

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université M.S.B de Jijel
Faculté des Sciences et de la technologie
Département de Génie des Procédés



Mémoire

Présenté pour l'obtention du diplôme de Master

Spécialité : Génie des procédés

Option : Génie des matériaux

Présenté Par :

BOUMALA Fatima

Thème

**Elaboration et étude de l'effet de température du
dernier frittage sur la structure et la
microstructure du composé**



Devant le jury :

Président N. BOUNAR

Rapporteur S. BOUFLIGHA

Examineur F. CHOUIKH

2018/2019

Remerciements

Au terme de cet étude, je remercie tout d'abord, mon Dieu le tout puissant de m'avoir guider de suivre le chemin de la science et donner le courage pour réaliser le présent travail.

Je tiens vivement à exprimer ma profonde reconnaissance et gratitude à mon encadreur M^S BOUFLIGHA SADEK, qui a bien voulu, par son aimable bienveillance, diriger cet étude, qui a fait preuve d'une grande patience. Ses conseils, ses orientations ainsi que, ses qualités humaines et ses intérêts portés pour mon sujet de recherche ma permis de mener à terme ce travail.

J' adresse également tous mes sincères remerciements à l'ensemble des membres du jury d'avoir accepté d'examiner et de juger ce modeste travail. son oublier les gens qui de prés ou de loin ont m'aidé à faire quelques caractérisations, je les remercie vivement.

Enfin une grande salutation à tous ceux qui ont rendu l'ambiance au sein de ma promotion.

DEDICACES

*A ma mère, et mon père qui ont fait de moi se
que je suis maintenant pour leurs sacrifices et leurs efforts
consentis, qu'ils*

*trouvent ici l'expression de ma profonde
affection.*

A mes frères : Khalil , Mohammed, Idris ,Chamsdine.

*A mes sœurs : Ahlam , Karima, Ndjwa ,
Hoda*

Lobna ,Fatiha.

A toute La famille Boumala sans Exception

A mes Amie :Samira ,Dalila, Hanan, Lobna.

Iman , Tohida

*Ainsi que tous les collègues de ma promotion de génie de
mâtereaux.*

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau I.1	Rayon ionique de quelques éléments d'alliage.
Tableau .I.2	Evolution des structures cristallines en fonction de la valeur t
Tableau .I.3	Changements géométriques observés lors des trois stades du frittage en phase solide. X = taille du cou, D = diamètre des particules, ΔL = variation de longueur, L_0 = longueur initiale, S = surface spécifique, S_0 = surface spécifique initiale
Tableau .II. 1	La température et la durée de maintien des traitements thermiques appliqués
Tableau .II. 2	Masse molaire des précurseurs utilisés
Tableau .II. 3	Les masses des composants appliquées
Tableau .II. 4	Température du premier, deuxième et le dernier frittage appliqué à nos échantillons
Tableau .III. 1	valeur des paramètres de maille affinés et celles de la qualité de cet affinement
Tableau .III. 2	Variation de D_s , ρ_s , ρ_x et $P\%$ en fonction de la température du dernier frittage
Tableau .III. 3	Evolution des microcontraintes en fonction de la température du dernier frittage.

Liste des figures

Liste des Figures

Figure. I.1	Maille élémentaire de la structure simple pérovskite ABO_3 , (a) Maille élémentaire de la de la première représentation, (b) maille élémentaire de la deuxième représentation)
Figure. I.2	Structure pérovskite idéale ABO_3
Figure. I.3	Relation entre la maille cubique et la maille orthorhombique
Figure. I.4	Représentation schématique de la structure cristalline rhomboédrique
Figure. I.5	Calcul géométrique du t de la pérovskite cubique ABO_3
Figure. I.6	Structure Pérovskite idéale $AMnO_3$
Figure. I.7	Effet Jahn-Teller sur l'ion Mn^{3+} , après effet du champ cristallin.
Figure. I.8	Micrographie du composé $Pr_{0.067}Sr_{0.33}Ag_xMnO_3$ ($x=0$) à température de frittage $T=1200^\circ C$ (a) et $T=1300^\circ C$ (c)
Figure. I.9	La densification de la surface sous l'effet du traitement thermique du frittage
Figure. I.10	Evolution de la densité relative de frittage en fonction de la durée du frittage
Figure. I.11	Changements géométriques observés lors des trois stades du frittage en phase solide
Figure. I.12	Variation de la taille des cristallites et la taille des grains en fonction de la température du frittage
Figure. I.13	Evolution de la micrographie du composé $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ en fonction de la température du frittage (a) $T=900^\circ C$, (b) $T= 950^\circ C$ et (c) $T=1000^\circ C$
Figure. II.1	Principales étapes de la méthode solide
Figure. II.2	Etapes d'élaboration des oxydes pérovskites par voie sol-gel
Figure. II.3	Diffractomètre des rayons X de type D8 Advance Bruker AXS
Figure. II.4	Schéma du diffractomètre en géométrie 2θ
Figure. II.5	Diffraction des rayons X sur plans réticulaires, schéma illustrant la loi de
Figure. II.6	Diagramme de poudre $I=(2\theta)$
Figure. II.7	Largeur intégrale β
Figure. II.8	Largeur à mi hauteur FWHM

Figure. II.9	Principe de fonctionnement de FTIR
Figure.II.10	Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau
Figure.II.11	Technique d'estimation du gap optique
Figure. II.12	Les étapes de préparation
Figure.II.13	La balance analytique de type Nimbus à haute précision de 10^{-4}
Figure.II.14	(A) Le mortier, (B) Les produits de départ
Figure. II.15	Four de calcination de type Memmert
Figure.II.16	(A) La mortier, (B) Pastillage (C) Les échantillons pastillés
Figure II. 17	Organigramme de protocole d'élaboration des échantillons
Figure.III.1	Organigramme de conversion des fichiers par *.raw ,au fichier *.Xrdml
Figure. III.2	Diagramme de diffraction de rayons X du composé $\text{La}_{0.7}\text{Sm}_{0.05}\text{Ca}_{0.05}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ à différentes températures du dernier de frittage
Figure .III.3	Position des pics les plus intenses suivant les températures du dernier de frittage appliqué.
Figure .III.4	Evolution en fonction de la température du dernier frittage de : (a) : paramètres de maille ; (b) : volume élémentaire de la structure.
Figure .III.5	Evolution de la taille des cristallites à différentes températures du dernier frittage appliquées
Figure .III.6	Evolution de la densité de frittage en fonction de la température appliquée
Figure .III.7	Evolution de la densité X-ray en fonction de la température du frittage appliquée.
Figure .III.8	Evolution de la porosité de frittage en fonction de la température appliquée
Figure .III.9	Evolution de la transmittance en fonction de la longueur d'onde à différentes températures de frittage
Figure.III.10	Evolution de la transmittance du composé ($\text{La}_{0.7}\text{Sm}_{0.05}\text{Ca}_{0.05}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$) en fonction de la longueur d'onde pour différentes températures du dernier frittage
Figure.III.11	Estimation de la valeur du gap optique suivant la température du dernier frittage
Figure.III.12	Evolution du gap optique de matériau traité en fonction de la température appliquée

Sommaire

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : Généralités sur la structure pérovskite, les manganites à structure pérovskite et traitement du frittage	
I.1. La structure pérovskite	3
I.2. Structure cristalline idéale	4
I.3. Structure pérovskite déformée.....	5
I.3.1. Structure orthorhombique	5
I.3.2. Structure rhomboédrique.....	6
I.4. Les conditions de stabilité de la structure pérovskites.....	7
I.5. Les manganites à structure pérovskite.....	9
I.6. déformation liée à la structure électronique.....	10
I.6.1. Effet du champ cristallin.....	11
I.6.2. Effet Jahn-Teller	11
I.7. Les paramètres influençant les propriétés structurales des manganites à structure pérovskite.....	12
I.7.1. Influence du taux de substitution.....	12
I.7.2. Influence du rayon ionique des cations du site-A ou du site-Mn.....	12
I.7.3. Effet du désordre.....	13
I.7.4. Effet du mode et conditions d'élaboration.....	13
I.8. Traitements thermique du frittage.....	15
I.8.1. Différentes étapes du frittage.....	16
I.8.2. Les mécanismes de frittage.....	17
I.8.3. Les paramètres du frittage.....	18
I.8.4. Effet des paramètres du frittage sur la structure et la microstructure des manganites pérovskites.....	20
Chapitre II : Elaboration et techniques de caractérisations du matériau $\text{La}_{0.7}\text{Sm}_{0.05}\text{Ca}_{0.05}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$	
II.1. Quelques Méthodes d'élaboration des mâtériaux	22
II.1.1. Méthode de réaction à l'état solide	22
II.1.2. Méthode sol-gel.....	24
II.2.3. La méthode de Co-précipitation.....	25

II.2. Techniques de caractérisations.....	25
II.2.1.Caractérisation structurale par DRX.....	26
II.2.2. Caractérisations optiques par IR et UV-Visible	31
II.3. Préparation des échantillons	35

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Caractérisation par Diffraction des Ray-X	41
III .1 .1. Identification de la structure et affinement des paramètres cristallins	42
III.1.2. Estimation de la taille moyenne des cristallites D_s	45
III.1.3. Estimation de la porosité de frittage	48
III.1.4. Estimation des microcontraintes ϵ	49
III.2. Caractérisation optique	49
III.2.1. Caractérisation par spectroscopie IR	50
III.2.2. Caractérisation par UV-Visible.....	51
Conclusion générale	54

Introduction générale

Introduction générale

Durant presque une vingtaine d'années passées un grand intérêt a été accordé aux matériaux type pérovskite à base de manganèse, ou manganites, dans le but de trouver des matériaux potentiellement utiles dans plusieurs domaines technologiques tels que l'enregistrement magnétique à très haute densité, les capteurs magnétorésistifs la réfrigération magnétique...etc. Ces matériaux présentent des propriétés particulières, ils ont des propriétés structurales, magnétiques et électriques remarquables. Ces propriétés sont étroitement liées entre elles. Elles sont conférées par l'état de valence mixte Mn^{3+}/Mn^{4+} du manganèse suite à la substitution des terres rares trivalentes par des éléments divalents ou monovalents, le mode d'élaboration, les conditions d'élaboration...etc. Autrement dit, Il existe une forte corrélation entre les propriétés de transport électronique, les propriétés magnétiques et la structure cristalline de ces composés. En faite, l'arrivé à des matériaux de structure cristalline déterminée est la base de toute caractérisation physique. On peut dire que, la détermination des paramètres de la structure qui constitue un matériau est la première étape et fondamentale de toute étude d'un matériau métallique de sorte que, la connaissance de ces informations permet d'accéder par la suite aux autres propriétés physiques (électriques, optiques, ...).

L'obtention des matériaux de faible densité (meilleurs propriétés) tels que la porosité, nécessite une parfaite maîtrise de la densification des matériaux en poudre. Alors un intérêt a été porté sur le traitement de frittage, **qui** est un processus physico-chimique consiste en une consolidation d'un compact en un matériau cohérent sous l'effet de la chaleur, avec ou sans fusion d'un ou de plusieurs de ses constituants.

Ce rapport à pour objet de contribuer à l'étude de l'effet du dernier frittage sur les propriétés structurales du matériau $La_{0.7} Sm_{0.05} Ca_{0.05} Ba_{0.2} MnO_3$ à base de lanthane cristallisant dans la structure de type simple pérovskite.

Le travail qu'on présente dans ce rapport comprend trois chapitres principaux :

Dans le premier, on rappelle à une synthèse bibliographique concernant les matériaux de structure type simple pérovskite, les manganites de structure simple pérovskite, le traitement thermique du frittage et l'effet des paramètres du frittage sur les propriétés structurale des matériaux d'oxyde de manganèse.

On présente dans le deuxième chapitre quelques méthodes d'élaboration en focalisant notre attention sur la méthode des réactions à l'état solide. L'ensemble des techniques de

caractérisations appliquées tout au long de mon travail, à savoir la diffraction des rayons X et la caractérisation par la spectroscopie optique ont trouvé une place dans ce chapitre.

Le troisième chapitre rassemble les résultats obtenus de notre étude, leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles. Finalement, notre étude est achevée par une conclusion générale.

Chapitre I

**Généralités sur la structure pérovskite,
les manganites à structure pérovskite et
les traitements de frittage**

I.1. La structure pérovskite :

Un ensemble important des composés adoptent la structure de type pérovskite, (appellation provenant du nom de minéralogiste russe Lew Alexejewitsch Von Perowski (1792-1856) qui en 1839 découvrit le cristal CaTiO_3 . La formule la plus générale de cette structure est de type ABX_3 où A et B sont les cations et X des anions qui peuvent être O^{2-} , F^- , S^{2-} ...etc. Cette formule est composée d'un sous réseau anionique et de deux sous-réseaux cationiques constitués de cations de tailles différentes et occupant des sites particuliers, notés A et B. La pérovskite idéale ABX_3 où $\text{X}=\text{O}$, est décrite par une structure tridimensionnelle dans laquelle le plus petit cation B, se trouve dans un environnement octaédrique, les octaèdres BO_6 étant reliés entre eux par les sommets (atome d'oxygène), occupent les centres des faces du cube dont les sommets formés d'atome A.

En fait, en fonction du choix de l'origine, il y a deux façons de décrire la structure. Dans la première représentation Figure (1.1(a)) l'atome A se trouve à l'origine, dans la position **1a** (0, 0, 0), B se trouve au centre du cube, dans la position **1b** ($1/2, 1/2, 1/2$), et les oxygène se trouvent au milieu de chaque arête, dans la position **3d** (0, 0, $1/2$). Dans la deuxième façon Figure (1.1(b)) l'origine est déplacée d'un vecteur ($1/2, 1/2, 1/2$). Ce qui amène A à occuper la position **1b** ($1/2, 1/2, 1/2$), B la position **1a** (0, 0, 0) les oxygènes se trouvant au milieu de chaque face, dans la position **3c** ($0, 1/2, 1/2$) [1].

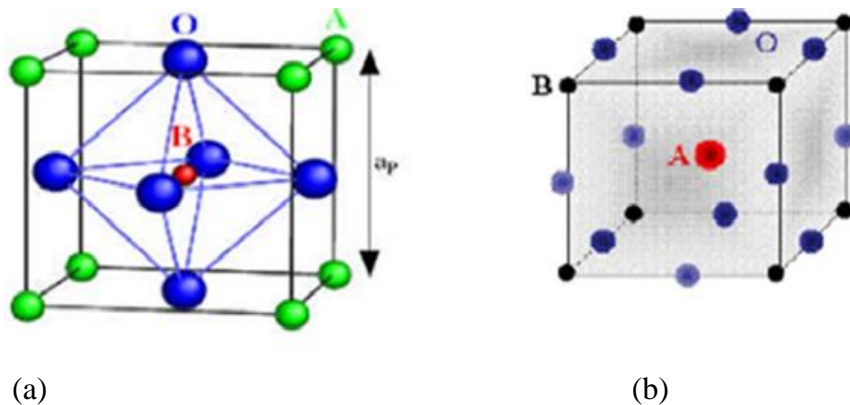


Figure. I.1 : Maille élémentaire de la structure simple pérovskite ABO_3 , (a) Maille élémentaire de la de la première représentation, (b) maille élémentaire de la deuxième représentation [3].

Suivant l'occupation de sites A et B on distingue deux types de pérovskite les pérovskites simples et les pérovskites complexes :

- Les pérovskites simples dont les sites A ou B sont occupés par un seul type d'atome : BaTiO_3 , LaAlO_3 , YbMnO_3 .
- Les pérovskites complexes d'un des deux sites A ou B est occupé par deux types d'atomes : $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$, $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ [2].

I.2. Structure cristalline idéale

La structure cubique est la structure idéale des matériaux de formule chimique de type ABO_3 . Le réseau de Bravais de cette structure présente une symétrie suivant le groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ (n°221)[2]. Le réseau de Bravais des sites B est cubique, les cations A occupent le centre du cube et les ions oxygène occupent les milieux des arêtes. Le site A accueille un alcalino-terreux : Ca, Sr, Ba, ou le Pb et/ou un élément trivalent comme le La, Pr, Nd ...etc. Le site B quant à lui, peut être occupé par un métal de transition tel que le manganèse c'est le cas des matériaux manganites. Les plus gros cations A sont placés aux sommets du cube avec un nombre de coordination 12, le plus petit cation B au centre du cube de charge plus importante avec un nombre de coordination 6, et les anions situés au centre de chaque face du cube en formant des octaèdres réguliers, voir la figure (I.2)[4].

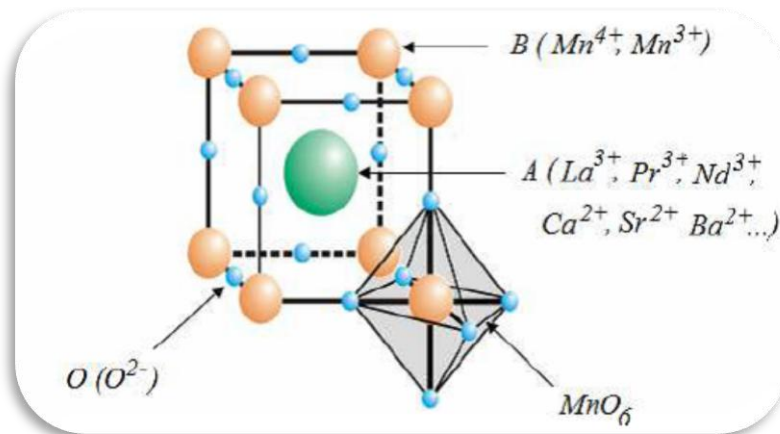


Figure. I.2 : Structure pérovskite idéale ABO_3 [5].

I. 3. Structure pérovskite déformée

La majorité des composés ABO_3 ne cristallisent pas dans la maille élémentaire cubique mais présentent des structures déformées qui peuvent être quadratique, monoclinique, triclinique, orthorhombique ou rhomboédrique. Les déformations observées de la structure pérovskite sont de deux natures différentes : le basculement collectif des octaèdres BO_6 lié à la taille du cation A et leur déformation liée à la valence et à la structure électronique du métal de transition. Autrement dit, les distorsions cristallographiques observées par rapport à la maille cubique proviennent du déplacement atomique. Elles s'expliquent en général par un changement de la taille relative des ions ou par des phénomènes d'ordre électronique des électrons localisés ou des électrons délocalisés. En conséquence, la plupart des manganites ayant l'aptitude des distordre légèrement et de perdre leur symétrie cubique [6].

I.3.1. Structure orthorhombique

La structure pérovskite orthorhombique est déterminée pour la première fois à partir du monocristal GdFeO_3 . Cette structure appartient au groupe d'espace Pbnm . Elle dérive de la structure cubique idéale par un basculement de l'ensemble des octaèdres. La maille élémentaire illustrée par la figure (I.3) peut être décrite comme un parallélépipède d'axes $a_0 = b_0 = \sqrt{2} a_c$ et $c_0 = 2a_c$. Les indices o et c désignent respectivement la maille orthorhombique et la maille cubique. Dans le cas où le rapport des paramètres du réseau vérifie $c_0/a_c < \sqrt{2}$ et $a_0 > b_0$ la structure est orthorhombique.

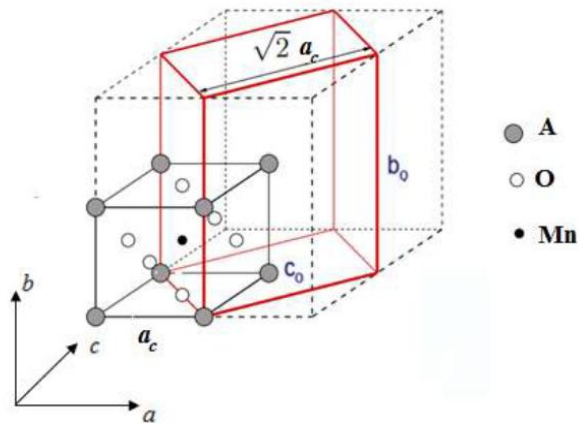


Figure I.3 : Relation entre la maille cubique et la maille orthorhombique [5].

I.3.2. Structure rhomboédrique

La structure rhomboédrique est caractérisée par une symétrie de type $\overline{\text{R}3\text{c}}$ (n° 167). La figure (I.4) illustre la représentation cristallographique de la structure rhomboédrique où les atomes d'oxygène sont décalés par rapport à la structure cubique. Le déplacement des atomes est indiqué par les cercles en pointillés.

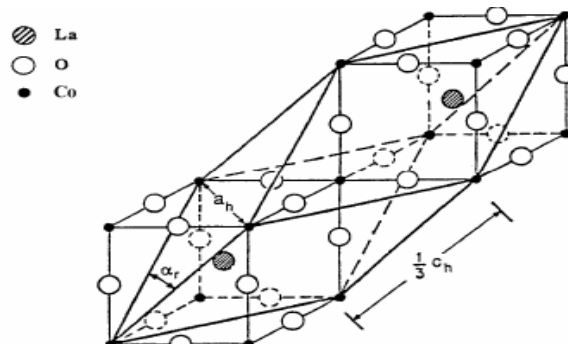


Figure I.4 : Représentation schématique de la structure cristalline rhomboédrique [6].

Les paramètres de la maille rhomboédrique a_R et α_R sont reliés par les expressions :

$$\alpha_R = \frac{1}{3} \sqrt{3a_H^2 + C_H^2} \quad (\text{I.1})$$

$$\sin \alpha_R = \frac{3}{2 \sqrt{3 + \frac{C_H^2}{a_H^2}}} \quad (\text{I.2})$$

Le degré de distorsion de la structure peut être évalué à partir de l'angle α_R de la maille rhomboédrique.

Pour la configuration cubique idéale $\frac{c_H}{a_H} = \sqrt{6}$, $\alpha = 120^\circ$ et l'angle de liaison B-O-B est 180° . Suite à la rotation, l'angle de liaison B-O-B dévie de la valeur de la pérovskite idéale [6].

I.4. Les conditions de stabilité de la structure pérovskite

La stabilité de la structure pérovskite dépend essentiellement du facteur de tolérance et de l'iconicité des liaisons anions-cations.

➤ Facteur de tolérance t

Le facteur de tolérance de Goldschmidt [7], dont le calcul est basé sur le rayon atomique extrait des tables de Shannon [8], permet d'évaluer l'importance de la distorsion de la structure. Cette déformation est due à la taille du cation en site A et/ou en site B. Le facteur de tolérance est donné par l'expression suivante :

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2} (r_B + r_O)} \quad (\text{I.3})$$

Où r_A , r_B et r_O sont respectivement les rayons ioniques des cations A, B et de l'oxygène. La relation précédente est expliquée géométriquement par la figure (I.5) ci-dessous.

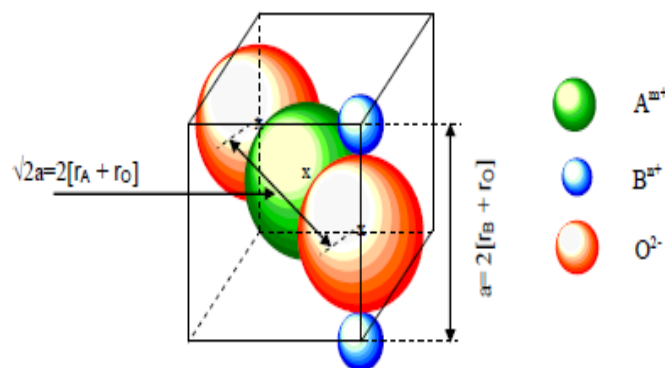


Figure I.5 : calcul géométrique du t de la pérovskite cubique ABO_3 [9].

Le calcul du facteur de tolérance t est basé sur la taille des ions des différents espèces chimiques d'un matériau en utilisant les rayons ioniques donnés par Shannon et Coll. [8] Selon ce critère, la structure cubique est observée pour très proche de l'unité. Le tableau suivant présente le rayon ionique de quelques éléments d'alliage.

Tableau I.1 : Rayon ionique de quelques éléments d'alliage.

Elément	La ⁺³	Sm ⁺³	Ca ⁺²	Ba ⁺²	Mn ⁺³	Mn ⁺⁴	O ⁻²
Rayon ionique (Å)	1,21	1,132	1,18	1,47	0,645	0,53	1,35

Les limites de stabilité de la phase pérovskite (plus ou moins distordue) étant définies par t compris entre **0.75** et **1.06**

En fonction de la valeur du facteur de tolérance, on peut distinguer plusieurs situations qui sont indiquées dans le tableau (I.1) suivant :

Tableau I.2 : Evolution des structures cristallines en fonction de la valeur t .

$t < 0.75$ ilmenite	0.75 < t < 1.06 pérovskite			$t > 1.06$ hexagonal
	0.75 < t < 0.96 Distorsion Orthorhombique	0.96 < t < 0.99 Distorsion rhomboédrique	0.99 < t < 1.06 cubique	

- généralement, on trouve des structures de formes distordues, dans lesquelles la symétrie est abaissée par la rotation des octaèdres BO_6 .
- Pour la valeur $t=1$, la structure pérovskite adopte une structure cubique. Un motif ABO_3 par maille suffit alors pour décrire l'arrangement structural. Le paramètre de maille, noté a est proche de 4Å et correspond à la distance B-O-B. Toute fois, beaucoup de pérovskites présentent une symétrie moins élevée qui nécessite parfois le choix d'une maille plus grande, multiple de la maille cubique idéale. Ainsi, de nombreuses pérovskites présentent des transitions structurales accompagnant un abaissement de symétrie.

La stabilité de la structure dépende également de la polarisabilité des ions du réseau ainsi de la nature des liaisons (la pérovskite type covalente est moins stable que la pérovskite ionique). La structure pérovskite ABO_3 est capable d'accueillir un grand nombre d'éléments de la classification de Mendeleïev sur les sites A et B.

La formation d'un oxyde de structure pérovskite, nécessite que le couple (A^{m+}, B^{n+}) doit satisfaire à un certain nombre de conditions parmi lesquelles la somme des nombres d'oxydation m et n des cations doit être égale à $+6$ pour que la charge du composé soit globalement nulle. Dans le cas où, le cation de plus petite taille (B^{n+}) est placé au sommet d'un cube alors que les anions O^{2-} occupent le centre des arêtes, le cation A^{m+} occupe le centre du cube, la coordination des ions O^{2-} , B^{n+} et A^{m+} sont respectivement 2, 6 et 12. [10]

I.5. Les manganites à structure pérovskite

Les pérovskites à base de manganèse dites manganites ont connu un intérêt juste avec la découverte de la magnétorésistance colossale en 1993 dans des couches minces de $La_{0.66}Ba_{0.33}MnO_3$ [11]. Cette propriété, mise en évidence par Jonker et Van Santen en 1950 [11], consiste en une variation très importante de la résistivité électrique lors de l'application d'un champ magnétique extérieur. En outre, ces matériaux ont montré des diagrammes de phase très riches. Ajoutons également, selon la composition chimique et la structure cristallographique de ces matériaux, ceux-ci peuvent être des matériaux supraconducteurs à des températures relativement élevées, ils sont capables de convertir la chaleur ou la pression mécanique en un courant électrique, accélérer les réactions chimiques ou chuter leur résistance électrique sous l'effet d'un champ magnétique appliqué.

Les manganites à structure pérovskite adoptent pour formulation générale $RE_{1-x}AE_xMnO_3$ où RE est un cation terre rare trivalent (La^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Y^{3+} , ... etc.) et AE est un alcalino-terreux divalent (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , ... etc.). Il est certainement possible d'obtenir des solutions solides complètes où la concentration x varie de 0 jusqu'à 1 c'est le cas de $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ [12] ou de $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (sous certaines conditions d'élaboration) [12]. Ces manganites avec des compositions stœchiométriques non substitués de type $REMnO_3$ ou $AEMnO_3$ ne contiennent respectivement que du manganèse à l'état trivalent Mn^{3+} et tétravalent Mn^{4+} . La substitution de RE par AE (et vice versa) engendre une valence mixte Mn^{3+}/Mn^{4+} qui est à l'origine des propriétés spectaculaires des manganites telle que la magnétorésistance citée précédemment.

La présence d'atomes divalents (alcalino-terreux, Pb, Sr, Ba...etc.) et trivalents (lanthanides, Bi...) dans les systèmes $A_{1-x}A_xMnO_3$ induit une valence mixte du manganèse comprise entre 3 et 4.

Cette valence mixte est à l'origine de la seconde déformation de la structure pérovskite. La maille élémentaire idéale où le cation A occupe les sommets ou le centre des cubes, les ions d'oxygène occupent les milieux des faces ou le centre des arêtes. Le site A accueille un ou plus d'un alcalino-terreux : Ca, Sr, Ba ou le Pb et/ou un élément trivalent comme le La, Pr, Nd ... etc. Le manganèse se trouve en coordination 6 comme a été cité précédemment. La pérovskite idéale est cubique adopte une symétrie Pm3m et grâce à son aptitude de se déformer, elle accepte une grande variété d'atomes à des valences variées. Ceci permet d'avoir une grande variété de compositions résultant d'une insertion d'un composé parent $AMnO_3$ avec un atome alcalino-terreux ayant deux cases vacantes dans sa structure électronique, ce qui donne le bilan des charges suivant :

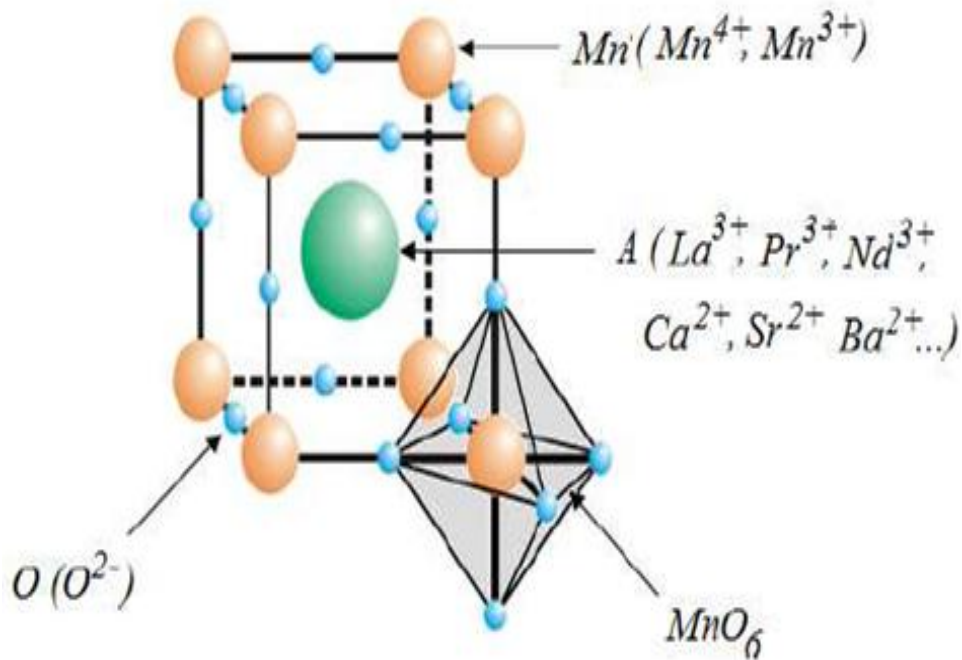


Figure. I.6 : Structure Pérovskite idéale $AMnO_3$. [5]

En effet l'introduction d'un atome divalent dans le composé mère engendre des pourcentages additionnels des ions de Mn^{+4} et Mn^{+3} . Ces ions caractérisés par leurs structures électroniques différentes ont une forte contribution sur les mécanismes de transitions structurales, électronique et de la distorsion de Jahn-Teller

I.6. Déformation liée à la structure électronique

Contrairement à un atome libre, un atome lié à d'autres atomes dans un matériau, ses orbitales électroniques vont modifier par la présence des atomes voisins. En effet, du fait des liaisons chimiques présentes, la charge électrostatique des atomes n'est pas nulle, ce qui produit un champ électrostatique que l'on appelle le champ cristallin. Dans les pérovskites à base de manganèse possèdent des propriétés électroniques ayant un caractère anisotrope qui découle en partie de la distribution particulière de la des électrons de valence des métaux de transition occupant le site B de la pérovskite. L'insertion du cation de manganèse dans une structure octaédrique des anions d'oxygène, celui-ci va subir un champ électrostatique de son environnement d'oxygène local (champ cristallin).

1.6.1. Effet du champ cristallin

Inséré le cation de manganèse dans une structure octaédrique des anions d'oxygène, celui-ci va subir un champ électrostatique de son environnement de symétrie octaédrique. La symétrie du champ cristallin lève la dégénérescence de l'orbital d^3 les niveaux électroniques de l'ion libre sont éclatés en un sous niveau t_{2g} triplement dégénéré (orbitales d_{xy}, d_{xz} et d_{yz}) et un sous niveau e_g doublement dégénéré (orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$). La bande t_{2g} est pleine pour les deux types d'ions Mn^{+3} et Mn^{+4} .

1.6.2. L'effet Jahn-Teller

Le théorème de Jahn-Teller énoncé en 1937 stipule que : Toute configuration moléculaire non linéaire est instable pour un état électronique ayant une dégénérescence orbitale [14 ,13].

L'effet de Jahn- Teller se manifeste de la présence de certains cations, des métaux de transition comme le, Mn^{+3} , Cr^{2+} , Cu^{2+} ... etc., caractérisés par une taille et/ou une configuration électronique totalement différente de celles du manganèse, dans un environnement moléculaire non linéaire. Cependant, la structure cristalline du matériau peut subir une déformation.

La déformation de l'octaèdre entraîne une variation du champ cristallin qui par la suite, modifie le niveau e_g en le divisant en deux sous niveaux (orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$) distincts de différentes énergies. L'effet du champ cristallin ainsi l'effet de Jahn-Teller est schématisé dans la figure (I.7) :

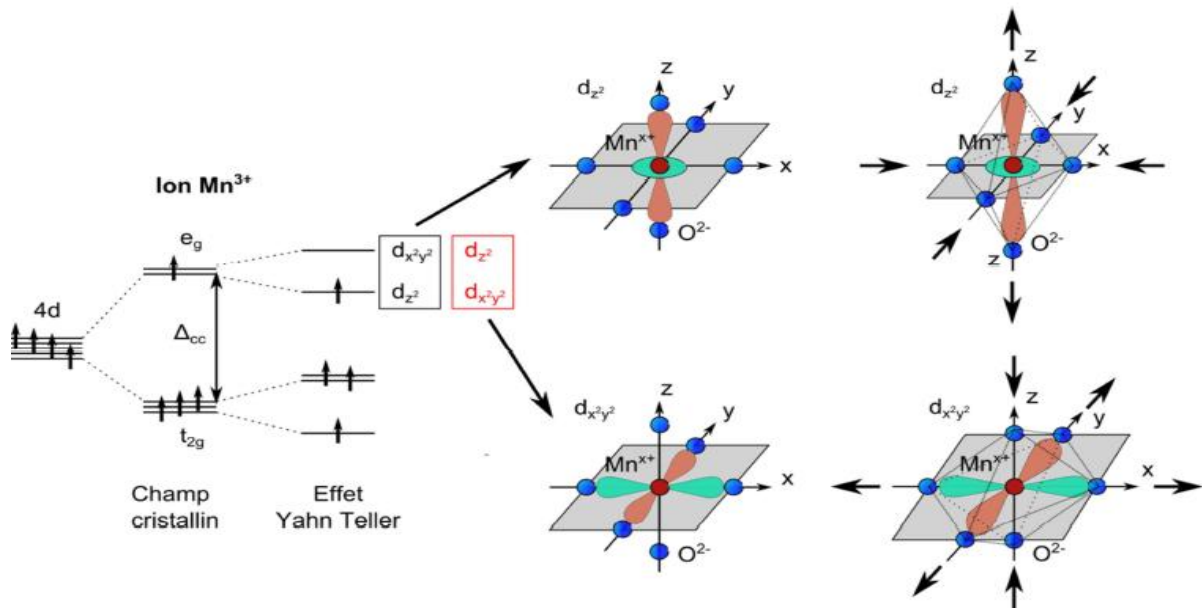


Figure I. 7 : Effet Jahn-Teller sur l'ion Mn^{3+} , après effet du champ cristallin [15].

I.7. Paramètres influençant les propriétés structurales des manganites à structure pérovskite.

I.7.1. Influence du taux de substitution

Les substitutions au niveau du site A et du site Mn dans la formule générale $AMnO_3$ de structure pérovskite, ont fait l'objet de nombreuses recherches [16, 17, 18]. Le principe est de modifier la nature ainsi la taille du le rayon ionique moyen du site A et/ou du site Mn, on agit ainsi, directement sur la distorsion structurale. L'angle de la liaison Mn-O-Mn se trouve changé, en modifiant par la suite la structure et les propriétés physiques de ce type des matériaux. À titre d'exemple les travaux sur les systèmes $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ [19], $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ [20] ont confirmé que le taux de strontium ainsi du calcium ont une influence directe sur la structure en conséquence, la modification les propriétés physiques de ces composés.

I.7.2. Influence du rayon ionique des cations du site-A ou du site-Mn

Le rayon ionique moyen $\langle r_A \rangle$ des cations dans le site A dépend de la composition d'un matériau. La modification de la structure dépend du rayon ionique moyen de site A et de site B cette modification est bien expliquée par Goldschmidt à partir de son facteur de tolérance d'écrit précédemment (voir figure I.3).

I.7.3. Effet du désordre

Le désordre du site A des manganites est apparu pour la première fois dans les travaux de Rodriguez-Martinez et coll. [21] lors d'une étude du système $Ln_{0,7}A_{0,3}MnO_3$. Son effet, comme

celui du rayon ionique moyen $\langle r_A \rangle$, est apparue nécessaire de le prendre en considération dans la structure cristalline des matériaux manganites. Ce désordre résulte de la différence de tailles des différents cations occupant le site A ou le site Mn. Cet effet est quantifiable par l'intermédiaire de la quantité σ^2 appelée variance de la distribution des rayons cationiques sur ces sites. Si l'on considère sur ce site i cations ($i \geq 2$) avec un taux d'occupation x_i et de rayon ionique r_i la variance σ^2 des rayons ioniques par rapport au rayon moyen $\langle r_A \rangle$ s'écrit :

$$\sigma^2 = \sum_i r_i^2 x_i - \langle r_A \rangle^2 \quad (I.4)$$

$$\sum_i x_i = 1$$

La variance σ^2 permet de quantifier le désordre sur le site A ou sur le site Mn ainsi que les déformations locales des octaèdres MnO_6 associées. La diminution de la température de transition isolant-métal qu'ils observent avec l'augmentation du désordre leur fait supposer qu'une valeur élevée de σ^2 peut être vue comme une pré-déformation de la maille, qui tendra à localiser les électrons (augmentation de la résistivité électrique des matériaux).

I.7.4. Effet du mode et conditions d'élaboration :

Le mode d'élaboration (réaction à l'état solide, sol-gel...etc.) ainsi les conditions d'élaboration telles que, la température de frittage, la durée du frittage la concentration des constituants d'un système ont un effet sur la structures et la microstructure des matériaux. De nombreuses tentatives dans la littérature [22], ont remarqué que l'évolution du taux de substitution de $x=0.2$ à $x=0.3$ du lanthane par le calcium Ca dans les composés $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ la structure de celui-ci passe du système orthorhombique au système rhomboédrique. De même, la structure des matériaux $La_{0.65}Ca_{0.35-x}Ba_xMnO_3$ est rhomboédrique (de groupe d'espace R-3C), elle devienne cubique pour $x=0.25$ de groupe d'espace Pm3m [23]. En modifiant la composition du site A de la structure pérovskite implique la déformation de la structure cristalline du matériau, en conséquence, la modification de l'angle de liaison Mn-O-Mn. Ajoutons également, **le désordre des cations sur le site A de la pérovskite à une influence remarquable sur les propriétés physiques et structurales. De leurs parts, Rodriguez-Martinez et Attfield [24] ont quantifié cet effet en utilisant la variance de la distribution du rayon des cations occupant le site A, σ^2 .**

De leur côté, Wang et al. [25], la morphologie de la surface du composé $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ fritté à différentes températures du dernier frittage (voir figure (I.8)), révèle l'impact significatif de la température du frittage sur la taille et la forme du grain et aussi sur la densité surfacique du composé donné. En outre, l'étude de La morphologie de la surface du composé $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ fritté à différente température du dernier frittage est donnée par la figure ci-dessus. Il est clair que la température de dernier frittage a un impact significatif sur la densité surfacique du composé. La

surface du composé fritté à 1200°C présente une densité volumique relativement différente ainsi la densité relative aux différentes températures du dernier frittage.

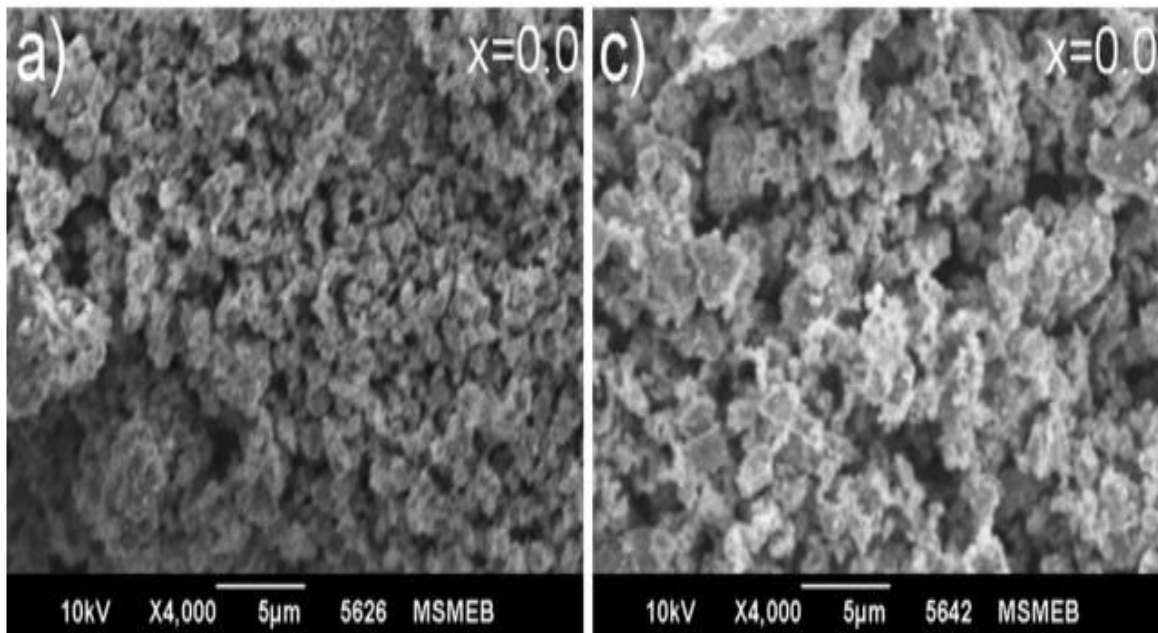


Figure. I.8 : Micrographie du composé $\text{Pr}_{0.067}\text{Sr}_{0.33}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ ($x=0$) à température de frittage $T=1200^\circ\text{C}$ (a) et $T=1300^\circ\text{C}$ (c) [26].

I.8. Traitements de frittage

La majorité des nano-cristaux sont sphériques, parfois ils peuvent présenter une forme elliptique. Dans d'autres cas, les cristallites peuvent développer des faces extérieures, qui leur donnent une forme prismatique ou octaédrique. La morphologie des cristallites est sensible aux conditions de croissance et aux traitements thermiques. Parfois le recuit thermique provoque l'éclatement des cristallites, en réduisant ainsi leurs tailles. On distingue plusieurs type de traitement thermique y compris la trempe, la trempe étagée, le recuit d'homogénéisation, le recuit de normalisation, le recuit de recristallisation, le traitement thermique du frittage....etc. nous nous limitons ici à l'application de ce dernier traitement pour l'élaboration de nos échantillons.

Le traitement du frittage est un processus physico-chimique qui consiste en une consolidation d'un compact de poudres en un matériau cohérent sous l'effet de la chaleur. Autrement dit, le frittage est l'une des opérations les plus délicates et souvent la plus coûteuse lors de la préparation des céramiques. Au cours du cycle thermique, la microstructure se met en place, par transport de matière entre grains, afin de minimiser les excès d'énergies d'interface, ce qui s'accompagne

généralement d'une diminution de la porosité. Cette dernière se manifeste de façon macroscopique par un retrait par rapport à la pièce.

Prenons le cas d'un système de disques arrangés sur un réseau carré, où la tension de surface solide/solide est plus faible que la tension de surface solide/vapeur. Sur l'état initial (cru), les aires des interfaces solide/solide (joints de grains dans le cas d'une céramique) sont très faibles alors que les surfaces solide/vapeur sont considérables (figure I.9) :

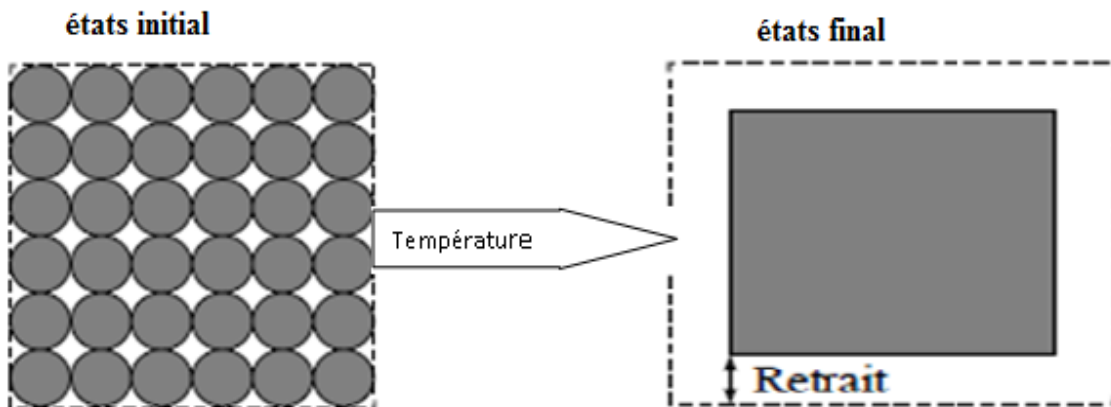


Figure I.9 : La densification de la surface sous l'effet du traitement thermique du frittage [27].

I.8. 1. Les différentes étapes du frittage.

Le frittage a pour but de croître les liaisons entre les grains, consolidant ainsi le matériau, Trois étapes, dont chacune recouvre partiellement la suivante, peuvent être distinguées afin de décrire l'évolution du matériau : Les différentes techniques de mise en forme des poudres de céramique, permettent d'obtenir un échantillon compact possédant une densité relative évolue au-dessus de 92% au cours du stade final comme illustrer par la figure ci-dessous.

Trois stades sont à distinguer :

- Stade de formation des pores où la densité relative évolue entre 55% et 65%. dans ce stade il y a formation rapide des ponts entre les particules (poudre) par transport de matière par le phénomène de diffusion en surface, en volume et aux joints de grains.
- Stade où la porosité ouverte est éliminée, au cours de ce stade on observe une densification importante est apparue (le volume des pores décroît).
- Stade d'élimination de la porosité fermée où la densité relative peut atteindre plus 92% [28].

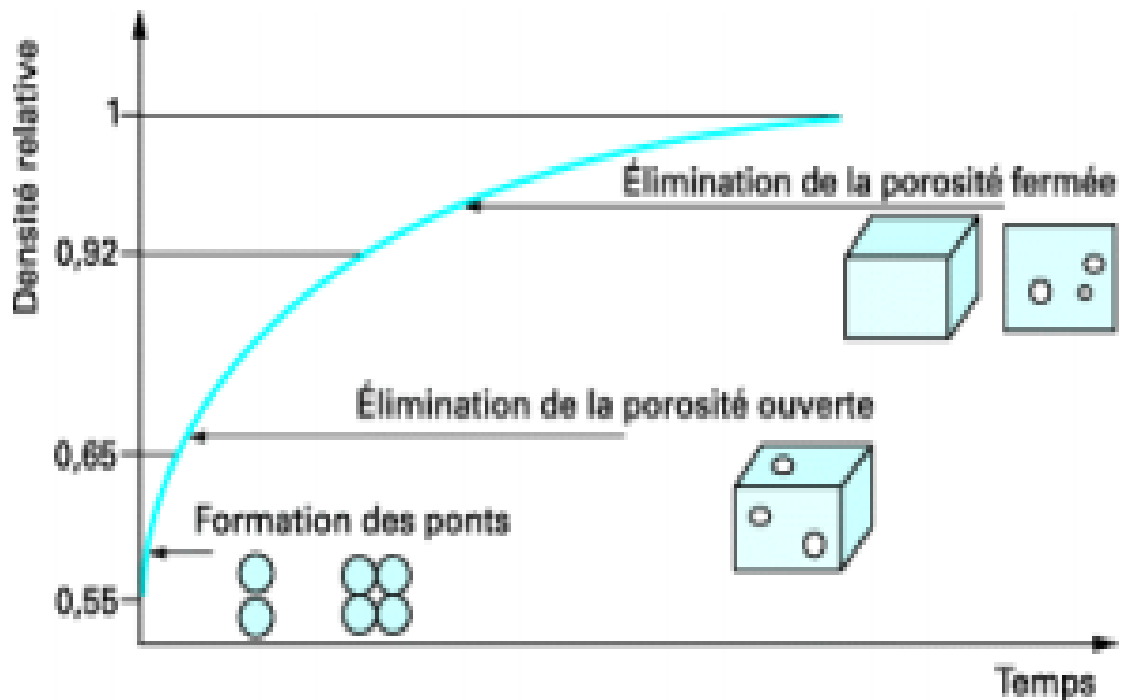


Figure I.10 : Evolution de la densité relative de frittage en fonction de la durée du frittage [28].

I.8.2. Les mécanismes de frittage

Les mécanismes de frittage sont généralement guidés par Les chemins de transport de la matière qui peuvent être en volume du réseau, en surface des grains et suivant les joints de grains et la phase vapeur. Tous les mécanismes provoquent une croissance des zones de raccordement qui conduit à une consolidation du matériau. On distingue plusieurs mécanismes de frittage qui conduisent à une consolidation à cause d'une densification par rapprochement des centres des grains (diffusion à travers les joints de grains), alors que d'autres mécanismes provoquent une consolidation sans densification (diffusion en surface des grains).

De point de vue physico-chimique, il existe trois types de frittage : Le frittage en phase solide et le frittage en phase liquide et frittage réactif. On se limite dans ce rapport d'aborder le frittage en phase solide.

➤ Frittage en phase solide :

Ce type de frittage au cours duquel tous les constituants restent solides. L'évolution microstructurale menant à la densification du matériau est assurée par un déplacement d'atomes *via* des mécanismes de transports de masse tels que la diffusion ou l'évaporation-condensation. Le

frittage en phase solide se déroule en trois différents stades: le stade initial, le stade intermédiaire et le stade final (Figure I.11). Les changements géométriques observés, eux, sont présentés dans le (Tableau I.2). Ceux-ci regroupent les paramètres importants dans le suivi du frittage comme la taille relative des cous de frittage X/D (neck size ratio), la densité relative, le retrait linéaire et la réduction de la surface spécifique S/S_0 .

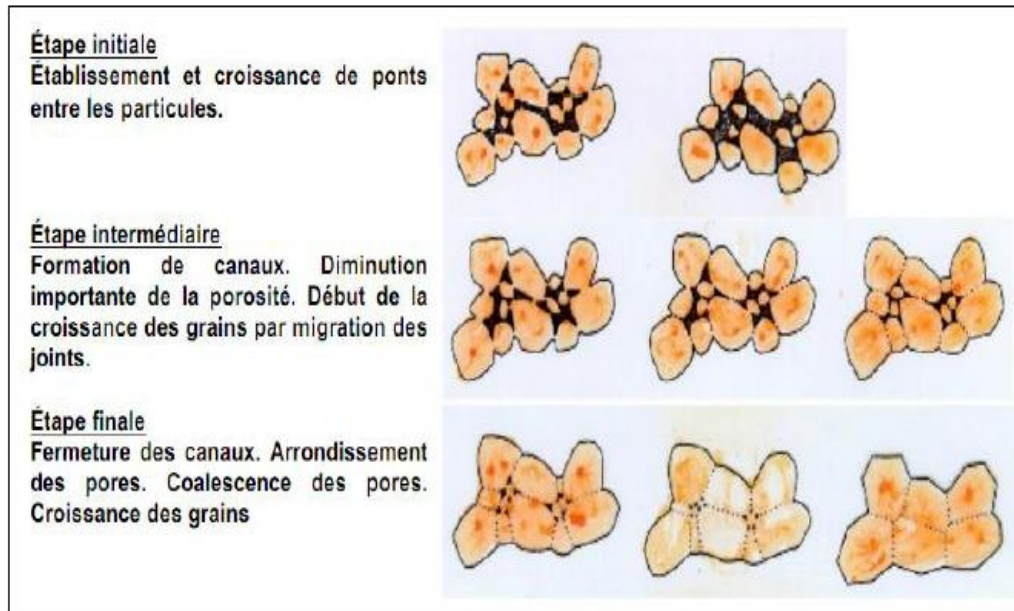


Figure I.11 : Changements géométriques observés lors des trois stades du frittage en phase solide [29].

Tableau I.3. Changements géométriques observés lors des trois stades du frittage en phase solide. X = taille du cou, D = diamètre des particules, ΔL = variation de longueur, L_0 = longueur initiale, S = surface spécifique, S_0 = surface spécifique initiale [30].

	Stade initial	Stade intermédiaire	Stade final
Taille relative des cous, X/D	$< 0,33$	$0,33 \text{ à } 0,5$	$> 0,5$
Densité relative, %	$60 \text{ à } 66$	$66 \text{ à } 92$	> 92
Retrait linéaire, $\Delta L/L_0$ %	< 3	$3 \text{ à } 13$	> 13
Surface spécifique, S/S_0 %	$100 \text{ à } 50$	$50 \text{ à } 10$	< 10

I.8.3. Les paramètres du frittage.

➤ **La durée du frittage**

La durée du frittage est liée aux plusieurs paramètres, le plus dominant est la température du frittage. Celle-ci est en relation avec la durée du frittage de sorte que, le maintien du frittage diminue à mesure que la température du frittage augmente

➤ **La température du frittage.**

La température idéale de frittage est de l'ordre de $2/3$ ou $3/4$ de la température de fusion du matériau à fritter. Une élévation de la température peut favoriser le mouillage, augmenter la solubilité et/ou diminuer la viscosité du matériau. [31]

➤ **La vitesse de chauffage**

La structure finale d'un matériau fritté dépend de la vitesse de chauffage. Lors du processus de frittage une vitesse de chauffe très faible peut favoriser un grossissement de grains.

➤ **La taille et la forme de grains**

La taille et la forme de grains sont des paramètres qui influent sur la densification et la diffusion des éléments d'alliage. Selon le procédé d'obtention des poudre, le grain de poudre peut être de plusieurs formes (sphérique, arrondie, dendritique...). L'utilisation d'une poudre de forme sphérique conduit à l'élimination considérable des pores et l'augmentation de la densité du compact en réduisant le volume de celui-ci.

Plusieurs travaux expérimentaux en mis en évidence l'effet du traitement de frittage sur les dimensions des particules [31, 32, 33]. L'emploi d'une répartition granulométrique convenable permet d'améliorer la densité en cou d'augmenter le nombre de points de contact entre les grains.

L'évolution de la taille des cristaux obtenue à partir de la forme des pics XRD et celle de la taille de grain estimée de la micrographie obtenue par SEM en fonction de la température du dernier frittage sont illustrées par la figure ci-dessous. Les deux tailles précitées augmentent avec la température de frittage [34].

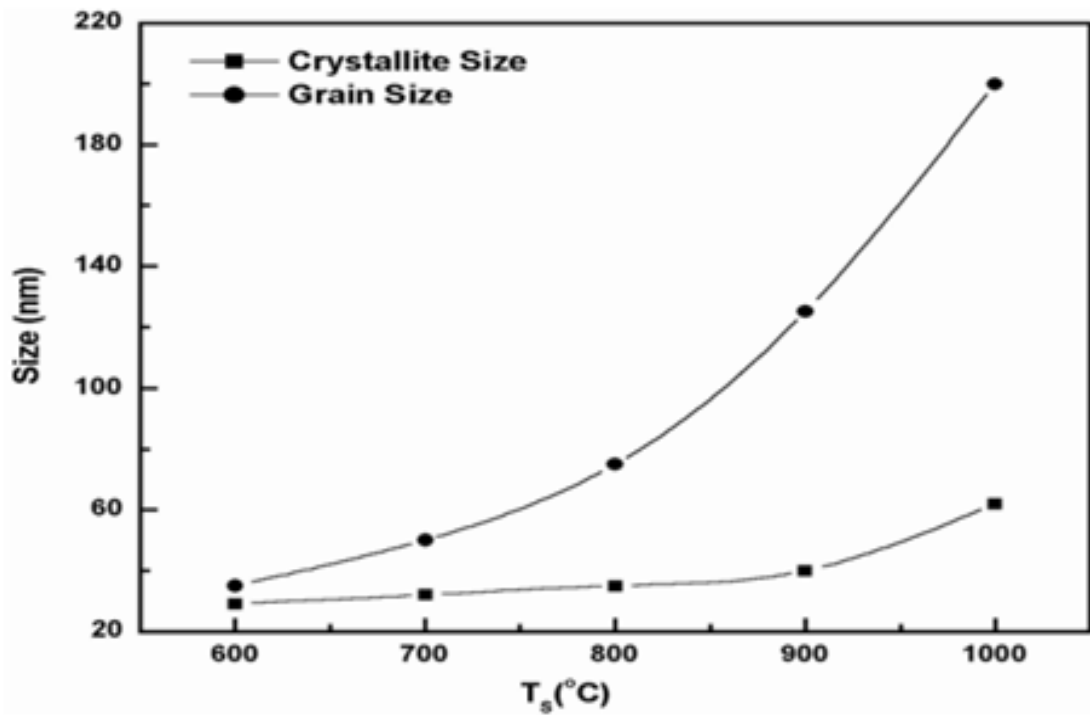


Figure I.12 : Variation de la taille des cristallites et la taille des grains en fonction de la température du frittage [34].

I.8.4. Effet des paramètres du frittage sur la structure et la microstructure des manganites pérovskites

Comme était signalé précédemment la température du frittage ainsi la durée de maintien à la température du frittage ont un effet sur la structure et la microstructure des matériaux. On remarque que la morphologie de la surface du composé $L_{a0.7}C_{a0.3}MnO_3$ fritté à différentes températures du dernier frittage voir figure (I.13), révèle l'impact significatif de la température du frittage sur la taille et la forme du grain et aussi sur la densité surfacique du composé donné. En outre, l'étude de la morphologie de la surface du composé $L_{a0.67}C_{a0.33}MnO_3$ fritté à différente température du dernier frittage est donnée par la figure ci-dessous,. Il est clair que, la température du dernier frittage a un impact significatif sur la densité surfacique du composé. La surface du composé fritté à 1000°C présente presque 0% pores, la densité volumique ainsi la densité relative aux différentes températures du dernier frittage sont important [25].

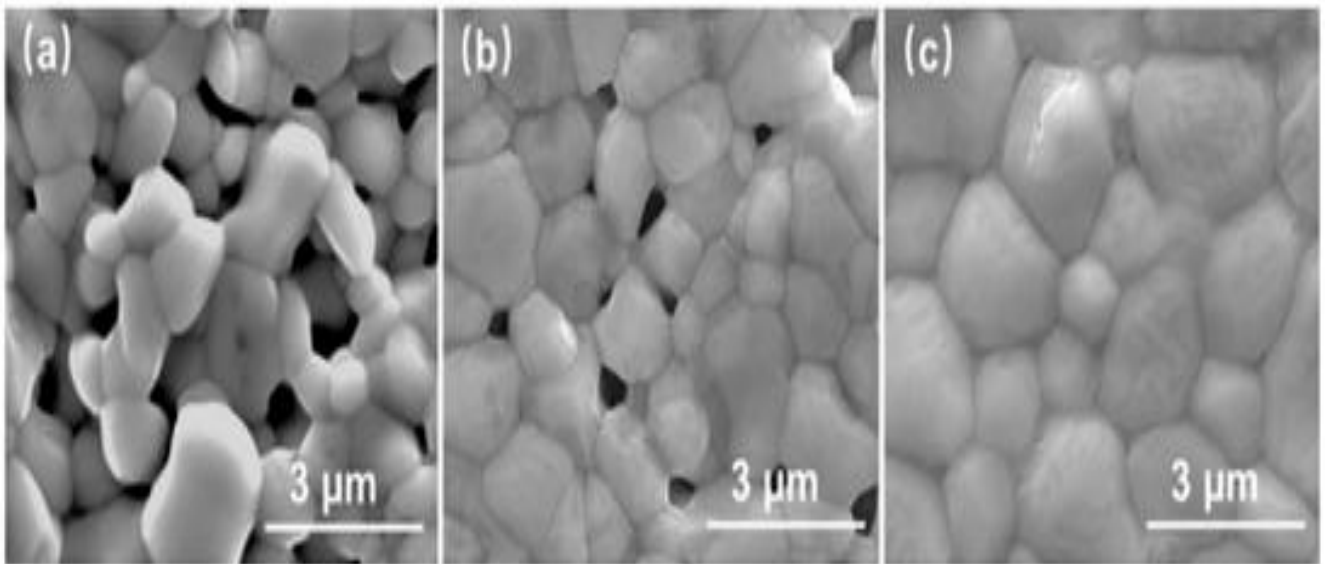


Figure I.13 : Evolution de la micrographie du composé $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ en fonction de la température du frittage (a) $T=900^\circ\text{C}$, (b) $T=950^\circ\text{C}$ et (c) $T=1000^\circ\text{C}$ [25].

De sa part Siwach et coll [34], selon la micrographie du composé $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ on remarque que, la taille du grain augmente tandis que, la porosité diminue avec l'augmentation de la température de dernier frittage du composé traité. Le composé fritté à la température la plus élevée ($T=1000^\circ\text{C}$) présente une meilleur connectivité entre les grains.

Chapitre II

**Elaboration et techniques de
caractérisations du
matériau $\text{La}_{0.7}\text{Sm}_{0.05}\text{Ca}_{0.05}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$**

Introduction

La préparation des échantillons est l'étape la plus importante de mon travail. En réalité, l'obtention des matériaux de structure cristalline est la base de toute caractérisation physique. On présente ensuite l'ensemble des techniques de caractérisations appliquées tout au long de mon travail à savoir la diffraction des rayons X et la caractérisation par la spectroscopie optique.

II.1. Quelques Méthodes d'élaboration des matériaux

II.1.1. Méthode de la réaction à l'état solide

La méthode d'élaboration des oxydes de structure (pérovskites) par réaction à l'état solide est l'une des méthodes les plus utilisées dans la chimie du solide. A la base de cette méthode se trouve la réaction par traitement thermique entre deux ou plusieurs substances sous forme solide à une température inférieure à la température de fusion des constituants d'un l'alliage donné. La pesée des réactifs (oxydes et/ou des carbonates) sous forme des poudres, s'effectue d'une manière bien précise. Un broyage du mélange des poudre sera appliqué afin d'obtenir un mélange homogène des poudres de taille micrométrique ou nanométrique qui facilite par la suite la cinétique des réactions chimiques entre les différents constituants du mélange. La figure (II.1) ci-dessous présente l'ensemble des étapes du procédé d'élaboration de nos échantillons

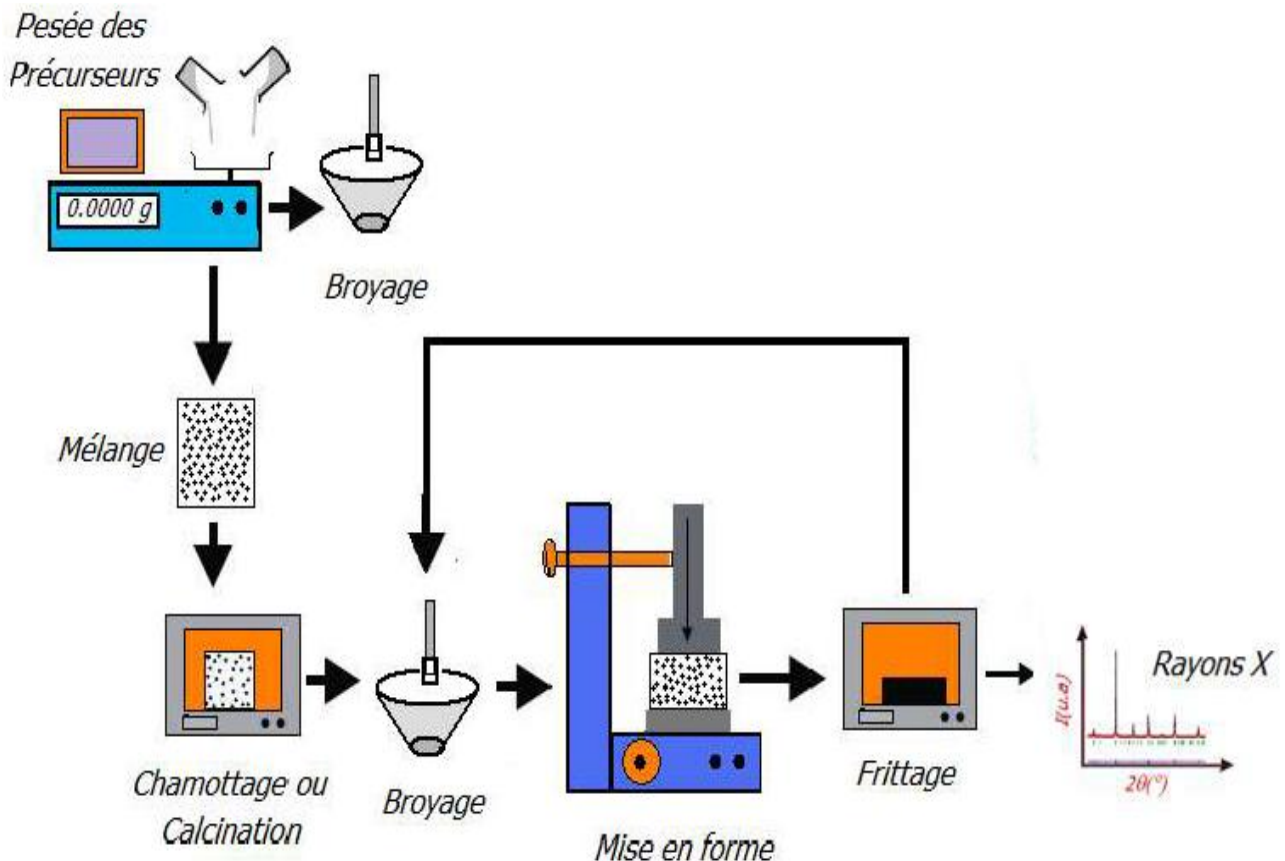


Figure. II.1 : Principales étapes de la méthode solide [5].

Le procédé d'élaboration comporte les parties suivantes :

➤ **Pesée de la matière première :**

La matière première est constituée d'oxyde, et de carbonate sous forme de poudre. Celle-ci peut être décrite comme de grains de petite taille (de l'ordre de quelques micromètres), de forme régulière, avec une répartition de taille plus au moins homogène. Les poudres sont pesées suivant les quantités stœchiométriques prévues par la formule chimique du matériau traité.

➤ **Mélange broyage :**

Le broyage du mélange est l'une des phases essentielles dans le cycle de fabrication d'un matériau à structure pérovskite. A la fin de cette opération, on obtient des mélanges de grains fins et de taille moyenne voisine de $1\mu\text{m}$.

➤ **Calcination**

La calcination est le traitement thermique préliminaire à effectuer son but est d'éliminer l'humidité et de décarbonater totalement le mélange des échantillons. Ceux –ci sont soumis à un cycle thermique, éventuellement sous atmosphère contrôlée, au cours duquel ils vont, par des phénomènes de diffusion en phase solide, réagir et former la phase recherchée. Au cours de cette réaction il y a dégagement de dioxyde de carbone et éventuellement d'un peu de vapeur d'eau.

➤ **Pastillage**

Le pastillage des poudres peut être effectué en matrice fermée ou en condition isostatique avec ou sans application de contraintes extérieures (température par exemple). Dans notre cas nous avons choisi la compression isostatique. Cette technique consiste à introduire la poudre dans un récipient (moule de diamètre de 13mm) en acier inoxydable de haute dureté. Ce moule est placé dans une enceinte et subit une pression à l'aide d'une presse hydrostatique (presse à l'huile). Cette méthode de compression nécessite un recuit thermique afin de compléter la densification de la pièce considérée [35]

➤ **Frittage**

Le frittage est une opération qui permet par diffusion atomique à chaud d'établir de matière entre les grains en suite de réduire la porosité, les températures de ce traitement thermique sont inférieure à la température ou température de fusion des mélange.

II.1.2. La méthode sol-gel

La première polymérisation sol-gel a été réalisée par le chimiste français Jacques Joseph Ebelmen, qui décrivit dès 1845, la conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à

l'air humide. Cependant, le commencement de la polymérisation sol-gel date des années 1930 avec l'utilisation d'un procédé sol-gel pour fabriquer des récipients en verre.

Le terme sol-gel correspond à l'abréviation «solution-gélification». On peut évoluer ce «sol» par le biais de réactions chimiques, en un réseau à viscosité infinie, appelé «gel». Le procédé par voie sol-gel, contrôle mieux l'homogénéité des grains de taille à échelle nanométrique. Les étapes de ce procédé d'élaboration sont présentées par la figure (II.2) ci-dessous.

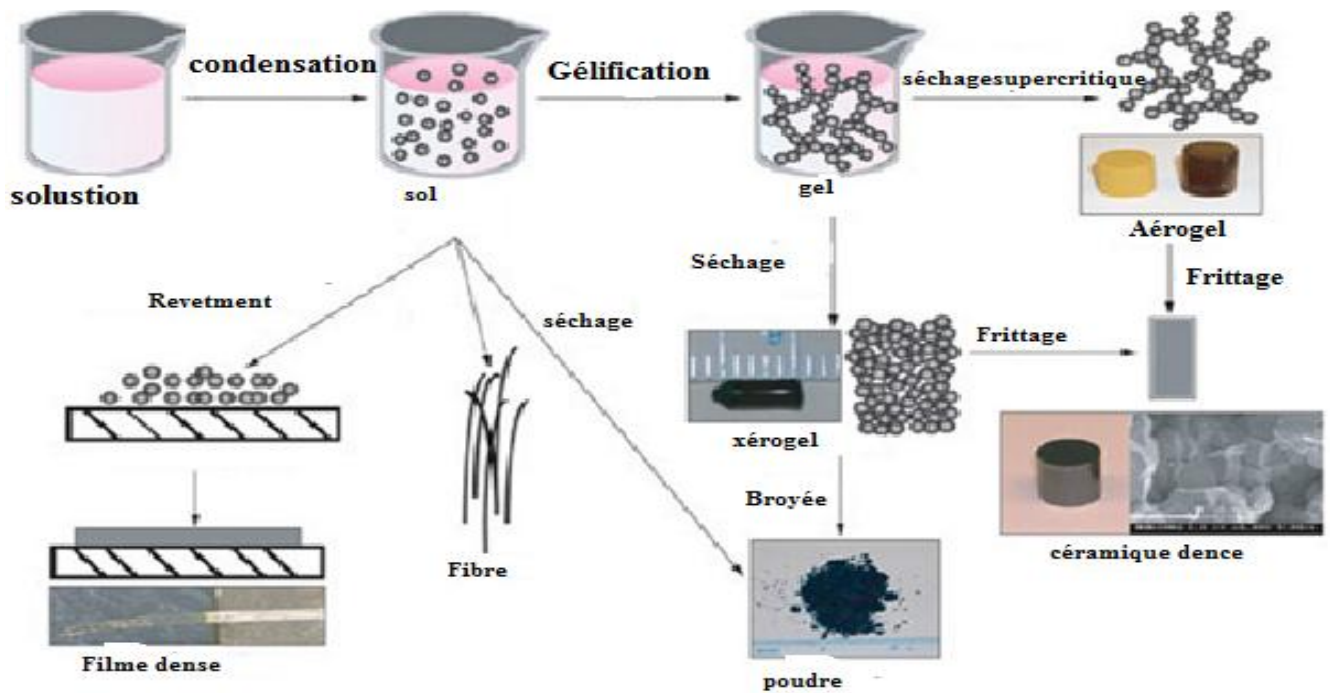


Figure. II.2. : Etapes d'élaboration des oxydes pérovskites par voie sol-gel [36].

II.2.3. La méthode de Co-précipitation

La méthode de Co-précipitation est la plus ancienne parmi les techniques d'élaboration des oxydes pérovskites. La Co-précipitation des précurseurs de la pérovskite permet d'obtenir des composés amorphes et même relativement homogène. Dans cette méthode, les précurseurs sont mélangés dans l'eau, les espèces sont ensuite précipitées en milieu basique. Après les étapes intermédiaires de décantation, rinçage et filtration, le précipité subit un lavage. Une fois séché, le précipité amorphe est calciné jusqu'à l'obtention de la phase pérovskite. Cette méthode permet d'obtenir des cristaux de taille très fine. La maîtrise de la cinétique de la génération d'un précurseur, de la naissance des germes par condensation, de la croissance de germes par condensation et le vieillissement des particules est nécessaire pour maîtriser la morphologie, la taille et la distribution de tailles des particules.

Cette méthode présente un faible rendement à cause de la multiplication des étapes de la synthèse et de la difficulté du contrôle du PH de la Co-précipitation des métaux. De plus, la présence de phases secondaires dans le solide final est souvent observée surtout lorsque celui-ci est calciné à une température relativement basse [37]

II.2. Techniques de caractérisations

II.2.1. Caractérisation structurale par DRX

C'est une méthode de caractérisation non destructive. Elle consiste à irradier l'échantillon par des rayons X et analyser l'intensité diffractée. Cette technique d'investigation permet d'identifier les phases cristallisées présentes dans tout matériau en comparaison avec un fichier de références (ASTM). L'analyse des diffractogrammes (la position, la forme et l'intensité relative des raies) permet d'avoir diverses caractéristiques d'un matériau cristallisé. Par exemple, la position des raies permet d'identifier la phase cristalline et le calcul de ses paramètres de maille. La forme des raies donne une information sur la taille des domaines cohérents de diffraction et sur le taux de défauts de structure présents dans l'échantillon

➤ Le principe de diffraction des Ray-X

A partir d'un diffractomètre de poudre utilisé à température ambiante, on enregistre des diffractogrammes. Cet appareil (BRUKER - D8) est équipé d'un système goniométrique (2θ) figure (II.3) ci-dessous un monochromateur arrière permettant d'éliminer la raie K_β de l'anticathode de cuivre, la radiation utilisée correspond à la raie K_α du cuivre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$)



Figure. II.3: Diffractomètre des rayons X de type D8 Advance Bruker AXS.

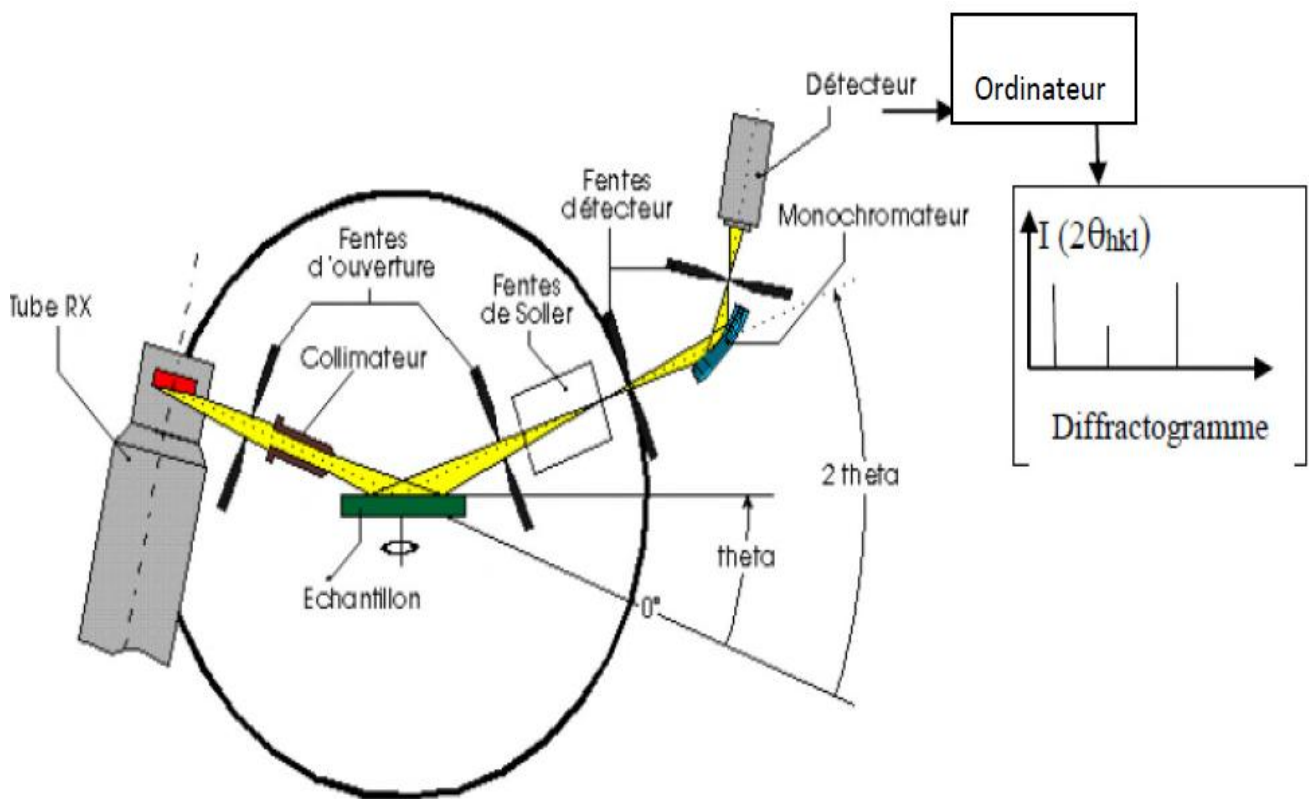


Figure. II. 4 : Schéma du diffractomètre en géométrie 2θ [38].

Le principe d'obtention des diffractogrammes est illustré par la figure (II.4). La poudre du matériau à traiter est bombardée par un faisceau des rayons X monochromatique de longueur d'onde connue. Une fois les rayons X arrivent en contact de la poudre, ils seront diffractés par les atomes

et interférés entre eux : dans le cas où les ondes arrivent en opposition de phase, leurs effets se compensent. L'interférence se traduit dans le diffractogramme par la ligne du fond du signal. Au contraire, si les ondes arrivent en phase, leurs effets s'ajoutent et l'interférence se traduit par un pic dans le diffractogramme. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives peuvent être déterminées par la formule dite loi de Bragg. Cette dernière est désignée par l'expression ci-dessous.

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

n : L'indice de réfraction.

d_{hkl} : La distance interplanaire entre les plans de la famille

θ : L'angle de diffraction.

λ : La longueur d'onde des rayons X

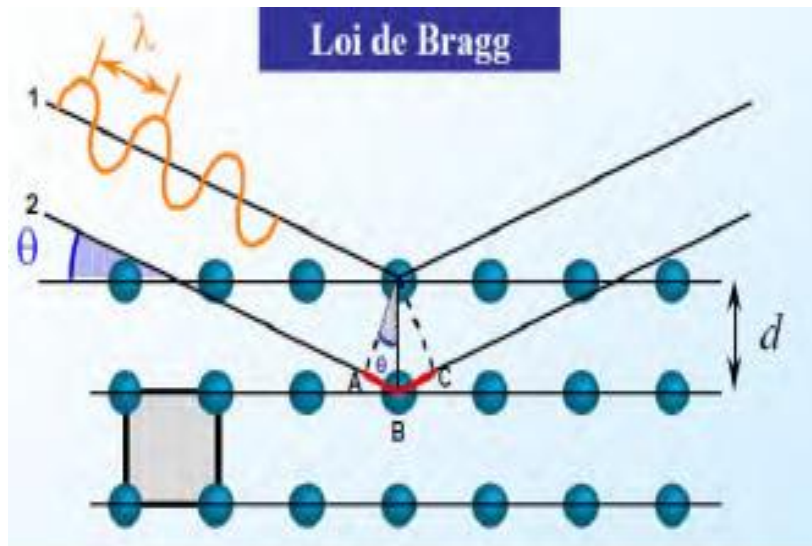


Figure II.5 : Diffraction des rayons X sur plans réticulaires , schéma illustrant la loi de Bragg [38]

➤ Composition d'un diagramme de Poudre

Pour analyser une structure cristalline par la méthode de diffraction X sur poudre, la première étape est l'enregistrement du diagramme de poudre. Une fois l'enregistrement est effectué, on obtient comme données brutes un diagramme en deux dimensions donnant le nombre de coups de photons X reçus par le détecteur en fonction de sa position sur le cercle de diffraction Figure (II.6)

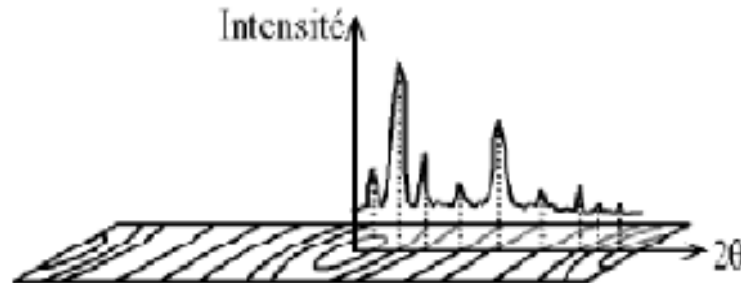


Figure II.6 : Diagramme de poudre $I=(2\theta)$

Un diffractogramme est la somme de quatre contributions différentes :

- La position des raies de diffraction, liée à la maille élémentaire du cristal.
- l'intensité de ces raies de diffraction, qui sont significatives de la structure à l'intérieur de la maille.
- le profil des raies, qui dépend de la résolution expérimentale du diffractomètre et caractéristiques de la poudre à étudier.
- le fond continu, qui peut donner une information sur la présence d'une composante due à la présence d'un matériau amorphe [39]

➤ **Affinement des paramètres de la structure cristalline d'un matériau**

C'est en 1969 que la procédure de l'affinement des paramètres structurales a vu le jour est appliquée pour la première fois par Rietveld en se basant sur des données de la structure (paramètres cristallins, le groupe de symétrie, position des atomes..) approximativement connue [40].

➤ **Facteurs de qualité de l'affinement**

Trois facteurs de fiabilité de l'ajustement des paramètres de la structure cristalline sont à distinguer : le Goodness of fit (Gof), le R-profile (R_p) et le <<- weighted profile (R_{WP}), ces deux derniers correspondent aux pourcentages d'écart entre diffractogramme mesuré et calculé, tandis que le Gof présente le rapport entre l'écart observé et l'écart attendu théoriquement. Ils sont donnés par les expressions suivantes :

$$\text{Gof} = \left[\frac{\sum_i w_i (y_{\text{obs } i} - y_{\text{calc } i})^2}{N - P - C} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.2})$$

$$R_p = \frac{\sum |y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc})|}{\sum y_i(\text{obs})} \quad (\text{II.3})$$

$$R_{wp} = \frac{\sum w_i (y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc}))^2}{\sum w_i (y_i(\text{obs}))^2} \quad (\text{II.4})$$

Avec:

$Y_{i\text{obs}}$ et $Y_{i\text{calc}}$: sont les intensités observées et calculées respectivement au point $2\theta_i$

➤ **Estimation de la taille des cristallites (loi de Scherrer)**

A l'aide de la relation de Scherrer qu'on peut estimer la taille des cristallites (D_s) la valeur moyenne des micro-contraintes internes $\langle \varepsilon \rangle$ ainsi la densité de dislocation (ρ_D) à partir de la largeur à mi-hauteur des pics caractéristiques de la structure. De nombreux travaux [41] ont pour objet d'évaluer la taille des cristallites à partir du profil des raies de diffraction ray-X en utilisant la méthode de Scherrer présentée par l'expression suivante :

$$D_s = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II.5})$$

K : Facteur de forme ($\approx 0,9$ lorsque la largeur est à mi-hauteur)

λ : Longueur d'onde du rayonnement en (nm)

β : La largeur du pic est définie comme étant le rapport entre l'intégral du profil du pic et la hauteur maximale de ce dernier.

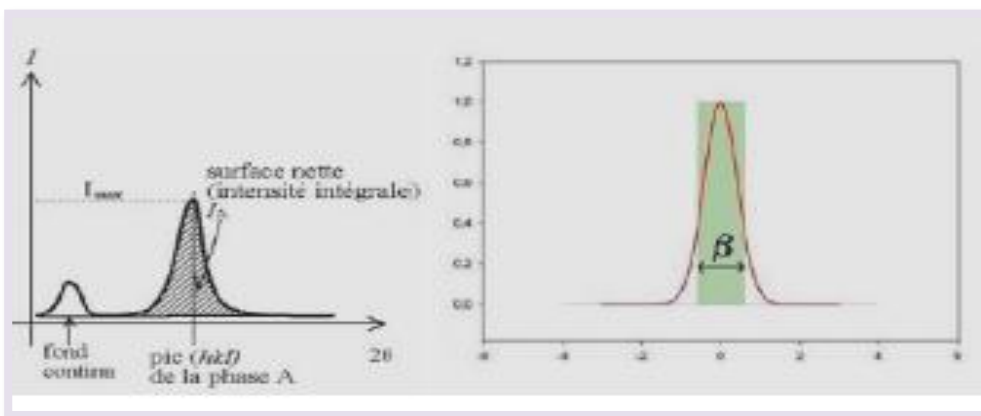


Figure. II.7 : Largeur intégrale β

)

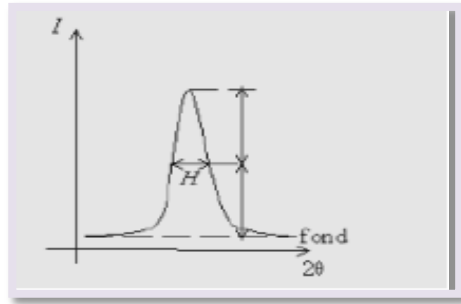


Figure II.8 : Largeur à mi hauteur **FWHM** [42].

➤ Estimation de la porosité de frittage (P%) :

La porosité (p%) est l'un des défauts cristallins de la structure d'un matériau, elle a une influence remarquable sur ses propriétés physiques (électrique, magnétique, magnéto transport.. etc.). ce paramètre est estimé par la l'expression suivante :

$$P(\%) = [1 - (\rho_s / \rho_x)].100 \quad (\text{II.6})$$

où ρ_s et ρ_x sont respectivement la densité de frittage et la densité ray-X définies par les relations suivantes [43]: $\rho_s = m / (\pi r^2 \cdot h)$ avec m , r et h sont respectivement la masse, le rayon et l'épaisseur de l'échantillon et $\rho_x = 8M / (N \cdot V)$ avec M , N et V sont respectivement la masse moléculaire, nombre Avogadro et le volume élémentaire de la maille.

➤ **Estimation des micro-contraintes ϵ** :

Les microcontraintes fait partie des propriétés mécaniques d'une structure cristalline d'un matériau. Elles sont des forces internes granulaire ou transgranulaire d'une structure de matière. Elles résultent de plusieurs origines, mécanique, thermique, électrique,...etc, Ces forces induisent des déformations de la maille cristalline en faisant varier les distances interréticulaire entre les plans cristallins d'une structure cristalline en conséquence, décaler la position des pics. L'estimation du taux des microcontraintes d'une structure à partir de l'analyse de diffraction des rayons X est décrit par l'expression suivante: [44,45]

$$\epsilon = (\beta \cos \theta) / 4 \quad (\text{II.7})$$

Où β est la largeur à mi-hauteur (décrite par FWHM dans le programme Jana 2006 appliqué).

II.2.2. Caractérisations optiques par IR et UV-Visible

Parmi les techniques d'analyse non destructive on trouve les méthodes optiques. Elles permettent de caractériser un grand nombre de paramètres. Deux types de méthodes optiques sont à distinguer: Les méthodes qui étudient la réponse optique du matériau à une excitation telle que photo et cathode-luminescence et les méthodes qui analysent les propriétés optiques du matériau telles que les mesures de transmittance et de réflectance. Ces mesures spectroscopiques permettent de déterminer l'indice de réfraction optique, l'épaisseur du matériau et le gap optique

➤ Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La technique de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) permet de sonder le comportement optique d'un échantillon dans le domaine infrarouge entre $1,35 \mu\text{m}$ (7400 cm^{-1}) et $200 \mu\text{m}$ (50 cm^{-1}), cet intervalle correspond au domaine de vibration de molécules. Cette technique permet d'identifier certains groupements ainsi donne des informations structurales à partir de leurs propriétés vibrationnelles. Le rayonnement infrarouge excite des modes de vibration (déformation, élongation) spécifiques et caractéristiques des liaisons chimiques. La comparaison entre le rayonnement incident et celui transmis par l'échantillon permet de déterminer les espèces chimiques en présence

Autrement dit, l'absorption du rayonnement IR par un matériau correspond à deux principaux types de vibrations :

- **Vibration d'élongation (de valence)** : c'est le mouvement des atomes le long de l'axe de la liaison ce qui mène vers une vibration de la distance interatomique
- **Vibration de déformation angulaire** : le mouvement des atomes en dehors de l'axe de la liaison, lors de ce mouvement la distance de la liaison reste constante.

Lorsque la longueur d'onde ou l'énergie du faisceau est de l'ordre de grandeur de l'énergie de vibration de la liaison, le rayonnement IR sera absorbé et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchi ou transmise. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre également de la géométrie de la structure (ou de la molécule) et en particulier de sa symétrie.

La position des bandes d'absorption dépend en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Les informations tirées des spectres sont qualitatives où les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements

chimiques présents dans le matériau analysé et quantitatives où l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupement chimique responsable de l'absorption

Le principe de fonctionnement d'un spectromètre IRTF est schématisé sur la figure (II.9)

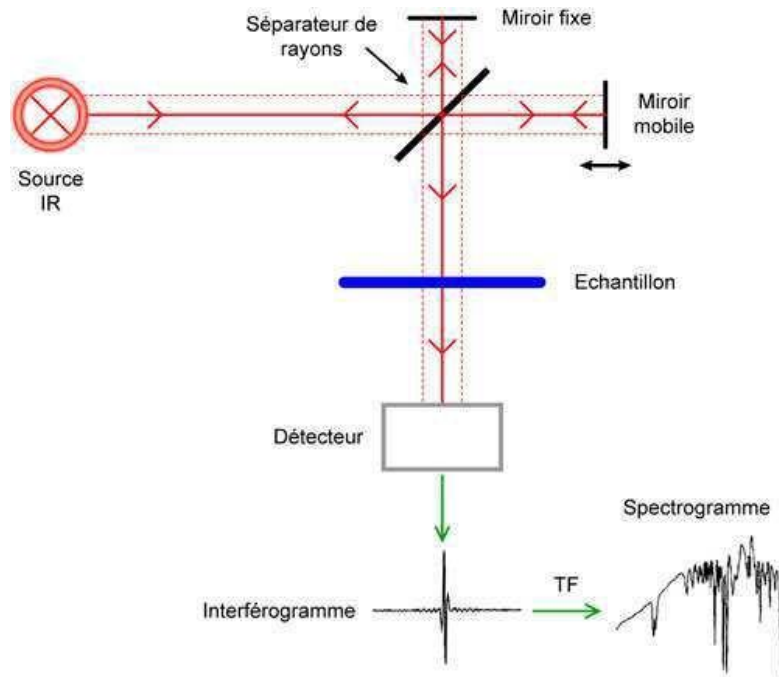


Figure II.9 : Principe de fonctionnement de FTIR [46].

➤ Spectroscopie UV-Visible

La technique de spectrophotométrie UV-Visible est basée sur la propriété de la Matière, et plus particulièrement de certaines molécules, d'absorber certaines longueurs d'ondes du spectre UV-visible. Elle permet de réaliser des dosages grâce à la loi de Beer-Lambert qui montre une relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration, aussi bien qu'une étude structurale des complexes par l'étude des spectres d'absorption. Cette méthode est basée sur l'utilisation d'un spectrophotomètre qui détermine l'absorption d'une solution pour une longueur d'onde donnée ou pour une plage de longueurs d'ondes judicieusement choisie.

Avant de rentrer dans les détails, commençons en disant que les deux grandeurs caractéristiques d'une molécule en spectroscopie UV-visible seront sa longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{\max}) et son coefficient d'absorption (ϵ_{\max}) à λ_{\max} donnée. Précisons que λ_{\max} correspond à la longueur d'onde la mieux absorbée par la molécule, et ϵ_{\max} l'aptitude plus ou moins importante à absorber les photons à cette longueur d'onde[47].

➤ Le principe de Spectrophotomètre optique à double faisceau

Le spectrophotomètre à double faisceau est destiné au tracé des spectres d'absorption UV-visible. A partir du rayonnement émis par la source, on obtient un faisceau monochromatique de longueur d'onde variable, au moyen d'un monochromateur prisme ou réseau. Puis ce faisceau est envoyé vers un récepteur qui l'envoie alternativement vers la cuve de référence puis vers la cuve contenant l'échantillon.

Un système de miroir permet d'envoyer ces deux faisceaux vers le même capteur qui reçoit donc alternativement le faisceau d'intensité I_0 de référence et le faisceau d'intensité I_1 transmis par l'échantillon.

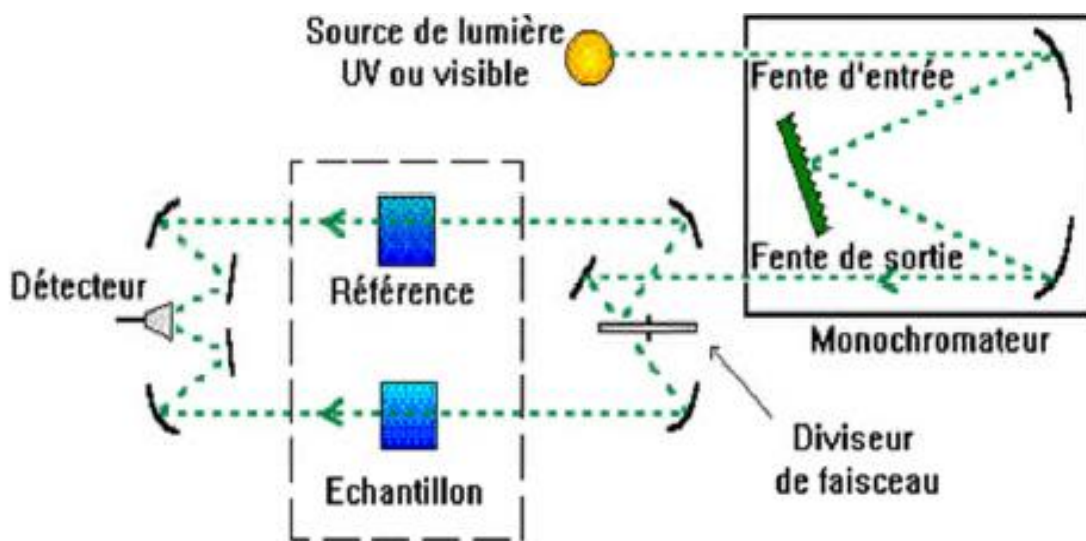


Figure .II.10 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau [48].

➤ Lois de Beer-Lambert :

Groupements d'atomes placés sur le trajet de la lumière: des lois connues relient cette absorption à ce nombre dans certaines conditions opératoires. Ce sont les lois de **Beer- Lambert**, Qui établit une proportionnalité entre la concentration d'une entité chimique en solution, l'absorbance de celle-ci et la longueur du trajet parcouru par la lumière dans la solution :

$$A = \log (I_0 / I) = \alpha. l. C \quad (\text{II.8})$$

Avec:

α : Coefficient d'absorptivité molaire (l/mol. cm).

A : Absorbance ou densité optique

l : Epaisseur ou longueur du chemin optique en (cm)

C : Concentration molaire en mol /l

T : Transmittance, $T=I / I_0$

I_0, I : intensité du faisceau avant et après la traversée de la cuve. [49]

➤ Le gap optique

La présente technique de mesure permet de déterminer la transmittance optique d'un matériau et l'énergie de sa bande de gap (E_g). L'enregistrement des spectres donne la variation relative de la transmittance (%) en fonction de la longueur d'onde (nm) dans le domaine de l'UV-Visible. La relation de Beer -Lambert mentionnée précédemment permet de calculer le coefficient d'absorption α . Le tracé de la tangente de la courbe $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ permet d'estimer le gap optique d'un matériau, voir la figure II.10

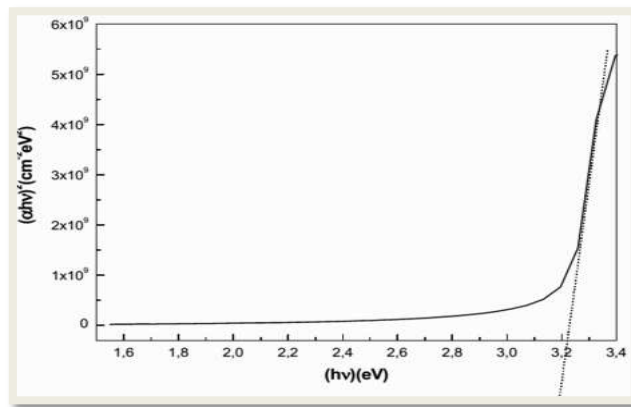


Figure. II.11 : technique d'estimation du gap optique [50].

II.3. Préparation des échantillons

Quatre échantillons ont été préparés à partir du mélange des poudres d'oxydes (oxyde de lanthane (La_2O_3), oxyde de samarium (Sm_2O_3), oxyde de manganèse), des carbonates de calcium et les carbonates de baryum. L'enchaînement des étapes appliquées (Fixer les précurseurs de départ selon la formule chimique déterminée, calcul des masses et pesée, Mélange et broyage, Calcination, Pastillage et Cycle de frittage +broyage +pastillage) est présenté par la figure ci-dessous.

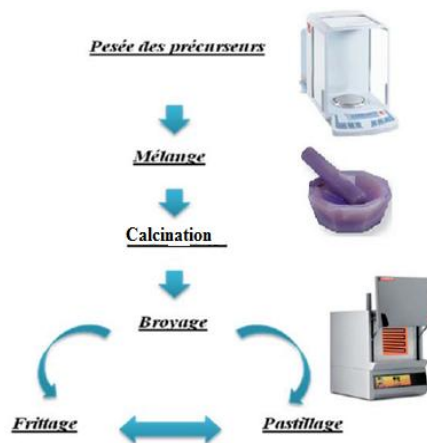


Figure .II.12 : Les étapes de préparation des échantillons.

Les conditions d'application des traitements thermiques de calcination et de frittage sont décrites par le tableau ci-dessous

Tableau. II.1 : La température et la durée de maintien des traitements thermiques appliqués.

Le matériau : $\text{La}_{0.7}\text{Sm}_{0.05}\text{Ca}_{0.05}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$						
Calcination du mélange	Premier frittage	Deuxième frittage	Dernier (3 ^{ème}) frittage			
T=900°C Pendant 12H	T=1150°C Pendant 10H	1150°C pendant 10H	<i>Ech (1)</i>	<i>Ech (2)</i>	<i>Ech (3)</i>	<i>Ech (4)</i>
			1150°C Pendant 7H	1200°C Pendant 7H	1250°C Pendant 7H	1280°C Pendant 7H

Tableau. II.2 : Masse molaire des précurseurs utilisés :

Produits	Masse molaire (g/mol)	Produits	Masse molaire (g/mol)
La_2O_3	325,808	BaCO_3	197,335
Sm_2O_3	348,72	CaCO_3	100,07
MnO_2	86,93		

Les précurseurs de départ avec ses masses molaires utilisés sont présentés par le tableau ci-dessous.

Nos échantillons de formule chimique $\text{La}_{0.7}\text{Sm}_{0.05}\text{Ca}_{0.05}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ ont été préparés par la méthode de diffusion à l'état solide. La masse de départ de chaque échantillon est $m= 2,5\text{g}$. Connaissant la masse molaire et la fraction molaire de chaque constituant on peut calculer la masse molaire du mélange à traiter. Dans notre cas, la formule stœchiométrique de nos échantillons est $\text{La}_{0.7}\text{Sm}_{0.05}\text{Ca}_{0.05}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$. Sa masse molaire est :

$$M = \frac{0,7}{2}M (\text{La}_2\text{O}_3) + \frac{0,05}{2}M (\text{Sm}_2\text{O}_3) + 0,05M (\text{CaCO}_3) + 0,2M (\text{BaCO}_3) + M (\text{MnO}_2)$$

Par application numérique on trouve $M=254,336 \text{ g/mol}$

Détermination du rapport de proportionnalité : $R = \frac{254,336}{2,5} = 101,734$

Pour calculer la masse des composants d'un seul échantillon, on doit diviser sa masse molaire par le rapport de proportionnalité (R). Les masses des composants appliquées

Tableau .II.3 : les masses des composants appliquées.

Produits	La_2O_3	Sm_2O_3	$CaCO_3$	MnO_2	$BaCO_3$
Masse utilisée (g)	1,1208	0,0856	0,0491	0,8545	0,3892

La pesée a été effectuée par une balance électronique (figure II .13) suivantes

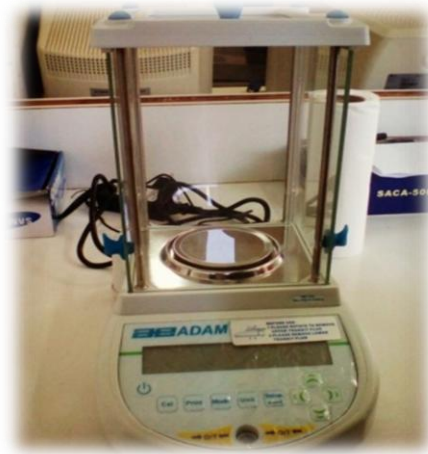


Figure .II .13 : La balance analytique de type Nimbus à haute précision de 10^{-4}

➤ Mélange et broyage

Après la mesure des masses de tous les échantillons, un broyage manuel préliminaire dans un mortier en agate est effectué pendant quelques minutes afin de bien mélanger les produits de départ.



Figure II.14 : (A) Le mortier, (B) Les produits de départ

➤ Calcination

La calcination est le traitement thermique préliminaire à effectuer, elle a pour objet d'éliminer l'humidité et décarbonater totalement le mélange de nos échantillons. Ce traitement nécessite un chauffage aux environs de 900°C, un maintien durant 12 heures suivi d'un refroidissement lent au four. Le four utilisé est de type « Memmert » sa forme est illustré par la figure ci-dessus.



Figure II.15 : Four de calcination de type Memmert

➤ **broyage et pastillage**

Après la calcination on fait un broyage à main à l'aide d'un mortier en agate pendant 30 minutes afin d'homogénéiser la poudre, de réduire la taille des grains et d'augmenter la réactivité entre les éléments d'alliage. Les équipements utilisés avant l'étape de traitement thermique sont rassemblés dans la figure .II.4 ci- contre



Figure II.16 : (a) La mortier, (b) Pastillage (c) Les échantillons pastillés.

➤ **Traitement du frittage appliqué**

Tableau II.4 : Température du premier, deuxième et le dernier frittage appliqué à nos échantillons.

Frittage	Les échantillons			
	(1)	(2)	(3)	(4)
Premier	1150°C	1150°C	1150°C	1150°C
Deuxième	1150°C	1150°C	1150°C	1150°C
Dernier	1150°C	1200°C	1250°C	1280°C

➤ Protocole de preparation du materiau $\text{La}_{0.7}\text{Sm}_{0.05}\text{Ca}_{0.05}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$

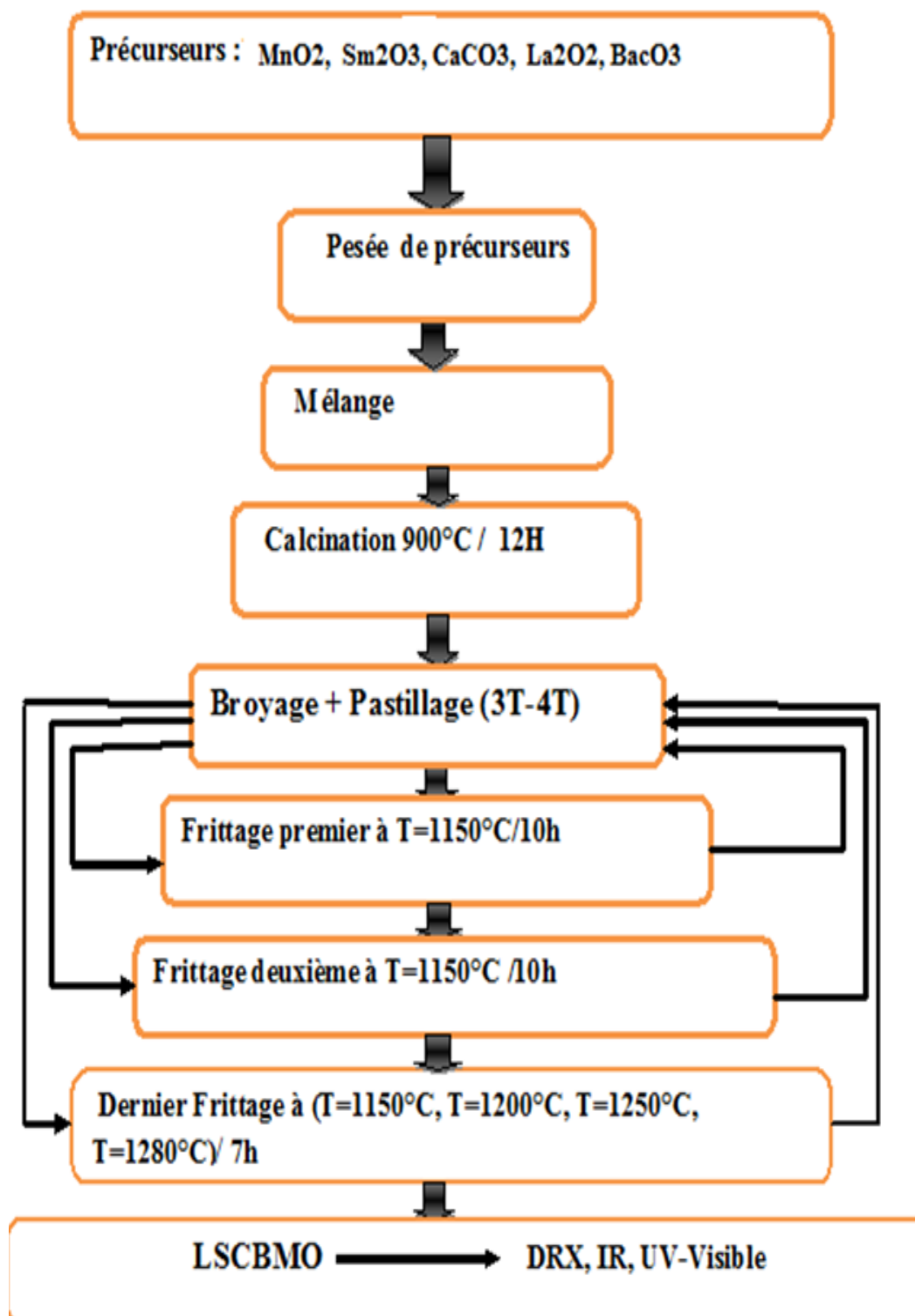


Figure II. 17: Organigramme du protocole d'élaboration des échantillons.

Chapitre III

Résultats et discussions

Introduction

Dans ce chapitre je présente les résultats expérimentaux selon les techniques de caractérisations suivies à savoir la diffraction des ray-X, spectroscopie IR et la spectroscopie UV-Visible. Les interprétations des résultats obtenus ont trouvé une place dans ce chapitre.

III.1. Caractérisation par Diffraction des Ray-X :

Les résultats reçues de l'application de la technique de diffraction des rayons X sont des fichiers d'extension (*.raw). Les programmes qu'on dispose tels que X'pert HighScor et le Jana 2006 ne permettent pas d'appliquer des fichiers de format (*.raw). En conséquence, le passage par une série de conversion des fichiers est nécessaire. L'application des logiciels convX et X'pert HighScore permet de régler ce problème de sorte que, le premier permet d'avoir des fichiers de format (*.sd) qui par la suite on l'utilise dans le second programme. A travers ce dernier, on obtient des fichiers dont l'extension (*.xrdml) qu'on peut l'ouvrir par le programme Jana 2006. L'organigramme présenté par la figure III-1 indique l'enchaînement des étapes à suivre afin de rendre mes résultats discutables.

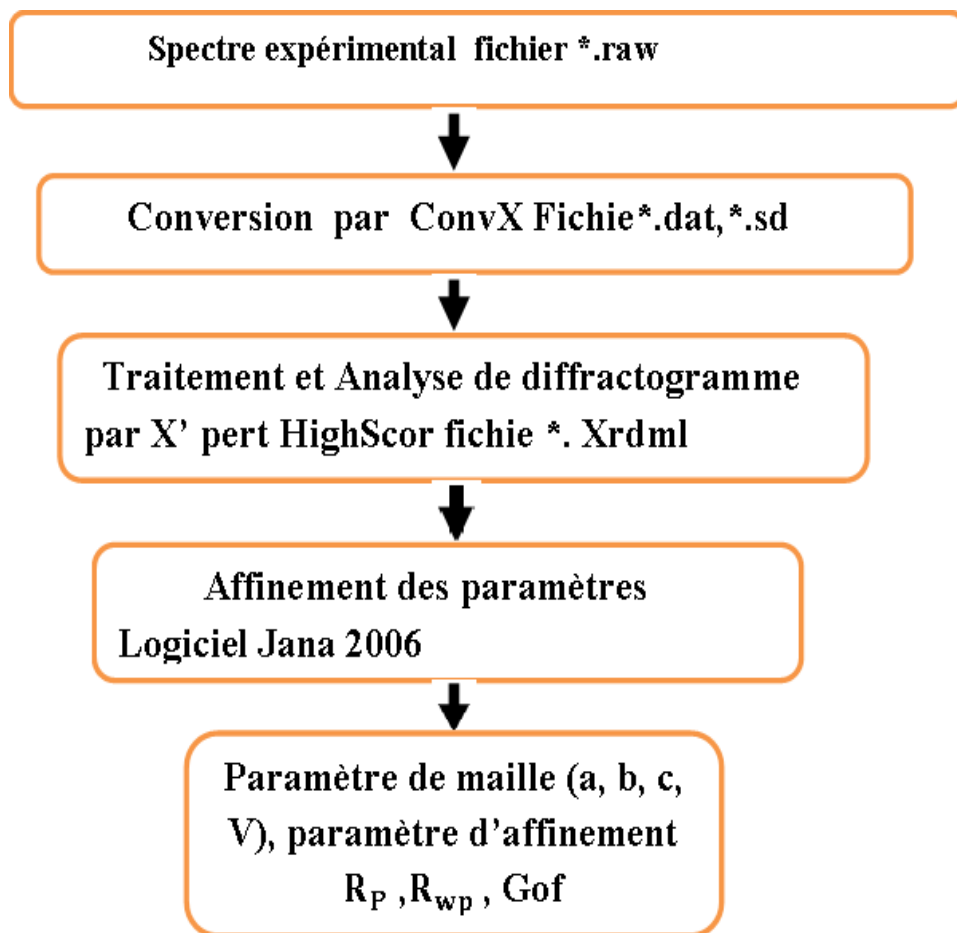


Figure.III.1 : Organigramme de conversion des fichiers *.raw, aux fichiers *.Xrdml

III.1.1. Identification de la structure et affinement des paramètres cristallins

L'effet de la température du dernier frittage sur la structure de l'oxyde de manganèse $\text{La}_{0.7}\text{Sm}_{0.05}\text{Ca}_{0.05}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ a été analysé par la méthode DRX. La figure (III.2) révèle l'ensemble de diffractogrammes des échantillons élaborés par méthode de la réaction à l'état solide.

L'identification des phases par la diffraction des ray- X se base principalement sur les positions des raies dans le profil de diffraction. La forme des raies particulièrement la largeur mes donne des informations supplémentaires et souvent précieuses. Cette mesure nous informe sur l'amplitude des oscillations thermiques des atomes dans leurs sites dans le réseau cristallin.

A température ambiante, la qualité du diffractogramme présenté par la figure (III.2) indique que, le composé est bien cristallisé (très faible bruit de fond). La position des pics caractéristiques de la structure de nous matériau confirme la présence de la structure simple pérovskite [51]. On remarque également, tous les pics de l'ensemble des échantillons traités sont couverts à l'exception l'échantillon fritté à 1250°C son spectre de diffraction présente une petite réflexion de plus, elle est désignée par une étoile sur le diffractogramme, sa position est au environ de $2\theta = 35^\circ$.

L'utilisation des fiches ASTM permet de caractérisée la réflexion de plus apparue sur le spectre de diffraction des ray-X de l'échantillon fritté à 1250°C . Cette faible intensité est due probablement à la présence des traces de SiO_2 voire l'annexe.

On note aucun changement de phase avec l'évolution de la température du dernier frittage. La structure de l'ensemble des échantillons traités aux différentes températures (1150°C , 1200°C , 1250°C et 1280°C) est monophasée. Elle se cristallise sous le système orthorhombique selon la symétrie Pbnm (N° 62).

Le calcul théorique du facteur de tolérance $t=0.89$ déterminée selon sa formule motionnée au chapitre I, confirme le système orthorhombique de la structure déformée du composé élaboré. Ce résultat confirme ce qui a été trouvé dans des études précédentes [52].

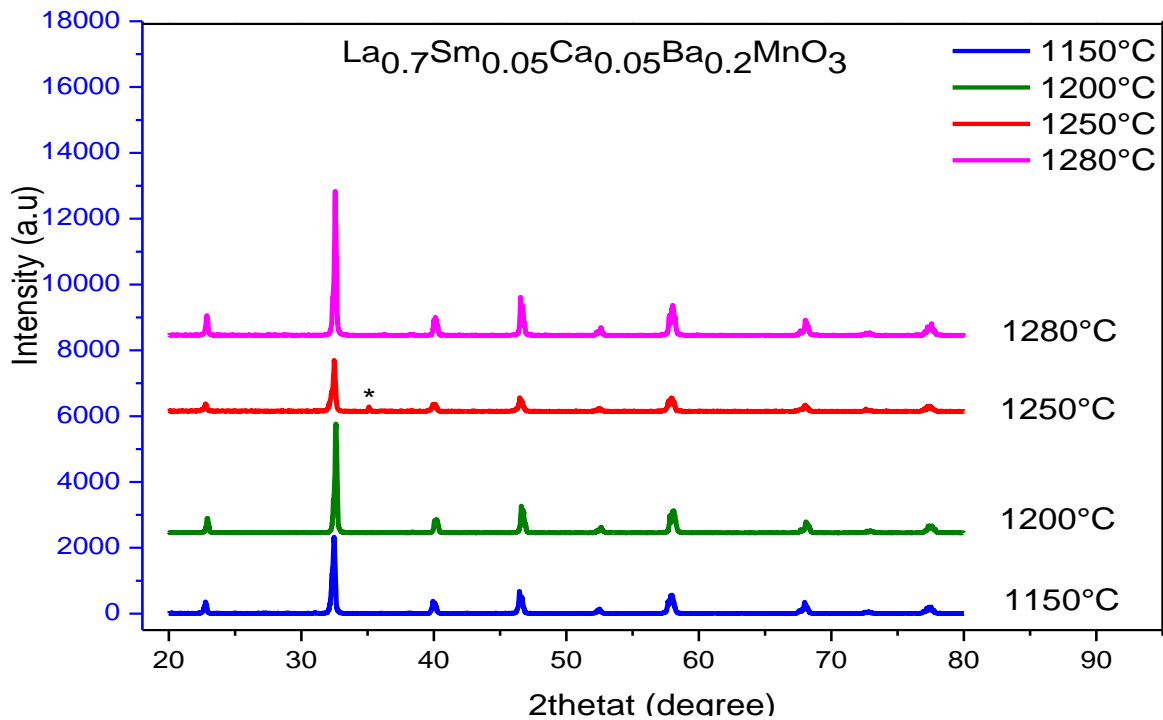


Figure.III.2: Diagramme de diffraction de rayons X du composé $\text{La}_{0.7}\text{Sm}_{0.05}\text{Ca}_{0.05}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ à différentes températures du dernier de frittage.

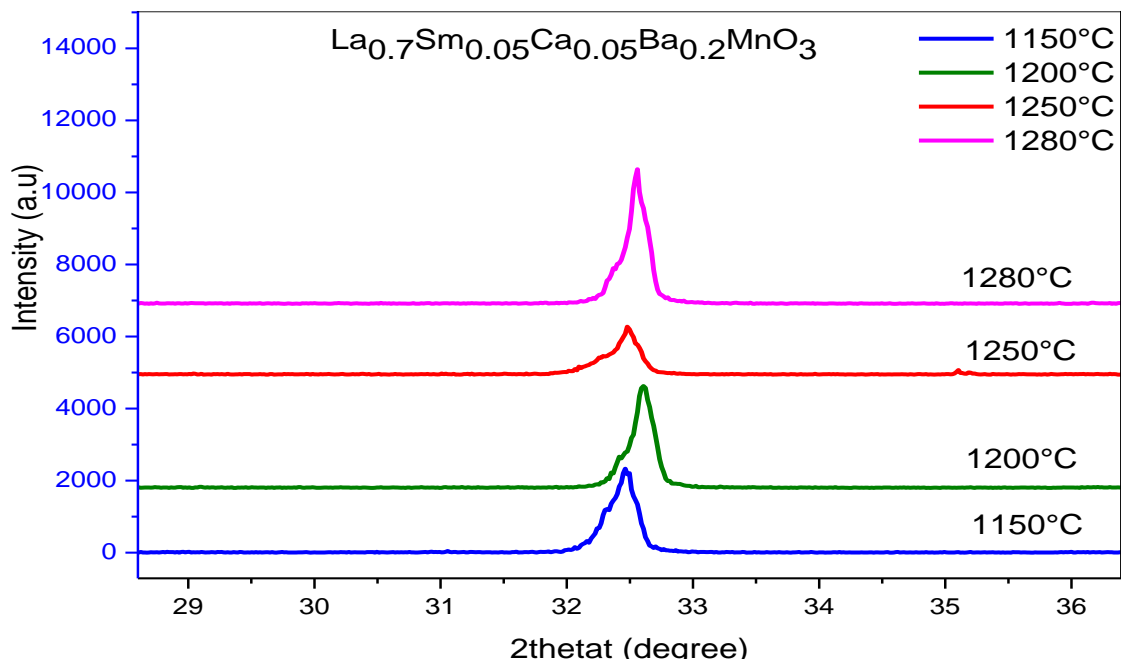


Figure III.3: Position des pics les plus intenses suivant les températures du dernier de frittage appliqué.

Selon la figure (III.2), on constate que l'ensemble des spectres de diffraction des ray-X révèle une bonne cristallinité de la structure pérovskite du matériau $\text{La}_{0.7}\text{Sm}_{0.05}\text{Ca}_{0.05}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$. On note également que, la cristallinité de l'échantillon fritté à 1250°C est relativement moins

bonne en comparaison à celle des autres échantillons. En augmentant la température du dernier frittage, un léger déplacement du pic le plus intense vers les 2θ plus positives a été remarqué, voir la figure (III.3).

Ce déplacement est due probablement à la déformation de la structure du matériau élaboré (diminution ou augmentation du volume de la maille élémentaire). Les résultats de l'analyse de l'ensemble des diffractogrammes obtenus sont rassemblés dans le tableau (III.1)

Tableau.III.1 : valeur des paramètres de maille affinés et celles de la qualité de cet affinement

T°C	Les paramètres de la maille				Les facteurs de qualité de l'affinement		
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	Gof	R _{wp}	R _p
1150°C	5.5449	5.5099	7.7861	237.9	0.57	10.82	8.00
1200°C	5.5321	5.4937	7.7666	236.0	0.95	15.57	8.50
1250°C	5.5428	5.5041	7.7822	237.4	0.84	15.06	9.2
1280°C	5.5241	5.4929	7.7660	235.6	0.79	12.50	7.38

En comparant les résultats expérimentaux simulés à l'aide du programme Jana2006, on constate que les paramètres de maille ainsi du volume de la maille élémentaire ont la même évolution en fonction de la température du dernier frittage.

De leur parts, G.venkataiah et ses collaborateur [53, 54] à travers l'étude de la caractérisation structurale du matériau $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ont constaté des résultats similaire des présents résultats. La présentation graphique de cette évolution voir figure (III.4) montre clairement la non monotone de cette variation.

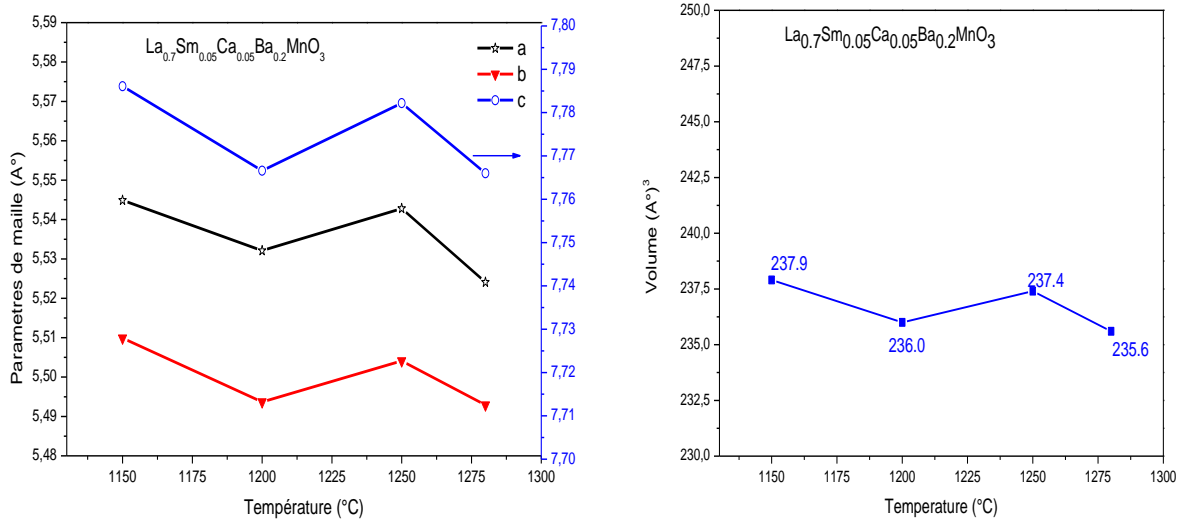


Figure.III.4 : Evolution en fonction de la température du dernier frittage de : (a) : paramètres de maille ; (b) : volume élémentaire de la structure.

On remarque que les paramètres de maille ainsi le volume élémentaire ont la même évolution en fonction de la température du dernier frittage. Cette variation non linéaire est présentée par la figure(III.4). Une observation similaire a été signalée pour le système $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ [53].

III.1.2. Estimation de la taille moyenne des cristallites D_s :

La taille moyenne des cristallites (D_s) est estimée selon la formule de Scherrer [55] [42], la densité du frittage (ρ_s), la densité Ray-X (ρ_x) et la porosité du frittage (P%) sont rassemblées dans le tableau (III.2). Selon les mesures de la largeur mi-hauteur (FWHM) de chaque diffractogramme correspondant à chaque échantillon élaboré et traité thermiquement à température du dernier frittage, confirment que la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction diminue avec l'augmentation de la température du dernier frittage à l'exception de l'échantillon traité à 1250°C on assiste une légère augmentation de sa valeur.

La variation de la mi-hauteur s'explique généralement par deux effets : la taille des cristallites ou les microdéformations dans le réseau.

Tableau. III.2 : Variation de D_s , ρ_s , ρ_x et P% en fonction de la température du dernier frittage.

T	Largeur de Mi-hauteur	D_s (nm)	ρ_s (g/cm ³)	ρ_x (g/cm ³)	P%
1150°C	0.1945	45.08	5,571	15,53	64,1275
1200°C	0.1779	51.33	6.000	15,66	61,83206
1250°C	0.2491	43.64	6,145	15,57	60,53308
1280°C	0.1619	54.93	6,138	15,68	60,85459

Le tracé de la taille moyenne des cristallites (D_s) en fonction de la température du dernier frittage est présenté par la figure(III.5). La valeur calculée de D_s est de l'ordre de quelques dizaine de nanomètre. Une diminution de D_s est notée lors du passage de la température 1200° C à 1250°C. Ceci se traduit par une augmentation de la largeur de la mi-hauteur du pic le plus intense voir la figure (III.5)

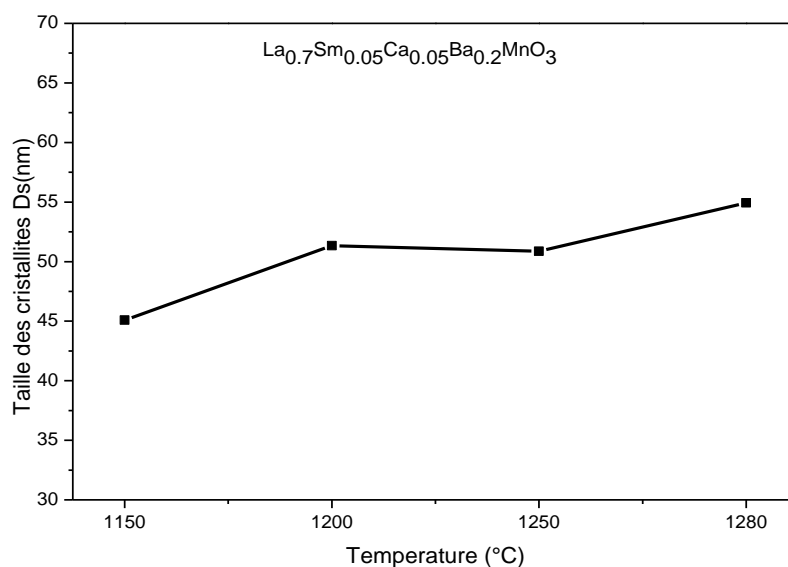


Figure. III.5 : Evolution de la taille des cristallites à différentes températures du dernier frittage appliquées.

Il est bien connu que la diminution de la taille des grains d'un matériau conduit à la diminution de sa densité [56].

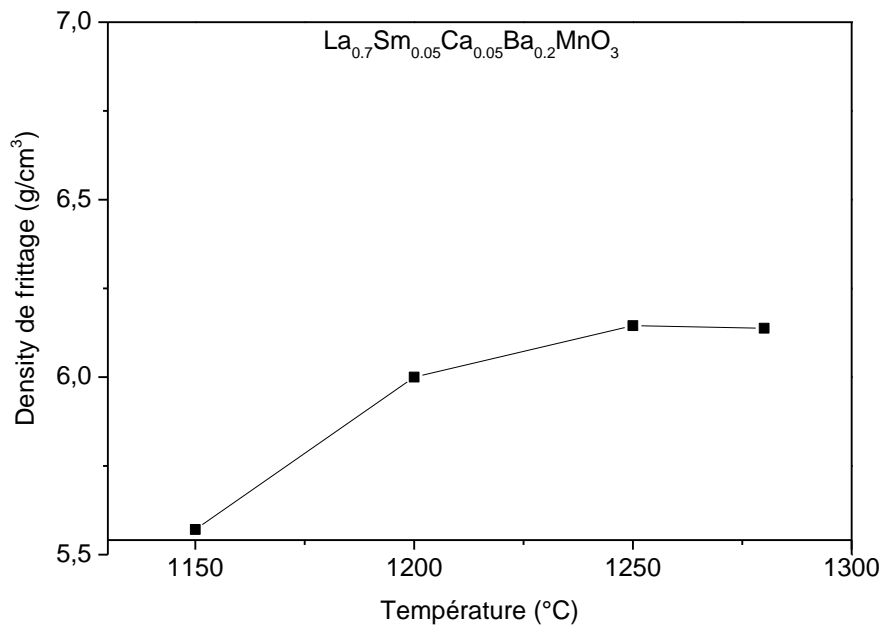


Figure. III.6 : Evolution de la densité du frittage en fonction de la température appliquée.

Mes échantillons ont été pastillés sous forme de petit cylindre de diamètre $2r=13\text{mm}$ et d'épaisseur (e). la densité de frittage (ρ_s) a été estimée en utilisant l'expression ci-dessous, elle est décrite par l'étude de Muhammad Ajmal et al [57] .

$$\rho_s = m/(\Pi r^2 \cdot e)$$

Où : m est la masse de l'échantillon, r est le rayon de la pastille et e est l'épaisseur de l'échantillon. Le tracé de la densité du frittage en fonction de la température est présenté par la figure (III.7), il révèle une augmentation de la densité à mesure que la température augmente. Cette évolution est totalement d'accord avec ce qui a été trouvé dans la littérature [57]

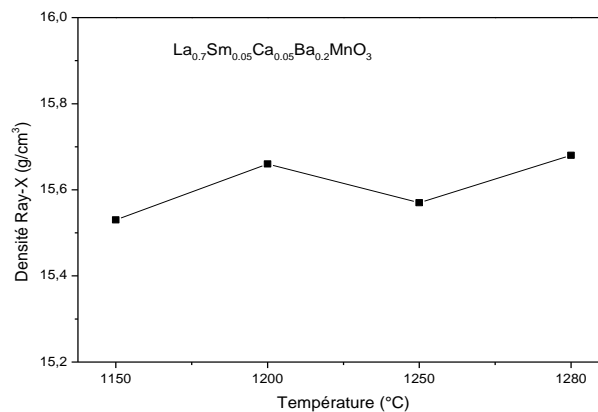


Figure .III.7 : Evolution de la densité X-ray en fonction de la température du frittage appliquée.

III.1.3. Estimation de la porosité de frittage (P%)

Les valeurs de la porosité (p%) du matériau traité aux différentes températures du dernier frittage est estimée par son expression donnée au chapitre II sont présentées par le tableau (III.2), elles sont représentées graphiquement par la figure (III.8).

On constate que la porosité du composé élaboré ($\text{La}_{0.7}\text{Sm}_{0.05}\text{Ca}_{0.05}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$) décroît avec l'augmentation de la température. Ce résultat est totalement en accord avec des résultats notés dans des études précédentes. [52, 58, 59]. Cette évolution est due probablement au phénomène de diffusion (phénomène thermiquement activé) à travers les joints de grains.

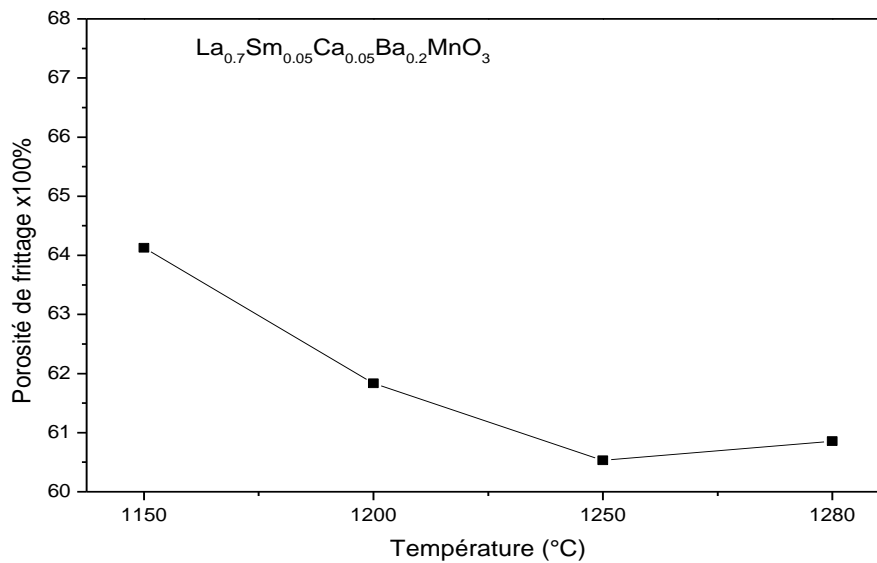


Figure. III.8 : Evolution de la porosité de frittage en fonction de la température appliquée.

III.1.4. Estimation des microcontraintes ϵ

Les valeurs estimées des microcontraintes dans la structure du matériau élaboré (ϵ) sont rassemblés au tableau (III.3).

Tableau III.3 : Evolution des microcontraintes en fonction de la température du dernier frittage.

T°C	1150	1200	1250	1280
ϵ ($\times 10^{-4}$)	8.14	7.41	6.74	6.77

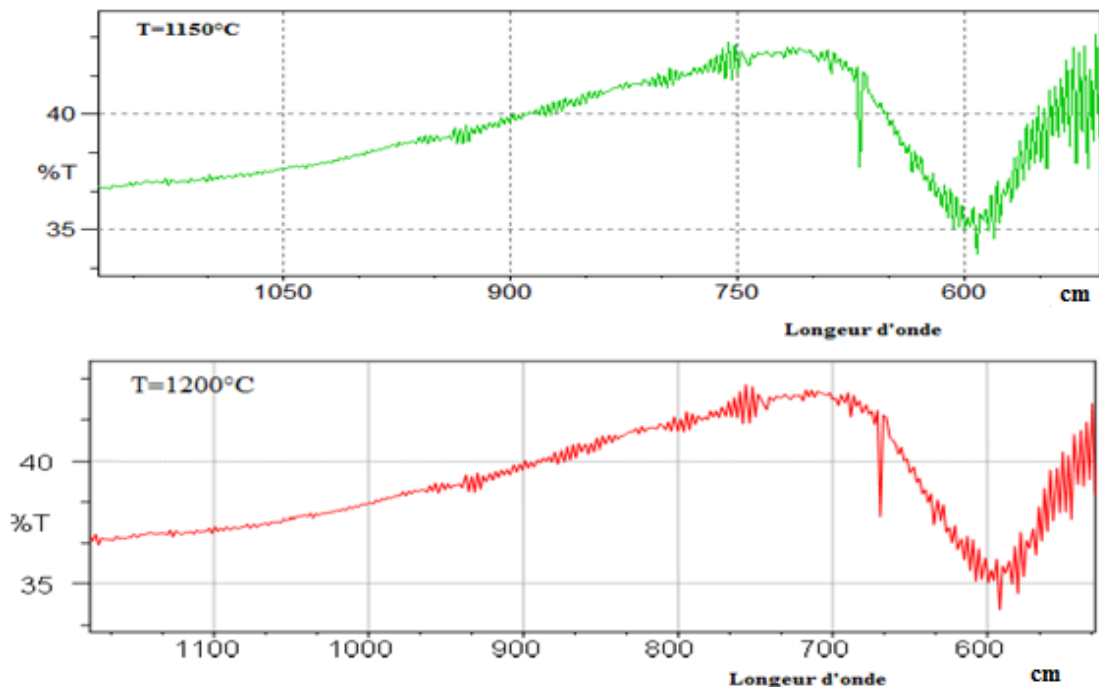
Un léger abaissement de la valeur des microcontraintes avec la l'augmentation de la température du dernier frittage a été observé. Cet évolution est due probablement à la diminution

de la concentration des dislocations sous l'effet de la température (déplacement des dislocations est un phénomène thermiquement activé).

III.2. Caractérisation Optique

III.2.1. Caractérisation par spectroscopie IR

Le tracé des courbes de la transmittance en fonction du nombre de longueur d'ondes relative à l'oxyde de manganèse $\text{La}_{0.7}\text{Sm}_{0.05}\text{Ca}_{0.05}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ traité à différente température du dernier frittage, 1150°C , 1200°C , 1250°C et 1280°C est donné par la figure (III.9) ci-dessous. Ces courbes ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier de type (FT-IR 8400s Shimadzu.). Les longueurs d'onde étudiées sont comprises entre $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ pour l'infrarouge moyen. L'ensemble des spectres présentent deux bandes d'absorption situées entre 450 et 700 cm^{-1} . Selon les études présentées par les articles [57, 60, 61, 62]. La première bande où sa position est autour 630 cm^{-1} peut être attribuée aux vibrations d'élongation de la liaison Mn-O. La seconde bande d'absorption dont sa position au voisinage de 580 cm^{-1} peut être attribuée aux vibrations de déformation angulaire.



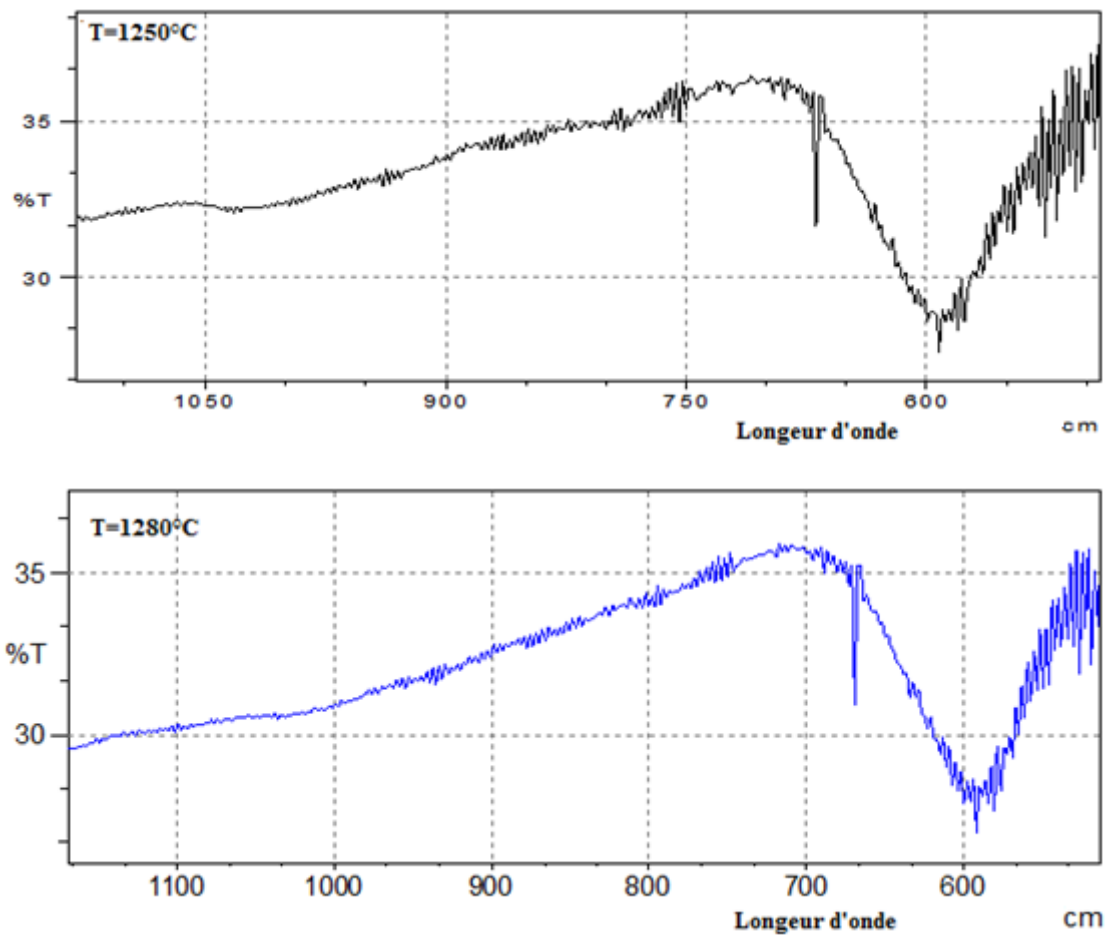


Figure III.9 : Evolution de la transmittance en fonction de la longueur d'onde à différent température de frittage.

III.2.2. Caractérisation par UV-Visible

La figure (III.10) représente les spectres typiques de la transmittance des échantillons massifs du matériau ($\text{La}_{0.7}\text{Sm}_{0.05}\text{Ca}_{0.05}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$) frittés aux différentes températures du dernier frittage. (1150°C , 1200°C , 1250°C et 1280°C) dans l'intervalle de longueur d'onde 300 -1000 nm

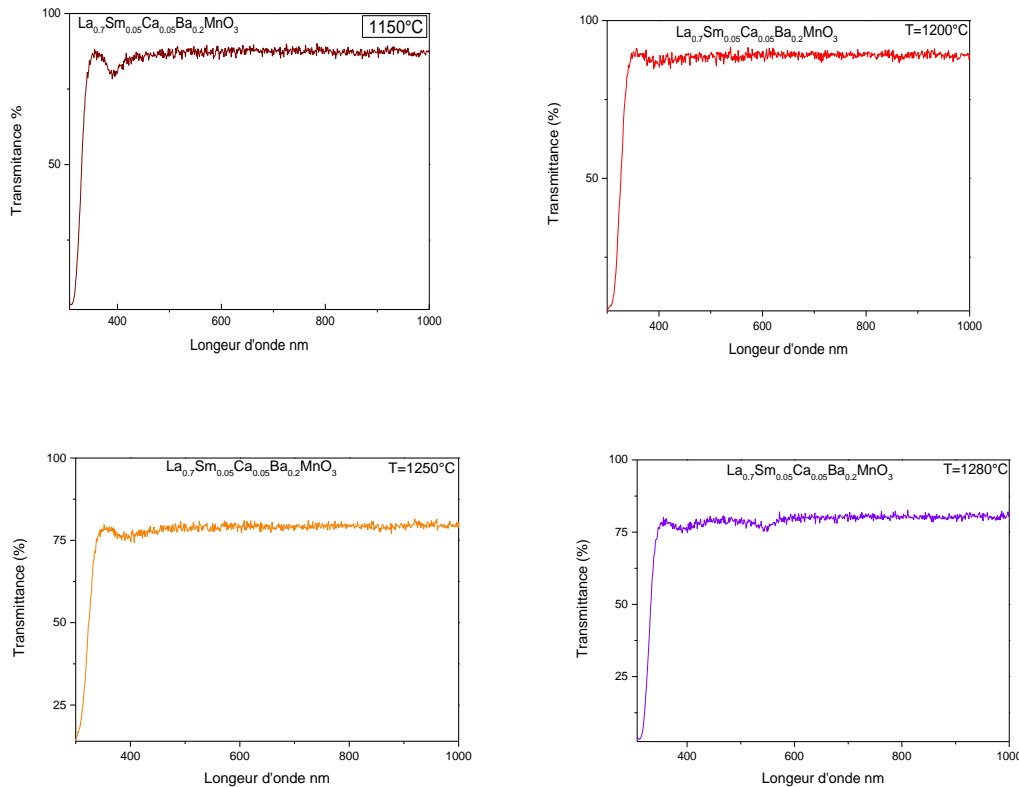


Figure III.10 : Evolution de la transmittance du composé ($\text{La}_{0.7}\text{Sm}_{0.05}\text{Ca}_{0.05}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$) en fonction de la longueur d'onde pour différentes température du dernier frittage.

Une même évolution de la transmittance en fonction de la longueur d'onde dans tous les spectres a été observée. Elle est composée d'une r avec la l'allure générale des spectres soit identique, ceux-ci sont composés d'une région de forte transparence située entre 300 et 1000 nm, la valeur de la transmission est de l'ordre de 70 à 80%. On note également une forte absorption au voisinage de $\lambda \approx 300$ nm. Cette absorption est due probablement à la transition électronique entre la bande de conduction et la bande de valence. La variation de la transmission dans cette région est exploitée pour l'estimation de la largeur de la bande interdite ce qu'on appel le gap optique.

➤ Estimation du Gap optique du composé traité

Le tracé de la fonction $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ permet d'estimer le gap optique de notre matériau. A partir de l'extrapolation de la tangente de la partie linéaire de la courbe représentant la fonction

précédente, l'intersection de celle-ci avec l'axe des énergies de photons (axe des abscisses) délimite la largeur de la bande interdite (gap optique).

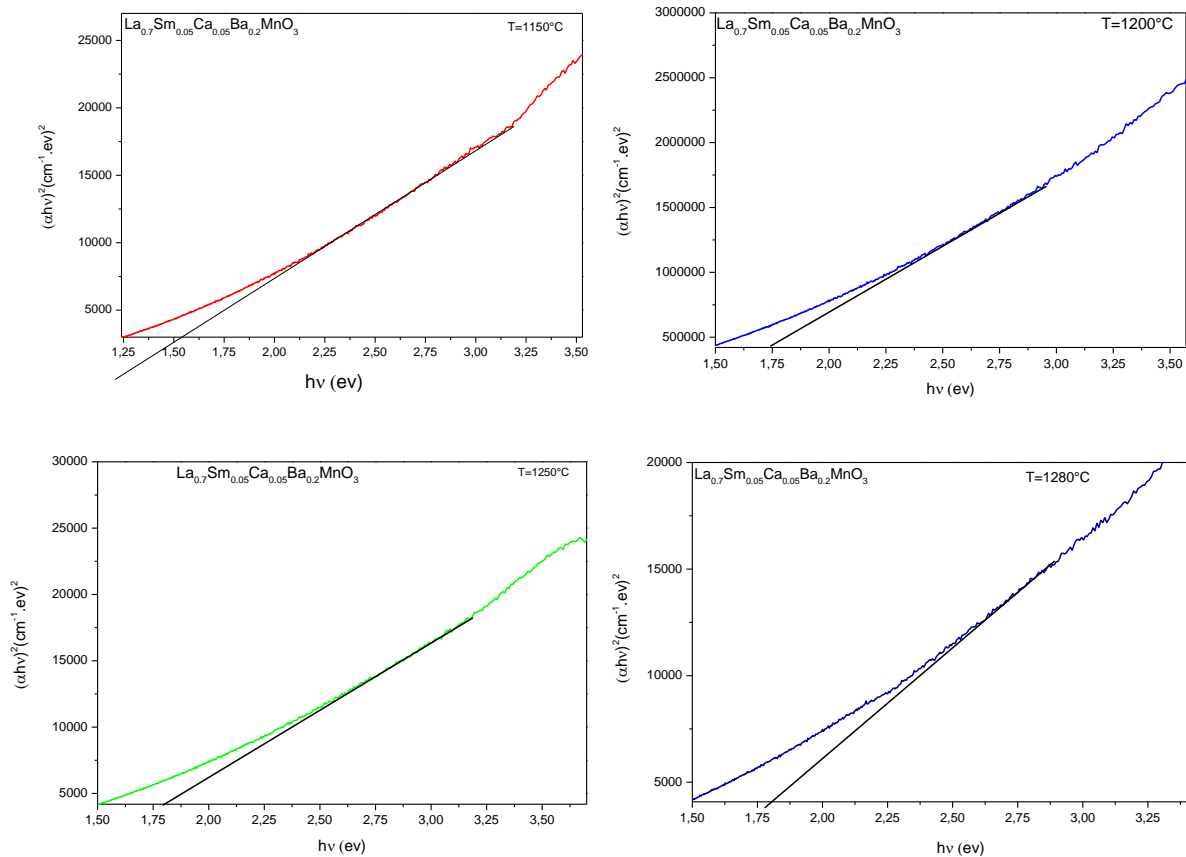


Figure III. 11 : Estimation de la valeur du gap optique suivant la température du dernier frittage.

Les valeurs du gap de nos échantillons appartient à l'intervalle [1,5 au 1,8] (ev). Ce résultats est en accord à ce qui a été trouvé dans des études précédentes [63,64] A travers la présente étude, on constate une légère. Augmentation de la largeur de la bande interdite à mesure que la température du dernier frittage augmente voir la figure (III.12) ci-dessous

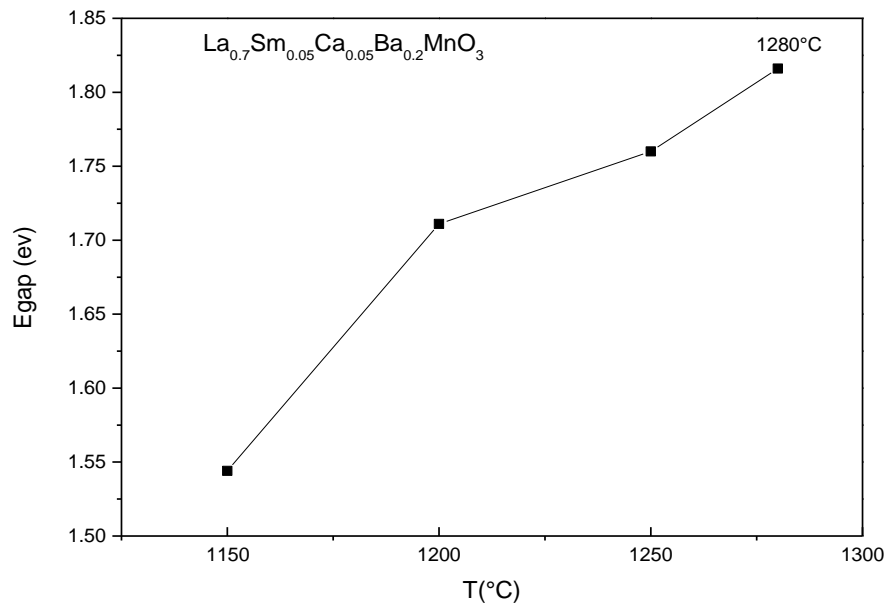


Figure III.12 : Evolution du gap optique de matériau traité en fonction de la température appliquée.

Conclusion générale

Conclusion générale

Mon étude, fait partie des travaux fondamentaux sur les matériaux magnéto-résistifs particulièrement les manganites de type simple pérovskite à base de lanthane. Ma contribution a porté sur l'élaboration et la caractérisation structurale microstructurale ainsi la caractérisation optique du composé $\text{La}_{0.7}\text{Sm}_{0.05}\text{Ca}_{0.05}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$. Au laboratoire local LEND (Laboratoire des essais non destructifs) et par application de la technique de la réaction à l'état solide, on a pu réussir à élaborer l'oxyde de manganèse cité précédemment.

L'étude structurale a été effectuée par la technique de diffraction des rayons X. Cette technique a été complétée par application du programme Jana2006 afin d'affiner les paramètres cristallins et rendre mes résultats discutables.

A travers la spectroscopie IR et UV-visible, on a pu faire la caractérisation optique au présent matériau.

A la lumière des résultats de différentes caractérisations faites, on peut conclure ce qui suit :

La bonne qualité des spectres de diffractions des rayons X obtenus (pics très étroits et un bruit de fond très faible) confirme la bonne cristallisation du matériau élaboré. La position des pics caractéristiques révèle que, le composé traité est monophasé de structure de type simple pérovskite. Une petite trace qui peut être de SiO_2 (selon les fiches ASTM) caractérise l'apparition d'une réflexion de petite intensité au voisinage de $2\theta=35^\circ$ sur le diffractogramme concernant l'échantillon fritté à 1250°C .

les faibles valeurs de la qualité d'affinement ont été obtenues pour les paramètres d'une structure cristallise sous le système orthorhombique de symétrie Pbnm ($N^\circ=62$).

La même et la non monotone de l'évolution des paramètres cristallins ainsi le volume élémentaire de la structure du composé traité.

La taille moyenne des cristallites (D_s) est de l'ordre de quelques nanomètres. A l'exception de l'échantillon fritté à $T=1250^\circ\text{C}$, D_s augmente progressivement lorsque la température du dernier frittage croître.

Une augmentation de la densité de frittage a été notée lors de l'élévation de la température du frittage, ce comportement ressemble à celui des travaux consultés dans la littérature.

On constate que la porosité du composé élaboré ($\text{La}_{0.7}\text{Sm}_{0.05}\text{Ca}_{0.05}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$) décroît avec l'augmentation de la température.

Un léger abaissement de la valeur des microcontraintes avec la l'augmentation de la température du dernier frittage a été observé.

L'ensemble des spectres présentent deux bandes d'absorptions situées entre 450 et 700cm^{-1}

La première bande ($\lambda \approx 580\text{cm}^{-1}$) peut être attribuée aux vibrations de déformation. La seconde bande d'absorption dont sa position au voisinage $\lambda \approx 650\text{cm}^{-1}$ peut être attribué aux vibrations de l'élongation de la liaison Mn-O.

Une même évolution de la transmittance en fonction de la longueur d'onde dans tous les spectres a été remarquée.

On constate une légère augmentation de la largeur de la bande interdite à mesure que la température du dernier frittage augmente.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

[1]	PERCA Cristian .Structure cristalline et magnétique de pérovskite $\text{RBaMn}_2\text{O}_{6-d}$ (ou $d = 0$ et 0.5).Thèse doctorat .Université Paris XI.2005
[2]	LEBSSISSE Lamia. Synthèse, étude structurale et morphologique des nouveaux matériaux en céramique. Mémoire de fin d'étude. Université Kasdi Merbah Ouargla .2016/ 2017
[3]	BOUZNITE Yazid . Synthèse et caractérisation de pérovskite à base de lanthane. Mémoire de magister. Université de Jijel.2007
[4]	ARRAR Amina. Synthèse Et Analyses Physiques De Surface Des Films Pérovskites Type $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ Pour Des Applications Magnétiques. Thèse doctorat. Université de Oran .2018 /2019
[5]	ASSRI Rafik . Elaboration et Caractérisations Physiques des Manganites à Effet magnétocalorique. Thèse de doctorat. Université de Sfax. 26 Juin 2013.
[6]	K. Tezuka .Al.J. Solide. State.Chem. 141 -404. 1998
[7]	V .Goldschmidt. Geochemistry (Oxford University press).1959
[8]	R. D. SHANNON. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. Acta Cryst. A32, 751. 1976
[9]	MAHBOUB Mohammed Sadok . Synthèse, caractérisation par diffraction X et spectroscopie Raman des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5-x}$ ($X=0, 0.5$). Thèse de doctorat. Université de Mentouri –Constantine. 28/06/2012.
[10]	HAID Slimane. Etude Ab – Initio des Propriétés Structurales, Electroniques et Thermodynamiques des Matériaux Doubles Pérovskite. Thèse de doctorat. Université de Mostaganem. 31 / 01 / 2019
[11]	Elbio Dagotto, Takashi Hotta, Adriana Moreo. Colossal magnetoresistant materials:The key role of phase separation. J. de Solid State Physics.28/05/ 2018.
[12]	MB.Salamon . The physics of manganites : Structure and transport. J.Rev.Phy. 73. 07/ 2001.
[13]	ASCALE Kober. Inhomogénéités magnétiques dans les manganites La_{1-x}

	Ca _x MnO ₃ et La _{1-x} Sr _x MnO ₃ , (0 < X ≤ 0.3) : une étude par diffusion élastique et inélastique neutrons .Thèse de doctorat. Université de Paris XI .10/12/2004
[14]	Eva Pavarini and Erik Koch .Origin of Jahn-Teller distortion and orbital-order in LaMnO ₃ .J.Phys.Rev.02 /2010
[15]	Aurélié Solignac. Réalisation et étude d'hétéro structures à base du manganite La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃ pour des capteurs magnétiques oxydes ultra sensibles. Thèses de doctorat. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, Français. 2012.
[16]	A.N. Ulyanov,Al . EPR line intensity in La _{0.7} Ca _{0.32x} Ba _x MnO ₃ manganites. J. Solid State Communications 123: 383–386. 2002.
[17]	C. H. Booth, al. Lattice effects in La _{12x} Ca _x MnO ₃ . (x=0 →1). Relationships between distortions, charge distribution, and magnetism. J. PHY. REV B. V 57, N17. 1 /05/ 1998.
[18]	Guo Huanyin .Al. Transport Property of La _{0.67-x} Sm _x Sr _{0.33} MnO ₃ at Heavy Samarium Doping (0.4≤x≤0.6). J. Rare Earths 24 :206 – 213. 2006.
[19]	G. Venkataiah ,Al. Influence of A-site cation mismatch on structural, magnetic and electrical properties of lanthanum manganites. J. Alloys and Compounds 429: 1–9. 2007.
[20]	R .Mabesh,R .Al.Giant Magnetoresistance in Bulk Samples of La _{1-x} A _x MnO ₃ (A=Sr or Ca). J. solid state chemistry 114: 297-299.1995.
[21]	Lide M. Rodriguez-Martinez and J. Paul Attfield Cation disorder and size effects in magnetoresistive manganese oxide perovskites.J.Physical Review BI.1996.
[22]	Dinesh Varshney. End al . Structure and electrical resistivity of La _{1-x} Ba _x MnO ₃ (0.25≤x≤0.35) pérovskites. J. Alloys and Compounds 513: 256– 265. (2012).
[23]	S.O. Manjunatha, Al.. Effect of Ba substitution on structural, electrical and thermal properties of La _{0.65} Ca _{0.35-x} Ba _x MnO ₃ (0≤ x ≤0.25) manganese. J. Alloys and Compounds 619: 303–310. 2015
[24]	Rodriguez-Martinez , J. Paul Attfield . Cation disorder and size effects in magnétoresistive manganese oxide pérovskites .J . Phy. Rev B1, V54, et N 22. 1 /12/1996.
[25]	.S.B. Li .Al .Effect of sintering temperature on structural, magnetic and electrical transport properties of La _{0.67} Ca _{0.33} MnO ₃ ceramics prepared by

	Plasma Activated Sintering. J. Materials Research Bulletin 99:73-78.2018.
[26]	Masroor Ahmad Bhat .Anchite modi . N.K.Gour .The effect of sintering temperature on the magneto – transport properties of $\text{Pr}_{0.67}\text{Sr}_{(0.33-x)}\text{MnO}_3$ manganites .J. Mater Electron 26: 6444- 6449. 2015.
[27]	GENDRON Damien .Etude numérique et expérimentale du frittage à l'échelle du grain. Thèse de doctorat. Université de Bordeaux- Français .28/09/2001
[28]	BARECHE Samir. Élaboration et Oxydation de l'alliage (Ni-11% Al) en masse. Mémoire fin d'étude. Université mouloud Mammeri de tiziouzou.03/03/2011
[29]	KHIAT Abd elmadjid. Fabrication et caractérisation d'un résonateur piézocéramique. Mémoire master. Université UST Oran. 22 / 06 /2015
[30]	Arnaud Ndayishimiye . Sur un nouveau procédé de frittage de céramiques à basse température : Le frittage hydrothermal. Développement et approche mécanistique. Thèses de doctorat. Université de Bordeaux. (19 /12/ 2017).
[31]	. Ehsani a,b, P.Kameli c, M.E.Ghazi a,n .Influence of grain size on the electrical properties of the double-layered $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ manganite . J;Phys Chemi of Solids 73:744–750. (2012).
[32]	Xiangdong Liu.Al.The grain size dependence of the resistance behaviors in doped lanthanum manganite polycrystalline films. J. Appl Phys 87, 2431. (2000).
[33]	H. Baaziz.J. Influence of grain size and sintering temperature grain size on the critical behavior near the paramagnetic to ferromagnetic phase transition temperature in $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ nanoparticles
[34]	Siwach .Al. Colossal magnetoresistance study in nanophasic $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ manganit. J. de Applied Physics. 39 : 14–20 . (2006).
[35]	ADAIKA Kaltoum .Synthèse et caractérisation physicochimique des oxydes $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$.Thèses de doctorat. Université de Biskra. 20/10/2015.
[36]	LAHCENE Driss.Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes type MXOY-TiO_2 (M = V, Zr et Si) par voie Sol-Gel. Application à l'époxydation du cyclohexène.These de doctorat. Université Tlemcen, 7 /08/ 2006.
[37]	KHELLAF Nouredine .Synthèse par voie sol-gel et caractérisation d'un photocatalyseur composite $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3 / \text{TiO}_2$ vis-à-vis de la production d'hydrogène et d'oxygène Thèses de doctorat. Université de FERHAT ABBAS SETIF-1 . 03/12/2018

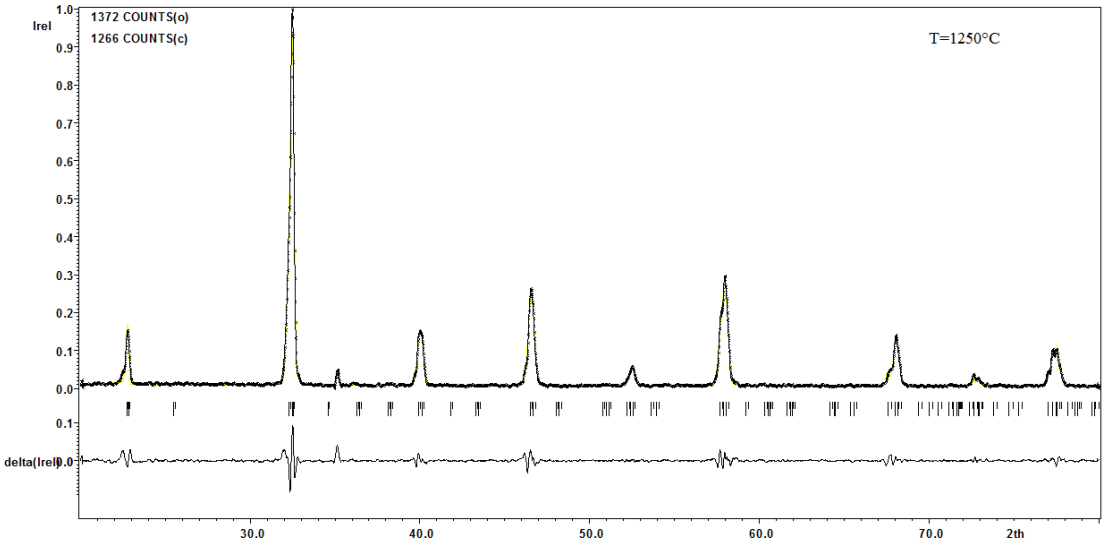
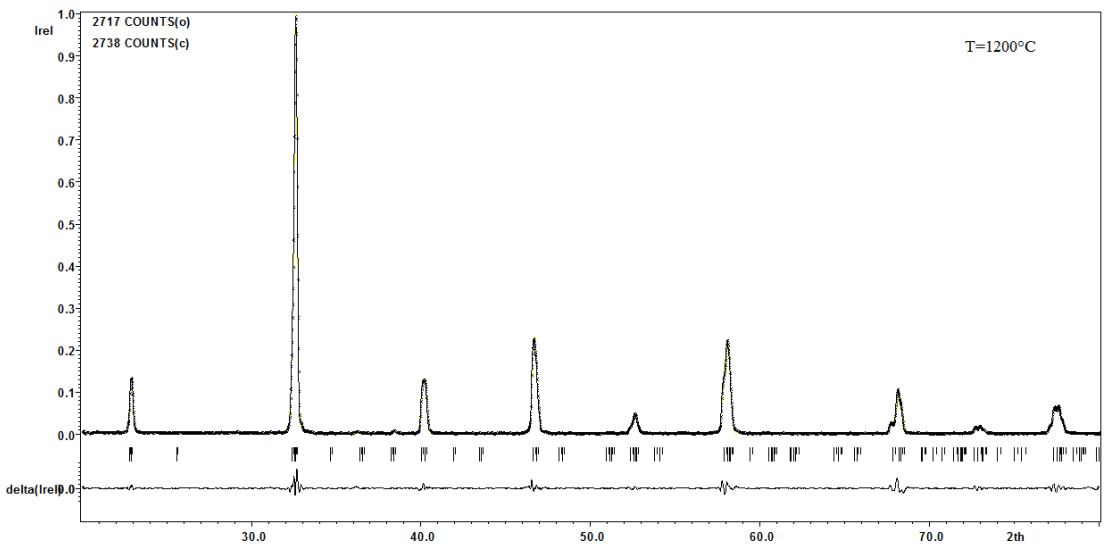
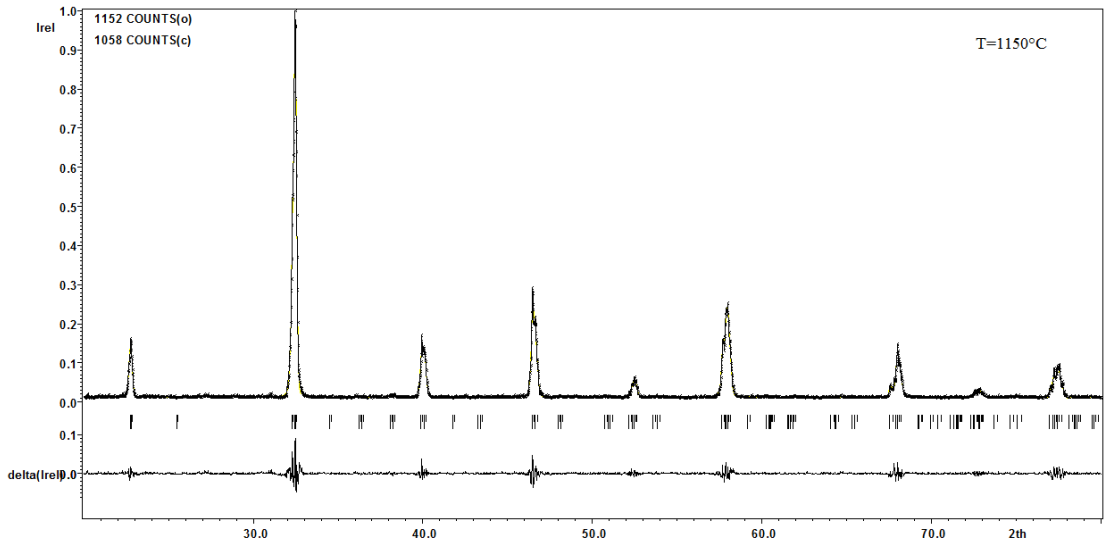
[38]	OUARET Abdel Ghani .Synthèses et caractérisation de nanoparticule et de Zns en fouris dans la silice sol-gel .Mémoire fin d'étude. Université de BEJAIA. 2016/2017
[39]	DIAFI Malika . Synthèse et propriétés physiques d'oxyde mixtes à base de lanthane calcium et aluminium. Thèse de doctorat. Université Mohamed Khider – Biskra. 03/7/2013
[40]	Bedra ABDELHAKIM Approche d'un diagramme de diffraction par la méthode de Le Bail.Mémoire de master .Université de meuntori constantine . 26/06/2012
[41]	R. Delhez, Th. H. de Keijser, et E. J. Mittemeijer. Determination of Crystallite Size and Lattice Distortions through X-Ray Diffraction Line Profile Analysis.J. Fresenius Z Anal Chem 312:1-16. (1982).
[42]	BEKHBEKH Souhila. Etude structurale par la méthode de Rietveld des précurseurs de faible stabilité thermique. Mémoire de master .Université de meuntori constantine . 10 / 2012
[43]	R.N. Jadhav, S.N. Mathad, Vijaya Puri. Studies on the properties of Ni _{0.6} Cu _{0.4} Mn ₂ O ₄ NTC ceramic due to Fe doping. J.Ceramics International 38 :5181–5188 .(2012).
[44]	shidhargouda H. R, Shridhar N. MATHAD. Synthesis and structural analysis of Ni _{0.45} Cu _{0.55} Mn ₂ O ₄ by Williamson–Hall and size–strain plot methods. Ovidius University Annals of Chemistry V 29. N 2. pp. 122-125. 2018
[45]	Christian Mark Pelicano.Al. X-ray peak profile analysis of zinc oxide nanoparticles formed by simple precipitation method. American Institute of Physic 1901. (2017)
[46]	TRUCHE Camille. Caractérisation et quantification des minéraux argileux dans les expansifs par spectroscopie aux échelles du laboratoire et du terrain. Thèse de doctorats. Université de Toulouse. (13/12/2010).
[47]	Y.Rggo. Détermination de la betterave sucrière par la spectroscopie proche infrarouge et chimiométrie. Thèse de doctorat de. Universités Lille France.2003.
[48]	RI Rebiha , AMARA Naima Détermination simultanée de cuivre et nickel par la spectrophotométrie UV-visible. Mémoire fin d'étude. Université A.MIRA Bejaïa. (2012 /2013).
[49]	F. Rouessac et A.Rouessac. Analyse chimique, méthodes et technique

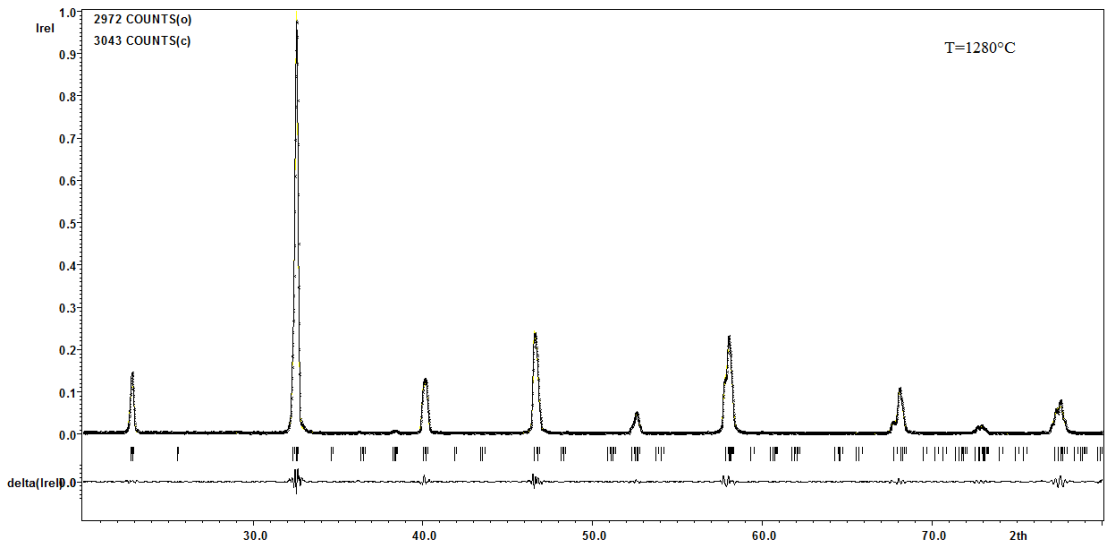
	instrumentales Modernes. 5 ^{ème} édition. Dunod.Paris.(2000).
[50]	TAABOUCHE Adel .Etude structurale et optique de films minces ZnO élaborés par voie physique et/ou chimique. Thèse de doctorat . Université Mentouri Constantine.08 /06 /2015.
[51]	Anchit Modi, Masroor Ahmad.Al. Structural, magnetotransport and thermal properties of Sm substituted $\text{La}_{0.7-x}\text{Sm}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$) manganites .J. Magnetism and Magnetic Materials.424:459-466(2017)
[52]	Seung Rok LEE, M. S. ANWAR, Faheem AHMED, Bon Heun KOO .Effect of sintering temperature on structure, magnetic and magnetocaloric properties of $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ manganite .J.Trans. Nonferrous Met. Soc. China 24:141–145. (2014).
[53]	G.Venkataiah PMC, physics B: 17.1-8. (2008).
[54]	Journal of alloys and compounds 509:9617-9626. (2011).
[55]	Irfan Mansuri .Dinesh Varshney . Structure and electrical resistivity of $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($0.25 \leq x \leq 0.35$) pérovskites.J. Alloys and Compounds . 513: 256–265. (2012).
[56]	Vigneswari et al. Synthesis, phase transition and structural properties of LPMO nanoperovskites with influence of grain size towards ultrasonic studies.J. Cogent Chemistry 1: 1080209. (2015).
[57]	Muhammad Ajmal, Asghari Maqsood. Influence of zinc substitution on structural and electrical properties of $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrites. J. Materials Science and Engineering B1 39:164–170. (2007).
[58]	Marw _ene Oumezzine.Al Impact of the sintering temperature on the structural,magnetic and electrical transport propertie sof doped $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_3$ manganite. J. Magnetism and Magnetic Materials 324 2821–2828. (2012)
[59]	M. Penchal Reddy, Al.Effects of sintering temperature on structural and electromagnetic properties of MgCuZn ferrite prepared by microwave.J. Advances in Applied Ceramics sintering. 2015.
[60]	Omar Turkey.al.Optical, electrical and magnetic properties of lanthanum strontium manganite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ synthesized through the citrate combustion method. Cite this: J.Phys. Chem. Chem.Phys:19.6878. (2017).
[61]	B.M. Nagabhushana. Al. Low temperature synthesis, structural characterization, and zero-field resistivity of nanocrystalline La_{1-x}

	Sr _x MnO _{3+d} (0.1 < x <0.3) manganites . Materials Research Bulletin 41:1735–1746. (2006).
[62]	E. Sellami-Jmal, Al. Cheikhrouhou . Investigation on physical properties in lanthanum vacancy of La _{0.65} Ca _{0.35} MnO ₃ elaborated at high temperature. J. Magnetism and Magnetic Materials 465:762-767. (2018).
[63]	S.H. Bukhari and J. Ahmad. Infrared Active Phonons and Optical Band GaP in Multiferroic GdMnO ₃ Studied by Infrared and UV-Visible Spectroscopy. J. ACTA PHYSICA POLONICA A Vol. 129 (2016).
[64]	Ranganadha Gopal Rao Tanguturi . Structural, Optical and Magnetic Properties of Nd _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃ Thin Films. J. Physics Procedia 54 :70 – 74 (2014) .

Annexe

Spectres de diffraction des rayons X obtenus à differente température du dernier frittage





Name and formula

Reference code: 00-046-1045

Mineral name: Quartz, syn
Compound name: Silicon Oxide
PDF index name: Silicon Oxide

Empirical formula: O₂Si
Chemical formula: SiO₂

Crystallographic parameters

Crystal system: Hexagonal
Space group: P3221
Space group number: 154

a (Å): 4.9134
b (Å): 4.9134
c (Å): 5.4052
Alpha (°): 90.0000
Beta (°): 90.0000
Gamma (°): 120.0000

Calculated density (g/cm³): 2.65
Measured density (g/cm³): 2.66
Volume of cell (10⁶ pm³): 113.01
Z: 3.00

RIR: 3.41

Subfiles and quality

Subfiles: Alloy, metal or intermetallic
Cement and Hydration Product
Common Phase
Forensic
Inorganic
Mineral

Quality: Star (S)

Comments

Color: White
Creation Date: 01-01-1970
Modification Date: 01-01-1970
Color: White
Temperature of Data Collection: Pattern taken at 23(1) C. Low temperature quartz. 2q determination based on profile fit method
Optical Data: B=1.544, Q=1.553, Sign=+
Additional Patterns: To replace 33-1161.

References

Primary reference:

Kern, A., Eysel, W., Mineralogisch-Petrograph. Inst., Univ. Heidelberg, Germany., *ICDD Grant-in-Aid*, (1993)

Structure:

Z. Kristallogr., **198**, 177, (1992)

Optical data:

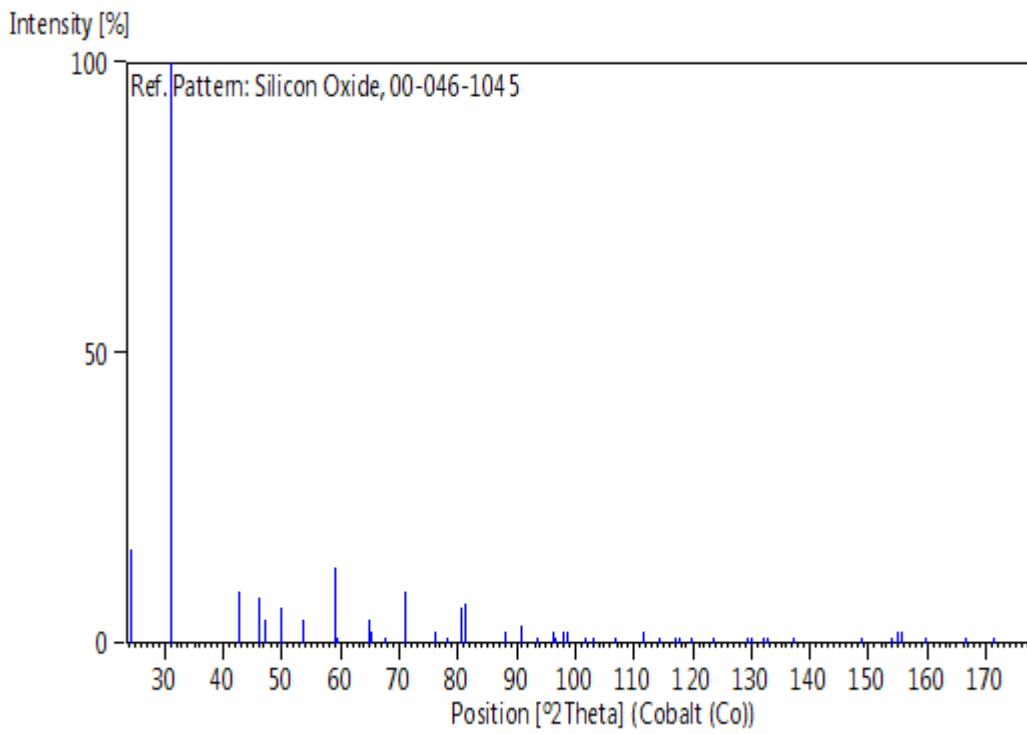
Swanson, Fuyat., *Natl. Bur. Stand. (U.S.)*, Circ. 539, **3**, 24, (1954)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	4.25499	24.271	16.0
2	1	0	1	3.34347	31.036	100.0
3	1	1	0	2.45687	42.702	9.0
4	1	0	2	2.28149	46.167	8.0
5	1	1	1	2.23613	47.159	4.0
6	2	0	0	2.12771	49.721	6.0
7	2	0	1	1.97986	53.719	4.0
8	1	1	2	1.81796	58.949	13.0
9	0	0	3	1.80174	59.533	1.0
10	2	0	2	1.67173	64.698	4.0
11	1	0	3	1.65919	65.248	2.0
12	2	1	0	1.60827	67.586	1.0
13	2	1	1	1.54153	70.939	9.0
14	1	1	3	1.45289	76.002	2.0
15	3	0	0	1.41841	78.195	1.0
16	2	1	2	1.38210	80.663	6.0
17	2	0	3	1.37496	81.169	7.0
18	3	0	1	1.37188	81.389	5.0
19	1	0	4	1.28791	87.981	2.0
20	3	0	2	1.25595	90.831	3.0
21	2	2	0	1.22832	93.477	1.0
22	2	1	3	1.19982	96.410	2.0
23	2	2	1	1.19779	96.627	1.0
24	1	1	4	1.18399	98.138	2.0
25	3	1	0	1.18017	98.567	2.0
26	3	1	1	1.15298	101.759	1.0
27	2	0	4	1.14065	103.295	1.0
28	3	0	3	1.11455	106.753	1.0
29	3	1	2	1.08155	111.595	2.0
30	4	0	0	1.06380	114.462	1.0
31	1	0	5	1.04772	117.247	1.0
32	4	0	1	1.04380	117.956	1.0
33	2	1	4	1.03461	119.670	1.0
34	2	2	3	1.01490	123.617	1.0
35	1	1	5	0.98958	129.358	1.0
36	3	1	3	0.98725	129.933	1.0
37	3	0	4	0.97834	132.214	1.0
38	3	2	0	0.97617	132.793	1.0
39	3	2	1	0.96078	137.187	1.0
40	4	1	0	0.92853	148.884	1.0
41	3	2	2	0.91816	153.933	1.0
42	4	0	3	0.91606	155.092	2.0
43	4	1	1	0.91518	155.598	2.0
44	2	2	4	0.90889	159.585	1.0
45	0	0	6	0.90085	166.390	1.0
46	2	1	5	0.89719	171.136	1.0
47	3	1	4	0.88891		1.0
48	1	0	6	0.88135		1.0
49	4	1	2	0.87817		1.0
50	3	0	5	0.85980		1.0
51	1	1	6	0.84584		1.0
52	5	0	1	0.84075		1.0
53	4	0	4	0.83592		1.0
54	2	0	6	0.82956		1.0
55	4	1	3	0.82539		2.0

56	3	3	0	0.81891	1.0
57	5	0	2	0.81168	3.0
58	3	3	1	0.80967	1.0

Stick Pattern



Resultants de l'affinement par Jana 2006

Refinement program

page= 1

structure :

10:22:46 24-04-19

The following lines were read as a control data:

* Run parameters *

Profile refinement (le Bail) in 10 cycles will be performed

The refinement will stop if $\max(\text{change/s.u.}) < 0.05$

The damping factor will be reduced by the factor 2 if wRp is larger by more than 10% from the previous value

In the case that in 3 consecutive cycles refinement converge, the damping factor will change back

Atoms reaching $U_{iso} > 0.2$ will be disabled from the refinement

Calculation of $\text{sig}(I)$ is as minimum from profile fit and error propagation formula

Only not-matching reflections flagged by # (see below) will be printed

Print of reflections after last cycle of refinement

Reflections with $I < 3\text{sig}(I)$ will be classified as unobserved - flag *

Reflections with $|F_o - F_c| > 3\text{sig}(I)$ will be flagged by #

Correlations larger than 0.9 will be printed

Automatic procedure for setting of refinement keys will be applied

Automatic procedure for setting of restrictions on atoms/molecules at special positions will applied

* Powder parameters *

30 terms of Legendre polynoms will be used to describe background

Absorption correction Debye-Scherrer/cylinder, $\mu_r : 1$

Asymmetry correction by Berar & Baldinozzi method will be applied

Pseudo-Voigt profile function

The profile is cut outside $8 \cdot \text{FWHM}$ range

Weighting function will be used during leBail decomposition

* Radiation *

Radiation type: X-ray tube

Wave length - average: 1.54180, $K\alpha_1$: 1.54051, $K\alpha_2$: 1.54433, $I(K\alpha_2)/I(K\alpha_1)$: 0.497

Monochromator - parallel setting, glancing angle: 15.47

* Structure data *

Cell parameters : 5.5449 5.5099 7.7861 90.000 90.000 90.000 Volume : 237.9

Reciprocal parameters : 0.180346 0.181491 0.128433 90.000 90.000 90.000 Volume : 0.004204

Centrosymmetric space group: Pbnm Number : 62

List of centring vectors:

0.000000 0.000000 0.000000

Refinement program

page= 2

structure :

10:22:46 24-04-19

Symmetry operators:

```

x   y   z
-x  -y  z+1/2
-x+1/2 y+1/2 -z+1/2
x+1/2 -y+1/2 -z
-x  -y  -z
x   y  -z+1/2
x+1/2 -y+1/2 z+1/2
-x+1/2 y+1/2 z

```

Standard space group symbol: Pnma Number: 62

Transformation matrix to the standard setting: (0, 1, 0|0, 0, 1|1,0,0)

F (000) for X-rays : 0.0000

F (000) for neutrons: 0.0000

Equations induced by symmetry :

alpha=90

beta=90

gamma=90

```

*****
* User defined constrains/restrains *
*****

```

None

```

*****
* User defined keep commands *
*****

```

None

Last screen information window:

```

-----
|Profile R factors :[3750/41+1], Damping factor: 1.0000      |
|GOF = 0.57 Rp = 8.00 wRp = 10.82                            |
|Last wRp: 10.75 10.76 10.77 10.77 10.78 10.79 10.80 10.81  |
|Maximum change/s.u. : 0.1866 for c                          |
-----

```

```

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

```

Refinement program

page= 3

structure :

10:22:46 24-04-19

```

Cycle  Rp   wRp   cRp   cwRp  npnts  nppwd  np  npnts/np  damp  gof  av  ch/su  max  ch/su

```

5	7.98	10.77	15.61	16.48	3750	41	42	89.286	1.0000	0.57	0.0553	0.1702	c
6	7.98	10.78	15.63	16.49	3750	41	42	89.286	1.0000	0.57	0.0490	0.2322	b
7	7.99	10.79	15.63	16.50	3750	41	42	89.286	1.0000	0.57	0.0485	0.1898	c
8	7.99	10.80	15.64	16.52	3750	41	42	89.286	1.0000	0.57	0.0489	0.1898	c
9	8.00	10.81	15.65	16.53	3750	41	42	89.286	1.0000	0.57	0.0510	0.1866	c
10	8.00	10.82	15.66	16.54	3750	41	42	89.286					

.....

Refinement program
structure :

page= 1
11:00:54 24-04-19

The following lines were read as a control data :

* Run parameters *

Profile refinement (Le Bail) in 10 cycles will be performed. The refinement will stop if max(change/s.u.)<0.05
The damping factor will be reduced by the factor 2 if wRp is larger by more than 10% from the previous value In the case that in 3 consecutive cycles refinement converge, the damping factor will change back
Atoms reaching Uiso>0.2 will be disabled from the refinement
Calculation of sig(I) is as minimum from profile fit and error propagation formula
Only not-matching reflections flagged by # (see below) will be printed
Print of reflections after last cycle of refinement
Reflections with I<3sig(I) will be classified as unobserved - flag *
Reflections with |Fo-Fc|>3sig(I) will be flagged by #
Correlations larger than 0.9 will be printed
Automatic procedure for setting of refinement keys will be applied
Automatic procedure for setting of restrictions on atoms/molecules at special positions will applied

* Powder parameters *

25 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
Pseudo-Voigt profile function
The profile is cut outside 8*FWHM range
Weighting function will be used during Le Bail decomposition

* Radiation *

Radiation type: X-ray tube

Wave length - average: 1.54180, KAlpha1: 1.54051, KAlpha2=1.54433, I(KAlpha2)/I(KAlpha1): 0.497

Monochromator - parallel setting, glancing angle: 15.47

* Structure data *

Cell parameters : 5.5321 5.4937 7.7666 90.000 90.000 90.000 Volume : 236.0

Reciprocal parameters : 0.180762 0.182026 0.128756 90.000 90.000 90.000 Volume : 0.004237

Centrosymmetric space group: Pbnm Number : 62

List of centring vectors:

0.000000 0.000000 0.000000

Refinement program
structure :

page= 2
11:00:54 24-04-19

Symmetry operators:

x y z
-x -y z+1/2
-x+1/2 y+1/2 -z+1/2
x+1/2 -y+1/2 -z
-x -y -z
x y -z+1/2
x+1/2 -y+1/2 z+1/2
-x+1/2 y+1/2 z

Standard space group symbol : Pnma Number : 62

Transformation matrix to the standard setting : (0,1,0|0,0,1|1,0,0)

F(000) for X-rays : 0.0000
F(000) for neutrons : 0.0000

Equations induced by symmetry :

alpha=90
beta=90
gamma=90

* User defined constrains/restrains *

None

* User defined keep commands *

None

Last screen information window:

| Profile R factors : [3748/36+1], Damping factor: 1.0000 |
| GOF = 0.95 Rp = 8.50 wRp = 15.57 |
| Last wRp: 15.19 15.14 15.15 15.19 15.25 15.33 15.41 15.49 |

|Maximum change/s.u. : -3.4101 for a |

* R-factors overview *

Refinement program

page= 3

structure :

11:00:54 24-04-19

Cycle	Rp	wRp	cRp	cwRp	npnts	nppwd	np	npnts/np	damp	gof	av ch/su	max ch/su
5	8.50	15.19	9.79	16.05	3748	36	37	101.297	1.0000	0.92	0.6405	-3.1710 c
6	8.46	15.25	9.73	16.08	3748	36	37	101.297	1.0000	0.93	0.6028	-3.0731 a
7	8.47	15.33	9.75	16.13	3748	36	37	101.297	1.0000	0.93	0.6200	-3.2445 a
8	8.46	15.41	9.74	16.18	3748	36	37	101.297	1.0000	0.94	0.6480	-3.2897 a
9	8.47	15.49	9.75	16.23	3748	36	37	101.297	1.0000	0.94	0.7076	-3.4101 a
10	8.50	15.57	9.78	16.28	3748	36	37	101.297				

Refinement program

page= 1

structure :

11:35:01 24-04-19

The following lines were read as a control data :

* Run parameters *

Profile refinement (le Bail) in 10 cycles will be performed

The refinement will stop if $\max(\text{change/s.u.}) < 0.05$

The damping factor will be reduced by the factor 2 if wRp is larger by more than 10% from the previous value

In the case that in 3 consecutive cycles refinement converge, the damping factor will change back

Atoms reaching $U_{iso} > 0.2$ will be disabled from the refinement

Calculation of $\sigma(I)$ is as minimum from profile fit and error propagation formula

Only not-matching reflections flagged by # (see below) will be printed

Print of reflections after last cycle of refinement

Reflections with $I < 3\sigma(I)$ will be classified as unobserved - flag *

Reflections with $|F_o - F_c| > 3\sigma(I)$ will be flagged by #

Correlations larger than 0.9 will be printed

Automatic procedure for setting of refinement keys will be applied

Automatic procedure for setting of restrictions on atoms/molecules at special positions will applied

* Powder parameters *

36 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

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(KAlpha2)/I(KAlpha1): 0.497
Monochromator - parallel setting, glancing angle: 15.47

* Structure data *

Cell parameters : 5.5428 5.5041 7.7822 90.000 90.000 90.000 Volume : 237.4
Reciprocal parameters : 0.180413 0.181682 0.128498 90.000 90.000 90.000 Volume : 0.004212

Centrosymmetric space group: Pbnm Number : 62

List of centring vectors:

0.000000 0.000000 0.000000

Refinement program
structure :

page= 2
11:35:01 24-04-19

Symmetry operators:

x y z
-x -y z+1/2
-x+1/2 y+1/2 -z+1/2
x+1/2 -y+1/2 -z
-x -y -z
x y -z+1/2
x+1/2 -y+1/2 z+1/2
-x+1/2 y+1/2 z

Standard space group symbol : Pnma Number : 62

Transformation matrix to the standard setting : (0,1,0|0,0,1|1,0,0)

F(000) for X-rays : 0.0000

F(000) for neutrons : 0.0000

Equations induced by symmetry :

Alpha = 90

Beta = 90

Gamma =90

* User defined constrains/restrains *

None

* User defined keep commands *

None

Last screen information window:

| Profile R factors : [3748/47+1], Damping factor: 1.0000 |
| GOF = 0.81 Rp = 9.19 wRp = 14.50 |
| Last wRp: 15.62 15.56 15.48 15.38 15.12 14.87 14.56 14.49 |
Maximum change/s.u. : 1.7836 for GU

* R-factors overview *

Refinement program page= 3
structure : 11:35:01 24-04-19

Cycle	Rp	wRp	cRp	cwRp	npnts	nppwd	np	npnts/np	damp	gof	av ch/su	max ch/su
5	9.69	15.38	13.32	19.04	3748	47	48	78.083	1.0000	0.86	0.4362	2.3307 b
6	9.43	15.12	12.93	18.70	3748	47	48	78.083	1.0000	0.85	0.4885	2.4938 b
7	9.24	14.87	12.65	18.36	3748	47	48	78.083	1.0000	0.83	0.5040	2.9085 GU
8	8.95	14.56	12.25	17.98	3748	47	48	78.083	1.0000	0.82	0.4681	2.7080 GU
9	9.09	14.49	12.47	17.92	3748	47	48	78.083	1.0000	0.81	0.3924	1.7836 GU
10	9.19	14.50	12.64	17.96	3748	47	48	78.083				

.....
Refinement program page= 1
structure : 12:06:53 24-04-19

The following lines were read as a control data :

* Run parameters *

Profile refinement (le Bail) in 10 cycles will be performed
The refinement will stop if max(change/s.u.)<0.05
The damping factor will be reduced by the factor 2 if wRp is larger by more than 10% from the previous value
In the case that in 3 consecutive cycles refinement converge, the damping factor will change back
Atoms reaching Uiso>0.2 will be disabled from the refinement
Calculation of sig(I) is as minimum from profile fit and error propagation formula
Only not-matching reflections flagged by # (see below) will be printed
Print of reflections after last cycle of refinement
Reflections with $I < 3\text{sig}(I)$ will be classified as unobserved - flag *
Reflections with $|F_o - F_c| > 3\text{sig}(I)$ will be flagged by #
Correlations larger than 0.9 will be printed
Automatic procedure for setting of refinement keys will be applied
Automatic procedure for setting of restrictions on atoms/molecules at special positions will applied

* Powder parameters *

25 terms of Legendre polynoms will be used to describe background
Absorption correction Debye-Scherrer/cylinder, mir : 1
Asymmetry correction by Berar & Baldinozzi method will be applied
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(KAlpha2)/I(KAlpha1): 0.497
Monochromator - parallel setting, glancing angle: 15.47

* Structure data *

Cell parameters : 5.5241 5.4929 7.7660 90.000 90.000 90.000 Volume: 235.6
Reciprocal parameters : 0.181025 0.182054 0.128767 90.000 90.000 90.000 Volume: 0.004244

Centrosymmetric space group: Pbnm Number : 62

List of centring vectors:

0.000000 0.000000 0.000000

Refinement program

page= 2

structure :

12:06:53 24-04-19

Symmetry operators:

x y z
-x -y z+1/2
-x+1/2 y+1/2 -z+1/2
x+1/2 -y+1/2 -z
-x -y -z
x y -z+1/2
x+1/2 -y+1/2 z+1/2
-x+1/2 y+1/2 z

Standard space group symbol : Pnma Number : 62

Transformation matrix to the standard setting : (0,1,0|0,0,1|1,0,0)

F(000) for X-rays : 0.0000

F(000) for neutrons : 0.0000

Equations induced by symmetry :

alpha=90

beta=90

gamma=90

* User defined constrains/restrains *

None

* User defined keep commands *

None

Last screen information window:

```
-----  
| Profile R factors :[3748/37+1], Damping factor: 1.0000 |  
| GOF = 0.79          Rp = 7.34          wRp = 12.45 |  
| Last wRp: 12.61 12.34 12.33 12.35 12.37 12.39 12.42 12.44 |  
| Maximum change/s.u. : -0.2144 for bckg3 |  
-----
```

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

Refinement program
structure :

page= 3
12:06:53 24-04-19

Cycle	Rp	wRp	cRp	cwRp	npnts	nppwd	np	npnts/np	damp	gof	av ch/su	max ch/su
5	7.29	12.35	8.40	13.59	3748	37	38	98.632	1.0000	0.78	0.1898	-0.4359 bckg3
6	7.30	12.37	8.41	13.61	3748	37	38	98.632	1.0000	0.79	0.1512	-0.3791 bckg3
7	7.31	12.39	8.42	13.63	3748	37	38	98.632	1.0000	0.79	0.1238	-0.3096 bckg3
8	7.33	12.42	8.44	13.65	3748	37	38	98.632	1.0000	0.79	0.1081	-0.2574 bckg3
9	7.34	12.44	8.45	13.67	3748	37	38	98.632	1.0000	0.79	0.0969	-0.2144 bckg3
10	7.34	12.45	8.45	13.68	3748	37	38	98.632				

