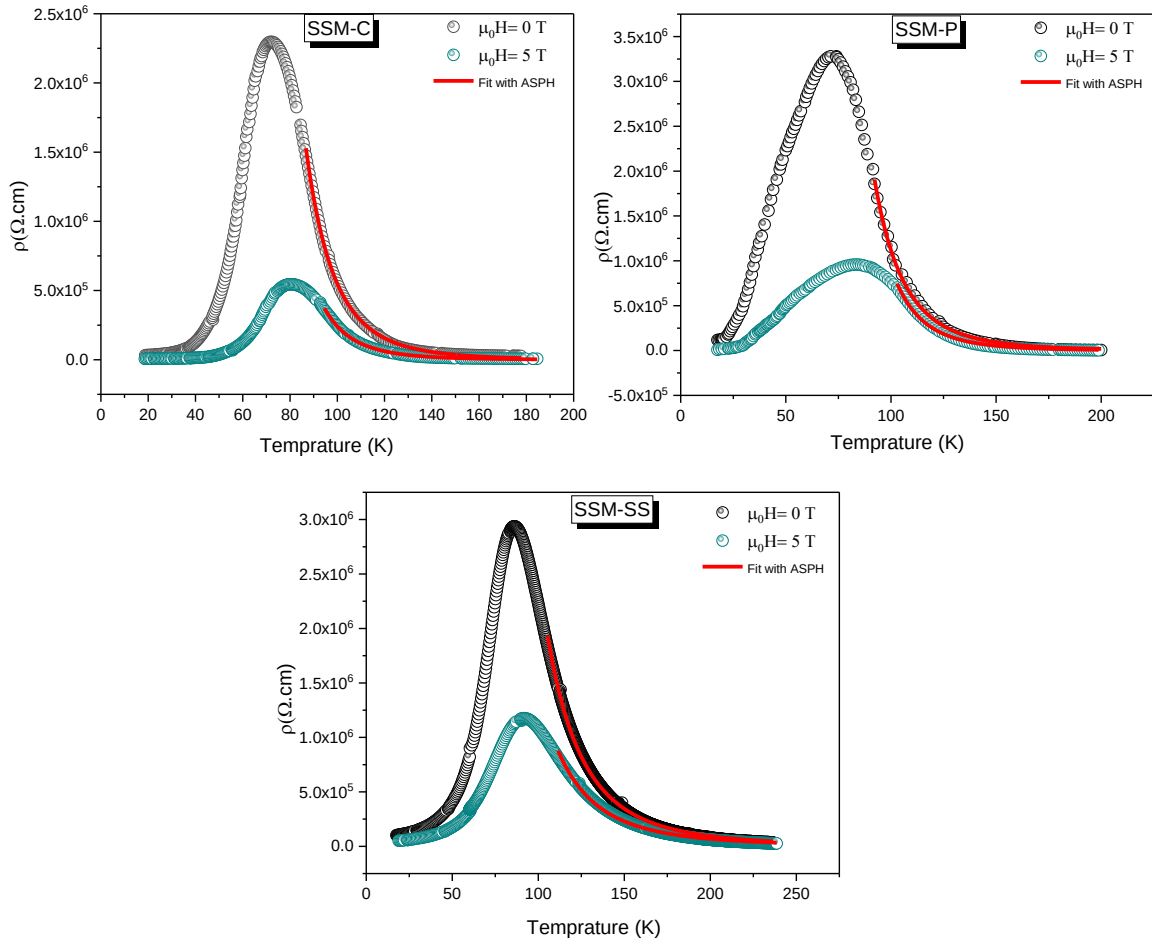


Figure IV-14 : Modélisation des courbes des résistivités des composés SSM-C, SSM-P et SSM-SS, à haute température sous 0 T et 5 T avec le modèle ASPH.

On peut remarquer du tableau IV-6 que l'énergie d'activation E_a (saut du polaron) augmente faiblement en fonction de l'augmentation de la taille des grains, ceci qui est dû à l'affaiblissement de l'interaction de DE. Suite à l'effet du champ magnétique, la diminution de l'énergie d'activation reflète la diminution de freinage des polarons.

$$(ASPH): \rho(T) = \rho_0 T \exp(E_a / K_B T)$$

Paramètres	SSM-C		SSM-P		SSM-SS	
	0T	5T	0T	5T	0T	5T
$\rho_0 (\Omega.Cm)$	81.57	70.22	89.89	101.05	104.93	110.06
$E_a (ev)$	0.072	0.061	0.071	0.065	0.074	0.069
Adj. $R^2(\%)$	99.91	99.899	99.66	99.46	99.81	99.62

Tableau IV-6 : Résultats de modélisation des courbes de résistivité à haute température des composées SSM-C, SSM-P et SSM-SS sous $H=0T$ et $5T$ par le modèle ASPH.

IV-II-3-3- Modélisation dans toute la gamme de température (modèle de percolation)

Il est important de noter ici qu'aucun des modèles donnés ci-dessus ne peut expliquer les propriétés électriques proches de T_p , où coexistent à la fois les phases ferromagnétiques métalliques (FMM) et les phases isolantes paramagnétiques (PMI). Récemment, il a été rapporté qu'un modèle phénoménologique, à savoir le modèle de percolation, analysait quantitativement les propriétés de transport électrique dans toute la gamme de température [27, 29, 30, 37]. Dans ce modèle, on suppose que les régions FMM et PMI sont électriquement liées en série et qu'il existe une compétition entre ces phases autour de la température de transition métal-isolant. Pour élucider le rôle de ces phases co-existantes, nous avons analysé les données électriques en utilisant le modèle de percolation basé sur le mécanisme de ségrégation de phases [27, 32]. Selon le modèle, en raison de la concurrence entre les phases FM et PM, la résistivité peut être formulée de la manière suivante :

$$\rho(T) = \left((\rho_0 + \rho_2 T^2 + \rho_{4.5} T^{4.5} + \rho_p T^5 + \rho_e T^{1/2} - \rho_s \ln T) \left(\frac{1}{1 + \exp\left(\frac{-U_0 \left(1 - \frac{T}{T^{mod}}\right)}{K_B T}\right)} \right) \right) + \left(\frac{\exp\left(\frac{-U_0 \left(1 - \frac{T}{T^{mod}}\right)}{K_B T}\right)}{1 + \exp\left(\frac{-U_0 \left(1 - \frac{T}{T^{mod}}\right)}{K_B T}\right)} \right) (\rho_a T \exp(\frac{E_a}{K_B T})) \right) \quad (IV-7)$$

Où ρ_0 est la résistivité résiduelle due aux joints des grains, cette partie est indépendante de la température. $\rho_2 T^2$ est la résistivité due à la diffusion électron-électron. $\rho_{4.5} T^{4.5}$ est une combinaison du processus de diffusion électron-magnon, électron-électron et électron-phonon, $\rho_p T^5$ est dû à l'interaction électron-phonon. $\rho_e T^{1/2}$ concerne les interactions électron-électron et $\rho_s \ln T$ représente les contributions dues à la diffusion dépendante du spin de type Kondo.

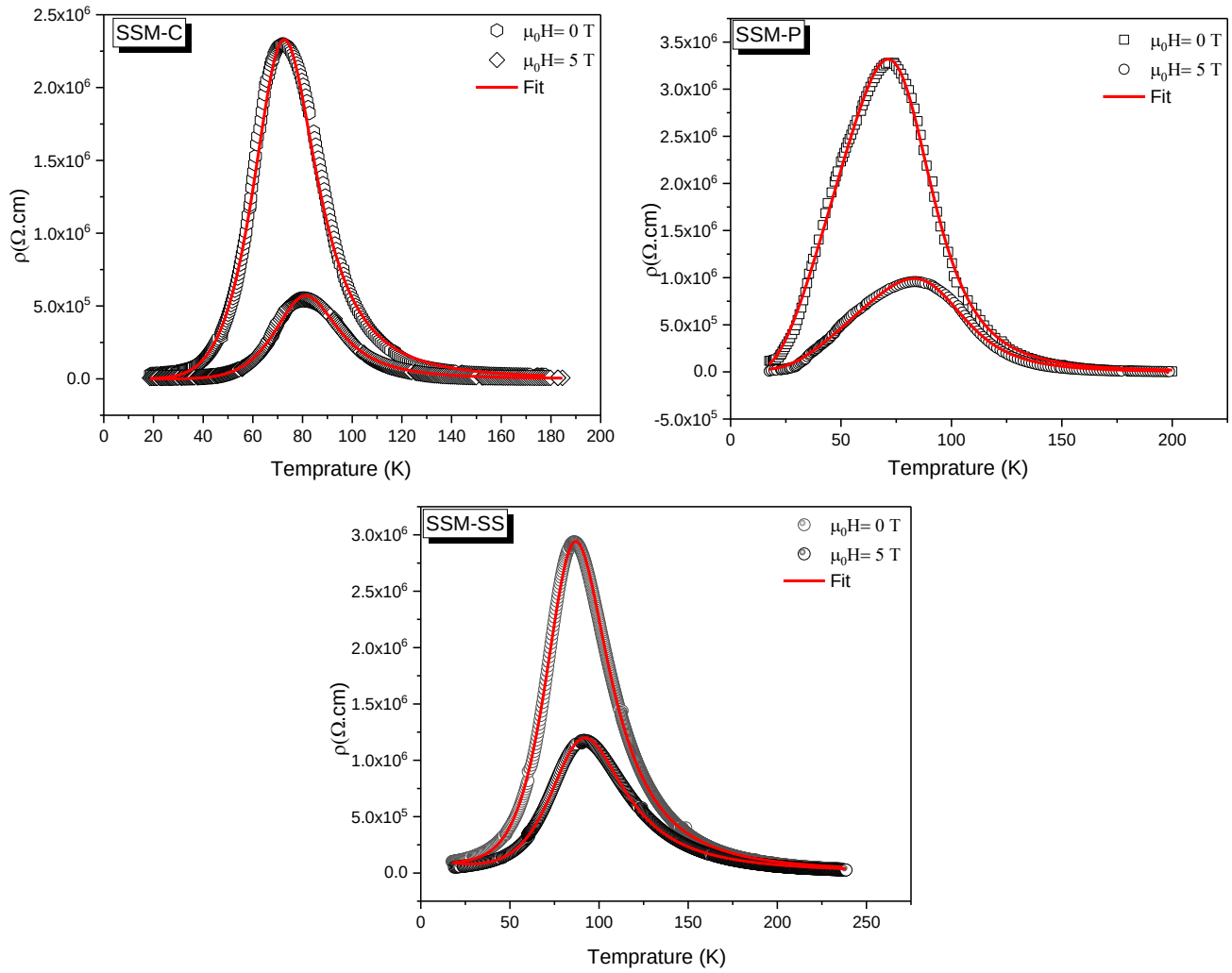


Figure IV-15 : Modélisation de la résistivité électrique en fonction de la température $\rho(T)$ à l'aide de l'équation (IV-7).

Un excellent accord entre les courbes expérimentales et théoriques a été observé. Tous les paramètres ajustés sont présentés dans le tableau IV-7. La qualité de l'ajustement entre les données expérimentales et calculées est évaluée en calculant la valeur R^2 pour chaque ajustement. Les résultats montrent que les paramètres ρ_0 , ρ_2 , $\rho_{4.5}$, ρ_p , ρ_e , ρ_s , T_C^{mod} et U_0 varient systématiquement avec le champ magnétique appliqué.

$$\rho(T) = (\rho_0 + \rho_2 T^2 + \rho_{4.5} T^{4.5} + \rho_P T^5 \rho_e T^{1/2} - \rho_s \ln T) \left(\frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\Delta U}{K_B T}\right)} \right) + (\rho_a T \exp\left(\frac{E_a}{K_B T}\right)) \left(1 - \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\Delta U}{K_B T}\right)} \right)$$

Paramètres	SSM-C		SSM-P		SSM-SS	
	0T	5T	0T	5T	0T	5T
$\rho_0 (\Omega.cm)$	0.4416	0.1107	0.3384	0.2318	0.3137	0.2573
$\rho_2 (x10^5 \Omega.cm)$	58.432	43.825	57.724	43.345	60.275	49.658
$\rho_{4.5} (x10^2 \Omega.cm.K^{-4.5})$	0.134	0.034	0.125	0.674	0.143	0.976
$\rho_P (x10^{-13} \Omega.cm.K^{-5})$	5.843	4.376	4.321	3.778	5.126	4.567
$\rho_s (\Omega.cm)$	0.221	0.012	0.438	0.138	0.256	0.032
$\rho_e (\Omega.cm K^{1/2})$	-0.034	-0.056	-0.027	-0.044	-0.005	-0.013
$E_a/K_B (K)$	1258	1323	1324	1598	1213	1479
$U_0/K_B (K)$	8345	7834	9345	7845	8943	6983
$T_c^{mod} (K)$	81.43	86.83	86.834	90.64	94.05	97.143
Adj · R ² %	99.92	99.89	99.93	99.90	99.93	99.87

Tableau IV-7 : Résultats de la modélisation dans toute la gamme de température des composés synthétisé par le modèle de equation V-7.

On observe clairement du tableau que les énergies d'activation E_a diminuent avec l'augmentation du champ magnétique. Le comportement observé peut être attribué à la diminution des valeurs de localisation de charge sous l'influence du champ magnétique [31]. Ceci favorise la conduction et diminue la capacité de localisation des charges. Le saut d'électrons nécessite donc moins d'énergie [32,33]. En conséquence, T_c^{mod} est proche de T_p . Ces accords confirment que les domaines FM et les régions PM coexistent près de T_p .

IV-II-4- Fraction ferromagnétique f et paramagnétique (1- f)

La figure IV-16 montre la variation de la fraction volumique ferromagnétique f , et la fraction paramagnétique (1- f) en fonction de la température sous champs magnétiques de 0 et 5 T. Il est clair que f est proche de 1 à des températures bien inférieures à T_c^{mod} et qu'elle s'approche de zéro lorsque la température augmente au-dessus de T_c^{mod} . Le champ magnétique externe augmente le taux de la phase ferromagnétique, c'est-à-dire que la concentration de la phase paramagnétique se transfère dans les régions conductrices ferromagnétiques sous l'influence du champ magnétique externe, ce qui entraîne une augmentation de la conductivité et l'apparition de l'effet de magnétorésistance.

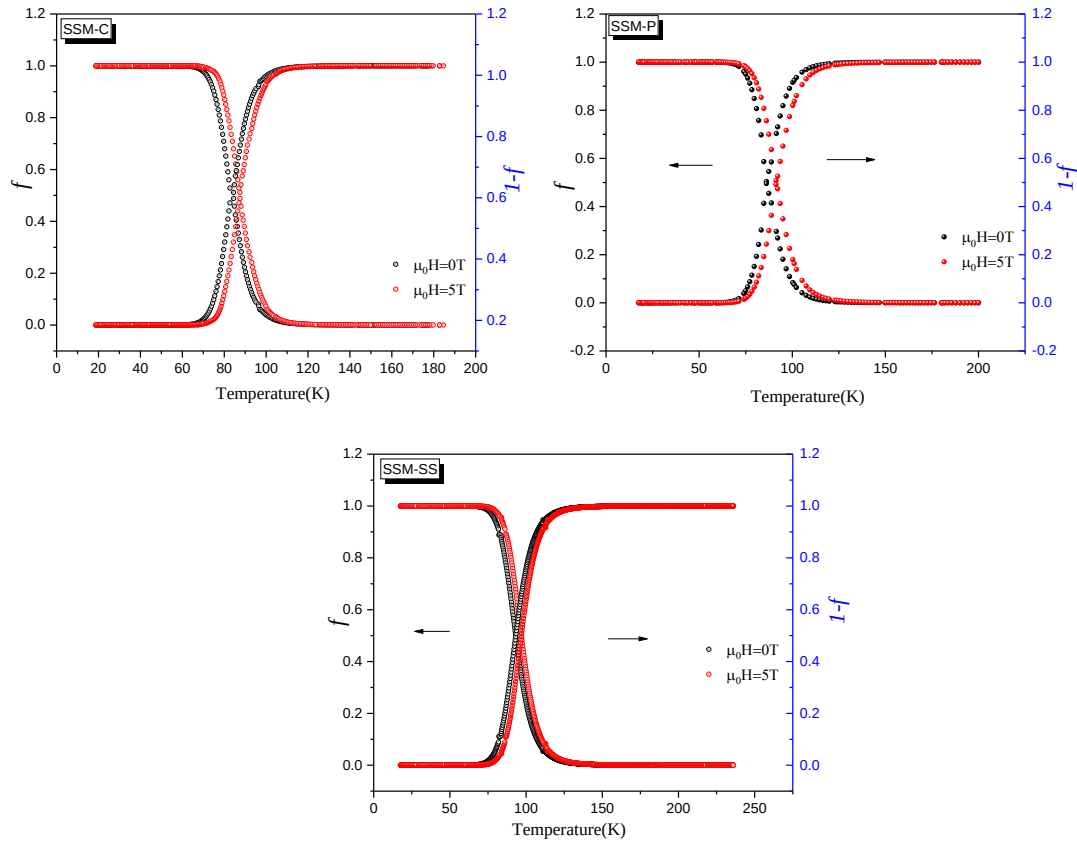


Figure IV-16 : Fraction volumique des phases ferromagnétique (f) et paramagnétique ($1-f$) en fonction de la température pour les composés $\text{Sm}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ sous zéro et 5 Tesla.

IV-II-5- Détermination de la température de Curie

La méthode du point d'inflexion est la méthode la plus utilisée pour estimer cette température. En effet, sa rapidité et sa simplicité la rendent très avantageuse. La température de Curie, la température de Curie est approximée par son point d'inflexion. Ce dernier est un point d'une courbe où la dérivée première atteint un extrema (maximum ou minimum) alors que la dérivée seconde s'annule. Pour déterminer la T_C , une dérivée numérique de la courbe $f(T)$ doit être obtenue $\frac{\partial f}{\partial T} \bigg|_{T=T_i}$. S. Hcini et al.[27, 33] ont trouvé que les valeurs de T_C obtenues par les dérivées de l'aimantation dm / dT et la fraction volumique de la région FM sont très proches. Un cas similaire est rapporté par A. G. Gamzatova et al.[28]. Le tableau IV-8 regroupe les valeurs des températures de Curie dans notre cas.

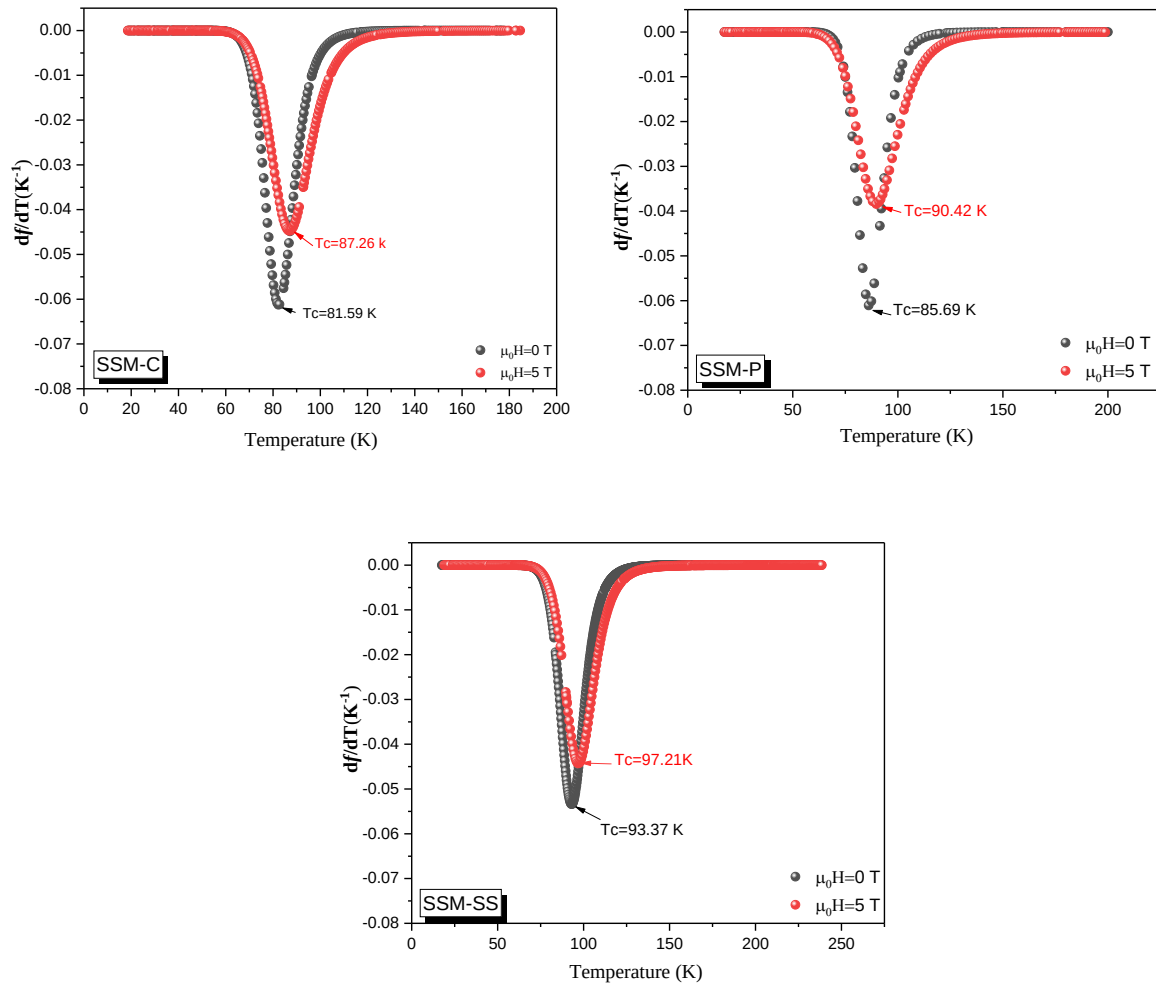


Figure-17 : Dérivée de la fraction volumique (df / dT) en fonction de la température pour les échantillons $\text{Sm}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$.

	SSM-C		SSM-P		SSM-SS	
	0T	5T	0T	5T	0T	5T
T_C (K)	81.59	87.26	85.69	90.42	93.37	97.21

Tableau IV- 8: Températures de curie (T_C) des composés SSM-C, SSM-P et SSM-SS.

Il convient de noter que tous les échantillons présentent un comportement ferromagnétique avec une température de transition de phase proche. Leur aimantation est fortement influencée par la

taille des grains. Il augmente avec l'augmentation de la taille des grains et est la conséquence de la diminution des états magnétiquement désordonnés à la surface des grains. Par conséquent, l'augmentation de la taille des particules diminue le rapport surface / volume, augmentant ainsi l'aimantation. Cela conduit à une augmentation de la température de transition, et l'augmentation de T_C associée à une augmentation des tailles des grains.

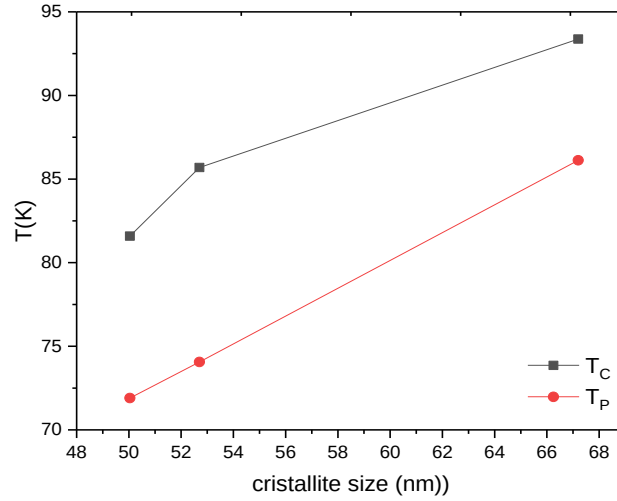


Figure IV-18: Évolution de la température de Curie T_C et la température de transition T_P de $Sm_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ en fonction de la taille de cristallites

IV-II-6- La distance de saut moyenne $R_h(T)$ et l'énergie de saut $E_h(T)$

La distance de saut moyenne $R_h(T)$ et l'énergie de saut $E_h(T)$ peuvent être écrites à une température donnée par [29] :

$$R_h(T) = \frac{3}{8} a \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/4} \quad (\text{IV-8})$$

$$E_h(T) = \frac{1}{4} K_B T^{3/4} T_0^{1/4} \quad (\text{IV-9})$$

Où 'a' est la longueur de localisation et est égale à 2.2 Å [34]. Les valeurs de T_0 ont été obtenues par l'équation $T_0 = 16a^3/k_B N(E_F)$ ($N(E_F)$ par la modélisation des courbes de la résistivité. Pour $T > 1.15 T_P$, les valeurs de $R_h(T)$ dépassent la longueur de localisation de 3-5 fois la distance Mn-Mn (0.387 nm [35]), ce qui suggère que les polarons se déplaçant par VRH sont responsables de la conductivité. Le mécanisme de conduction de ces échantillons obéit donc au saut de distance variable (VRH) [36].

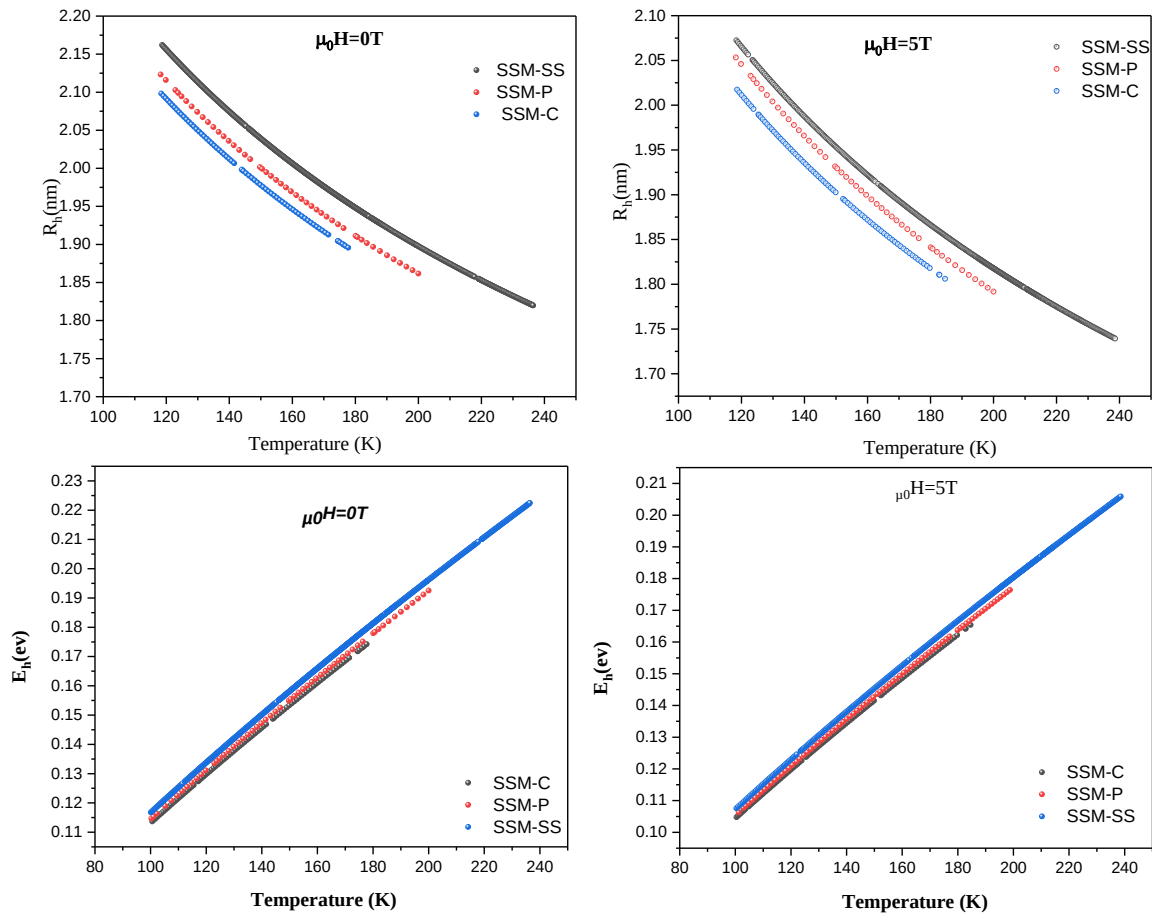


Figure IV-19 : distance moyenne du saut des porteurs de charges $R_h(T)$ et l'énergie du saut $E_h(T)$ resultantes du modèle 3D VRH à l'aide de l'équation (IV-12).

Conclusion

Nous avons préparé la série des oxydes de manganèse $\text{Sm}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ par trois méthodes. L'analyse structurale par DRX et la caractérisation morphologique par MEB ont montré que les paramètres structuraux et la taille moyenne des grains cristallins de ces manganites sont dépendantes de la méthode de synthèse. L'étude des phénomènes de transport électrique a montré que ces matériaux présentant une transition Isolant- métal à des températures T_p . Il a été trouvé une corrélation entre la taille des particules et la température de transition. Cette température décroît en fonction de la taille des grains. La méthode humide présente des valeurs de MR les plus élevées que la méthode de réaction à l'état solide. Ces valeurs étant associées à la granulométrie obtenue par la méthode de préparation.

Dans la région métallique ($T < T_P$), les données expérimentales de la résistivité sont bien ajustées avec l'équation $\rho(T) = \rho_0 + \rho_1 T + \rho_2 T^2 + \rho_5 T^5$, tandis que dans la région semiconductrice ($T > T_P$) les propriétés de conduction ont été approchées par les modèles de Mott de "saut" de polarons à étendu variable (VRH) et par le modèle du "saut" de petit polaron (SPH). Les changements dans ces propriétés de conduction ont été interprétés en se basant sur le fait que les tailles des grains augmentent les joints des grains et affaiblit donc la conductivité pour les sauts d'électrons par affaiblissement des interactions de double échange (DE).

Les résultats montrent qu'il est possible de préparer les manganites par les différentes méthodes. Chaque méthode a ses propres mérites de caractéristiques et peuvent être développées pour produire des cristallites de taille et de forme contrôlée et de morphologie désirée. Ceci aura un impact réel sur les propriétés structurales et de magnéto-transports.

RÉFÉRENCE DE CHAPITRE IV

Partie I

- [1] V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, Jana 2006, The crystallographic computing system, Institute of Physics, Praha, Czech Republic.
- [2] M. Aparnadevi and R. Mahendiran, *Tunable spin reorientation transition and magnetocaloric effect in $Sm_{0.7-x}La_xSr_{0.3}MnO_3$ series*, Journal of Applied physics 113, 013911 (2013). <https://doi.org/10.1063/1.4773337>
- [3] D. L. Rocco, A. A. Coelho, S. Gama, and M. de C. Santos, *Dependence of the magnetocaloric effect on the A-site ionic radius in isoelectronic manganites*, Journal of Applied physics 113, 113907 (2013). <https://doi.org/10.1063/1.4795769>
- [4] V.M. Andrade, S.S. Pedro, R.J. Caraballo Vivas, D.L. Rocco, M.S. Reis, A.P.C. Campos, A.A. Coelho, M. Escote, A. Zenatti, A.L. Rossi, *Magnetocaloric functional properties of $Sm_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ manganite due to advanced nanostructured morphology*, Materials Chemistry and Physics 172 (2016) 20-25. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.12.013>
- [5] R. D. Dhannon and C. T. Prewitt, *Effective ionic radii in oxides and fluorides*, Acta Cryst., 1969, B25, 925-946. <https://doi.org/10.1107/S0567740869003220>
- [6] M. Marezio, J. P. Remriko, P. D. Dernier, *The crystal chemistry of the rare earth orthoferrites*, Acta crysta, B 26, (1970), 2008-2022. <https://doi.org/10.1107/S0567740870005319>
- [7] J.I. Langford and A.J.C. Wilson, *Scherrer after Sixty Years: A Survey and Some New Results in the Determination of Crystallite Size*, Journal of Applied Crystallography. 11 (1978) pp. 102-113. <https://doi.org/10.1107/S0021889878012844>
- [8] E. J. Mittemeijer and U. Welzel, *"The state of the art "of the diffraction analysis of crystallite size and lattice strain*, Z. Kristallogr. 223 (2008) pp. 552–560. <https://doi.org/10.1524/zkri.2008.1213>
- [9] P. Scherrer, *"Bestimmung der Grosse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Rontgenstrahlen,"* Nachr. Ges. Wiss. Gottingen Math.-Phys. Kl. 26 (1918) pp. 98-100.
- [10] G. K. Williamson, W. H. Hall, *X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram*. Acta Metall. 1 (1953) pp. 22–31.
- [11] C. Vázquez-Vázquez, M.C. Blanco, M.A. López-Quintela, R.D. Sánchez, J. Rivas, S.B. Oseroff, *Characterization of $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_{3\pm\delta}$ particles prepared by the sol–gel route*, Journal of Materials Chemistry. 8 (1998) 991-1000, <https://doi.org/10.1039/A707226K>.
- [12] G. Lalitha, P. Venugopal Reddy, *Elastic behavior of some manganite-based orthorhombic $RMnO_3$ (R=Sm, Eu, Gd, Dy) multiferroics*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 320 (2008):754-759, <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2007.08.014>
- [13] R. Thaljaoui, W. Boujelben, M. Pekala, K. Pekala, J. Antonowicz, J.-F. Fagnard, Ph. Vanderbemden, S. Dabrowska, J. Mucha, *Structural, magnetic and magneto-transport properties of monovalent doped manganite $Pr_{0.55}K_{0.05}Sr_{0.4}MnO_3$* , Journal of Alloys and Compounds, 611 (2014) 427–432. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.05.114>
- [14] A. Ezaami, I. Sffir, W. Cheikhrouhou-Koubaa, M. Koubaa, A. Cheikhrouhou, *Critical properties in $La_{0.7}Ca_{0.2}Sr_{0.1}MnO_3$ manganite: A comparison between sol-gel and solid state process*, Journal of Alloys and Compounds 693 (2017) 658-666, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.223>
- [15] R. M. Thomas, L. Ranno, and J. M. D. Coey, *Transport properties of $(Sm_{0.7}A_{0.3})MnO_3$ (A= Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+})*, Journal of Applied Physics 81, 5763 (1997); <https://doi.org/10.1063/1.364719>

- [16] Malavasi L, M. C. Mozzati, S. Polizzi, C. B. Azzoni, and G. Flor, *Nanosized Sodium-Doped Lanthanum Manganites: Role of the Synthetic Route on Their Physical Properties*, Chem.Mater. 15 (2003), 5036-5043. <https://doi.org/10.1021/cm0311271>
- [17] L. Malavasi, M.C.Mozzati, C.B. Azzoni, G. Chiodelli, G. Flor, *Role of oxygen content on the transport and magnetic properties of $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ manganites*, Solid State Communication, Vol. 123, No. 8, 2002, pp. 321-326. [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(02\)00376-9](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(02)00376-9)
- [18] L. Malavasi, M. C. Mozzati, C. Tealdi, C. B. Azzoni and G. Flor. *Influence of Ru Doping on the Structure, Defect Chemistry, Magnetic Interaction, and Carrier Motion of the $La_{1-x}Na_xMnO_{3+\delta}$ Manganite*, J. Phys. Chem. B, 109, (2005) 20707-20713, <https://doi.org/10.1021/jp052423z>
- [19] L. E. Hueso, F. Rivadulla, R.D. Sanchez, D. Caeiro, C. Jardon, C. Vazquez-Vazquez, J. Rivas, M.A. Lopez-Quintela, *Influence of the grain-size and oxygen stoichiometry on magnetic and transport properties of polycrystalline $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_{3\pm\delta}$ perovskites*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 189(1998), 321-328, [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(98\)00257-1](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(98)00257-1)
- [20] A. Dutta, N. Gayathri, R. Ranganathan, *Effect of particle size on the magnetic and transport properties of $La_{0.875}Sr_{0.125}MnO_3$* , PHYSICAL REVIEW B 68, 054432 (2003). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.054432>
- [21] S.W. Ng, K.P. Lim, S.A. Halim, H. Jumiah, *Grain size effect on the electrical and magneto-transport properties of nanosized $Pr_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$* , Results in Physics 9 (2018) 1192–1200, <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.04.032>
- [22] A. Banerjee, S. Pal, S. Bhattacharya, B.K. Chaudhuri, H.D. Yang, *Particle size and magnetic field dependent resistivity and thermoelectric power of $La_{0.5}Pb_{0.5}MnO_3$ above and below metal–insulator transition*, J. Appl. Phys. **91**, 5125 (2002), <https://doi.org/10.1063/1.1459618>
- [23] G. Venkataiah, P.V. Reddy, *Structural, magnetic and magnetotransport behavior of some Nd-based perovskite manganites*, Solid State Commun. 136 (2005) 114-119. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2005.04.014>
- [24] N.F. Mott, Metal–Insulator Transitions, Taylor & Francis, London, 1990.
- [25] M. Viret, L. Ranno, J.M.D. Coey, *Magnetic localization in mixed-valence manganites*, Phys. Rev., B 55 (1997) 8067. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.55.8067>
- [26] Marwène Oumezzine, Sami Kallel, Octavio Peña, Nabil Kallel, Thierry Guizouarn, Francis Gouttefangeas, Mohamed Oumezzine, *Correlation between structural, magnetic and electrical transport properties of barium vacancies in the $La_{0.67}Ba_{0.33-x}MnO_3$ ($x = 0, 0.05$, and 0.1) manganite*, Journal of Alloys and Compounds 582 (2014) 640–646. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.08.011>
- [27] S. Hcini, S. Khadhraoui, S. Zemni, A. Triki, H. Rahmouni, M. Boudard, M. Oumezzine, *Percolation Model of the Temperature Dependence of Resistivity in $Pr_{0.67}A_{0.33}MnO_3$ ($A = Ba$ or Sr) Manganites*, J Supercond Nov Magn 26 (2013) 2181–2185. <https://doi.org/10.1007/s10948-012-1812-x>
- [28] A. G. Gamzatova, A. B. Batdalov, A. R. Kaul, and O. V. Mel'nikov, *Correlation of Electrical, Magnetic, and Thermal Properties of the $La_{0.85}Ag_{0.15}MnO_3$ Manganite near the Phase Transition Temperature*, Physics of the Solid State, 2011, Vol. 53, No. 1, pp. 182–188, <https://doi.org/10.1134/S1063783411010112>
- [29] Wasi Khan, Alim H. Naqvi, Maneesha Gupta, Shahid Husain, and Ravi Kumar, *Small polaron hopping conduction mechanism in Fe doped $LaMnO_3$* , THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS 135, 054501 (2011). <https://doi.org/10.1063/1.3615720>
- [30] M. Pattabiraman, G. Rangarajan, P. Murugaraj, *Electrical conduction through bond percolation in $Nd_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$* , Solid State Commun. 132 (2004) 7-11. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2004.07.021>
- [31] S.Bhattacharya, R.K.Mukherjee, B.K.Chaudhuri, H.D.Yang, *Effect of Li doping on the magnetotransport properties of $La_{0.7}Ca_{0.3-y}Li_yMnO_3$ system: Decrease of metal–insulator transition temperature*, Appl.Phys.Lett.82 (2003)4101, <https://doi.org/10.1063/1.1580650>

- [32] S. Mnefgui, N. Zaidi, N. Dhahri, J. Dhahri, E.K. Hlil, *Electrical transport properties and transport–entropy correlations in $La_{0.57}Nd_{0.1}Sr_{0.33}MnO_3$ manganite*, J. Magn. Mater. **384**, (2015) 219-223 , <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.02.049>
- [33] Souhir Bouzidi, Mohamed Amara Gdaiem, S. Rebaoui, J. Dhahri · E. K. Hlil, *Large magnetocaloric effect in $La_{0.75}Ca_{0.25-x}Na_xMnO_3$ ($0 \leq x \leq 0.10$) manganites*, Applied Physics A (2020) 126:60, <https://doi.org/10.1007/s00339-019-3219-z>
- [34] S. Ravi and Manoranjan Kar, *Study of magneto-resistivity in $La_{1-x}Ag_xMnO_3$ compounds*, Physica B Condens Matter. **348** (2004) 169-176. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2003.11.087>
- [35] X. J.Chen,C. L. Zhang, J. S. Gardner, J. L. Sarrao, C.C.Almasan, *Variable-range-hopping conductivity of the half-doped bilayer manganite $LaSr_2Mn_2O_7$* , phys. Rev. B **68** (2003), 064405, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.064405>
- [36] P.S. Prabhu, U.V. Varadaraju, *Electronic structure and half-metallic transport in the $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ system*, Phys. Rev. B **53** (1996) 1146.<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.53.1146>

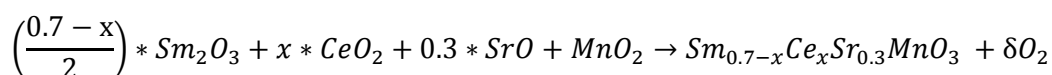
PARTIE II : Propriétés structurales, microstructurales et de magnéto-transports des manganites $\text{Sm}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$) synthétisées par la méthode sol-gel citrate.

Dans ce chapitre nous présentons une étude des propriétés structurales et de magnéto-transport des manganites $\text{Sm}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($x = 0.00 ; 0.10; 0.20$ et 0.30). Nos échantillons ont été préparés par la méthode citrate. Nous nous intéressons dans ce travail à l'étude de l'effet de la substitution du Samarium par le cérium sur les propriétés structurale et de magnéto-transport de cette famille tout en changeant le rapport $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ par introduit un cation quadrivalent. Une diminution du taux de Mn^{4+} et une variation du rayon ionique moyen $\langle r_A \rangle$ du site A de ce type des matériaux provoque une variation des propriétés physiques [1].

IV-II- Elaboration et caractérisation de $\text{Sm}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$)

IV-II-1- Elaboration :

Nos échantillons de formule $\text{Sm}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$) ont été préparées à partir des précurseurs de l'oxyde de samarium Sm_2O_3 , l'oxyde de cérium CeO_2 , l'oxyde de strontium SrO ainsi que l'oxyde de manganèse MnO_2 , avec des puretés supérieures à 99,9%, en utilisant la méthode citrate décrite dans le chapitre III. Les éléments sont pesés en quantités stœchiométriques imposés par la réaction chimique :



Les oxydes de départs : Sm_2O_3 , CeO_2 , SrO et MnO_2 ont été dissous séparément dans une solution d'acide nitrique (HNO_3), suites diluées dans de l'eau, puis mélangés ensemble. Après, on a ajouté de l'acide citrique selon le rapport molaire (atomes inorganiques): (acide citrique) = 1: 10. Le pH a été ajusté à environ 6.5 avec une solution d'hydroxyde d'ammonium NH_4OH , sous agitation continue. La solution résultante a été chauffée à 90 °C pendant 2 h, on obtient une formation de gel. On laisse sécher le gel foncé spongieux à 130 °C dans un four, puis il est décomposé à 300 °C / 5 h et à 500 °C pendant 2 h. Les poudres sont calcinées à l'air à 950 °C pendant 12 h, comprimées en pastilles (de 13 mm de diamètre et environ 2 mm d'épaisseur) et frittées à : 1080 °C / 24 h et 1180 °C / 20 h, avec un refroidissement naturel dans le four.

Dans les sections qui suivent nous allons adopté les abréviations ci-dessous pour désigner les échantillons étudiés.

$\text{Sm}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	Formule	Abréviation
x=0.0	Sm_{0.7} Sr_{0.3} MnO₃	Ce00
x=0.1	Sm_{0.6} Ce_{0.1} Sr_{0.3} MnO₃	Ce01
x=0.2	Sm_{0.5} Ce_{0.2} Sr_{0.3} MnO₃	Ce02
x=0.3	Sm_{0.4} Ce_{0.3} Sr_{0.3} MnO₃	Ce03

IV-II-2- Caractérisation des échantillons par diffraction des rayons X

IV-II-2-1- Conditions d'obtention des diagrammes DRX

Nous avons effectué des mesures de diffraction des rayons X (DRX) sur nos échantillons à l'aide du diffractomètre Rigaku MultiFlex 2kW de l'Université AİB- Bolu, Turquie. Les profils des raies ont été mesurés à la température ambiante à l'aide d'un système automatique de comptage point par point avec un pas de 0,02 pendant un temps de deux secondes sur un domaine angulaire 2θ variant de 20° à 80° . Ces mesures nous ont permis d'obtenir les données brutes de DRX présentés à la figure IV-19. La cristallinité des échantillons est améliorée et une meilleure définition de l'intensité du pic de XRD peut être observée. Les paramètres structuraux ont été affinés par la technique standard de Rietveld à l'aide du programme Jana2006 [2], en prenant en compte les faibles valeurs des résidus pour le motif pondéré R_{wp} , le motif R_p et la qualité de l'ajustement (GOF), comme indiqué dans le tableau IV-9.

La superposition des diagrammes calculés et observés obtenus par le logiciel jana 2006 est illustrée sur la figure IV-21.

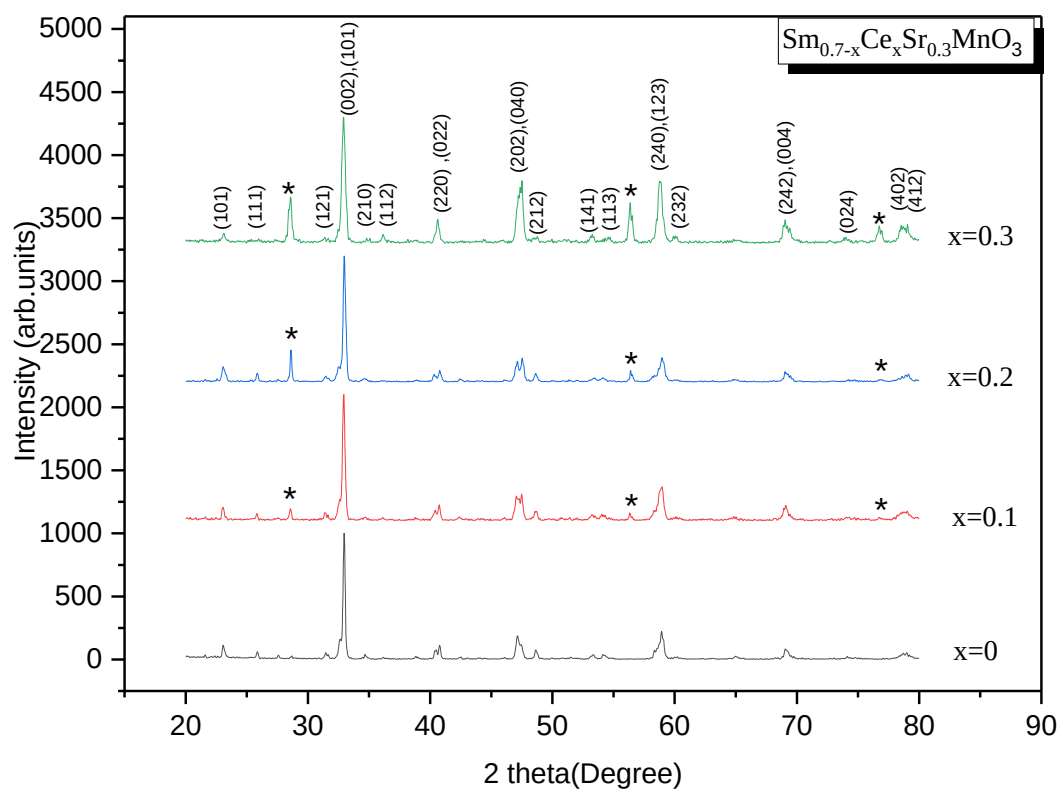


Figure IV-19 : Diagrammes de rayons X pour $\text{Sm}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, ($0 \leq x \leq 0.3$).

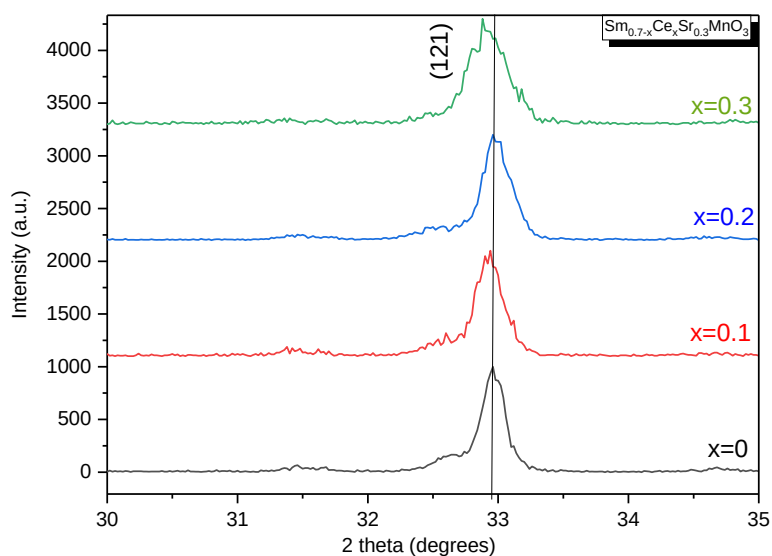


Figure IV-20: Evolution du pic principal en fonction du dopage

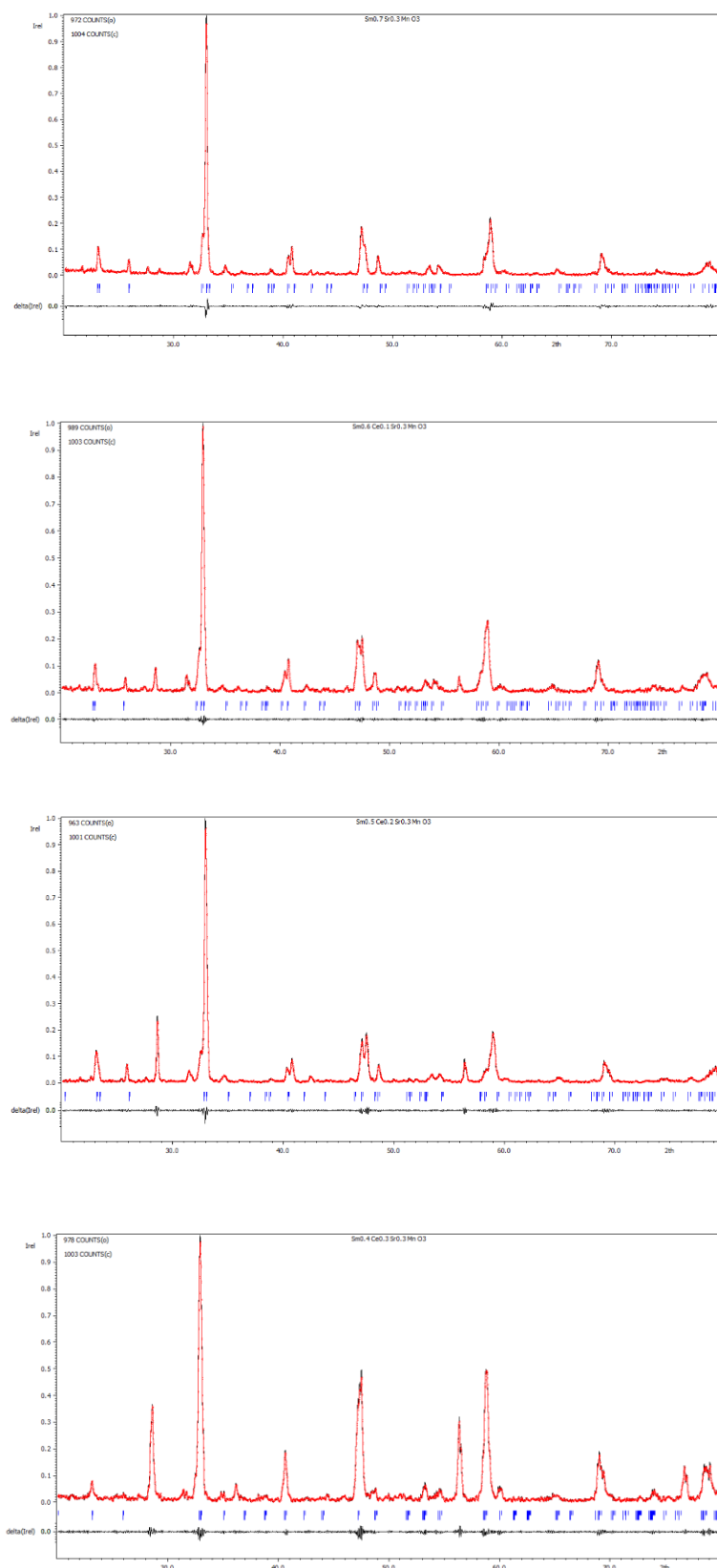


Figure IV.21: superposition des profils mesurés et calculés de DRX des échantillons $\text{Sm}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$).

Cette figure représente la différence entre les profils des spectres observé et calculé en utilisant la méthode de Rietveld, à l'aide de logiciel Jana2006. Les facteurs de reliabilité de profil obtenus à l'issue de cet affinement témoignent d'un bon ajustement entre le diagramme calculé et les données observées. Les détails de cet affinement sont résumés dans le tableau IV-9 :

	Ce00	Ce01	Ce02	Ce03
Rayon de site A $\langle r_A \rangle$ (Å)	1.1854	1.1692	1.153	1.1368
Facteur de tolérance t	0.9198	0.9140	0.9083	0.9025
La variance σ^2 (Å ²)	0.00665364	0.01074576	0.014313	0.0175536
Groupe d'espace	Pnma			
Cell parametres				
a(Å)	5.4593(2)	5.4286(1)	5.4184(1)	5.4007(1)
b(Å)	7.6702(2)	7.6706(2)	7.6907(4)	7.7094(2)
c(Å)	5.5063(2)	5.5036(1)	5.4513(2)	5.4394(1)
V(Å ³)	230.57(1)	229.17(3)	227.16(2)	226.47(4)
Discrepancy factors				
GOF	0.79	0.82	0.85	0.84
R _p (%)	5.41	5.10	6.27	5.71
R _{wp} (%)	8.14	8.65	9.76	8.60
Average crystallite size				
Scherrer method (D _{SC}) (nm)	23.63	28.67	30.41	34.82

Tableau IV-9: Résultats d'affinement de diagrammes de DRX de $\text{Sm}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.3$).

On voit clairement que l'échantillon est monophasé dans la game de mesure étudiée pour l'échantillon Ce00. Les modèles montrent que tous les pics de diffraction sont présents à des angles et à des positions similaires à ceux rapportés précédemment pour le composé $\text{Sm}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ [3]. En plus des lignes de la phase principale, certains pics sont également marqués avec le symbole (*) appartenant à la phase CeO_2 qui a été utilisée pour préparer les échantillons dopés Ce01, Ce02 et Ce03 (fichier PDF ICDD 43-1002). Les pics sont observés aux environs de $2\theta = 28,54^\circ$, $56,36^\circ$ et $76,74^\circ$ pour lesquels l'intensité augmente avec le dopage. La difficulté de dopage par CeO_2 est dûe au fait que sa température de fusion est très élevée (élément réfractaire de température de fusion = 2400°C). Ce composé qui ne réagit pas facilement avec les autres matériaux [4,5].

D'après le tableau IV-9, il semble que la réduction du volume de la maille est due au fait que les ions Ce^{4+} sont plus petits que les ions Sm^{3+} (les rayons de l'ion Ce^{4+} sont de $0,97 \text{ \AA}$ et l'ion Sm^{3+} de $1,132 \text{ \AA}$) [6]. Le comportement observé était prévisible car la substitution d'un cation plus petit au site A conduit à une diminution du rayon moyen du site A $\langle r_A \rangle$, ce qui réduit les paramètres de maille. Ce changement est un paramètre important dans l'évolution de la résistivité électrique.

L'affinement des diffractogrammes montre que tous les échantillons élaborés cristallisent dans une structure orthorhombique dans le groupe d'espace Pnma. La méthode d'affinement ajuste le diagramme de diffraction calculé au diagramme expérimental et permet de déterminer, avec précision, les paramètres de maille cristallins ainsi que les indices de Miller. Les résultats de l'affinement des phases élaborées par la méthode citrate confirme la validité du procédé expérimental puisque les phases obtenues sont bien cristallisées. Ce raisonnement est valable pour les autres phases élaborées par le même procédé de synthèse.

La figure IV-20 montre une vue agrandie des modèles de DRX de tous les échantillons indiquant le décalage du pic (101) vers les faibles angles avec l'augmentation du dopage. Il est clair à partir de l'encadré que lorsque les substitutions avec Ce augmentent, il y a une augmentation de la largeur totale à mi-hauteur (FWHM) et par conséquent, la taille de la cristallite augmente. Ces tailles mises en évidence dans le tableau IV-9 ont été calculées à l'aide de la formule de Scherer [7] $D_s = k\lambda / \beta \cos \theta$. $k \sim 0,89$ est le facteur de forme, λ est la longueur d'onde des rayons X, β est la différence de largeur du demi-maximum des pics entre l'échantillon et le silicium standard utilisé pour calibrer la largeur intrinsèque associée à l'équipement, et θ est le angle de diffraction. Le décalage vers les faibles angles indique une diminution des paramètres de maille et un rétrécissement du volume de la maille avec le dopage. La largeur totale à mi-hauteur (FWHM ; largeur du pic) augmente avec le dopage, et est dûe une augmentation de la taille des cristallites de 23,63 nm (Ce00) à 34,82 nm (Ce03).

Les distorsions du réseau peuvent être causées par l'effet Jahn-Teller inhérent à l'état de spin élevé Mn^{3+} ou de l'octaèdre MnO_6 conduisant à la formation d'un réseau orthorhombique. En outre, le facteur de tolérance, t , est introduit pour décrire la partie ionique entre les ions du site A et B et pour prédire la distorsion de la structure pérovskite. Ceci est défini par l'expression suivante [8]:

$$t = \frac{\langle r_{(Sm,Ce,Sr)} \rangle + \langle r_O \rangle}{\sqrt{2}(\langle r_{Mn} \rangle + \langle r_O \rangle)}$$

Pour nos composés $Sm_{0,7-x}Ce_xSr_{0,3}MnO_3$, la valeur de t est inférieure à 0,93 [9] confirment ainsi la structure orthorhombique de nos échantillons comme montre le [tableau-9](#). Cela confirme la stabilité de cette structure. Selon Shannon [6], le rayon ionique $r_{Sm^{3+}} = 1,132 \text{ \AA}$ est supérieur à $r_{Ce^{4+}} = 0,97 \text{ \AA}$. En revanche, la moyenne $r_{Mn^{3+}} = 0,645 \text{ \AA}$ est supérieure à celle de $r_{Mn^{4+}} = 0,53 \text{ \AA}$. Avec la diminution du rayon ionique moyen, t diminue de 0,9198 pour $x = 0$ à 0,9025 pour $x = 0,3$. L'angle de liaison Mn-O-Mn s'écarte progressivement de 180° .

Nous remarquons qu'une substitution du samarium par le cérium induit une diminution du volume de la maille. Une variation des paramètres a, b et c entraîne des déformations de l'octaèdre MnO_6 . Par conséquent ? la probabilité de transfert de charge entre l'ion Mn et les autres ions diminue. Cette variation pourra être expliquée par l'effet de la taille des cations occupant le site A. La valence mixte dans ces manganites assure la neutralité de charge dans ces composés. La formule développée peut s'écrire $(\text{Sm}_{0.7-x}^{3+}\text{Ce}_x^{4+})\text{Sr}_{0.3}^{2+}(\text{Mn}_{0.7-x}^{3+}\text{Mn}_x^{2+}\text{Mn}_{0.3}^{4+})\text{O}_3^{2-}$, en faisant une substitution du sm (trivalent) par Ce (quadrivalent) qui engendre d'augmenté Mn^{3+} et diminue le taux de Mn^{4+} en fonction de taux de substitution.

Les valeurs de $\langle r_A \rangle$ sont définies par la somme de rayons ioniques de chaque élément existant dans ce site. Dans notre cas $\langle r_A \rangle = (0.7-x) \cdot r[\text{Sm}^{3+}] + x \cdot r[\text{Ce}^{4+}] + 0.3 \cdot r[\text{Sr}^{2+}]$. Les rayons utilisés sont tirés des tables de rayons ioniques établies par Shannon, la distorsion des octaèdres MnO_6 est suffisamment importante pour que le polyèdre de coordination des atomes du site A soit déformé et que le nombre effectif de leurs atomes plus proches voisins puisse être considéré comme égal à 9 [10].

IV-II-3- Analyse par microscopie électronique à Balayage

L'analyse par microscopie électronique à balayage a été effectuée dans l'objectif d'avoir une idée sur la morphologie ainsi que la taille des particules. Les images résultantes de cette analyse sont représentées dans la figure IV-22.

Les clichés MEB montrent des échantillons formés de particules fortement agglomérées avec une distribution granulométrique quasiment homogène et une forme des grains bien définie de taille micrométrique.

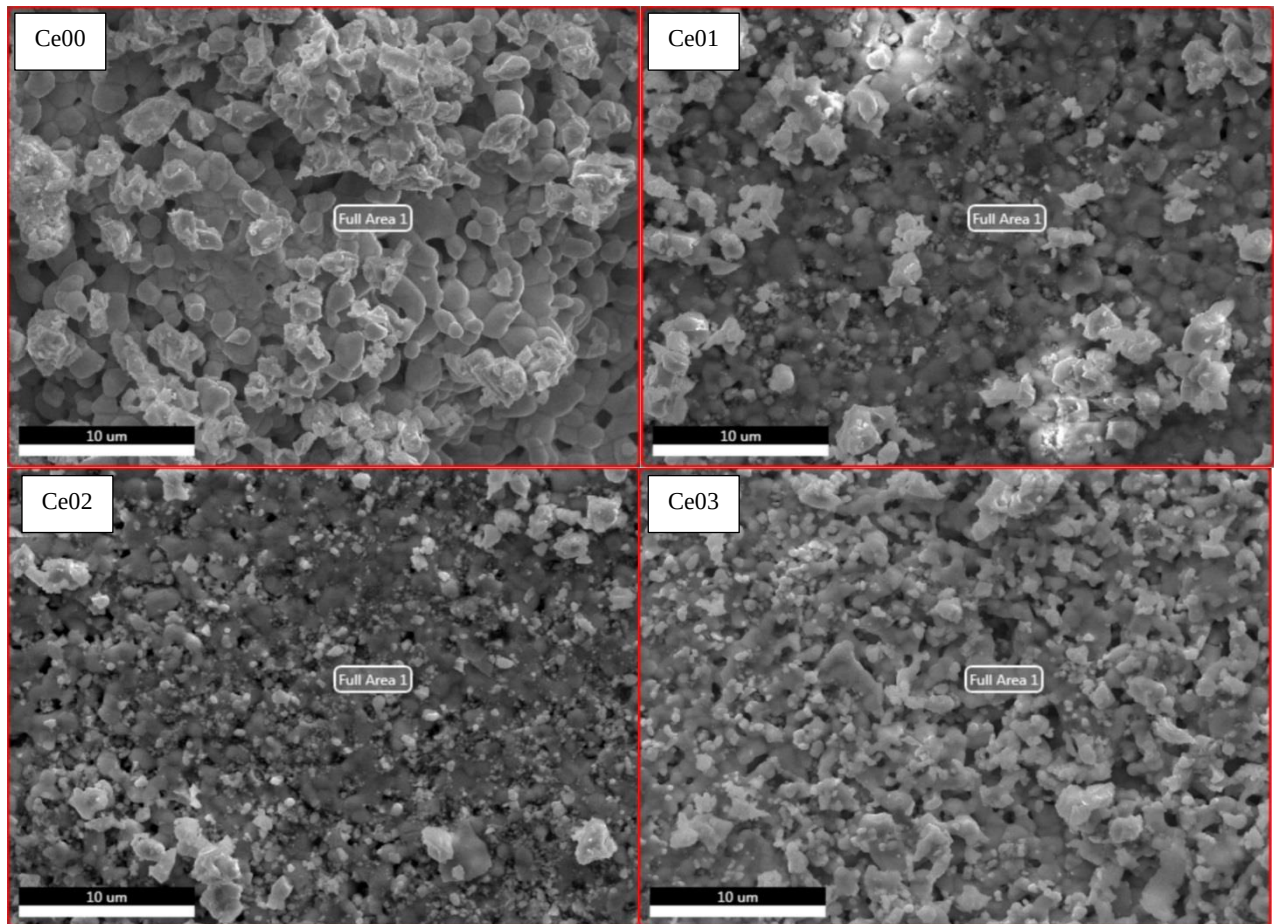


Figure IV.22 : Images MEB des composés Ce00,Ce01,Ce02 et Ce03.

On peut remarquer que nos échantillons ont des caractéristiques polycristallines. Les tailles moyennes des particules ont été déterminées par le logiciel ImageJ [11] et calculées à l'aide des fonctions gaussiennes. L'ajustement gaussien indique une taille moyenne de grain sont : 1.44 µm, 1.75 µm, 1.81 µm et 2.12 µm des échantillons Ce00, Ce01, Ce02 et Ce03, respectivement. Ces valeurs sont significativement plus grandes que celles déterminées à partir du modèle XRD. En effet, chaque grain analysé par MEB est composé d'une multitude de cristallites beaucoup plus petites, et comme les rayons X ont une résolution beaucoup plus élevée que celle du MEB. Cela indique que chaque particule est formée de plusieurs cristallites [12,13, 14], la taille des cristallites estimée à partir de XRD est beaucoup plus petite que celle obtenue par MEB [15]. On observe que la taille moyenne augmente en fonction de la teneur en Ce.

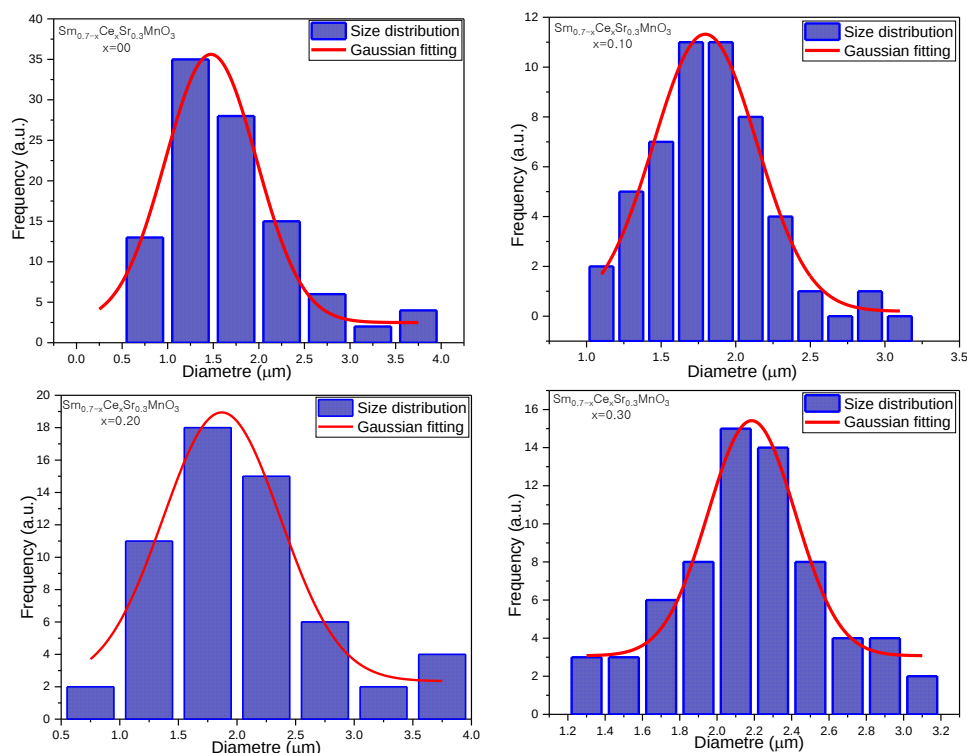


Figure.23 : Histogrammes de distribution de taille des particules à partir des images MEB du $\text{Sm}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.3$).

IV-II-4- Analyse par spectroscopie à rayons-X à dispersion d'énergie (EDAX)

Cette analyse consiste à enregistrer les raies caractéristiques émises par chaque élément et à la détermination de leurs intensités relatives. Ceci permet d'accéder aux proportions relatives de chacun des éléments dans l'échantillon.

Ils existent plusieurs paramètres qu'il faut prendre en considération afin d'avoir les meilleurs résultats d'analyse. L'échantillon à analyser doit être plan, poli, conducteur et stable sous le faisceau de rayon X dans la zone d'analyse.

Les spectres obtenus par analyse EDAX de tous les composés sont illustrés dans la figure IV-24. Cette analyse Les spectres d'EDAX montrent la présence des différents éléments chimiques (Sm, Ce, Sr, Mn et O) pour les échantillons, On note qu'il y a un petit pic non identifié appartenant au carbone à 0.277 KeV qui correspond à la raie $K\alpha$. Le carbone dû à l'effet de contamination, n'a pas été pris en considération dans le calcul des teneurs.

On voit clairement la présence de Ce dans les composés dopés. L'intensité des pics caractéristiques de cet élément augmente avec l'augmentation du taux de dopage dans l'échantillon, cette observation est tout à fait en accord avec nos analyse DRX qui ont montré des

poudres monophasique et homogène ayant des intensités des pics caractéristiques de Cerium augmente avec l'augmentation du taux de dopage.

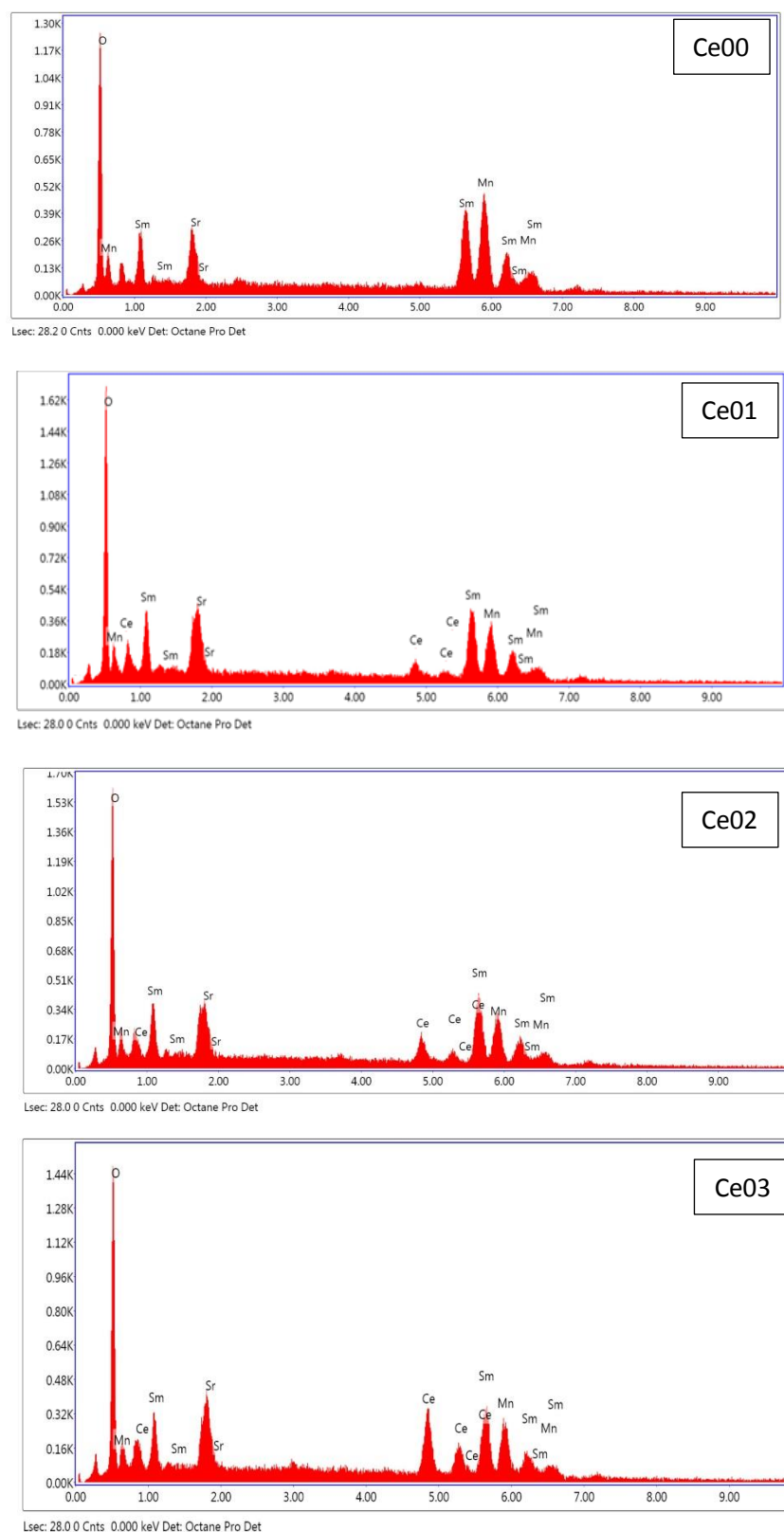


Figure IV.24 : Images EDAX des composés Ce00, Ce01, Ce02 et Ce03.

IV-II-5- Mesures de la résistivité en fonction de la température et du champ magnétique

La figure IV-25 montre l'évolution de la résistivité en fonction de la température des composés Ce00, Ce01, Ce02, Ce03. Une Transition isolant métal est clairement observée à la température T_{MI} dont les valeurs, sous champ nul, sont regroupées dans le tableau IV-10. Cette température est augmentée par un dopage de 55,83 K pour $x = 0$ à 75,07 K pour $x = 0,3$. Une augmentation similaire de T_{MI} par dopage tétra-valence (Ce^{4+} , Te^{4+} , Zr^{4+}) dans les échantillons à base de (La) est rapportés par d'autres groupes [16-20]. La valeur obtenue (55,83 K) pour l'échantillon non dopé $Sm_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ ($x = 0$) est légèrement inférieure à celle observée (63 K) pour le même échantillon préparé par la méthode de réaction à l'état solide [21]. Ce résultat était attendu, car la méthode de réaction à l'état solide donne généralement des valeurs de T_{MI} plus élevées que celle du sol-gel [22].

Il a été montré par de nombreux groupes [11,16-20,23,24] que l'évolution du T_{MI} avec dopage dépend de la taille moyenne $\langle r_A \rangle$ du site A, de la taille des cristallites D des échantillons et la densité. D'autre part, il a été montré [26-20,25,38] à partir de la spectroscopie d'absorption des rayons X et de la spectroscopie photoélectronique aux rayons X que le dopage électronique des manganites par Ce^{4+} conduit à un mélange d'ions Mn^{2+} , Mn^{3+} et Mn^{4+} . Il est souligné les effets très similaires des ions Mn^{2+} et Mn^{4+} sur les propriétés magnétiques et de transport. De la même manière, lorsque la taille moyenne $\langle r_A \rangle$ du site A est augmentée dans le composé $Nd_{0,67}Sr_{0,33}MnO_3$ dopé Ce^{4+} , la valeur T_{MI} diminue [39]. De plus, il a été montré que l'amélioration de la taille des cristallites D dans les échantillons préparés par la technique sol-gel conduit à une augmentation des valeurs T_{MI} [40]. Sur la base de ces études, nous pouvons conclure que le déplacement du T_{MI} vers des températures élevées dans notre cas pourrait résulter des effets combinés de la diminution de la taille moyenne $\langle r_A \rangle$ du site A (Sm, Ce, Sr), l'augmentation de la taille des cristallites et augmentation du rapport $(Mn^{2+}, Mn^{4+}) / Mn^{3+}$ qui favorise le mécanisme de double échange. L'effet de la petite quantité ségrégée de CeO_2 dans les échantillons dopés n'a pas pu être pris en considération, car il est connu pour réduire le T_{MI} [41].

Le tableau IV.10 montre que les échantillons dopés présentent également une résistivité plus élevée au T_{MI} , en accord avec les résultats observés pour d'autres phases dopées au cérium [5,42,43,16,44]. Cela peut être dû à la différence de rayons ioniques de Ce^{4+} et Sm^{3+} qui provoque des défauts locaux importants au site A des mailles élémentaires des échantillons dopés [45].

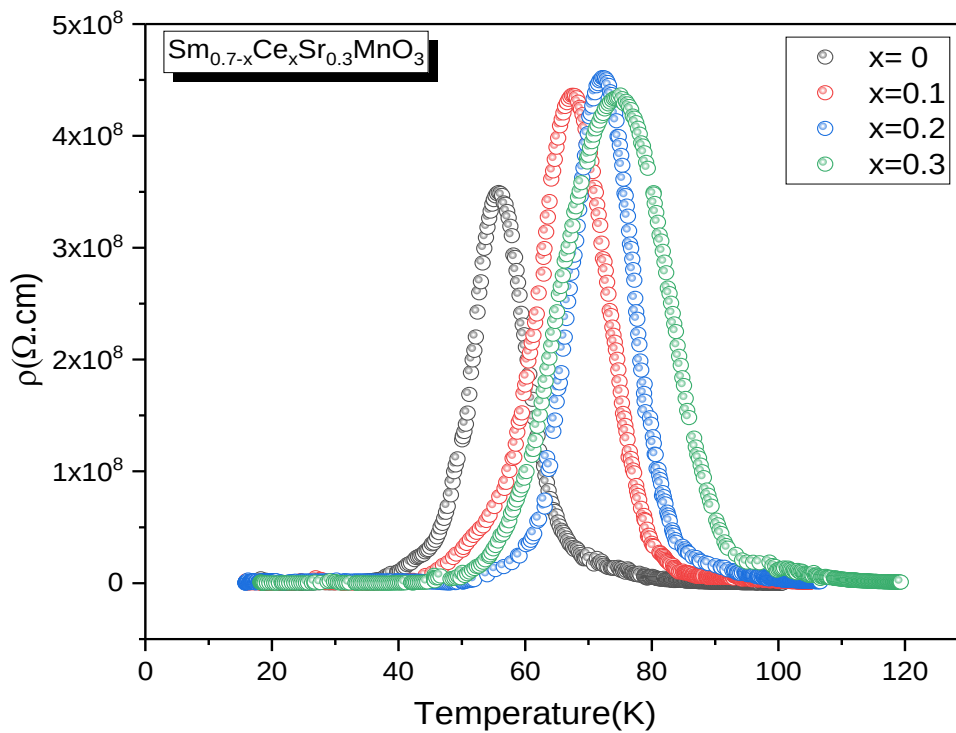


Figure IV.25 : Dépendance en température de la résistivité des échantillons de $\text{Sm}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.3$), synthétisés par voie citrate sous zéro champ magnétique.

La figure IV-26 montre l'effet de l'application d'un champ magnétique de 5 T sur les courbes de résistivité. Comme on s'y attendait [5,46], le pic d'intensité correspondant à la transition métal-isolant est réduit et le T_{MI} passe à des températures élevées donnant lieu à un effet CMR. Comme suggéré par le mécanisme DE, ce résultat peut être dû au fait que le champ magnétique appliqué induit la délocalisation des porteurs de charge et améliore le saut des électrons par exemple entre les ions (Mn^{2+} , Mn^{4+}) et Mn^{3+} dans les échantillons dopés [19, 47].

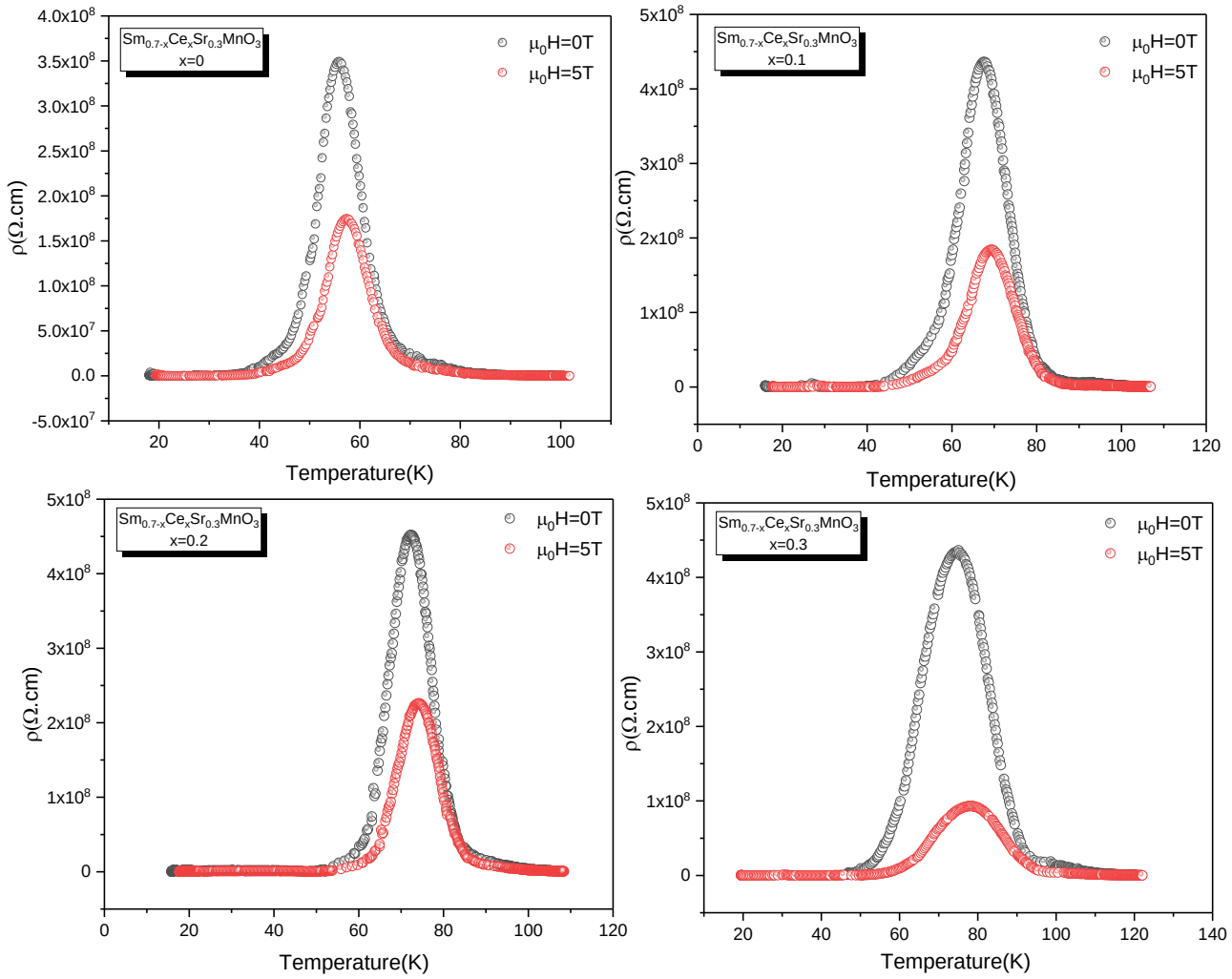


Figure IV.26 : Effet du champ magnétique sur la résistivité des composés $\text{Sm}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($x = 0.0 ; 0.10 ; 0.2$ et 0.3).

Samples	$T_{\text{IM}}(^{\circ}\text{K})$		$\rho(\Omega.\text{Cm})$ à T_{IM}		MR_{max} (%)	$T_{MR_{\text{max}}}$ (K)
	$\mu_0 H = 0\text{T}$	$\mu_0 H = 5\text{T}$	$\mu_0 H = 0\text{T}$	$\mu_0 H = 5\text{T}$		
Ce00	55.83	57.36	3.39×10^8	1.74×10^8	66.70	50.05
Ce01	67.65	69.39	4.36×10^8	1.84×10^8	78.13	54.39
Ce02	72.18	74.01	4.52×10^8	2.26×10^8	90.63	51.95
Ce03	75.07	78.52	4.36×10^8	9.36×10^7	97.96	58.22

Tableau IV-10 : Valeurs de MR_{max} (%) et $T_{MR_{\text{max}}}$ (K) des composés $\text{Sm}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.3$).

IV-II-6- Magnéto-résistance

La figure IV-27 montre la variation de la MR en fonction de la température, MR calculé à partir des données expérimentales de la figure IV-26. Ces courbes montrent la présence de pics autour de la température de transition métal-isolant. Lors de l'augmentation de la température, le MR augmente d'abord, passe par un maximum et redescend à nouveau. Les valeurs de MR sont améliorées par dopage de la même manière que les composés à base de lanthane, comme le rapportent certains d'entre nous [5]. Les valeurs les plus élevées obtenues (MR_{max}) sont données dans le tableau IV-10 avec la température correspondante (T_{MRmax}). Il passe de 66,70% pour l'échantillon non dopé ($x = 0$) à 97,96% pour l'échantillon le plus dopé ($x = 0,3$). La valeur la plus élevée obtenue de 97,96% est bien supérieure à celle observée (66,18%) pour $x = 0,3$ dans la série $La_{0,7-x}Ce_xCa_{0,3}MnO_3$ préparée par la méthode de réaction à l'état solide [5].

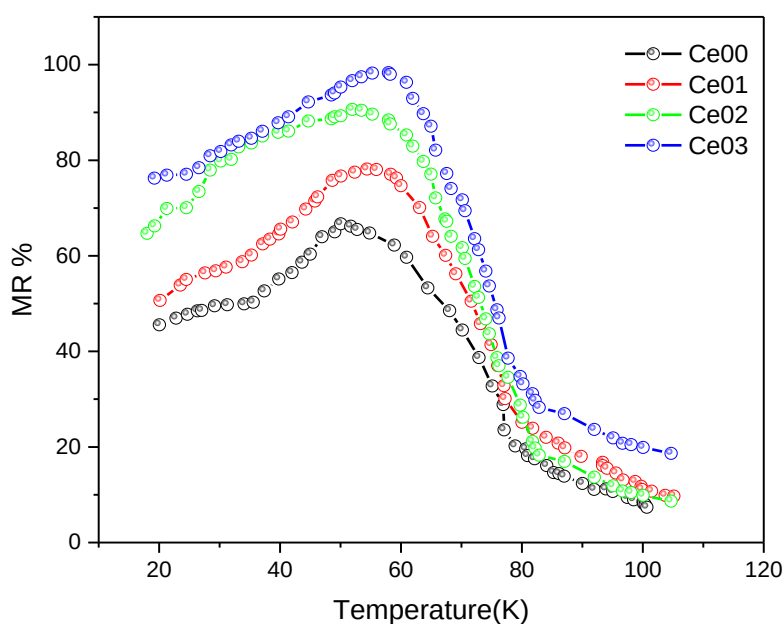


Figure IV.27: Magnéto-résistance en fonction de la température des composés $Sm_{0,7-x}Ce_xSr_{0,3}MnO_3$ ($x = 0 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,3$).

IV-II-7- Mécanismes de conduction

IV-II-7-1- Modèle de Percolation

Nous avons étudié le mécanisme de magnéto-transport dans toute la gamme de température en utilisant le modèle de percolation donné par l'équation (IV-7).

La figure IV.28 montre les résultats simulés et expérimentaux pour la courbe $\rho(T)$ obtenue en champ nul et avec un champ magnétique appliqué 5 T pour $\text{Sm}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. Les meilleurs paramètres d'ajustement sont répertoriés dans le tableau IV-11. Il convient de mentionner que ce modèle convient pour expliquer le transport électrique de $\text{Sm}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. D'après le tableau IV-11, la réduction des ρ_0 , ρ_2 et ρ_5 pourrait être attribuée à la diminution des fluctuations de spin des électrons en présence d'un champ magnétique. On peut également remarquer la diminution et U_0 avec l'augmentation du champ magnétique. Cela est dû à la tentative de spin d'aligner le long du champ magnétique, ce qui favorise la conduction et diminue la capacité de localisation de la charge. De plus, les électrons qui sautent nécessitent moins d'énergie. Cela implique par exemple que le saut d'électrons devient plus facile et nécessite moins d'énergie. T_C^{mod} montre un comportement croissant en fonction du champ appliqué en raison de l'amélioration des tendances métalliques qui déplace T_P vers des valeurs plus élevées et donc T_C^{mod} varie de 57.02 K à 76.23 K, et de 59.43 K à 78.34 K respectivement sous un champ magnétique appliqué de 0 et 5 T. En conséquence, T_C^{mod} est proche du T_P . Ces accords confirment que les domaines FM et les régions PM coexistent près de T_P .

$$\rho(T) = \left((\rho_0 + \rho_2 T^2 + \rho_5 T^5) \left(\frac{1}{1 + \exp\left(\frac{-U_0\left(1 - \frac{T}{T_C^{\text{mod}}}\right)}{K_B T}\right)} \right) \right) + \left(\frac{\exp\left(\frac{-U_0\left(1 - \frac{T}{T_C^{\text{mod}}}\right)}{K_B T}\right)}{1 + \exp\left(\frac{-U_0\left(1 - \frac{T}{T_C^{\text{mod}}}\right)}{K_B T}\right)} \right) (\rho_0 T \exp\left(\frac{E_a}{K_B T}\right)) \dots \dots$$

....(IV-7)

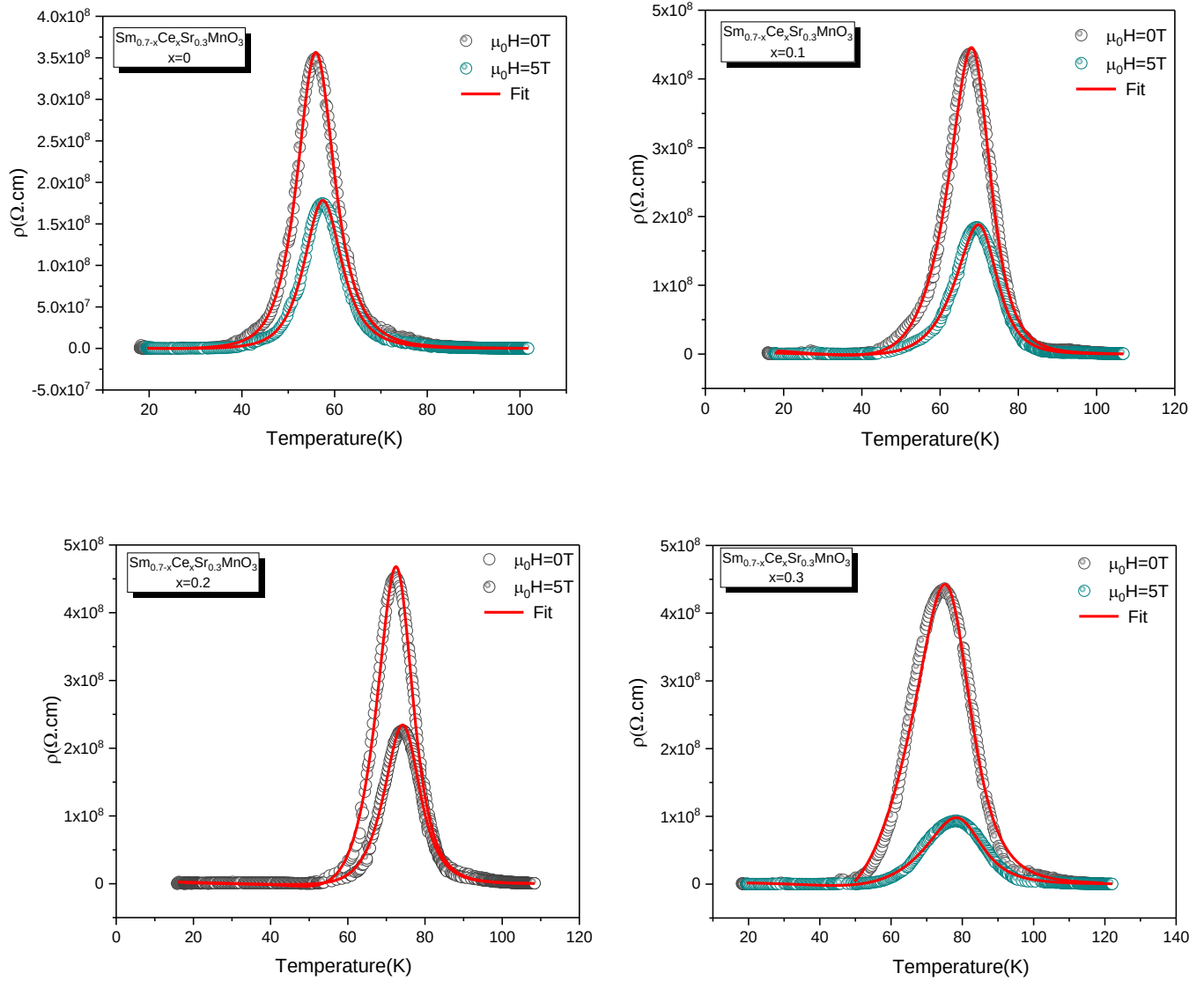


Figure IV.28: Evolution de la résistivité électrique en fonction de la température $\rho(T)$, des toutes les échantillons. Les données expérimentales sont représentées par les ronds vides. Les ronds pleins (en rouge) représentent le meilleur ajustement de ces données au toute la gamme de température à l'aide de l'équation (IV-11).

x	ρ_0 ($\Omega.cm$)	ρ_2 ($\Omega.cm/K^2$)	ρ_5 ($\Omega.cm/K^5$)	$\rho_{01} \times 10^6$ ($\Omega.cm$)	E_d/K_B (meV)	U_0/K_B (K)	T_C^{mod} (K)	f_{FM} at T_C^{mod}	R^2 (%)
$x=0.00$									
0T	0.067	3967.25	0.115	1.35	1070.89	9167.92	57.02	0.5	99.89
5T	0.023	2877.90	0.057	1.05	1120.24	5924.56	59.43	0.5	99.89
$x=0.10$									
0T	1.59×10^{-3}	5590.48	0.119	9.13	1574.94	7456.36	65.32	0.5	99.71
5T	4.07×10^{-4}	4535.43	0.038	2.82	1649.57	5564.54	68.98	0.5	99.72
$x=0.20$									
0T	1.47×10^{-4}	3857.32	0.127	3.51	1852.86	7234.26	71.45	0.5	99.72
5T	2.26×10^{-4}	2989.69	0.016	2.24	1802.37	4654.73	73.76	0.5	99.78
$x=0.30$									
0T	1.36×10^{-4}	9275.95	0.136	6.89	1396.35	6846.93	76.23	0.5	99.38
5T	1.7×10^{-4}	3276.01	0.011	2.71	1471.79	4076.87	78.34	0.5	99.73

Tableau IV-11 : Résultats de la modélisation dans toute la gamme de température des composés synthétisé l'aide de l'équation (IV-7).

IV-II-7-2- Fraction ferromagnétique f_{FM}

La figure IV-29 montre la variation de fraction volumique de la phase Ferromagnétique en fonction de température, qui a été obtenue à partir des résultats de l'ajustement de la variation expérimentale $\rho(T)$ avec l'utilisation de l'expression (3) dans un champ magnétique nul.

On peut voir que la fraction volumique f est proche de l'unité à des températures inférieures à T_C et qu'avec une augmentation de la température à $T > T_C$, la fraction volumique de la phase FM approche de zéro. Dans la présente approche, la transition de l'état PM ($f = 0$) à l'état FM ($f = 1$) se produit sur une gamme de température étroite (~ 10 K) près de T_C . Un comportement similaire à la transition magnétique couramment observée dans les mesures d'aimantation [26, 27], Hcini et al.[28] ont constaté que les valeurs T_C obtenues par les dérivées de la magnétisation réduite dm/dT et la fraction volumique de la région FM df/dT sont très proches.

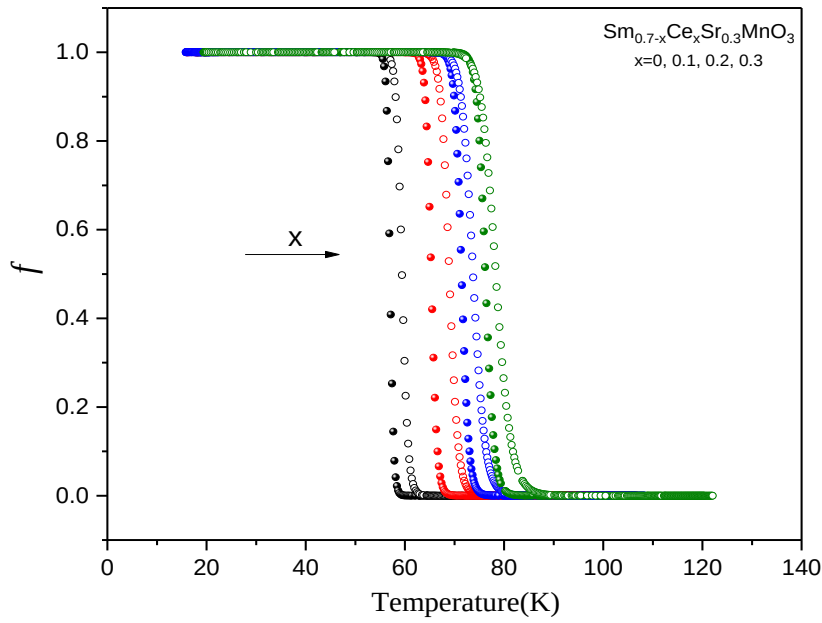


Figure IV.29: Fraction volumique des phases ferromagnétique (f) en fonction de la température pour les composés sous zéro et 5 Tesla.

Pour déterminer la valeur de la température de curie T_c , nous avons utilisé la méthode point d'inflexion de la transition en utilisant la dérivée numérique df/dT décrite au chapitre IV partie I.

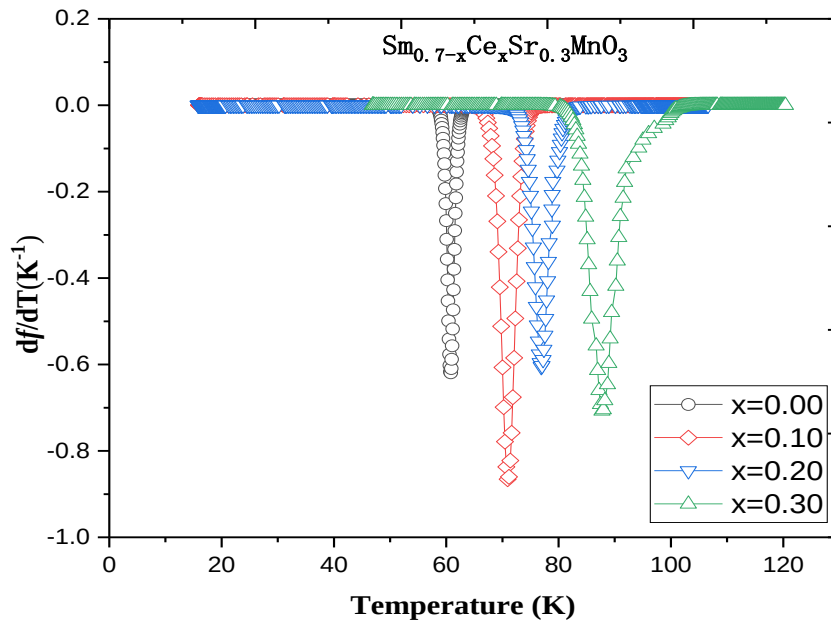


Figure IV.30: Dérivée de la fraction volumique (df / dT) en fonction de la température pour les échantillons $\text{Sm}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, ($0.0 \leq x \leq 0.3$).

Nous remarquons que la température T_c augmente en fonction de la substitution x , G. Venkataiah et al. [29] Ont rapporté que les propriétés électriques et magnétiques sont contrôlées par trois facteurs : (i) le rayon de cation moyen $\langle r_A \rangle$, (ii) la densité du porteur de charge déterminée par le taux de dopage (iii) effet de désordre des cations ou mismatch effect σ^2 et quantifiable par la variance σ^2 de la distribution des rayons cationiques sur le site A.

Ces courbes montrent que tous les échantillons présentent une transition d'un état ferromagnétique au-dessous de la température de Curie T_C à un état paramagnétique, au-dessus de T_C . D'autre part, il est à noter que l'aimantation augmente en augmentant le taux de cérium. En effet, le composé de départ $\text{Sm}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ contient des ions $(0.7)\text{Mn}^{3+}$, et $(0.3)\text{Mn}^{4+}$ par unité formulaire, et seules les interactions ferromagnétiques à travers $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Mn}^{4+}$ peuvent dominer, ce qui favorise l'apparition des interactions de double échange qui domine les autres intensités d'interactions de super échange et assure un comportement ferromagnétique à basses températures.

La substitution de Samarium (trivalent) par le Cérium (quadrivalent) dans les composés, et selon la formule développée des échantillons : $(\text{Sm}_{0.7-x}\text{Ce}_x^{4+})\text{Sr}_{0.3}^{2+}(\text{Mn}_{0.7+x}^{3+}\text{Mn}_{0.3-x}^{4+})\text{O}_3^{2-}$, entraîne la réduction des ions Mn^{4+} en Mn^{3+} , car la conformément à la neutralité électrique, est égal à $(0.3-x)$ alors que celui de Mn^{3+} est de $(0.7+x)$. L'augmentation de taux de substitution de Ce^{4+} fait augmenter le nombre d'ions Mn^{3+} . Ceci a pour conséquence d'affaiblir le mécanisme ferromagnétique de double échange entre les ions Mn^{3+} et Mn^{4+} et d'accroître le mécanisme antiferromagnétique de super échange entre les ions Mn^{3+} . En effet, la température de transition T_C peut être influencée par un second facteur qui résulte de la densité du porteur de charge déterminée par le taux de dopage.

Nous avons calculé l'effet de désordre dans le site A de tous nos échantillons et nous avons représenté les variations de la variance et celle du rayon ionique moyen $\langle r_A \rangle$ du site A en fonction de la substitution sur la figure IV-31.

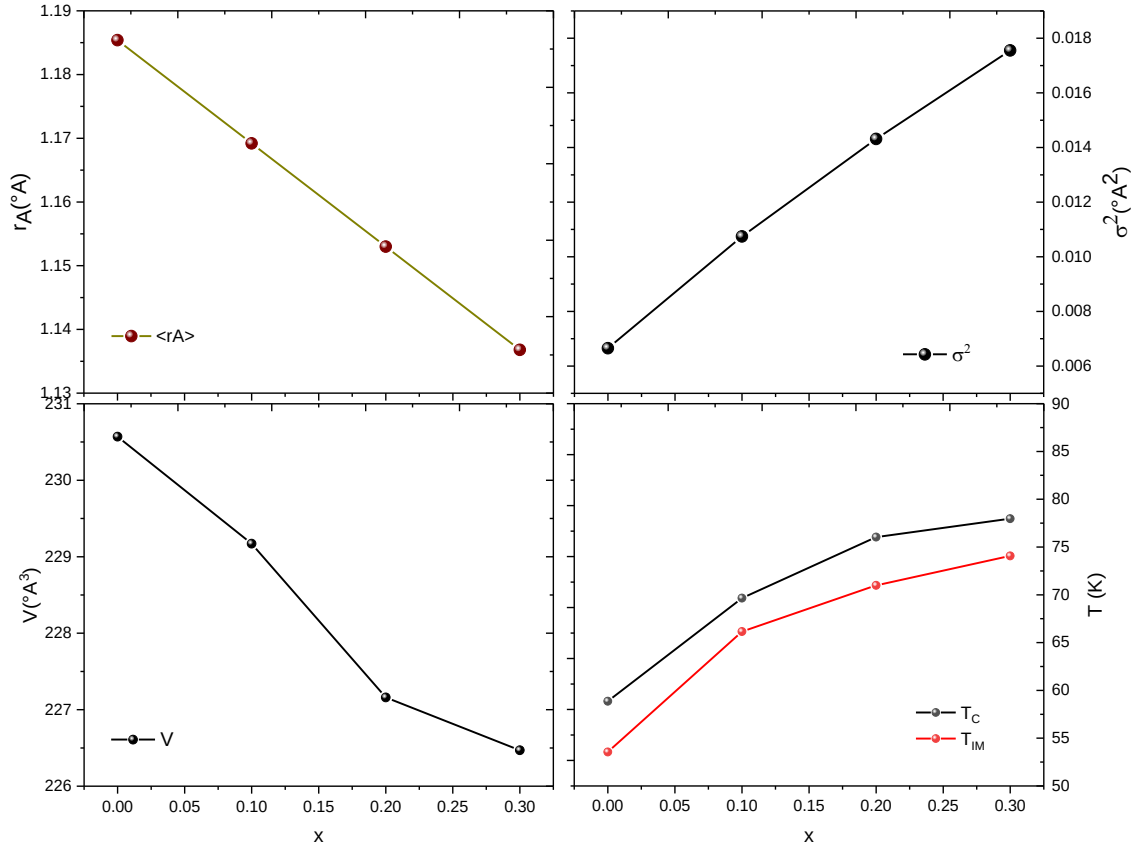


Figure IV.31: Variation de $\langle r_A \rangle$, σ^2 , Volume de la maille et de la T_C , T_{IM} en fonction du taux de Cerium

Le taux de substitution x fait augmenter l'effet de désordre dans le site A. Ce désordre qualifie la différence de taille des cations occupant le site A et se quantifie par la variance σ^2 de la distribution des rayons cationiques du site A. [21].

Cette figure montre une diminution du rayon cationique $\langle r_A \rangle$ et le volume V , et une augmentation de σ^2 . La substitution du Samarium (Sm^{3+}) par un ion de rayon cationique de taille différente et inférieure à son rayon fait diminuer le rayon cationique moyen $\langle r_A \rangle$ ce qui modifie les angles Mn-O-Mn et les distances Mn-O [30,31,32].

La température de transition T_C passe de 60.81 à 78.72 K lorsque $\langle r_A \rangle$ diminue de 1,260 à 1,244 Å. Ces résultats sont en accord avec la théorie de Zener sur le double échange et peuvent être expliqués en termes de rayon moyen du site de cation A. L'augmentation de T_P (en accord avec l'augmentation de T_C) lorsque le taux de Ce^{4+} augmente dans notre système devrait être

attribuée à la diminution du Mn^{4+} . Ce qui affaiblit les interactions de double échange $\text{Mn}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Mn}^{4+}$.

Les différents effets de substitution par Ce doivent être pris en considération, notamment :

- ✓ La réduction du ratio Mn^{4+} , qui conduit à une réduction de la concentration des porteurs.
- ✓ La modification de la structure de la maille due à la variation de rayon ionique dans le site A, qui conduit à une réduction de la concentration des porteurs.

Ces derniers montrent que le mécanisme du double échange est détruit par le dopage de Ce sur le site A, ce qui cause la réduction du ferromagnétisme et de la conduction métallique aussi la température T_c augmente, l'effet CMR augmente ainsi que la résistivité.

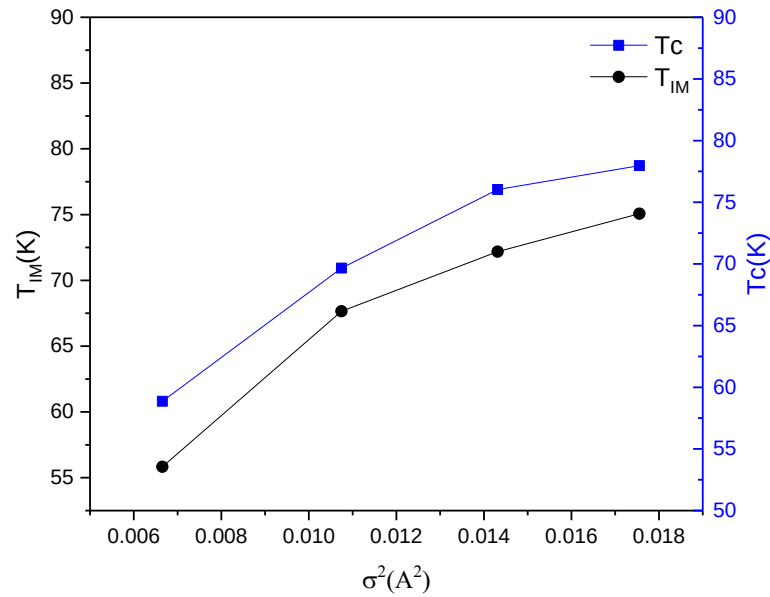


Figure IV.32 : Variation de T_c et T_{IM} en fonction de σ^2

La Fig.IV-32 montre une variation des températures de transition électrique et magnétique (T_{IM} et T_c) de la série $\text{Sm}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ en fonction de σ^2 . On voit que T_c et T_{IM} augmentent de façon monotone avec l'augmentation de σ^2 , définie par: $\sigma^2 = (\sum x_i r_i^2 - \langle r_A \rangle^2)$. ou x_i est le coefficient stœchiométrique de chaque élément.

L'augmentation de la valeur de T_P avec δ^2 est liée aux changements de la largeur de bande du porteur de charge W [33]. Les travaux précédents montrent qu'il n'y a pas des règles que les

comportements T_p et T_c doivent suivre lors de l'augmentation de δ^2 [34,35,36,37], ce qui est conforme à nos résultats. Nous pensons qu'en plus de l'effet de δ^2 et $\langle r_A \rangle$, la densité des porteurs de charge a un impact majeur sur les propriétés magnétiques et électriques de nos échantillons.

Conclusion

Nous avons étudié dans ce chapitre l'effet de la substitution du Samarium par le Cérium (un élément quardivalent) sur les propriétés structurales, électriques, et magnetotransports des composés du système $\text{Sm}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.3$).

Nous avons commencé par élaborer ces composés par la méthode sol-gel (Citrates). L'étude structurale par diffraction DRX a montré que ces composés cristallisent dans la structure orthorhombique de groupe d'espace $Pnma$. Le volume de la maille et l'angle de liaison Mn-O-Mn diminuent avec l'augmentation de la teneur en Ce. Les propriétés électriques de nos composés ont été étudiées à travers la résistivité électrique en fonction de la température et du champ magnétique. Ces mesures montrent une transition isolant-métal dans tous les composés à une température T_p qui augmente avec le dopage. Cette augmentation est accompagnée d'une augmentation de la résistivité. Le calcul de la magnétorésistance (MR) montre que le dopage par le cérium améliore les valeurs de MR. L'augmentation de la température de Curie T_c en fonction de dopage peut être expliquée par la diminution de la teneur en Mn^{4+} et la diminution du rayon ionique moyen $\langle r_A \rangle$. Le mécanisme de conduction électrique, nous avons utilisé le modèle de percolation phénoménologique, qui est basé sur la ségrégation de phase des régions métalliques ferromagnétiques et des régions isolantes paramagnétiques.

RÉFÉRENCE DE CHAPITRE IV

Partie II

- [1] W. Boujelben, A. Cheikh-Rouhou, J. Pierre, J. C. Joubert, *Ferromagnetism in the lacunar (Pr, Sr)MnO₃ perovskite manganites*, Physica B **321**, (2002) 37-44, [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(02\)00818-9](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(02)00818-9)
- [2] V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, Janna 2006, The crystallographic computing system, Institute of Physics, Praha, Czech Republic.
- [3] M. Aparnadevi and R. Mahendiran, *Tunable spin reorientation transition and magnetocaloric effect in Sm_{0.7-x}La_xSr_{0.3}MnO₃ series*, Journal of Applied Physics **113**, (2013) 013911. <https://doi.org/10.1063/1.4773337>
- [4] C. Mitra, P. Raychaudhuri, J. John, S.K. Dhar, A.K. Nigam, R. Pinto, *Growth of epitaxial and polycrystalline thin films of the electron doped system La_{1-x}Ce_xMnO₃ through pulsed laser deposition*, Journal of Applied Physics, **89** (2001) 524; <https://doi.org/10.1063/1.1331648>
- [5] R. Chihoub, A. Amira, N. Mahamdioua, S.P. Altintas, A. Varilci, C. Terzioğlu, *Magnetoresistive properties of cerium doped La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ manganites*, Physica B **492** (2016) 11–15; <https://doi.org/10.1016/j.physb.2016.03.031>
- [6] R.D. Shannon, *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*. Acta Crystallographica Section A. **32**, (1976) 751–767, <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
- [7] Z.Q. Li, E.Y. Jiang, S.W. Ren, D.L. Hou, P. Wu, H.L. Bai, *Magneto-transport properties and electronic structure of La_{0.85}Na_{0.15}MnO₃*, physica status solidi (a), **195** (2) (2003) 429-433. <https://doi.org/10.1002/pssa.200305919>
- [8] Zhong Wei, Au Chak-Tong, Du You-We, *Review of magnetocaloric effect in perovskite-type oxides*. Chinese Physics B, **22** (2013) 057501–57511, <https://doi.org/10.1088/1674-1056/22/5/057501>
- [9] Y. Tokura and Y. Tomioka. *Colossal magnetoresistive manganites*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **200**, (1999), 1-23, [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(99\)00352-2](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(99)00352-2)
- [10] M. Marezio, J. P. Remiko, P. D. Dernier, *The crystal chemistry of the rare earth orthoferrites*, Acta Crystallographica Section B, **26** (1970) 2008-2022. <https://doi.org/10.1107/S0567740870005319>
- [11] W. Rasband, ImageJ, <https://rsb.info.nih.gov/ij/> (2005). Accessed Aug 2013
- [12] J. Gutiérrez, A. Peña, J.M. Barandiarán, J.L. Pizarro, T. Hernández, L. Lezama, M. Insausti, T. Rojo, *Structural and magnetic properties of La_{0.7}Pb_{0.3}(Mn_{1-x}Fe_x)O₃ (0 < x < 0.3) giant magnetoresistance perovskites*. Physical review B, **61** (2000) 9028–9035, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.9028>
- [13] Souhir Bouzidi, Mohamed Amara Gdaiem, S. Rebaoui, J. Dhahri, E. K. Hlil, *Large magnetocaloric effect in La_{0.75}Ca_{0.25-x}Na_xMnO₃ (0 ≤ x ≤ 0.10) manganites*, Applied Physics A (2020) 126:60, <https://doi.org/10.1007/s00339-019-3219-z>

- [14] Sobhi Hcini, Fakher Hcini, Mohamed Lamjed Bouazizi, Sadok Zemni, *Correlation between magnetic and electrical properties of $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.15}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$ manganite prepared by sol gel method*, Applied Physics A (2020) 126:498, <https://doi.org/10.1007/s00339-020-03694-0>
- [15] S. Hcini, S. Zemni, A. Triki, H. Rahmouni, M. Boudard, *Size mismatch, grain boundary and bandwidth effects on structural, magnetic and electrical properties of $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ and $\text{Pr}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ perovskites*, J. Alloys Compd. 509(2011)1394-1400. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.10.190>
- [16] J.R. Gebhardt, S. Roy, N. Ali, *Colossal magnetoresistance in Ce doped manganese oxides*, Journal of Applied Physics 85 (1999) 5390. <https://doi.org/10.1063/1.369987>
- [17] G.T. Tan, S.Y. Dai, P. Duan, Y.L. Zhou, H.B. Lu, Z.H. Chen, *Structural, electric and magnetic properties of the electron-doped manganese oxide: $\text{La}_{1-x}\text{Te}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.1, 0.15$)*, Journal of Applied Physics 93 (2003) 5480. <https://doi.org/10.1063/1.1562753>
- [18] Guotai Tan, X. Zhang, Journal of Applied Physics 95 (2004) 6322.
- [19] Sujoy Roy, Naushad Ali, Journal of Applied Physics 89 (2001) 7425. 7
- [20] P. Raychaudhuri, C. Mitra, P. D. A. Mann, S. Wir, Journal of Applied Physics 93 (2003) 8328.
- [21] R. M. Thomas, L. Ranno, and J. M. D. Coey, Journal of Applied Physics 81 (1997) 5763.
- [22] B. Arun, V.R. Akshay, K.D. Chandrasekhar, G.R. Mutta, M. Vasundhara, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 472 (2019) 74.
- [23] F. Damay, N. Nguyen, A. Maignan, M. Hervieu, B. Raveau, Solid State Communications 98 (1996) 997.
- [24] D.G. Kuberkar, R.R. Doshi, P.S. Solanki, Uma Khachar, Megha Vagadia, Ashish Ravalia, V. Ganesan, Applied Surface Science 258 (2012) 9041.
- [25] Elke Beyreuther, Stefan Grafström, Lukas M. Eng, Christian Thiele, Kathrin Dörr, Physical Review B 73 (2006) 155425.
- [26] S. L. Yuan, Z. Y. Li, G. Peng, C. S. Xiong, Y. H. Xiong, and C. Q. Tang, *Percolation model of the temperature dependence of resistance in doped manganese perovskites*, Applied Physics Letters. 79 (2001) 90, <https://doi.org/10.1063/1.1383572>
- [27] A.G.Gamzatov, A.B. Batdalov, A.R. Kaul, O.V. Mel nikov, *Correlation of electrical, magnetic, and thermal properties of the $\text{La}_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$ manganite near the phase transition temperature*, Physics of the Solid State ,53, (2011) 182-188, <https://doi.org/10.1134/S1063783411010112>
- [28] S. Hcini · S. Khadhraoui · S. Zemni · A. Triki · H. Rahmouni · M. Boudard · M. Oumezzine, *Percolation Model of the Temperature Dependence of Resistivity in $\text{Pr}_{0.67}\text{A}_{0.33}\text{MnO}_3$ ($A = \text{Ba}$ or Sr), Manganites*, J Supercond Nov Magn, 26 (2013) 2181–2185, <https://doi.org/10.1007/s10948-012-1812-x>
- [29] G. Venkataiah, V. Prasad, P. Venugopal Reddy, *Influence of A-site cation mismatch on structural, magnetic and electrical properties of lanthanum manganites*, J. Alloys Compd. 429 (2007) 1e9, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.03.081>

- [30] A. Dhahri, J. Dhahri, S. Zemni, M. Oumezzine, M. Said, H. Vincent, *Synthesis, structural, magnetic and electrical properties of $La_{1-x}Cd_xMnO_3$ manganites ($0.1 \leq x \leq 0.5$)*, J. Alloys Compd. 450 (2008) 12-17, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.10.112>.
- [31] A.K. Kundu, P. Nordblad, C.N.R. Rao, *Glassy behaviour of the ferromagnetic and the non-magnetic insulating states of the rare earth manganates $Ln_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ ($Ln = Nd$ or Gd)*, Journal of Physics: Condensed Matter, 18, (2006) 4809, <https://doi.org/10.1088/0953-8984/18/20/005>
- [32] Z.M. Wang, G. Ni, H. Sang, Y.W. Du, *The effect of average A-site cation radius on T_C in perovskite manganites*, J. Magn. Mater. 234 (2001) 213-217, [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(01\)00314-6](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(01)00314-6).
- [33] L.M. Rodriguez-Martinez, J.P. Attfield, *Cation disorder and the metal-insulator transition temperature in manganese oxide perovskites*, Phys. Rev. B 58 (1998) 2426-2429, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.2426>.
- [34] G. Venkataiah, V. Prasad, P. Venugopal Reddy, *Influence of A-site cation mismatch on structural, magnetic and electrical properties of lanthanum manganites*, J. Alloys Compd. 429 (2007) 1-9, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.03.081>.
- [35] L.M. Rodriguez-Martinez, J.P. Attfield, *Cation disorder and the metal-insulator transition temperature in manganese oxide perovskites*, Phys. Rev. B 58 (1998) 2426-2429, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.2426>.
- [36] Y. Li, H. Zhang, Q. Chen, D. Li, Z. Li, Y. Zhang, *Effects of A-site cationic radius and cationic disorder on the electromagnetic properties of $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ ceramic with added Sr, Pb, and Ba*, Ceram. Int. 44 (2018) 5378-5384, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.165>.
- [37] K.F. Wang, Y. Wang, L.F. Wang, S. Dong, D. Li, Z.D. Zhang, H. Yu, Q.C. Li, J.-M. Liu, *Cluster-glass state in manganites induced by A-site cation-size disorder*, Phys. Rev. B 73 (2006) 134411, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.134411>
- [38] S. Middey, M. Kareev, D. Meyers, X. Liu, Y. Cao, S. Tripathi, D. Yazici, M. B. Maple, P. J. Ryan, J. W. Freeland, J. Chakhalian, *Epitaxial stabilization of ultra thin films of electron doped manganites*, Applied Physics Letters 104 (2014) 202409. <https://doi.org/10.1063/1.4879456>
- [39] K. Padmavathi, G. Venkataiah, P. Venugopal Reddy, *Electrical behavior of some rare-earth-doped $Nd_{0.33}Ln_{0.34}Sr_{0.33}MnO_3$ manganites*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 309 (2007) 237. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.07.006>
- [40] D.S. Raghav, Suman Kumari, H.K. Singh, G. D. Varma, *Structure, magnetism and electrical transport of sol-gel derived $La_{0.30}Pr_{0.30}Ca_{0.40}MnO_3$: Elucidating consequences of size effect*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 497 (2020) 166003. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.166003>
- [41] D.K. Mishra, D.R. Sahu, P.K. Mishra, S.K. Singh, B.K. Mohapatra, B.K. Roul, *Ce-doped LCMO CMR manganites: a consequence of enhanced T_C and T_{IM}* , Bulletin of Materials Science 34 (2011) 1501.
- [42] D. Varshney, I. Mansuri, N. Kaurav, W.Q. Lung, Y.K. Kuo, *Influence of Ce doping on electrical and thermal properties of $La_{0.7-x}Ce_xCa_{0.3}MnO_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.7$) manganites*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 324 (2012) 3276- 3285. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.05.028>

- [43] S. Das, A. Poddar, B. Roy, S. Giri, *Studies of transport and magnetic properties of Ce-doped LaMnO₃*, Journal of Alloys and Compounds 365 (2004) 94. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(03\)00688-1](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00688-1)
- [44] A. Khare, R.J. Choudhary, S.P. Sanyal, *Electrical transport of Ce doped La–Ca–Mn–O system*, Thin Solid Films, 518 (2010) 78. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.03.114>
- [45] K.R. Mavani, P.L. Paulose, *Influence of Ce substitution on structure, magnetism, and transport in Pr_{0.5-x}Ce_xCa_{0.5}MnO₃ (0.03 < x < 0.20): From metamagnetism to a spin-glass state*, Physical Review B 72 (2005) 104421, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.104421>
- [46] F. Damay, A. Maignan, C. Martin, B. Raveau, *Cation size-temperature phase diagram of the manganites Ln_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃*, Journal of Applied Physics 81 (1997) 1372. <https://doi.org/10.1063/1.363873>
- [47] T.G. Reddy, P.Y. Reddy, V.R. Reddy, A. Gupta, M. Gupta, K.R. Reddy, *On the coexistence of spin and lattice polarons in the La_{0.67-x}Eu_xCa_{0.33}MnO₃ CMR system*, Solid State Communications 133 (2005) 77. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2004.10.014>

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Le travail que nous avons présenté dans ce manuscrit concerne, l'élaboration par les différentes méthodes, la caractérisation structurale par rayons X, la caractérisation morphologique, la caractérisation électrique, l'étude des mécanismes de conduction électrique dans des oxydes manganites à valence mixte type perovskite de formules $\text{Sm}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ et $\text{Sm}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, avec $x=0.0 ; 0.1 ; 0.2$ et 0.3 .

L'élaboration de ces matériaux a constitué l'une des étapes les plus importantes de notre travail puisque les propriétés physiques de ces matériaux dépendent fortement des techniques et des conditions d'élaboration d'une part, et de la pureté des échantillons élaborés d'autre part.

Notre premier objectif consiste à déterminer l'influence de la technique de synthèse sur les propriétés structural et magnétoresistance, tel que les paramètres des mailles, la taille des cristallites, leur morphologie, les contraintes de la maille et la température de transition T_{IM} du composé $\text{Sm}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. Le bon choix de la technique réside sur la bonne qualité du matériau d'un point de vue aspect granulométrique et structural et l'homogénéité de la composition chimique dans la totalité du matériau synthétisé.

Les échantillons $\text{Sm}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ont été préparées avec succès par la méthode humide (Péchine et Citrate) et la réaction à l'état solide, Les caractérisations par DRX nous ont permis d'identifier la maille cristalline qui est orthorhombique avec le groupe d'espace Pnma , Les paramètres de maille varient avec la méthode de synthèses. Les tailles moyennes de toutes les poudres obtenues sont à l'échelle nanométrique. Une estimation des tailles des grains a été effectuée à l'aide de deux méthodes (william-hall et Scherrer). L'observation par microscopie électronique à balayage (MEB) a révélé un changement de la morphologie des grains, et l'analyse par spectroscopie EDAX à confirmé que les éléments utilisés lors de synthèses sont présents. La caractérisation morphologique a montré que les paramètres structuraux, la porosité et la taille moyenne des grains cristallins de $\text{Sm}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ont été affectés par les méthodes de synthèses. Les propriétés électriques de composés $\text{Sm}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ont été étudiées par la résistivité électrique en fonction de la température et du champ magnétique. Ces mesures montrent une transition isolant-métal dans tous les composés à une température T_p qui diminue avec la diminution des tailles des grains. Cette diminution est accompagnée d'une augmentation de la résistivité. Le calcul de la magnétoresistance (MR) montre que la magnétoresistance augmente avec la diminution des tailles

des grains, Une large magnéto-résistance a été observée sous un champ de 5 Tesla dans les deux composés élaborés par la voie humide (SSM-P et SSSM-C). Elle est de l'ordre de 96.92% et 91.61% pour les deux échantillons, respectivement.

La modélisation des courbes de résistivité a été réalisée en utilisant plusieurs modèles théoriques, dans la région métallique ($T < T_P$), les données expérimentales de la résistivité sont bien ajustées, tandis que dans la région semiconductrice ($T > T_P$) les propriétés de conduction ont été approchées par les modèles de Mott de saut de polarons à étendu variable (VRH) et par le modèle du saut de petit polaron (SPH). Les changements dans ces propriétés de conduction ont été interprétés en se basant sur le fait que la taille des grains ce qui affaiblit $e_g \uparrow$ disponibles pour les sauts, ce qui affaiblit d'avantage les interactions de double échange (DE).

Dans une deuxième partie, En effet une élaboration des échantillons $\text{Sm}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, avec $x=0.0, 0.1, 0.2$ et 0.3 par la méthode citrate. L'étude structurale par diffraction du rayon X ont été réalisées. Cette technique montre que ces matériaux cristallisent dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace Pnma et laissent apparaître une diminution du volume de la maille tout en gardant la même symétrie. L'observation microstructurale par microscopie électronique à balayage (MEB) a révélé un changement de la morphologie des grains avec le dopage. Une diminution de la porosité a été également observée. L'analyse par spectroscopie EDAX a confirmé que les éléments utilisés lors de l'élaboration sont présents dans les composés.

Les mesures de résistivité $\rho(T, H)$ ont permis de voir l'effet du dopage sur le comportement des nos échantillons. Tous les courbes montrent une transition isolante / métal avec une augmentation de la température de transition en fonction du dopage. Cette augmentation est accompagnée d'une augmentation de la résistivité. Une large magnéto-résistance a été aussi observée sous un champ de 5 Tesla dans tous composés. Elle est de l'ordre de 97.81% ayant le plus fort taux de dopage et pour le composé non dopé le calcul de magnéto-résistance est de l'ordre de 66.70%.

Le fit des courbes de résistivité a été également réalisé pour cette série par le modèle de percolation.

Enfin, le comportement magnétoresistif observé sur nos échantillons ouvre de nouveaux champs d'application de ces nanomatériaux. En effet, les nanoparticules possèdent des propriétés physiques intéressantes qui pourraient être utilisées dans diverses applications.

En perspective nous envisageons :

- Effectuer des études de dopage par différents éléments sur les propriétés des composés $\text{Sm}_{0.7-x}\text{Re}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (Re : Y, Gd, ...), dont le but de comprendre l'influence de la substitution cationique sur les propriétés électriques et magnéto-transports.
- Effectuer une étude électrique en fonction de la température sous différents champs magnétiques sur les échantillons en vue d'examiner leur comportement magnétorésistif.
- Élaborer des séries des manganites substituées par des cations divalents ou trivalent en utilisant d'autre technique de synthèse (combustion, co-précipitation, ...)

Annexes

Name and formula

Reference code: 00-043-1002

Mineral name: Cerianite, syn
PDF index name: Cerium Oxide

Empirical formula: CeO_2
Chemical formula: CeO_2

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
Space group: Fm3m
Space group number: 225

a (?): 5.4113
b (?): 5.4113
c (?): 5.4113
Alpha (°): 90.0000
Beta (°): 90.0000
Gamma (°): 90.0000

Calculated density (g/cm³): 7.21
Volume of cell (10⁶ pm³): 158.46
Z: 4.00

RIR: 13.20

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Mineral
Alloy, metal or intermetallic

Quality: Calculated (C)

Comments

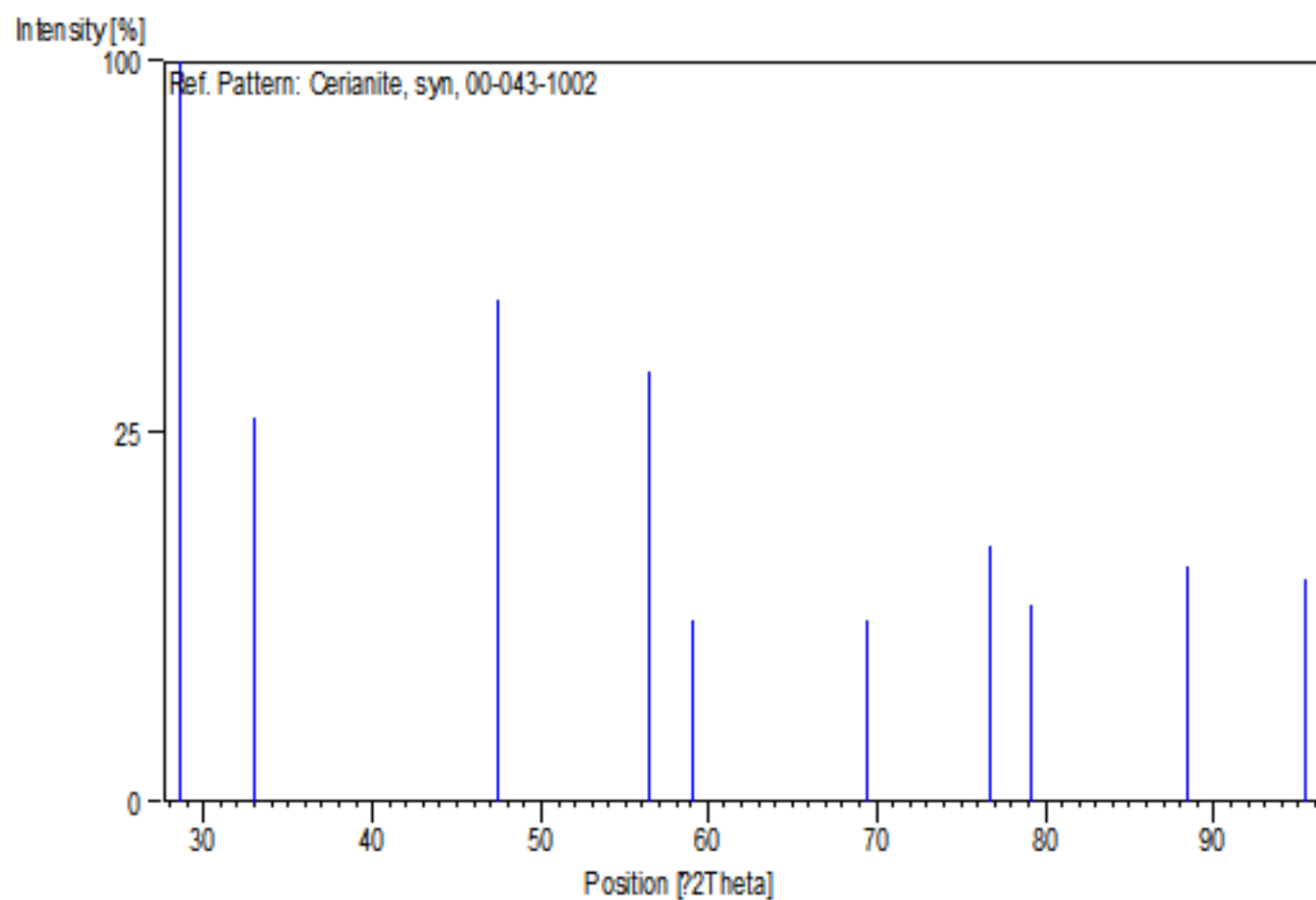
General comments: Calculation of diffractometer peak intensities done with MICRO (B. H. Toby and K. Smith) using default instrument broadening function (NB: no monochromator polarization correction, and atomic scattering factors without anomalous dispersion. Cell parameters from 34-394. Atomic positions from 34-394. Fluorite structure with Ce in 4a and O in 8c. Isotropic thermal parameters from 34-394.

Date: 06/09/2021 Time: 14:01:40

File: ce00

4	3	1	1	1.63160	56.343	34.0
5	2	2	2	1.56210	59.091	6.0
6	4	0	0	1.35280	69.418	6.0
7	3	3	1	1.24140	76.707	12.0
8	4	2	0	1.21000	79.079	7.0
9	4	2	2	1.10460	88.431	10.0
10	5	1	1	1.04140	95.408	9.0

Stick Pattern



Travaux scientifiques

Abstract ID: 3580

STRUCTURAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF $\text{Sm}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ MANGANITES PREPARED BY DIFFERENT METHODS

E. Lakhali*, A. Amira¹, S.P. Altintas², N. Soyulu², A. Varilci² and C. Terzioğlu²

¹ NDT Lab, Faculty of Science and Technology, Mohammed Seddik Benyahia University, Jijel 18000, ALGERIA

² Physics Department, Faculty of Arts and Sciences, Abant İzzet Baysal University, Bolu 14280, TURKEY

* Presenting Author, E-mail: lakhali.elhadi@univ-jijel.dz

As for all kind of materials, the physical properties of manganite ceramics are strongly depending on the synthesis method, sintering conditions, grain size and chemical composition. A good understanding of these relationships leads to a best optimization of the properties of these compounds which offer potential applications in different sectors.

As a contribution to this field of research, we investigated the effect of different synthesis techniques on structural and electrical properties $\text{Sm}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ceramic samples. The studied compounds have been successfully synthesized by solid state reaction (SS), Pechini (P) and citrate (C) routes. For a comparison of the final properties, the samples have been submitted to the same heat treatment. They are then characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), density and temperature dependence of electrical resistivity measurements. The study shows that the samples, having very closer densities, are single phase with an orthorhombic structure. Different morphologies of the samples are revealed with a highest grain size for those obtained by the SS method. The final chemical composition depends on the method of preparation. The temperature dependence of resistivity shows that all samples exhibit a metal-insulator transition. The sample of P method shows the highest metal-insulator temperature of 60.14 K even if it has the lowest resistivity. The results are discussed through a correlation between the different studies.





Improved Magnetoresistance in $Sm_{0.7-x}Ce_xSr_{0.3}MnO_3$ Manganites Prepared by a Sol–Gel Route

E. Lakhal¹ · A. Amira¹ · R. Chihoub¹ · N. Soylu² · S. P. Altintas² · A. Varilci² · C. Terzioğlu²

Received: 4 January 2021 / Accepted: 10 May 2021 / Published online: 19 May 2021

© The Author(s), under exclusive licence to Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2021

Abstract

In this work, manganite ceramics of $Sm_{0.7-x}Ce_xSr_{0.3}MnO_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$) are prepared by a citrate sol–gel chemical route and characterized. The structure of the obtained samples is refined in the orthorhombic system with the $Pnma$ space group. The doping causes a change in the lattice parameters leading to a decrease in the cell volume. It also increases slightly the grain size of the crystallites. The temperature dependence of resistivity reveals a metal–insulator transition for all samples. The doping shifts the temperature of this transition towards high values. The extracted magnetoresistance for a 5 T magnetic field is enhanced by doping. The highest obtained value increases from 66.70% for $x=0$ to 97.96% for $x=0.3$.

Keywords Manganites · Doping · Resistivity · Magnetoresistance

1 Introduction

Manganite compounds with perovskite structure exhibit a number of interesting chemical and physical properties. There has been a lot of focus on these compounds in the last past years because of the discovery of the colossal magnetoresistance (CMR) effect which can be used in many technological applications [1–3]. The hole doping with a divalent alkaline earth ion on the A site of $AMnO_3$ (A is a trivalent rare earth ion) leads to a mixed Mn^{3+}/Mn^{4+} valence state in the compounds. This results in a ferromagnetic interaction controlled by the hopping of e_g electron between Mn^{3+} and Mn^{4+} ions via the orbital overlap $2p$ [4]. The double exchange (DE) mechanism

✉ A. Amira
amira@univ-jijel.dz

¹ LEND Lab, Faculty of Science and Technology, Mohammed Seddik Benyahia University, 18000 Jijel, Algeria

² Physics Department, Faculty of Arts and Sciences, Abbant Izzet Baysal University, 14280 Bolu, Turkey

[5–8] is usually used to explain the transition from the paramagnetic insulator to the ferromagnetic metallic states but cannot describe the entire electrical transport behavior. Later on, various theoretical models have been proposed by considering, electron-lattice and spin-lattice interaction, and even today, there is no comprehensive model to explain the exact transport phenomena in these compounds [9, 10].

The Mn^{3+}/Mn^{4+} ionic ratio and the average size $\langle r_A \rangle$ of the A-site cation are effective parameters that can control the magnetic and transport properties of the manganites [11]. The strontium-doped samarium-based compounds $Sm_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$) are very interesting CMR compounds. Even of the large difference between the ionic radii of Sm^{3+} (1.24 Å) and Sr^{2+} (1.44 Å) cations, the intimate interrelation between the electronic, magnetic, and phonon subsystems manifests itself, and the ferromagnetic metallic and antiferromagnetic insulating phases can coexist in this system [12–14].

In comparison with the other rare earth-based systems, the chemical doping in $Sm_{1-x}Sr_xMnO_3$ was less studied. Moreover, for our knowledge, there is no report on the effect of tetravalent ion substitutions in this system. As a continuation of the interesting results reported by some of us [15] and other groups [16–19] on the effect of Ce^{4+} doping in lanthanum-based compounds, we are interested in this work to examine its effect on the structural and magneto-electrical properties of $Sm_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ system. The samples studied in this report are prepared by a citrate sol–gel method. We will show, similarly to the lanthanum-based samples prepared by the solid state reaction method [15], the Ce^{4+} substitution for Sm^{3+} induces changes in the structure of $Sm_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ and improves its magnetoresistance. The results are discussed through a correlation between the different studies.

2 Experimental

$Sm_{0.7-x}Ce_xSr_{0.3}MnO_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$) ceramics are synthesized by a citrate sol–gel method using high purity metal oxides Sm_2O_3 , CeO_2 , SrO and MnO_2 as starting materials. Appropriate amounts of these oxides are separately dissolved in a HNO_3 solution, diluted in water and then mixed together. Citric acid is added to mixture according to the molar ratio: (inorganic atoms)/(citric acid) = 1/10. The pH is adjusted to approximately 6.5 with a solution of ammonium hydroxide NH_4OH . The resulting clear solution is then heated at 90 °C for 2 h. Once the gel solution is formed, it is then decomposed successively at 300 °C/5 h and 500 °C/2 h. The obtained powders are calcined in air at 950 °C during 12 h, pressed into pellets of 13 mm of diameter and about 2 mm of thickness and finally, sintered at 1080 °C/24 h and 1180 °C/20 h. At the last step, the pellets are naturally cooled to room temperature in the furnace.

Registration of the X-ray diffraction (XRD) patterns is carried out on a Rigaku diffractometer in the Bragg–Brentano geometry by use of $CuK\alpha$ radiation. The data were collected in the 2θ range of 20–80° with a step of 0.02° and a counting time of 2 s/step. The temperature dependence of the magnetoresistivity of the samples was measured by the standard four-probe method on a Cryodine CTI-Cryogenics

closed cycle cryostat working in the temperature range 5–350 K. Magnetoresistance (*MR*) refers to the relative change in the electrical resistivity by the application of an external magnetic field. It is given by:

$$MR(\%) = \left(\frac{\rho_0 - \rho_H}{\rho_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

where ρ_0 and ρ_H are resistivities measured without and under magnetic field, respectively.

3 Results and Discussion

The registered XRD patterns are shown in Fig. 1 where one can remark the good crystallinity of the samples. The undoped sample ($x=0$) is single phase when its diffraction peaks are compared to those previously reported for $Sm_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ manganite [20]. In addition to the lines of the main phase, some secondary peaks (marked with * symbol) belonging to the unreacted CeO_2 oxide are detected at $2\theta=28.54^\circ$, 56.36° and 76.74° for the doped samples (ICCD PDF file 43–1002). Their intensity increases with doping. The same result was reported for lanthanum-based samples prepared by the solid state reaction method [15–17]. Its persistence could be associated to the fact that CeO_2 is a refractory compound which does not dissociate easily [17]. The cell parameters of the samples are calculated by use of the *Jana2006* software [21] in the orthorhombic system with the *Pnma* space group

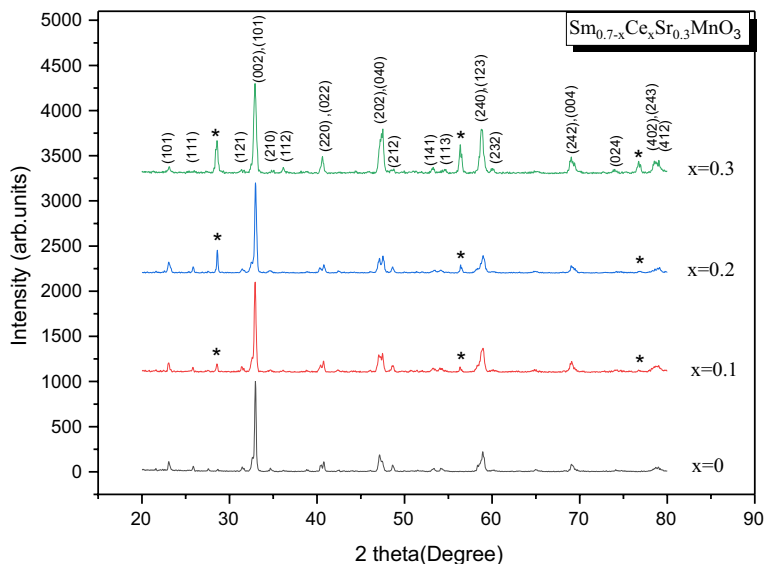


Fig. 1 XRD patterns of $Sm_{0.7-x}Ce_xSr_{0.3}MnO_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$) samples. The curves for different concentrations are shifted in vertical direction (Color figure online)

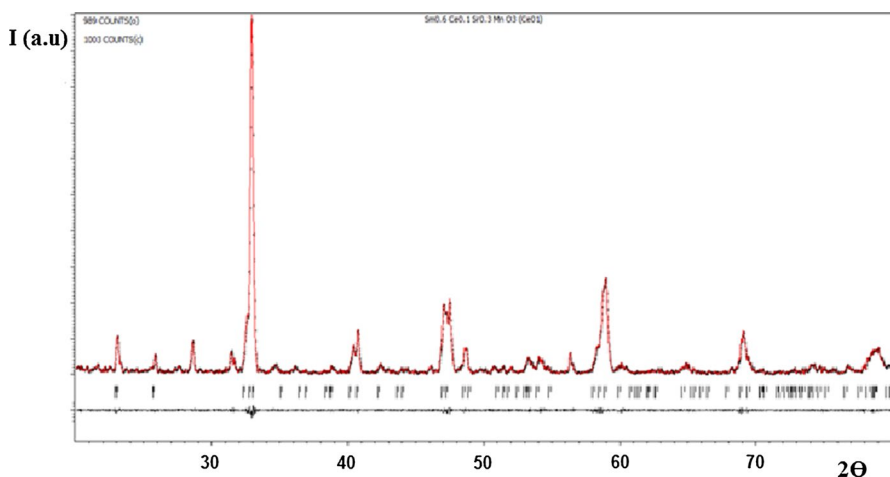


Fig. 2 Superposition of experimental and calculated XRD pattern for $Sm_{0.6}Ce_{0.1}Sr_{0.3}MnO_3$ ($x=0.1$) sample (Color figure online)

Table 1 Cell parameters (a, b, c, V), agreement factors (R_p, R_{wp}), the goodness of fit (GOF) and crystallites size (D) of $Sm_{0.7-x}Ce_xSr_{0.3}MnO_3$ samples

x	0	0.1	0.2	0.3
Space group	Pnma			
a (Å)	5.4593(2)	5.4286(1)	5.4184(1)	5.4007(1)
b (Å)	7.6702(2)	7.6706(2)	7.6907(4)	7.7094(2)
c (Å)	5.5063(2)	5.5036(1)	5.4513(2)	5.4394(1)
V (Å ³)	230.57(1)	229.17(3)	227.16(2)	226.47(4)
GOF	0.79	0.82	0.85	0.84
R _p (%)	5.41	5.10	6.27	5.71
R _{wp} (%)	8.14	8.65	9.76	8.60
Crystallite size D (nm)	23.63	28.67	30.41	34.82

[20, 22]. For illustration, the superposition of the observed and the calculated patterns for $Sm_{0.6}Ce_{0.1}Sr_{0.3}MnO_3$ ($x=0.1$) compound is given in Fig. 2, where one can see the good agreement between the two diffraction profiles. The obtained cell parameters (a, b, c, V) as well as the agreement factors (R_{wp}, R_p) and the goodness of fit (GOF) are listed in Table 1. The observed reduction of the cell volume V with doping may be due to the decrease in the average size $\langle r_A \rangle$ of the $A(Sm, Ce, Sr)$ site when Ce^{4+} with lower ionic radii (0.97 Å) is substituted for Sm^{3+} (1.24 Å) [15, 20, 23].

The average crystallites size D of the samples is estimated by use of Scherrer's formula $D = k\lambda/\beta \cos \theta$, where $k \sim 0.89$ is the shape factor, λ is wavelength of X-rays, β is the full width at half maximum of the high intense diffraction line [15, 20, 24–26]. The used β values for calculation are taken from the

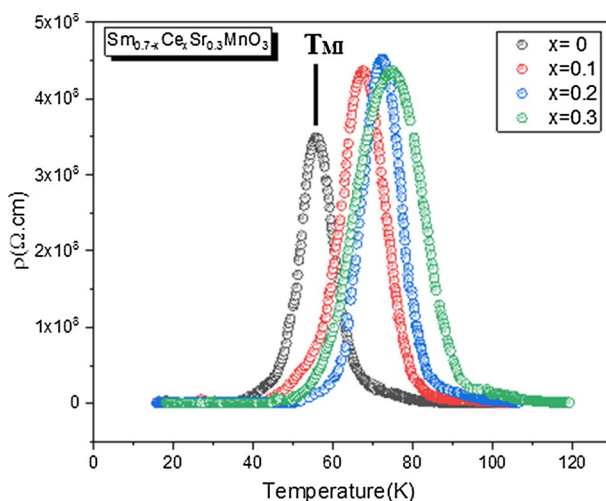


Fig. 3 Temperature dependence of resistivity under zero magnetic field of $Sm_{0.7-x}Ce_xSr_{0.3}MnO_3$ samples (Color figure online)

Table 2 Metal–insulator transition temperature T_{MI} , resistivity ρ at T_{MI} and maximum of magnetoresistance MR_{max} seen at T_{MRmax} of $Sm_{0.7-x}Ce_xSr_{0.3}MnO_3$ samples

x	T_{MI} (K)		$\rho(\Omega \cdot \text{cm}) \times 10^8$ at T_{MI}		$MR_{max}(\%)$	T_{MRmax} (K)
	$\mu_0 H = 0$ T	$\mu_0 H = 5$ T	$\mu_0 H = 0$ T	$\mu_0 H = 5$ T		
0	55.83	57.36	3.39	1.74	66.70	50.05
0.1	67.65	69.39	4.36	1.84	78.13	54.39
0.2	72.18	74.01	4.52	2.26	90.63	51.95
0.3	75.07	78.52	4.36	0.93	97.96	58.22

refinement results. As it can be seen in Table 1, the doping increases slightly the crystallites size from 23.63 nm ($x=0$) to 34.82 nm for the highest doped sample ($x=0.3$). Similar increase in D with cerium doping was reported for lanthanum-based samples [15, 16]. For the undoped sample, the obtained D value (23.63 nm) in this study is lower than those seen for other samarium-based samples $Sm_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.95}Fe_{0.05}O_3$ (45 nm) and $Sm_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ (111 nm) prepared by co-precipitation [25] and solid state reaction [22] methods, respectively.

The temperature dependence of resistivity $\rho(T)$ under zero magnetic field is plotted in Fig. 3. All samples exhibit a clear metal–insulator transition at a temperature T_{MI} . As it can be seen in Table 2, this temperature is enhanced by doping from 55.83 K for $x=0$ to 75.07 K for $x=0.3$. A similar increase in T_{MI} by tetravalence doping (Ce^{4+} , Te^{4+} , Zr^{4+}) in La-based samples is reported by other groups [27–31]. The obtained value (55.83 K) for the parent sample $Sm_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ ($x=0$) is slightly lower to that seen (63 K) for the same sample prepared by

the solid state reaction method [32]. This result was expected since the solid state reaction method usually gives higher values of T_{MI} than the sol–gel one [33].

It has been shown by many groups [11, 27–31, 34, 35] that the evolution of T_{MI} with doping depends on the average size $\langle r_A \rangle$ of the A site, the crystallites size D of the samples and the carrier density. On the other hand, it has been shown [26–31, 36, 37] from X-ray absorption spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy that the electron doping of manganites by Ce^{4+} leads to a mixture of Mn^{2+} , Mn^{3+} and Mn^{4+} ions. It is pointed out the very similar effects of Mn^{2+} and Mn^{4+} ions on magnetic and transport properties. In the same way, when the average size $\langle r_A \rangle$ of the A site is increased in Ce^{4+} doped $Nd_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ compound, T_{MI} value is seen to decrease [38]. Also, it has been shown that the enhancement of the crystallites size D in samples prepared by the sol–gel technique leads to an increase in T_{MI} values [39]. Based on these studies, we can conclude that the shift of T_{MI} towards high temperatures in our case could be a result of the combined effects of the decrease in the average size $\langle r_A \rangle$ of the A (Sm, Ce, Sr) site, the increase in the crystallites size and the increase in the $(Mn^{2+}, Mn^{4+})/Mn^{3+}$ ratio that favors the double exchange mechanism. The effect of the segregated small quantity of CeO_2 in the doped samples could not be taken into consideration because it is known to reduce T_{MI} [40].

Table 2 shows that the doped samples also exhibit higher resistivity at T_{MI} , in agreement with results seen for other cerium-doped phases [15, 16, 18, 27, 41]. This may be due to the difference in ionic radii of Ce^{4+} and Sm^{3+} that causes important local defects at the A site of the unit cells of the doped samples [42].

Figure 4 shows the effect of application of a 5 T magnetic field on the resistivity curves. As it was expected [15, 43], the intensity peak corresponding to the metal–insulator transition is reduced and T_{MI} shifts to high temperatures giving rise to CMR effect. As suggested by the DE mechanism, this result may be due to the fact that the applied magnetic field induces delocalization of charge carriers and improves the hopping of the e_g electrons between the (Mn^{2+}, Mn^{4+}) and Mn^{3+} ions in the doped samples [30, 44].

Figure 5 shows the temperature dependence of the calculated MR from the experimental data of Fig. 4. These curves show the presence of peaks around the metal–insulator transition temperature. When increasing temperature, the MR increases first, passes by a maximum and re-decreases again. The MR values are improved by doping similarly to the lanthanum-based compounds, as reported by some of us [15]. The highest obtained values (MR_{max}) are given in Table 2 with the corresponding temperature (T_{MRmax}). It passes from 66.70% for the undoped sample ($x=0$) to 97.96% for the most doped one ($x=0.3$). This highest obtained value of 97.96% is much superior to that seen (66.18%) for $x=0.3$ in $La_{0.7-x}Ce_xCa_{0.3}MnO_3$ series prepared by the solid state reaction method [15].

4 Conclusion

We have investigated the influence of Cerium doping on the magneto-electrical properties of polycrystalline samples $Sm_{0.7-x}Ce_xSr_{0.3}MnO_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.3$) prepared by a citrate sol–gel method. The doping causes a reduction of the unit cell of the

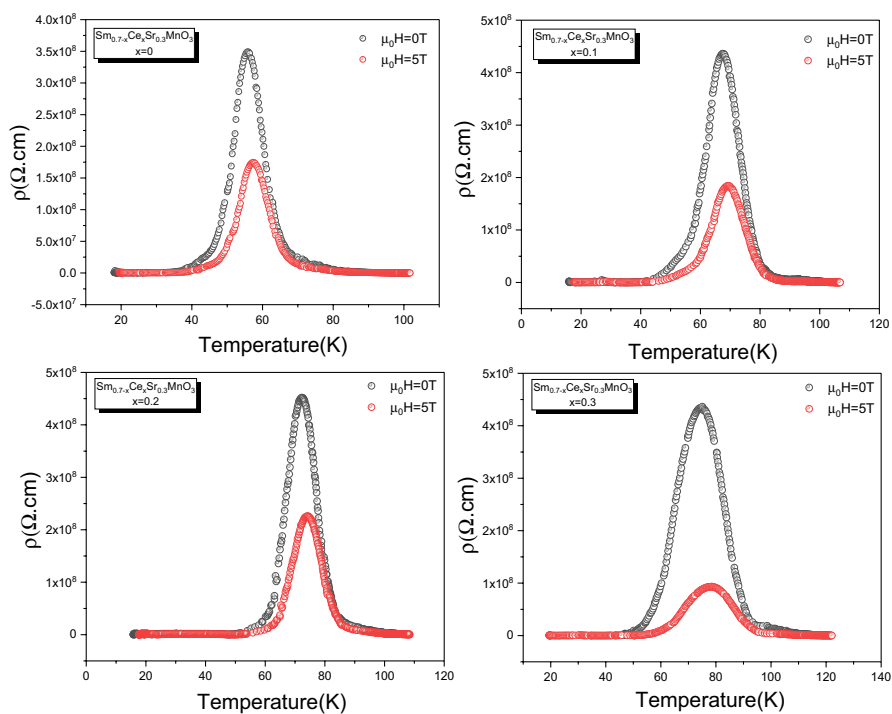


Fig. 4 Effect of a 5 T magnetic field on the resistivity of $\text{Sm}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ samples (Color figure online)

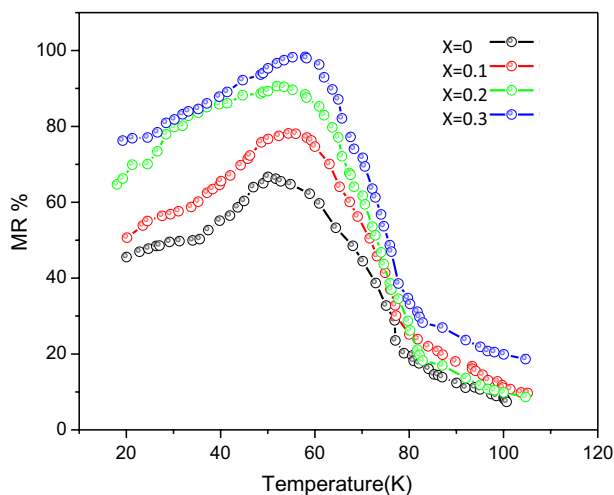


Fig. 5 Temperature dependence of MR of $\text{Sm}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ samples at 5 T (Color figure online)

samples and the average crystallites size. It also increases the resistivity of the samples and shifts the metal–insulator transition temperature to high values. The calculated magnetoresistance for a 5 T applied magnetic field increases with doping. The highest obtained value is seen for the most doped sample ($x=0.3$) and is about 97.96%.

References

1. S. Jin, T.H. Tiefel, M. McCormack, R.A. Fastnacht, R. Ramesh, L.H. Chen, *Science* **264**, 413 (1994)
2. Y. Kalyana Lakshmi, S. Manjunathrao, P. Venugopal Reddy, Influence of rare-earth ion doping on magnetotransport behavior of potassium doped manganites. *Mat. Chem. Phys.* **143**, 983 (2014)
3. S.O. Manjunatha, T.-Y. Ashok Rao, C.-M. Lin, Y.-K. Chang, Effect of Ba substitution on structural, electrical and thermal properties of $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{-Ba MnO}_3$ manganites. *J. Alloy. Compd.* **619**, 303 (2015)
4. C. Zener, *Phys. Rev.* **81**, 440 (1951)
5. S. Jin, M. McCormack, T.H. Tiefel, R. Ramesh, *J. Appl. Phys.* **76**, 6929 (1994)
6. S. Ravi, M. Kar, *Phys. B* **348**, 169 (2004)
7. M. Battabyal, T.K. Dey, *Phys. B* **367**, 40 (2005)
8. S. Das, T.K. Dey, *J. Magn. Magn. Mater.* **294**, 338 (2005)
9. Y. Tokura, *Colossal Magnetoresistive Oxides* (Gordon and Breach, New York, 2000).
10. A.J. Millis, P.B. Littlewood, B.I. Shraiman, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 5144 (1995)
11. H.F. Mohamed, *J. Magn. Magn. Mater.* **424**, 44 (2017)
12. C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu, B. Raveau, *Phys. Rev. B* **60**, 12191 (1999)
13. R. Thaljaoui, W. Boujelben, M. Pekała, K. Pekała, J. Antonowicz, J.-F. Fagnard, Ph. Vanderbemden, S. Dąbrowska, J. Mucha, *J. Alloy. Compd.* **611**, 427 (2014)
14. L.M. Fisher, A.V. Kalinov, I.F. Voloshin, N.A. Babushkina, D.I. Khomskii, Y. Zhang, T.T.M. Palstra, *Phys. Rev. B* **70**, 212411 (2004)
15. R. Chihoub, A. Amira, N. Mahamdioua, S.P. Altintas, A. Varilci, C. Terzioglu, *Phys. B* **492**, 11 (2016)
16. D. Varshney, I. Mansuri, N. Kaurav, W.Q. Lung, Y.K. Kuo, *J. Magn. Magn. Mater.* **324**, 3276 (2012)
17. C. Mitra, P. Raychaudhuri, J. John, S.K. Dhar, A.K. Nigam, R. Pinto, *J. Appl. Phys.* **89**, 524 (2001)
18. S. Das, A. Poddar, B. Roy, S. Giri, *J. Alloy. Compd.* **365**, 94 (2004)
19. M.S. Anwar, F. Ahmed, B.H. Koo, *Ceramics Int.* **41**, 5821 (2015)
20. M. Aparnadevi, R. Mahendiran, *J. Appl. Phys.* **113**, 013911 (2013)
21. V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, Jana, 2006 The Crystallographic Computing System, Institute of Physics, Praha, Czech Republic
22. D.L. Rocco, A.A. Coelho, S. Gama, M. de C. Santos, *J. Appl. Phys.* **113**, 113907 (2013)
23. R.D. Shannon, *Acta Cryst. A* **32**, 751 (1976)
24. P. Scherrer, *Göttinger Nachrichten Gesell.* **2**, 98 (1918)
25. E.K. Abdel-Khalek, A.F. Salem, E.A. Mohamed, *J. Alloy. Compd.* **608**, 180 (2014)
26. V. Gupta, B. Raina, S. Verma, K. K. Bamzai, *AIP Conference Proceedings* **1953**, 050010 (2018)
27. J.R. Gebhardt, S. Roy, N. Ali, *J. Appl. Phys.* **85**, 5390 (1999)
28. G.T. Tan, S.Y. Dai, P. Duan, Y.L. Zhou, H.B. Lu, Z.H. Chen, *J. Appl. Phys.* **93**, 5480 (2003)
29. X. Guotai Tan, Zhang, *J. Appl. Phys.* **95**, 6322 (2004)
30. S. Roy, N. Ali, *J. Appl. Phys.* **89**, 7425 (2001)
31. P. Raychaudhuri, C. Mitra, P.D.A. Mann, S. Wir, *J. Appl. Phys.* **93**, 8328 (2003)
32. R.M. Thomas, L. Ranno, J.M.D. Coey, *J. Appl. Phys.* **81**, 5763 (1997)
33. B. Arun, V.R. Akshay, K.D. Chandrasekhar, G.R. Mutta, M. Vasundhara, *J. Magn. Magn. Mater.* **472**, 74 (2019)
34. F. Damay, N. Nguyen, A. Maignan, M. Hervieu, B. Raveau, *Solid State Commun.* **98**, 997 (1996)
35. D.G. Kuberkar, R.R. Doshi, P.S. Solanki, U. Khachar, M. Vagadia, A. Raval, V. Ganesan, *Appl. Surf. Sci.* **258**, 9041 (2012)
36. E. Beyreuther, S. Grafström, L.M. Eng, C. Thiele, K. Dörr, *Phys. Rev. B* **73**, 155425 (2006)

37. S. Middey, M. Kareev, D. Meyers, X. Liu, Y. Cao, S. Tripathi, D. Yazici, M.B. Maple, P.J. Ryan, J.W. Freeland, J. Chakhalian, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 202409 (2014)
38. K. Padmavathi, G. Venkataiah, P.V. Reddy, *J. Magnet. Magnetic Mat.* **309**, 237 (2007)
39. D.S. Raghav, S. Kumari, H.K. Singh, G.D. Varma, *J. Magnet. Magnetic Mat.* **497**, 166003 (2020)
40. D.K. Mishra, D.R. Sahu, P.K. Mishra, S.K. Singh, B.K. Mohapatra, B.K. Roul, *Bull. Mater. Sci.* **34**, 1501 (2011)
41. A. Khare, R.J. Choudhary, S.P. Sanyal, *Thin Solid Films* **518**, 78 (2010)
42. K.R. Mavani, P.L. Paulose, *Phys. Rev. B* **72**, 104421 (2005)
43. F. Damay, A. Maignan, C. Martin, B. Raveau, *J. Appl. Phys.* **81**, 1372 (1997)
44. T.G. Reddy, P.Y. Reddy, V.R. Reddy, A. Gupta, M. Gupta, K.R. Reddy, *Solid State Commun.* **133**, 77 (2005)

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Propriétés d'usage de manganites issues de différents procédés d'élaboration

Résumé :

Des manganites de formule $\text{Sm}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ont été synthétisés par trois méthodes (solide/solide, citrate et péchini) dans les mêmes conditions et traitement thermiques et $\text{Sm}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$) par la méthode citrate. Les propriétés structurales et physiques ont été étudiées.

Deux séries d'échantillons ont été caractérisées par diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée par la microanalyse (EDAX) et les mesures de résistivité électrique.

Des particules de $\text{Sm}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ont été préparées avec succès par la méthode humide (Péchine et Citrate) et la réaction à l'état solide. Les caractérisations par DRX nous ont permis d'identifier la maille cristalline qui est orthorhombique avec le group d'espace Pnma. Les paramètres de maille varient avec la méthode de synthèses. L'observation par microscopie électronique à balayage (MEB) a révélé un changement de la morphologie des grains, et l'analyse par spectroscopie EDAX a confirmé que les éléments utilisés lors de synthèses sont présents. Les mesures électriques montrent une transition isolant-métal dans tous les composés à une température T_p qui diminue avec la diminution des tailles des grains. Cette diminution est accompagnée d'une augmentation de la résistivité. Le calcul de la magnétorésistance (MR) montre que la magnétorésistance augmente avec la diminution des tailles des grains. Une large magnétorésistance a été observée sous un champ de 5 Tesla dans les deux composés élaborés par la voie humide (SSM-P et SSSM-C). Elle est de l'ordre de 96.92% et 91.61% pour les deux échantillons, respectivement.

Pour la série $\text{Sm}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$), l'analyse par DRX montre que l'élément dopante n'est pas complètement soluble dans les composés dopés. Les paramètres de maille diminuent aussi avec le dopage. Tous les échantillons cristallisent dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace Pnma et laissent apparaître une diminution du volume de la maille tout en gardant la même symétrie. L'observation par MEB montre un changement dans la morphologie des grains et de la porosité des échantillons par le dopage. Les mesures de résistivité en fonction de la température montrent une transition isolant-métal dans tous les composés et dont la température T_p augmente avec le dopage. La magnétorésistance (MR) calculée pour un champ magnétique de 5T augmente progressivement de 66.70% pour $x = 0$ à 97.96% pour $x = 0.3$.

Le fit des courbes de résistivité des deux séries d'échantillons est réalisé en utilisant plusieurs modèles théoriques pour comprendre le mécanisme de conduction de ces composés.

Mots clé : Synthèses, manganites, dopage, magnétorésistance.

خصائص استخدام المنغنيز الناتج عن طرائق مختلفة من التوليف

ملخص

تم تصنيع المنجانيات من الصيغة $\text{Sm}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ بثلاث طرق (صلبة / صلبة وسيترات وبكيني) تحت نفس الظروف والمعالجة الحرارية و $\text{Sm}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$) بطريقة السترات. تمت دراسة الخصائص التركيبية والفيزيائية. تم تمييز مجموعتين من العينات عن طريق حيود الأشعة السينية (XRD) والمسح المجهر الإلكتروني (SEM) إلى جانب التحليل الدقيق (EDAX) وقياسات المقاومة الكهربائية.

تم تحضير جزيئات $\text{Sm}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ بنجاح بالطريقة الرطبة Pechini و Citrate والتفاعل في الحالة الصلبة. سمحت لنا التوصيفات بواسطة XRD بتحديد الشبكة البلورية orthorhombique مع مجموعة Pnma ، تختلف معلمات الشبكة باختلاف طريقة التركيب. كشفت المراقبة عن طريق المسح المجهر الإلكتروني (SEM) عن حدوث تغيير في مورفولوجيا الحبوب ، وأكد التحليل بواسطة التحليل الطيفي EDS أن العناصر المستخدمة في التوليف موجودة. تظهر القياسات الكهربائية انتقالاً بين العازل -المعدن في جميع المركبات عند درجة حرارة T_p والتي تتناقص مع انخفاض أحجام الحبوب. يصاحب هذا الانخفاض زيادة في المقاومة. يوضح حساب المقاومة المغناطيسية (MR) أن المقاومة المغناطيسية تزداد مع انخفاض أحجام الحبوب ، وقد لوحظت مقاومة مغناطيسية كبيرة تحت حقل 5 تسلا في المركبين اللذين تم إنتاجهما بواسطة الطريقة الرطبة-SSM P و SSSM-C وهي في حدود 96.92% و 91.61% للعينتين على التوالي.

بالنسبة لسلسلة $\text{Sm}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$) ، يوضح تحليل XRD أن العنصر Ce^{4+} غير قابل للذوبان بالكامل في المركبات المخدرة. معلمات شبكة تنخفض أيضاً مع تعاطي المنشطات. تتبلور جميع العينات في نظام orthorhombique مع مجموعة Pnma وتظهر انخفاضاً في حجم الخلية مع الحفاظ على نفس التناظر. المراقبة بواسطة SEM يظهر تغييراً في مورفولوجيا الحبوب وعينة المسامية بواسطة منشطات. تُظهر قياسات المقاومة كدالة لدرجة الحرارة انتقالاً بين العازل والمعدن في جميع المركبات وتزداد درجة الحرارة T_p مع تعاطي المنشطات. تزداد المقاومة المغناطيسية (MR) المحسوبة لمجال مغناطيسي قدره 5 T تدريجياً من 66.70% لـ $x = 0$ إلى 97.96% لـ $x = 0.3$.

يتم إجراء ملاءمة منحنيات المقاومة لسلسلتي العينات باستخدام عدة عينات نماذج نظرية لفهم آلية التوصيل لهذه المركبات.

الكلمات المفتاحية: التوليفات ، مركبات المنغنيز ، التطعيم ، الكهرومغناطيسية

Properties of using of manganites from different elaborations processes

Summary:

Manganites of the formula $\text{Sm}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ were synthesized by three methods (solid / solid, citrate and Pechini) under the same conditions and heat treatment, the $\text{Sm}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$) by the citrate method. The structural and physical properties were studied.

Two series of samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) along with microanalysis (EDS) and electrical resistance measurements.

Particles of $\text{Sm}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ have been successfully prepared by the wet method (Péchine and Citrate) and solid-state reaction. Characterizations by XRD have allowed us to identify the crystal lattice which is orthorhombic with the space group Pnma, the mesh parameters vary with the method of synthesis. Observation by scanning electron microscopy (SEM) revealed a change in grain morphology, and analysis by EDAX spectroscopy confirmed that the elements used in the syntheses are present. Electrical measurements show an insulator-metal transition in all compounds at a temperature T_p which decreases with decreasing grain sizes. This decrease is accompanied by an increase in resistivity. Calculation of the magnetoresistance (MR) shows that the magnetoresistance increases with the decrease in grain sizes. A large magnetoresistance was observed under a field of 5 Tesla in the two compounds synthesised by the wet process (SSM-P and SSSM-C). It is in the order of 96.92% and 91.61% for the two samples, respectively.

For the $\text{Sm}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ series ($0 \leq x \leq 0.3$), the XRD analysis shows that the element doping is not completely soluble in doped compounds. Cells parameters also decrease with doping. All samples crystallize in the orthorhombic system with the Pnma space group and show a decrease in cell volume while maintaining the same symmetry. Observation by SEM shows a change in grain morphology and porosity by the doping. The resistivity measurements as a function of the temperature show an insulator-metal transition in all the compounds and the temperature T_p of which increases with the doping. The magnetoresistance (MR) calculated for a magnetic field of 5T gradually increases from 66.70% for $x = 0$ to 97.96% for $x = 0.3$.

The fit of the resistivity curves of the two series of samples is carried out using several theoretical models to understand the conduction mechanism of these compounds.

Keywords: Syntheses, manganites, doping, magnetoresistance.