REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE **UNIVERSITE MOHAMED SEDDIK BEN YAHIA - JIJEL**





FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET INFORMATIQUE

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Mémoire présenté pour obtenir le diplôme de Master en physique

> **Spécialité** : Physique des matériaux Par

NEDJLA ROUIDI

Intitulé

Préparation et étude de la reproductibilité des résultats expérimentaux des pérovskites La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{1-x}Mo_xO₃ avec x=0, 0.05, 0.10, 0.15.

Soutenue le : 13/07/2022

Devant le jury:

Président: Examinateur : Rapporteur :

R.Lallouche A.Bouaine N.Mahamdioua Univ.de Jijel Univ.de Jijel Univ.de Jijel

Année universitaire : 2021/2022

Remerciements

Avant tout, je remercie **le bon Dieu** le tout puissant de nous avoir donné le courage et la volonté pour réaliser et accomplir ce travail de Master.

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude au directeur de mon travail monsieur Mahamdioua Nabil, Docteur à l'université de Jijel, de m'avoir proposé ce thème de recherche, pour l'aide efficace qu'il m'a apportée. Ses conseils scientifiques et pédagogiques, et sa compétence scientifique qui sont en grande partie responsables pour parvenir à ce mémoire.

Je suis très reconnaissant à Mme Afer Hasna. Pour ses conseils qui ont permis d'accomplir ce travail. Ainsi que sa rigueur scientifique pour la recherche et son enthousiasme qui ont permis l'extension.

Je tiens à exprimer ma sincère reconnaissance à monsieur **Lalouche Rachid**, de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury d'examinassions.

Mes plus chaleureux remerciements s'adressent aussi à monsieur **Bouaine Abdelhamid**, d'avoir examiné ce travail et de participer au jury.

J'adresse également mes sincères remerciements à tous les enseignants du département du physique, pour toutes les connaissances que j'ai acquis grâce eux lors de ma formation.

Enfin, mes remerciements vont à l'équipe du laboratoire (L.E.N.D) qui m'ont partagé leur pensés, leur temps et pour leurs conseils.

C'est avec un immense plaisir que je dédie ce modeste travail :

Dédicace

A ma chère mère « **Radia** », A mon cher père « **Mustapha** », Pour sa bonne éducation, pour ses aides morales et encouragement et pour tout. A ma sœur : **Roumaissa**, son marie **Imad** et sa fille **Meryem**. A mon frère**: Mohammed said**. A toutes mes amies : **Takoua(Kaouter), Asya...**

A tous les étudiants de la spécialité : Physique des Matériaux, promo 2022.

Nedjla

2022

Sommaire

Introduction générale
Chapitre I : Généralités sur les pérovskites
I.1 Introduction
I.2 Structure cristallographique d'une pérovskite idéal
I.3 Les pérovskites simples et complexes : Formule7
I.3.1 Formule des pérovskites simples7
I.3.2 Formule des pérovskites complexes
I.4 Critères de stabilité d'une structure pérovskite
I.4.1 Facteur de tolérance
I.4.2 Ionicité des liaisons anion-cation11
I.4.3 Coordination en fonction du rayon ionique11
I.5 Classification structurale des pérovskites
I.5.1 La pérovskite déformée
I.5.2 Effet Jahn-Teller
I.6 Les pérovskites : diversité en propriétés et en applications 15
I.7 Les ferrites
I.7.1 Les ferrites non pérovskites16
I.7.1.a) Les ferrites spinelles
I.7.1.b) Les hexa-ferrites
I.7.1.c) Les ferrites grenat
I.7.2 Les orthoferrites : Ferrites simple pérovskites
I.7.2.a) Etude structurale
. I.7.2.b) Propriétés d'application
I.8 Quelques exemples sur des oxydes de type orthoferrite
Chapitre II : Méthodes de préparation et caractérisation.
II.1 Introduction
II.2 Méthodes de préparation
II.2.1 Méthode de réaction à l'état solide
II.2.2 Méthode Sol-gel
II.2.3 Méthode Co-précipitation
II.2.4 Avantages et inconvénients des méthodes
II.3 Préparation des échantillons

II.3.1 Matières premières
II.3.2 Protocole de préparation
I.3.2.a) Calcule des masses
I.3.2.b) pesée et mélangeage
I.3.2.c) Calcination
I.3.2.d) Broyage
I.3.2.e) Mise en forme
I.3.2.f) Frittage
II.4 Technique de caractérisation
II.4.1 diffraction des rayons X
II.4.2 spectroscopie électronique à balayage
Chanitre III : Résultats, Discussion et interprétation
Chapter III - Resultats, Discussion of meripication
III-1 Diffraction des rayons X
III-1 Diffraction des rayons X 42 III-1.a) Lecture primaire des résultats bruts 43
III-1 Diffraction des rayons X 42 III-1.a) Lecture primaire des résultats bruts 43 III-2 Etude par simulation des résultats de DRX : Affinement des diffractogrammes 51
III-1 Diffraction des rayons X 42 III-1.a) Lecture primaire des résultats bruts 43 III-2 Etude par simulation des résultats de DRX : Affinement des diffractogrammes 51 III-2.1 affinement par la méthode de LeBail 52
III-1 Diffraction des rayons X 42 III-1.a) Lecture primaire des résultats bruts 43 III-2 Etude par simulation des résultats de DRX : Affinement des diffractogrammes 51 III-2.1 affinement par la méthode de LeBail 52 III.2-1- a) Affinement des résultats sans traitement 52
III-1 Diffraction des rayons X 42 III-1.a) Lecture primaire des résultats bruts 43 III-2 Etude par simulation des résultats de DRX : Affinement des diffractogrammes 51 III-2.1 affinement par la méthode de LeBail 52 III.2-1- a) Affinement des résultats sans traitement 52 III.2-1- b) Affinement des résultats avec traitement numérique 57
III-1 Diffraction des rayons X 42 III-1.a) Lecture primaire des résultats bruts 43 III-2 Etude par simulation des résultats de DRX : Affinement des diffractogrammes 51 III-2.1 affinement par la méthode de LeBail 52 III.2-1- a) Affinement des résultats sans traitement 52 III.2-1- b) Affinement des résultats avec traitement numérique 57 III-2-2 Affinement par la méthode de Rietveld : logiciel FullProf 60
III-1 Diffraction des rayons X 42 III-1.a) Lecture primaire des résultats bruts 43 III-2 Etude par simulation des résultats de DRX : Affinement des diffractogrammes 51 III-2.1 affinement par la méthode de LeBail 52 III.2-1- a) Affinement des résultats avec traitement 52 III.2-1- b) Affinement des résultats avec traitement numérique 57 III-2-2 Affinement par la méthode de Rietveld : logiciel FullProf 60 III-3 Estimation de la taille des cristallites 66
III-1 Diffraction des rayons X 42 III-1.a) Lecture primaire des résultats bruts 43 III-2 Etude par simulation des résultats de DRX : Affinement des diffractogrammes 51 III-2.1 affinement par la méthode de LeBail 52 III.2-1- a) Affinement des résultats sans traitement 52 III.2-1- b) Affinement des résultats avec traitement numérique 57 III-2.2 Affinement par la méthode de Rietveld : logiciel FullProf 60 III-3 Estimation de la taille des cristallites 66 III-3-a) Méthode de Scherrer. 67
III-1 Diffraction des rayons X
III-1 Diffraction des rayons X 42 III-1.a) Lecture primaire des résultats bruts 43 III-2 Etude par simulation des résultats de DRX : Affinement des diffractogrammes 51 III-2.1 affinement par la méthode de LeBail 52 III.2-1- a) Affinement des résultats avec traitement 52 III.2-1- b) Affinement des résultats avec traitement numérique 57 III-2.2 Affinement par la méthode de Rietveld : logiciel FullProf 60 III-3 Estimation de la taille des cristallites 66 III-3-a) Méthode de Scherrer 67 III-4 Caractérisation microstructurale 72

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I-1: différents catégorie des pérovskites	6			
• Tableau I-2: valeurs du facteur de tolérance t	9			
• Tableau I-3: Quelques matériaux et leur facteur de tolérance				
• Tableau I-4: types des structures pérovskites.	11			
• Tableau I-5: Propriétés de certains composés présentant la structure de type				
pérovskite	16			
Chapitre II				
• Tableau II.1 : Avantages et inconvénients des trois méthodes				
• Tableau II.2 : matières premières et leurs propriétés				

Chapitre III

•	Tableau III-1 : évaluant des taux de changement
•	Tableau III-2: Résultats de l'affinement par LeBail en utilisant Jana2006
	(Ver.2018) des diffractogrammes de la série A: a, b, c et V paramètre de maille,
	R_p , R_{wp} , et GOF facteurs de reliabilité
•	Tableau III-3: Résultats de l'affinement par LeBail en utilisant Jana2006
	(Ver.2018) des diffractogrammes de la série B: a, b, c et V paramètre de maille,
	R_p , R_{wp} , et GOF facteurs de reliabilité
•	Tableau III-4: Résultats de l'affinement par LeBail en utilisant Jana2006
	(Ver.2018) des diffractogrammes de la série C: a, b, c et V paramètre de maille,
	R_p , R_{wp} , et GOF facteurs de reliabilité
•	Tableau III-5 : Résultats de l'affinement avec traitement des diffractogrammes par
	LeBail en utilisant Jana2006 des diffractogrammes de la série A: a, b, c et V paramètre
	de maille, R_p , R_{wp} , et GOF facteurs de reliabilité
•	Tableau III-6 : Résultats de l'affinement avec traitement des diffractogrammes par
	LeBail en utilisant Jana2006 des diffractogrammes de la série B: a, b, c et V paramètre
	de maille, R_p , R_{wp} , et GOF facteurs de reliabilité

•	Tableau III-7 : Résultats de l'affinement avec traitement des diffractogrammes par
	LeBail en utilisant Jana2006 des diffractogrammes de la série C: a, b, c et V paramètre
	de maille, R_p , R_{wp} , et GOF facteurs de reliabilité
•	Tableau III-8: Paramètres de maille, position des atomes et le volume de l'affinement
	des résultats DRX par la méthode Rietveld 61
•	Tableau III-9 : taille des cristallites estimée par la méthode de Scherrer
•	Tableau III-10 : Données pour le calcul la taille des cristallites selon la méthode de
	Williamson-hall de l'échantillon LMo00-A
•	Tableau III-11 : Représentation des valeurs de la taille des cristallites selon l'étude de
	la reproductibilité

Liste des figures

Liste des figures

Chapitre I

•	Figure I-1: minérale de CaTiO ₃ 5
•	FigureI-2 : Structure cristalline d'une pérovskite dont l'origine est l'atome A7
•	Figure I-3: structure pérovskite avec l'origine dans l'atome B7
•	Figure I-4: pérovskite cubique ABO3
•	Figure I-5: Classification des composés pérovskites ABO ₃ en fonction de facteur de
	tolérance et octaédrique10
•	Figure I-6:Directions de déformation dans une pérovskite idéale
•	Figure I-7: Levée de la dégénérescence des orbitales « d » avec l'effet Jahn-Teller 15
•	Figure I-8: structure de LaFeO ₃ (double maille élémentaire suivant a)
•	Figure I-9: Diffractogramme de rayons X de l'échantillon LaFeO ₃ 18
•	Figure I-10 : Diffractogramme des échantillons LSF et LSCF
•	Figure I-11 : Images MEB de LSF (a, b) et LSCF (c, d)

Chapitre II

•	Figure II-1 : Méthode réaction à l'état solide
•	Figure II-2 : Procède sol-gel
•	Figure II-3 : deux différents types de séchage
•	Figure II-4 : pérovskite synthétisé par la technique Co-précipitation
•	Figure II-5 : pesée de matières premières avec la balance électronique
•	Figure II-6: Mélangeage de matières premières avec un mortier et une spatule 32
•	Figure II-7 : Calcination dans un four thermique de marque Linn
•	Figure II-8 : Programme thermique du Calcination
•	Figure II-9 : Broyage de mélange calciné
•	Figure II-10 : presse uniaxial
•	Figure II-11 : Programme thermique des deux frittages
•	Figure II-12 : échantillons final après les traitements thermiques
•	Figure II-13 : Protocole de préparation les échantillons La _{0.6} Sr _{0.4} Fe _{1-x} Mo _x O ₃ , avec
	(x=0, 0.05, 0.10, 0.15)
•	Figure II-14: Réflexion des rayons X par une famille des plans
•	Figure II-15: Diffractomètre des rayons X de marque « Bruker D8 Advance » 38

•	Figure II.16 : Microscope électronique à balayage.	39	9
---	--	----	---

Chapitre III

•	Figure III-1 : Présentation des diffractogrammes DRX individuels des échantillons
	$La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{1-x}Mo_xO_3$ avec x=0, 0.05, 0.10 et 0.15: Série A
•	Figure III-2 : Présentation des diffractogrammes DRX individuels des échantillons
	La _{0.6} Sr _{0.4} Fe _{1-x} Mo _x O ₃ avec x=0, 0.05, 0.10 et 0.15: Série B
•	Figure III-3 : Présentation des diffractogrammes DRX individuels des échantillons
	$La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{1-x}Mo_xO_3$ avec x=0, 0.05, 0.10 et 0.15: Série C
•	Figure III-4 : Superposition des diffractogrammes de l'échantillon LMo00 des séries
	A, B et C
•	Figure III-5 : Superposition des diffractogrammes de l'échantillon LMo05 des séries
	A, B et C
•	Figure III-6 : Superposition des diffractogrammes de l'échantillon LMo10 des séries
	A, B et C
٠	Figure III-7 : Superposition des diffractogrammes de l'échantillon LMo15 des séries
	A, B et C
•	Figure III-8 : Présentation comparative des diffractogrammes de tous les échantillons
	de la série A $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{1-x}Mo_xO_3$
•	Figure III-9 : Présentation comparative des diffractogrammes de tous les échantillons
	de la série B $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{1-x}Mo_xO_3$
•	Figure III-10: Présentation comparative des diffractogrammes de tous les
	échantillons de la série C La _{0.6} Sr _{0.4} Fe _{1-x} Mo _x O ₃ 51
•	Figure III-11: Diffractogrammes DRX, de la série A, simulé par la méthode de
	LeBail en utilisant Jana2006
•	Figure III-12 : Diffractogrammes DRX, de la série B, simulé par la méthode de
	LeBail en utilisant Jana2006
•	Figure III-13 : Diffractogrammes DRX, de la série C, simulé par la méthode de
	LeBail en utilisant Jana2006
•	Figure III-14 : Diffractogrammes DRX, de l'échantillon non dopé du série A, simulé
	par la méthode de LeBail en utilisant Jana2006, après traitement numérique58
•	Figure III-15 : Diffractogramme DRX, de l'échantillon LMo00 de la série A, simulé
	par la méthode de Rietveld en utilisant FullProf

•	Figure III-16 : Diffractogramme DRX, de l'échantillon LMo05 de la série A, simulé
	par la méthode de Rietveld en utilisant FullProf
•	Figure III-17 : Diffractogramme DRX, de l'échantillon LMo00, de la série B, simulé
	par la méthode de Rietveld en utilisant FullProf
•	Figure III-18 : Diffractogramme DRX, de l'échantillon LMo05 de la série B, simulé
	par la méthode de Rietveld en utilisant FullProf64
•	Figure III-19 : Diffractogramme DRX, de l'échantillon LMo00 de la série C, simulé
	par la méthode de Rietveld en utilisant FullProf
•	Figure III-20 : Diffractogramme DRX, de l'échantillon LMo05, de la série C, simulé
	par la méthode de Rietveld en utilisant FullProf
•	Figure III-21: représentation de l'équation linéaire de Williamson-hall pour
	l'échantillon LMo00-A
•	Figure III-22 : Modèle de Williamson-hall appliqué sur la série A
•	Figure III-23 : Modèle de Williamson-hall appliqué sur la série B
•	Figure III-24 : Modèle de Williamson-hall appliqué sur la série C
•	Figure III-25 : Micrographes de l'échantillon LMo00de la série B
•	Figure III-26 : Micrographes de l'échantillon LMo05 de la série B
•	Figure III-27 : Micrographes de l'échantillon LMo10 de la série B
•	Figure III-28 : Micrographes de l'échantillon LMo15 de la série B

Introduction générale

Introduction générale

De nos jours, les pérovskites continuent d'être un grand intérêt pour la recherche scientifique et ont été largement étudiées pour la variété de leurs formules, leur structure flexible et stable, leur richesse et uniques propriétés physiques et chimiques et pour leurs applications dans des domaines de plus en plus en croissance. En effet, dans une navigation rapide sur Google Scholar on ne trouve pas moins 543 000 résultats, dont 23 800 correspondent à l'année en cours (2022). On trouve des titanates [1,2], des chromites [3], des manganites [4], des cobaltites [5], les ferrites [6], les nickelâtes, ..., une grandes richesse en éléments chimiques. Il est à noter, qu'un taux d'environ 80 % des éléments du tableau périodique peut figurer dans l'une des formules pérovskite.

Les ferrites sont des matériaux de grand intérêt dont une partie cristallise dans une structure pérovskite. Les ferrites simples à base du lanthane, LaFeO3, ont attiré l'attention de la communauté scientifique à cause de leur activité photocalytique [7]. Elles sont cristallisées dans une structure orthorhombique sous le groupe d'espace Pbnm (N°62), d'où la nomination d'orthoferrite. Celles à base de lanthane et de strontium sont des matériaux prometteurs pour des applications dans les cathodes des piles à combustible à oxyde solide (SOFC de l'acronyme anglais : Solid Oxide Fuel Cells) [8]. La famille des pérovskite (La_{1-x}Sr_x)FeO_{3+ δ} a été étudiée par S. E. Dann et al. en 2007. Ils ont concentré sur l'effet la stœchiométrie de l'oxygène sur la structure [9]. Les études sur cette continue jusqu'à présent, ce qui montre l'importance de ce type de matériaux et que leur étude reste toujours d'actualité. En effet, L.R. Yang et al. ont étudié, très récemment (2021), le système (La_{1-x}Sr_x)FeO₃ en tant que électro-catalyseurs [10].

Le dopage sur le site Fe des ferrites de type (La,Sr)FeO3 fait l'objet de plusieurs travaux très récents. L'allemand Maik Dreyer et ses collaborateurs ont étudié l'activité de la ferrite pérovskite dopée par le cobalt sur le site B, LaFe1–xCoxO3, et qui l'ont préparé par la coprécipitation de précurseur hydroxycarbonate et la décomposition thermique dedans, sur l'oxydation du CO [11]. Ch. Sowjanya et S. K. Pratihar ont étudié le comportement électrique des ferrites pérovskites La0.5Sr0.5Co0.2-xAlxFe0.8O3- δ (x = 0–0.2)[12]. Des ferrites pérovskites dopées par le Thallium, Ba(Fe0.7Ta0.3)O3– δ , préparées par la méthode de réaction à l'état solide dans différentes température de frittage (1200 °C-1350 °C), ont été le sujet du travail de C.V. Ramana et ses collaborateurs l'année actuelle (2022). Ils ont concentré leur travail sur la structure électronique et l'activité catalytique du matériau [13].

Des études sur le dopage par le Molybdène (Mo) ont été réalisées ces dernières années. Sur le système Ba0.5Sr0.5Co0.8_xMoxFe0.2O3 (2017) par Shubnikova et ses collaborateurs [14].T. Ghorbani-Moghadam ont choisi leur étude sur les propriétés électrique et électrochimique des ferrites La0.9Sr1.1Co1-xMoxO4 ($x \le 0.1$) dans le but de les utilisés dans les cathodes des piles à combustible à oxyde solide [15].

Le problème de la reproductibilité des résultats des caractérisations physiques reste toujours l'obsession des chercheurs surtout ceux qui vise les applications industrielles, où la production en série est la base de leur réussite. Dans ce sens, nous avons établi l'objectif de notre travail qui cible l'étude de la reproductibilité des résultats de caractérisation physiques, notamment de la structure et de la microstructure des ferrites pérovskites. Un objectif secondaire est l'étude du dopage par le Mo sur le site Fe tout en investiguant la reproductibilité des résultats.

Le présent manuscrit est décomposé en trois chapitres. Le premier chapitre est consacré aux généralités sur les pérovskites et les ferrites de structure pérovskite, tout en concentrant sur l'étude bibliographique structurale. Le deuxième chapitre est consacré aux méthodes de préparations et des caractérisations utilisées dans le cadre de ce travail, à savoir, la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage. Dans le troisième chapitre, nous présentons les résultats expérimentaux obtenus, nous les discutons, les analysons et les interprétons et nous terminerons ce mémoire par des conclusions groupées dans la conclusion générale.

Références

- [1] MADHAVAN, Bradha, SUVITHA, A., STEEPHEN, Ananth, *et al.* Novel La1-xCaxTi1yTayO3-δ perovskites with enhanced conductivity for Solid Oxide Fuel Cell electrodes. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, p. 165370.
- [2] ZHOU, Enhao, RAULOT, Jean-Marc, XU, Hong, *et al.* Structural, electronic, and optical properties of rare-earth-doped SrTiO3 perovskite: A first-principles study. *Physica B: Condensed Matter*, 2022, p. 414160.
- [3] KUMAR, Ravinder, SINGH, Kapil Dev, et KUMAR, Ravi. Effect of Sr substitution on structural properties of LaCrO3 perovskite. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2022, vol. 33, no 15, p. 12039-12052.
- [4] BOUFLIGHA, S., MAHAMDIOUA, N., DENBRI, F., et al. Synthesis and Experimental Study of Structure, Magnetotransport Properties and Temperature Coefficient of Resistance of \$\${\text {La}} _ {0.7}{\text {Ca}} _ {0.18}{\text {Ba}} _ {0.12}{\text {Mn}} _ {0.95}{\text {Sn}} _ {0.05}{\text {O}} _ {3} \$\$ La 0.7 Ca 0.18 Ba 0.12 Mn 0.95 Sn 0.05 O 3 Manganite. Journal of Low Temperature Physics, 2022, vol. 206, no 3, p. 232-249.
- [5] ASWATHY, P. K., GANGA, R., et RAJENDRAN, Deepthi N. Impact of A-site calcium on structural and electrical properties of samarium cobaltite perovskites. *Solid State Communications*, 2022, vol. 350, p. 114748.
- [6] HUMAYUN, Muhammad, ULLAH, Habib, USMAN, Muhammad, *et al.* Perovskite-type lanthanum ferrite based photocatalysts: Preparation, properties, and applications. *Journal* of Energy Chemistry, 2022, vol. 66, p. 314-338.
- [7] PENG, Kang, FU, Liangjie, YANG, Huaming, *et al.* Perovskite LaFeO3/montmorillonite nanocomposites: synthesis, interface characteristics and enhanced photocatalytic activity. *Scientific reports*, 2016, vol. 6, no 1, p. 1-10.
- [8] Striker, T., J. A. Ruud, Y. Gao, W. J. Heward, and C. Steinbruchel. "A-site deficiency, phase purity and crystal structure in lanthanum strontium ferrite powders." *Solid State Ionics* 178, no. 21-22 (2007): 1326-1336.
- [9] Dann, S. E., Currie, D. B., Weller, M. T., Thomas, M. F., & Al-Rawwas, A. D. (1994). The effect of oxygen stoichiometry on phase relations and structure in the system La1xSrxFeO3-δ (0≤ x≤ 1, 0≤ δ≤ 0.5). *Journal of Solid state chemistry*, 109(1), 134-144.

- [10] Yang, L. R., Zhang, J. J., Zhao, Y. J., Wang, Z. L., Wang, H., & Lu, J. X. (2021). La1– xSrxFeO3 perovskite electrocatalysts for asymmetric electrocarboxylation of acetophenone with CO2. *Electrochimica Acta*, 398, 139308.
- [11]Dreyer, M., Krebs, M., Najafishirtari, S., Rabe, A., Friedel Ortega, K., & Behrens, M. (2021). The Effect of Co Incorporation on the CO Oxidation Activity of LaFe1- xCoxO3 Perovskites. Catalysts 2021, 11, 550.
- [12] Sowjanya, C., & Pratihar, S. K. (2021). Electrical transport behavior of La0. 5Sr0. 5Co0. 2-xAlxFe0. 8O3- δ (x= 0–0.2) perovskite oxides. *Ionics*, 27(10), 4333-4346.
- [13] Ramana, C. V., Bandi, M., N Nair, A., Manciu, F. S., Sreenivasan, S., & Shutthanandan, V. (2021). Electronic Structure, Chemical Bonding, and Electrocatalytic Activity of Ba (Fe0. 7Ta0. 3) O3– δ Compounds. ACS Applied Energy Materials, 4(2), 1313-1322.
- [14] Shubnikova, E. V., Bragina, O. A., & Nemudry, A. P. (2018). Mixed conducting molybdenum doped BSCF materials. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 59, 242-250.
- [15]Ghorbani-Moghadam, T., Kompany, A., Bagheri-Mohagheghi, M. M., Abrishami, M. E., & Golmohammad, M. (2020). Characterization, Electrical and Electrochemical Study of La0. 9Sr1. 1Co1− xMoxO4 (x≤ 0.1) as Cathode for Solid Oxide Fuel Cells. *Journal of Electronic Materials*, 49(11), 6448-6454.

Chapitre I

Généralité sur les pérovskites

I.1 Introduction

Les oxydes mixtes ont suscité depuis longtemps l'attention des chercheurs et ont été le sujet de nombreuses et diverses études scientifiques de recherche dans différents domaines. Ils ont été considérés comme la base sur laquelle repose une technologie stratégique prometteuse pour le XXIe siècle. On entend dire par oxydes mixtes les composés inorganiques qui contiennent deux ou plusieurs cations métalliques de différents états d'oxydation liés à des anions d'oxygène O²⁻ sous une structure cristallographique définie [I-1]. Les oxydes mixtes se répartissent en plusieurs familles, dont on distingue les pérovskites. La pérovskite a été déterminée pour la première fois dans le minéral composé d'oxyde de calcium et de titane CaTiO₃ qui a une allure gris métallique (voir la figure I-1), qui possède une structure cubique. Ce minéral a été découvert pour la première fois vers 1830 par le géologue *Gustave Rose* (1798-1873), à partir de l'échantillon pris dans les montagnes d'Oural en Russie. Cette appellation est faite par rapport au géologue *Lev Aleksevich Perovski* (1792-1856) [I-2].

Tout composé possédant la formule de type ABO₃, où A et B deux cations de rayons ionique différent, avec un degré d'oxydation entre 1 et 3 pour le cation A, et entre 3 et 5 pour le cation B, exemple : $A^{1+}B^{5+}(KNbO_3)$, $A^{2+}B^{4+}(SrTiO_3)$, $A^{3+}B^{3+}(LaFeO_3)$ [I-3]. La caractéristique essentielle de la pérovskite, qui lui procure un intérêt particulier, est la possibilité de se cristalliser dans de nombreuses formes autres que la structure cubique idéale, telle que : la structure orthorhombique, rhomboédrique, tétragonale, etc. [I-4]. Cette variété de structure induit une diversité de propriétés structurales, microstructurales, électriques, magnétiques, optiques, catalytiques, contrairement à d'autres composés, dont la majorité se cristallise sous forme cubique, et par conséquent leurs propriétés sont limitées. [I-5]



Figure I-1: minérale de CaTiO₃.

I.2 Structure cristallographique d'une pérovskite idéal

Les pérovskites idéales cristallisent dans le système cubique de plus haute symétrie, appartenant au groupe d'espace $Pm\overline{3}m$ (n°221 dans le tableau cristallographique international), elles possèdent un motif ayant cinq atomes par maille :

- trois atomes d'oxygène.
- un atome A qui peut être un terre-rare (La, Pr, Nd ...), un alcalino-terreux (Sr, Ba, Ca...), ou un autre grand cation.
- l'atome B est un métal de transition. [I-5] [I-6]. Selon cet atome les pérovskites changent de nom. Elles sont dites des ferrites dans le cas où B est un atome de fer (AFeO₃), des manganites dans le cas où B est un atome de manganèse (AMnO₃), etc.

Le tableau (I-1) illustre quelques exemples des pérovskites.

Pérovskite à base	Pérovskite à base	Pérovskite à base	Pérovskite à base
de titane	de fer	de chrome	de manganèse
« Titanates »	« Ferrites »	« Chromites »	« Manganites »
-LaTiO3	-LAFeO3	-SmCrO ₃	-LaMnO ₃
-SrTiO3	-BiFeO3	-NdCrO ₃	-BaMnO ₃
-NaTiO3	-DyFeO3	-LaCrO3	-TmMnO ₃

Tableau I-1: différents catégorie des pérovskites.

Selon le choix d'origine, il existe deux maniéré pour présenter la structure pérovskite [I-7] :

- ✤ Dans la première: Le cation B (de coordinance 6) placé au centre du cube à la position ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) entouré par huit cation A (de coordinance 12) qui occupe les sommets du cube à la position(0,0,0), et six ions d'oxygène occupent les centres des faces, ils occupent les positions ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$), ($\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$), (0, $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$). (figure I-2).
- ★ Dans la deuxième: L'origine est décalé par un vecteur (¹/₂, ¹/₂, ¹/₂) dans les directions x, y, z. où se positionne l'atome B dont les coordonnées deviennent (0,0,0) au centre de chaque octaèdre d'ion O²⁻ L'atome A est alors situé au centre du cube, à la position (¹/₂, ¹/₂, ¹/₂), et les ions d'oxygène à les positions (¹/₂,0,0), (0, ¹/₂,0),(0,0, ¹/₂).(voir la figure I-3).



FigureI-2 : Structure cristalline d'une pérovskite dont l'origine est l'atome A.



Figure I-3: structure pérovskite avec l'origine dans l'atome B.

I.3 Les pérovskites simples et complexes : Formule

Dans la structure pérovskite, on distingue deux types de formule :

I.3.1 Formule des pérovskites simples

La pérovskite simple se caractérise par la présence d'un type d'atome occupant les positions A et B, sous la formule ABO₃, par exemple : LaFeO₃...

(I.2)

I.3.2 Formule des pérovskites complexes

La pérovskite complexe se caractérise par la présence de deux types d'atomes ou plus, occupant l'une ou les deux positions A et B, sous les formules (AA'BO₃, ABB'O₃ ou AA'BB'O₃), par exemple: La_{0.6}Sr_{0.4}FeO₃, La_{0.6}Sr_{0.4}FeO₃, La_{0.6}Sr_{0.4}FeO₃... [I-8]

I.4 Critères de stabilité d'une structure pérovskite

La stabilité d'une structure pérovskite dépende sur trois paramètres :

 $a=2[r_{B+}r_{O}]$

I.4.1 Facteur de tolérance

Les atomes d'une structure pérovskite idéale sont considérés comme des sphères dures, [I-9] en contact les uns avec les autres, par conséquent, on peut écrit les relations suivantes:

 \succ selon la direction [110]:

$$\sqrt{2}a = 2[r_A + r_o] \tag{I.1}$$

➤ selon la direction [001]:

Figure I-4: pérovskite cubique ABO3.

Suivant les relations (I.1) et (I.2), on obtient:

$$\mathbf{a} = \mathbf{r}_{\mathrm{A}} + \mathbf{r}_{\mathrm{O}} = \sqrt{2} (\mathbf{r}_{\mathrm{B}} + \mathbf{r}_{\mathrm{O}}) \tag{I.3}$$

V. Goldschmidt a défini une norme appelé facteur de tolérance noté **t**, qui représente une simple méthode qui prend en compte les rayons des ions pour caractériser les structures dérivées de la structure pérovskite idéal [I-10], le rapport de la relation (I.3) représenté ce facteur et s'écrit comme suit :

$$\mathbf{t} = \frac{(\mathbf{rA} + \mathbf{r0})}{\sqrt{2}(\mathbf{rB} + \mathbf{r0})} \tag{I.4}$$

où :

- r_A: rayon ionique du cation A
- r_B: rayon ionique du cation B
- r_O: rayon ionique de l'ion d'oxygène

Le facteur de tolérance est également donné par la relation(I.5):

$$t = \frac{d_{A-0}}{\sqrt{2}d_{B-0}}$$
(I.5)

Avec : d_{A-O} et d_{B-O} les distances cation-anion.

Après ce facteur, les structures pérovskites ont les valeurs de \mathbf{t} comprise entre 0.75 et 1.06. Pour la structure cubique idéal la valeur de \mathbf{t} est très proche de 1 cela indiquer une absence de toute distorsion, comme le montre le tableau I-2.

Tableau I-2:	valeurs	du facteu	ır de	tolérance	t.

		0.75 <t<1.06< th=""><th></th><th>4.1.00</th></t<1.06<>		4.1.00
t<0.75	pérovskite			t>1.00 hexagonal
limenite	0.75 <t<0.9< th=""><th>0.9<t<0.95< th=""><th>0.95<t<1.06< th=""><th></th></t<1.06<></th></t<0.95<></th></t<0.9<>	0.9 <t<0.95< th=""><th>0.95<t<1.06< th=""><th></th></t<1.06<></th></t<0.95<>	0.95 <t<1.06< th=""><th></th></t<1.06<>	
	Distorsion	Distorsion	Cubique	
	orthorhombique	rhomboédrique		

Le tableau (I-3) représente quelques matériaux avec leur facteur de tolérance, leur structure cristalline ainsi que leur groupe d'espace.

Matériaux	Facteur de	Système	Groupe d'espace
	tolérance	cristallin	
SrSnO ₃	0.823	Orthorhombique	Imma
LaAlO ₃	1.009	Rhomboédrique	R 3 C
GdFeO ₃	0.81	orthorhombique	pbnm

Tableau I-3: Quelques matériaux et leur facteur de tolérance

Un autre facteur, dit le facteur octaédrique μ , prend en compte la stabilité de l'octaèdre BO₆. Il correspond au rapport du rayon ionique r_B du cation B au rayon r_O de l'ion O (eq I.6). Afin que l'octaèdre soit stable, ce facteur doit être compris entre 0,414 et 0,732 [I-11].

$$\mu = \frac{r_B}{r_0} \tag{I.6}$$

A partir du facteur de tolérance t et du facteur octaédrique μ , on peut construire une carte structurale pour étudier la formation de la structure pérovskite. Comme le montre la figure(I-5).



Figure I-5: Classification des composés pérovskites ABO₃ en fonction de facteur de tolérance et octaédrique. [I-12]

I.4.2 Ionicité des liaisons anion-cation

La différence d'électronégativité entre les ions d'une structure pérovskite, donne une idée sur la stabilité structurelle. La structure pérovskite sera plus stable lorsque la valeur d'ionisité χ est grande:

$$\chi = \frac{(\chi_{A-0} + \chi_{B-0})}{2} \tag{I.7}$$

Où, χ_{A-O} , χ_{B-O} sont les différences d'électronégativité entre les cations A et B et l'ion d'oxygène. [I-13]

I.4.3 Coordination en fonction du rayon ionique

La coordination des atomes A et B jouent un rôle très important sur la stabilité de la structure pérovskite, et pour atteindre cette stabilité il faut que :

- ✤ le rayon ionique du cation A doit être supérieur à 0,9Ű (r_A >0,9Ű) pour voir la coordination 12.
- ❖ le rayon ionique du cation B doit être supérieur à 0,51Ű (r_B>0,51 Ű) pour voir la coordination 6. [I-14]

I.5 Classification structurale des pérovskites

La structure pérovskite cristallise dans de nombreuses structures. Elles sont présentées dans le tableau I-4 :

Structure observée	Exemple	Paramètres de maille	Structure dans l'espace
Cubique	-BaMnO ₃ -SrTiO ₃ -KFeO ₃	a=b=c α=β=γ=90°	

Tableau I-4: types des structures pérovskites.

CHAPITRE I

Généralités sur les pérovskites

Tétragonal	-BaTiO ₃ _PbSnO ₃ -BiAlO ₃	a=b≠c α=β=γ=90°	
Rhomboédrique	-LaAlO ₃ -KNbO ₃ -BiFeO ₃	a=b=c α=β=γ≠90°	
orthorhombique	-LaFeO ₃ -GdFeO ₃ -YFeO ₃	a≠b≠c α=β=γ=90°	
Monoclinique	-BiMnO ₃ -BiScO ₃ -BiCrO ₃	a≠b≠c α=γ=90°, β>90°	

I.5.1 La pérovskite déformée

La structure pérovskite possède une symétrie cubique idéale, qui peut s'abaisser selon l'un des trois manières:

- ✤ déformation des octaèdres (BO₆).
- ✤ déplacements des cations B dans les octaèdres.
- inclination des octaèdres.

Les deux premiers sont causés de l'instabilité électronique connue sous le nom de l'effet Jahn-Teller, alors que le troisième peut être réalisé en inclinant (où « Tilt » en anglais) des octaèdres BO₆ [I-15].

Dans la structure pérovskite, la déformation de l'octaèdre peut se produire dans certaines directions préférées. Ces directions sont données sur la figure (I-6).

- ✤ Les trois axes d'ordre 4(A₄) dans la phase tétragonal.
- Les six axes d'ordre $2(A_2)$ dans la phase orthorhombique.
- ♦ Les quatre axes d'ordre 3(A₃) dans la phase rhomboédrique.



Figure I-6:Directions de déformation dans une pérovskite idéale. [I-12]

I.5.2 Effet Jahn-Teller

En 1937, Hermann Arthur Jahn et Edward Teller ont publié un théorème définissant l'effet Jahn-Teller qui est la cause des déformations structurelles et exactement l'élongation ou la compression des octaèdres BO₆. Ce théorème affirme que : « pour toute molécule non linéaire, les systèmes électroniques dégénérés sont instables et transitent vers des états de plus basse symétrie et moindre énergie ». Dans la structure pérovskite, le cation de transition B se situe au centre de l'octaèdre d'oxygène, avec une couche électronique supérieure «d », cette couche possède cinq orbitales ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} , d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}). Sous l'influence d'un champ cristallin, produit par l'interaction de la structure électronique des atomes de transition B avec les atomes d'oxygènes, les cinq orbitales de la couche « d » se séparent en deux niveau énergétique, t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) et e_g ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}). Cette séparation des niveaux est la première levée de dégénérescence appelée « l'effet Jahn-Teller ». Cet effet est observé lorsque les orbitales du niveau e_g , rempli d'un nombre impair d'électrons, et celles du niveau t_{eg} sont séparées afin de diminuer l'énergie du cristal, qui ce expliquée par une distorsion des octaèdres BO₆. Cette distorsion peut se produire de deux types manières:

- ♦ Une élongation de l'octaèdre, si l'orbitale d_{z^2} est occupée.
- Une compression de l'octaèdre, si l'orbitale $d_x^2 y^2$ est occupée. [I-17], [I-18]



Figure I-7: Levée de la dégénérescence des orbitales « d » avec l'effet Jahn-Teller.

I.6 Les pérovskites : Diversité en propriétés et en applications

L'étude des oxydes pérovskite est un domaine de recherche actif. L'intérêt porté à ces composés résulte des diverses structures qui sont la clé des différents propriétés : mécaniques, électriques, magnétiques, optiques, catalytiques, piézoélectriques, etc. Ces propriétés sont donc utilisées dans une variété des dispositifs tels que :

- ✓ La fabrication des plaques d'imagerie radiologique pour les rayons X.
- ✓ Les câbles électriques de réseaux de distribution urbains.
- ✓ Usinage des capteurs infrarouge pour les caméras nocturnes.
- Les propriétés supraconductrices déjà utilisé dans les trains à lévitation magnétique au Japon.
- ✓ Les pigments inorganiques.
- ✓ Les transistors, les cellules solaire, mémoires non volatiles, capteurs de pression, etc. ont leur part aussi des pérovskites.

Le tableau I-5 [I-7][I-17] présente certaines propriétés et applications des quelques exemples de matériaux.

Composition	Propriété	Application
CaTiO ₃	diélectrique	Appareil à Micro-onde
LaFeO ₃	Magnétique, électrique, ferromagnétique, catalytique	Pile à combustibles, les carburants, captures de gaz, catalyseur
GdFeO ₃	Magnétique	Mémoire magnétique
YAlO ₃	Optique	Laser
BaTiO ₃	ferroélectricité	Condensateur

Tableau I-5: Propriétés de certains composés présentant la structure de type pérovskite.

I.7 Les ferrites

Les ferrites sont des matériaux céramiques granulaires étudiées depuis 1936, ces matériaux composent de divers oxydes et de l'oxyde de fer comme composant fondamentale, tels que (Fe₂O₃, Fe₃O₄). [I-19],[I-20]

I.7.1 Les ferrites non pérovskites

On distingue trois types :

I.7.1.a) Les ferrites spinelles

Les ferrites spinelles sont appelés aussi ferrites cubique pour leurs structure cubique. Ils sont de la classe des ferrites la plus utilisée et ont une structure similaire à celle du minéral spinelle (MgAl₂O₄), qui a été déterminé par Bragg et Nishikawa en 1915. La formule générale d'une ferrite spinelle s'écrit MFe₂O₄, où M un ion métallique divalent tel que: Co²⁺, Zn²⁺, Mg²⁺, Ni²⁺...ou une combinaison de ces ions telle que Ni_{0.5}⁺² Zn_{0.5}⁺², Cu_{0.5}⁺²Zn_{0.5}⁺²... [I-20]

I.7.1.b) Les hexa-ferrites

Les ferrites hexagonales sont habituellement des matériaux magnétique [I-21], largement utilisé comme aimants permanents [I-22], leurs formule générale est MeFe₁₂O₁₉, où Me est généralement le Ba, Sr, Pb. avec une symétrie hexagonale. Les composés les plus connus de cette classe sont BaFe₁₂O₁₉, SrFe₁₂O₁₉ et PbFe₁₂O₁₉. [I-23]

I.7.1.c) Les ferrites grenat

La formule chimique générale des ferrites grenat est $M_3^{+3}Fe_5^{+3}O_{12}$, avec M généralement de l'yttrium (y) où l'un des ions trivalent des terres rares. Ces composés possèdent de nombreuses propriétés, dont la plus important est la bonne résistance thermique. Le grenat le plus couramment utilisé c'est le grenat d'yttrium (Y₃Fe₅O₁₂) communément appelé (YIG ; Yttrium Iron Garnet) qui appartient à la structure cubique. [I-21]

I.7.2 Les orthoferrites : Les ferrites simple pérovskites

I.7.2.a) Etude structurale

Outre les ferrites spinelles, hexagonale, grenat. La structure la plus important est l'orthoferrite qui nommé aussi pérovskite simple, Elle a été déterminée dans le composé GdFeO₃ par Geller [I-24]. Les orthoferrites ont la formule générale RFeO₃, où R représente un grand ion métallique tel que'un élément de terre-rare [I-25], un alcalin ou un alcalinoterreux. Ces composés peuvent se cristalliser dans la structure pérovskite déformé l'orthorhombique et appartiennent généralement au groupe d'espace Pnma ou Pbnm (n°62 dans le tableau cristallographique internationale). Les composés les plus connus de cette classe sont les lanthan-orthoferrite LaFeO₃ et les dysprosium-orthoferrite (DyFeO₃) [I-26]

I.7.2.b) Propriétés d'application

Les composés $RFeO_3$ ont été étudiés en raison de leurs diverses propriétés physiques et chimiques uniques qui sont utilisées dans une variété des applications comme: des piles à combustible, des catalyseurs, des capteurs sensibles aux gaz et des électrodes... [I-27]

I.8 Quelques exemples sur des oxydes de type orthoferrite

• Pérovskite LaFeO₃

LaFeO3 où (LSF) est une pérovskite cristallisée dans le système orthorhombique du groupe spatial Pnma avec des paramètres de maille a = 5,55652 Å, b = 7,8534 Å, c = 5,5592 Å et une densité de 6,64 g.cm-³[I-11] .La ferrite de lanthane a été largement étudiée grâce à ces différents application en plusieurs domaines telles que : capteurs de gaz, dispositifs magnétiques et systèmes photovoltaïques, etc. [I-28]



Figure I-8: structure de LaFeO₃ (double maille élémentaire suivant a).

La figure (I-9) représete le diffractogramme de rayons X de l'échantillon de LaFeO₃ préparé par la méthode réaction à état solide, dont La_2O_3 et Fe₂O₃ sont utilisés comme matériaux de départ. Ce mélange peut être soumis à un traitement thermique jusqu'à 1500°C. [I-29]



Figure I-9: Diffractogramme de rayons X de l'échantillon LaFeO_{3.}

Pérovskite La_{0.6}Sr_{0.4}FeO_{3-δ} et La_{0.6}Sr_{0.4}.Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}

L. F. Liotta et al [I-30] ont synthétises par la méthode sol-gel des oxydes de type pérovskite de formule $La_{0.6}Sr_{0.4}FeO_{3-\delta}$ et $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ (notés LSF et LSCF respectivement) à partir des nitrates métalliques comme précurseurs et de l'acide citrique en présence de NH₄OH à Ph 9-10. La solution a été concentrée par un chauffage à 90°C et le gel résultant est séché à 120°C pendant une nuit. La poudre récupérés a été calcinée à 350°c pendant 1h, puis à 800°C pendant 4h afin d'obtenir la structure pérovskite. Le LSF et LSCF ont été étudiés par la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie électronique à balayage (MEB) comme illustré sous-dessous.

Les résultats montrent que les deux matériaux sont de structure rhomboédrique avec un groupe d'espace R-3CH. L'inclusion du cobalt Bo dans le LSF induit un décalage des pics comme le montre la figure (I-10). A faible grossissement, les microstructures des deux échantillons sont marquées par la présence d'agglomérats ayant une structure spongieuse. A des grossissements plus élevés, les agglomérats sont composés de particules d'environ 100 nm, partiellement frittées et formant une structure hautement poreuse (Figure I-11). Il faut noter que ces matériaux sont utilisés comme des capteurs électrochimiques de H_2O_2 et du glucose.



Figure I-10 : Diffractogramme des échantillons LSF et LSCF.



Figure I-11 : Images MEB de LSF (a, b) et LSCF (c, d).

Références chapitre I

[I-1] OUKHTACHI, F.SAID, S. Préparation et caractérisation de matériaux oxydes type pérovskites à base de nickel et d'alcalino-terreux.2020. Mémoire de master. Université Saad Dahlab-Blida1.

[I-2] BOUDEA, Wissam. Les propriétés structurales et é lectroniques du chlorure pérovskite CsCdCl 3. 2020. Thèse de doctorat. UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF-M'SILA

[I-3] GALASSO, Francis S. Structure, properties and preparation of perovskite-type compounds: international series of monographs in solid state physics. Elsevier, 2013.

[I-4] LEBID, Mahmoud. Etude de l'influence des conditions de synthèses sur les propriétés physicochimiques du système LaFeO3. 2012. Thèse de doctorat. Université Mohamed Khider-Biskra.

[I-5] RABIE, A. R. A. R., et al. Etude des propriétés structurales, électroniques et mécaniques des composés fluoro-pérovskites à base de sodium NaXF3 (X= Mg, Zn) par la méthode FP-LAPW. 2018. Thèse de doctorat.

[I-6] BOUREMMAD, Farida. Les Manganites de type pérovskite. 2010.

[I-7] HEBBOUR, Nadjet. Etude ab initio des propriétés physiques des pérovskites à haute permittivité diélectrique. 2010. These de doctorat. Université Mohamed Boudiaff-Oran.

[I-8] LELIEVRE, Jerome. Nouveaux matériaux sans plomb à base de bismuth: vers des composés de type (A, A')(B) O_3 et (A, A')(B, B') O_3 . 2017. Thèse de doctorat. Université de Limoges.

[I-9] KARIMI, Sarah. Structure-property relations in rare earth doped BiFeO3. 2012. Thèse de doctorat. University of Sheffield.

[I-10]BENAISSA, CHERIF Youcef. Structures Magnétiques des Pérovskites de type ABC3 Etude du premier principe. 2018. Thèse de doctorat. Thèse de doctorat, Université de Mostaganem.

[I-11]HAYE, Emile. Substitutions anioniques et cationiques de films minces d'orthoferrite de lanthane LaFeO3 élaborés par pulvérisation cathodique magnétron. 2016. Thèse de doctorat. Université de Lorraine.

[I-12]TILLEY, Richard JD. Perovskites: structure-property relationships. John Wiley & Sons, 2016.

[I-13]MOHAMMED, Mr HOUARI. Etude des propriétés Structurales, Optoélectroniques et Thermodynamiques des matériaux Pérovskites et Doubles Pérovskites à base d'halogènes. 2020. Thèse de doctorat. Université de Mascara. [I-14]SOUIDI, Amel. Etude des propriétés spintroniques du double Perovskite type ABCO6. Thèse de doctorat. Université de Mostaganem-Abdelhamid Ibn Badis.

[I-15]BENAKCHA, Rachid. Synthèse et étude physicochimique des oxydes La1-xMgxAlO3.2017. Thèse de doctorat. Université Mohamed Khider-Biskra.

[I-16]M'NASSRI, Rafik. Élaboration et Caractérisations physiques des manganites à effet magnetocalorique. 2013. Thèse de doctorat. Université de Grenoble.

[I-17]LANTRI, Tayeb. Structures électroniques, optiques de composés de type pérovskite AMnO3 (A=Ca, Sr et Ba): Etude de premier principe.2014. Thèse de magister. Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem.

[I-18]HAID, Slimane. Etude Ab-Initio des propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques des matériaux double Perovskite. Thèse de doctorat. Université de Mostaganem-Abdelhamid Ibn Badis.

[I-19]FEHAM, Meliani maghnia. Etude et caractérisation des dephaseurs plamaires microondes a ferrite pour des applications en telecommunications. 2006. Thèse de doctorat. Université de Tlemcen.

[I-20]AJMAL, Muhammad. Fabrication and Physical Characterization of Ni1-xZnxFe2O4 and Cu1-xZnxFe2O4 Ferrites. 2008. Thèse de doctorat. Quaid-i-Azam University Islamabad, Pakistan.

[I-21]TANTO, Amel. Etude et modélisation d'un micro-résonateur: résonateur micro bande en anneau, pour la caractérisation de ferrites en hyperfréquences. 2018. Thèse de doctorat.

[I-22]FERAHTIA, Abdelheq. La structure cristalline et le magnétisme dans le système spinelle MnFe2O4. 2018. Thèse de doctorat. Université Mohamed BOUDIAF de M'Sila.

[I-23]SHAIKH, Shoyebmohamad F., UBAIDULLAH, Mohd, MANE, Rajaram S., et al. Types, synthesis methods and applications of ferrites. In: Spinel Ferrite Nanostructures for Energy Storage Devices. Elsevier, 2020. p. 51-82.

[I-24]BAMZAI, K. K. et BHAT, Monita. Electrical and magnetic properties of some rare earth orthoferrites (RFeO3 where R= Y, Ho, Er) systems. Integrated Ferroelectrics, 2014, vol. 158, no 1, p. 108-122.

[I-25]NAHAR, Kamrun. Eff'ect of Lanthanum Substitution on the Structural, Magnetic and Transport Properties of Cu-Zn Ferrites. 2018. Thèse de doctorat. Khulna University of Engineering & Technology (KUET), Khulna, Bangladesh.

[I-26]OVSYANIKOV, A. K., ZOBKALO, I. A., SCHMIDT, W., et al. Neutron inelastic scattering study of rare-earth orthoferrite HoFeO3. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2020, vol. 507, p. 166855.
[I-27]ZHANG, Yuewei, FENG, Jingyao, XU, Jianfeng, et al. Solvothermal Synthesis and Visible-Light Driven Photocatalytic Properties of YFeO3 Nanoparticles. Integrated Ferroelectrics, 2014, vol. 151, no 1, p. 108-115.

[I-28]HAYE, Emile, CAPON, Fabien, BARRAT, Silvère, et al. Properties of rare-earth orthoferrites perovskite driven by steric hindrance. Journal of Alloys and Compounds, 2016, vol. 657, p. 631-638.

[I-29]ACHARYA, S., MONDAL, J., GHOSH, S., et al. Multiferroic behavior of lanthanum orthoferrite (LaFeO3). Materials Letters, 2010, vol. 64, no 3, p. 415-418.

[I-30]LIOTTA, L. F., PULEO, F., LA PAROLA, V., et al. La0. 6Sr0. 4FeO3-δ and La0. 6Sr0.
4Co0. 2Fe0. 8O3-δ Perovskite Materials for H2O2 and Glucose Electrochemical Sensors. Electroanalysis, 2015, vol. 27, no 3, p. 684-692.

Chapitre II

Méthodes de préparation et caractérisation

II.1 Introduction

Il existe plusieurs méthodes d'élaboration des matériaux pérovskites, dont on distingue les plus utilisé ; la réaction à l'état solide, la méthode Sol-gel et Co-précipitation. [II-1]

Dans ce chapitre, nous présentons toutes les méthodes utilisées dans nous travail, de la préparation jusqu'aux méthodes de caractérisation des échantillons. Pour cela, nous avons choisi de synthétiser trois séries d'échantillons par la méthode réaction à l'état solide. Les échantillons ont également été étudiés au niveau structurel par la diffraction des rayons X (DRX), et au niveau microstructural par la microscopie électronique à balayage (MEB).

II.2 Méthodes de préparation

II.2.1 Méthode de réaction à l'état solide

Est l'une des méthodes les plus anciennes, la méthode de réaction à l'état solide reste la méthode préférer pour l'élaboration dans le but de la recherche scientifique et utiliser aussi dans le domaine de l'industrie, grâce à sa simplicité et facilité [II-2]. Cette méthode dépond sur la réaction en sec d'un mélange des matières premières qui sont des oxydes sous forme poudres. Ces précurseurs sont initialement pesés en quantités stœchiométrique et mélangés soignement, ensuit porté pendant des longtemps à des hautes températures pour effectuer un traitement de calcination, après une opération de broyage et pastillage, un deuxième traitement thermique dit « frittage » est fait à une température correspond aux trois quarts de la température de fusion. La méthode céramique nécessite d'effectuer plusieurs frittages avec des broyages intermédiaires jusqu'à l'obtention d'une structure cristalline définie. [II-3], [II-4].



Figure II-1 : Méthode réaction à l'état solide.

II.2.2 Méthode Sol-gel

Sol-gel est une technique par voie humide, réalisé pour la première fois par Eblmen qui décrire en 1845« la conversion en verre solide à l'acide silicique expose à l'air humide ». Cette technique a attiré l'attention des chercheurs dans le but de produire divers matériaux sous nombreuse formes tell que : des nano-poudres, des couches minces et des fibres...etc. selon ces nombreuses formes, ces matériaux ont alors plusieurs propriétés dans divers domaines tels que l'optique, l'électronique...etc. Le principe de base de cette méthode repose sur : une solution initiale dit « sol » qui constituées en général des précurseurs qui peut-être des composés inorganiques tell que les sels métalliques ou des composés organiques comme les alkoxydes métalliques, un solvant (généralement un alcool), parfois un catalyseur et de l'eau, se transforme par un ensemble des réactions (l'hydrolyse et la condensation) à température ambiante en un solide dit « gel ». Il existe deux voies de synthèse sol-gel [II-5], [II-6], [II-7].

- Voie inorganique ou colloïdale : obtenue à partir des sels métalliques (chlorures, nitrates...). Cette voie est la meilleure pour obtenir des matériaux céramiques.
- Voie métallo-organique ou polymérique : obtenu à partir d'alkoxydes métalliques (de formule M(OR)_n, où M représente un métal de valence n et R une chaine alkyle de type (C_nH_{2n+1})).



Figure II-2 : Procède sol-gel

La technique sol-gel permet d'obtenir deux différents matériaux, qui dépendent sur le type de séchage :

- Xérogel : séchage classique (évaporation normal) entrainant une réduction de volume de 5 à 10%.
- Aérogel : séchage en condition critique (sous pression) n'entrainant pas ou peu de réduction de volume.[II-8]



Figure II-3 : deux différents types de séchage.

II.2.3 Méthode Co-précipitation

Co-précipitation est une technique largement utilisé dans la synthèse des oxydes mixtes tell que les pérovskites. Cette méthode consiste à dissoudre dans l'eau les précurseurs

métalliques A et B de la structure pérovskite, puis à faire précipiter ces cations par l'addition d'un agent précipitant tel que l'hydrogène de sodium (NaOH), l'hydroxyde de potassium (KOH) ou l'ammoniaque (NH₃). Dans cette technique l'évolution de la précipitation est suivie par la mesure du PH de mélange. Une fois l'opération de précipitation est terminé le précipité subit est filtré et lavé pour enlever les impuretés, puis on le produit obtenue est séché afin d'évaporer le solvant. Ce dernier après un traitement thermique de calcination est transformé en un oxyde mixte de type pérovskite. [II-10][II-9][II-11]



Figure II-4 : pérovskite synthétisé par la technique Co-précipitation.

II.2.4 Avantages et inconvénients des méthodes

Méthode	Avantages	Inconvénients		
Sol-gel	 Ne nécessite pas des températures élevées Homogénéité de produite final Haute pureté Taille petit des cristallites. 	 Cout des précurseurs élevé Temps de processus long Manipulation d'une quantité important des solvants. 		
Co-précipitation	Basse températureFaible contamination	Des traces d'impuretés peuvent être précipitées avec le produit		
Réaction à l'état solide	 Simple et facile à mettre en œuvre Ne nécessite aucune préparation antérieure des précurseurs 	 Faible vitesse des réactions à l'état solide Taille des graines élevée Inhomogénéité du produit final. 		

Tableau	II-1	: Avantage	s et inc	onvénien	ts des	trois	méthodes.
		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·					

II.3 Préparation des échantillons

Cette partie est consacrée à la synthèse des échantillons par la méthode céramique. Nous avons préparé trois séries de quatre échantillons des matériaux à structure pérovskite de formule $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{1-x}Mo_xO_3$, où (x=0, 0.05, 0.10, 0.15) à trois reprises séparément de la même série, afin d'étudier la reproductibilité des résultats mesurés comme un but principale, et étudier l'effet du dopage comme un but secondaire. Nous commençons par un calcul de masse des matières premières des différents composants, après nous présentons un Protocol expérimental qui contient les étapes de préparation les séries d'échantillons.

II.3.1 Matières premières

Avant tout, on choisit les matières premières qui sont des oxydes sous forme poudre. Dans notre cas les oxydes utilisés sont :

- ✤ L'oxyde de lanthane.
- ✤ L'oxyde de fer.
- L'oxyde de molybdène.
- ✤ Carbonate de strontium.

Oxyde	Formule	Propriétés physiques et chimiques
Oxyde de lanthane	La ₂ O ₃	-Masse molaire : 325.8091g/mol -T° fusion : 2315°c -Masse volumique : 6.51g/cm³ -aspect : poudre blanche, hygroscopique
Oxyde de fer	Fe ₂ O ₃	-Masse molaire : 159.688g /mol -T° fusion : 1565°c -Masse volumique : 5.24g/cm³ -aspect : cristaux rougeâtres bruns à noir ou poudres
Oxyde de molybdène	MoO3	-Masse molaire : 143.94g/mol -T° fusion : 795°c -Masse volumique : 4.69g/cm³ -aspect : solide jaune verte à bleu claire
Carbonate de strontium	SrCO ₃	-Masse molaire : 147.63g/mol -T° fusion : 1497°c -Masse volumique : 3.5g/cm ³ -aspect : poudre cristalline blanche

Tableau II-2 : matières premières et leurs propriétés.

II.3.2 Protocole de préparation

II.3.2.a) Calcule des masses

On a:
$$\mathbf{n} = \frac{\mathbf{m}}{\mathbf{M}} \to \mathbf{m} = \mathbf{n} \cdot \mathbf{M}$$
 (II-1)

où :

• **n** : nombre de moles (**mol**).

- **M** : la masse molaire (g/mol).
- **m** : la masse (**g**).

-1^{er} échantillon :(x=0) La_{0.6}Sr_{0.4}FeO₃

L'équation de réaction s'écrit comme suit :

 $0.3La_2O_3 + 0.4SrCO_3 + 0.5Fe_2O_3 \rightarrow La_{0.6}Sr_{0.4}FeO_3$

à partir des masses molaires des précurseurs la masse total est :

m = 0.3(325.8182) + 0.4(147.6293) + 0.5(159.6922) = 236.6432g

le facteur de division $\ll \mathbf{X} \gg est$:

$$X = \frac{m}{9} = 26.2933$$

Pour obtenir 9g des produit de départ ; on divise leurs masses sur le facteur de division « X » :

• $m_{La2O3} = 0.3 \left(\frac{325.8182}{26.2933}\right) = 3.7175g$

•
$$m_{SrCO3} = 0.4 \left(\frac{147.6293}{26.2933}\right) = 2.2458g$$

•
$$m_{Fe2O3} = 0.5 \left(\frac{159.6922}{26.2933}\right) = 3.0367g$$

-2^{éme} échantillon :(x=0.05) La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.95}Mo_{0.05}O₃

L'équation de réaction s'écrit comme suit :

$$0.3La_2O_3 + 0.4SrCO_3 + 0.475Fe_2O_3 + 0.05MoO_3 \rightarrow La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.95}Mo_{0.05}O_3$$

à partir des masses molaires des précurseurs la masse total est :

$$m = 0.3(325.8182) + 0.4(147.6293) + 0.475(159.6922) + 0.05(143.9382) = 239.8478g$$

le facteur de division est :

$$X = \frac{m}{9} = 26.6497$$

Pour obtenir 9g des produit de départ ; on divise leurs masses sur le facteur de division « X » :

• $m_{La2O3} = 0.3 \left(\frac{325.8182}{26.6497}\right) = 3.6677g$

•
$$m_{SrCo3} = 0.4 \left(\frac{147.6239}{26.6497}\right) = 2.2158g$$

• $m_{Fe2O3} = 0.475 \left(\frac{159.6922}{26.6497}\right) = 2.8463g$

•
$$m_{MoO3} = 0.05 \ (\frac{143.9382}{26.6497}) = 0.2700 g$$

Nous terminons le calcule avec la même manière que précédemment. On l'obtient les résultats présentés dans le tableau suivant :

Taux de	échantillon	m _{La2O3}	m _{Fe2O3}	m _{SrCO3}	m _{MoO3}
dopage (X)					
X=0	1 ^{er} échantillon :	3.7175	3.0367	2.2458	/
	La _{0.6} Sr _{0.4} FeO ₃				
X=0.05	2 ^{éme} échantillon :	3.6677	2.8463	2.2158	0.2700
	La _{0.6} Sr _{0.4} Fe _{0.95} Mo _{0.05} O ₃				
X=0.10	3 ^{éme} échantillon :	3.6194	2.6609	2.1866	0.5329
	La _{0.6} Sr _{0.4} Fe _{0.9} Mo _{0.1} O ₃				
X=0.15	4 ^{éme} échantillon :	3.5723	2.4804	2.1581	0.7890
	La _{0.6} Sr _{0.4} Fe _{0.85} Mo _{0.15} O ₃				

Tableau II-3 : masses des matières premières.

II.3.2.b) Pesée et mélangeage

Les poudres ont été pesées selon les proportions stœchiométriques déterminées par les équations de réaction à l'aide d'une balance numérique de précision 10⁻⁴ de marque ADAM-NB214e (voir la Figure II-5). Et puis, les poudres sont mélangés manuellement en sec dans un mortier d'agate (Figure II-6) pendant 20 min jusqu'à l'obtention d'une poudre homogène.



Figure II-5 : pesée des matières premières avec la balance électronique.



Figure II-6: Mélangeage de matières premières avec un mortier et une spatule.

II.3.2.c) Calcination

La calcination est un traitement thermique d'objectif de transformer un mélange des poudres premières en un matériau de composition et structure définie [II-12]. Dans notre cas après la calcination et il est observable plusieurs changements tell que : la couleur des poudres transformé de rouge au noir, une augmentation de la dureté de produit, une perte des masses à cause d'évaporation d'eau et dégagement de dioxyde de carbone(CO₂) ou de monoxyde de carbone(CO) [II-1]. La calcination est effectuée à 900°C pendant 6h : 30 min avec une vitesse de chauffage 10°c/min dans un four thermique de marque Linn (voir la figure II-7).



Figure II-7 : Calcination dans un four thermique de marque Linn.



Figure II-8 : Programme thermique du Calcination.

II.3.2.d) Broyage

Après le traitement thermique, le mélange calciné a été broyée manuellement dans le mortier d'agate pendant 50 min afin de diminuer la taille des grains (voir la Figure II.9).



Figure II-9 : Broyage de mélange calciné.

II.3.2.e) Mise en forme

La mise en forme de nous échantillons est faite à l'aide d'une presse mécanique dans un moule en acier sous une pression uniaxiale d'environ 5t/Cm² pour obtenir des pastilles massique cylindriques de 13 mm de diamètre. Cette étape est de but d'augmenté la surface de contact entre les grains et donc facilité la réaction entre eux.



Figure II-10 : presse uniaxial.

II.3.2.f) Frittage

Dans ce travail, nous avons placé nos pastilles sur des creusets en céramique, et porté lui au four à des températures supérieur à la température de calcination, le premier frittage est effectué à 1150°c et le deuxième après un rê-broyage et pastillage est effectué à 1200°c pendant 6h avec une vitesse de chauffage 10°C/min, voir la figure (III-11).



Figure II-11 : Programme thermique des deux frittages.



Figure II-12 : échantillons final après les traitements thermiques.



Figure II-13 : Protocole de préparation les échantillons La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{1-x}Mo_xO₃, avec (x=0, 0.05, 0.10, 0.15).

II.4 Méthodes de caractérisation

Ces dernières années ont vu des progrès remarquables dans le domaine de la cristallographie, et cela se traduit par l'intérêt des scientifiques à connaitre la structure et la microstructure des matériaux et étudier ainsi leurs divers propriétés. Parmi ces méthodes nous mentionnons que nous utilisées dans le cadre de nos travail :

- Diffraction des rayons X (DRX).
- Microscopie électronique à balayage (MEB).

II.4.1 Diffraction des rayons X

En 1895, le physicien Allemand Wilhelm Conrad Röntgen découvrir un nouveau type de rayonnement électromagnétique appelé rayons X, qui sont la base sur laquelle repose la technique de diffraction des rayons X, qui été introduite en 1916 par Debye et Scherrer, puis en 1917 par Hull. [II-1]

La diffraction des rayons X est l'un des moyens non destructifs les plus simples et les plus rapides pour déterminer la structure cristalline. Cette technique implique l'interaction des rayons X émis avec l'échantillon [II-13]. En effet, nous savons que chaque réseau cristallin est caractérisé par un arrangement dans l'espace qui se exprime dans le répétition d'un motif avec la même manière, en se reposant sur cette caractéristique, on peut dire qu'il s'agit des plans parallèles désignés par leurs indices de Miller (hkl) et séparés par une distance d_{hkl} (distance inter-réticulaires). Ces paramètres sont des constantes caractéristiques du cristal. En effet [II-14], lorsque un échantillon est bombardé par un faisceau incident de rayons X d'une longueur d'onde λ de l'ordre d'Angstrom [II-15], et selon un angle connu θ , ils se diffractent aux familles des plans (hkl), la relation fondamentale définissant le processus de diffraction des rayons x est la loi de Bragg qui s'exprime sous la forme :

$2d_{hkl}sin(\theta)=n\lambda$ (II-2)

Où :

- $\mathbf{\hat{v}}$ **d**_{hkl}: Distance inter-réticulaire du réseau cristallin.
- θ : Angle de diffraction des rayons X.
- ◆ **n** : nombre entier qui représente l'ordre de réflexion.
- * λ : longueur d'onde du faisceau incident.



Figure II-14: Réflexion des rayons X par une famille des plans.[II-16]

La diffraction des rayons X permet de connaitre nombreuses informations sur l'échantillon annalysé telles que :

- L'identification des phases.
- **♦** Les paramétres de maille (a, b, c, α, β, γ).
- Les positions atomiques et le groupe d'espace.[II-17]

Les mesures de diffraction X de notre échantillons ont été effectuées par un diffrctométre de marque « Bruker D8 Advance » (voir la figure II-15). Les diffractogramme ont été enregistrés dans le domaine angulaire $20^{\circ} < 20 < 80^{\circ}$, ce qui suffisant pour déterminer les divers phases.



Figure II-15: Diffractomètre des rayons X de marque « Bruker D8 Advance »

II.4.2 La microscopie électronique à balayage :

Le principe du MEB a été proposé par Knoll dès 1935, mais ne fut réalisé que dans les années 1960[II-15]. La microscopie électronique à balayage « MEB » ou en englais « SEM scaning electron microscope » est une technique d'analyse des matériaux, reposé sur l'interaction entre les électrons et la matière qui conduit à l'émission de plusieurs éléments tell que les électrons rétrodiffusés, les rayons X et également les électrons secondaire ...etc. Cette technique est basée sur la détection de ses derniers qui permet de fournir des images très précises sur la morphologie des particules (forme et taille des grains ...). [II-10],[II-18]



Figure II.16 : Microscope électronique à balayage.

Références chapitre II

- [II-1] CHIHOUB, Rima et AMIRA, Abderrezak Rapporteur. Effet des dopages dans les manganites Re (A) MnO3 (Re= terre rare, A= alcalin). 2017. Thèse de doctorat.
- [II-2] OMARI, Elies. Synthèse, propriétés rédox et catalytiques des oxydes polymétalliques La Fe1-xMx O3 (M: Cu, Zn, Co). 2021. Thèse de doctorat. Université de mohamed kheider biskra.
- [II-3] PERCA, Cristian. Structure cristalline et magnétique de perovskites RBaMn2O6-delta (où delta= 0 et 0, 5). 2005. Thèse de doctorat. Paris 11.
- [II-4] BROUX, Thibault. Caractérisations structurales in situ avancées d'oxydes dérivées de la pérovskite pour des applications électrochimiques à haute température. 2014. Thèse de doctorat. Rennes 1.
- [II-5] LABRÈCHE, Fayçal et BRIHI, Noureddine Rapporteur. Elaboration et caractérisation des films minces d'oxyde de titan pur et dopés Nd et Ag. 2018. Thèse de doctorat.
- [II-6] GUENDOUZ, Hassan et BRIHI, Noureddine Rapporteur. Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc co-dopé aluminium-étain par technique sol-gel spin coating. 2019. Thèse de doctorat.
- [II-7] RABASTE, Sebastien. Microcavités optiques élaborées par voie sol-gel: applications aux ions terre rare d'Eu3+ et aux nanocristaux semiconducteurs de CdSe. 2003. Thèse de doctorat. Université Claude Bernard-Lyon I.
- [II-8] TOUATI, Brahim, et al. Elaboration et caractérisation des films minces d'oxyde d'yttrium pur et dopés argent. 2020. Thèse de doctorat. University of Jijel.
- [II-9] BAHLOULI, NAFISSA et BAHMANI Abdellah Rapporteur. Synthèse d'oxyde mixte à partir d'un précurseur hydroxyde double lamellaire t application. 2016. Thèse de magister.
- [II-10] MADOUI, Nadia. Synthèse et caractérisation d'oxydes par précipitation des sels précurseurs. 2017. Thèse de doctorat. Université Mohamed Khider-Biskra.
- [II-11] F, BOUKHTACHI. S, SAID. Préparation et caractérisation de matériaux oxydes type pérovskites à base de nickel et d'alcalino-terreux. 2020. Mémoire de master. Université Saad, Blida1.
- [II-12] A, ABDOU. H, ARFA. Préparation et étude structural de la solution solide :Pb_(1-x-z)Ba_xCa_z[(Zr_yTi_{1-y})_{0.98}(Cr_{0.5}³⁺)_{0.02}]_{0.96}Nb_{0.04}O₃. 2014. Mémoire de master. Université de Kasdi Merbah Ouragla

- [II-13] OGALE, SATISHCHANDRA, et al. Nanocomposite approach to couple magnetic and electric ordering. 2018. Thèse de doctorat.
- [II-14] MANSOURI, Saber. Étude par spectroscopie Raman des composés PrMnO₃ et Pr₀₅Ca₀₅MnO₃ et couches minces. Library and Archives Canada= Bibliothèque et Archives Canada, Ottawa, 2010
- [II-15] H, ABDENNOUCHE. K, HASSAINI. détermination de la limite de substitution dans le système SrTiO₃-NaF-MgF₂. Mémoire de master. Université A. Mira-Bejaia(2014).
- [II-16] FODIL, Hanane. Etude physicochimique des oxydes mixtesBaFe1-x AlxO3. 2016. Thèse de doctorat. Université Mohamed Khider-Biskra.
- [II-17] A. DEMIAL. Synthèse par réaction à l'état solide et propriétés optiques d'oxydes de métaux doubles tungstates et molybdates.2012. Thèse de magister. Université de Saad Dahlab-Blida.
- [II-18] BOUHALI, Hasna. Nouvelles méthodes de synthèse de matériaux poreux siliciques: influence des conditions de synthèse. Thèse de doctorat. Université d'Oran1-Ahmed Ben Bella.

Chapitre III

Résultats, discussion et interprétation

Ce chapitre est consacré aux présentations des résultats, à leurs analyses, discussion et interprétation. Nous avons adopté la méthodologie suivante :

- Présentation des résultats individuellement pour une meilleure visualisation afin de détecter les moindres détails ;
- Présentation des résultats groupés pour chaque échantillon préparé trois fois séparément pour une meilleure comparaison ;
- Présentation des résultats groupés de chaque série des échantillons avec différents dopage afin de visualiser l'effet du dopage;
- 4. Analyse primaire des résultats de chaque présentation citée ci-dessus ;
- 5. Éventuelle analyse quantitative et approfondie, par simulation, par affinement ou par d'autres moyens.
- 6. Discussion des résultats expérimentaux ou des résultats d'analyse numérique :
 - a. En les comparant entre eux ;
 - b. En les comparant avec ceux de la littérature ;
 - c. En discutant les différents causes derrières le développement des résultats ;

Les caractérisations réalisées dans le cadre de ce travail sont :

- 1. La diffraction des rayons X ;
- 2. La microscopie électronique à balayage (MEB) ;

Nous commençons par l'étude structurale par la DRX, puis en passe à l'étude microstructurale en utilisant la MEB.

III.1 Diffraction des rayons X

Nous rappelons que les résultats qui suivent sont ceux d'une seule série de quatre échantillons à différent dopage préparée séparément trois fois. Sa formule est $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{1-x}Mo_xO_3$ avec x= 0, 0.05, 0.10 et 0.15. Les trois séries sont notées par A, B et C. Dorénavant, on note par LMoA00, LMoA05, LMoA10 et LMoA15 les échantillons de la série A avec x=0.00, 0.05, 0.10 et 0.15, respectivement. On change uniquement la lettre A par B et C pour les deux autres séries. Les trois séries sont préparées par la même méthode et les mêmes conditions. L'objectif est d'étudier la reproductibilité des résultats. La manière et la méthodologie des présentations, des analyses et des discussions présentées dans ce qui suit répondent à cet objectif.

III.1. a) Lecture primaire des résultats bruts

Dans cette section, nous présentons les résultats « bruts » de la caractérisation par diffraction des rayons X, sous forme de diffractogrammes, en présentant l'intensité des rayons X diffractés en fonction de 20. Une présentation qui a pour objectif d'illustrer les différences de la diffraction de chaque échantillons et de faire une comparaison, d'une part, entre les diffractogrammes de chaque échantillon préparé par la même méthode trois fois *séparément* dans des conditions similaires, voire les mêmes; et d'autre part de comparer les différents diffractogrammes des échantillons à différents dopage préparés à *la fois, c'est-à-dire en même temps,* dans les mêmes conditions. Un autre objectif de cette présentation et de pouvoir faire une analyse primaire sur la qualité de cristallisation de nos échantillons.

Dans une première étape, nous présentons les diffractogrammes de chaque série (A, B, C) séparément dans le but d'une présentation plus claire et montrant toutes les détails. Les figures III-1 à 3 sont consacrées pour cet objectif.

Dans une première analyse à l'œil nu, nous constatons que tous les diffractogrammes présentent des pics très étroits à de « très grandes » intensités et un bruit de fond *très faible*. Cela indique bien que nos échantillons sont très bien cristallisés. En plus, tous les diffractogrammes des trois série A, B et C, montrent bien les pics correspondant à la pérovskite [III-1]. Les deux échantillons LMo00 et LMo05 ne présentent aucun pic outre que ceux de la pérovskite pour les trois séries. Cependant, les deux autres échantillons, LMo10 et LMo15, présentent des pics de faible intensité. Le plus intense est situé à environ $2\theta =$ 27.64°. Ils correspondent à la phase dont le Si s'est cristallisé [III-2].







Figure III-2 : Présentation des diffractogrammes DRX individuels des échantillons $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{1-x}Mo_xO_3$ avec x=0, 0.05, 0.10 et 0.15: Série B



Figure III-3 : Présentation des diffractogrammes DRX individuels des échantillons $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{1-x}Mo_xO_3$ avec x=0, 0.05, 0.10 et 0.15: Série C

Dans les figures III-4-7, nous superposons les trois diffractogrammes des trois séries pour chaque échantillon. L'objectif est d'étudier qualitativement les diffractogrammes de DRX vis-à-vis de la reproductibilité des résultats. Nous constatons que qu'ils présentent un similaires faible bruit de fond, le même nombre de pics et également un étroitement similaire des pics. Nous qualifions cette similarité de *bonne reproductibilité* des diffractogrammes. Une très légère différence peut apparaître en faisant un zoom sur le pic le plus intense (121) qui, légèrement, se déplace d'une $\Delta\theta$ qui ne dépasse pas les 0.07°, comme il est montré sur la figure III-4. En se basant sur les mêmes critères, nous arrivant à la même constatation en analysant les diffractogrammes des deux autres échantillons LMo05, LMo10 et LMo15, présenté sur les figures III-5 à III-7. Nos notons ici que le pic supplémentaire correspondant au Si, comme il est indiqué ci-dessus, apparaît dans tous les diffractogrammes des séries A, B et C du même échantillon.

Une simple comparaison avec des travaux de recherche antérieure réalisée par A.D. Bamburov et al. [III.3], sur des ferrites de structure cristallographique pérovskite et de formules La0.49Sr0.5–xBaxFeO3– δ (x=0, 0.25, 0.50), nous permettent de constaterque nos diffractogramme sont similaires avec les siens.



Figure III-4 : Superposition des diffractogrammes de l'échantillon LMo00 des séries A, B et C.



Figure III-5 : Superposition des diffractogrammes de l'échantillon LMo05 des séries A, B et C.

Conclusion : l'analyse primaire à l'œil nu des diffractogramme a montré que nos échantillons jouissent d'une bonne reproductibilité en prenons en compte les critères de cristallisation : Le bruit de fond, le nombre de pics, la position et l'étroitement des pics.



Figure III-6 : Superposition des diffractogrammes de l'échantillon LMo10 des séries A, B et C.



Figure III-7 : Superposition des diffractogrammes de l'échantillon LMo15 des séries A, B et C.

Nous présentons, dans les figures III-4 à III-7 sous une autre configuration les diffractogrammes des échantillons LMo00-15 dans l'objectif de montrer l'effet du dopage. Nous constatons que tous les pics se ressemblent à l'exception de l'apparition du pic correspondant au Si. Autre tout petits pic qui correspondent à la même phase du Si apparaissent aussi dans le diffractogramme de l'échantillon LMo15.



Figure III-8 : Présentation comparative des diffractogrammes de tous les échantillons de la série A $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{1-x}Mo_xO_3$



Figure III-9 : Présentation comparative des diffractogrammes de tous les échantillons de la série B $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{1-x}Mo_xO_3$



Figure III-10 : Présentation comparative des diffractogrammes de tous les échantillons de lasérie C $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{1-x}Mo_xO_3$

III.2 Étude par simulation des résultats de DRX : Affinement des diffractogrammes

La qualité des diffractogrammes revient à la qualité de cristallisation des échantillons, au diffractomètre et à l'opérateur. Elle est la base sur laquelle repose la qualité de la simulation. Bien entendu, la simulation se base principalement sur le modèle mathématique adopté, sur la méthode numérique et sur le logiciel utilisé. La qualité du diffractogramme peut être améliorée en passant par un traitement numérique avant de commencer la simulation. Un traitement qui ne touche pas certainement aux paramètres correspondant aux informations qu'on peut tirer du diffractogramme. L'affinement de nos diffractogrammes sera effectuée dans les deux : sans et avec traitement numérique. Nous effectuons le traitement en question par un logiciel très connu dans le domaine de la cristallographie.

III.2-1 affinement par la méthode de LeBail

Par l'algorithme d'Armel Le Bail on peut affiner un nombre faible de paramètres cristallographiques tel que les paramètres de maille et le volume. On peut ne pas approfondir l'étude et atteindre l'étude structurale complète. Les positions des atomes et d'autres paramètres sont inaccessibles par cet algorithme. Ils sont accessibles par la méthode de Rietveld utilisée dans la suite ci-dessous.

III.2-1- a) Affinement des résultats sans traitement

Dans cette section, nous présentons tous les diffractogrammes simulé par le logiciel « Jana 2006 », version 2018, en adoptant le groupe d'espace Imma (N°74).La simulation a été effectuée sans traitement numérique des diffractogrammes. La courbe calculée est représentée en bleu, et la courbe en rouge représente les résultats expérimentaux. Les bars verticaux indiquent les positions de Bragg et la courbe en bas est la courbe représentant la différence entre la courbe expérimentale et celle calculée.

Le choix du groupe d'espace est effectué sur la base d'une recherche bibliographique intense. En effet, les ferrites pérovskites se cristallisent sous différents groupes d'espace. A.D. Bamburov et al.,ont montré que les ferrites La0.49Sr0.5–xBaxFeO3– δ (x=0, 0.25, 0.50) sont pérovskite et elles se cristallisent sous les groupes d'espace $Pm\bar{3}m$ et $R\bar{3}c$ pour x=0.25 et 0.5, respectivement [III-3]. I.I. Makoed ont montré que les ferrites pérovskites La0.5R0.5FeO3 (R=Ce, Lu, Er, Dy, Gd, Sm et Nd), qui ont préparé, ont une structure orthogonale avec un groupe d'espace Pbnm (N°62) [III-4]. T.T. Calvalho et al. ont trouvé que la ferrite La0.3Bi0.7FeO3, préparé par la méthode sol-gel à 870 °C, se cristallise sous le groupe d'espace Imma [III-5].

Nous avons utilisé différents groupes d'espace, en accord avec la littérature, pour la simulation de nos diffractogrammes et nous sommes arrivés à la conclusion dont le groupe d'espace Imma est le meilleurs. Les figures III-11, les figures III-12 et les figures III-13

montrent les courbes de l'affinement par Jana2006 avant le traitement numérique, en utilisant la méthode de LeBail de la série A, B et C, respectivement. Les paramètres de maille, son volume, leurs incertitudes ainsi que les paramètres de reliabilité (de la simulation) sont groupés dans les trois tableaux III-1 à III-3, pour les séries A, B et C, respectivement.

Les valeurs paramètres de reliabilités (de l'affinement) : Rp, Rwp et goodness of fit GOF sont inférieurs à 10, inférieusr à 20 et proches de 1, respectivement. Cela indique que nous avons eu un très bon affinement et que les valeurs des paramètres obtenues sont acceptés. Nous avons constaté, du tableau III-1, 2 et 3, que les paramètres de maille et le volume sont très proches de ceux trouvés par T.T. Calvalho et al. [III-5].

Nous avons calculé et tabulé les taux de changement suivant : $\frac{\Delta V_{max}}{V_{min}}$; $\frac{\Delta a_{max}}{a_{min}}$; $\frac{\Delta b_{max}}{b_{min}}$ et $\frac{\Delta c_{max}}{c_{min}}$ Ce calcul sert comme outil pour l'étude de la reproductibilité.

En analysant les valeurs groupés dans les tableaux issus de l'affinement, nous concluons que les taux maximaux de changement sont de l'ordre de quelques unités par mille. Cela signifie que la reproductibilité est presque assurée pour les valeurs des paramètres cristallographiques.

Comme un exemple de calcul nous avons l'échantillon LMo00

$$\frac{\Delta V_{max}}{V_{min}} = \frac{V_{LM000A} - V_{LM000B}}{V_{LM000A}} + \frac{V_{LM000C} - V_{LM000A}}{V_{LM000A}} + \frac{V_{LM000C} - V_{LM000B}}{V_{LM000A}} \qquad (III - 1)$$

$$\frac{\Delta V_{max}}{V_{min}} = \frac{(238.6757 - 238.4652)}{238.4652} + \frac{(239.5562 - 238.6757)}{238.6757}$$

$$+ \frac{(239.5562 - 238.4652)}{238.4652}$$

 $\frac{\Delta V_{max}}{V_{min}} = 0.29 \%$

Nous continuons le calcul des autres paramètres avec la même maniéré, et nous obtenons les résultats indiqués dans le tableau (III-1).

	LMo00	LMo05	LMo10	LMo15
$\frac{\Delta V_{max}}{V_{min}} (\%)$	0.29	0.71	0.59	0.69
$\frac{\Delta a_{max}}{a_{min}}(\%)$	0.39	0.51	0.49	0.11
$\frac{\Delta \mathbf{b}_{max}}{b_{min}} (\mathbf{\%})$	0.10	0.09	0.11	0.11
$\frac{\Delta c_{max}}{c_{min}} (\%)$	0.28	0.09	0.2	0.45

Tableau III-1 : évaluant des taux de changement



Figure III-11 : Diffractogrammes DRX, de la série A, simulé par la méthode de LeBail en utilisant Jana2006



Figure III-12 : Diffractogrammes DRX, de la série B, simulé par la méthode de LeBail en utilisant Jana2006



Figure III-13 : Diffractogrammes DRX, de la série C, simulé par la méthode de LeBail en utilisant Jana2006

Tableau III-2 : Résultats de l'affinement par LeBail en utilisant Jana2006 (Ver.2018) desdiffractogrammes de la série A: a, b, c et V paramètre de maille, R_p , R_{wp} , etGOF facteurs dereliabilité.

Avant traitement numérique : Série A				
Echantillon	LMo00	LMo05	LMo10	LMo15
a (Å)	5.540667	5.559262	5.561138	5.536471
Δa	0.000804	0.000481	0.000719	0.000694
b (Å)	7.808230	7.829827	7.832668	7.833478
Δ b	0.000534	0.000432	0.000864	0.001111
c (Å)	5.516881	5.534688	5.537348	5.560535
$\Delta \mathbf{c}$	0.000474	0.000333	0.000593	0.000772
V (Å ³)	238.6757	240.9142	241.1988	241.1595
$\Delta \mathbf{V}$	0.0508	0.0314	0.0516	0.0607
GOF	1.03	1.01	1.87	1.91
Rp	4.87	4.41	6.93	6.17
WRp	6.27	6.07	12.40	10.84

Tableau III-3 : Résultats de l'affinement par LeBail en utilisant Jana2006 (Ver.2018) desdiffractogrammes de la série B: a, b, c et V paramètre de maille, R_p , R_{wp} , etGOF facteurs dereliabilité.

Avant traitement numérique : Série B					
Echantillon	LM000	LMo05	LMo10	LMo15	
a (Å)	5.514308	5.602852	5.597209	5.546124	
Δa	0.000559	0.000718	0.000967	0.000554	
b (Å)	7.804800	7.841632	7.842983	7.847534	
Δ b	0.001018	0.000540	0.000563	0.000721	
c (Å)	5.540798	5.542563	5.543650	5.598659	
Δ c	0.000799	0.000398	0.000422	0.001359	
V (Å ³)	238.4652	243.5153	243.3597	243.6727	
$\Delta \mathbf{V}$	0.0494	0.0553	0.0592	0.0775	
GOF	1.03	0.99	1.75	1.95	
Rp	4.66	4.29	7.20	6.71	
WRp	6.04	5.60	11.75	11.16	
Tableau III-4 : Résultats de l'affinement par LeBail en utilisant Jana2006 (Ver.2018) des diffractogrammes de la série C: a, b, c et V paramètre de maille, R_p , R_{wp} , et*GOF* facteurs de reliabilité.

Avant traitement numérique : Série C						
Echantillon	LM000	LM005	LMo10	LMo15		
a (Å)	5.547600	5.561942	5.562101	5.538014		
Δa	0.000758	0.000412	0.000930	0.000821		
b (Å)	7.817533	7.833493	7.836988	7.835058		
$\Delta \boldsymbol{b}$	0.001021	0.000578	0.001201	0.001259		
c (Å)	5.523731	5.537341	5.539484	5.560561		
Δc	0.000574	0.000355	0.000688	0.000957		
$V(\mathring{A}^3)$	239.5562	241.2588	241.4668	241.2764		
Δv	0.0484	0.0309	0.0595	0.0719		
GOF	0.98	0.97	1.78	2.08		
Rp	4.04	4.12	6.76	6.44		
WRp	5.26	5.49	11.23	11.58		

Pour la variation des paramètres de maille avec le dopage, nous remarquons une augmentation avec l'augmentation du taux de dopage.

III.2-1- b) Affinement des résultats avec traitement numérique

Nous avons effectué un traitement numérique à nos diffractogrammes par les options « Smooth » et « Fourier Filter » dans le but de minimiser le bruit de fond et d'obtenir de meilleur résultats et plus d'informations. Nous notons ici que ces deux traitements n'affectent pas les caractéristiques des diffractogrammes dans le sens ou on peut perdre de l'information.

Nous présentons, sur la figure III-14, un exemple de diffractogrammes, d'un échantillon comme exemple, affiné par Jana2006 en utilisant la méthode de LeBail. Les résultats de l'affinement de tous les diffractogrammes sont groupés dans le tableau III- 4, III-5 et III-6.

Qualitativement, nous remarquons une amélioration de l'affinement en comparant la courbe de différence entre celle calculée et celle observée expérimentalement. La courbe de différence est plus fine dans le cas de l'affinement avec traitement numérique.

Quantitativement, nous constatons que les valeurs des facteurs de reliabilité sont plus faibles, ce qui indique clairement l'amélioration de la qualité de l'affinement. À titre d'exemple le GOF, Rp et le Rwp ont changé leurs valeurs, dans le cas de l'échantillon non dopé de la série A, de 1.03, 4.87 et 6.27 à 0.39, 1.56 et 2.37, respectivement. Un changement qui témoigne l'optimisation de la qualité de l'affinement et marque l'intérêt du traitement.

Quant aux valeurs de paramètres de mailles, nous constatons une petite différence entre les valeurs qui peut être due à la différence des étapes suivies lors de l'affinement une différence qui n'apparaît qu'au deuxième chiffre après la virgule des paramètres a, b et c. Cela représente quelques unité pour cent.

Nous pouvons dire que la reproductibilité des résultats relative à la structure est assurée, et qu'elle est atteinte pour les valeurs des paramètres cristallographiques, à une degré de précision acceptable.



Tableau III-5 Résultats de l'affinement avec traitement des diffractogrammes par LeBail enutilisant Jana2006 des diffractogrammes de la série A: a, b, c et V paramètre de maille,

Série A – Avec traitement numérique des diffractogramme						
Echantillon	LM000	LMo05	LMo10	LMo15		
a (Å)	5.599823	5.556640	5.556707	5.553720		
Δa	0.000749	0.000423	0.000708	0.000752		
b (Å)	7.812274	7.829481	7.830049	7.847447		
Δ b	0.000232	0.000489	0.001144	0.001715		
c (Å)	5.521827	5.536173	5.536465	5.529178		
$\Delta \mathbf{c}$	0.000187	0.000250	0.000552	0.001154		
V (Å ³)	241.5653	240.8546	240.8876	240.9755		
$\Delta \mathbf{V}$	0.0366	0.0214	0.0455	0.0564		
GOF	0.39	0.38	0.96	1.00		
Rp	1.56	1.49	3.18	2.77		
WRp	2.37	2.29	6.33	5.70		

 R_p , R_{wp} , et GOF facteurs de reliabilité.

Tableau III-6 : Résultats de l'affinement avec traitement des diffractogrammes par LeBail en utilisant Jana2006 des diffractogrammes de la série B: a, b, c et V paramètre de maille,

 R_p , R_{wp} , et GOF facteurs de reliabilité.

Série B – Avec traitement numérique des diffractogramme							
Echantillon	LMo00	LMo05	LMo10	LMo15			
a (Å)	5.545544	5.579561	5.555945	5.562747			
Δa	0.000167	0.000566	0.000638	0.001499			
b (Å)	7.806835	7.848373	7.828531	7.839864			
Δ b	0.000305	0.000180	0.001262	0.001418			
c (Å)	5.506866	5.546713	5.533130	5.540279			
Δ c	0.000136	0.000154	0.000581	0.000849			
V (Å ³)	238.4096	242.8932	240.6628	241.6181			
$\Delta \mathbf{V}$	0.0167	0.0248	0.0550	0.0689			
GOF	0.42	0.17	0.83	1.00			
Rp	1.70	0.62	2.83	2.82			
WRp	2.45	0.97	5.60	5.73			

Tableau III-7 : Résultats de l'affinement avec traitement des diffractogrammes par LeBail enutilisant Jana2006 des diffractogrammes de la série C: a, b, c et V paramètre de maille,

Série C – Avec traitement numérique des diffractogramme							
Echantillon	LM000	LMo05	LMo10	LMo15			
a (Å)	5.544221	5.550076	5.531650	5.567859			
$\Delta \mathbf{a}$	0.000298	0.000307	0.000617	0.001844			
b (Å)	7.807552	7.822690	7.820393	7.843019			
Δ b	0.000549	0.000582	0.001203	0.000891			
c (Å)	5.520428	5.528864	5.549250	5.544356			
$\Delta \mathbf{c}$	0.000289	0.000257	0.000529	0.000779			
V (Å ³)	238.9616	240.0440	240.0587	242.1155			
$\Delta \mathbf{v}$	0.0250	0.0208	0.0562	0.0898			
GOF	0.36	0.35	0.92	1.13			
Rp	1.15	1.27	2.91	2.89			
WRp	1.90	1.99	5.78	6.28			

 R_p , R_{wp} , et GOF facteurs de reliabilité.

III-2-2 Affinement par la méthode de Rietveld : logiciel FullProf

Dans cette section nous allons simuler par la méthode de Rietveld 6 diffractogrammes de 6 échantillons des séries A, B et C, ayant x=0.00 et 0.05 ($La_{0.6}Sr_{0.4}FeO_3$ et $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.95}Mo_{0.05}O_3$). Ce choix a été fait en se basant sur la pureté en phase des échantillons choisis. L'objectif est la « détermination » complète de la structure cristallographique. Cela veut dire la détermination des paramètres de maille, du volume et des positions des atomes. Les diffractogrammes affinés sont déjà traités par le « Smooth » et par le filtre de Fourier.

Les courbes simulées sont présentées dans les figures III-15 à 20 ci-dessous. La courbe en rouge est la courbe calculée, les points noirs et ronds sont les résultats expérimentaux, les bars verticaux indiquent les positions de Bragg et la courbe en bas donne la différence entre la courbe calculée et la courbe expérimentale.

Les résultats structuraux de l'affinement et les paramètres de reliabilité sont tabulés dans le tableau III-6. Les paramètres de maille a, b et c des trois séries pour le même échantillon sont très proches les uns des autres. L'échantillon non dopé a un volume de 238 A^3 pour les trois échantillons. De même pour le volume de l'échantillon dopé avec x=0.05. Le

volume de tous les échantillons ont une valeur de 240 A³. Cela montre bien que nos résultats sont reproductibles

Pour l'effet du dopage, nous avons constaté que le dopage par le Mo a augmenté les paramètres de maille. Cela peut être revient à la taille du Mo qui a substitué le Fe. Nous ne pouvons pas confirmerça qu'après la connaissance des oxydations du Mo et de Fe. Le Mo peut avoir différents état d'oxydations +4, +5 et +6 selon la littérature dans les ferrites. Pour une interprétation plus rigoureuse, nous devons faire recours à une analyse des oxydations du Mo et Fe et cela peut être effectué par la spectroscopie XPS.

Tableau III-8: Paramètres de maille, position des atomes et le volume de l'affinement desrésultats DRX par la méthode Rietveld.

		Paramètres	Position des atomes				
Série	Échantillon	de maille					
		(A°)	atome	х	У	z	
		a= 5.540847	La/Sr	0.02025	0.25000	1.00329	
	104-00	b= 7.806925	Fe	0.00000	0.00000	0.50000	
	LIVIOUU	c= 5.511682	01	3.49591	0.25000	-0.0474	
Série A		V= 238.42	02	0.25000	1.49232	0.25000	
		a= 5.533764	La/Sr	0.02614	0.25000	0.99100	
	LMo05	b= 7.839146	Fe/Mo	0.00000	0.00000	0.50000	
		c= 5.545702	01	0.52993	0.25000	-0.01103	
		V= 240.57	02	0.25000	0.49695	0.25000	
		a= 5.543177	La/Sr	0.01562	0.25000	0.98871	
	LMo00	b= 7.795410	Fe	0.00000	0.00000	0.50000	
		c= 5.508806	01	0.95995	0.25000	0.10332	
Série B		V= 238.04	02	0.25000	1.02339	0.25000	
Serie B		a= 5.562150	La/Sr	0.0208	0.25000	1.00065	
	I Mo05	b= 7.825822	Fe/Mo	0.00000	0.00000	0.50000	
	LIVIOUS	c= 5.533033	01	8.56719	0.25000	0.02917	
		V= 240.84	02	0.25000	-0.50685	0.25000	
		a= 5.517969	La/Sr	0.02468	0.25000	0.99794	
Série C	LMo00	b= 7.803863	Fe	0.00000	0.00000	0.50000	
		c= 5.542609	01	2.66998	0.25000	0.09311	

		V=238.67	02	0.25000	1.00828	0.25000
		a=5.541895	La/Sr	0.03041	0.25000	0.98968
	LMo05	b=7.838293	Fe/Mo	0.00000	0.00000	0.50000
	LIVIOUS	c=5.540454	01	-2.05522	0.25000	0.07695
		V=240.67	02	0.25000	1.16468	0.25000















III-3 Estimation de la taille des cristallites

Nous avons estimé la taille des cristallites à partir des résultats de la DRX et en utilisant la méthode de Scherrer et celle de Williamson-Hall.

Le tableau III-9 récapitule les tailles des cristallites obtenues par la méthode de Scherrer. La taille obtenue pour tous les échantillons varie entre 26.19 nm et 37.07 nm. Ces valeurs sont dans le domaine de validité de l'application de la méthode de Scherrer.

En comparent les valeurs du même échantillon des trois séries A, B et C (voir le tableau III 11) nous remarquons une légère différence estimée à environ 10 %. Une valeur qui nous permette de qualifier la reproductibilité des résultats correspondant à la taille des cristallites, de la qualifié de sensible.

Pratiquement les mêmes conclusions en utilisant la méthode de Williamson-Hall, c'est vrai que les valeurs sont différentes, un petit peu plus grandes le taux des différences reste pratiquement le mêmes.

Dans ce qui suit, nous présentons les détails de cette estimation.

III-3-a) Méthode de Scherrer

Dans cette méthode la taille des cristallites dépend seulement sur La largeur à mihauteur β du pic le plus intense de diffractogramme de DRX. L'équation de Scherrer est donnée par la relation (III-2) :

$$\mathbf{D} = \frac{K.\lambda}{\beta_{hkl} \cdot Cos\theta_{hkl}} = \frac{0.9.\lambda}{\beta_{hkl} \cdot Cos\theta_{hkl}}$$
(III-2)

 λ : Largeur d'onde des rayons X en (nm)

K : constant égale à 0.9

B : Largeur mi-hauteur en radian

 θ : l'angle de Bragg en radian.

Nous présentons un exemple de calcul nous avons l'échantillon LMo00-A

$$D = \frac{0,9.0.15406}{Cos(0.5657).4.99513*10-3}$$

D_{Sch}=28 nm

Tableau III-9 : taille des cristallites estimée par la méthode de Scherrer

Echantillon	K / λ(Å)	20 (°)	B (radians)	DSch (nm)
LMo00-A	0.9/0,15406	32.43184	4.99513*10 ⁻³	28
LM000-B		32.42084	5.51332*10 ⁻³	26
LM000-С		32.39937	4.54972*10 ⁻³	31
LM005-A		32.3172	4.25668*10 ⁻³	33
LMo05-B		32.31559	4.55565*10 ⁻³	31
LMo05-C		32.31703	4.02001*10 ⁻³	35
LMo10-A		32.3079	4.28425*10 ⁻³	33
LMo10-B		32.3179	4.37763*10 ⁻³	32
LMo10-C		32.3167	3.89417*10 ⁻³	37
LMo15-A		32.2978	4.44971*10 ⁻³	32
LMo15-B		32.2906	4.52267*10 ⁻³	31
LMo15-C		32.3019	4.12526*10 ⁻³	34

III-3-b) Méthode de Williamson-hall

Dans cette méthode le calcul de la taille des cristallites dépend sur la largeur mi-hauteur de plusieurs pics à diverses intensités. L'équation qui représenté cette méthode est donné par :

$$\beta Cos(\theta) = \varepsilon(4sin\theta) + \frac{\kappa\lambda}{D_{W-H}}$$
(III-3)

L'équation (III-3) représenté une équation linéaire tel que y = ax + b.qui représente une ligne droite. Où :

y =
$$\beta Cos(\theta)$$

x = $4sin\theta$
a = ϵ , qui représente La pente de la droit
b = $\frac{k\lambda}{D_{W-H}}$, qui représente l'intersection de la droite avec l'axe des ordonnées

Comme un exemple de calcul nous avons l'échantillon LMo00-A

Tableau III-10 : Données pour le calcul la taille des cristallites selon la méthode deWilliamson-hall de l'échantillon LMo00-A

Echantillon	2θ (°)	β (FWHM)	β cos θ	4 sin(θ)	D_{w-H}/ϵ
	32,4317	0,28928	0,004848026	1,117026984	D _w =77
	39,98417	0,38748	0,006355274	1,367561313	ε=0.00294
	46,52125	0,35879	0,005753073	1,579656925	
LMo00-A	57,82245	0,52427	0,008009842	1,933815556	
	67,89547	0,59599	0,008628941	2,233745704	
	77,26492	0,62146	0,008472945	2,497289018	
	95,2127	0,90528	0,010652763	2,954120272	



D'après la représentation de la droite, on peut l'écrire l'équation linéaire suivant :

Y=0.00294x+0.00178

Où :

La contrainte : $\varepsilon = 0.00294$

Taille des cristallites $\boldsymbol{D}_{\boldsymbol{W}-\boldsymbol{H}}$ est :

$$b=\!\frac{k\lambda}{D_{W-H}}\!\longrightarrow\! D_{W-H}=\!\frac{k\lambda}{b}$$

 $D_{W-H} = \frac{0.9.0.15406}{0.00178} = 77 \text{ nm}$





Tableau III-11 : Représentation des valeurs de la taille des cristallites selon l'étude de la reproductibilité.

		Méthode de Williamson-hall		Méthode de
				Scherrer
échantillon	série	Contrainte e	Taille des	Taille des
		*10 ⁻³	cristallites D	cristallites
LM000	Α	2.94	77	28
	В	2.94	77	26
	С	2.94	78	31
LMo05	Α	2.49	80	33
	В	2.49	80	31
	С	2.18	66	35
LMo10	Α	2.86	122	33
	В	2.64	85	32
	С	2.60	76	37
LMo15	Α	1.82	46	32
	В	1.92	51	31
	С	2.08	61	34

III-4 Caractérisation microstructurale

L'analyse microstructurale a une importance particulière pour l'interprétation des comportements et valeurs de différentes grandeurs physiques. Nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage pour cet objectif. En raison de disponibilité, nous avons effectué des micrographes uniquement sur les quatre échantillons de la série B. La série B est choisie arbitrairement. Les micrographes obtenus sont données dans les figures III-25 à III-28.

Les micrographes montrent bien le caractère granulaire et poreux des échantillons. La taille des grains est estimée entre 3 et 10 μ m. Une taille très attendue vue la méthode d'élaboration utilisée. La forme des grains varie entre la forme de polygones et celle sphérique. L'échantillon non dopé a montré, en plus, l'agglomération des grains sous formes d'agrégats d'un **des résultats DRX par la méthode Rietveld.**

ensemble considérables de grains interconnectés. La distribution des grains montre une bonne homogéniété de répartition du point de vue forme et taille des grains.



Figure III-25 : Micrographes de l'échantillon LMo00 de la série B



Figure III-26 : Micrographes de l'échantillon LMo05 de la série B



Figure III-27 : Micrographes de l'échantillon LMo10 de la série B



Figure III-28 : Micrographes de l'échantillon LMo15 de la série B

Références du chapitre III

- [III-1] ZENG, Zhichao, XU, Yueshan, ZHANG, Zheshan, et al. Rare-earth-containing perovskite nanomaterials: design, synthesis, properties and applications. *Chemical Society Reviews*, 2020, vol. 49, no 4, p. 1109-1143. DOI: 10.1039/C9CS00330D (Review Article)
- [III- 2] ULYANOV, A. N., KIM, J. S., SHIN, G. M., et al. La0. 7Ca0. 3Mn0. 95M0. 05O3 manganites (M= Al, Ga, Fe, Mn, and In): Local structure and electron configuration effect on Curie temperature and magnetization. *Physica B: Condensed Matter*, 2007, vol. 388, no 1-2, p. 16-19. doi:10.1016/j.physb.2006.04.033;
- [III- 3] BAMBUROV, A. D., MARKOV, A. A., PATRAKEEV, M. V., et al. The impact of Ba substitution in lanthanum-strontium ferrite on the mobility of charge carriers. Solid State Ionics, 2019, vol. 332, p. 86-92. <u>https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.01.013</u>
- [III- 4] MAKOED, I. I., LIEDIENOV, N. A., PASHCHENKO, A. V., et al. Influence of rare-earth doping on the structural and dielectric properties of orthoferrite La0. 50R0. 50FeO3 ceramics synthesized under high pressure. Journal of Alloys and Compounds, 2020, vol. 842, p. 155859. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155859
- [III- 5] CARVALHO, T. T., FERNANDES, J. R. A., DE LA CRUZ, J. Perez, et al. Room temperature structure and multiferroic properties in Bi0. 7La0. 3FeO3 ceramics. Journal of alloys and compounds, 2013, vol. 554, p. 97-103. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.11.018
- [III-6] A. Le Bail , Accuracy in powder Difraction I et II , 1929; http://www.ccp14.ac.uk/soluion/lebail/index.html

Conclusion



Conclusion générale

Nous avons étudié la reproductibilité des résultats expérimentaux de la diffraction des rayons x et de la microscopie électronique à balayage. Nous avons pour ça élaboré 12 échantillons de ferrites de formules $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{1-x}Mo_xO_3$ en utilisant la méthode de réaction à l'état solide. Ces 12 échantillons sont groupés dans trois séries préparées séparément en série de $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{1-x}Mo_xO_3$ avec x=0, 0.05, 0.10 et 0.15 en vue de l'étude de la reproductibilité des résultats. Nos échantillons ont été caractérisés par la diffraction des rayons X et par la microscopie électronique à balayage.

La DRX a montré que nos échantillons sont cristallisés dans la structure pérovskite, pour les trois séries. L'analyse primaire à l'œil nu des diffractogrammes a montré que nos échantillons jouissent d'une bonne reproductibilité en prenons en compte les critères de cristallisation : Le bruit de fond, le nombre de pics, la position et l'étroitement des pics. Les échantillons à x=0.10 et à x=0.15 ont montré l'existence d'une phase secondaire de Si. Dans une analyse plus profonde, nos diffractogrammes de DRX ont été simulés en vue de l'affinement des paramètres de maille par la méthode de Le Bail en utilisant Jana2006 (ver. 2018) et par la méthode de Rietveld en utilisant FullProf. Les valeurs des paramètres de reliabilité Rp, Rwp et GOF ont montré l'excellente qualité de l'affinement. Les résultats de l'affinement ont montré que les valeurs des paramètres de maille sont en parfaite accord avec celles de la littérature et que les échantillons sont cristallisés dans une structure pérovskite orthorhombique sous le groupe d'espace Imma. L'affinement par la méthode de Le Bail a montré une légère amélioration des paramètres de reliabilité pour les diffractogrammes traités numériquement par « Smooth » et par le filtre de Fourier par rapport à ceux non traités. L'utilisation de la méthode de Rietveld a poussé l'étude jusqu'à l'affinement des positions des atomes. Les résultats obtenus sont en accord avec ceux publier dans le domaine scientifique de recherche.

Les résultats de la DRX et du MEB ont montré une bonne reproductibilité des résultats. Pour tous nos échantillons le type de structure pérovskite (structure orthorhombique) est parfaitement reproductible. La reproductibilité des valeurs des paramètres de maille a été vérifiée en évaluant les taux de changement suivant : $\frac{AV_{max}}{V_{min}}$; $\frac{Aa_{max}}{a_{min}}$; $\frac{Ab_{max}}{b_{min}}$ et $\frac{Ac_{max}}{c_{min}}$. En analysant les valeurs des ces taux issues de l'affinement, nous concluons que les taux maximaux de changement sont de l'ordre de quelques unités par mille. Celà signifie que la reproductibilité est presque assurée pour les valeurs des paramètres cristallographiques.

Nous avons effectué l'analyse MEB sur les quatres échantillons d'une seule série. Les micrographes montrent bien le caractère granulaire et poreux des échantillons. La taille des grains est estimée entre 3 et 10 µm. Une taille très attendue vue la méthode d'élaboration utilisée. La forme des grains varie entre la forme de polygones et celle sphérique. L'échantillon non dopé a montré, en plus, l'agglomération des grains sous formes d'agrégats d'un ensemble considérables de grains interconnectés. La distribution des grains montre une bonne homogénéité de répartition du point de vue forme et taille des grains.

En perspective et dans le but de bien interpréter l'effet du dopage par le Mo sur le Fe, nous reccomendons de faire une analyse rigueureuse surl'état d'oxdation surtout des éléments Fe et Mo. Une analyse qui peut nous conduit à la connaissance de la taille des ions et par conséquent à l'interprétation de la variation des valeurs des paramètres structuraux.

Résumé

Dans le cadre de ce travail de fin d'étude, une série de douze échantillons de ferrites de formules $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{1-x}Mo_xO_3$ avec x=0, 0.05, 0.10 et 0.15 a été élaborée par la méthode de réaction à l'état solide. L'étude de la reproductibilité des résultats est le but principal. L'étude de l'effet du dopage est le but secondaire. La DRX a montré la bonne cristallisation de tous les échantillons dans une structure orthorhombique sous le groupe d'espace Imma. Les deux échantillons à x=0.10 et à x=0.15 ont présenté une phase impureté de Si. L'affinement par la méthode de Le Bail et par celle Rietveld des diffractogrammes a montré la bonne reproductibilité des résultats en se basant sur le fait que pour tous nos échantillons les valeurs des paramètres de maille a été vérifiée en évaluant les taux de changement suivant : $\frac{\Delta V_{max}}{V_{min}}$; $\frac{\Delta a_{max}}{a_{min}}$; $\frac{\Delta b_{max}}{b_{min}}$ et $\frac{\Delta c_{max}}{c_{min}}$. Ces taux, issues de l'affinement, nous ont permet de conclure que les taux maximaux de changement sont de l'ordre de quelques unités par mille. D'où la conclusion que la reproductibilité est presque assurée pour les valeurs des paramètres cristallographiques. Les micrographes de l'analyse par la MEB sur les échantillons d'une série ont montré bien le caractère granulaire et poreux des échantillons. La taille des grains est estimée entre 3 et 10 µm ce qui en accord avec la méthode de réaction à l'état solide. La forme des grains varie entre la forme de polygones et celle sphérique. L'échantillon non dopé a montré, en plus, l'agglomération des grains sous formes d'agrégats d'un ensemble considérables de grains interconnectés. La distribution des grains montre une bonne homogénéité de répartition du point de vue forme et taille des grains.

Les mots clé : Pérovskite, ferrite, reproductibilité.

Abstract

As part of this end of study work, a series of twelve samples of ferrites with the formulas $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{1-x}Mo_xO_3$ with x= 0, 0.05, 0.10 and 0.15 was prepared by the solid state reaction method. The study of the reproducibility of the structural and microstructural results is the main goal. The study of the effect of doping on the structural and microstructural properties is the secondary goal. The XRD showed the good crystallization of all the samples in an orthorhombic structure under the Imma space group. The two samples at x=0.10 and at x=0.15 showed an impurity phase of Si. The Le Bail and Rietveld refinement of the diffractograms showed the good reproducibility of the results based on the fact that for all our samples the values of the cell parameters were checked by evaluating the following rates of change $\frac{\Delta V_{max}}{V_{min}}$; $\frac{\Delta a_{max}}{a_{min}}$; $\frac{\Delta b_{max}}{b_{min}}$ et $\frac{\Delta c_{max}}{c_{min}}$. These rates, resulting from the refinement, allowed us to conclude that the maximum rates of change are of the order of a few units per thousand. Hence the conclusion that the reproducibility is almost assured for the values of the crystallographic parameters. The micrographs of the SEM analysis on the samples of a series clearly showed the granular and porous character of the samples. The grain size is estimated between 3 and 10 µm which is in agreement with the solid state reaction method. The shape of the grains varies between polygonal and spherical. The non-doped sample showed, in addition, the agglomeration of the grains in the form of aggregates of a considerable set of interconnected grains. The distribution of the grains shows a good homogeneity of distribution regarding of shape and size of the grains.

Keywords: Perovskite, ferrite, reproducibility.

ملخص

في اطار هذا العمل. تم تحضير سلسلة مكونة من 12 عينة من الفريت ذات الصيغة (لم يسلمين المحمد) (12 عينة من الفريت ذات الصيغة (لم يسي x=0, 0.05, 0.10, 0.15, مع La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{1-x}Mo_xO₃ بتقنية التفاعل في الحالة الصلبة. يكمن الهدف الرئيسي من هذا العمل في دراسة قابلية تكرار النتائج, اما الهدف الثانوي فهو دراسة تأثير التطعيم. اظهر التحليل بواسطة حيود الا شعة السينية (DRX) التبلور الجيد لجميع العينات في البنية المعينية المستقيمة وفق مجموعة الفضاء معن المحمد الا معن الا شعة السينية (DRX) التبلور الجيد لجميع العينات في البنية المعينية المستقيمة وفق مجموعة الفضاء المعلم و تبين ان العينات ذات 0.10 (DRX) التبلور الجيد لجميع العينات في البنية المعينية المستقيمة وفق مجموعة الفضاء المعلم و تبين ان العينات ذات 0.10 (ل النتائج, بناء على طور من الشوائب يعود لعنصر Si بينت المحاكاة بكل من طريقة لوباي و ريتفلت قابلية جيدة لتكرار النتائج, بناء على التحقق من قيم ثوابت الشبكة بالنسبة لجميع العينات, من خلال معدلات التغيير ريتفلت قابلية جيدة لتكرار النتائج, بناء على المحقق من قيم ثوابت الشبكة بالنسبة لجميع العينات, من خلال معدلات التغيير ريتفات قابلية : <u>Admax معن معلم معدود من الموليسية المعدود المعدود من المولية و المعدود من المولية و محمومة العينات, من خلال معدلات التغيير التعلية جيدة لتكرار النتائج, بناء على التحقق من قيم ثوابت الشبكة بالنسبة لجميع العينات, من خلال معدلات التغيير التلية : <u>Admax معنه من المعدون على معلية المعدون من قلم ثوابت الشبكة بالنسبة لجميع العينات, من خلال معدلات التغيير من علي معن و حدات لكل الف ومن هنا نستنتج ان قابلية التكرار مؤكدة حسب الثوابت البلورية.</u></u>

لقد اظهرت الصور المجهرية للتحليل بواسطة المجهر الالكتروني الماسح (MEB) على عينات سلسلة, الطابع الحبيبي و المسامي للعينات, حيث يقدر حجم الحبيبات بين 3 و 10 ميكرومتر, وهو ما يتوافق مع طريقة التفاعل في الحالة الصلبة. وقد اختلف شكل الحبيبات بين متعدد الاضلاع و كروي, بالاضافة الى ذلك اظهرت العينة الغير مطعمة تكتل الحبيبات في شكل مجاميع لمجموعة كبيرة من الحبيبات المترابطة, يوضح توزيع الحبيبات تجانس و ترتيب جيد من وجهة نظر لشكل و حجم الحبيبات.

الكلمات المفتاحية: بيروفسكايت , فريت, قابلية التكرار.