الجهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE MOHAMED SEDDIK BENYAHIA JIJEL

Faculté des Sciences et de la Technologie - Département d'Electronique

N° :……/2023

**MEMOIRE DE MASTER**

DOMAINE : Sciences et Technologies

FILIERE : Electronique

SPECIALITE : Micro-électronique

**Thème**

# Elaboration et caractérisation d'un matériau magnétorésistif à structure pérovskite

Présenté Par :
**Asma BOURAS**

Encadrant: Dr **Fayçal AYAD**
Co-encadrant: Pr **Nabil MAHAMDIOUA**

**Date de soutenance:** …../09/2023

**Jury de Soutenance**

| | | |
|---|---|---|
| Président : Riad REMMOUCHE | **MC** | **Univ. Med Seddik Benyahia** |
| Encadrant : Fayçal AYAD | **MCA** | **Univ. Med Seddik Benyahia** |
| Co-encadrant : Nabil MAHAMDIOUA | **Pr** | **Univ. Med Seddik Benyahia** |
| Examinateur : Souad MERABET | **Pr** | **Univ. Med Seddik Benyahia** |

Promotion: 2022 /2023

# Remerciement

# Remerciements

Je tiens à remercier en premier lieu **Allah** le tout puissant de me avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.

Tout d'abord, ce travail n'aurait pas avoir vu le jour sans l'aide et l'encouragement de mon encadreur **Dr. FAYCAL AYAD et Pr NABIL MAHAMDIOUA** . Seul Dieu aura le récompensé. Qu'il trouve nos vifs remerciements.

Mes remerciements vont aussi à mon cher père, ma chère mère, mes sœurs et frères pour leurs encouragements, patience, financière et moral.

Je tiens également à remercier messieurs les membres de jury pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de siéger à ma soutenance, tout particulièrement : **Dr REMMOUCHE Riad** (MCA à l'université de Jijel) de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire. Je souhaite exprimer notre gratitude à **Mme MERABET Souad** pour avoir accepté d'examiner ce travail et d'être membre du Jury, je vous remercie pour l'intérêt que vous avez porté à ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à tous mes enseignants pour leurs générosités et la grande patience dont ils ont su faire preuve malgré leurs charges académiques et professionnelles, et aussi tous mes enseignants de toute mon parcours d'étude.

ASMA BOURAS

# Dédicace

# Dédicace

Je dédie ce modeste travail A ma chère mère Houria, ma raison de vivre en témoignage de ma reconnaissance pour sa patience, son encouragement et ses sacrifices.  A mon cher papa Salah pour son amour et son soutien. « Aucune dédicace ne pourra exprimer mon respect, mes considérations et ma-grande admiration pour vous ».

A mes chères sœurs Bouchra et Hind et à mes chers frères Moussab et Farouk.

Si j'avais l'aval de dédicace de cette modeste contribution, je la dédierais en premier lieu à l'université de Jijel pour tout ce qu'elle a fait de moi et pour moi et à tous mes amies et tous les membres de notre promotion.

**ASMA BOURAS**

**Liste des figures**

## Chapitre I

**Figure I. 1:**Réseau, motif et structure cristalline [ 1]. ..... 4

**Figure I. 2: Les 14 réseaux tridimensionnels de Bravais.** ..... 5

**Figure I. 3:Orientation des plans par les indices de Miller [2].** ..... 6

**Figure I. 4:Structure cubique idéal de la pérovskite ABO3 [3].** ..... 7

**Figure I. 5:Effet de champ cristallin et Effet Jahn-Teller [9].** ..... 12

**Figure I. 6:Schéma de la distribution des moments magnétiques dans une substance paramagnétique.** ..... 14

**Figure I. 7:Domaines magnétiques dans un matériau ferromagnétique : (a) en l'absence de champ magnétique externe B=0. (b) en présence de champ magnétique externe B≠0 [11].** ..... 15

**Figure I. 8:Schéma de la distribution des moments magnétiques dans une substance antiferromagnétique sans application du champ magnétique externe B.** ..... 15

**Figure I. 9:Schéma de la distribution des moments magnétiques dans une substance ferrimagnétique sans application du champ magnétique externe B.** ..... 16

## Chapitre II

**Figure II. 1:Les étapes de la méthode de Co-précipitation [4].** ..... 21

**Figure II. 2:Les étapes de la méthode de sol-gel [6].** ..... 22

**Figure II. 3:principe de la loi de Bragg [8].** ..... 24

**Figure II. 4:Le diffractomètre des rayons X** ..... 25

**Figure II. 5: Principe du microscope électronique à balayage [11].** ..... 27

**Figure II. 6:Microscope électronique à balayage** ..... 28

**Figure II. 7:principe de fonctionnement de la FTIR [13]** ..... 29

**Figure II. 8:Spectromètre Infrarouge FTIR** ..... 29

## Chapitre III

**Figure III. 1:Balance utilisée pour la préparation des échantillons.** ..... 35

**Figure III. 2:Mortier en agate avec pilon utilisé pour mélangeage et broyages.** ..... 35

**Figure III. 3:Four thermique de marque Nobertherm, utilisé pour les traitements thermiques de préparation de nos échantillons**. ..... 36

**Figure III. 4:Presse utilisée pour pastiller nos échantillons.** ..... 37

**Figure III. 5:les échantillons avant le filtrage** ..... 38

**Figure III. 6:les démentions des pastilles après le dernier frittage.** ..... 38

**Figure III. 7:Protocole de préparation des échantillons.** ..... 39

**Figure III. 8:Diffractogramme de l'échantillon {La}_{0.67}{Sr}_{0.33}MnO_3** ..... 41

**Figure III. 9:Diffractogramme de l'échantillon {La}_{0.67}{Sr}_{0.1}{Ca}_{0.13}{Na}_{0.1}MnO_3** ..... 41

**Figure III. 10:Diffractogramme de l'échantillon {La}_{0.67}{Sr}_{0.1}{Ba}_{0.13}{Na}_{0.1}MnO_3** ..... 42

**Figure III. 11:Diffractogramme de l'échantillon {La}_{0.67}{Sr}_{0.23}{Na}_{0.1}MnO_3** ..... 42

**Figure III. 12:Superposition des diffractogrammes de nos échantillons** ..... 43

**Figure III. 13:Diffractogramme affiné par Jana2006 de l'échantillon La0.67Sr0.33MnO3.** ..... 44

**Figure III. 14:Diffractogramme affiné par Jana2006 de l'échantillon La0.67Sr0.1Ca0.13Na0.1MnO3 (Avant le traiteemnt numérique).** ..... 45

**Figure III. 15:Diffractogramme affiné par Jana2006 de l'échantillon La0.67Sr0.1Ba0.13Na0.1MnO3 (Avant le traiteemnt numérique).** ..... 45

**Figure III. 16:Diffractogramme affiné par Jana2006 de l'échantillon La0.67Sr0.23Na0.1MnO3(Avant le traitement numérique).** ..... 46

**Figure III. 17:Diffractogramme affiné par Jana2006 de l'échantillon La0.67Sr0.23Na0.1MnO3(Après le traitement numérique).** ..... 48

**Figure III. 18:Diffractogramme affiné par Jana2006 de l'échantillon La0.67Sr0.1Ca13Na0.1MnO3(après le traitement numérique).** ..... 48

**Figure III. 19:Diffractogramme affiné par Jana2006 de l'échantillon La0.67Sr0.1Ba13Na0.1MnO3(après le traitement numérique).** ..... 49

**Figure III. 20:Diffractogramme affiné par Jana2006 de l'échantillon La0.67Sr0.23Na0.1MnO3(après le traitement numérique).** ..... 49

**Figure III. 21:Microgrphes MEB de l'échantillon La0.67Sr0.1Ca0.13Na0.1MnO3 effectué à un agrandissement de x1000** ..... 51

**Figure III. 22:Spectre FTIR de l'échantillon La0.67Sr0.33MnO3** ..... 52

**Figure III. 23:Spectre FTIR de l'échantillon La0.67Sr0.1Ca0.13Na0.1MnO3** ..... 53

**Figure III. 24:Spectre FTIR de l'échantillon La0.67Sr0.1Ba0.13Na0.1MnO3** ..... 53

**Figure III. 25:Spectre FTIR de l'échantillon La0.67Sr0.23Na0.1MnO3** ..... 54

**Figure III. 26:L'analyse élémentaire de l'échantillon de La0.67Sr0.1Ca0.13Na0.1MnO3** ..... 55

**Liste des tableaux**

## Chapitre I

Tableau I. 1:les  7 systèmes cristallins. ..... 4

Tableau I. 2:Les différentes symétries adoptées par la structure pérovskite [5]. ..... 8

## Chapitre III

Tableau III. 1:Produits de départ utilisés et leurs propriétés. ..... 33

Tableau III. 2:Masses calculées pour nos échantillons par la même méthode ..... 34

Tableau III. 3:Paramètres de maille a, b, c et le volume V, leur incertitudes et les valeurs des paramètres de relaibilité GOF, Rp et Rwp issus de l'affinement de nos diffractogrammes sans traitement numérique. ..... 47

Tableau III. 4:Paramètres de maille a, b, c et le volume V, leur incertitudes et les valeurs des paramètres de relaibilité GOF, Rp et Rwp issus de l'affinement de nos diffractogrammes après traitement numérique. ..... 50

# SOMMAIRE

# Sommaire

Remerciement.....

Dédicace.....

Liste des figures.....

Liste des tableaux .....

Introduction Générale ..... 1

**Chapitre I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

I.1 Eléments de cristallographie : ..... 4

a. Réseau cristallin ..... 4

b. Motif et structure cristalline ..... 4

c. Types de réseau cristallin ..... 4

d. Indice de maille ..... 5

I.2. La pérovskite : ..... 6

a. Structure pérovskite idéale : ..... 6

b. Structure pérovskite complexe : ..... 7

c. Stabilité de la structure : ..... 7

d. Types des pérovskites : ..... 8

i. Pérovskite tétragonale : ..... 8

ii. Pérovskite Rhomboédrique ..... 8

iii. Pérovskite Orthorhombique ..... 9

iv. Pérovskite monoclinique et triclinique ..... 9

v. Polymorphisme ..... 9

e. Aspects stœchiométriques de la structure pérovskite ..... 9

f. Propriétés des matériaux pérovskites ..... 10

I.3. Manganites ..... 10

a. Structure cristalline des manganites de type pérovskites ..... 10

b. La valence de Mn dans les manganites ..... 10
i. Manganite monovalent ..... 10
ii. Manganites à valence mixte ..... 11
c. Etats électroniques dans les manganites ..... 11
i. Etat des différents constituants du site A et B ..... 11
ii. Champ cristallin et effet Jahn-Teller ..... 11
d. Les manganites et le magnétisme ..... 13
i. Substance diamagnétique ..... 13
ii. Substance paramagnétique ..... 13
iii. Substance ferromagnétiques ..... 14
iv. Substance antiferromagnétique ..... 15
v. Substances ferrimagnétiques ..... 16
Référence : ..... 17

**Chapitre II : Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation**

II. 1 .Généralités sur les méthodes de synthèse ..... 19
a. Synthèse par réaction à l'état solide ..... 19
i. Matières premières ..... 19
ii. Mélangeage et broyage ..... 20
iii. Calcination ..... 20
iv. Rebroyage ..... 20
b. La méthode de Co-précipitation : ..... 20
c. Synthèse par voie sol-gel ..... 21
II.2. Méthodes de caractérisations : ..... 23
a. Diffraction des rayons X - Méthode des poudres : ..... 23
i. Principe de la méthode : ..... 23
ii. Principe d'obtention des spectres : ..... 23
iii. Détermination de la taille moyenne des cristallites : ..... 24

iv. Avantages et inconvénients : 25
v. Appareil utilisé : 25
b. Microscope électronique à balayage (MEB) : 26
c. Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX) 28
d. Spectroscopie infrarouge IR à transformée de Fourier FTIR 28
Référence : 30

**CHAPITRE III: Elaboration, Caractérisation expérimentale et Discussion**

III .1. Introduction 32
III.2. Préparation des échantillons 32
a. Produits de départ 32
Dioxyde de manganèse 32
Oxyde de lanthane 33
Carbonate de baryum 33
Carbonate de calcium 33
Carbonate de sodium 33
b. Calcul des masses : 33
c. Pesée et mélangeage : 34
d. Calcination 35
e. Broyage 36
f. Pastillage 36
g. Frittage 37
h. Echantillon à l'état final : 38
i. Protocole de préparation des échantillons 39
III.3.Caractérisation expérimentale et discussion 40
a. Caractérisation structurale par DRX 40
i. Présentation des résultats de la DRX et analyse qualitative 40
ii. Analyse quantitative 43

iii. Analyse Numérique par Affinement : méthode de Le Bail ..... 43
b. Caractérisation microstructurale par MEB ..... 50
c. Caractérisation Chimique par FTIR ..... 51
d. Caractérisation élémentaire (EDAX) ..... 54
Reférences ..... 56
Conclusion générale ..... 59
Annexe 01 ..... 62
Annexe 02 ..... 68

# INTRODUCTION GENERALE

## Introduction Générale

L'étude des matériaux est l'un des axes les plus importants de la recherche scientifique. En effet, les avancées technologiques sont dues en grandes parties aux diverses propriétés de ces matériaux.

Les pérovskites sont des oxydes mixtes, de formule générale $ABO_3$, où A est une terre rare et B est un métal de transition qui, dans le cas des manganites, c'est le manganèse.

Les manganites constituent un groupe fascinant de matériaux en raison de leurs propriétés électroniques et magnétiques uniques. Elles sont à la base de manganèse. Leurs diverses propriétés ont attiré l'attention de la communauté scientifique surtout ces deux dernières décennies. Ce type de matériaux présente des transitions de phases intrigantes accompagnées des comportements magnétiques particuliers. Ces dernières conduisent à un comportement de nature, à la fois, magnétique et électrique : c'est le comportement **magnétorésistif**. Les propriétés des manganites ont des implications importantes notamment dans le domaine de l'électronique de spin (ou la spintronique) et dans le domaine de la recherche de matériaux pour des applications de haute technologie.

La magnétorésistance *colossale* est la propriété ayant l'implication la plus importante. Elle se traduit par une variation *exceptionnellement* importante de la résistance électrique en présence d'un champ magnétique externe. Ces derniers temps, cette propriété est derrière le développement de capteurs magnétiques hautement sensibles et de dispositifs de lecture pour les mémoires magnétiques.

L'objectif de ce travail de fin d'étude entre dans le cadre de ce contexte. En effet, il est divisé en deux parties. La première consiste en la préparation expérimentale de quatre échantillons de matériaux manganites pérovskites et la deuxième consiste en leurs caractérisations : structurale, microstructurale et élémentaire.

La caractérisation structurale est réalisée par la diffraction des rayons X (DRX) et a l'objectif de l'étude de la structure cristallographique des échantillons. La caractérisation microstructurale est effectuée par la microscopie électronique à balayage (MEB) et a comme objectif l'étude de la morphologie et de la porosité des échantillons. La caractérisation élémentaires est effectuée par la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) et son objectif est de vérifier la présence de tous les éléments constituants des échantillons ainsi que de vérifier les éléments impuretés éventuellement présents. L'analyse chimique est effectuée

par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF, en anglais FTIR) et l'objectif est de confirmer la présence de certaines liaisons chimique pour une étude structurale complémentaire à la DRX. La spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS) termine la série des caractérisations expérimentales et a comme objectif, *dans notre travail*, similaire mais plus précis, à celui de l'FTIR.

Ainsi, ce mémoire sera organisé et divisé de la façon suivante :

Le premier chapitre est une présentation d'une manière assez générale des propriétés des pérovskites.

Le deuxième chapitre sera consacré aux méthodes d'élaboration et de caractérisation de ces oxydes.

Dans le troisième chapitre nous regrouperons et nous discuterons les résultats de caractérisation obtenus.

Nous terminerons ce manuscrit par une conclusion générale où seront résumés les principaux résultats de ce travail.

# Chapitre I : ETUDE

# BIBLIOGRAPHIQUE

## I.1 Eléments de cristallographie :

La matière, dans son état de base, existe sous trois états distincts : l'état gazeux, liquide et solide. Nous sommes intéressés par le cadre de ce projet de fin d'études uniquement du matériel solide. De l'arrangement atomique du matériau solide, le système de classification distingue deux classes principales selon leur état d'arrangement : état désordonné et état ordonné. Dans la première catégorie, la structure atomique est désordonnée (disposition aléatoire des atomes) et le système est dit amorphe, exemple : le verre, les polymères,…etc. Pour la deuxième classe, la structure est ordonnée et le système est dit cristallin.

### a. Réseau cristallin

Le réseau cristallin est un ensemble de points, appelés nœuds, avec une certaine distribution périodique d'atomes à une, deux ou trois dimensions.

### b. Motif et structure cristalline

En ajoutant un motif spécifique (atome, ion ou molécule) aux nœuds, nous obtenons la structure cristalline.

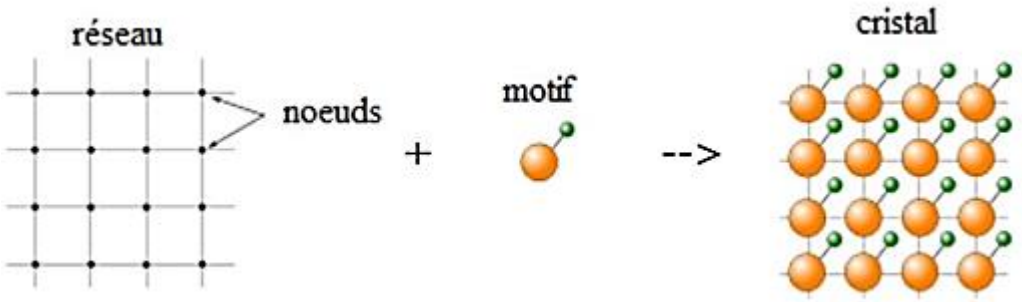



***Figure I. 1:****Réseau, motif et structure cristalline* [ 1].

### c. Types de réseau cristallin

| Système | (a, b et c) et (α, β et γ) |
|---|---|
| Triclinique | a≠b≠c; α≠β≠γ≠90° |
| Monoclinique | a≠b≠c; α=β=90°≠γ |
| Orthorhombique | a≠b≠c; α=β=γ=90° |
| Quadratique | a=b≠c; α=β=γ=90° |
| Hexagonale | a=b≠c; α=β=90°,γ=120 |
| Rhomboédrique | a=b=c; α=β=γ≠90° |
| Cubique | a=b=c; α=β=γ=90° |

**Tableau I. 1:les 7 systèmes cristallins.**

Les réseaux cristallins peuvent être décrits à partir de 7 systèmes cristallins. A l'aide de ces 7 systèmes cristallins, on peut caractériser les 14 réseaux de Bravais.

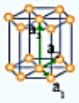
| Bravais Lattice | Parameters | Simple (P) | Volume Centered (I) | Base Centered (C) | Face Centered (F) |
|---|---|---|---|---|---|
| Triclinic | $a_1 \neq a_2 \neq a_3$<br>$\alpha_{12} \neq \alpha_{23} \neq \alpha_{31}$ |  | | | |
| Monoclinic | $a_1 \neq a_2 \neq a_3$<br>$\alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$<br>$\alpha_{12} \neq 90^\circ$ |  |  | | |
| Orthorhombic | $a_1 \neq a_2 \neq a_3$<br>$\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$ |  |  |  |  |
| Tetragonal | $a_1 = a_2 \neq a_3$<br>$\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$ |  |  | | |
| Trigonal | $a_1 = a_2 = a_3$<br>$\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} < 120^\circ$ |  | | | |
| Cubic | $a_1 = a_2 = a_3$<br>$\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$ |  |  | |  |
| Hexagonal | $a_1 = a_2 \neq a_3$<br>$\alpha_{12} = 120^\circ$<br>$\alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$ |  | | | |

***Figure I. 2: Les 14 réseaux tridimensionnels de Bravais.***

**d. Indice de maille**

Afin d'identifier et de spécifier correctement la direction du plan Cristaux dans les cristaux, MILLER (1801-1880) proposa une méthode pratique en 1839, devenue depuis une méthode couramment utilisée. Les indices de Miller spécifient l'intersection d'un plan à trois axes a, b, c, représenté par trois indices (hkl) spécifiant l'orientation du plan. La **figure I-3** montre l'orientation dans le plan des indices de Miller.

- h est l'intersection du plan et de l'axe des abscisses.
- k est l'intersection du plan et de l'axe des ordonnées.
- l est l'intersection du plan et de l'axe z.

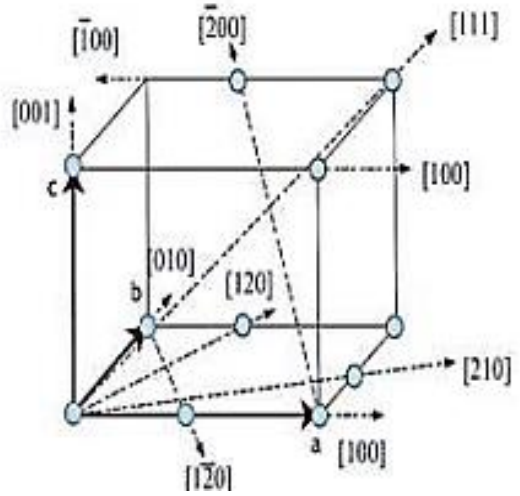



**Figure I. 3:Orientation des plans par les indices de Miller [2].**

## I.2. La pérovskite :

Les structures pérovskites se présentent sous deux formes : idéales et complexes.

### a. Structure pérovskite idéale :

Un nombre considérable d'oxydes sont nommés oxydes de pérovskite habituellement représenté par la formule chimique $ABO_3$, où A est un ou cation de rayon ionique élevé ($Ca^{2+}$, $Sr^{2+}$, $Ba^{2+}$, $Pb^{2+}$, $Bi^{3+}$...) comparativement à B ($Ti^{4+}$, $Zr^{4+}$, $Fe^{3+}$, $Sc^{3+}$...). O est un ion oxygène.

La structure pérovskite idéale est décrite par un réseau cubique de groupes spatiaux **Pm$\bar{3}$*m***, où l'atome **A** occupe les sommets du cube, l'atome **B** occupe le centre et l'atome O les faces (**Fig. I.4**) **[3 ]**.

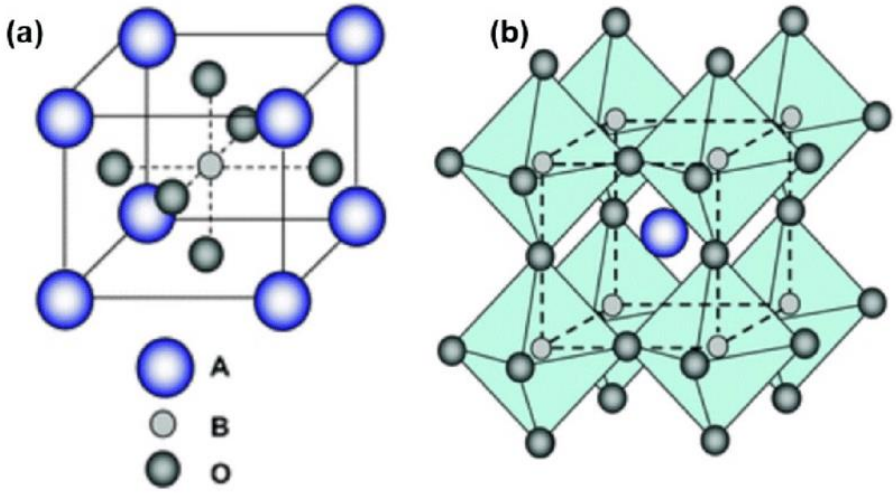



**Figure I. 4:Structure cubique idéal de la pérovskite ABO3 [3].**

**b. Structure pérovskite complexe :**

Selon le type d'atomes occupant les positions A et B, on distingue :

1. Les pérovskites simples, dont les positions A et B sont occupées par un seul type d'atome, comme : $PbTiO_3$, $BaMnO_3$...
2. Les pérovskites complexes où les positions A ou/et B sont occupées par au moins deux types d'atomes différents, comme : $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$, $PbMg_{0.33}Nb_{0.67}O_3$, $PbCo_{0.25}Mn_{0.75}O_3$ **[4].**

**c. Stabilité de la structure :**

Dans la structure pérovskite idéale, la distance B-O est égale à $\frac{a}{2}$ (où $a$ désigne le paramètre de la maille cubique), tandis que la distance A-O est $\frac{a}{\sqrt{2}}$, donnant lieu à cette relation entre les rayons ioniques $r_A + r_O = (r_B + r_O)\sqrt{2}$. Le facteur de tolérance de Goldschmidt t mesure la déviation par rapport à la situation idéale et permet d'avoir une idée de la stabilité de la structure pérovskite en fonction des rayons des ions A, B et O :

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

$r_A$, $r_B$ et $r_O$ désignent les rayons des ions A, B, O respectivement.

Expérimentalement, la structure pérovskite est stable pour $0,88 < t < 1,10$ , et selon la valeur de t, on observe une structure cubique plus ou moins déformée comme indiqué dans le tableau (I.2) :

| Valeur de t | Symétrie observée |
|---|---|
| t < 0,85 | Passage de pérovskite à fluorine |
| 0,85 < t < 0,9 | Orthorhombique |
| 0,9 < t < 1 | Rhomboédrique |
| t = 1 | Cubique |
| 1 < t < 1,06 | Hexagonale |

**Tableau I. 2:Les différentes symétries adoptées par la structure pérovskite [5].**

La stabilité de la structure dépend à la fois de la polarisabilité des ions dans le réseau et de la nature des liaisons. Par exemple, la pérovskite ionique est plus stable que la pérovskite covalente de type pérovskite.

**d. Types des pérovskites :**

**i. Pérovskite tétragonale :**

Un exemple bien connu de pérovskite tétragonale est le $BaTiO_3$, qui est ferroélectrique à température ambiante. Les paramètres de maille de cette structure sont a = 3.994 Å, c = 4.038 Å et Z = 1.

Dans cette structure, les octaèdres $TiO_6$ présentent une légère distorsion. La liaison Ti-O mesure 1,86 Å pour une des liaisons, tandis que quatre autres mesurent 2,00 Å. Il y a également une liaison plus longue mesurant 2,17 Å. Le baryum est coordonné par quatre atomes d'oxygène à une distance de 2,80 Å, quatre autres à 2,83 Å, et encore quatre autres à 2,88 Å **[6].**

**ii. Pérovskite Rhomboédrique**

Dans de nombreux matériaux, la maille cubique peut subir une petite déformation pour prendre une symétrie rhomboédrique. Si cette déformation ne modifie pas la taille de la maille unitaire, elle peut être décrite avec une maille unitaire contenant une ou deux formules unitaires et des angles rhomboédriques $\alpha \sim 90°$ ou $\alpha \sim 60º$. Cependant, les anions sont généralement

déplacés pour correspondre à la maille de plus grande unité avec un angle α ~ 60º. Des exemples de pérovskites rhomboédriques incluent $LaA1O_3$, $PrA1O_3$, $LaNiO_3$ et $LaCoO_3$ **[7].**

**iii. Pérovskite Orthorhombique**

La pérovskite orthorhombique distordue $GdFeO_3$ est souvent considérée comme l'exemple le plus représentatif de cette structure. Le groupe d'espace de cette structure est Pnma et les paramètres de mailles sont les suivants : a = 5.346 Å, b = 5.616 Å et c = 7.666 Å, avec un nombre d'atomes par maille Z = 4. Ces paramètres sont liés à une pseudo-maille cubique a' par les relations suivantes : a ~ b ~ √2a' et c ~ 2a' **[6]**.

**iv. Pérovskite monoclinique et triclinique**

Des mailles unitaires monocliniques ($BiMnO_3$, $BiScO_3$) ou tricliniques ($AgCuF_3$, $CsPbI_3$, $PbSnO_3$, $BiCrO_3$, etc.) ont été observées dans plusieurs cas. Cependant, il s'est avéré dans de nombreux cas que ces mailles étaient des pseudo-mailles d'une véritable maille multiple. Par exemple, les phases de type GdFeO3 ont souvent été classées en utilisant une pseudo-maille monoclinique avec les relations suivantes : a ~ b ~ a' et β ~ 90º **[4].**

**v. Polymorphisme**

De nombreux matériaux de type pérovskite présentent plusieurs polymorphes. Certaines de ces structures ont des implications importantes sur leurs propriétés physiques et leurs applications. Par exemple, dans $BaTiO_3$ et $KNbO_3$, des transformations de phase réversibles sont observées avec l'augmentation de la température, passant par les étapes suivantes :

Rhomboédrique ↔ Orthorhombique ↔ Tétragonale ↔ Cubique.

Toutes ces formes polymorphes possèdent une maille unitaire pseudo-cubique avec a'~ 4 Å. Il est important de noter que les trois formes sont ferroélectriques à des températures plus basses **[4].**

**e. Aspects stœchiométriques de la structure pérovskite**

Pour les oxydes $ABO_3$, les systèmes simples peuvent être classés en fonction des valences cationiques comme suit :

[1 + 5] = $A\,^{I}B\,^{V}O_3$ exp :$KTaO_3$

[2 + 4] = $A\,^{II}B\,^{IV}O_3$ exp : $CaMnO_3$

[3 + 3] = $A\,^{III}B\,^{III}O_3$ exp : $LaCoO_3$, $LaMn\,O_3$

Seuls ces trois types couvrent une large gamme de composés. Cependant, de nombreuses autres possibilités s'offrent à nous lorsque nous considérons des structures de cations mixtes de

**f. Propriétés des matériaux pérovskites**

Les pérovskites ont un rôle primordial dans l'électronique moderne, étant utilisées dans divers dispositifs tels que les mémoires, les condensateurs, les appareils à micro-ondes, les manomètres et les technologies à ultra-haute vitesse. De plus, elles se distinguent par leur capacité de supraconductivité à des températures relativement élevées, leur aptitude à convertir la pression mécanique ou la chaleur en électricité (effet piézoélectrique), leur capacité à catalyser les réactions chimiques, ainsi que leur capacité à modifier rapidement leur résistance électrique en présence d'un champ magnétique (effet de magnétorésistance).

De plus, les oxydes mixtes des métaux de transition présentent une propriété semi-conductrice, soit de type p, soit de type n **[8]**.

## I.3. Manganites

**a. Structure cristalline des manganites de type pérovskites**

Depuis la découverte de la magnétorésistance colossale en 1993 dans les couches minces d'oxydes de manganèse, des études intensifiées ont été menées sur ces oxydes ou manganites de type pérovskites .

Les manganites présentent la capacité de se cristalliser sous différentes structures. Elles peuvent prendre une structure tétragonale, orthorhombique, …etc.

**b. La valence de Mn dans les manganites**

Ce sont les manganites à valence mixte, généralement +3 et +4, qui présentent des propriétés physiques importantes, telles que la magnétorésistance.

**i. Manganite monovalent**

La monovalence des manganites est liée à la monovalence de l'élément Mn. Dans les manganites monovalentes, le manganèse Mn est présent avec une valence (3+) ou (4+), selon la valence de l'élément A :

- Si l'élément A est un élément divalent comme les alcalino-terreux (AT), par exemple Sr, Ca, Pb, etc., le Mn se trouve avec une valence (4+). Exemples : $CaMnO_3$, $SrMnO_3$, $BaMnO_3$, …etc **[1].**

- Si l'élément A est un élément trivalent comme les terres rares (TR), par exemple La, Eu, Gd, Sm, etc., le Mn se trouve avec une valence (3+). Exemple : $ErMnO_3$, $YbMnO_3$, $TmMnO_3$, $PrMnO_3$, …etc **[ 1].**

Le bilan des charges dans ce cas est illustré comme suit : $AT^{2+}Mn^{4+}O^2{}_3{}^-$ Ou $AT^{3+}Mn^{3+}O^2{}_3{}^-$ .

**ii. Manganites à valence mixte**

Dans les manganites à valence mixte, la valence du Mn est partagée entre (3+) et (4+), ce qui est principalement dû à la présence de deux éléments avec des valences différentes sur le site A, tels qu'un alcalino-terreux et un élément lanthanide. Le bilan des charges serait :

$$TR_{1-x}^{3+}AT_x^{2+}Mn_{1-x}^{3+}Mn_x^{4+}O_3^{2-}$$

Les meilleurs résultats en termes de propriétés magnétoélectriques sont obtenus avec des composés de type $La_{1-x}(Sr, Ca, Ba)_x$ où x=0.3, ce qui correspond à $La_{0.7}(Sr, Ca, Ba)_{0.3}MnO_3$ et à ses dérivés obtenus par des substitutions sur le site A ou B, ou encore des modifications au niveau de l'oxygène.

**c. Etats électroniques dans les manganites**

**i. Etat des différents constituants du site A et B**

Chaque ion constituant possède son propre état d'oxydation, et il peut exister plusieurs états d'oxydation pour un même ion. Par exemple, le manganèse (Mn) peut être présent sous la forme $Mn^{3+}$ ou $Mn^{4+}$, et parfois même dans les états $Mn^{2+}$ ou $Mn^{5+}$. Chaque état d'oxydation de l'ion a une configuration électronique spécifique, qui fournit des informations sur la répartition des électrons dans les couches et sous-couches externes.

**ii. Champ cristallin et effet Jahn-Teller**

La couche extérieure 3d du manganèse (Mn) présente une dégénérescence cinq fois. Le remplissage de ces orbitales se fait en respectant la première règle de Hund : afin de minimiser l'énergie de répulsion coulombienne, les électrons vont adopter l'état donnant le spin maximal.

Lorsque l'ion métallique se trouve dans un environnement anionique de symétrie octaédrique ($MnO_6$), les orbitales 3d vont subir un champ cristallin dû aux six oxygènes qui environnent l'atome de manganèse. Il en résulte une levée de la dégénérescence des orbitales d du cation central de cette manière :

- les orbitales $dz^2$ et $d_{x^2-y^2}$, formant le niveau $e_g$, dont les lobes pointent dans la direction des ions d'oxygène, vont subir une plus grande répulsion Coulombienne de la part de ceux-ci et leur énergie sera élevée.
- les orbitales $d_{xz}$, $d_{xy}$ et $d_{yz}$, formant le niveau $t_{2g}$, dont les lobes pointent entre les ions oxygène sentiront une répulsion Coulombienne plus faible et donc leur énergie sera abaissée par rapport à celle des orbitales $dz^2$ et $d_{x^2-y^2}$.

Dans le cas de $Mn^{4+}$, seul le niveau $t_{2g}$ est peuplé. Pour l'ion $Mn^{3+}$, les quatre électrons de valence vont occuper les trois niveaux $t_{2g}$ et un niveau eg.

Dans le cas de l'ion $Mn^{3+}$, de configuration électronique $t_{2g}{}^3\ e_g{}^1$, les trois premiers électrons vont chacun occuper une orbitale du niveau $t_{2g}$, et le quatrième aura le choix entre les deux orbitales dégénérées du niveau $e_g$.

Les deux orbitales du niveau eg étant dégénérées, l'électron célibataire peut se placer indifféremment dans l'une ou l'autre des orbitales $d_{x^2-y^2}$ ou $d_{z^2}$, conduisant à l'apparition de l'effet Jahn-Teller : « lorsqu'un métal d'un complexe octaédrique est tel qu'il y a une différence de remplissage des orbitales $e_g$ et des orbitales $t_{2g}$ il y a une levée de dégénérescence de ces orbitales se traduisant du point de vue géométrique par une différenciation des longueurs métal-ligand :

- soit une élongation de l'octaèdre, suite a l'occupation de l'orbitale $d_z^2$,

- soit compression de l'octaedre lorsque c'est l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ qui est occupée.

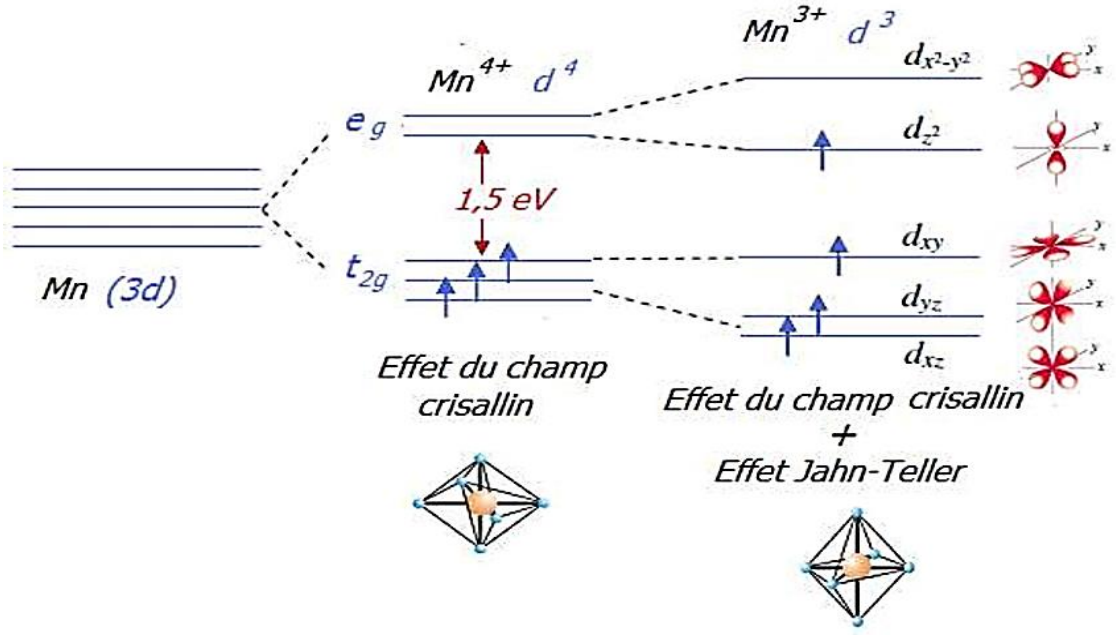



**Figure I. 5:Effet de champ cristallin et Effet Jahn-Teller [9].**

**d. Les manganites et le magnétisme**

L'électron possède un moment dipolaire magnétique ( vient de son spin). Les atomes ayant leurs couches électroniques entièrement remplies ont un moment dipolaire total nul car tous les électrons existent en paires de spins opposés et le moment magnétique de chaque électron se retrouve compensé par le moment du second électron de la paire.

Les atomes possèdent des couches électroniques partiellement remplies ( les électrons ont des spins non appariés) ont un moment magnétique non nul. De plus à cause de la règle de Hund les premiers électrons d'une couche ont tendance à avoir le même spin, ce qui tend à augmenter le moment dipolaire total.

- Les moments magnétiques des atomes peuvent s'aligner en appliquant un champ magnétique qui produit une aimantation M proportionnelle au champ d'induction H.

$$\vec{M} = \chi \vec{H}$$

- Où $\chi$ désigne le coefficient de proportionnalité appelé susceptibilité magnétique. Dans le cas des matériaux anisotropes, l'aimantation peut s'écrire sous la forme

Dans les métaux de transition comme (Mn,*Co, Fe, Ni*), les moments magnétiques proviennent d'une différence d'occupation des bandes de spin majoritaires et spin minoritaires. L'interaction entre ces moments se produit grâce au recouvrement entre les fonctions d'onde 3d des sites voisins **[10]**

**i. Substance diamagnétique**

Si $\chi<0$, l'aimantation M et le champ extérieur sont de sens inverses à l'intérieur, on parle de diamagnétisme. Les lignes de champ H ne pénètrent pas dans un matériau diamagnétique parfait. La perméabilité est donc nulle. Lorsque le champ magnétique appliqué est éliminé, l'aimantation se dissipe et devient nulle Dans un matériau diamagnétique, tous les électrons sont appariés et le moment magnétique total est nul. Selon le principe d'exclusion de Pauli, qui stipule que deux électrons appariés, spins sont orientés dans des directions opposées. Les champs magnétiques des électrons s'annulent donc ; il n'y a pas de moment magnétique net.

**ii. Substance paramagnétique**

Dans ce cas $\chi>0$, les vecteurs aimantation et champ magnétique extérieur sont de même sens. Dans un matériau paramagnétique, il y a des électrons non-appariés et le moment magnétique

total n'est pas nul. Sous l'effet du champ magnétique appliqué, ces moments magnétiques élémentaires tendent à s'aligner avec le champ extérieur, ce qui augmente l'intensité du champ à l'intérieur du matériau.

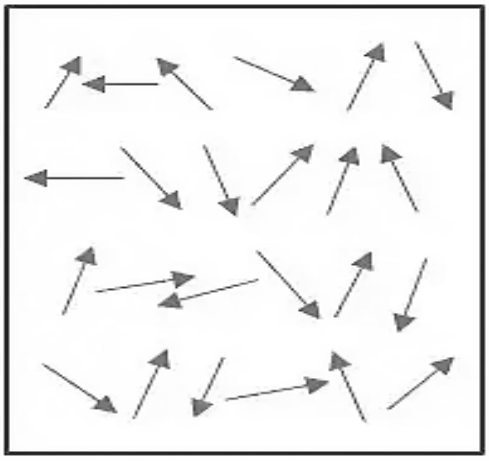


**Figure I. 6:Schéma de la distribution des moments magnétiques dans une substance paramagnétique.**

**iii. Substance ferromagnétiques**

Dans ce cas $\chi >> 0$, les vecteurs aimantation et champ extérieur sont de même sens, L'aimantation d'un matériau ferromagnétique correspond à l'orientation des dipôles élémentaires dans une même direction. A la différence des paramagnétiques, cette orientation peut se faire spontanément, en l'absence d'un champ H extérieur. En général, le moment magnétique total est nul parce que les différents domaines ont des orientations différentes et leurs effets s'annulent.

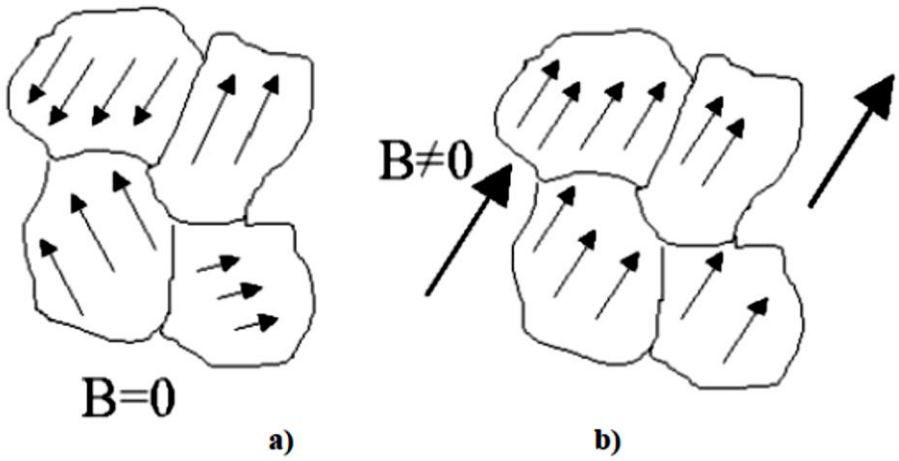



**Figure I. 7:Domaines magnétiques dans un matériau ferromagnétique : (a) en l'absence de champ magnétique externe B=0. (b) en présence de champ magnétique externe B≠0 [11].**

**iv. Substance antiferromagnétique**

Comme pour les matériaux ferromagnétiques, on décrit les propriétés d'un matériau antiferromagnétique en utilisant la notion de domaines de Weiss. Dans chaque domaine de Weiss, les moments magnétiques se compensent deux à deux, si bien que l'aimantation totale du matériau est nulle. Les composés antiferromagnétiques présentent alors une aimantation totale spontanée nulle.

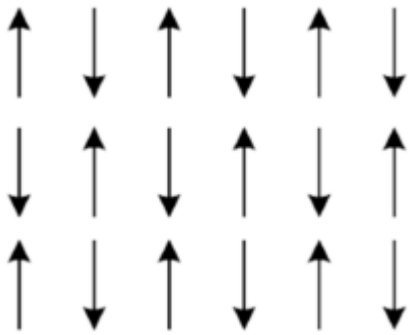


**Figure I. 8:Schéma de la distribution des moments magnétiques dans une substance antiferromagnétique sans application du champ magnétique externe B.**

### v. Substances ferrimagnétiques

Une substance est considérée comme ferrimagnétique lorsque tous les moments magnétiques de ses constituants contribuent de manière constructive à son aimantation. On peut le considérer comme une combinaison de deux phases magnétiques ayant des moments de directions opposées. Les moments magnétiques n'ont pas tous la même amplitude et présentent une configuration particulière. La figure I-9 présente un schéma illustrant cette configuration.

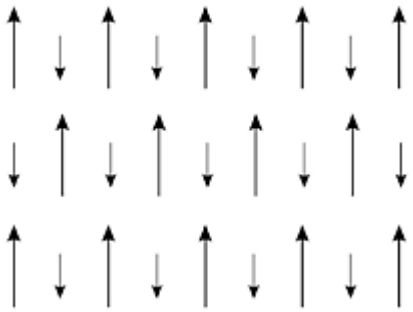


***Figure I. 9:Schéma de la distribution des moments magnétiques dans une substance ferrimagnétique sans application du champ magnétique externe B.***

**Référence :**

**[1]** L.BOULKARAA ,I BOUFERMEL «Synthèse et effet de refroidissement après le dernier frittage sur les propriétés structurales, microstructurales et chimiques du composé La0.7Ba0.3Mn0.9Al0.1O3»Mémoire de master,Université de jijel(2019).

**[2]**R.DJAMAA,A.MERROUCHE «Synthèse et étude structurale et microstructurale des orthoferrites de formule La0.8Ln0.2FeO3; Ln=La, Sr, Na, Bi, et Sm pour dépollution environnementale» Mémoire de master,Université de jijel(2022).

**[3 ]** https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02170508 .

**[4]** A. Halilouche, « Effet de la substitution du potassium sur les propriétés des oxydes LaCo0.9Fe0.1O3 », thèse de magister, Université de Mohamed Kheider Biskra, (2015).

**[5]** V. M. Goldschmidt, Geochemistry, Ed. Ely House, London: Oxford University Press (1958).

**[6]** E.J. Baran, P. J. Amnion, An. Asoc. Quim. Argent, Vol 56, 11, 1968.

**[7]** R. Zhang. B, Jiang and W, CAO. elastic piezoelectric and dielectric properties of multi domain .0.67PB(Mg1/3Nb2/3) O3-0.33PbTiO3 single crystals. Journal of applid Physic, Vol 90, No 7, 3471-3475, 2001.

**[8]** A. Benaicha, « Synthèse et propriétés des oxydes LaFe1-XCuXO3 », thèse doctorat, Université de Mohamed Kheider Biskra, (2018).

**[ 9 ]** Ling-Ling Wang1, Jia-Nan Chu1;2;3, Xuan Zhang1;4, Yong-Hui Ma1;2;3, QiuCheng Ji1;2,Wei Li5, Hui Zhang1;2, Gang Mu1;2;y, Xiao-Ming Xie Front. Phys.14(1), 13604 (2019) ; https://doi.org/10.1007/s11467-018-0860-5.

**[10]** K.MOHAMED, Étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés Heusler : Etude ab-initio, THESE DE DOCTORAT, UNIVERSITE DJILLALI LIABES,SIDI BEL ABBÈS,2020.

**[11]** K. Hemza, Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des chalcogénures des métaux de transition intercalés au Fe, thèse de doctorat, UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA, 2019.

# Chapitre II : Méthodes d’élaboration et techniques de caractérisation

## II. 1 .Généralités sur les méthodes de synthèse

La chimie des solides propose plusieurs approches physico-chimiques pour la préparation d'oxydes mixtes. Les propriétés de ces composés dépendent de la méthode et des conditions de préparation, ainsi que de la température de synthèse. Plusieurs méthodes sont utilisées pour la synthèse d'oxydes mixtes, telles que la méthode sol-gel, la méthode de co-précipitation, la synthèse à l'état solide, …etc.

### a. **Synthèse par réaction à l'état solide**

La méthode couramment utilisée pour la synthèse des oxydes de type pérovskite est la réaction à l'état solide. Cette méthode repose sur le traitement thermique de deux substances ou plus, initialement sous forme solide et mélangées. Les réactifs, généralement des oxydes ou des carbonates sous forme de poudre, sont soigneusement pesés selon des ratios stœchiométriques et mélangés par broyage dans un mortier.

Pour faciliter la cinétique de la réaction, il est important d'obtenir un mélange homogène de particules de petite taille. Par conséquent, la poudre obtenue est soumise à des traitements thermiques successifs jusqu'à l'obtention d'une seule phase. La température généralement retenue pour ces traitements est d'environ 1000°C. L'avantage de cette technique est sa facilité et sa rapidité de mise en œuvre, car elle ne nécessite aucune préparation préalable des précurseurs.

La granulométrie des particules joue un rôle crucial dans la vitesse de réaction et l'homogénéité du composé final, car la diffusion à l'état solide est un processus lent. Des broyages intermédiaires peuvent être effectués pour compenser cette lenteur **[1].**

Voici les étapes de préparation d'une pérovskite par cette méthode :

#### i. Matières premières

Les composés utilisés dans la préparation comprennent des oxydes, des carbonates, des nitrates, et ainsi de suite. Une poudre idéale est caractérisée par des grains de petite taille (environ 1 μm), de forme régulière, et une distribution de taille étroitement contrôlée. La pureté des composants ainsi que d'éventuels additifs est vérifiée. Cependant, évaluer les paramètres fondamentaux qui déterminent la réactivité du matériau envers les autres avec lesquels il réagit

reste un défi, notamment en raison de l'historique thermique du matériau qui joue un rôle crucial.

**ii. Mélangeage et broyage**

La préparation des poudres constitue une phase cruciale dans le processus de fabrication d'un solide de structure pérovskite. C'est lors de cette étape que l'on parvient à obtenir une répartition homogène des précurseurs. Les poudres sont soigneusement pesées en respectant les quantités stœchiométriques définies par l'équation de réaction.

**iii. Calcination**

Afin d'atteindre cet objectif, les matériaux sont soumis à un cycle thermique, parfois en atmosphère contrôlée. Au cours de ce processus, des phénomènes de diffusion en phase solide se produisent, ce qui entraîne la réaction des matériaux et la formation de la phase souhaitée. Pendant cette réaction, du dioxyde de carbone, du dioxyde d'oxygène et éventuellement une petite quantité de vapeur d'eau peuvent être libérés.

**iv. Rebroyage**

Suite au traitement thermique, la poudre est soumise à un processus de re-broyage pour réduire la taille des grains, homogénéiser la poudre et augmenter sa réactivité. Ensuite, la poudre est soumise à un traitement thermique à haute température pour obtenir les phases recherchées **[2].**

b. **La méthode de Co-précipitation :**

La méthode de co-précipitation permet de synthétiser des produits à partir de précurseurs par précipitation simultanée de deux cations M et M' (M étant un élément alcalin ou alcalino-terreux et M un métal de transition). Généralement, après avoir mélangé les deux solutions contenant les cations métalliques, il est nécessaire de mesurer le pH pour suivre l'évolution de la précipitation. Après dissolution des quantités appropriées d'oxydes métalliques, les solutions sont progressivement mélangées puis diluées. La précipitation se produit à froid ou à chaud à un pH spécifique. Toutes les espèces sont précipitées sous forme d'oxalate ou d'hydroxyde à pH basique. Après les étapes intermédiaires de décantation, rinçage et filtration, le précipité est lavé pour éliminer les impuretés organiques. Ensuite, le produit obtenu est séché pour évaporer le solvant, puis broyé pour réduire la taille des grains des poudres. Enfin, le précipité doit être calciné pour obtenir la phase souhaitée **[3].**

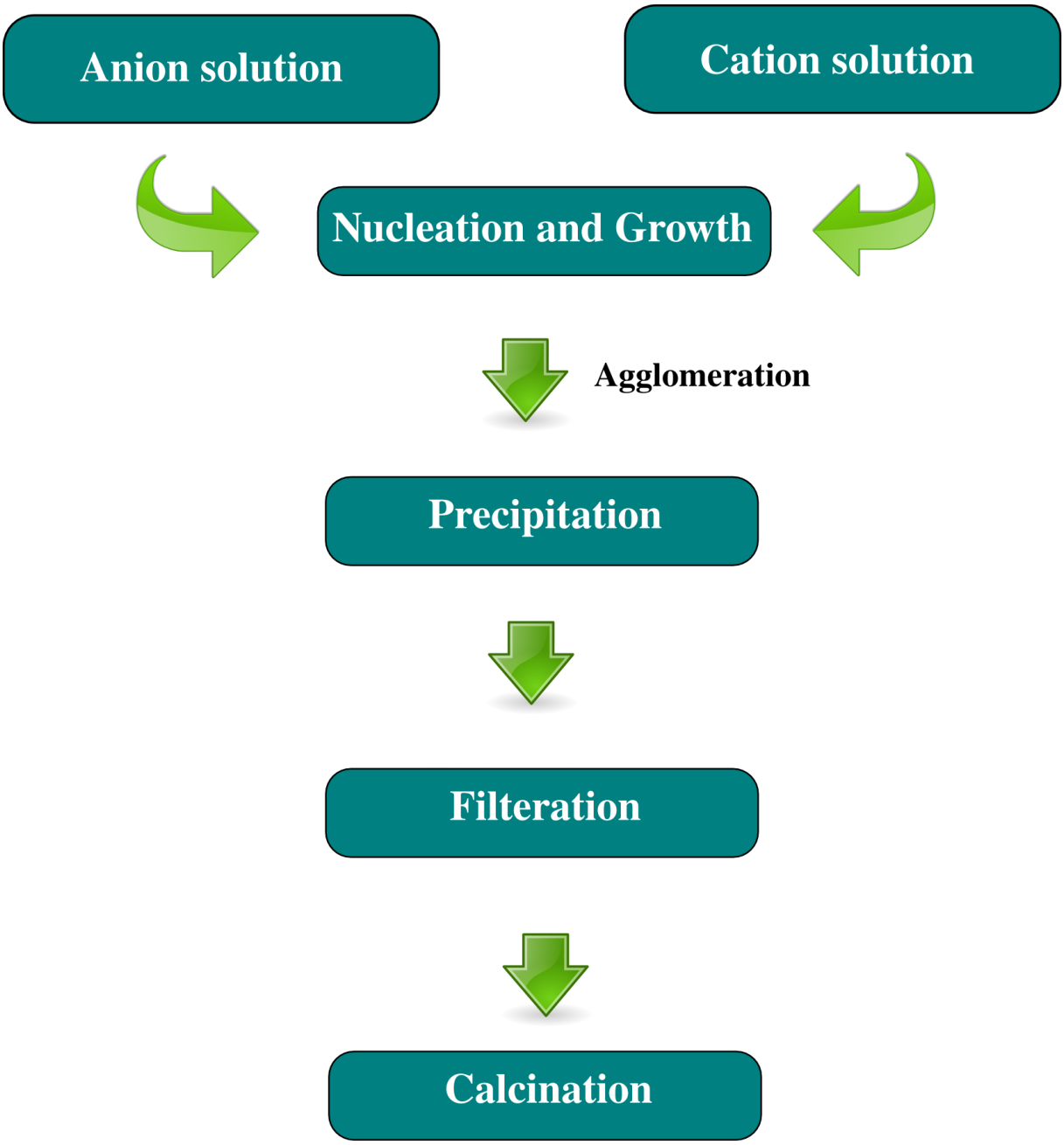



**Figure II. 1:Les étapes de la méthode de Co-précipitation [4].**

c. **Synthèse par voie sol-gel**

Le terme "sol-gel" est formé à partir de "sol", qui désigne une suspension de particules colloïdales dans un liquide, avec des particules ayant généralement un diamètre de 1 à 100 nm, et "gel" qui fait référence à un solide semi-rigide où le solvant est piégé dans la structure du matériau solide, qui peut être colloïdal (sol concentré) ou un polymère. Les méthodes sol-gel ont connu un développement significatif ces dernières années. Elles consistent à favoriser une structuration spatiale contrôlée afin de faciliter les réactions ultérieures conduisant à la

formation des oxydes souhaités. Cette étape aboutit à la formation d'un gel à partir d'un précurseur de l'oxyde à préparer.

La méthode de synthèse des hydroxy-acides (appelée méthode des nitrates) implique l'utilisation d'une solution contenant à la fois des nitrates de cations souhaités et des hydroxyacides organiques tels que les acides citriques, maliques, tartriques, lactiques ou glycoliques.

Pour obtenir le précurseur amorphe, la méthode consiste à concentrer cette solution (par chauffage à environ 80°C) jusqu'à obtenir un liquide visqueux. En poursuivant le chauffage, une réaction spontanée et violente se produit, conduisant à la formation du précurseur amorphe. Ce précurseur est ensuite traité à des températures comprises entre 500 et 850°C.

La méthode sol-gel présente de nombreux avantages qui sont liés au rôle du précurseur organique intermédiaire, qui possède plusieurs fonctions :

- -Il favorise une meilleure homogénéité du dépôt pendant la phase d'évaporation, ce qui permet une répartition plus uniforme des matériaux, accompagnée de la libération de HNO3.
- -Il facilite la formation des oxydes mixtes en se dégradant à basse température, ce qui favorise la réaction chimique nécessaire à la formation des oxydes désirés.
- Il contribue à la formation de cristallites de taille réduite en raison de la durée de pyrolyse plus courte, ce qui permet d'obtenir des particules cristallines de dimensions plus petites **[5].**

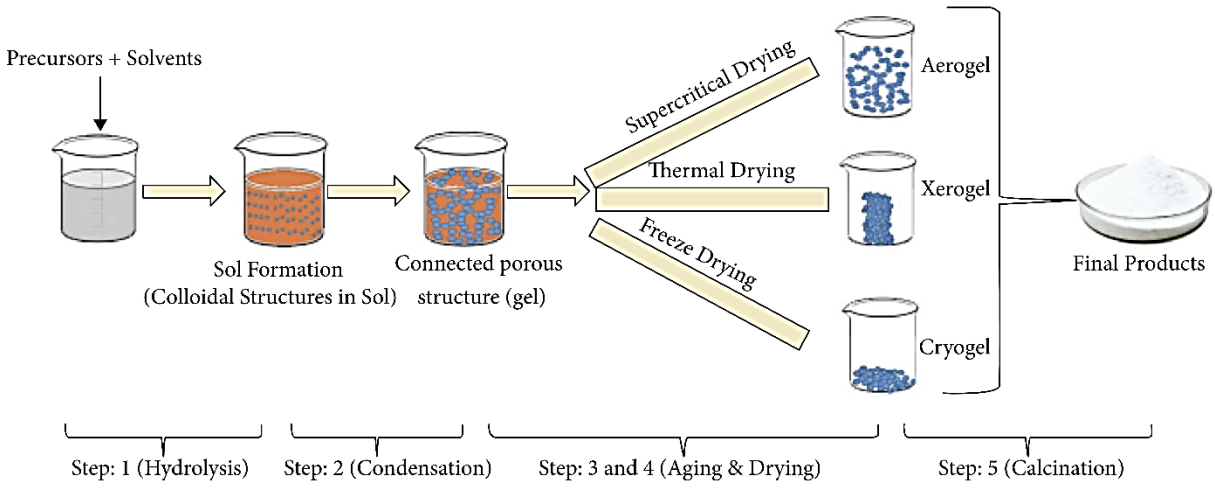



**Figure II. 2:Les étapes de la méthode de sol-gel [6].**

## II.2. Méthodes de caractérisations :

### a. Diffraction des rayons X - Méthode des poudres :

#### i. Principe de la méthode :

Pour l'analyse quantitative et qualitative d'échantillons poly-cristallins, la diffraction sur poudre est une technique non destructive.

Cette méthode repose sur la façon dont la structure cristalline d'un échantillon interagit avec des radiations de courte longueur d'onde. Elle permet d'identifier les phases cristallisées présentes dans tout le matériau en comparant les données d'un fichier de références réactualisé chaque année et qui contient actuellement 69500 composés (fichier J.C.P.D.S : Joint comité for poudre diffraction standards). Il est possible d'accéder à diverses caractéristiques d'un matériau cristallisé grâce à une analyse attentive des diffractogrammes **[7].**

- La position : l'identification de la phase cristalline et le calcul de ses paramètres de maille peuvent être effectués en déterminant les positions des raies.
- La forme : la forme des raies fournit des données sur la taille des domaines cohérents.
- L'intensité relative : la mesure des intensités relatives des raies permet de remonter à la position des différents atomes dans la maille cristalline.

#### ii. Principe d'obtention des spectres :

La poudre, constituée d'une infinité de grains (cristallites), est bombardée par un faisceau de rayon X monochromatique de longueur d'onde connue produit grâce à une anticathode de cuivre. Le rayonnement émis est défini par un système de fentes (fentes Sollers) et de fenêtres situées avant et après l'échantillon. Ce dernier est placé sur un port échantillon qui tourne d'un mouvement uniforme autour d'un axe situé dans son plan (cercle goniométrique), permettant ainsi d'augmenter le nombre d'orientations possibles des plans réticulaires (hkl). Les particules étant orientées au hasard, il y aura toujours une famille de plan donnant lieu à la diffraction, c'est à dire pour lesquels la relation de BRAGG est vérifiée **[8].**

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

$\lambda$ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X incident ; $\theta$ : Angle de diffraction. $d_{hkl}$ : Distance inter réticulaire caractérisant la famille de plans repérée par les indices h, k et l. n : Nombre entier.

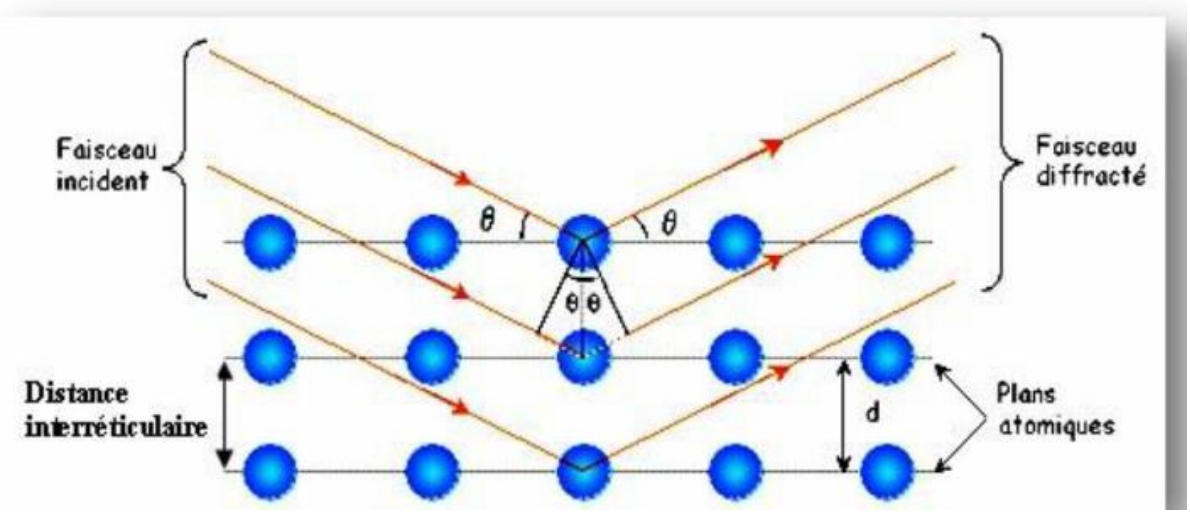



***Figure II. 3:principe de la loi de Bragg [8].***

L'acquisition et le traitement des diffractogrammes ou des spectres sont effectués par une unité de contrôle. Les données des fiches ASTM sont utilisées pour calculer les distances inter réticulaires (d) et les angles (2θ) enregistrés. L'identification des structures ou des phases cristallines présentes dans l'échantillon analysé est facilitée par la position des pics de diffraction. Il faut noter que pour obtenir un diagramme usable, la poudre doit être broyée finement.

iii. **Détermination de la taille moyenne des cristallites :**

- **La méthode de Scherrer :**

Les domaines de diffraction cohérente sont des domaines de matière dans lesquels le solide est structuralement continu et peuvent être limités par la présence de défauts linéaires ou plans. Les cristallites sont sensibles aux rayons X et leur dimension est inférieure à 1000 Å environ. La taille des particules est déterminée à partir des profils des raies de diffraction par la méthode de Scherrer :

$$D = \frac{K.\lambda}{B\cos\theta} \qquad (2)$$

Où :

K : Facteur de forme (≈ 0,9 lorsque la largeur est à mi - hauteur), D : est la taille moyenne des cristallites en (Å), λ : est la longueur d'onde du rayonnement incident en (Å), B : est la largeur à mi – hauteur corrigée du facteur de contribution de l'appareillage à l'élargissement des raies de diffraction.

**iv. Avantages et inconvénients :**

La technique de DRX présente plusieurs avantages :

- C'est une technique non-destructive ;
- Simple à préparer les échantillons et à manipuler l'expérience ;
- Rapide ;
- Capable à étudier plusieurs phases simultanément ;
- Détermination de la structure ;
- Un large domaine de téta ;
- Donne des informations qualitatives et quantitatives.

La diffraction des rayons X a aussi ses limites. Les petites structures cristallines que peuvent se trouver en minorités s'échappent de la lecture des diffractogrammes et peuvent ne pas être détectées **[9].**

v. **Appareil utilisé :**

Le diffractomètre est un instrument utilisé pour mesurer les diffractogrammes de la diffraction des rayons. Il est utilisé pour enregistrer les pics produits par l'interaction des rayons X avec les matériaux à étudier **(figure II.4) [9].**




**Figure II. 4:Le diffractomètre des rayons X**

b. **Microscope électronique à balayage (MEB) :**

La méthode traditionnellement utilisée dans l'analyse des surfaces est le microscope électronique à balayage (MEB en français, SEM en anglais). Elle permet d'analyser la composition chimique et la morphologie de la surface de la plupart des matériaux solides. Il est le plus fréquemment utilisé parmi les autres techniques de microscopie parce qu'elles fournissent des informations sur la structure et la texture d'un échantillon, ainsi que la taille et la forme des grains élémentaires.

**i. Principe :**

La microscopie électronique à balayage est basée sur le principe de l'interaction électron- matière capable de produire des images de haute résolution de la surface de l'échantillon. Le principe consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface à analyser qui en réponse réémet certaines particules telles que les électrons secondaires, électrons Auger, photon X et photons lumineux, ces derniers sont captés par des détecteurs appropriés. L'exploitation de ces émissions permet d'observer la morphologie, la topographie et la microstructure d'un film et la détection qualitative et quantitative des éléments atomiques présents. Le microscope électronique à balayage possède deux types de détecteurs : Un détecteur d'électrons rétrodiffusés et un détecteur d'électrons secondaires qui permet respectivement d'obtenir des informations sur la composition et la topographie des échantillons analysés **[10].**

Le schéma de principe d'un MEB est représenté ci-dessous : une sonde électronique fine est projetée sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon produit des électrons secondaires de faible énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. En conséquence, un signal électrique est associé à chaque point d'impact. La nature de l'échantillon au point d'impact, qui détermine le rendement en électrons secondaires, et la topographie de l'échantillon au point d'impact déterminent l'intensité de ce signal électrique. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée **[11].**

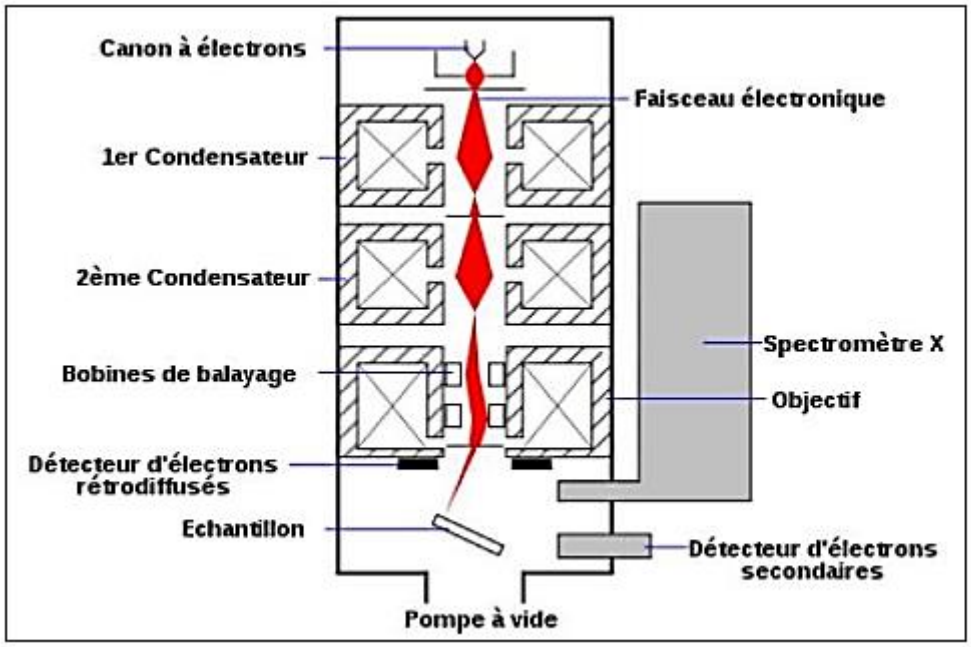



**Figure II. 5: Principe du microscope électronique à balayage [11].**



***Figure II. 6:Microscope électronique à balayage***

c. **Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX)**

La spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX) est une technique analytique.

Cette méthode utilise les rayons X caractéristiques générés dans un échantillon irradié par un faisceau d'électrons. Ces rayons X sont mesurés avec un détecteur à dispersion d'énergie. Avec ce détecteur, on peut déterminer les éléments présents dans l'échantillon.

d. **Spectroscopie infrarouge IR à transformée de Fourier FTIR**

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ou spectroscopie IRTF, également connue sous le nom de spectroscopie FTIR, est une méthode d'analyse importante qui permet de mesurer le spectre d'absorption, de diffusion, ou d'émissions de solides, de liquides ou de gaz. Elle est non destructrice et rapide. Elle tire parti des ondes infrarouges et utilisée en analyse chimique pour déterminer les fonctions chimiques des molécules contenues dans en détectant des vibrations spécifiques. les éléments. Les ondes électromagnétiques avec un nombre d'onde de 12 800 $cm^{-1}$ à 10 $cm^{-1}$ sont utilisées. Trois sous-domaines composent ce domaine : l'infrarouge proche, l'infrarouge moyen et l'infrarouge lointain. Le domaine FTIR s'étend de 4 000 $cm^{-1}$ à 400 $cm^{-1}$ (ou en longueur d'onde : de 2,5 micromètres à 25 micromètres).

La spectroscopie FTIR transmet simultanément deux ondes infrarouges monochromes. L'un sert de référence et ne traverse rien, tandis que l'autre traverse l'échantillon. On compare la transmission entre les deux ondes.

**i. principe :**

Dans son principe, l'irradiation IR traverse l'échantillon avec une absorption partielle du faisceau incident par les molécules constituant de l'échantillon. Cette absorption à des énergies bien déterminées constitue une analyse caractéristique. Le détecteur de l'irradiation IR un interférogramme qui à son tour va subir des traitements par un ordinateur. Ce traitement est basé sur concept de l'espace de Fourier d'où le nom de la FTIR **[9]** (**figure II.7**).

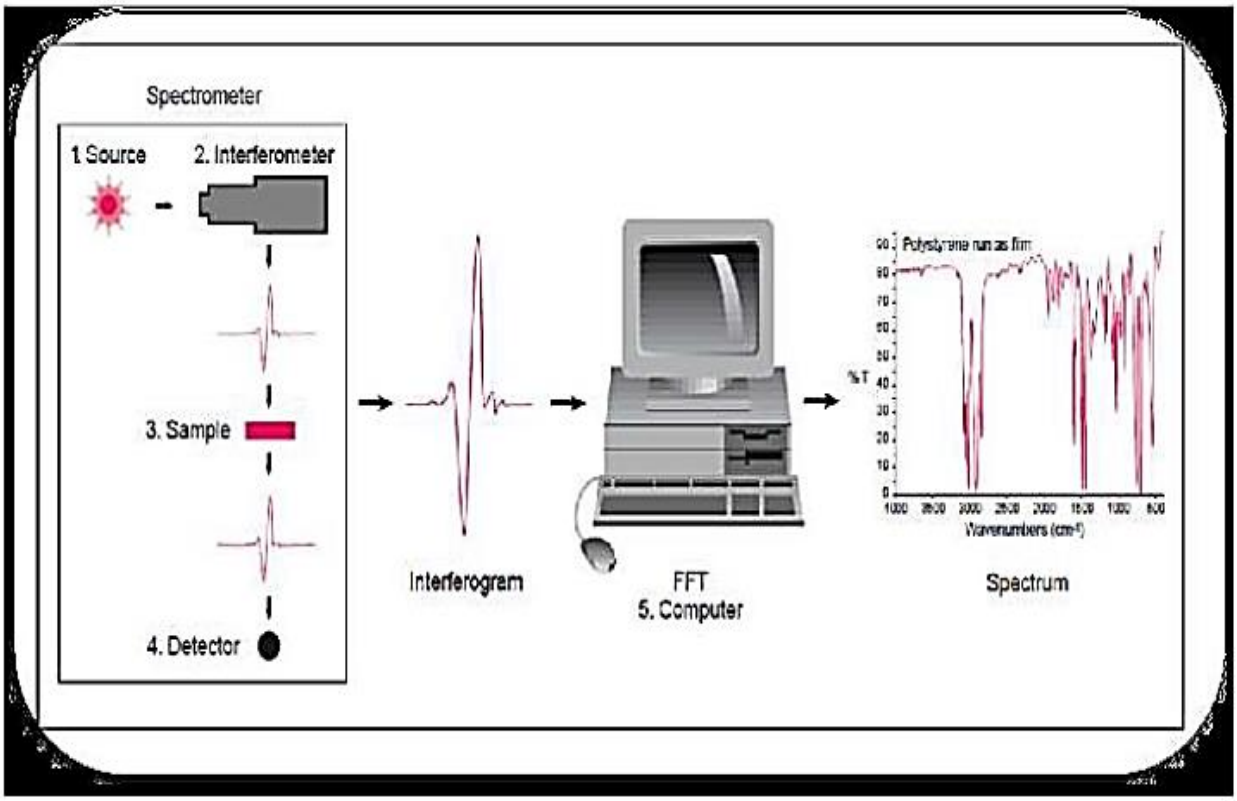



**Figure II. 7:principe de fonctionnement de la FTIR [13]**



**Figure II. 8:Spectromètre Infrarouge FTIR**

**Référence :**

**[1]** Cristian PERCA, « Structure cristalline et magnétique de pérovskites $RB_aMn_2O_{6-a}$ (où a = 0 et 0,5) », thèse doctorat, Université Paris XI, (2005).**[2]** A. Aydi, « Elaboration et caractérisations diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule MSnO3-NaNbO3 (M= Ba, Ca) » thèse doctorat, Université Bordeaux 1, (2005).

**[3]** Madoui, N. (2017). Synthèse et caractérisation d'oxydes par précipitation des sels précurseurs (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra).

**[4]** https://en.wikipedia.org/wiki/Coprecipitation

**[5]** A. Halilouche, « Effet de la substitution du potassium sur les propriétés des oxydes LaCo0.9Fe0.1O3 », thèse de magister Université de Mohamed Kheider Biskra, (2015).

**[6]** https://www.hindawi.com/journals/amse/2021/5102014/fig1/

**[7].**G.Beri, R Deihez, S. Norval, B.Peplinski, E. Tolle, J. Verollet, Standardisation of X- ray powder diffraction methods, Mater. Scie. Forn. Vol. 443-444.p 31-34(2004).

**[8]** S.Salmi , S.Benchaabane Synthèse et Caractérisation physicochimiques De la pérovskite LaFeO3. Mémoire de master, Université de MOHAMED BOUDIAF - M'SILA (2019)

**[9] L.**BOULKARAA ,I BOUFERMEL «Synthèse et effet de refroidissement après le dernier frittage sur les propriétés structurales, microstructurales et chimiques du composé La0.7Ba0.3Mn0.9Al0.1O3» Mémoire de master,Université de jijel(2019).

**[10]** M.Boughazi ,R.Belmahnouf Elaboration et caractérisation des couches minces de SnO2 non dopées par la méthode de Sol-Gel Mémoire de master, Université de jijel (2022).

**[11]** M.Ayachi, «Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO non dopées et dopées aux métaux de transition »,These de Doctorat en science :en physique, Département de physique. Université Mohammed Seddik Benyahia-Jijel.

**[12]** H.Florent «Etude de la structure et des propriétés optiques de couches minces d'oxydes d'étain dopés avec des terres rares (Ce,Tb,Yb) »,These de Doctorat, Université de Lorraine, 2016.

**[13]** Mme. ARRAR Amina Thèse de doctorat université d'Oran 2018.

# CHAPITRE III: Elaboration, Caractérisation expérimentale et Discussion

## III .1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les étapes de préparation effectuées de nos échantillons. Nous présenterons également les résultats de la caractérisation expérimentale. L'ensemble de la caractérisation englobe la caractérisation structurale réalisé par la diffraction des rayons X, la caractérisation microstructurale par la microscopie électronique à balayage, la caractérisation élémentaire effectuée par la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) et l'analyse chimique est effectuée par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF, en anglais FTIR) et l'objectif est de confirmer la présence de certaines liaisons chimique pour une étude structurale complémentaire à la DRX.

## III.2. Préparation des échantillons

Nous avons utilisé la méthode de réaction à l'état solide pour la préparation de nos quatre échantillons : $\mathbf{La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3}$ ; $\mathbf{La_{0.67}Sr_{0.1}Ca_{0.13}Na_{0.1}MnO_3}$ ; $\mathbf{La_{0.67}Sr_{0.1}Ba_{0.13}Na_{0.1}MnO_3}$ et $\mathbf{La_{0.67}Sr_{0.23}Na_{0.1}MnO_3}$

### a. Produits de départ

Nous présentons dans le tableau ci-dessous les propriétés de tous les produits de départ que nous avons utilisé pour l'élaboration de nos échantillons. Il s'agit de quelques oxydes et carbonates.

| Oxydes | Propriétés |
|---|---|
| $MnO_2$<br>**Dioxyde de manganèse** | -Masse molaire : 86,9368 ± 0,0006 g/mol ; Mn 63,19 %, O 36,81 %,<br>- Apparence : poudre noire à brune<br>- T° fusion : décomposition à 535 °C.<br>- Solubilité : dans l'eau quasiment nulle1; soluble dans HCl et $H_2O_2$, insoluble dans l'acide nitrique et l'acétone.<br>- Masse volumique : 5,03 g·cm-3 à 20 °C, 5,026 g·cm-3 selon le Perry's. |
| $SrCO_3$<br>Carbonate de strontium | -Masse molaire : 147.63 g/mol<br>- Densité : 3.78 g / cm3, solide<br>- T° fusion :1290°C.<br>-Solubilité dans l'eau : très faible |
| $La_2O_3$ | -Masse molaire : 325.809 g/mol |

| | |
|---|---|
| **Oxyde de lanthane** | - Aspect: poudre blanche, hygroscopique<br>- Densité : 6.51 g / cm3, solide<br>-Point de fusion : 2315 °C (4.199 °F ; 2588 K)<br>- Point d'ébullition : 4.200 °C (7.590 °F ; 4.470 K)<br>-Solubilité dans l'eau : insoluble<br>- pureté (La2O3/REO): 5N5 (99.9995%) |
| $BaCO_3$<br>**Carbonate de baryum** | -Masse molaire : 197.34g/mol<br>-Point de fusion : 811 °C<br>-Densité : 4,29 g/cm³<br>-Point d'ébullition : 1 360 °C<br>-Classement : alcalin<br>-Solubilité dans l'eau : 0,002g/100ml d'eau à 20°C<br>-Pureté : 99% |
| $CaCO_3$<br>**Carbonate de calcium** | -Masse molaire : 100.09g/mol<br>-Point de fusion : 825 °C<br>-Identificateur IUPAC : Carbonate de calcium<br>-Densité : 2,71 g/cm³<br>-Solubilité dans l'eau: Peu soluble dans l'eau<br>-Pureté : 99.5% |
| $NaCO_3$<br>**Carbonate de sodium** | -Masse molaire : 105,9888 g/mol<br>-Point de fusion : 851 °C<br>-Densité : 2,54 g/cm³<br>-Point d'ébullition : 1 600 °C<br>-Soluble dans l'eau<br>-Solubilité dans l'eau : 50g/100ml d'eau à 20°C |

**Tableau III. 1:Produits de départ utilisés et leurs propriétés.**

**b. Calcul des masses :**

Les masses molaires des éléments de départ utilisées pour le calcul théorique des masses sont:

$$n = \frac{m}{M} \quad \rightarrow \quad m = n \times M$$

-Nous prenons comme exemple le premier échantillon:

Pour obtenir 8g de **$La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$,** on doit calculer les masses des composants : $SrCO_3$, $La_2O_3$, $MnO_2$ .

Les masses molaires :

$SrCO_3$=147.6289 g/mol.

$La_2O_3$=325,81 g/mol.

$MnO_2$ =54,938 + 16×2=86.938 g/mol.

$0.67/2(La_2O_3)+0.33(SrCO_3)+1(MnO_2)\rightarrow La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$

0.67/2×325.81+0.33×147.6289+86.938=244.80

R=353.948g/8=30.6

$0.67/2(La_2O_3)$=109.146g m $(La_2O_3)$=3.567g

$0.33(SrCO_3)$ =48.720 m (SrCO3) = 1.592g

$(MnO_2)$= 86.938 m $(MnO_2)$ = 2.841g

Nous présentonsles résultats de calcul dans le tableau 2 pour tous les échantillons à préparer :

| **Echantillons** | **$La_2O_3$ (g)** | **$SrCO_3$ (g)** | **$MnO_2$ (g)** | **$CaCO_3$ (g)** | **$BaCO_3$ (g)** | **$NaCO_3$ (g)** | **Totale (g)** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **$La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$** (BA01) | 3.567 | 1.592 | 2.841 | / | / | / | 8 |
| **$La_{0.67}Sr_{0.1}Ca_{0.3}Na_{0.1}MnO_3$** (BA02) | 3.81 | 0.515 | 3.035 | 0.454 | / | 0.185 | 7.999 |
| **$La_{0.67}Sr_{0.1}Ba_{0.13}Na_{0.1}MnO_3$** (BA03) | 3.611 | 0.488 | 2.876 | / | 0.848 | 0.175 | 7.998 |
| **$La_{0.67}Sr_{0.23}Na_{0.1}MnO_3$** (BA04) | 3.710 | 1.154 | 2.955 | / | / | 0.180 | 7.999 |

**Tableau III. 2:Masses calculées pour nos échantillons par la même méthode**

**c. Pesée et mélangeage :**

Nous avons utilisé une balance numérique de précision 0.0001g et de marque ADAM-NBL 214$^e$. Elle est utilisée pour la pesée les masses calculées ci-dessus. La figure III.1.présente la balance utilisée pour la préparation des échantillons




**Figure III. 1:Balance utilisée pour la préparation des échantillons.**

Nous mélangeons d'abord les masses des produits de départ. Pour cela, nous avons utilisé un mortier en agate avec un pilon. **Ce dernier est présenté dans la figure III-2**



**Figure III. 2:Mortier en agate avec pilon utilisé pour mélangeage et broyages.**

**d. Calcination**

En général, la décarbonatation est effectuée avant les traitements de frittage. La calcination est accompagnée d'une perte de masse notamment le dégagement de dioxyde de carbone. Nous avons utilisé un four thermique de marque Nobertherm pour tous les traitements thermiques. La calcination a durée 14 heures à 900 ° C **(Figure III.3).**




***Figure III. 3:Four thermique de marque Nobertherm, utilisé pour les traitements thermiques de préparation de nos échantillons***.

**e. Broyage**

Nous avons broyé manuellement chaque échantillon après la calcination à sec dans le mortier en agate pendent environ 45 minutes pour chaque échantillon. Nous avons visé d'obtenir une très fine poudre homogène de chaque échantillon afin d'augmenter la surface de contacte après le pastillage. Nous avons refait le broyage après chaque traitement thermique.

**f. Pastillage**

Nous avons pressé sous forme de pastilles cylindriques de diamètres de 13 mm et d'épaisseur (qui ne doit pas être inférieure à 1 mm). Nous avons utilisé une presse uniaxiale. Pour ce faire, nous avons met la poudre dans un moule en acier inoxydable, puis nous l'avons pressé sous environ 4 tonnes avec une presse mécanique. La figure 4 montre la presse utilisée pour le pastillage. L'objectif du pastillage est d'augmenter la surface de contact lors des traitements thermiques, ainsi que pour une mise en forme de nos échantillons.




**Figure III. 4:Presse utilisée pour pastiller nos échantillons.**

**g. Frittage**

Le frittage est traitement thermique le plus important dans la méthode de réaction à l'état solide. Il se déroule à ses plus hautes températures. Durant le frittage, au moins un des constituants reste à l'état solide. C'est au cours du frittage que la majorité de réaction à l'état solide s'établisse. Dans la méthode de réaction à l'état solide, trois frittages, à des températures appropriées, sont nécessaires et suffisants pour accomplir la réaction. Dans des cas particuliers, il se trouve qu'on doit rajouter un ou deux autres traitements de frittage, notamment, lorsqu'il y a un manque d'information sur la température convenable du frittage.

Dans le cadre de ce travail de fin d'étude, trois frittages ont été réalisés tout en mettant tous les échantillons ensemble à la fois dans le four et tout en exécutant le broyage et le pastillage intermédiaires. Les températures des trois frittages sont respectivement : 1100°C/10h, 1200°C/10h et 1200°C/7h. Le choix de la durée des traitements dépend d'une part d'une conclusion des travaux précédents dans la littérature [37-38], de l'expérience et surtout des contraintes d'utilisation des fours dans le laboratoire de physique.



**Figure III. 5:les échantillons avant le filtrage**

**h. Echantillon à l'état final :**

Les échantillons à leurs états finaux sont des pastilles de 11.8 mm de diamètre et d'environs 4.5 mm d'épaisseur. Ils sont présentés sur la figure III-6







**Figure III. 6:les démentions des pastilles après le dernier frittage.**

**i. Protocole de préparation des échantillons**

En récapitulant les étapes expérimentales adoptées pour la préparation de nos échantillons, nous avons établi le protocole sous forme d'organigramme suivant:

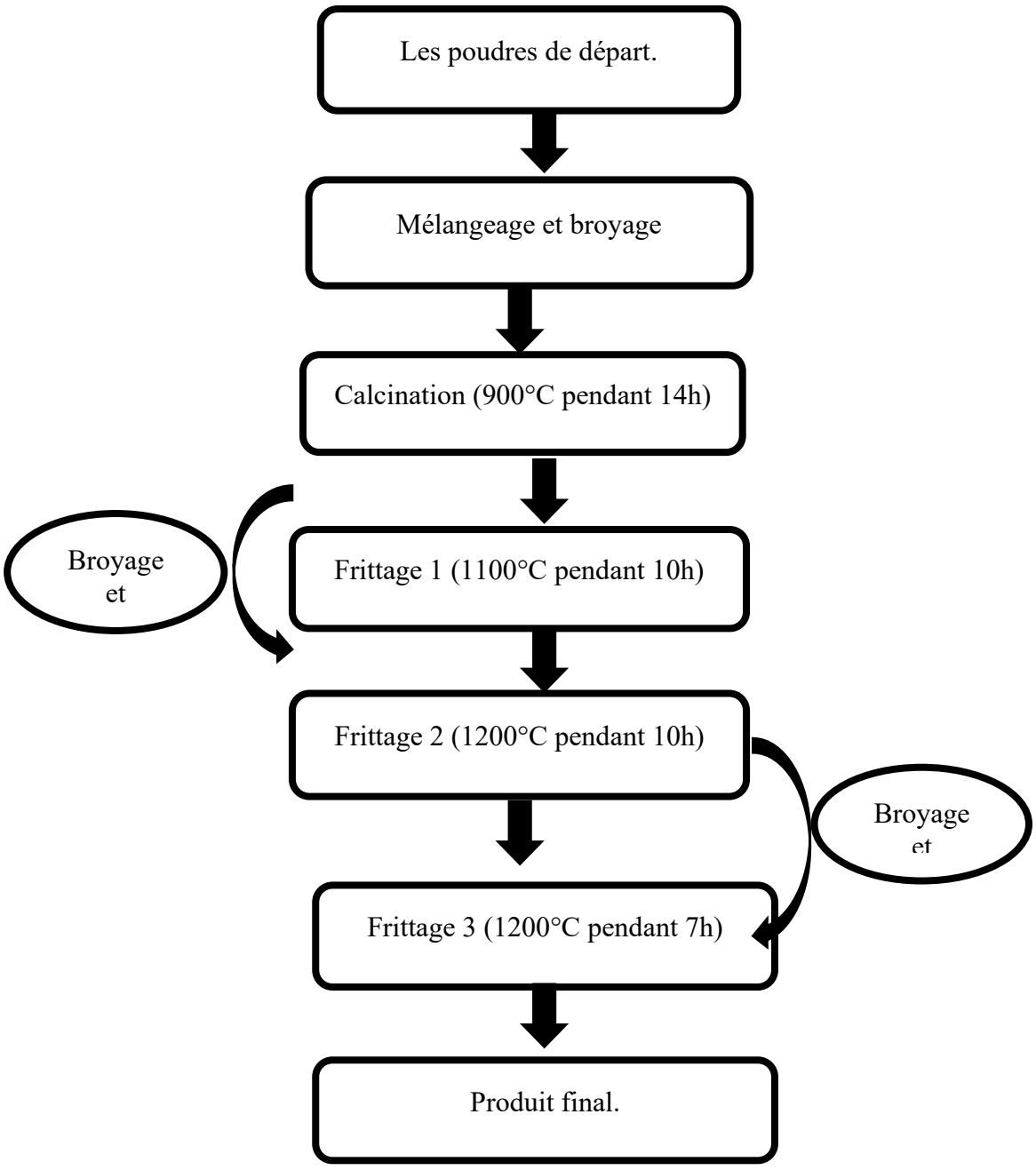



**Figure III. 7:Protocole de préparation des échantillons.**

## III.3.Caractérisation expérimentale et discussion

### a. Caractérisation structurale par DRX

Nous avons réalisé la caractérisation structurale de nos échantillons par la diffraction des rayons X. Le domaine balayé de $2\theta$ s'étant de 15 ° à 80 ° avec un pas 0.0131303, soit un nombre de point de 4950 par diffractogramme, avec un scan continu et un temps de 32.89 s par pas. L'anode est en cuivre et les deux longueurs d'ondes sont : $\lambda_1 = 1.5405980$ Å $et\ \lambda_2 = 1.5444260$ Å et un taux $\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = 0.5$ sans monochromateur.

Les échantillons caractérisés étaient des poudres issues d'un simple broyage à main de la pastille finale obtenue de chaque échantillon. Cela permet de contourner les effets de surface et d'obtenir les informations sur la structure cristallographique de l'échantillon massif. La caractérisation a été réalisée à température ambiante.

L'analyse des résultats expérimentaux sera, en premier lieu, à l'oeil nu just, puis à travers une simulation numérique pour l'affinement des diffractogrammes par la méthode de LeBail, et en utilisant le logiciel Jana2006 version 2015. L'objectif est d'affiner les paramètres de maille et son volume, et de confirmer la structure proposée par son groupe d'espace.

#### i. Présentation des résultats de la DRX et analyse qualitative

Nous présentons les diffractogrammes dans les figures III-1-4 tels qu'ils ont étéobtenus du diffractomètre. Nous constatons, à l'oeil nu, une très haute qualité des diffractogrammes enregistés de tous nos échantillons. Cela est traduit par :

i. L'absence d'une bosse représentative de la présence d'une phase amorphe;
ii. Le très faible bruit de fond enregistré;
iii. L'étroitement des pics;
iv. La présence des pics représentants de la structure pérovskite [1];
v. L'absence de pics supplémentaires *intences* qui peuvent être attiribués à des phases *secondaires*;

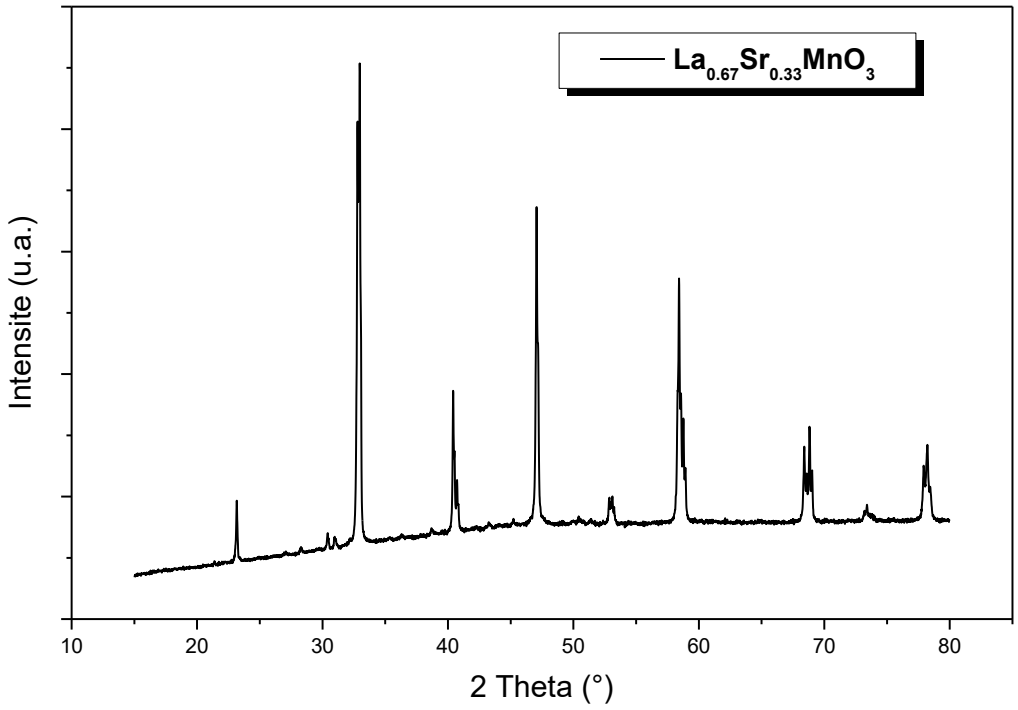



**Figure III. 8:Diffractogramme de l'échantillon {La}_{0.67}{Sr}_{0.33}MnO_3**

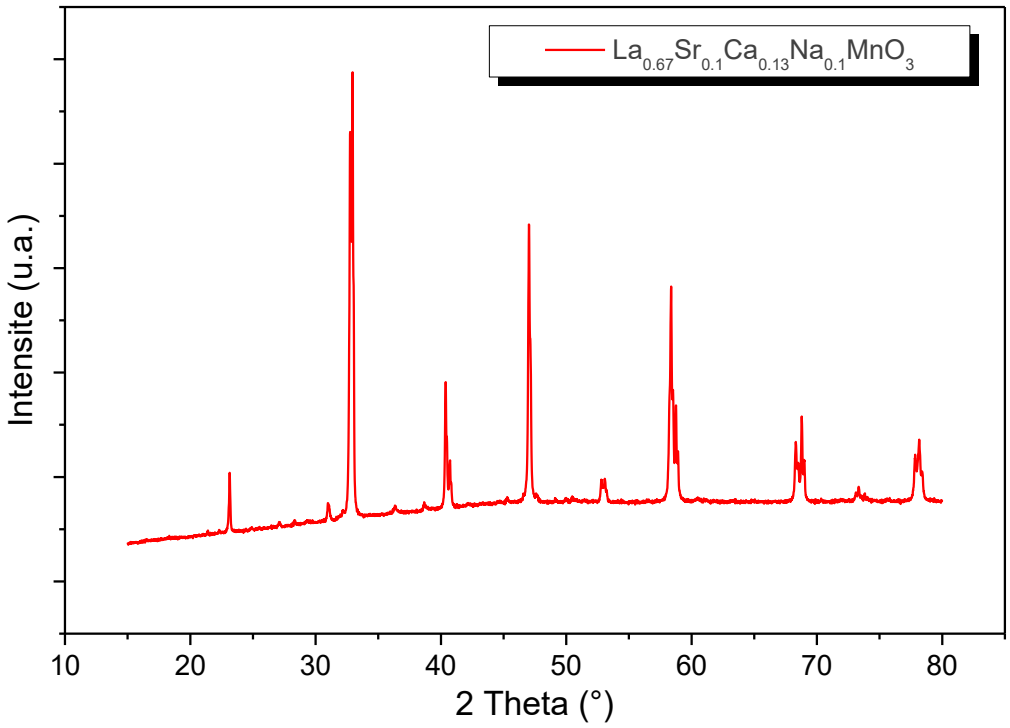



**Figure III. 9:Diffractogramme de l'échantillon {La}_{0.67}{Sr}_{0.1}{Ca}_{0.13}{Na}_{0.1}MnO_3**

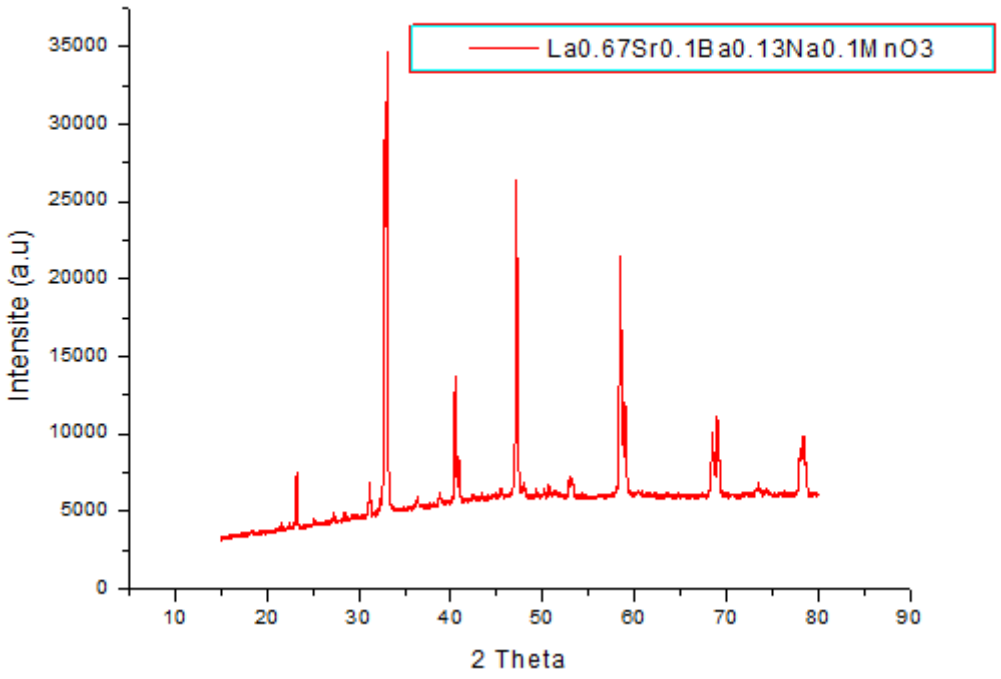



**Figure III. 10:Diffractogramme de l'échantillon {La}_{0.67}{Sr}_{0.1}{Ba}_{0.13}{Na}_{0.1}MnO_3**

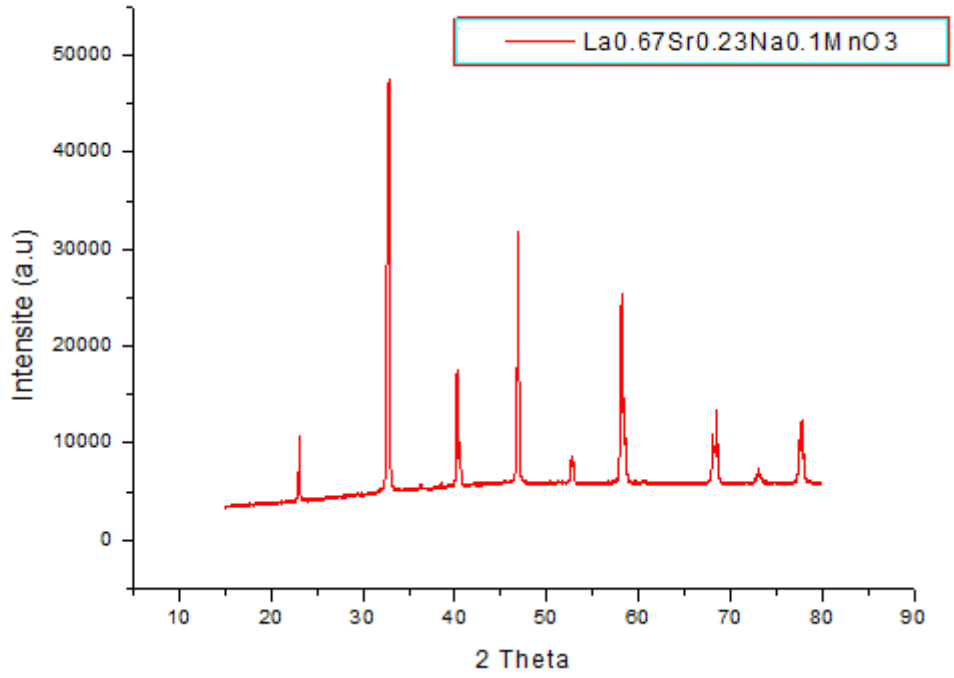



**Figure III. 11:Diffractogramme de l'échantillon {La}_{0.67}{Sr}_{0.23}{Na}_{0.1}MnO_3**

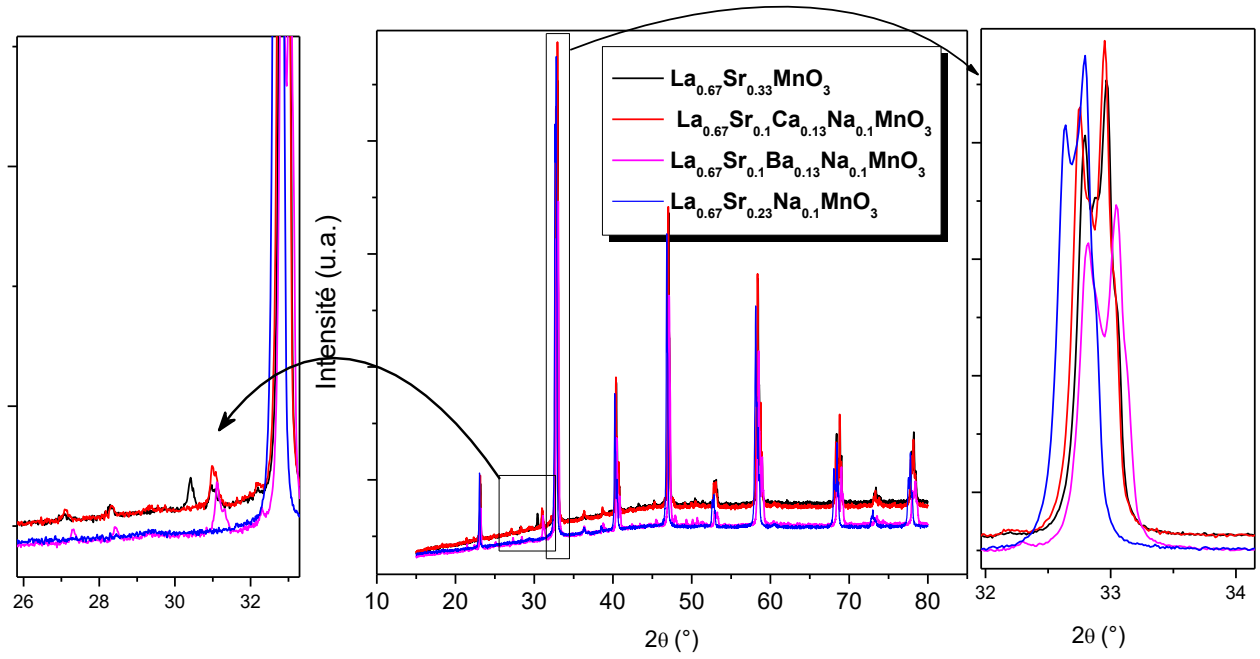



**Figure III. 12:Superposition des diffractogrammes de nos échantillons**

**ii. Analyse quantitative**

Après avoir analyser qualitativement les diffractogrammes, nous passons à une analyse quantitative à travers une étude numérique en vue d'un affinement de paramètres de maille et de son volume. Nous utilisons la méthode cristallographique de LeBail qui nous permettera d'atteindre les valeurs des paramètres sus-cités. Le logiciel utilisé est le Jana2006, version 2018. C'est un logiciel gratuit et spécialisé dans le domaine de la cristallographie [2]. Il est couramment utilisé même par la communauté scientifique de recherche, comme le montre le travail de recherche des Turques KARADAVUT, S. et ses collaborateurs [3]. La méthode de LeBail est également utilisée par une large communauté scientifique. A titre d'exemple, nous citons les travaux de recherche de DEMONT Antoine et al., de ROMAGUERA-BARCELAY Yonny et al. Et de GONG Minhui [4-6].

Nous affinons, d'abord, nos diffractogrammes sans passer par un traitement numérique. Par la suite, nous passons par un traitement numérique en utilisant un célèbre logiciel Américain destiné aux utilisateurs du domaine de la cristallographie. Cette opération n'affecte pas les éléments du diffractogramme nécessaires pour l'analyse structurale. Au contraire, il permet d'accéder à plus d'informations.

**iii. Analyse Numérique par Affinement : méthode de Le Bail**

Afin d'exploiter les résultats expérimentaux de la DRX, nous passons à une analyse numérique par la simulation numérique du diffractogramme. L'objectif de cette simulation est

l'affinnement des paramètres de maille et de son volume ainsi que la détermination de la structure cristalline de nos échantillons. Cette simulation est souvent appelée par la communauté scientifique de recherche : Affinnement. Le logiciel utilisé pour ça est : Jana2006, version 2015. Il est gratuit et spécialisé dans le domanine de la cristallographie.

La simulation en question se base sur la méthode de Le Bail. Nous commençons d'abord par un affinement sans traitement numérique, puis en passe à un affinement après avoir traiter le diffractogramme numériquement par le logiciel X'pert HighScore. Cetraitement numérique n'affecte pas "négativement" les éléments du diffractgramme qui contiennent l'information cristallographique. Au contraire, il permet d'atteindre plus d'information par l'affinement.

- **Avant traitement numérique des diffractogrammes**

Les courbes de l'affinement de nos diffractogrammes avant le traitement numérique sont présentées sur les figures III-13-16. La courbe de différence en bas en couleur violette montre bien la haute qualité de l'affinement. Elle a à peine atteint les 10 % de l'intensité du pic le plus intense. Nous tenons à noter que ce critère, de la courbe de différence entre la courbe expérimentale et celle de l'affinement, est considéré comme le critère le plus important pour juger la qualité de l'affinement. D'autres critères, tels que le "Goudness Of Fit (GOF), et les deux facteurs de reliabilité, Rp et Rwp, sont également utilisés pour cet objectif. Nous précisons leurs valeurs dans les tablaux ci-après.

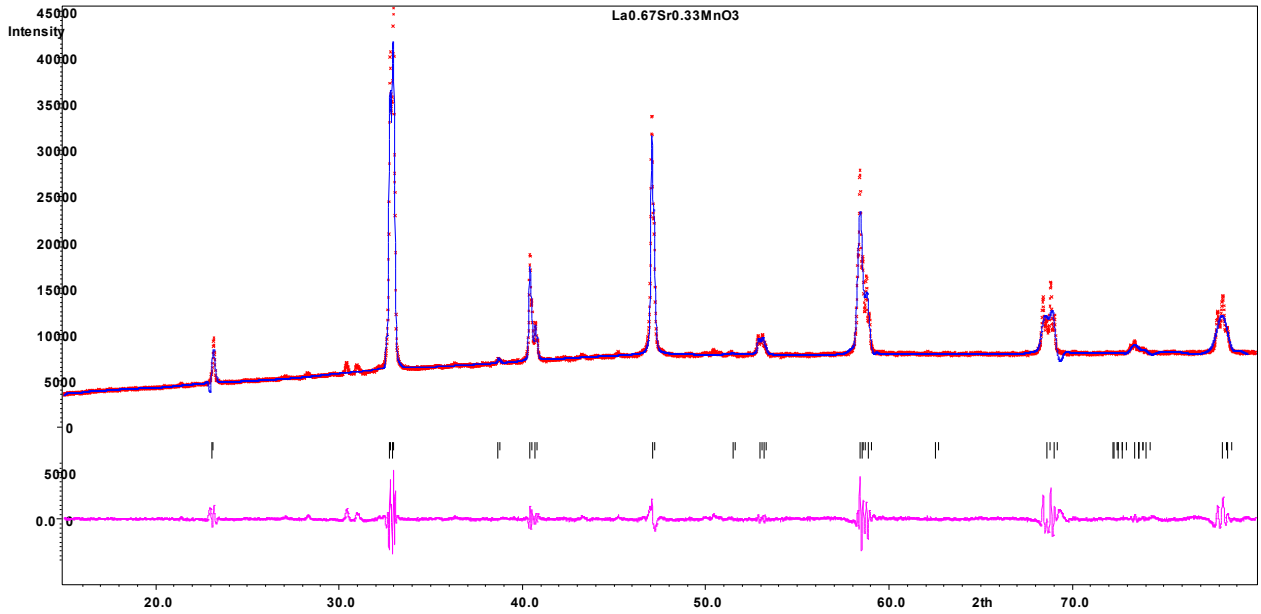



**Figure III. 13:Diffractogramme affiné par Jana2006 de l'échantillon La0.67Sr0.33MnO3.**

Points expérimentaux sont en rouge, la ligne en blue représente le diffractogramme dela simulation par Le Bail. Les barre verticale en noir reprérésenten les positions de Bragg (Avant le traiteemnt numérique).

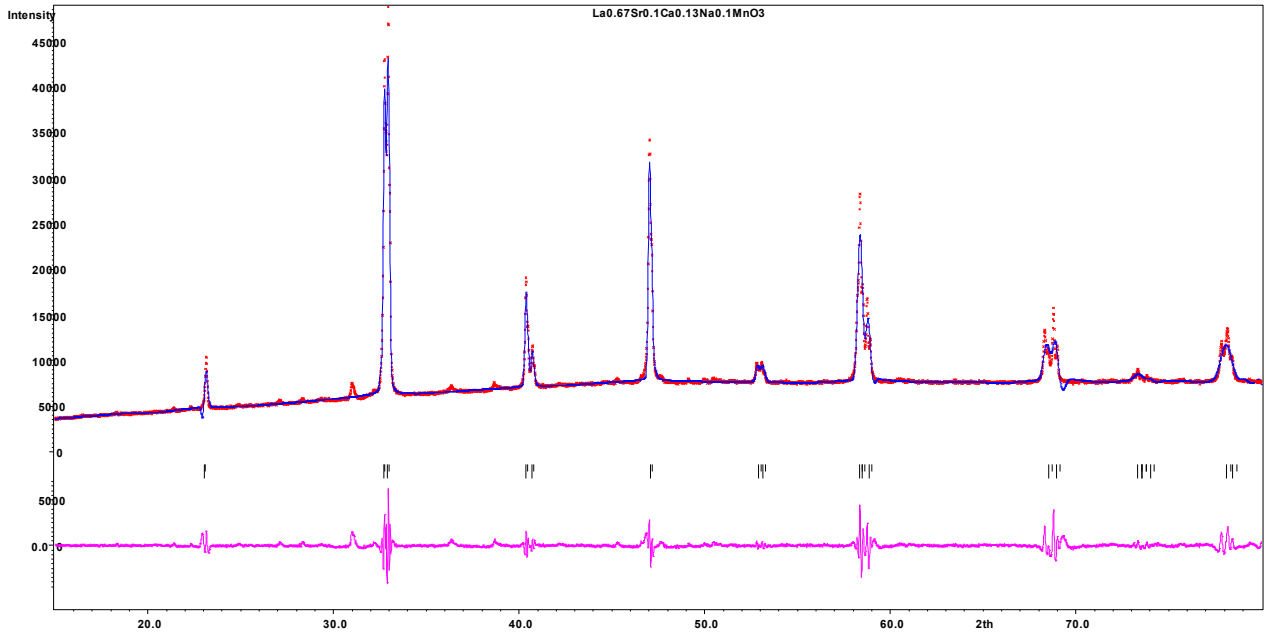



**Figure III. 14:Diffractogramme affiné par Jana2006 de l'échantillon La0.67Sr0.1Ca0.13Na0.1MnO3 (Avant le traiteemnt numérique).**

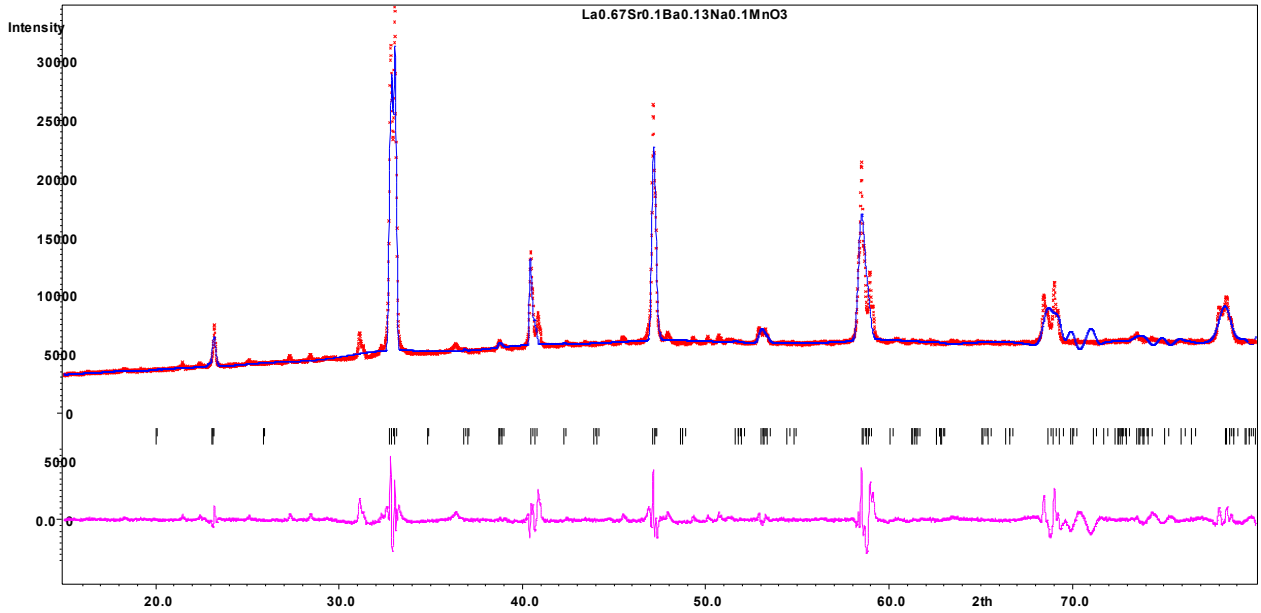



**Figure III. 15:Diffractogramme affiné par Jana2006 de l'échantillon La0.67Sr0.1Ba0.13Na0.1MnO3 (Avant le traiteemnt numérique).**

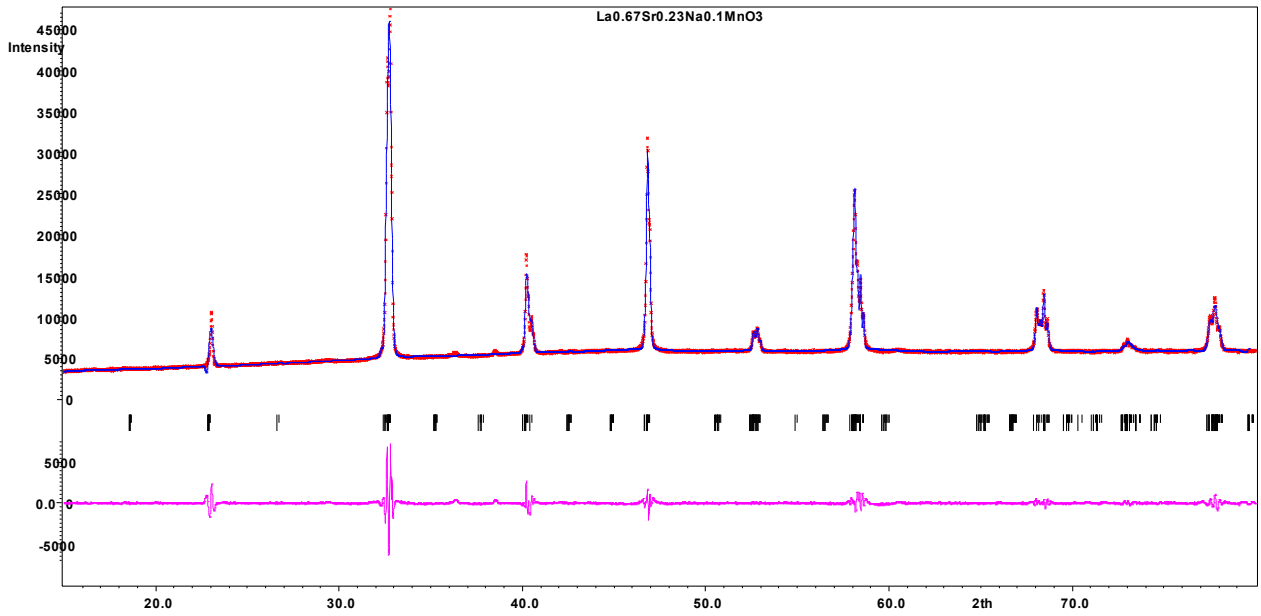



**Figure III. 16:Diffractogramme affiné par Jana2006 de l'échantillon La0.67Sr0.23Na0.1MnO3(Avant le traitement numérique).**

Les paramètres de maille, son volume ainsi que les paramètres de reliablité GOF, Rp et Rwp issus de l'affinement sont présentés dans les tableaux (III-3 et 4). Les paramètres Rp et Rwp présentent des valeurs qui indique que nos affinement sont excellent, tandis que les valeurs du GOF qui doit être proche de 1 sont un petit peu loins. La courbe de différence indique aussi que nos affinnement sont acceptables.

Nous constatons que la structure pérovskite change considérablement d'un échantillon à un autre. Celà est traduit par le changement du groupe d'espace d'un échantillon à un autre. L'échantillon $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ s'est crystallisé sous le groupe d'espace $R\bar{3}c$ **(N°167)** qui correspond à la structure rhomboédrique. Cette structure est connue pour des manganites simple pérovskite dans la communauté scientifique de recherche. Effectivement, BELMABROUK et ses collaborateurs ont trouvé que la manganite $La_{0.7}Sr_{0.25}Na_{0.05}Mn_{0.95}Al_{0.05}O_3$ s'est cristallisée sous le groupe d'espace [7]. L'échantillon $La_{0.67}Sr_{0.1}Ca_{0.13}Na_{0.1}MnO_3$ s'est cristallisé sous le groupe d'espace $R\bar{3}c$. L'échantillon $La_{0.67}Sr_{0.1}Ca_{0.13}Na_{0.1}MnO_3$ s'est cristallisé sous le groupe d'espace R3m (N° 160) qui correspond à une structure « haute » rhomboédrique (high rhomboedral) [8]. Tandis que l'échantillon $La_{0.67}Sr_{0.1}Ba_{0.13}Na_{0.1}MnO_3$ s'est cristallisé sous le groupe d'espace $Pbnm$ $(N° 62)$ qui correspond à une structure orthorhombique [9]. En fin l'échantillon $La_{0.67}Sr_{0.23}Na_{0.1}MnO_3$ s'est cristallisé sous le groupe d'espace $R\bar{3}$ qui correspond une rhomboédrique [10]. Ces changements de structure reviennent bien évidement aux différences des éléments chimique de la constitution qu'existent entre les différents échantillons. Ces

différences sont dues aux différences des tailles et des degrés d'oxydation des éléments constituants. Selon le tableau de Shannon : $r_{Ca2+} = 1.34$ Å, Sr2+ 1.44 Å, Na1+ 1.39 Å, La3+ 1.37 Å, Ba2+ 1.61 Å, Mn3+ 0.64 Å et Mn4+ 0.35 Å. Le changement du degré d'oxydation des éléments du site A par un dopage par le Na1+ entraine un changement du degré d'oxydation du Mn.

**Tableau III. 3:Paramètres de maille a, b, c et le volume V, leur incertitudes et les valeurs des paramètres de relaibilité GOF, Rp et Rwp issus de l'affinement de nos diffractogrammes sans traitement numérique.**

| Sans traitement numérique | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Gr espace | $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ $R\bar{3}c$ 167 [7] | $La_{0.67}Sr_{0.1}Ca_{0.13}Na_{0.1}MnO_3$ R3m 160 [8] | $La_{0.67}Sr_{0.1}Ba_{0.13}Na_{0.1}MnO_3$ Pbnm 62 [9] | $La_{0.67}Sr_{0.23}Na_{0.1}MnO_3$ $R\bar{3}$148 [10] |
| **a(Å)** | 5.468 | 5.494 | 5.4228 | 5.4969 |
| **Δa(Å)** | 0.000136 | 0.000097 | 0.000242 | 0.000105 |
| **b(Å)** | 5.468 | 5.494 | 5.4670 | 5.4969 |
| **Δ b** | 0.00000 | 0.000000 | 0.000272 | 0.000000 |
| **c(Å)** | 13.2905 | 6.71 | 7.7132 | 6.6822 |
| **Δc(Å)** | 0.00044 | 0.000162 | 0.000442 | 0.000180 |
| **V** | 344.1 | 172.5 | 228.8 | 174.9 |
| **ΔV(Å$^3$)** | 0.0145 | 0.0045 | 0.0231 | 0.0057 |
| **GOF** | 3.13 | 3.37 | 4.35 | 2.82 |
| **Rp** | 2.05 | 2.30 | 3.41 | 2.09 |
| **Rwp** | 3.60 | 3.90 | 5.65 | 3.65 |

- **Après traitement numérique des diffractogrammes**

Nous avons maintenant effectué un traitement numérique par "lissage" (smooth) du diffractogramme et par l'application du filtre de Fourier. L'objectif est de chercher plus de rigueur et plus d'information. Les figures III-17-20 montrent l'affinement après le traitement numérique des diffractogrammes.

L'affinnement à nouveau de nos diffractogrammes a montré quelques différences, notamment celles qui correspond au premier échantillon, ayant la formule $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$, qui a changé sa structure de la rhomboédrique à la tétragonale en changeant son groupe d'espace de $R\bar{3}c$ (167) à I41/amd (N° 141), respectivement. Le tableau III-4 regroupe les résultats de l'affinement après le traitement numérique. Les tailles des mailles des deux échantillons $La_{0.67}Sr_{0.1}Ca_{0.13}Na_{0.1}MnO_3$ et $La_{0.67}Sr_{0.23}Na_{0.1}MnO_3$ sont très proches l'un de l'autre. Cela est attendu puisque ils sont cristallisés dans la même structure ayan le groupe d'espace $R\bar{3}c$.

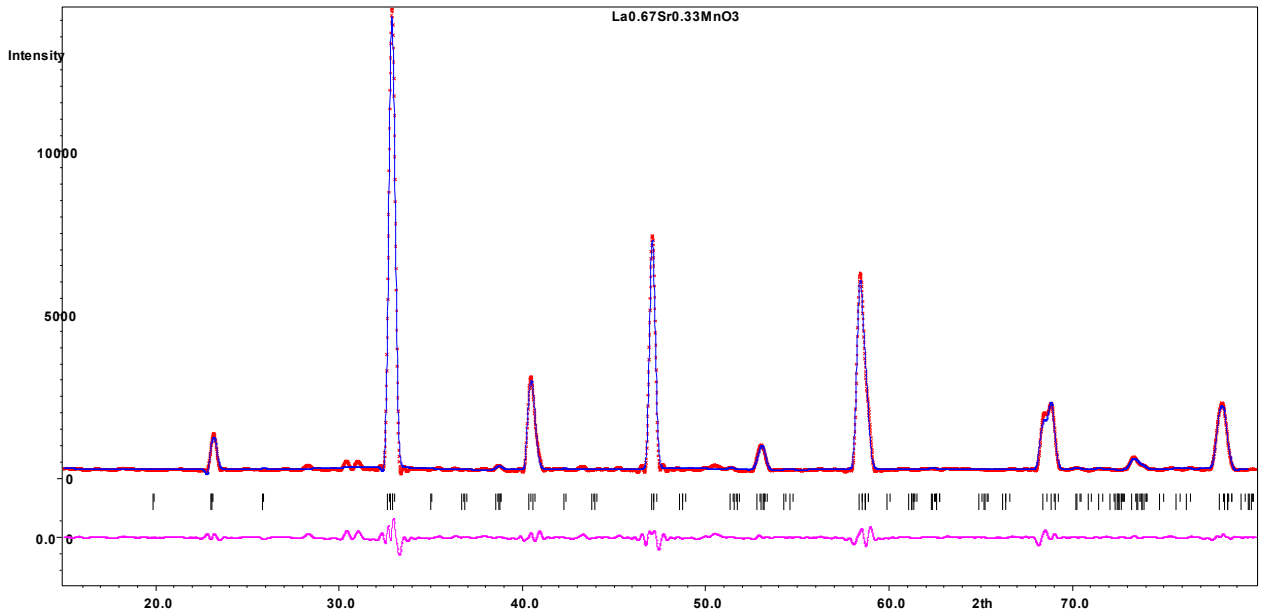



***Figure III. 17:Diffractogramme affiné par Jana2006 de l'échantillon La0.67Sr0.23Na0.1MnO3(Après le traitement numérique).***

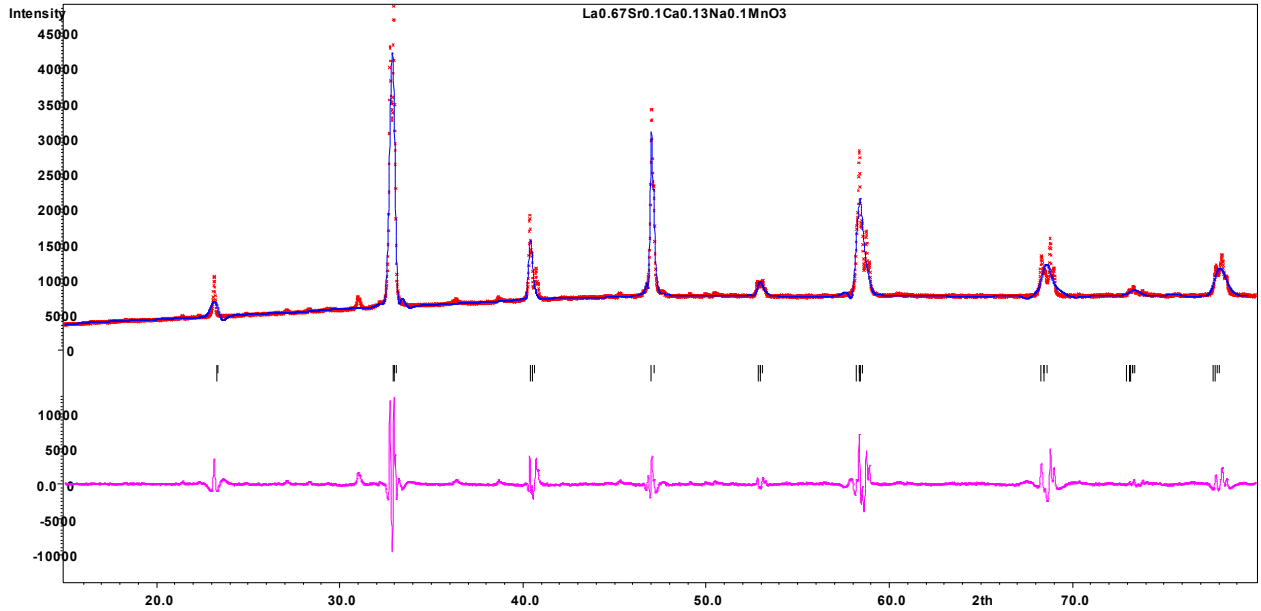



***Figure III. 18:Diffractogramme affiné par Jana2006 de l'échantillon La0.67Sr0.1Ca13Na0.1MnO3(après le traitement numérique).***

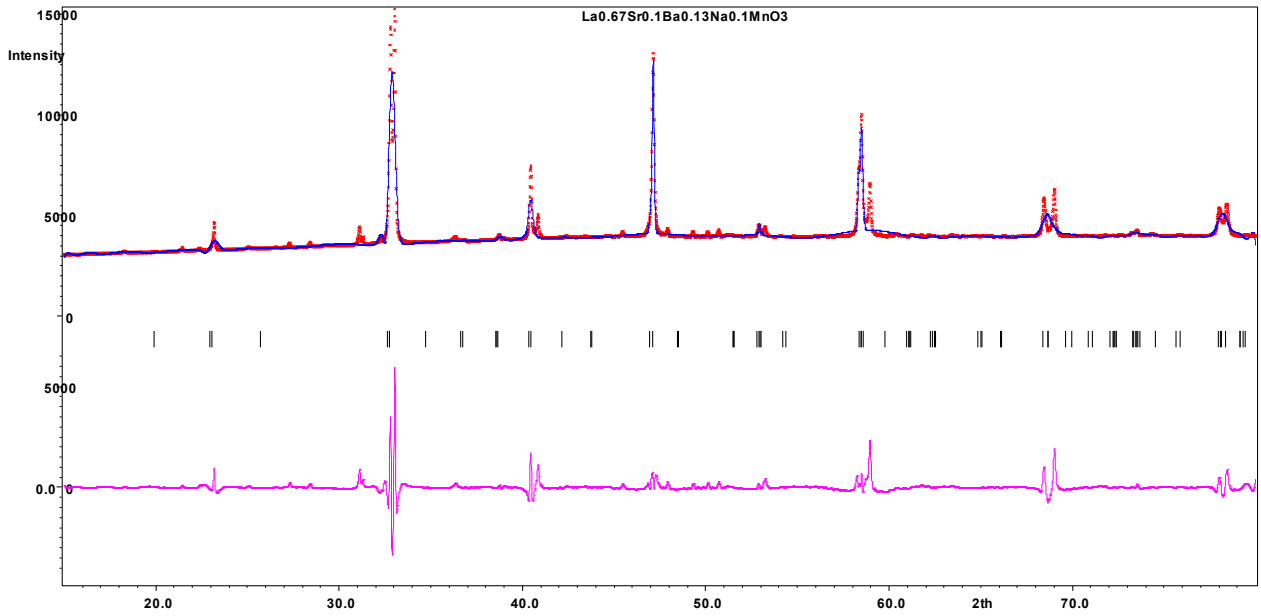



**Figure III. 19:Diffractogramme affiné par Jana2006 de l'échantillon La0.67Sr0.1Ba13Na0.1MnO3(après le traitement numérique).**

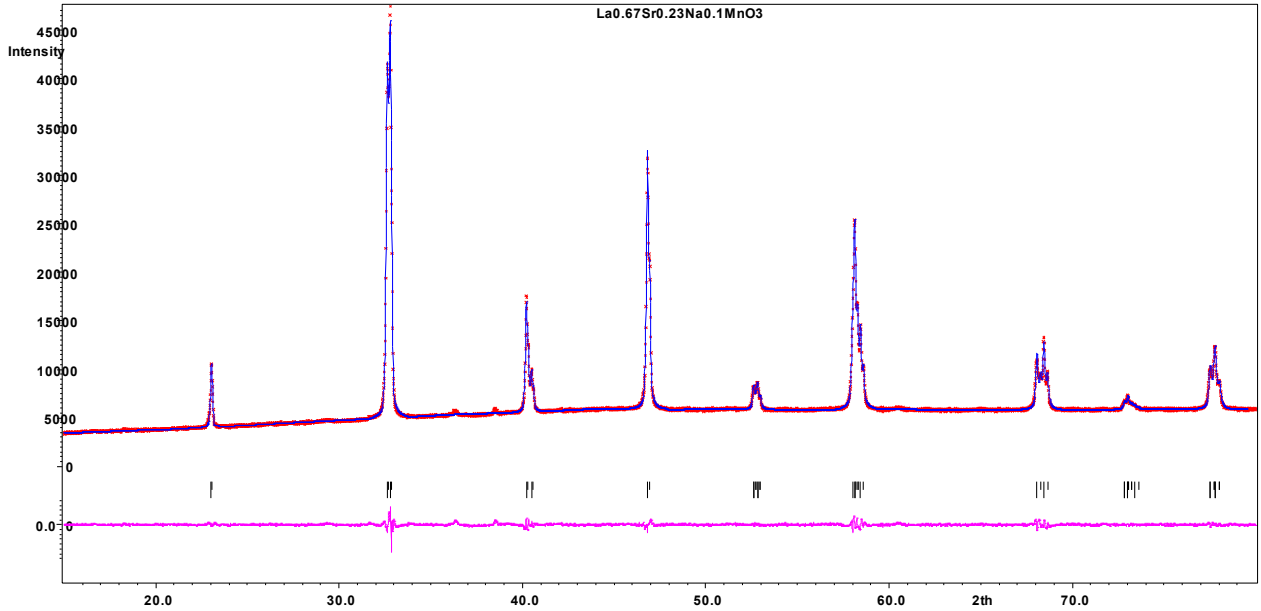



**Figure III. 20:Diffractogramme affiné par Jana2006 de l'échantillon La0.67Sr0.23Na0.1MnO3(après le traitement numérique).**

**Tableau III. 4:Paramètres de maille a, b, c et le volume V, leur incertitudes et les valeurs des paramètres de relaibilité GOF, Rp et Rwp issus de l'affinement de nos diffractogrammes après traitement numérique.**

| Après traitement numérique | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ | $La_{0.67}Sr_{0.1}Ca_{0.13}Na_{0.1}MnO_3$ | $La_{0.67}Sr_{0.1}Ba_{0.13}Na_{0.1}MnO_3$ | $La_{0.67}Sr_{0.23}Na_{0.1}MnO_3$ |
| **G p** | I41/amd 141 | R3m 160 | **Pbnm 62** | R-3 148 |
| **a(Å)** | 5.9 | 5.494 | 5.4652 | 5.53 |
| **Δa(Å)** | 0.000223 | 0.001224 | 0.000875 | 0.000225 |
| **b(Å)** | 5.9 | 5.494 | 5.4652 | 5.53 |
| **Δb(Å)** | 0.000000 | 0.000000 | 0.000920 | 0.000000 |
| **c(Å)** | 9.4 | 6.71 | 7.7126 | 6.676 |
| **Δc(Å)** | 0.001049 | 0.001694 | 0.001509 | 0.000272 |
| **V** | 229.7 | 178.8 | 231.1 | 177.0 |
| **ΔV( Å$^3$)** | 0.0202 | 0.005592 | 0.1170 | 0.0817 |
| **GOF** | 2.11 | 5.44 | 3.32 | 1.33 |
| **Rp** | 5.41 | 3.33 | 2.42 | 1.29 |
| **WRp** | 9.12 | 6.3 | 5.28 | 1.72 |

Nous constatons l'existence de quelques pics à faible intensité qui ne sont pas couvert part la courbe calculée représentante de la péovskite. Nous croyons qu'ils eviennent à des traces impuretés de phases relatif au Si. Cet élément peut être attrapé par réaction à l'état solide due au contact lors de la préparation de nos échantillons avec les creuset fabriqué de matière à base de Si. Les résultats de l'EDAX montre bien la présence du Si dans les spectres présentées dans les sections ci-après.

**b. Caractérisation microstructurale par MEB**

Les propriétés électriques, magnétiques et magnétoélectriques sont largement affectées par la microstructure des matériaux manganites [11,12]. Nous avons effectué la caractérisation microstructurale par le MEB uniquement pour l'échantillon $La_{0.67}Sr_{0.1}Ca_{0.13}Na_{0.1}MnO_3$ par manque de moyen de caractérisation.

Les micrographes MEB de différents grandissements sont présentés dans les figures III-21.

Elles montrent le caractère granulaire et poreux de la surface de notre échantillon. Les grains prennent des formes de polygones. Nous constatons également la présence des tiges de même taille. Ces tiges reviennent à une phase cristallographique constituée à la base du Si. Cela est confirmé, d'une part, par des travaux antécédents [13,14], et d'autre part par les résultats de l'EDAX présentés dans la section qui suit. Nous estimons que la taille des grains varie entre 1 et 8 μm et que leur distribution est homogène.

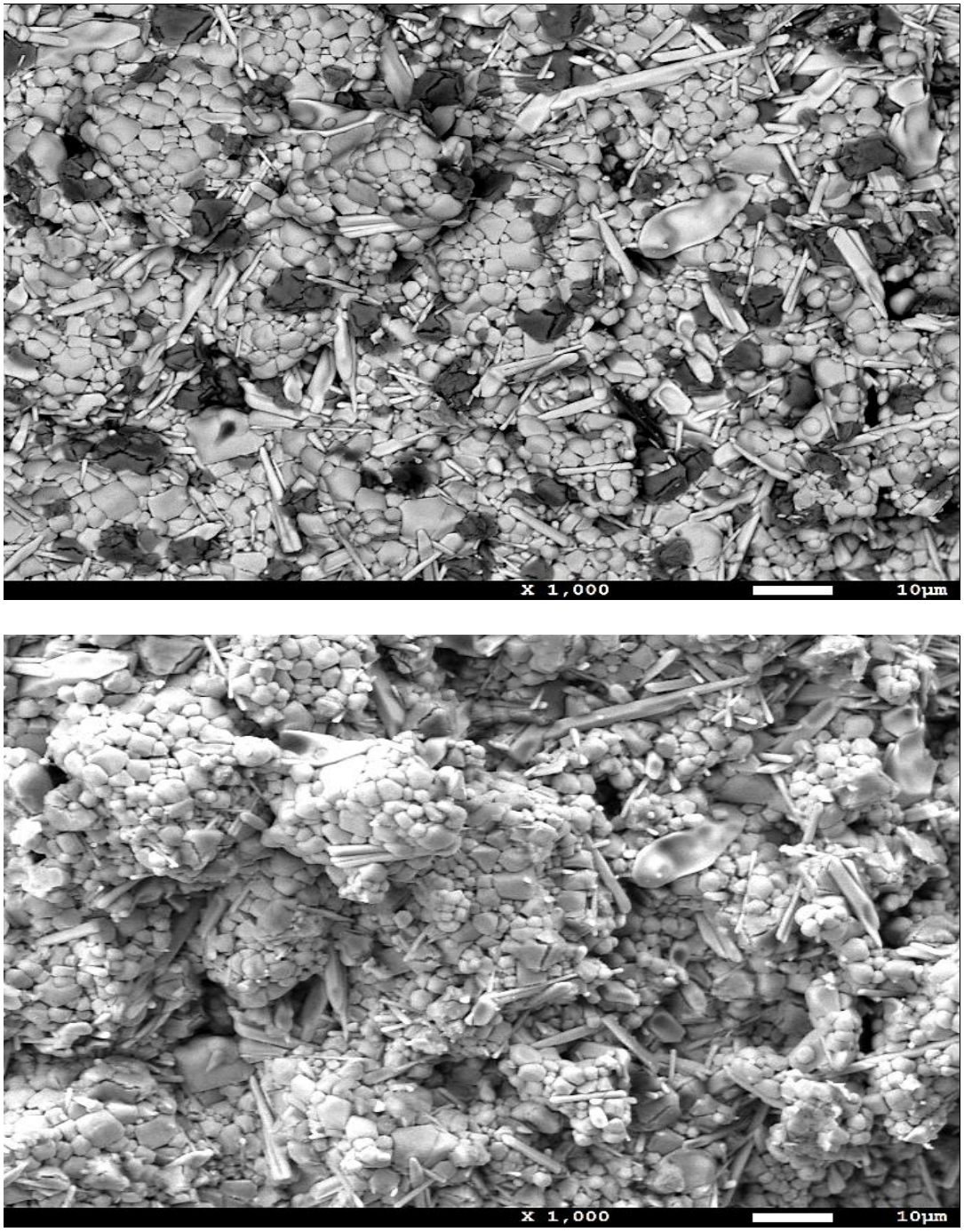



**Figure III. 21:Microgrphes MEB de l'échantillon La0.67Sr0.1Ca0.13Na0.1MnO3 effectué à un agrandissement de x1000**

### c. Caractérisation Chimique par FTIR

La caractérisation par FTIR a été réalisée par un spectrophotomètre à transformer de Fourier de type FTIR-ATR de marque Bruker dans le domaine : 400 $cm^{-1}$ – 4000 $cm^{-1}$, au laboratoire des analyses physico-chimique de l'université de Béjaia. Les spectres sont présentés dans les figures III 21-24.

On constate dans toutes figures l'apparition de quatre principales bandes de vibrations situées à 3443 $cm^{-1}$, 2922 $cm^{-1}$, 1632 $cm^{-1}$ et 607 $cm^{-1}$.

D'après la littérature, la bande à 607 $cm^{-1}$ est attribuée au mode d'étirement Mn – O de l'octaèdre MnO6 de la pérovskite [15-17]. Celle à 1632$cm^{-1}$ est due aux vibrations du $H_2O$ adsorbé en surface [2] ou attribués au mode d'étirement C – O [18]. Pour celles de 2922 $cm^{-1}$ et 3443 $cm^{-1}$ elles correspondent à la liaison O-H due à l'humidité adsorbée à cause du contact avec l'environnement [19].

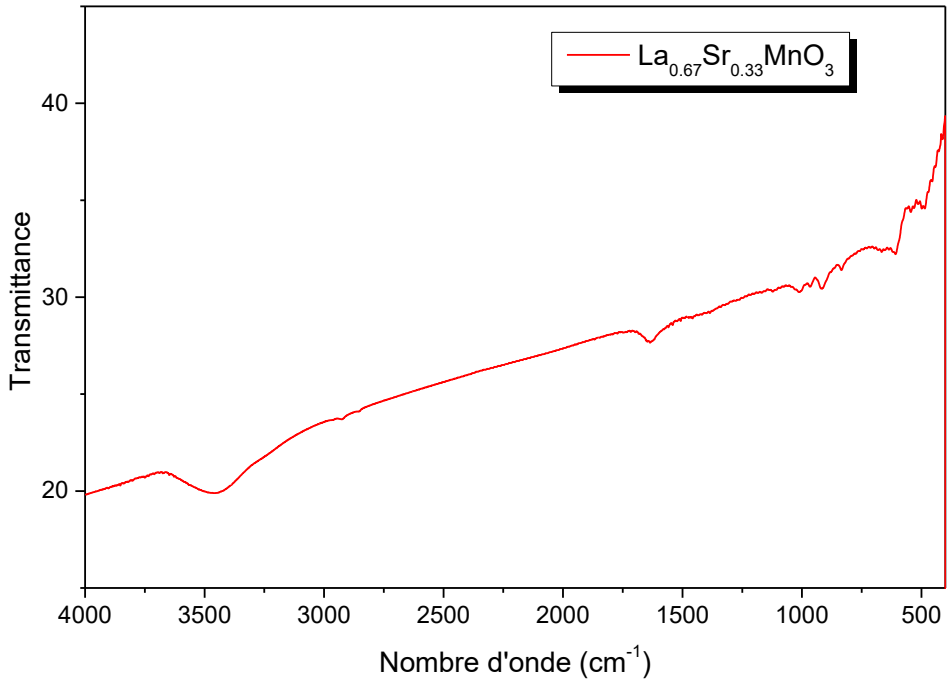



**Figure III. 22:Spectre FTIR de l'échantillon La0.67Sr0.33MnO3**

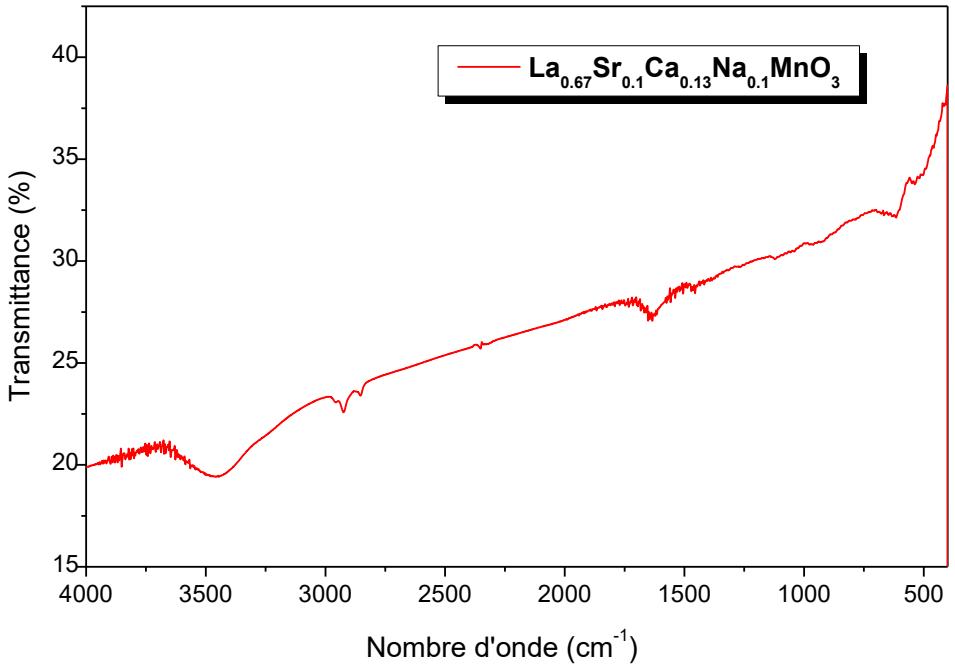



**Figure III. 23:Spectre FTIR de l'échantillon La0.67Sr0.1Ca0.13Na0.1MnO3**

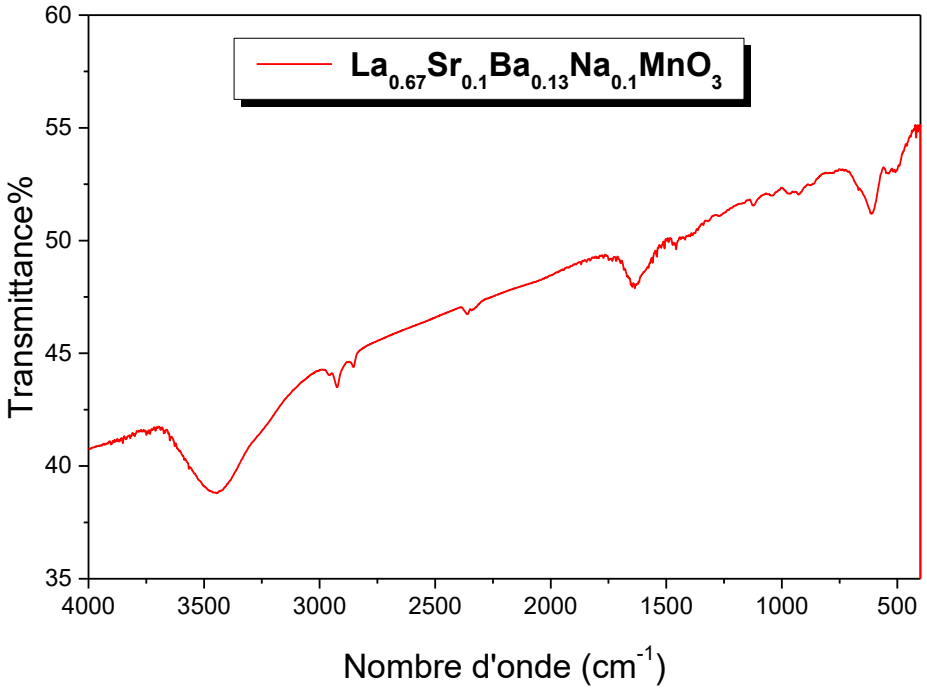



**Figure III. 24:Spectre FTIR de l'échantillon La0.67Sr0.1Ba0.13Na0.1MnO3**

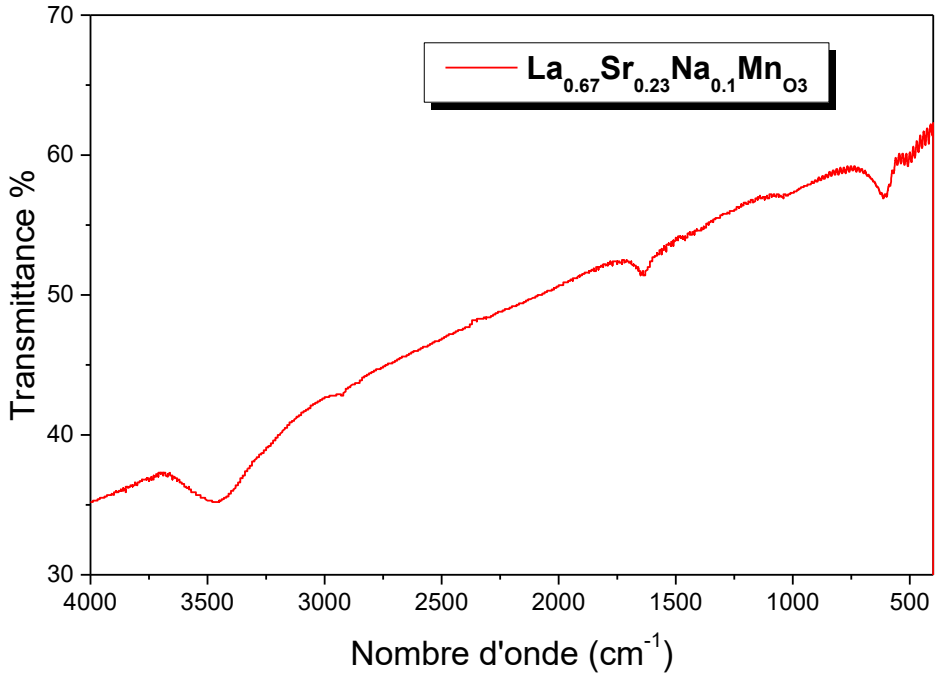


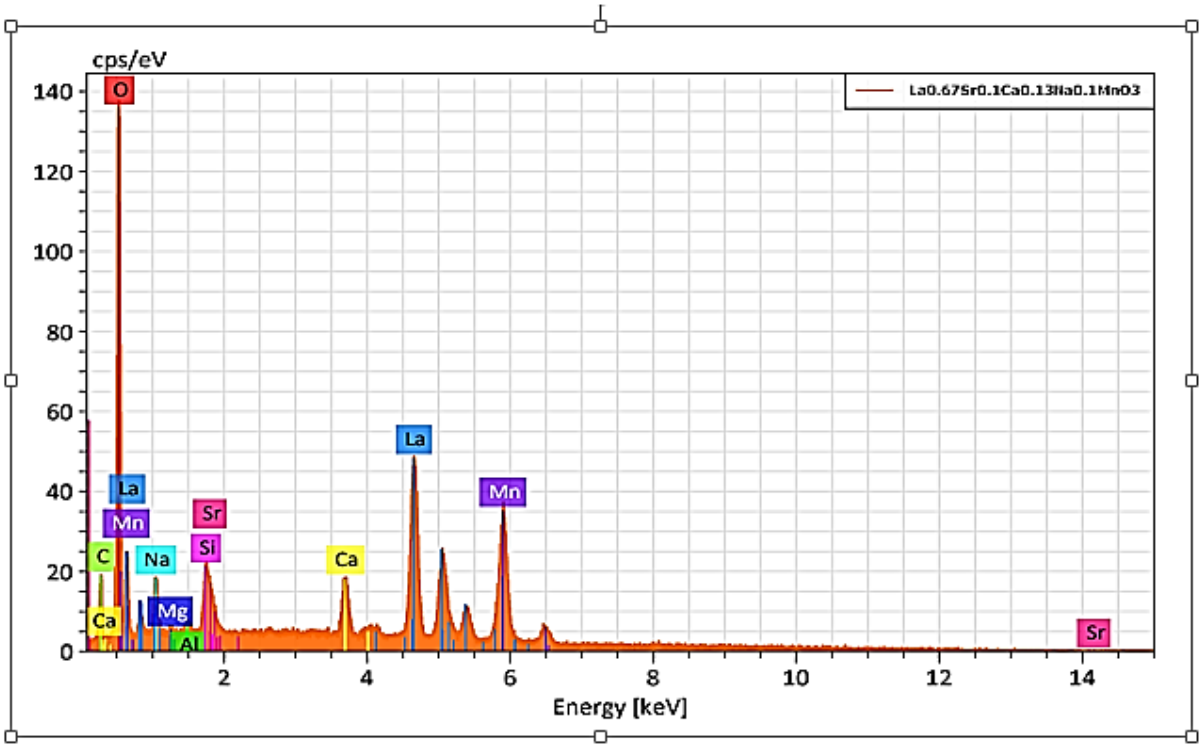

**Figure III. 25:Spectre FTIR de l'échantillon La0.67Sr0.23Na0.1MnO3**

**d. Caractérisation élémentaire (EDAX)**

La caractérisation par EDAX a l'objectif de déterminer les éléments constitutifs de nos échantillons et d'estimer leurs taux en pourcentages de masses. Par manque de moyens nous nous sommes contentés de caractériser uniquement l'échantillon $La_{0.67}Sr_{0.1}Ca_{0.13}Na_{0.1}MnO_3$. Nous tenons à noter que les pourcentages issus de l'EDAX sont estimatifs, surtout lorsque les échantillons sont préparés par la méthode de réaction à l'état solide et qui présente l'inconvénient d'homogénéité.

Nous constatons l'existence de tous les éléments de départ qui doivent former nos échantillons. Quelques éléments impuretés ont été détectés en masses avec de très faibles pourcentages. Le carbone est omni présent dans ce type de matériaux. Dans notre échantillon il existe en 3.9 %. Ce taux n'affecte pas pratiquement les propriétés d'application. Le Si existe ne uniquement 2.25 %. Sa source est probablement une éventuelle réaction des échantillons lors du frittage avec les creusets de préparation. L'Al et le Mg sont représentés par des pics de très faibles intensités (0.51% et 0.20 %, respectivement) et qui peuvent être considéré du bruit de fond. Si on accepte leur existence, nous croyons qu'ils reviennent à de très faible contamination au laboratoire de pédagogie d'où nous avons obtenu les produits de départ.

Nous considérons que notre échantillon est pur en matière d'éléments de constitution, à un degré d'incertitude incertitude faible qui est acceptable dans le cadre de ce travail de fin d'étude.




| Elément | A | Raie | Net | Mass. [%] | Mass. norm. [%] | Atom. [%] | erreur abs. [%] (1 sigma) | erreur abs. [%] (2 sigma) | erreur abs. [%] (3 sigma) | erreur re (1 sigma) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| lanthane | 57 | L-Serie | 40335 | 36,98 | 39,43 | 10,23 | 1,11 | 2,21 | 3,32 | 2,99 |
| oxygène | 8 | K-Serie | 25557 | 21,78 | 23,22 | 52,32 | 2,75 | 5,50 | 8,25 | 12,62 |
| manganèse | 25 | K-Serie | 19001 | 20,14 | 21,47 | 14,08 | 0,63 | 1,26 | 1,89 | 3,13 |
| carbone | 6 | K-Serie | 2518 | 3,95 | 4,21 | 12,62 | 0,73 | 1,47 | 2,20 | 18,61 |
| strontium | 38 | L-Serie | 4855 | 3,77 | 4,02 | 1,65 | 0,19 | 0,39 | 0,58 | 5,14 |
| calcium | 20 | K-Serie | 6497 | 2,93 | 3,13 | 2,81 | 0,12 | 0,24 | 0,37 | 4,17 |
| silicium | 14 | K-Serie | 4933 | 2,25 | 2,40 | 3,08 | 0,13 | 0,26 | 0,39 | 5,71 |
| sodium | 11 | K-Serie | 2618 | 1,29 | 1,38 | 2,16 | 0,12 | 0,23 | 0,35 | 8,90 |
| aluminium | 13 | K-Serie | 933 | 0,51 | 0,54 | 0,72 | 0,06 | 0,12 | 0,17 | 11,37 |
| magnésium | 12 | K-Serie | 334 | 0,20 | 0,21 | 0,31 | 0,04 | 0,09 | 0,13 | 21,70 |
| | | | Total : | 93,80 | 100,00 | 100,00 | | | | |

**Figure III. 26:L'analyse élémentaire de l'échantillon de La0.67Sr0.1Ca0.13Na0.1MnO3**

**Références**

**La forme des référence adoptée ci-dessous correspond à celle de la norme d'ISO 690.**

[1] BELAL, Ibtihal, MERICHE, Faiza, MAHAMDIOUA, Nabil, *et al.* Structural, electrical, magnetic and magnetotransport properties of La0. 7Ca0. 18Ba0. 12Mn0. 95Sn0. 05O3 manganite prepared with different quenching processes. *Applied Physics A*, 2023, vol. 129, no 1, p. 26.

[2] PETŘÍČEK, Václav, PALATINUS, Lukáš, PLÁŠIL, Jakub, *et al.* Jana2020–a new version of the crystallographic computing system Jana. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 2023, no 0.

[3] KARADAVUT, S., DENBRI, F., TERZIOGLU, C., *et al.* Enhancing magnetoresistive features of iron-substituted La0· 8Sr0· 2MnO3 ceramic manganites. *Ceramics International*, 2022, vol. 48, no 20, p. 29620-29628.

[4] DEMONT, Antoine et ABANADES, Stéphane. High redox activity of Sr-substituted lanthanum manganite perovskites for two-step thermochemical dissociation of CO 2. *RSC advances*, 2014, vol. 4, no 97, p. 54885-54891.

[5] ROMAGUERA-BARCELAY, Yonny, FIGUEIRAS, Fábio Gabriel, GOVEA-ALCAIDE, Ernesto, *et al.* Effects of Substitution and Substrate Strain on the Structure and Properties of Orthorhombic Eu1− x Y x MnO3 (0≤ x≤ 0.5) Thin Films. *Materials*, 2023, vol. 16, no 13, p. 4553.

[6] GONG, Minhui. Case Study on the Reproducibility of Characterizing the Electrocatalytic Activity of La1− xSrxMnO3 in ORR. *Crystals*, 2023, vol. 13, no 1, p. 74.

[7] BELMABROUK, Hafedh et ALHARBI, Thamer. Dielectric properties and conduction mechanism of La0. 7Sr0. 25Na0. 05Mn0. 95Al0. 05O3 perovskite manganite. *Journal of Taibah University for Science*, 2023, vol. 17, no 1, p. 2204809.

[8] BELOUS, A. G., V'YUNOV, O. I., PASHKOVA, E. V., *et al.* Effects of Chemical Composition and Sintering Temperature on the Structure of La 1–x Sr x MnO 3±γ Solid Solutions. *Inorganic Materials*, 2003, vol. 39, p. 161-170.

[9] ULYANOV, A. N. et YU, S. C. Anomaly of magnetization under the structural phase transition in La0. 7Ca0. 165Sr0. 135MnO3 manganite. *Physica B: Condensed Matter*, 2005, vol. 368, no 1-4, p. 42-45.

[10] MILENOV, T. I., RAFAILOV, P. M., ABRASHEV, M. V., *et al.* Growth and characterization of large La1-xPbxMnO3+ δ (x= 0.32–0.35) crystals. *Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography*, 2009, vol. 44, no 11, p. 1192-1196.

[11] SIWACH, P. K., PRASAD, R., GAUR, A., *et al.* Microstructure-magnetotransport correlation in La0. 7Ca0. 3MnO3. *Journal of alloys and compounds*, 2007, vol. 443, no 1-2, p. 26-31.

[12] VEDMID, L., FEDOROVA, O., BALAKIREVA, V., *et al.* Gadolinium manganites substituted with barium Gd1− XBaXMnO3 (x= 0.0; 0.15; 0.18; 0.25): Structural transitions, microstructure, magnetic and electrical properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, vol. 953, p. 170155.

[13] J. Ye, C. Bu, Z. Han, G. He, J. Li, Y. Chen, Microstructural evolu- tion and infrared radiation property of Ca2+-Cr3+ doped LaAlO3 in the presence of SiO2. Mater. Lett. 171, 55–58 (2016). https:// doi.org/10.1016/j.matlet.2016.02.031

[14] BELAL, Ibtihal, MERICHE, Faiza, MAHAMDIOUA, Nabil, *et al.* Structural, electrical, magnetic and magnetotransport properties of La0. 7Ca0. 18Ba0. 12Mn0. 95Sn0. 05O3 manganite prepared with different quenching processes. *Applied Physics A*, 2023, vol. 129, no 1, p. 26.

[15] Li KB, Cheng RS, Wang SG, Zhang YH, "Infrared transmittance spectra of the granular perovskite La2/3Ca1/3MnO3", J Phys: Condens Matter 10(19):4315–4322. (1998) doi:10.1088/0953-8984/10/19/019.

[16] ABDEL-LATIF, I. A., ISMAIL, Adel A., BOUZID, Houcine, *et al.* Synthesis of novel perovskite crystal structure phase of strontium doped rare earth manganites using sol gel method. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2015, vol. 393, p. 233-238.

[17] M. Vigneswari, Manonmania m Sundaranar ,Tirunelveli,K. Sakthipandi1, S. Sankarrajan2.Influence of Grain Size on the Structure, Electrical Properties and the Phase Transition Temperature of Nano La0.72Sr0.28mno3 Perovskite Employing in –Situ Ultrasonic Measurement.International ournal of Engineering Research & Technology (IJERT) Vol. 3 Issue 6, June – 2014.

[18] M.E. Melo Jorge, A. Correia dos Santos, M.R. Nunes. Effects of synthesis method on stoichiometry, structure and electrical conductivity of CaMnO32d. International Journal of Inorganic Materials 3 (2001) 915–921

[19] Ali Omar Turky, Mohamed Mohamed Rashad, Ali Mostafa Hassan, Elsayed M. Elnaggar and Mikhael Bechelany; Phys.Chem.Chem.Phys. (2017) 19, 6878

# CONCLUSION GÉNÉRALE

**Conclusion générale**

Nous avons préparé avec succès quatre échantillons d'un matériaux manganites massif par la méthode de réaction à l'état solide.

Nous avons caractérisé et étudié expérimentalement et numériquement la structure cristalline de nos échantillons etnous avons conclu que :

a. Nos échantillons sont très bien cristallisés;
b. Les diffractogrammes ont été présenté et simulés dans le but de les affiner;
c. L'affinement a été réalisé par logiciel spécialisé Jana2006;
d. Sont majoritairement cristallisés dans une structure pérovskite simple;
e. Des traces de phases impuretés sont détectées. Il peuvent être à la base du Si venant des creusets de préparation;
f. La pérovskite dont laquelle sont cristallisés nos échantillons change de structure de la rhomboédrique à orthorhombique et en fin à une structure tétragonale;
g. Nous avons attribué ce changement à la différence des tailles des éléments constituants et leur degré d'oxydation;

Nous avons renforcé l'étude structurale par L'FTIR et elle a confirmé l'existence des vibrations correspondantes à la liasion caractéristique du Mn-O-Mn, ce qui confirme l'existence de l'octaèdre $MnO_6$.

Nous avons caractérisé la microstructure de l'un de nos échantillons par la mécroscopie électronique à balayage et nous avons conclu que:

a) Le caractère granulaire et poreux de la surface de notre échantillon
b) Les grains prennent des formes de polygones ;
c) La présence des tiges de même taille que les grains qui reviennent à une phase cristallographique constituée à la base du Si;
d) La taille des grains varie entre 1 et 8 μm
e) La distribution est homogène

Nous avons caractérisé par EDAX la pureté et les éléments constituants de nos échantillons et nous avons conclu que :

a) La pureté acceptable de nos échantillons à l'exception de la présence très faible de quelques traces de Si et de C. Ils sont omnéprésents dans les échantillons

préparés par la méthode de réaction à l'état solide ayant utilisé des creuset à base de Si;

b) Tous les échantillons de constitution sont présents;

c) Les éléments impuretés sont en très faibles pourcentages.

# ANNEXEX

**Annexe 01**

# (La0.69 Sr0.3) Mn O3.054 (R 3 m)
# COD

## Name and formula

| | |
|---|---|
| Reference code: | 96-153-3723 |
| Compound name: | (La0.69 Sr0.3) Mn O3.054 |
| Common name: | (La0.69 Sr0.3) Mn O3.054 |
| Chemical formula: | $Mn_{3.00}O_{9.00}Sr_{0.90}La_{2.07}$ |

## Crystallographic parameters

| | |
|---|---|
| Crystal system: | Hexagonal |
| Space group: | R 3 m |
| Space group number: | 160 |
| a (Å): | 5.4940 |
| b (Å): | 5.4940 |
| c (Å): | 6.6710 |
| Alpha (°): | 90.0000 |
| Beta (°): | 90.0000 |
| Gamma (°): | 120.0000 |
| Calculated density (g/cm^3): | 6.43 |
| Volume of cell (10^6 pm^3): | 174.38 |
| RIR: | 7.21 |

## Subfiles and quality

| | |
|---|---|
| Subfiles: | User Inorganic |
| Quality: | User From Structure (=) |

## Comments

| | |
|---|---|
| Creation Date: | 08/02/2021 15:20:24 |
| Modification Date: | 08/02/2021 15:20:24 |
| Structure TIDY: | TRANS -x,-y,-z origin 0 0 .50200 |
| Publication title: | Effects of chemical composition and sintering temperature on the structure of La1-x Srx Mn O3+d solid solutions |

COD database code: 1533722

## References

| | |
|---|---|
| Structure: | Belous, A.G., Yanchevskii, O.Z., V'yunov, O.I., Pashkova, E.V., Tovstolytkin, A.I., Pogorelyi, A.M., *Neorganicheskie Materialy*, **39**, 212 - 222, (2003) |

## Peak list

| No. | h | k | l | d [A] | 2Theta[deg] | I [%] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1 | 0 | 1 | 3.87364 | 22.940 | 17.5 |
| 2 | 1 | 1 | 0 | 2.74700 | 32.570 | 100.0 |
| 3 | 1 | 0 | -2 | 2.73122 | 32.763 | 84.0 |
| 4 | 2 | 0 | -1 | 2.24075 | 40.213 | 15.9 |
| 5 | 0 | 0 | 3 | 2.22367 | 40.536 | 7.5 |
| 6 | 2 | 0 | 2 | 1.93682 | 46.871 | 48.1 |
| 7 | 2 | 1 | 1 | 1.73635 | 52.672 | 6.4 |
| 8 | 1 | 1 | 3 | 1.72836 | 52.934 | 6.7 |
| 9 | 3 | 0 | 0 | 1.58598 | 58.116 | 15.1 |
| 10 | 2 | 1 | -2 | 1.58293 | 58.239 | 32.6 |
| 11 | 1 | 0 | 4 | 1.57386 | 58.607 | 14.4 |
| 12 | 2 | 2 | 0 | 1.37350 | 68.226 | 11.4 |
| 13 | 2 | 0 | -4 | 1.36561 | 68.676 | 13.9 |
| 14 | 3 | 1 | -1 | 1.29453 | 73.031 | 4.8 |
| 15 | 3 | 0 | -3 | 1.29121 | 73.249 | 1.3 |
| 16 | 1 | 0 | -5 | 1.28465 | 73.685 | 1.2 |
| 17 | 3 | 1 | 2 | 1.22707 | 77.769 | 18.9 |
| 18 | 2 | 1 | 4 | 1.22284 | 78.090 | 14.9 |
| 19 | 4 | 0 | 1 | 1.17102 | 82.265 | 1.1 |
| 20 | 2 | 2 | 3 | 1.16856 | 82.476 | 2.4 |
| 21 | 2 | 0 | 5 | 1.16369 | 82.897 | 1.9 |
| 22 | 4 | 0 | -2 | 1.12038 | 86.871 | 5.5 |
| 23 | 0 | 0 | 6 | 1.11183 | 87.707 | 2.7 |

# $LaMnO_3$ Pnma

# ICDD

## Name and formula

Reference code: 01-087-2012

Compound name: Lanthanum Manganese Oxide
ICSD name: Lanthanum Manganese Oxide

Empirical formula: $LaMnO_3$
Chemical formula: La ( $MnO_3$ )

## Crystallographic parameters

Crystal system: Orthorhombic
Space group: Pnma
Space group number: 62

a (Å): 5.7360
b (Å): 7.7030
c (Å): 5.5400
Alpha (°): 90.0000
Beta (°): 90.0000
Gamma (°): 90.0000

Calculated density (g/cm^3): 6.56
Volume of cell (10^6 pm^3): 244.78
Z: 4.00

RIR: 7.54

## Subfiles and quality

Subfiles: Corrosion
Inorganic
Modelled additional pattern
Quality: Calculated (C)

## Comments

ICSD collection code: 083761
Creation Date: 01/01/1970
Modification Date: 01/01/1970
ICSD Collection Code: 083761
Calculated Pattern Original Remarks: REM TEM 298
Calculated Pattern Original Remarks: REM RVP
Temperature Factor: ITF.

## References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*
Structure: Sakai, N., Fjellvag, H., Lebech, B., *Acta Chem. Scand.*, **51**, 904, (1997)

## Peak list

| No. | h | k | l | d [A] | 2Theta[deg] | I [%] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0 | 1 | 1 | 4.49761 | 19.723 | 0.4 |
| 2 | 1 | 0 | 1 | 3.98486 | 22.292 | 12.5 |
| 3 | 0 | 2 | 0 | 3.85150 | 23.074 | 7.4 |
| 4 | 1 | 1 | 1 | 3.53932 | 25.141 | 9.8 |
| 5 | 2 | 0 | 0 | 2.86800 | 31.160 | 19.5 |
| 6 | 0 | 0 | 2 | 2.76937 | 32.300 | 100.0 |
| 7 | 2 | 1 | 0 | 2.68775 | 33.309 | 6.6 |
| 8 | 2 | 0 | 1 | 2.54694 | 35.209 | 0.3 |
| 9 | 1 | 0 | 2 | 2.49438 | 35.976 | 0.1 |
| 10 | 2 | 1 | 1 | 2.41819 | 37.150 | 0.1 |
| 11 | 1 | 1 | 2 | 2.37306 | 37.883 | 1.4 |
| 12 | 0 | 3 | 1 | 2.32962 | 38.617 | 0.5 |
| 13 | 2 | 2 | 0 | 2.30030 | 39.129 | 6.9 |
| 14 | 0 | 2 | 2 | 2.24880 | 40.063 | 10.0 |
| 15 | 1 | 3 | 1 | 2.15839 | 41.818 | 2.7 |
| 16 | 2 | 2 | 1 | 2.12445 | 42.518 | 0.7 |
| 17 | 1 | 2 | 2 | 2.09365 | 43.175 | 0.1 |
| 18 | 2 | 0 | 2 | 1.99243 | 45.488 | 19.2 |
| 19 | 0 | 4 | 0 | 1.92575 | 47.156 | 13.1 |
| 20 | 2 | 3 | 0 | 1.91301 | 47.490 | 3.8 |
| 21 | 2 | 3 | 1 | 1.80824 | 50.427 | 0.2 |
| 22 | 1 | 3 | 2 | 1.78914 | 51.004 | 0.4 |
| 23 | 2 | 2 | 2 | 1.76966 | 51.606 | 1.5 |
| 24 | 3 | 1 | 1 | 1.75960 | 51.923 | 8.5 |
| 25 | 1 | 4 | 1 | 1.73389 | 52.752 | 2.5 |
| 26 | 1 | 1 | 3 | 1.71376 | 53.421 | 1.1 |
| 27 | 3 | 2 | 1 | 1.63619 | 56.171 | 7.6 |
| 28 | 1 | 2 | 3 | 1.59914 | 57.593 | 20.3 |
| 29 | 0 | 4 | 2 | 1.58118 | 58.309 | 7.2 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 30 | 2 | 3 | 2 | 1.57411 | 58.597 | 2.3 |
| 31 | 2 | 0 | 3 | 1.55265 | 59.487 | 0.2 |
| 32 | 3 | 1 | 2 | 1.54171 | 59.952 | 0.1 |
| 33 | 2 | 1 | 3 | 1.52204 | 60.808 | 0.1 |
| 34 | 0 | 3 | 3 | 1.49920 | 61.836 | 0.1 |
| 35 | 0 | 5 | 1 | 1.48428 | 62.527 | 0.2 |
| 36 | 3 | 3 | 1 | 1.47795 | 62.825 | 4.0 |
| 37 | 3 | 2 | 2 | 1.45666 | 63.851 | 0.1 |
| 38 | 1 | 3 | 3 | 1.45048 | 64.155 | 0.4 |
| 39 | 1 | 5 | 1 | 1.43695 | 64.832 | 0.5 |
| 40 | 4 | 0 | 0 | 1.43400 | 64.982 | 1.1 |
| 41 | 4 | 1 | 0 | 1.40978 | 66.240 | 2.4 |
| 42 | 0 | 0 | 4 | 1.38468 | 67.601 | 10.6 |
| 43 | 2 | 5 | 0 | 1.35719 | 69.162 | 0.5 |
| 44 | 1 | 0 | 4 | 1.34631 | 69.801 | 0.1 |
| 45 | 3 | 3 | 2 | 1.34165 | 70.079 | 0.1 |
| 46 | 2 | 3 | 3 | 1.32829 | 70.890 | 0.2 |
| 47 | 1 | 1 | 4 | 1.32621 | 71.018 | 0.4 |
| 48 | 2 | 5 | 1 | 1.31787 | 71.536 | 0.2 |
| 49 | 3 | 1 | 3 | 1.30897 | 72.098 | 2.4 |
| 50 | 4 | 2 | 1 | 1.30600 | 72.288 | 1.3 |
| 51 | 0 | 2 | 4 | 1.30330 | 72.461 | 0.5 |
| 52 | 1 | 4 | 3 | 1.29828 | 72.786 | 1.1 |
| 53 | 0 | 6 | 0 | 1.28383 | 73.740 | 0.5 |
| 54 | 4 | 0 | 2 | 1.27347 | 74.441 | 0.9 |
| 55 | 1 | 2 | 4 | 1.27090 | 74.617 | 0.5 |
| 56 | 4 | 1 | 2 | 1.25642 | 75.627 | 4.0 |
| 57 | 4 | 3 | 0 | 1.25198 | 75.942 | 2.5 |
| 58 | 2 | 0 | 4 | 1.24719 | 76.286 | 1.7 |
| 59 | 2 | 1 | 4 | 1.23115 | 77.464 | 0.9 |
| 60 | 1 | 6 | 1 | 1.22198 | 78.155 | 4.5 |
| 61 | 2 | 5 | 2 | 1.21876 | 78.401 | 3.6 |
| 62 | 4 | 2 | 2 | 1.20872 | 79.179 | 0.1 |
| 63 | 1 | 3 | 4 | 1.19235 | 80.487 | 0.3 |
| 64 | 2 | 2 | 4 | 1.18653 | 80.963 | 0.7 |
| 65 | 0 | 5 | 3 | 1.18298 | 81.257 | 0.4 |
| 66 | 3 | 3 | 3 | 1.17977 | 81.525 | 1.7 |
| 67 | 3 | 5 | 1 | 1.17246 | 82.142 | 1.9 |
| 68 | 0 | 6 | 2 | 1.16481 | 82.800 | 0.6 |
| 69 | 1 | 5 | 3 | 1.15860 | 83.342 | 0.3 |
| 70 | 4 | 4 | 0 | 1.15015 | 84.094 | 0.7 |
| 71 | 1 | 6 | 2 | 1.14086 | 84.938 | 2.4 |
| 72 | 0 | 4 | 4 | 1.12440 | 86.483 | 2.1 |
| 73 | 2 | 3 | 4 | 1.12185 | 86.728 | 1.9 |
| 74 | 5 | 1 | 1 | 1.11161 | 87.730 | 2.2 |
| 75 | 1 | 4 | 4 | 1.10340 | 88.552 | 0.1 |
| 76 | 3 | 5 | 2 | 1.10083 | 88.813 | 0.1 |
| 77 | 0 | 1 | 5 | 1.09671 | 89.235 | 0.1 |
| 78 | 3 | 4 | 3 | 1.09341 | 89.577 | 0.2 |

# $(La_{0.7}Sr_{0.3})\ (MnO_3)$ (R-3c)

# COD

## Name and formula

Reference code: 96-152-1157

Compound name: (La0.7 Sr0.3) (Mn O3)

Common name: (La0.7 Sr0.3) (Mn O3)

Chemical formula: $O_{18.00}Mn_{6.00}La_{4.20}Sr_{1.80}$

## Crystallographic parameters

| | |
|---|---|
| Crystal system: | Hexagonal |
| Space group: | R -3 c |
| Space group number: | 167 |
| a (Å): | 5.5030 |
| b (Å): | 5.5030 |
| c (Å): | 13.3420 |
| Alpha (°): | 90.0000 |
| Beta (°): | 90.0000 |
| Gamma (°): | 120.0000 |
| Calculated density (g/cm^3): | 6.45 |
| Volume of cell (10^6 pm^3): | 349.91 |
| RIR: | 6.01 |

## Subfiles and quality

| | |
|---|---|
| Subfiles: | User Inorganic |
| Quality: | User From Structure (=) |

## Comments

| | |
|---|---|
| Creation Date: | 08/02/2021 14:59:17 |
| Modification Date: | 08/02/2021 14:59:17 |
| Publication title: | Local distortions in the colossal magnetoresistive manganates La0.70 Ca0.30 Mn O3, La0.80 Ca0.20 Mn O3 and La0.70 Sr0.30 Mn O3 revealed by total neutron diffraction |

COD database code: 1521156

## References

Structure: Hibble, S.J., Cooper, S.P., Fawcett, I.D., Hannon, A.C., Greenblatt, M., *Journal of Physics: Condensed Matter*, **11**, 9221 - 9238, (1999)

## Peak list

| No. | h | k | l | d [A] | 2Theta[deg] | I [%] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1 | 0 | -2 | 3.87784 | 22.915 | 20.2 |
| 2 | 1 | 1 | 0 | 2.75150 | 32.515 | 98.9 |
| 3 | 1 | 0 | 4 | 2.73269 | 32.745 | 100.0 |
| 4 | 1 | 1 | 3 | 2.33988 | 38.441 | 1.5 |
| 5 | 2 | 0 | 2 | 2.24401 | 40.152 | 26.2 |
| 6 | 0 | 0 | 6 | 2.22367 | 40.536 | 9.2 |
| 7 | 2 | 0 | -4 | 1.93892 | 46.817 | 66.3 |
| 8 | 2 | 1 | 1 | 1.78508 | 51.128 | 0.4 |
| 9 | 2 | 1 | -2 | 1.73900 | 52.585 | 6.0 |
| 10 | 1 | 1 | 6 | 1.72948 | 52.897 | 5.1 |
| 11 | 3 | 0 | 0 | 1.58858 | 58.012 | 20.9 |
| 12 | 2 | 1 | 4 | 1.58493 | 58.158 | 38.8 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 13 | 1 | 0 | -8 | 1.57415 | 58.595 | 18.6 |
| 14 | 2 | 1 | -5 | 1.49296 | 62.123 | 0.2 |
| 15 | 2 | 2 | 0 | 1.37575 | 68.100 | 18.3 |
| 16 | 2 | 0 | 8 | 1.36634 | 68.633 | 19.0 |
| 17 | 3 | 1 | -1 | 1.31534 | 71.695 | 0.4 |
| 18 | 2 | 2 | 3 | 1.31430 | 71.760 | 0.0 |
| 19 | 2 | 1 | 7 | 1.30915 | 72.086 | 0.1 |
| 20 | 1 | 1 | 9 | 1.30508 | 72.347 | 0.1 |
| 21 | 3 | 1 | 2 | 1.29657 | 72.898 | 2.3 |
| 22 | 3 | 0 | 6 | 1.29261 | 73.157 | 1.6 |
| 23 | 1 | 0 | 10 | 1.28480 | 73.675 | 1.3 |
| 24 | 3 | 1 | -4 | 1.22881 | 77.639 | 15.8 |
| 25 | 2 | 1 | -8 | 1.22376 | 78.019 | 16.4 |
| 26 | 3 | 1 | 5 | 1.18443 | 81.137 | 0.3 |
| 27 | 4 | 0 | -2 | 1.17288 | 82.107 | 2.4 |
| 28 | 2 | 2 | 6 | 1.16994 | 82.357 | 5.1 |
| 29 | 2 | 0 | -10 | 1.16414 | 82.858 | 2.8 |
| 30 | 4 | 0 | 4 | 1.12200 | 86.714 | 9.1 |
| 31 | 0 | 0 | 12 | 1.11183 | 87.707 | 3.3 |
| 32 | 3 | 2 | 1 | 1.08968 | 89.967 | 0.0 |

**Annexe 02**

# Echantillon : $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$

```
Refinement program                                                    page=  1
structure :                                                 15:38:13 11-06-23
**********************
* Powder parameters *
**********************
30 terms of Legendre polynoms will be used to describe background
Absorption correction Debye-Scherer/cylinder, mir : 1
Asymmetry correction by Berar & Baldinozzi method will be applied
Phase#1
=======
Pseudo-Voigt profile function
The profile is cut outside 8*FWHM range
Weighting function will be used during leBail decomposition
Phase#2
=======
Pseudo-Voigt profile function
The profile is cut outside 8*FWHM range
Weighting function will be used during leBail decomposition
************
* Radiation *
************
Radiation type: X-ray tube
Wave length - average: 1.54180, KAlpha1: 1.54051, KAlpha2=1.54433, I(KAlpa2)/I(KAlpa1): 0.497
Monochromator - parallel setting, glancing angle: 13.28
*****************************
* Structure data - Phase#1 *
*****************************
Refinement program                                                    page=  2
structure :                                                 15:38:13 11-06-23
Cell parameters     :   5.4395   7.7053   5.4814   90.000   90.000   90.000   Volume :    229.7
Reciprocal parameters :  0.183842  0.129781  0.182435   90.000   90.000   90.000   Volume :  0.004353
Centrosymmetric space group: Pnma  Number : 62
Equations induced by symmetry :
alpha[Phase#1]=90
beta[Phase#1]=90
gamma[Phase#1]=90
*****************************
* Structure data - Phase#2 *
*****************************
Cell parameters     :   5.9000   5.9000   9.4000   90.000   90.000   90.000   Volume :    327.2
Reciprocal parameters :  0.169492  0.169492  0.106383   90.000   90.000   90.000   Volume :  0.003056
Centrosymmetric space group: I41/amd  Number : 141
Last screen information window:

|Profile R factors :[4999/45+2],    Damping factor:   0.5000          |
|GOF   =  2.11 Rp    =  5.41 wRp    =  9.12                          |
|Last wRp: 10.12  9.78  9.33  9.19  9.11  9.19  9.16  9.11            |
|Maximum change/s.u. :    3.7070 for GU[Phase#2]                     |
--------------------------------------------------------------------------------
Refinement program                                                    page=  4
structure :                                                 15:38:13 11-06-23

Cycle   Rp     wRp    cRp    cwRp   npnts   nppwd     np  npnts/np    damp   gof av ch/su      max ch/su
  5    5.48   9.19   10.34   13.71   4999     45      47   106.362 1.0000   2.13   0.8603     4.2504 GU[Phase#2]
  6    5.46   9.11   10.29   13.58   4999     45      47   106.362 1.0000   2.11   0.8494     4.6611 GU[Phase#2]
  7    5.51   9.19   10.39   13.70   4999     45      47   106.362 1.0000   2.13   1.1061     5.3132 GU[Phase#2]
  8    5.47   9.16   10.30   13.65   4999     45      47   106.362 0.5000   2.12   0.8658     5.0426 GU[Phase#2]
  9    5.42   9.11   10.21   13.56   4999     45      47   106.362 0.5000   2.11   0.6106     3.7070 GU[Phase#2]
```

```
 10    5.41    9.12   10.17   13.57    4999     45     47   106.362

********************
* Changes overview *
********************
============================
        bckg1    bckg2    bckg3    bckg4    bckg5    bckg6    bckg7    bckg8    bckg9   bckg10
  5   256.9668 -12.10428  3.591228 -2.714039*-3.710136 -3.045061  4.159071 -14.51247 -8.365717 -20.03399  -0.86
  6   256.6247 -12.27986  3.159879 -3.977915 -3.835985 -2.817233* 3.758633 -13.00623 -7.796926 -20.65878   0.93
  7   256.7946 -12.62126  3.430653 -3.902328*-4.020147 -1.197419  3.057470 -12.90356 -5.813190 -22.73818  -1.06
  8   256.5101 -12.35854  3.411045 -4.676896*-3.304520 -0.682678  2.080059 -12.28169 -4.960272 -23.91166  -1.17
  9   256.1869*-12.24439  3.181071 -5.528806 -2.701675 -0.276903  1.192218 -11.77326 -4.201957 -24.75764  -0.98
 10    255.9126 -12.26877  2.791135 -6.181812 -2.258013 -0.011467  0.683542 -11.47942 -3.758735 -25.07015
 su      0.5612   1.02381  1.272690  1.450796  1.612593  1.745762  1.870630   1.98293  2.157596   2.30629
================================================================================================================
        bckg21   bckg22   bckg23   bckg24   bckg25   bckg26   bckg27   bckg28   bckg29   bckg30
  5   1.438803  14.78817  5.897419  7.162524  3.751088  17.16052  3.817047 -40.19019*-21.64757  23.88155  -0.84
  6   0.837701  14.02001  4.071454  7.851946  2.293650  17.11280* 5.234239 -43.44777 -19.95429  25.53930   0.48
  7  -0.390839  13.46773* 5.485946  7.000844  2.673309  18.87717  4.376047 -44.38659 -19.81877  24.46570  -1.04
  8   0.221075 11.546407* 5.813483  7.548328  1.639992  19.54478  5.029812 -45.94905 -20.01492  25.17238  -1.09
  9   0.348246  9.528072* 5.833102  7.506958  0.674775  20.17573  5.491484 -47.21713 -19.88952  25.98236  -0.76
 10   -0.286206  8.132461  5.907199  6.758730  0.462782  20.96595  5.260660 -47.82029 -19.37684  26.24672
 su    3.516695  3.667097  3.724807  3.746979  3.632725   3.69944  3.876414   3.83771   4.01071   4.05088
================================================================================================================
Phase#1      a        b        c      alpha     beta     gamma     Volume    Density
  5    5.435694* 7.704538  5.482130  90.00000  90.00000  90.00000  229.5889  0.000000   1.88
  6    5.436119  7.704313* 5.482273  90.00000  90.00000  90.00000  229.6061  0.000000   2.96
  7    5.435888  7.705503* 5.482122  90.00000  90.00000  90.00000  229.6255  0.000000   4.63
  8    5.435629  7.706443* 5.482013  90.00000  90.00000  90.00000  229.6381  0.000000   2.73
  9    5.435460  7.706989* 5.481998  90.00000  90.00000  90.00000  229.6465  0.000000   0.97
 10     5.435359  7.707181  5.482045  90.00000  90.00000  90.00000  229.6499  0.000000
 su     0.000213  0.000396  0.000138   0.00000   0.00000   0.00000    0.0123  0.000000
================================================================================================================
Phase#2      a        b        c      alpha     beta     gamma     Volume    Density
  5    5.917914* 5.917914  9.441966  90.00000  90.00000  90.00000  330.6737  0.000000   3.48
  6    5.918706* 5.918706  9.440706  90.00000  90.00000  90.00000  330.7181  0.000000   3.40
  7    5.919461* 5.919461  9.439603  90.00000  90.00000  90.00000  330.7638  0.000000   1.97
  8    5.919684* 5.919684  9.439466  90.00000  90.00000  90.00000  330.7840  0.000000   1.92
  9    5.919900* 5.919900  9.439353  90.00000  90.00000  90.00000  330.8042  0.000000   1.58
 10     5.920076  5.920076  9.439414  90.00000  90.00000  90.00000  330.8260  0.000000
 su     0.000223  0.000000  0.001049   0.00000   0.00000   0.00000    0.0202  0.000000

Refinement program                                                    page=  8
structure :                                                  15:38:13 11-06-23
Program started at 15:38:13 ended   at 15:38:30 cpu time :     17.14
```

# Echantillon : $La_{0,67}Sr_{0,1}Ca_{0,13}Na_{0,1}MnO_3$

Refinement program page= 1
structure : 10:33:12 05-09-23
**********
* Powder parameters *
**********
* Radiation *
**********
Radiation type: X-ray tube
Wave length - average: 1.54187, KAlpha1: 1.54060, KAlpha2=1.54443, I(KAlpa2)/I(KAlpa1): 0.500
Monochromator - parallel setting, glancing angle: 13.28
**********
* Structure data *
**********
Cell parameters : 5.5184 5.5184 6.7807 90.000 90.000 120.000 Volume : 178.8
Reciprocal parameters : 0.209247 0.209247 0.147477 90.000 90.000 60.000 Volume : 0.005592
Non-centrosymmetric space group: R3m Number : 160
Last screen information window:

```
|Profile R factors :[4999/49+1-1],   Damping factor:  1.0000        |
|GOF  =  5.44 Rp   =  3.38 wRp   =  6.30                    |
|Last wRp:  6.47  6.36  6.34  6.48  6.33  6.39  6.45  6.46          |
|Maximum change/s.u. :  -3.1951 for GU                      |
```

**********
* R-factors overview *
**********

| Cycle | Rp | wRp | cRp | cwRp | npnts | nppwd | np | npnts/np | damp | gof | av ch/su | max ch/su |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 3.50 | 6.48 | 37.24 | 30.07 | 4999 | 49 | 50 | 99.980 | 1.0000 | 5.59 | 1.5694 | -4.7693 GU |
| 6 | 3.41 | 6.33 | 34.72 | 29.01 | 4999 | 49 | 50 | 99.980 | 1.0000 | 5.46 | 1.4358 | -5.5426 asym5 |
| 7 | 3.42 | 6.39 | 35.17 | 29.40 | 4999 | 49 | 50 | 99.980 | 1.0000 | 5.51 | 1.6357 | -6.7289 GU |
| 8 | 3.47 | 6.45 | 35.72 | 29.68 | 4999 | 49 | 50 | 99.980 | 1.0000 | 5.57 | 2.0440 | 14.1157 GU |
| 9 | 3.47 | 6.46 | 36.13 | 29.76 | 4999 | 49 | 50 | 99.980 | 1.0000 | 5.57 | 1.0223 | -3.1951 GU |
| 10 | 3.38 | 6.30 | 34.26 | 28.82 | 4999 | 49 | 50 | 99.980 | | | | |

| | a | b | c | alpha | beta | gamma | Volume | Density | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 5.517751 | 5.517751 | 6.781625* | 90.00000 | 90.00000 | 120.0000 | 178.8087 | 0.000000 | -0.32 | |
| 6 | 5.517403* | 5.517403 | 6.781082 | 90.00000 | 90.00000 | 120.0000 | 178.7718 | 0.000000 | 3.39 | |
| 7 | 5.521415 | 5.521415 | 6.784251* | 90.00000 | 90.00000 | 120.0000 | 179.1156 | 0.000000 | 3.41 | |
| 8 | 5.524931* | 5.524931 | 6.789917 | 90.00000 | 90.00000 | 120.0000 | 179.4936 | 0.000000 | -5.31 | |
| 9 | 5.518688 | 5.518688 | 6.782128* | 90.00000 | 90.00000 | 120.0000 | 178.8827 | 0.000000 | -0.90 | |
| 10 | 5.518266 | 5.518266 | 6.780597 | 90.00000 | 90.00000 | 120.0000 | 178.8149 | 0.000000 | | |
| su | 0.001224 | 0.000000 | 0.001694 | 0.00000 | 0.00000 | 0.0000 | 0.0817 | 0.000000 | | |

| | GU | GV | GW | GP | |
|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 8368.296* | -8679.918 | 874.8919 | 1109.683 | -4.77 |
| 6 | 7786.526 | -8457.227* | 874.8919 | 1109.683 | 3.23 |
| 7 | 7471.265* | -8305.131 | 874.8919 | 1109.683 | -6.73 |
| 8 | 6738.788* | -8005.706 | 874.8919 | 1109.683 | 14.1 |
| 9 | 8202.279* | -8605.506 | 874.8919 | 1109.683 | -3.20 |
| 10 | 7813.529 | -8468.312 | 874.8919 | 1109.683 | |
| su | 121.670 | 49.934 | 0.0000 | 0.000 | |

| | LX | LXe | LY | LYe | |
|---|---|---|---|---|---|
| 5 | -39.83917 | 0.000000 | 129.2765* | 0.000000 | 0.10 |
| 6 | -39.87777* | 0.000000 | 129.8554 | 0.000000 | -2.15 |
| 7 | -44.39535 | 0.000000 | 138.6720* | 0.000000 | 3.75 |
| 8 | -51.02465 | 0.000000 | 157.9385* | 0.000000 | -1.16 |

```
 9     -49.40194* 0.000000  152.8083  0.000000   1.22
 10     -46.95575  0.000000  146.2501  0.000000
 su      2.01092  0.000000    5.4808  0.000000
================================================================================================================
======
Program started at 10:33:12 ended   at 10:33:45 cpu time :    32.50
```

## Echantillon :; $La_{0.67}Sr_{0.1}Ba_{0.13}Na_{0.1}MnO_3$

```
efinement program                                                          page=  1
structure : 5.486 5.486 13.355 90 90 120                                   15:43:32 07-09-23
**********
* Powder parameters *
**********
* Radiation *
**********
Radiation type: X-rays
Wave length:   1.54059
Monochromator - parallel setting, glancing angle: 13.28
**********
* Structure data *
**********
Cell parameters     :   5.4652   5.4823   7.7126   90.000   90.000   90.000   Volume :    231.1
Reciprocal parameters :  0.182977  0.182405  0.129658   90.000   90.000   90.000   Volume :  0.004327
Centrosymmetric space group: Pbnm  Number : 62
Last screen information window:
--------------------------------------------------------------------------
|Profile R factors :[4999/46+1],   Damping factor:   1.0000          |
|GOF  = 3.32 Rp   = 2.42 wRp   = 5.28                        |
|Last wRp:  5.28  5.28  5.28  5.28  5.28  5.28  5.28  5.28           |
|Maximum change/s.u. :   0.2641 for bckg3                        |
--------------------------------------------------------------------------
**********
* R-factors overview *
**********
Refinement program                                                         page=  4
structure : 5.486 5.486 13.355 90 90 120                                   15:43:32 07-09-23
================================================================================================================
======
         a       b       c      alpha     beta      gamma     Volume    Density
  5     5.462105  5.479968  7.707964  90.00000  90.00000  90.00000  230.7160* 0.000000   0.22
  6     5.462000  5.479905  7.707817  90.00000  90.00000  90.00000  230.7045* 0.000000   0.17
  7     5.461938  5.479862  7.707717  90.00000  90.00000  90.00000  230.6971* 0.000000   0.14
  8     5.461876  5.479825  7.707633  90.00000  90.00000  90.00000  230.6905* 0.000000   0.13
  9     5.461828  5.479791  7.707564  90.00000  90.00000  90.00000  230.6849* 0.000000   0.13
 10      5.461787  5.479761  7.707511  90.00000  90.00000  90.00000  230.6803  0.000000
 su      0.000875  0.000920  0.001509   0.00000   0.00000   0.00000    0.1170  0.000000
================================================================================================================
======
         GU       GV       GW       GP
  6     10973.84*-14629.86  5.000000  3639.183   0.16
  7     11016.00*-14678.41  5.000000  3650.073   0.13
  8     11051.36*-14721.16  5.000000  3659.980   0.09
  9     11073.94*-14747.31  5.000000  3665.849   0.08
 10      11093.96 -14770.95  5.000000  3671.226
 su       259.48    336.51  0.000000    82.243
================================================================================================================
======
Program started at 15:43:32 ended   at 15:44:02 cpu time :    28.70
```

## Echantillon : $La_{0.67}Sr_{0.23}Na_{0.1}MnO_3$

```
Refinement program                                                         page=  1
structure : Hexagoal                                                   10:56:05 13-06-23
```

```
* Structure data *
******************
Cell parameters      :    5.5197    5.5197    6.7101    90.000    90.000   120.000    Volume :     177.0
Reciprocal parameters :   0.209198  0.209198  0.149029    90.000    90.000    60.000    Volume :   0.005648
Centrosymmetric space group: R-3  Number : 148
Last screen information window:
-------------------------------------------------------------------------------
|Profile R factors :[4999/47+1],    Damping factor:   1.0000          |
|GOF   =  1.33 Rp    =  1.29 wRp    =  1.72                    |
|Last wRp:  1.72                                    |
|Maximum change/s.u. :    0.0215 for LY                        |
-------------------------------------------------------------------------------
**********************
* R-factors overview *
**********************
Cycle    Rp     wRp    cRp    cwRp   npnts   nppwd     np  npnts/np    damp   gof av ch/su      max ch/su
 0    1.29    1.72   11.71    6.92    4999     47     48   104.146 1.0000   1.33   0.0046     0.0215 LY
 1    1.29    1.72   11.71    6.92    4999     47     48   104.146
Refinement program                                                              page=  3
structure : Hexagoal                                                    10:56:05 13-06-23
**********************
* Changes overview *
******************
         a        b        c      alpha     beta     gamma     Volume    Density
  0      5.519663* 5.519663  6.710120  90.00000  90.00000  120.0000  177.0460  0.000000  -0.01
  1      5.519661  5.519661  6.710119  90.00000  90.00000  120.0000  177.0458  0.000000
 su      0.000225  0.000000  0.000272   0.00000   0.00000    0.0000    0.0143  0.000000
================================================================================================================
======
         GU       GV       GW       GP
  0     -39.68991 -1.779860  16.29116* 0.000000   0.01
  1     -39.60846 -1.862769  16.31015  0.000000
 su      8.14785  7.579494   1.65116  0.000000
================================================================================================================
======
         LX       LXe      LY       LYe
  0      1.275127  0.000000  16.32234* 0.000000   0.02
  1      1.272058  0.000000  16.33041  0.000000
 su      0.151675  0.000000   0.37573  0.000000
================================================================================================================
======
There were 9 correlations larger than  0.900 in last refinement cycle
                                                                page=  5
structure : Hexagoal                                                    10:56:05 13-06-23
Program started at 10:56:05 ended   at 10:56:08 cpu time :      2.69
```

**Résumé**

Dans ce travail, nous rapportons la synthèse de séries de manganites avec le $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ ; $La_{0,67}Sr_{0,1}Ca_{0,13}Na_{0,1}MnO_3$ ; $La_{0.67}Sr_{0.1}Ba_{0.13}Na_{0.1}MnO_3$ et $La_{0.67}Sr_{0.23}Na_{0.1}MnO_3$ . Les échantillons ont élaborés à l'aide de la réaction à l'état solide et analysés par les techniques : DRX avec l'affinement de Le Bail, MEB, FTIR et EDAX. La DRX accompagné de l'affinement des diffractogrammes ont montré la bonne cristallisation des échantillons $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ ; $La_{0,67}Sr_{0,1}Ca_{0,13}Na_{0,1}MnO_3$ ; $La_{0.67}Sr_{0.1}Ba_{0.13}Na_{0.1}MnO_3$ et $La_{0.67}Sr_{0.23}Na_{0.1}MnO_3$ dans une structure pérovskite sous les structure tétragonale (I41/amd), « haute » rhomboédrique (R3m), orthorhombique ($Pbnm$), rhomboédrique ($R\bar{3}$), respectivement. Les paramètres de maille ont été déterminés. Les spectres FTIR identifient le mode de vibration caractéristique de la liaison Mn – O à 607 $cm^{-1}$ de l'octaèdre MnO6. La MEB a montré que notre échantillon $La_{0,67}Sr_{0,1}Ca_{0,13}Na_{0,1}MnO_3$ présente une microstructure granulaire et poreuse. Les grains ont une forme polygone, de taille de 1 µm à 8 µm avec une distribution homogène. Des tiges correspondantes à une phase basée sur le Si ont été également observées. L'analyse par EDAX a montré la bonne qualité de pureté de notre échantillon $La_{0,67}Sr_{0,1}Ca_{0,13}Na_{0,1}MnO_3$. Elle a montré la présence de tous les éléments de constitution de nos échantillons. Elle a également détecté des traces de très faible quantité de quelques éléments impuretés.

**Mots clés** : Manganites, pérovskite, DRX, FTIR, MEB et EDAX

**Abstract**

In this work, we report the synthesis of manganites series with the La0.67Sr0.33MnO3; La0.67Sr0.1Ca0.13Na0.1MnO3 ; La0.67Sr0.1Ba0.13Na0.1MnO3 and La0.67Sr0.23Na0.1MnO3 . Samples were elaborated using the solid-state reaction and analyzed by XRD based on the Le bail refinement technique, SEM,FTIR and EDAX and FTIR techniques. The XRD accompanied by the Le Bail raffinement showed that our samples $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ ; $La_{0,67}Sr_{0,1}Ca_{0,13}Na_{0,1}MnO_3$ ; $La_{0.67}Sr_{0.1}Ba_{0.13}Na_{0.1}MnO_3$ and $La_{0.67}Sr_{0.23}Na_{0.1}MnO_3$ are well crystallized in a perovskite structure in a tetragonal structure ((I41/amd), a high rhombohedral (R3m), an orthorhombic (, and a rhomboedral (, one, respectively. The cell parameters values were determined and discussed. The FTIR spectra identify the characteristic Mn–O bond stretching vibration mode at 607 cm− 1. The SEM micrograph has shown that our ample $La_{0,67}Sr_{0,1}Ca_{0,13}Na_{0,1}MnO_3$ presents a granular and porous microstructure. The grains take a polygonal shape, and their size varied between 1 mm and 8 mm with a homogeneous distribution. Needle-shaped grains were also observed. The analysis by EDAX shows that in addition to the presence of the constituent elements of our samples, other elements such as carbon, silicon, and magnesium are present due to contamination.

**Keywords**: manganites, perovskite, XRD, FTIR, SEM, and EDAX

**الملخص**

في هذا العمل، نقدم تقريراً عن تخليق سلسلة من المانجانيت بالتكوينات التالية:

La0.67Sr0.33MnO3; La0.67Sr0.1Ca0.13Na0.1MnO3; La0.67Sr0.1Ba0.13Na0.1MnO3 La0.67Sr0.23Na0.1MnO3تم تحضير العينات باستخدام طريقة التفاعل في الحالة الصلبة وتحليلها بتقنيات: حيود الأشعة السينية (XRD) مع تنقيح لوبيل، والمجهز الإلكتروني الماسح(SEM) ، وتحويل فورييه للأشعة تحت الحمراء(FTIR) ، والتحليل الطيفي للطاقة المشتتة للأشعة السينية .(EDAX) أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية المصحوبة بتنقيح أنماط الحيود تبلوراً جيداً للعينات في هيكل بيروفسكايت ضمن الأنظمة البلورية التالية على التوالي: رباعي(I41/amd) ، معيني قائم "عالٍ(R3m) "، معيني متعامد المحاور(Pbnm) ، ومعيني .($R\bar{3}$) تم تحديد قيم معلمات الشبكة البلورية. حددت أطياف FTIR نمط الاهتزاز المميز لرابطة Mn–O عند 607 سم−1 في ثماني السطوح .MnO6 أظهرت صور المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) أن عينتنا La0.67Sr0.1Ca0.13Na0.1MnO3 تظهر بنية حبيبية ومسامية. للحبيبات شكل مضلع، ويتراوح حجمها بين 1 ميكرومتر و 8 ميكرومتر مع توزيع متجانس. كما لوحظت وجود أعمدة إبرية الشكل تتوافق مع طور قائم على السيليكون. بين تحليل EDAX جودة النقاء العالية للعينات، حيث أكد وجود جميع العناصر المكونة لها. كما كشف عن آثار كميات ضئيلة جداً من بعض العناصر الشائبة.

**الكلمات المفتاحية :**المانجانيت، البيروفسكايت، حيود الأشعة السينية(XRD) ، تحويل فورييه للأشعة تحت الحمراء(FTIR) ، المجهر الإلكتروني الماسح(SEM) ، التحليل الطيفي للطاقة المشتتة للأشعة السينية.(EDAX)