

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



**Université M.S.B.Y de Jijel**  
**Faculté des Sciences et de la Technologie**  
**Département de Génie des procédés**

**Mémoire de fin d'étude en vue de l'obtention du diplôme de Master**  
**Option : Génie des procédés des matériaux**

Présentée Par :

**Bouternikh Sara et Yakoub Sara**

Thème

**Elaboration et étude de l'effet de la température de recuit  
sur les propriétés structurales et microstructurales du  
composé  $\text{La}_{0.75}\text{Ba}_{0.2}\text{Na}_{0.05}\text{MnO}_3$**

Soutenue le 27/10/2020 devant le jury composé de :

<b>Mme Amirouche Leila</b>	MCB Université de M.S.B.Y Jijel	présidente
<b>Mr Chouikh fatehi</b>	MCB Université de M.S.B.Y Jijel	Examineur
<b>Mr Boufligha sadek</b>	MAA Université de M.S.B.Y Jijel	Rapporteur

**Promotion: 2019/ 2020**

*Remerciement*

## Remerciement

« Chaque début à une fin et que le meilleur travail marque son histoire »

*La patience était notre clé, la solidarité était notre force et le succès était notre but, qui nous ont mené envers la réalisation de ce modeste travail et qui nous ont donné une très belle récompense, celle d'avoir l'honneur de présenter aujourd'hui ce fruit d'un long travail assidu grâce à Dieu le tout puissant.*

*Nos vifs remerciements s'adressent à Monsieur BOUFLIGHA Sadek, qui nous a proposé ce sujet. On le remercie pour le temps qu'il nous a consacré, pour la confiance qu'il nous a accordé, pour sa compréhension, ses conseils précieux, son accompagnement et ses encouragements tout au long de ce travail. Puissiez-vous trouver ici Monsieur notre profonde reconnaissance.*

*Notre profonde gratitude va également à Madame AMIROUCH laïla, qu'elle nous a fait l'honneur d'accepter de présider le jury d'évaluer notre travail.*

*De même, nos remerciements s'adressent également à Monsieur Chouikh Fathi d'avoir accepté de participer à l'évaluation de ce rapport.*

*Nous remercions l'ensemble des membres de l'équipe du département de génie des procédés plus particulièrement l'option génie des matériaux sans oublier les membres de laboratoire des essais non destructifs (LEND).*

*Nos remerciements vont également à toute personne qui nous a aidés de près ou de loin pour finir cet étude.*

*Merci* 

# *Dédicaces*



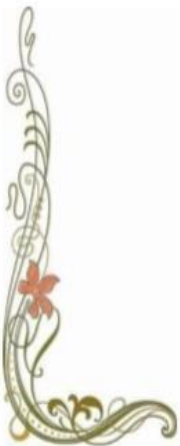
## *Dédicace*

*Je dédie ce travail à mes chers parents qui ont toujours été là pour me voir réussir, qui m'ont encouragé et soutenu tout au long de mes études et pour leur présence, leurs énormes efforts, leur amour, leur attention, et surtout pour leurs sacrifices afin de me procurer une atmosphère sereine.*

*A l'une des raisons de mon succès Monsieur BOUFLIGHA Sadek, que je ne sais absolument comment je pourrais lui remercier, face à sa noblesse, sa justesse et surtout sa patience, j'avais un très grand honneur de faire part de votre équipe d'encadrement.*

*Je dédie cet humble ouvrage à mes frères, et à mes sœurs qui ont été toujours fiers et comblés de joie en me voyant acquérir les rangs les plus honorables.*

*À mes amies Imane, Sarah, Meriem, Bouchra, Samia la raison de mes sourires, et ma gratitude, elles ont été toujours disponibles à mes côtés pour m'encourager et me soutenir.*



**Yakoub Sara**

## *Dédicace*

*Je dédie ce travail :*

*Aux*

*Plus chères personnes du monde*

### ***Mes Parents***

*Parce que votre rôle dans ma vie est indiscutable,  
Quoique je dise, quoique je fasse, quoique j'écrive, je ne saurais vous  
Exprimer l'étendue de l'amour et de l'affection que j'ai pour vous.  
Sans votre aide je n'aurais jamais pu atteindre le niveau que j'ai  
Atteint aujourd'hui.*

*Ma joie est de vous voir heureux en ce jour.*

**A**

### ***Mes frères et mes sœurs***

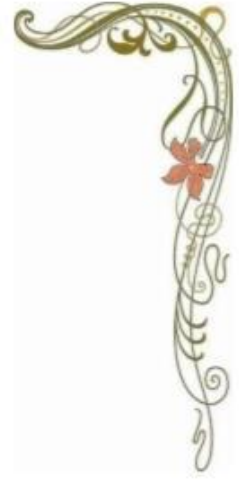
*Vous êtes pour moi la source de joie.  
Que ce travail soit l'expression d'une fraternité sincère et  
Éternelle, de mon grand amour et de mon attachement  
Indéfectible.  
Que dieu vous bénisse et vous prête une vie pleine de santé, de  
Succès et de bonheur.  
Que la vie ne puisse jamais nous séparer.*

**A**

### ***Mes amies***

*Mariem , sara, bouchra*

***Bouterníkh Sara***



# *Sommaire*

## SOMMAIRE

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

### ***Chapitre I : Généralités sur les Manganites simple pérovskite***

I.1. Introduction.....	3
I.2. La structure pérovskite des manganites et paramètres affectant ses propriétés structurales .	3
I.2.1. La structure pérovskite.....	3
a. Structure pérovskite idéale .....	4
b. Structure pérovskite déformée .....	5
I.3. Conditions de stabilité d'une structure pérovskite.....	5
I.4. Les manganites.....	7
I.4.1. Manganites monovalent ( $AMnO_3$ ).....	7
I.4.2. Manganites à valence mixte ( $Ln_{1-x}T_xMnO_3$ ).....	8
I.5. Paramètres affectant les propriétés structurales des manganites pérovskites .....	8
I.6. Défauts microstructuraux d'un matériau .....	10
I.7. Les Traitements thermiques considérés .....	11
I.7.1 Le frittage.....	11
I.7.2 Le recuit.....	12

### ***Chapitre II: Techniques d'élaboration et de caractérisation***

II.1. Introduction .....	15
II.2. Synthèse par voie humide (solution) .....	15
II.2.1. Synthèse par voie sol-gel.....	15
II.2.2. Co-précipitation .....	16
II.3. Synthèse par réaction à l'état solide .....	16



II.3.1 Pesé des matières premières .....	17
II.3.2 Mélange - Broyage .....	17
II.3.3 Calcination.....	18
II.3.4 Rebroyage.....	18
II.3.5 Pastillage.....	18
II.3.6 Frittage.....	18
II.3.7 recuit .....	19
II.4. Techniques de caractérisation structurale.....	19
II.4.1 Diffraction de rayon X.....	19
II.4.1.1. Informations extraites d'un diffractogramme.....	21
II.4.1.2. Détermination de la taille moyenne des cristallites .....	22
II.5. L'affinement de structure par la méthode de Rietveld.....	22

### ***Chapitre III : Préparation des échantillons, résultats et discussions***

III.1. Introduction .....	24
III.2. Préparation des échantillons.....	24
III.2.1. Calcul des proportions massiques des matériaux primaires.....	25
III.3. Résultats et discussions .....	29
III.3.1. Conversion des fichiers originaux.....	29
III.4 Caractérisation structurale et microstructurale.....	30
III.4.1 Structure et affinement des paramètres cristallins.....	30
III.4.2. Estimation de la taille moyenne des cristallites .....	33
III.4.3. Estimation du taux des micro-contraintes $\epsilon$ .....	35
Conclusion générale .....	36

Références bibliographique

Annexes

# *Liste des Figures*

## Liste des figures

<b>Figure I.1 :</b> Deux différentes représentation de la structure pérovskite,(a) l'atome B est à l'origine,(b) l'atome A est à l'origine.....	4
<b>Figure I.2:</b> Maille de la pérovskite simple $ABO_3$ cubique.....	6
<b>Figure. I.3:</b> Micrographie du composé $Pr_{0.67}Sr_{0.33-x}Ag_xMnO_3$ ( $x=0$ ) à température de frittage $T=1200^\circ C$ (a) et $T=1300^\circ C$ (c) .....	10
<b>Figure I.4:</b> Micrographie du composé subit un frittage incomplet (a) et un frittage complet(b).....	12
<b>Figure I.5:</b> Micrographe par MEB de $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3/xTiO_2$ composites pour $x=0.04$ recuit à $600^\circ C$ et $800^\circ C$ .....	13
<b>Figure I.6:</b> Effet de la température de recuit sur la résistivité du compose $LBMO/xTiO_2$ .....	14
<b>Figure II.1:</b> Etapes d'élaboration des échantillons par la méthode de réaction à l'état solide.....	16
<b>Figure II.2 :</b> Schéma des différents axes de diffraction de rayon X.....	19
<b>Figure II.3:</b> Loi de Bragg.....	20
<b>Figure II.4:</b> Diffractogramme d'un matériau manganite obtenu par la méthode DRX.....	21
<b>Figure III.1:</b> Organigramme des étapes appliquées pour l'élaboration de nos échantillons...	26
<b>Figure III.2 :</b> Balance électrique digitale de type Nimbus utilisée.....	27
<b>Figure III.3 :</b> Mortier en agate utilisé.....	27
<b>Figure III.4:</b> Presse hydraulique et moule cylindrique utilisés.....	27
<b>Figure III.5 :</b> Four pour les traitements thermiques appliqués et échantillons préparés.....	28
<b>Figure III.6 :</b> Organigramme présente les logiciels des traitements appliqués.....	30
<b>Figure III.7 :</b> Diagrammes de diffraction de rayons X du composé $La_{0.75}Ba_{0.2}Na_{0.05}MnO_3$ traité à différentes températures de recuit.....	31
<b>Figure III.8:</b> Position du pic le plus intense suivant les températures du recuit appliqué....	31
<b>Figure III.9:</b> Diffractogrammes du composé $La_{0.75}Ba_{0.2}Na_{0.05}MnO_3$ traité à différentes températures de recuit.....	32
<b>Figure III.10:</b> Evolution de $\beta\cos(\theta)$ en fonction de $4\sin(\theta)$ de nos échantillons.....	34
<b>Figure III.11:</b> Histogramme de l'évolution du taux des micro-contraintes avec la température de recuit.....	35

# *Liste des Tableaux*

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1:</b> Évolution des structures cristallines suivent la valeur du facteur de tolérance.....	6
<b>Tableau III.1:</b> Quelques caractéristiques des composants primaires utilisés.....	24
<b>Tableau III.2 :</b> Masses des composants appliquées en (g) .....	25
<b>Tableau III.3:</b> Températures et durées de maintien des traitements thermiques appliqués.....	29
<b>Tableau III.4 :</b> valeurs des paramètres de maille affinés et de qualité de l'affinement.....	32
<b>Tableau III.5:</b> Position des pics intense, $\beta_{hkl}$ , $D_s$ des deux méthodes appliquées et de taux de contrainte reliée à la structure.....	33

# *Introduction générale*

### Introduction générale

Les besoins croissants de stockage de l'information et la nécessité d'un accès rapide aux données, sont à l'origine d'une course vers la recherche de nouveaux dispositifs à base d'oxydes pérovskites ayant des propriétés particulières. C'est la raison pour laquelle un grand intérêt a été accordé aux matériaux type pérovskite à base de manganèse (manganites) durant les vingtaine d'années passées.

Par la suite, ces matériaux ont fait l'objet d'intenses recherches à cause de la découverte du phénomène de magnéto-transport dans ces systèmes. Ce phénomène est le résultat d'une chute de plusieurs ordres de grandeur de la résistivité électrique à basse température si le matériau est exposé à un champ magnétique extérieur. L'effet de cette propriété des matériaux manganites est sensible à la distorsion structurale et à la composition chimique des cristaux. Ses systèmes ont des propriétés physiques remarquables telles que les propriétés structurales et magnéto-transport.

Plusieurs paramètres peuvent être considérés pour expliquer ces propriétés qui sont liées entre elles parmi lesquels le taux de valence  $Mn^{+3}/Mn^{+4}$ , le rayon ionique des constituants, le procédé d'élaboration appliqué et ses conditions, ...etc.

En fait, l'évolution spectaculaire de la diversité et des performances des matériaux est due à la compréhension et à la maîtrise de plus en plus fines de leur structure, ainsi que des relations entre la structure et les propriétés d'emploi. L'arrivée à des systèmes de structure cristalline déterminée est la base de toute caractérisation physique. L'obtention d'un matériau bien cristallisé ayant des paramètres structuraux déterminés est l'étape primordiale de la démarche de toute autre étude telles que la caractérisation électrique, la caractérisation optique, ...etc. Ces structures ne sont cependant presque jamais parfaites, et les défauts qui s'y trouvent régissent une grande partie des propriétés des matériaux. La présence et le nombre de défauts dépend du type de liaison chimique, de la pureté du cristal, de la méthode de préparation ainsi que des traitements thermiques et/ou mécaniques subis. Ces défauts ont une importance considérable puisqu'ils déterminent un grand nombre de propriétés importantes des solides cristallins telles que les propriétés optiques, électriques et mécaniques des cristaux.

L'obtention des matériaux exempte de défauts est impossible mais on peut réduire le taux de ses imperfections structurales telles que les micro-contraintes que ce soit d'origine thermique et/ou d'origine mécanique.

Un intérêt a été porté au traitement de recuit, qui représente un processus d'anhélation des défauts sous l'effet de la chaleur.

Ce manuscrite a pour objet de participer à l'étude de l'effet du traitement thermique appelé recuit sur les propriétés structurales et microstructurales du matériau  $\text{La}_{0.75}\text{Ba}_{0.2}\text{Na}_{0.05}\text{MnO}_3$  à base de lanthane de structure simple pérovskite.

Le présent rapport comprend trois chapitres principaux :

- ❖ Le premier chapitre fait l'objet d'une synthèse bibliographique concernant les matériaux de structure type simple pérovskite, les manganites de structure simple pérovskite, le traitement thermique de recuit et son effet sur les propriétés structurales et microstructurales de l'oxyde de manganèse.
- ❖ On présente dans le second chapitre quelques méthodes d'élaboration en focalisant notre attention sur la méthode des réactions à l'état solide. De même, la technique de diffraction des rayons-X a trouvé une place dans ce chapitre.
- ❖ Le troisième chapitre rassemble les résultats obtenus de notre étude, leurs interprétations, notre étude est clôturée par une conclusion générale.



# *Chapitre I*

## *Généralités sur les Manganites simple pérovskite*

## I.1 . Introduction

Le nom pérovskite désignait à l'origine le minéral  $\text{CaTiO}_3$  (titanate de calcium), découvert en 1839. L'appellation pérovskite a été étendue par la suite aux composés cristallins de formule  $\text{ABX}_3$  où A et B sont des cations et X est un anion. Une famille importante de pérovskites est celle constituée par les oxydes ternaires de formule  $\text{ABO}_3$  ( $X = \text{O}$ ). Si, B est le manganèse (Mn), la pérovskite est dite manganite.

Les pérovskites sont un véritable coffre au trésor pour la science des matériaux. Ces matériaux avec leur structure cristalline particulière présentent une variété étonnante de propriétés structurales, électriques et magnétiques. Elles jouent un rôle important dans l'électronique moderne. Elles sont appliquées dans les mémoires, les condensateurs, les appareils à micro-ondes, les manomètres et l'électronique ultrarapide. Ces matériaux sont supraconductrices à des températures relativement élevées, elles transforment la pression mécanique ou la chaleur en électricité (piézoélectricité), accélèrent les réactions chimiques (catalyseurs) et changent soudainement leur résistance électrique lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique (magnétorésistance). Ces matériaux prometteurs trouvent de plus en plus des applications dans les céramiques transparentes, les colorants non polluants, les cellules photovoltaïques ou les piles à combustible [1].

## I.2.La structure pérovskite des manganites et paramètres affectant ses propriétés structurales

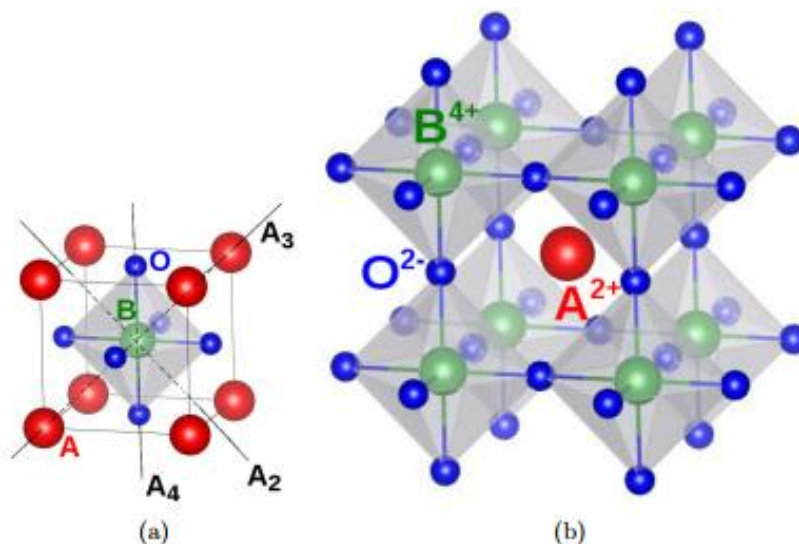
### I.2.1.La structure pérovskite

La pérovskite est à la base du nom de l'oxyde minéral  $\text{CaTiO}_3$ , elle est devenue par la suite le nom générique des cristaux  $\text{ABO}_3$  possédant la même structure. On trouve de nombreux oxydes fonctionnels cristallisent dans la structure pérovskite. L'intérêt porté à cette structure commence depuis 1950, il résulte de la facilité de changer la nature des cations A et B. La modification de ces éléments conduit certainement à un changement des propriétés intrinsèques du matériau. On distingue :

### a. Structure pérovskite idéale

#### ➤ Structure simple

La pérovskite idéale est cubique (s'appelle également structure de haute symétrie), sa formule stœchiométrique  $ABO_3$  ( $A^{x+}B^{y+}O^{2-}_3$ ) est composée de l'atome A avec une valence nominale  $1 \leq x \leq 3$  est un élément à caractère ionique fait partie à la famille des ions alcalin, alcalino-terreux ou terre rare, l'atome B avec une valence nominale  $3 \leq y \leq 5$ , est un élément de transition à caractère covalent et trois oxygènes. La structure pérovskite permet d'accepter sur ses sites A et/ou B la plupart des cations métallique du tableau périodique. Cependant, deux représentations schématiques de la structure pérovskite sont à distinguer selon l'origine de la maille. Elles sont données par la représentation de Miller et Love [2] suivante :



**Figure I.1** : Deux différentes représentation de la structure pérovskite,

(a) l'atome B est à l'origine, (b) l'atome A est à l'origine.

L'atome B se trouve au milieu de la maille dont les atomes A occupent les sommets (figure I.1 (a)). L'atome A se trouve au milieu de la maille dont les atomes B occupent les sommets (figure I.1(b)).

#### ➤ Structure pérovskite complexe

La formule de la structure pérovskite complexe peut être schématisée par  $A(B'_{1-x} B_x)O_3$  (ex :  $Pb(ZrTi)O_3$ ) ou  $(A_{1-x} A'_x)BO_3$  (ex.  $(NaK)NbO_3$ ), où B' et A' sont distincts de B et A respectivement.

➤ **Superstructure pérovskite**

La stœchiométrie de ce type de structure pérovskite peut être schématisée par ou

$(A_{1-x}A'_x)(B'_{1-y}B_y)O_3$  où  $B'$  et  $A'$  sont distincts de  $B$  et  $A$  respectivement.

Au cours du refroidissement de la structure pérovskite elle s'écarte de sa forme idéale de plusieurs manières (distorsion de l'ensemble de la maille, rotation des octaèdres d'oxygènes, déformation des octaèdres d'oxygènes...etc) en donnant une structure pérovskite déformée.

**b. Structure pérovskite déformée**

Lorsque la pérovskite s'écarte de sa structure cubique alors une légère déformation de type quadratique, orthorhombique rhomboédrique se produit dues à une modification des paramètres de maille. Celle-ci est le résultat de la variation de la taille relative des cations et/ou aux phénomènes d'ordre électronique des atomes tels que l'effet Jahn-Teller.

**I.3. Conditions de stabilité d'une structure pérovskite**

La stabilité de la structure pérovskite dépend de deux facteurs principaux sont le facteur de tolérance et le nombre de valence des cations ainsi des anions de sorte que sa somme égale nul.

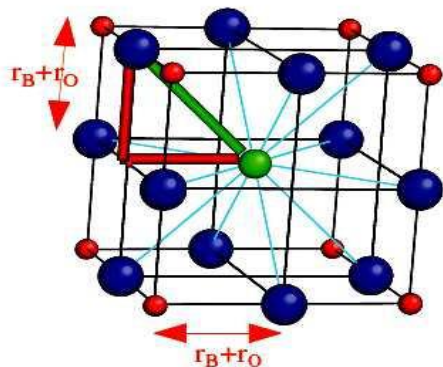
Une classification approximative sur le type d'instabilité d'un composé donné a été faite. Elle est évaluée suivant la mesure du facteur de tolérance de Goldschmidt [3] décrit par l'expression suivante :

$$t_G = \frac{(\langle R_A \rangle + R_O)}{\sqrt{2}(\langle R_B \rangle + R_O)}$$

Où,  $\langle R_A \rangle$ ,  $\langle R_B \rangle$  et  $R_O$  sont le rayon ionique moyen de A, rayon ionique moyen de B et le rayon ionique de l'oxygène respectivement.. Ainsi  $(R_O + \langle R_A \rangle)$  et  $(R_O + \langle R_B \rangle)$  sont respectivement les distances cation-oxygène A-O ( $d_{A-O}$ ) et B-O ( $d_{B-O}$ ) les plus courtes.

Selon la valeur de  $t_G$ , on observe des modifications structurales plus au moins importantes par rapport à la structure idéale cubique caractérisée par son facteur de tolérance égal à l'unité ( $t_G = 1$ ). On a remarqué que la structure pérovskite est stable lorsque son facteur de tolérance fait partie de l'intervalle  $0,75 < t < 1,06$ .

La structure est cubique. Pour des valeurs  $t_G$  proche de  $0.96 \leq 1$ , la symétrie est rhomboédrique c'est le cas de  $\text{LaAlO}_3$ .



**Figure I.2:** Maille de la pérovskite simple  $\text{ABO}_3$  cubique.

Pour des valeurs plus faibles ( $0.86 \leq t_G < 0.96$ ), on observe une structure orthorhombique de type  $\text{GdFeO}_3$ . Lorsque  $t_G$  est supérieur à l'unité, la structure évolue vers une symétrie hexagonale c'est le cas de celle observée pour  $\text{BaMnO}_3$  où la valeur de  $t_G$  s'éloigne de l'unité plus la structure est devenue plus en plus déformée. Ainsi chaque distorsion de la structure cubique implique un écart de  $t_G$  par rapport a sa valeur idéale. En fonction de la valeur du facteur de tolérance, on distingue plusieurs situations, elles sont montrées dans le tableau suivant :

**Tableau I.1 :** Évolution des structures cristallines suivent la valeur du facteur de tolérance.

	$0.75 < t < 1.06$ pérovskite			
$t > 1.06$ hexagonal	$0.99 < t < 1.06$ cubique	$0.96 < t < 0.99$ Distorsion rhomboédrique	$0.75 < t < 0.95$ Distorsion Orthorhombique	$t < 0.75$ ilménite

L'intérêt pour ces composés réside particulièrement dans les distorsions structurales qu'elles peuvent développer à basse température. Ces distorsions peuvent être à l'origine d'apparition des nouvelles phases ferroélectrique (FE), ferromagnétique (FM), Anti ferroélectrique (AFE), Antiferromagnétique (AFM), ferrodistorive (FD,) donnant lieu à des propriétés fonctionnelles distinctes et intéressantes pour certaines applications spécifiques

telle que le stockage de données (composés ferroélectriques), le stockage d'énergie (composés anti ferroélectriques).

La formule des matériaux de type  $ABO_3$  (A : élément fait partie des familles des terre-rare ou alcalino-terreux et B : élément fait partie de la famille des métaux de transition) de structure pérovskite joue un rôle important dans l'électronique moderne. Ces matériaux sont utilisés dans plusieurs applications technologiques telles que le domaine des capteurs, les appareils à micro-ondes, les manomètres et l'électronique ultrarapide [4,5].

#### I.4. Les manganites

L'intérêt pour ce type de matériau à commencer juste après la constatation de l'existence du ferromagnétisme dans les cristaux de manganèse. Le caractère conducteur des oxydes de manganèse par un transfert instantané d'électron entre les ions Mn par l'intermédiaire de l'électron de l'oxygène qui les sépare a conduit à l'élaboration du modèle de double échange par Zener en 1951[6].

En 1989, la découverte d'une grande magnétorésistance négative (MRN) dans le  $Nd_{0.5}Pb_{0.5}MnO_3$ , augmente l'intérêt pour ce type de matériau. Ce phénomène qui consiste à faire passer un composé de l'état isolant à celui de conducteur par l'application d'un champ magnétique. Cette propriété physique dépend d'énormément facteurs parmi lesquels la valence de l'élément manganèse dans les manganites du fait que le rapport  $Mn^{+3}/Mn^{+4}$  joue un rôle fondamental dans les propriétés physiques de ce type de matériau. Citons comme exemple si le rapport est nul ou égal à l'infini c'est le cas du  $CaMnO_3$  et  $LaMnO_3$  respectivement. Ces deux composés sont complètement électriquement isolants et ils font partie des manganites monovalents. Selon la valence de l'élément manganèse on distingue les manganites dits monovalents et les manganites dits mixtes.

##### I.4.1. Manganites monovalent ( $AMnO_3$ )

Le manganèse dans cette famille des manganites se trouve en une seule valence. Il peut être de valence (+3) ou de valence (+4) selon la valence de l'élément A qui peut être un alcalino-terreux de valence (+2) ou un terre-rare de valence (+3)

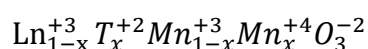
- Si A, élément divalent, fait partie de la famille des alcalino-terreux (T) tels Ca, Ba, Sr, ... etc. le manganèse se trouve avec une valence (+4) sous forme des cations  $Mn^{+4}$ .

On trouve les composés  $\text{CaMnO}_3$ ,  $\text{BaMnO}_3$  font partie de cette famille des manganites.

- Si A (élément trivalent) fait partie de la famille des lanthanides (Ln) tels que La, Gd, Pr, Sm...etc. Le Mn se trouve avec une valence (+3) sous forme  $\text{Mn}^{+3}$ . On donne quelques composés de ce type de manganites déjà étudiés :  $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{PrMnO}_3$ ,  $\text{ErMnO}_3$ ...etc.

#### I.4.2. Manganites à valence mixte ( $\text{Ln}_{1-x}\text{T}_x\text{MnO}_3$ )

L'insertion de deux éléments de valence différente au niveau du site A fait engendrer deux types de cations de manganèse  $\text{Mn}^{+3}$  et  $\text{Mn}^{+4}$ . Ces deux cations occupent le site Mn dans la maille cristalline du composé. C'est la raison d'appeler ces matériaux par les manganites à valence mixte. Le bilan des charges peut s'exprimer par la stœchiométrie suivante :



On trouve que la majorité des manganites étudiés sont des manganites à valence mixtes. Ils sont le résultat de dopage par un ou plusieurs éléments de valence différente dans le site A dans un composé parent.

On a remarqué que les meilleurs résultats de point de vue magnétoélectrique sont présentés par les manganites à valence mixte de type  $\text{La}_{0.7}(\text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr})_{0.3}\text{MnO}_3$  et leurs dérivés par des substitutions soit au niveau du site A ou du site Mn.

Les manganites à valence mixtes (existence de  $\text{Mn}^{+3}$  et  $\text{Mn}^{+4}$  dans le composé) présentent des propriétés physiques important telles que la magnéto-résistance. des manganites orthorhombique trouvent son utilité dans la conception de mémoire non volatile [7].

#### I.5. Paramètres affectant les propriétés structurales des manganites pérovskites

Plusieurs paramètres ont une influence remarquables sur les propriétés structurales des matériaux manganite parmi ceux-ci, le taux de substitution au niveau des différentes sites des la structure pérovskite, la taille des ions constituent de la structure cristalline de matériau, l'effet de désordre également le mode et conditions d'élaboration. Le premier paramètre cité

à fait l'objet de nombreuses études [8-10] où la modification de la nature ainsi de la taille du rayon ionique moyen du site A et/ou du site Mn de la structure pérovskite  $AMnO_3$  agit directement sur la stabilité structurale de matériau en modifiant par la suite la structure en conséquence en changeant les propriétés physiques du matériau lui-même.

Les travaux de auteurs [11,12] sur les matériaux manganites tels que  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  et  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  respectivement ont révélé que la concentration de Sr ainsi Ca substituées a un effet sur les paramètres structurales du matériau. D'autres scientifiques [13] 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  $Pm\bar{3}m$  [14]. 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. Modifie ses propriétés physiques.

L'effet de désordre est apparu pour la première fois dans les tentatives de Rodriguez-Martinez et coll. [15] sur la fameuse formule des manganites pérovskites  $Ln_{0.7}A_{0.3}MnO_3$  avec Ln et A sont des éléments fait partie de la famille des lanthanides et de la famille des alcalino-terreux respectivement. Cet effet est le résultat de la différence de taille des cations occupant les sites A dans la structure pérovskite  $AMnO_3$ . On a remarqué que l'effet de désordre est quantifiable par l'intermédiaire de la quantité  $\sigma^2$  nommée la variance. Elle permet l'estimation du désordre sur le site-A ou sur le site- Mn ainsi que les déformations locales des octaèdres  $MnO_6$ . Cette quantification par rapport au rayon moyen de site-A est exprimé par :

$$\sigma^2 = \sum_i r_i^2 x_i - \langle r_A \rangle^2$$

$$\sum_i x_i = 1$$

De sorte  $x_i$  est la fraction cationique de chaque élément (i),  $r_i$  est le rayon ionique et  $\langle r_A \rangle$  est le rayon moyen du site-A. De leur parts, Rodriguez-Martinez et Attfield [15] ont quantifié l'effet de désordre en utilisant la variance de la distribution du rayon des cations occupant le site A,  $\sigma^2$ . L'augmentation du désordre se traduit par une élévation de la valeur  $\sigma^2$



qui peut être considérée comme une petite déformation de la maille cristalline du matériau. Cette déformation tendra à piéger les électrons en augmentant par la suite la résistivité électrique des matériaux.

Le mode de préparation (réaction à l'état solide, sol-gel...etc.) ainsi les conditions d'élaboration (matériau recuit, non recuit, la température et la durée du frittage, la vitesse de chauffe... etc) d'un matériau ont un effet remarquable sur ses propriétés structurales et microstructurales. La figure (I.3) présente la morphologie de la surface du composé  $\text{Pr}_{0.67}\text{Sr}_{0.33-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$  [16] fritté à différentes températures du dernier frittage. Elle 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.

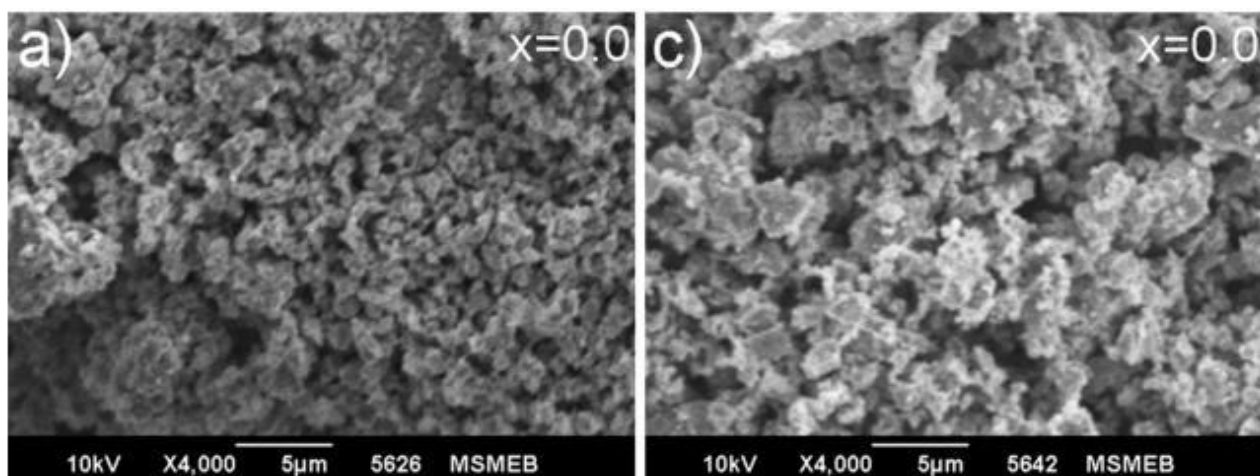


Figure. I.3: Micrographie du composé  $\text{Pr}_{0.67}\text{Sr}_{0.33-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0$ ) à température de frittage  $T=1200^\circ\text{C}$  (a) et  $T=1300^\circ\text{C}$  (c) [16].

### I.6. Défauts microstructuraux d'un matériau

Les cristaux réels contiennent toujours un certain nombre de défauts ou singularités en quantité variable. La présence et le nombre de défauts dépend du type de liaison chimique, de la pureté du cristal, de la méthode de préparation, ainsi que des traitements thermiques et/ou mécaniques subis. ces défauts correspondent aux régions microscopiques d'un cristal dans lesquelles un atome est entouré de proches voisins situés en des positions différentes de celles dans un cristal parfait. On distingue : des défauts se traduisent par une perturbation de l'ordre cristallin sur des dimensions limitées à une maille élémentaire ce sont les défauts ponctuels

telles que les lacunes, les atomes interstitiels...etc, des défauts obtenus par glissement d'une partie du cristal le long d'un plan cristallin (dislocations coin, dislocation vis et dislocations mixtes) et des défauts planaires qui correspondent à une région perturbée du cristal, citons comme exemple les surfaces libres qui limitent un échantillon cristallin ainsi les joints de grains qui correspondent aux surfaces frontières entre les cristallites constituant les échantillons polycristallins.

Notre contribution a pour objet d'aborder l'effet de la température de recuit sur les propriétés structurales et microstructurales d'une manganite simple pérovskite à base de lanthane.

## **I.7. Les Traitements thermiques considérés**

### **I.7.1 Le frittage**

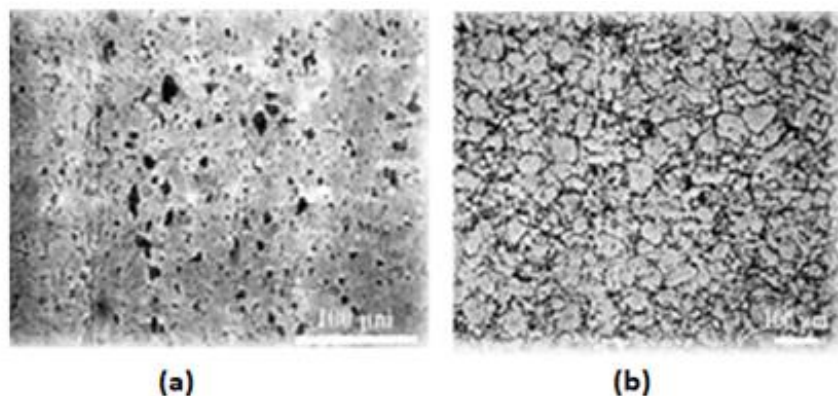
Le frittage est un traitement thermique effectué en phase solide dans lequel tous les constituants restent à l'état solide tout au long du frittage où la densification passe par un changement de forme des grains. Des joints de grains sont formés entre les particules et les vides ou pores existant entre ces dernières sont plus au moins éliminés. Les températures appliquées sont inférieures à la température de fusion du constituant principal. Un constituant mineur qui forme une phase liquide et rend la diffusion de matière plus facile, ce qui accélère le frittage.

Les propriétés d'une céramique frittée sont fortement liées à l'existence de défauts microscopiques tels que : des pores (frittage incomplet) voir la figure I.4.a, des agglomérats dus à la qualité de la matière première, de procédé de la mise en forme et/ou des impuretés chimiques en conséquence du mode d'élaboration.

D'un point de vue technique, le frittage peut être réalisé simplement par activation thermique, sous air ou sous atmosphère contrôlée (vide, gaz neutre, gaz réactifs), on parle alors du frittage naturel (ou de frittage tout court).

De même, le frittage peut être assisté par application d'une pression extérieure (frittage sous charge) dont les principales. Le plus souvent, la composition chimique du produit après

frittage est identique à celle de la poudre initiale, le traitement thermique ne servant qu'à la consolidation.



**Figure I.4:** Micrographie du composé subit un frittage incomplet (a) et un frittage complet(b).

Si ce traitement est incomplet, l'analyse de la microstructure des matériaux révèle la présence d'un certain pourcentage de porosité en volume voir la figure juste au-dessus.

### I.7.2 Le recuit

C'est un traitement thermique qui consiste à chauffer un matériau à une température donnée, puis un refroidissement lent (refroidissement au four éteint) est précédé à un maintien à température constante dite la température de recuit. L'objectif principal de ce traitement est de minimiser du taux de l'ensemble des imperfections de la structure cristalline d'un matériau. Ce traitement ne modifie pas la composition chimique ainsi la structure cristalline des matériaux [17]. Pour les matériaux manganites ce traitement est effectué après le dernier frittage.

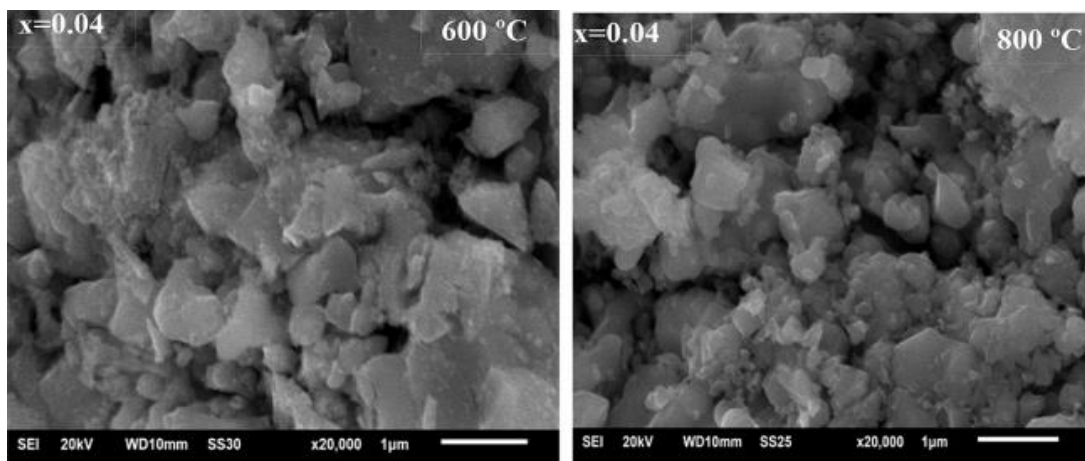
On a remarqué que le recuit aux différentes températures produit différent un changement au sein de la structure cristalline d'un matériau. D'après l'affinement des paramètres de la structure cristalline d'un matériau utilisant la méthode de Reitveld appliquée aux diffractogrammes de la technique de diffraction des rayons-X, une augmentation des paramètres cristallins telles que le volume élémentaire de la maille cristalline, les arrêts de la

maille cristalline, la longueur moyenne de liaison  $d_{\text{Mn-O}}$  ainsi l'angle moyenne de liaison  $\theta_{\text{Mn-O-Mn}}$  de la structure cristalline a été observée lors de la caractérisation du matériau

$\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0.3$ ,  $x=0.4$  et  $x=0.5$ ) subissent des traitements de recuit aux températures  $900^\circ\text{C}$  et  $1400^\circ\text{C}$  [18]. Une augmentation de la température de recuit de  $600^\circ\text{C}$  à  $800^\circ\text{C}$  à révéler

Un changement de la qualité de la micrographie de composé  $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3/x\text{TiO}_2$  [19]. Cette modification est décrite par la figure I.5.

En outre, selon la méthode de Scherrer [20] appliquée à partir des diffractogrammes obtenus par la diffraction des rayons-X, ils ont remarqué que la taille des cristallites évolue de  $18\text{nm}$ ,  $36\text{nm}$  jusqu'à  $50\text{nm}$  à mesure que la température de recuit, pour une même durée de traitement, passe de  $700^\circ\text{C}$ ,  $900^\circ\text{C}$  au  $1200^\circ\text{C}$  respectivement [21] change la taille du grain et modifie les propriétés électriques et magnétique des joints de grains [22-24]. Ajoutons à cela, une modification des propriétés électrique par l'application du traitement de recuit a été remarquée, les mesures de la résistivité en fonction de la température présentée par la figure I.6 révèle une augmentation de la résistivité avec l'augmentation de la taille des cristallites de la structure, en conséquence,



**Figure I.5:** Micrographie par MEB de  $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3/x\text{TiO}_2$  composites pour  $x=0.04$  recuit à  $600$  et  $800^\circ\text{C}$  [19]

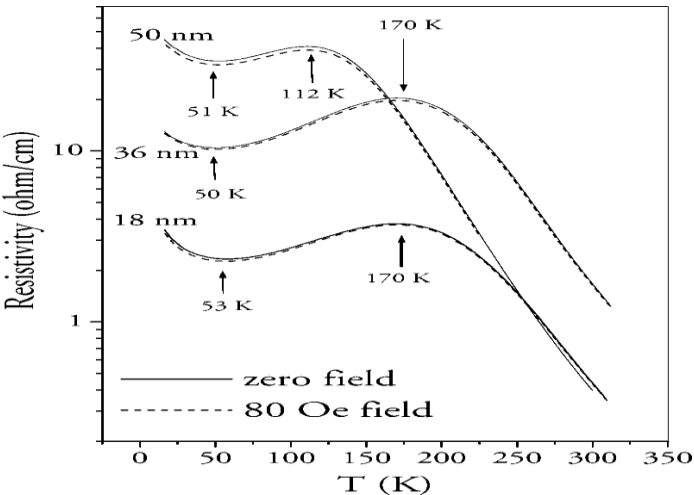


Figure I.6: Effet de la température de recuit sur la résistivité du composé LBMO/xTiO<sub>2</sub> [21].

# *Chapitre II*

## *Techniques d'élaboration et de caractérisation*



### II.1. Introduction

Nous présentons dans ce chapitre quelques techniques d'élaboration et de caractérisation généralement utilisées dans l'étude des matériaux. Concernant l'élaboration, plusieurs techniques présentées dans la littérature à savoir, la méthode de la réaction à l'état solide, la méthode par voie humide telle que la synthèse par voie sol-gel, la synthèse par la méthode de co-précipitation...etc. Après l'élaboration nous devons passer aux techniques de caractérisation des propriétés des matériaux élaborés. Un ensemble des techniques de caractérisation appliqués dans la science des matériaux telles que la diffraction des rayons X (DRX) la caractérisation micrographique par le microscope électronique à balayage (MEB)...etc. En ce qui nous concerne, nous avons appliqué la méthode de réaction à l'état solide pour avoir nos échantillons ainsi la DRX pour les caractérisés.

### II.2. Synthèse par voie humide (solution)

La méthode humide permet un contrôle précis des propriétés physiques et chimiques des poudres et des précurseurs ayant une forte homogénéité et une 'uniformité de la forme des particules. Plusieurs méthodes de préparation sont à distinguer dans cette classe:

#### II.2.1 .Synthèse par voie sol-gel

Cette technique d'élaboration est adaptée à la préparation de matériaux homogènes, sous forme de poudre ou de film. Son procédé est basé sur la déstabilisation d'une solution colloïdale qui fait appel à la chimie des systèmes colloïdaux dans lequel le milieu de dispersion est liquide et la polymérisation d'espèce moléculaires. La transition de l'état liquide à l'état solide s'établit par des réactions chimiques d'hydrolyse, de condensation et de polymérisation à basse température. Le produit obtenu (gel) humide est généralement séché et parfois traité thermiquement [25]

Cette technique de synthèse contrôle mieux l'homogénéité des particules, elle est basée sur deux voies ; la déstabilisation d'une solution colloïdale qui fait appel à la chimie des systèmes colloïdaux où le milieu de dispersion est un liquide dans lequel le solide est très faiblement soluble et la polymérisation d'espèces moléculaires.



### II.2.2. Co-précipitation

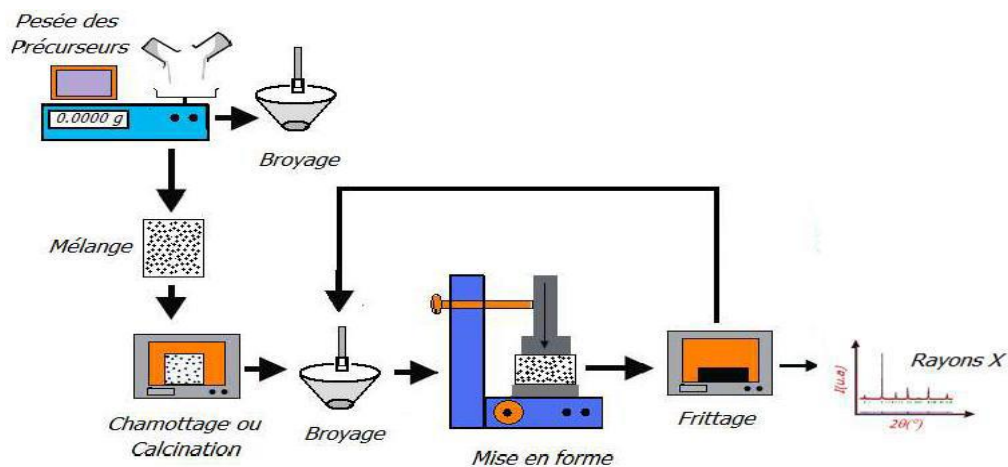
La méthode de Co-précipitation est la plus ancienne parmi les techniques d'élaboration des oxydes pérovskites. Elle permet d'obtenir en plus des composés cristallisés des composés amorphes et même des composés relativement homogènes. Dans le procédé de cette méthode, les précurseurs sont mélangés dans l'eau, les espèces sont ensuite précipitées en milieu basique. Après les étapes intermédiaires de décantation, rinçage et filtration, le précipité subit un lavage.

Après avoir le précipité amorphe séché, un traitement de calcination est nécessaire afin d'arriver à la phase pérovskite. de même que la méthode de sol-gel la technique de Co-précipitation 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, de la difficulté de contrôler le pH de la Co-précipitation des métaux et/ou de la présence des phases secondaires dans le solide final [26]

### II.3. Synthèse par réaction à l'état solide

La synthèse des matériaux (oxydes) de structure pérovskite par réaction à l'état solide est facile, simple, rapide à maitre en œuvre et ne nécessite aucune préparation antérieure des précurseurs. Les réactifs tels que les oxydes et/ou les carbonates sous forme des poudres, sont pesés en quantités stœchiométriques approprié et mélangés soigneusement par broyage dans un mortier.



**Figure II.1:** Etapes d'élaboration des échantillons par la méthode de réaction à l'état solide

La phase de broyage nécessite d'avoir un mélange homogène et des particules de taille fine afin de faciliter et d'augmenter la cinétique de la réaction chimique.

L'avantage principal de cette méthode par rapport aux précédentes est que cette méthode facile à appliquer et très utilisée dans le domaine industriel [27]. Parmi ses inconvénients, la faible vitesse des réactions à l'état solide qui dépend du cycle thermique utilisé (vitesse de chauffage et temps de recuit), consommation une grande quantité d'énergie et la non homogénéité de la composition chimique du produit final [28].

Le procédé d'élaboration par voie réaction à l'état solide est décrit par l'enchaînement des opérations présenté par la figure ci-dessus.

### II.3.1 Pesé des matières premières

D'une façon générale, les matières premières sont constituées essentiellement d'une poudre de carbonates, d'oxydes, de nitrates etc. Une poudre est un état fractionné de la matière. Il s'agit d'un solide présent sous forme de grains de petite taille (de l'ordre de  $1\mu\text{m}$ ) ayant une forme régulière, avec un arrangement de taille très étroit. Le problème capital concernant les matières premières de base est l'embarras rencontré lors de l'évaluation des paramètres essentiels traduisant la réactivité du matériau vis-à-vis des autres avec lesquels il est manœuvré à réagir, l'histoire thermique du matériau joue ainsi un rôle primordial dans la fabrication d'une céramique.

### II.3.2 Mélange - Broyage

Il s'agit d'une phase indispensable dans la fabrication d'une céramique. Au cours de cette opération on obtient une répartition uniforme des précurseurs. Les poudres sont pesées suivant des proportions stœchiométriques déterminées par l'équation de la réaction. Le matériau de référence de masse comprise entre 2 et 5g est broyé dans un mortier en agate pendant 30 mn.

### II.3.3 Calcination

Après l'opération de mélange-broyage des oxydes de départ, le produit obtenu est porté à haute température pour permettre une réaction en phase solide : C'est l'opération de calcination dont le but est d'obtenir la poudre la plus homogène possible chimiquement sans toutefois que la taille des grains ne soit trop importante pour conserver une bonne réactivité. (Dans ce traitement on peut contrôler l'atmosphère, la température, la vitesse de montée en température, la durée de palier, la vitesse de descente en température).

### II.3.4 Rebroyage

Après le traitement thermique, la poudre est rebroyée afin de réduire la taille des grains, de l'homogénéiser et augmenter sa réactivité. La poudre est alors soumise à un traitement thermique à haute température, afin d'obtenir les phases recherchées [29]

### II.3.5 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 utilisé une pastilleuse (presse hydraulique plus un moule cylindrique en acier inoxydable de haute dureté), la poudre obtenue est mise sous la forme d'une pastille cylindrique de diamètre 13 mm et de un à plusieurs millimètre d'épaisseur. La pastille obtenue est alors mise dans un creuset de platine ou en alumine et introduite dans un four électrique réglable.

Cette méthode de compression nécessite un traitement thermique afin de compléter la densification de la pièce considérée [30].

### II.3.6 Frittage

La poudre est ensuite pressée sous forme de pastille cylindrique ou rectangulaire. Ces pastilles sont traitées thermiquement dans un four à des températures élevées et suffisantes pour avoir des matériaux avec des structures cristallisées. La microstructure des poudres compactées varie pendant cette opération. Une densification est caractérisée par une diminution de la porosité et une croissance de la taille des grains. Les propriétés Physico-chimiques sont profondément modifiées au cours de ce traitement thermique.

Lors de l'évolution (augmentation) de la température du frittage, une amélioration de certaines propriétés particulièrement structurales à été notée. Citons comme exemple : la

diminution de la porosité, augmentation de la taille des grains, la variation de la distance inter atomique, augmentation du volume de la maille élémentaire,...etc.

### II.3.7 recuit

Le terme recuit désigne un traitement thermique au cours duquel on porte un matériau à une température élevée (Température de recuit) durant un maintien relativement long avant de le laisser refroidir lentement. Le rôle principal de ce traitement est de minimiser les imperfections structurales d'une structure cristalline d'un matériau telles que les contraintes et les micro-contraintes, les dislocations, les joints de grain...etc.

## II.4. Techniques de caractérisation structurale et microstructurale

### II.4.1 Diffraction de rayon X

La diffraction de rayon X est couramment utilisée pour caractériser la structure cristalline des céramiques, des monocristaux, mais aussi des films minces. Cette technique non destructive à l'avantage d'être sensible à des couches d'épaisseur aussi faibles que quelques dizaines de nanomètres. Les expériences ont été réalisées, sur un diffractomètre à haute résolution quatre cercles. Le faisceau parallèle est monochromatique de longueur d'onde  $\lambda(k\alpha_1\text{Cu}) = 1,54056 \text{ \AA}$ . Chaque atome de la poudre diffuse une onde qui se propage dans toutes les directions. Les faisceaux diffusés peuvent être recueillis soit dans un compteur, soit sur un film photographique placé dans une chambre cylindrique dont l'axe est perpendiculaire à la direction du faisceau incident.

Le détecteur et l'échantillon sont placés en condition de Bragg pour un plan asymétrique. Les conditions de diffraction seront satisfaites en effectuant une rotation autour de l'axe  $\phi$ .

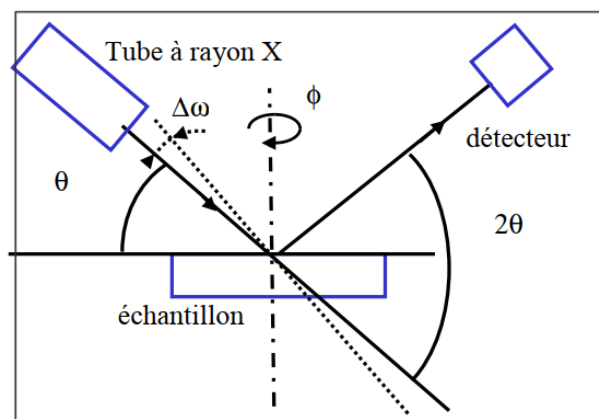


Figure II.2 : Schéma des différents axes de diffraction de rayon X

Cet appareil a essentiellement été utilisé pour l'analyse de phase et de l'orientation cristalline. Son résultat se traduit par un diffractogramme donnant la variation de l'intensité du rayon X diffracté en fonction de l'angle  $2\theta$  ( $I=f(2\theta)$ ). Cette technique est basée sur la relation de Bragg donnée comme suite :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$$

Où :  $\lambda$  : est la longueur d'onde du rayonnement incident ;  $n$  : l'ordre de la réflexion et  $d_{hkl}$  : représente la distance réticulaire (distance entre deux plans cristallographiques parallèles consécutifs de la même famille  $(hkl)$ ) et  $\theta$  l'angle de diffraction correspondant. Lorsque les plans réticulaires  $(hkl)$  de la structure se trouvent sous un faisceau de rayon x incident vérifiant la loi de Bragg Figure II.3, une diffraction sous un angle  $2\theta$  par rapport au faisceau incident est observée.

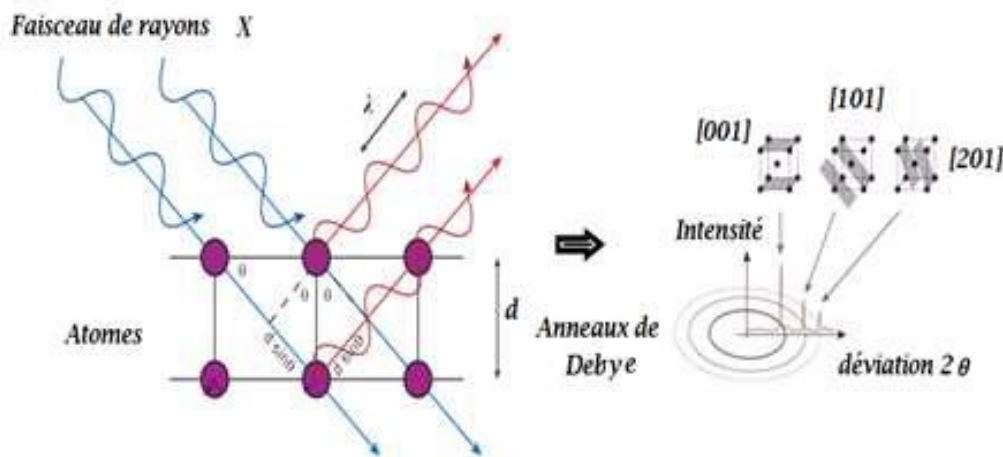
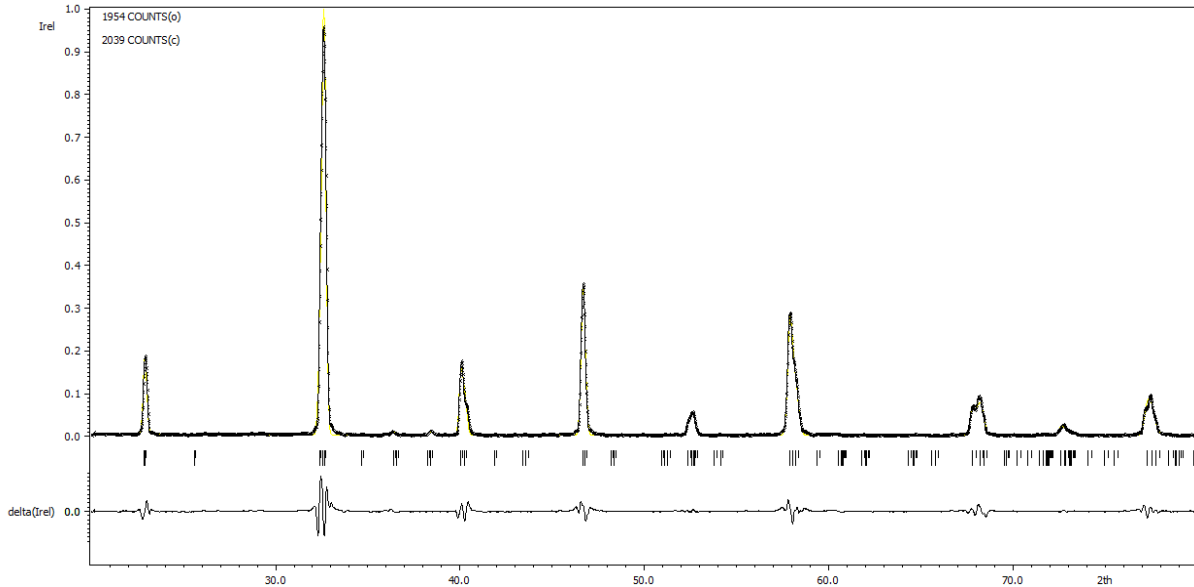


Figure II.3: Loi de Bragg.

Le diffractogramme obtenu par cette technique d'analyse a la forme comme présentée par la figure ci-dessus



**Figure II.4:** Diffractogramme d'un matériau manganite obtenu par la méthode DRX.

#### II.4.1.1. Informations extraites d'un diffractogramme

Plusieurs informations peuvent être récupérées à partir de ce diffractogramme, la majorité sont portées par les pics de diffraction :

- **La position des pics :** est l'information la plus couramment tirée par les utilisateurs, elle va permettre de renseigner sur le paramètre de maille de la structure étudiée, on peut voire aisément que la distance inter-réticulaire correspondant au pic de diffraction s'obtient à partir de l'angle  $\theta$  de cette raie selon la loi de Bragg.
- **La forme :** la forme des raies donne des informations sur la taille des domaines cohérents de diffraction et sur le taux de défauts de structure présents dans l'échantillon.
- **Intensité relative :** la détermination des intensités relatives des raies permet de remonter à la position des différents atomes dans la maille cristalline.
- **La taille des cristallites :** d'après la relation de Scherrer d'écrit en 1918 on peut estimer ce paramètre microstructurale à partir des diffractogrammes obtenus.

#### II.4.1.2. Détermination de la taille moyenne des cristallites

##### ❖ La méthode de Scherrer

Les domaines de diffraction cohérente sont des domaines de matière dans lesquels le solide est structuralement continu. Ces domaines sont connus sous le nom de cristallite. Les rayons X sont sensibles à ces cristallites plus les cristallites sont petites, plus les pics sont larges.

En effet, la relation de Scherrer permet de déterminer la taille des cristallites à partir des largeurs à mi-hauteur qui sont caractéristiques des raies de diffraction [31] :

$$D = K \cdot \lambda / \beta \cos \theta$$

D : la taille des cristallites

$\lambda$  : La longueur d'onde

K : facteur de forme (K=0.9)

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

$\theta$  : La position du pic

#### II.5. L'affinement de structure par la méthode de Rietveld

La méthode de Rietveld est une méthode d'analyse en diffractométrie de rayons X sur poudre. Elle fut développée en 1969 par le cristallographe néerlandais Hugo Rietveld. Il consiste à simuler un diffractogramme de rayons X (sur poudre) à partir d'un modèle cristallographique de l'échantillon, puis ajuster les paramètres de ce modèle afin que le diffractogramme simulé soit le plus proche possible du diffractogramme mesuré.

Pour simuler la forme de chaque pic, on peut recourir à une fonction mathématique, à priori, sans signification spécifique, par exemple une fonction gaussienne, lorentzienne, ou une fonction de pseudo-Voigt (qui est un mélange d'une gaussienne et d'une lorentzienne), et affiner sa largeur à mi-hauteur **H** (FWHM, « Full Width at Half Maximum » en anglais). On a par conséquent autant de largeurs à affiner que de pics.

Cependant, on sait que la largeur est une fonction dépendante de la position  $2\theta$  du pic de diffraction, on peut par conséquent lier les largeurs des pics appartenant à une même phase par cette fonction et affiner les paramètres de la fonction [32].

La méthode Rietveld consiste, en prenant en compte le profil du diffractogramme de poudre, à ajuster le profil calculé au profil observé, à partir d'une hypothèse structurale

correcte. Cette méthode est basée sur la minimisation par la méthode des moindres carrés de la fonction [33] :

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

Où

$Y_i$  = l'intensité observée pour un angle de diffraction  $2\theta_i$

$Y_{ci}$  = l'intensité calculée pour un angle de diffraction  $2\theta_i$

$W_i$  = est le poids associé à l'intensité  $Y_i$

Dans ce but, on utilise fréquemment le facteur de profil du spectre pour rendre compte de la qualité de l'affinement.

$$R_P = \frac{\sum_i |Y_i - Y_{ci}|}{\sum_i Y_i}$$

De même pour permettre la comparaison avec les résultats d'affinement de structure basée sur les intensités intégrées, on calcule habituellement le facteur de Bragg :

$$R_B = \frac{|\sum_k I_k - I_k^{cal}|}{\sum_k I_k}$$

Le facteur de Bragg représente le meilleur critère pour s'assurer de l'accord entre les données expérimentales et le modèle structural utilisé. Il est possible de calculer un paramètre statistique qui doit tendre vers l'unité pour un affinement réussi, dénommé le « goodness of fit »:  $\chi^2$

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}$$

Avec :

$$R_{wp} = \left[ \frac{\sum_i W_i Y_i^2 (Y_i - Y_{ci})^2}{\sum_i W_i Y_{ci}^2} \right]^{1/2}$$

$$R_{exp} = \left[ \frac{(N-P)}{\sum_i W_i Y_{ci}^2} \right]^{1/2}$$

Où

$N$  : est le nombre de points mesurés dans le diagramme ;  $P$  : le nombre de paramètres libres utilisés lors de l'affinement.



# *Chapitre III*

## *Préparation des échantillons, résultats et discussions*

### III.1. Introduction

Nous entamons dans cette partie du présent rapport l'élaboration de l'ensemble de nos échantillons en utilisant la méthode de réactions à l'état solide. Une fois où les échantillons ont été élaborés, une caractérisation structurale a été faite pour savoir la cristallisation ou la non cristallisation de nos échantillons. L'analyse par la diffraction de rayon X (DRX) est la technique utilisée afin d'atteindre cet objectif. Après avoir les résultats de caractérisation, nous devons interpréter ce que nous avons obtenu comme résultats.

### III.2. Préparation des échantillons

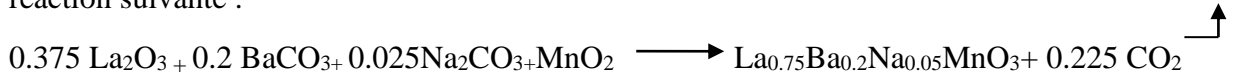
Quatre échantillons de composition chimique  $\text{La}_{0.75}\text{Ba}_{0.2}\text{Na}_{0.05}\text{MnO}_3$  ont été préparés à partir des poudres : oxyde de lanthane ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ), oxyde de manganèse ( $\text{MnO}_2$ ), carbonates de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) et carbonate de baryum ( $\text{BaCO}_3$ ) avec des fractions déterminées. Quelques caractéristiques de ces différents composants sont présentées par le tableau suivant.

**Tableau III.1** : Quelques caractéristiques des composants primaires utilisés.

Oxydes	Masse molaire g/mol	Quelques caractéristiques
Oxyde de lanthane ( $\text{La}_2\text{O}_3$ )	<b>325.808</b>	composé inorganique. a des propriétés semi-conductrices et utiliser dans certains matériaux ferroélectriques et constitue une matière première pour certains catalyseurs.
Carbonate de baryum ( $\text{BaCO}_3$ )	<b>197.335</b>	composé chimique insoluble dans l'eau Soluble dans l'acide chlorhydrique dilué et de l'acide nitrique dilué. Il est utilisé dans l'industrie du verre et de l'industrie de fabrication de briques, de la céramique.
Oxyde de manganèse ( $\text{MnO}_2$ )	<b>86.936</b>	composé inorganique de couleur noir, insoluble dans l'eau mais soluble dans les acides. Il est également utilisé dans les mélanges de cathodes de batterie et les composants électroniques.
Carbonates de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )	<b>105.98</b>	composé chimique minéral, peu soluble dans l' <u>éthanol</u> et insoluble dans l' <u>acétone</u> . Il réagit avec la plupart des acides et se précipite a par échange d'ions, plusieurs sels métalliques solubles.

### III.2.1. Calcul des proportions massiques des matériaux primaires

Après avoir effectué le traitement de calcination plus le traitement de frittage en trois reprises nous avons obtenus notre matériaux à partir des composés primaires comme indiquer la réaction suivante :



Connaissons la masse molaire et la fraction molaire de chaque constituant on peut calculer la masse molaire du mélange à traiter.

La masse molaire du composé à préparer est calculée de la manière suivante:

$$M_{\text{composé}} = 0,375M (\text{La}_2\text{O}_3) + 0,025M (\text{Na}_2 \text{CO}_3) + 0,2M (\text{BaCO}_3) + M (\text{MnO}_2)$$

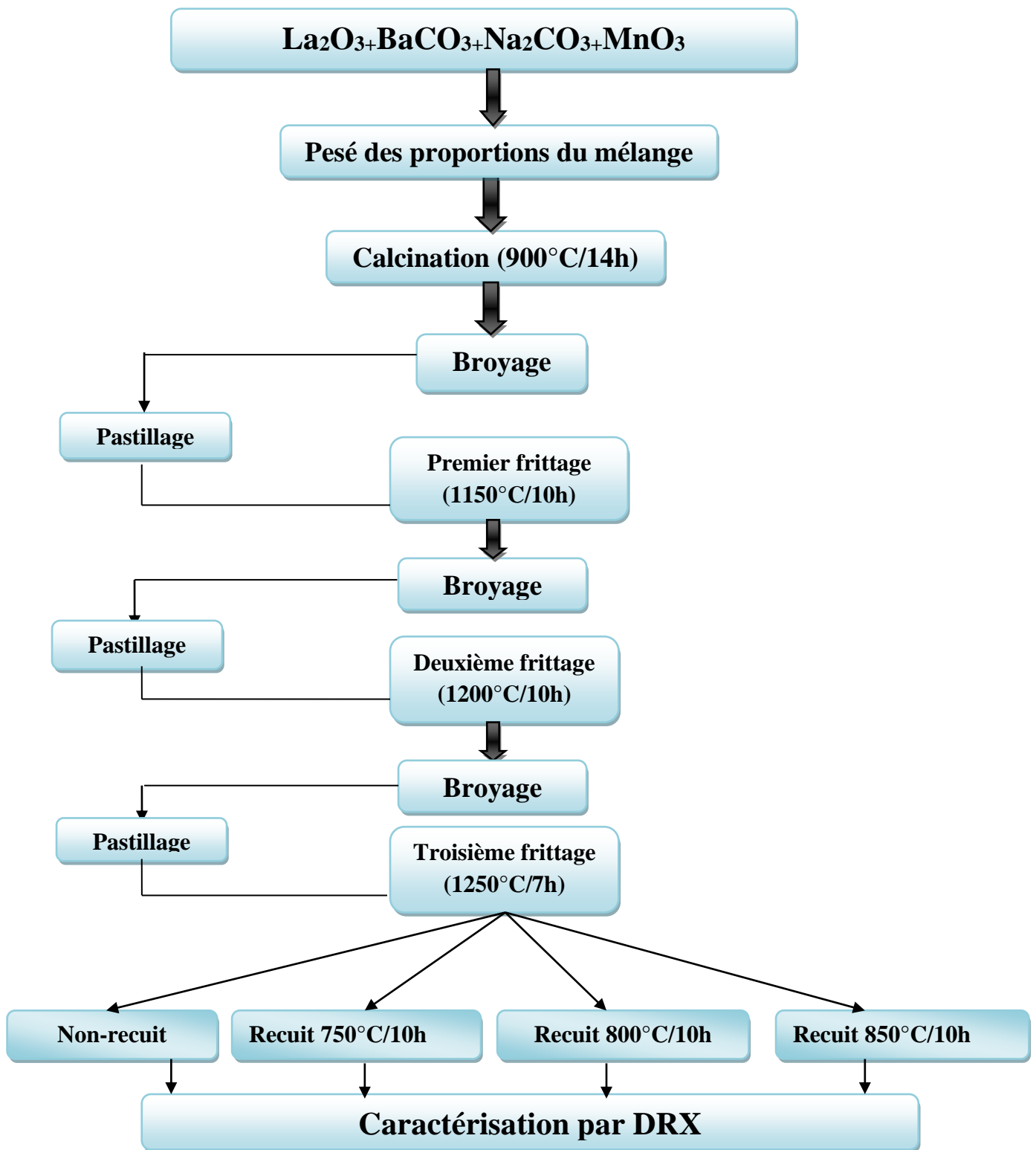
$$M_{\text{composé}} = 251.2409 \text{ g/mol}$$

$$\text{Le calcul du facteur de division R est } R = \frac{251.2409}{2.5} = 100.4963$$

Les masses des composants primaires pour un seul échantillon de 2.5g sont indiquées dans le tableau III.2.

**Tableau III.2** : Masses des composants appliquées en (g).

Produit	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaCO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>
Masse utilisé(g)	1.2157	0.3927	0.0263	0.8651



**Figure III.1:** Organigramme des étapes appliquées pour l'élaboration de nos échantillons.

Le mélange de poudre ainsi obtenu va subir un enchainement des opérations traduit par l'organigramme présenté par la figure III.1.

**❖ La pesée des masses**

Une balance électrique (digitale) à haute précision ( $10^{-4}$  g) au niveau de laboratoire des essais non destructifs (LEND) est utilisée pour effectuer la pesée des masses de chaque composant. Sa forme est donnée par la figure III.2.



**Figure III.2 :** Balance électrique digitale de type Nimbus utilisée.

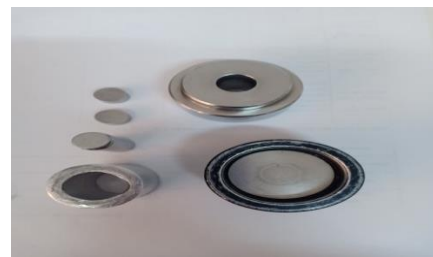
Après la pesée des masses des différents composants, un mortier en agate de forme comme indiqué par la figure III.3 est appliqué pour réduire la taille des particules de la poudre de mélange. Ce dispositif sert également à obtenir un mélange de taille des particules fines et homogène.



**Figure III.3 :** Mortier en agate utilisé.

**❖ La mise en forme (pastillage)**

A l'aide d'une presse hydraulique et un moule cylindrique en acier inoxydable comme illustrer dans la figure III.5, la poudre finement broyée de chaque échantillon est mise en forme selon des pastilles cylindriques de diamètre 13mm et d'épaisseur varie de 2.5mm jusqu'à 4mm suivant la quantité de la poudre ainsi la charge de la pression exercée.



**Figure III.4:** Presse hydraulique et moule cylindrique utilisés.

Le mélange ainsi obtenu est mis dans un four électrique porté à la température  $T=900^{\circ}\text{C}$  pendant 14 heures. Ensuite, un refroidissement lent au four est programmé jusqu'à la température ambiante. Ce traitement thermique appelé calcination, il sert à décarbonater et éliminer l'humidité du mélange des poudres. La figure III.4 illustre le type de four électrique utilisé dans ce traitement thermique.



**Figure III.5 :** Four pour les traitements thermiques appliqués et échantillons préparés.

Quatre échantillons ont été préparés, ils sont nommés : non recuit pris comme état de référence, recuit à  $750^{\circ}\text{C}$ , recuit à  $800^{\circ}\text{C}$  et recuit à  $850^{\circ}\text{C}$  pendant 10 heures.

Avant d'effectuer tout traitement de frittage, la poudre ainsi calcinée est à nouveau broyée manuellement pendant 30 minutes, pastillée et placées dans le four de traitement réglé à la température et la durée de maintien du frittage préalablement choisies. Tous nos échantillons ont passé par trois traitements de frittage réalisés à trois différentes températures  $1150^{\circ}\text{C}$ ,  $1200^{\circ}\text{C}$  et  $1250^{\circ}\text{C}$  pour une durée du traitement 10h, 10h et 7h respectivement.

Le dernier frittage est effectué à haute température pour permettre l'inter-diffusion des atomes à l'intérieur du solide et l'obtention d'un corps homogène. Le refroidissement des échantillons est appliqué au four éteint jusqu'à la température ambiante.

Comme nous avons signalé précédemment que, notre objectif est d'étudier l'effet de la température de recuit sur les propriétés structurale et microstructurale du composé

$\text{La}_{0.75}\text{Ba}_{0.2}\text{Na}_{0.05}\text{MnO}_3$  qui fait partie de la famille des oxydes de manganèse (manganites). Pour ce faire nous avons choisie quatre échantillons recuits à différentes températures.

Nous avons pris un échantillon non recuit comme état de référence, un échantillon recuit à 750°C, un échantillon recuit à 800°C et un autre recuit à 850°C pendant 10 heures. Le tableau III.3 rassemble l'ensemble les traitements thermiques effectués et ses conditions.

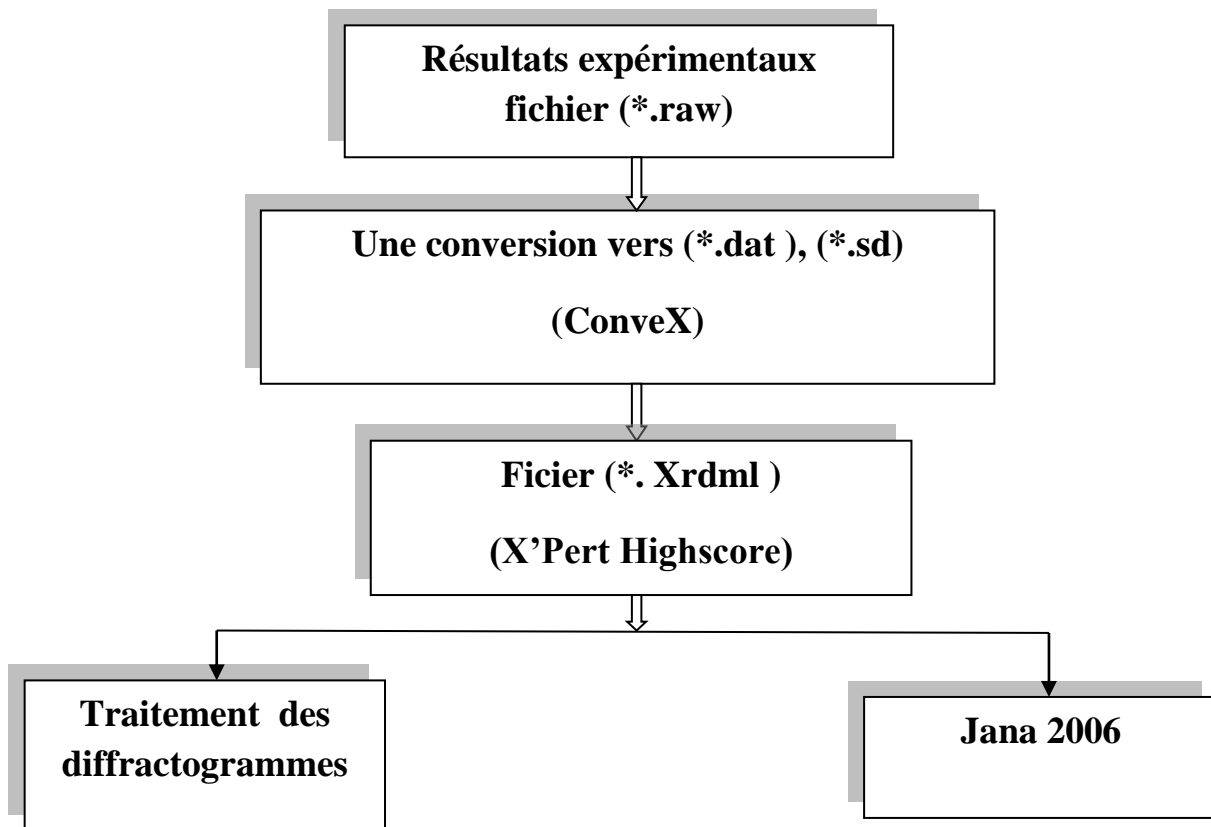
**Tableau III. 3 :** Températures et durées de maintien des traitements thermiques appliqués.

Traitements thermiques effectués	Température de traitement	Durée de traitement (Heure)
Calcination	900°C	14
Premier frittage	1150°C	10
Deuxième frittage	1200°C	10
Troisième frittage	1250°C	7
Recuit	750°C	10
Recuit	800°C	10
Recuit	850°C	10

### III.3. Résultats et discussions

#### III.3.1. Conversion des fichiers originaux

Les fichiers obtenus de l'analyse par la méthode de diffraction de rayon X (DRX) sont des type (\*.raw). Les logiciels de traitement qu'on dispose tels que X'pert HighScor et le Jana 2006 [Janna 2006] ne peuvent pas lire ce type de fichier .alors nous devons passer par une série de conversion.la figure III .6 représente les différentes conversions effectuées.



**Figure III.6 :** Organigramme présente les logiciels des traitements appliqués.

### III.4 Caractérisation structurale et microstructurale

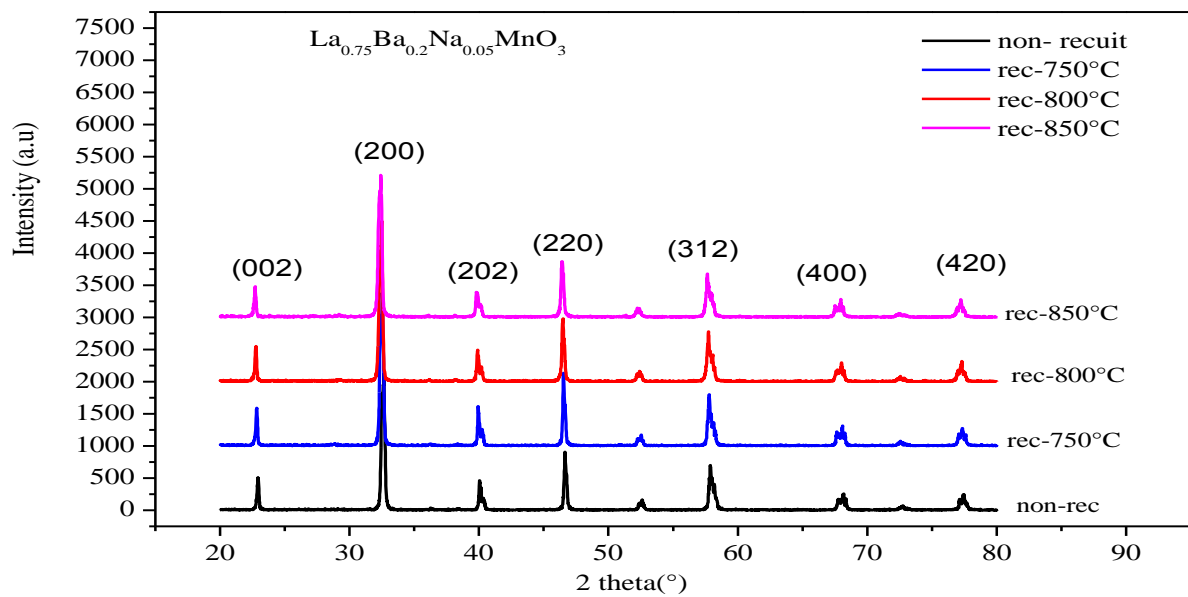
#### III.4.1 Structure et affinement des paramètres cristallins

L'effet de la température du traitement de recuit sur la structure du matériau manganite simple pérovskite  $\text{La}_{0.75}\text{Ba}_{0.2}\text{Na}_{0.05}\text{MnO}_3$  a été analysé par la méthode de diffraction des rayons-X (DRX) en utilisant le diffractomètre de type « RIGAKU MultiFlex », équipé d'un monochromateur fixe. Les diffractogrammes ont été enregistrés à température ambiante selon les conditions suivantes : le domaine d'enregistrement qui s'étale de  $20^\circ$  à  $80^\circ$  avec un pas de  $0.016^\circ$ , le temps d'enregistrement choisi est 3s/pas, les rayons X sont générés en appliquant la différence de potentiel et le courant: 36kV/26mA.

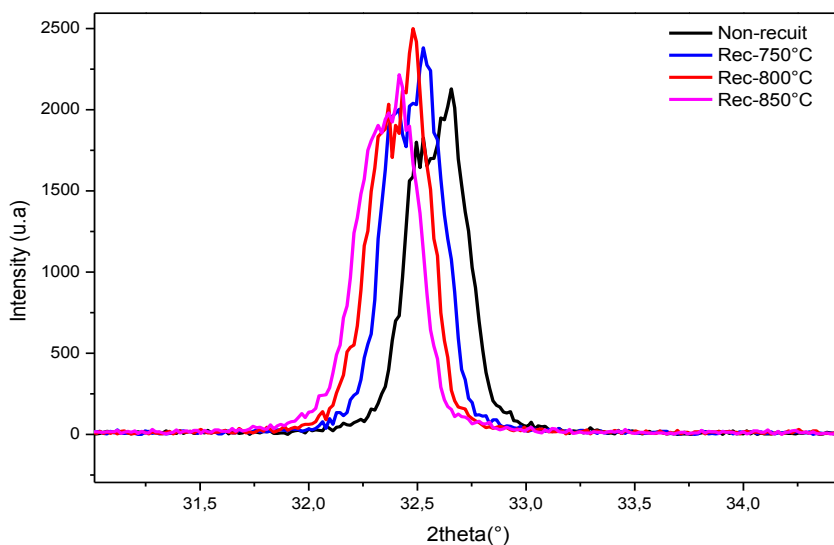
La figure III.7 présente l'ensemble des diffractogrammes obtenus à température ambiante de tous les échantillons élaborés. La forme des diffractogrammes se ressemble, l'ensemble des pics sont tous couverts (voir les figures –annexe), ils sont étroits et la forte intensité du pic caractéristique nous renseigne la bonne cristallisation de matériau traité. Nous remarquons également l'inexistence des pics supplémentaire qui désignent la présence des impuretés ou une seconde phase.



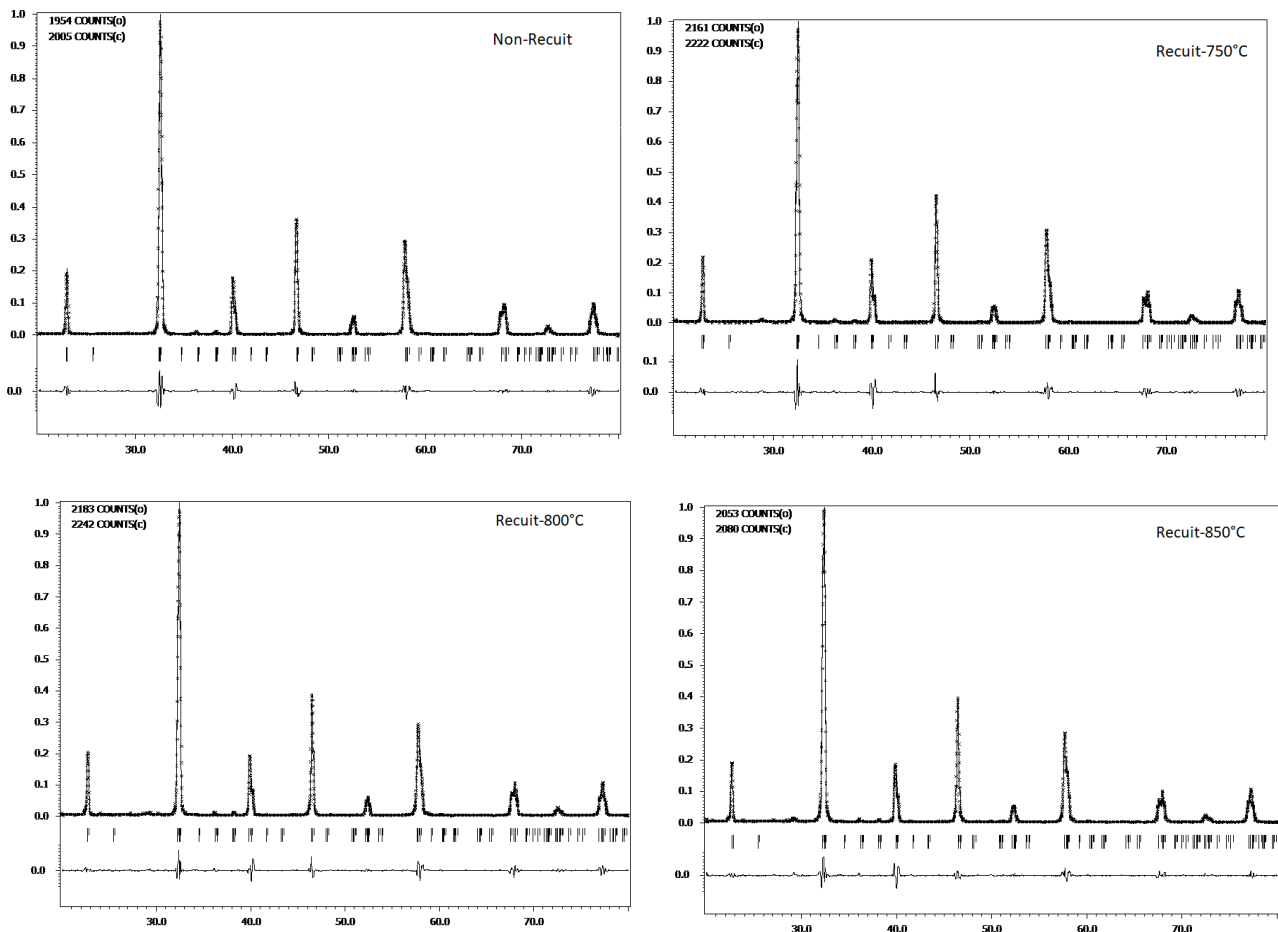
Nous nous tenons en compte la position des raies dans le profil de diffraction pour l'identification des phases de nos échantillons. La position des pics caractéristiques confirme la présence de la structure simple pérovskite ( $2\theta = 22.6^\circ, 32.7^\circ, \dots$ ). L'application du système orthorhombique avec la symétrie Pbnm (N°62) conduit à une bonne qualité de l'affinement des paramètres cristallins par la méthode Retveld [33]. Les faibles valeurs des paramètres de l'affinement telles que Gof, Rp et Rwp confirment les bons résultats de l'affinement. Le tableau III.4 rassemble ces différents résultats.



**Figure III.7 :** Diagrammes de diffraction de rayons X du composé  $\text{La}_{0.75}\text{Ba}_{0.2}\text{Na}_{0.05}\text{MnO}_3$  traité à différente température de recuit.



**Figure III.8:** Position du pic le plus intense suivant les températures du recuit appliqué



**Figure III.9** : Diffractogrammes du composé  $\text{La}_{0.75}\text{Ba}_{0.2}\text{Na}_{0.05}\text{MnO}_3$  traité à différentes températures de recuit.

**Tableau III.4** : valeurs des paramètres de maille affinés et de qualité de l'affinement

	Non-recuit	Recuit-750°C	Recuit-800°C	Recuit-850°C
a (Å)	5.5228	5.5374	5.5441	5.5413
b(Å)	5.4823	5.4969	5.5039	5.5047
c(Å)	7.7644	7.7822	7.8023	7.7807
V(Å) <sup>3</sup>	235.1	236.9	238.1	237.3
t <sub>G</sub>	0.937	0.937	0.937	0.937
R <sub>p</sub>	8.85	11.21	9.65	8.87
R <sub>wp</sub>	13.41	16.50	15.01	13.69
Gof	0.81	1.05	0.96	0.87

La valeur du calcul théorique du facteur de tolérance selon son expression donnée au chapitre 1et à partir des rayons ioniques pris du tableau de Shannon [34], confirme

l'orthorhombicité de la structure du matériau considéré. En effectuant un recuit après le dernier frittage, un léger déplacement de l'ensemble des pics vers les faibles valeurs  $\theta$  a été observé. De même, une faible augmentation de volume de la maille élémentaire a été remarquée du fait de l'application de ce traitement. L'augmentation des paramètres de la maille structurale peut être expliquée par l'élévation de la température ainsi de la diminution du taux de micro-contraintes en laissant la maille de se dilater librement sous l'effet de la température.

### III.4.2. Estimation de la taille moyenne des cristallites

Deux méthodes différentes ont été appliquées pour estimer la taille des cristallites de nos échantillons. Elles sont données par :

- l'expression de Scherrer [31] décrite par l'équation :

$$D_s = 0.9\lambda / [\beta_{hkl} \cdot (\cos(\theta))]$$

- l'expression de Williamson-Hull, qui considère les élargissements sur l'ensemble de l'intervalle angulaire et permet de séparer les effets liés à la taille des cristallites et aux micro-contraintes. Le diagramme consiste à représenter  $\beta \cos(\theta)$  en fonction de  $4\sin(\theta)$  selon l'équation suivante [35].

$$\beta_{hkl} \cos(\theta) = \varepsilon \cdot (4 \sin(\theta)) + K \lambda / D_s$$

Où :

**K** : constante égale 0.9

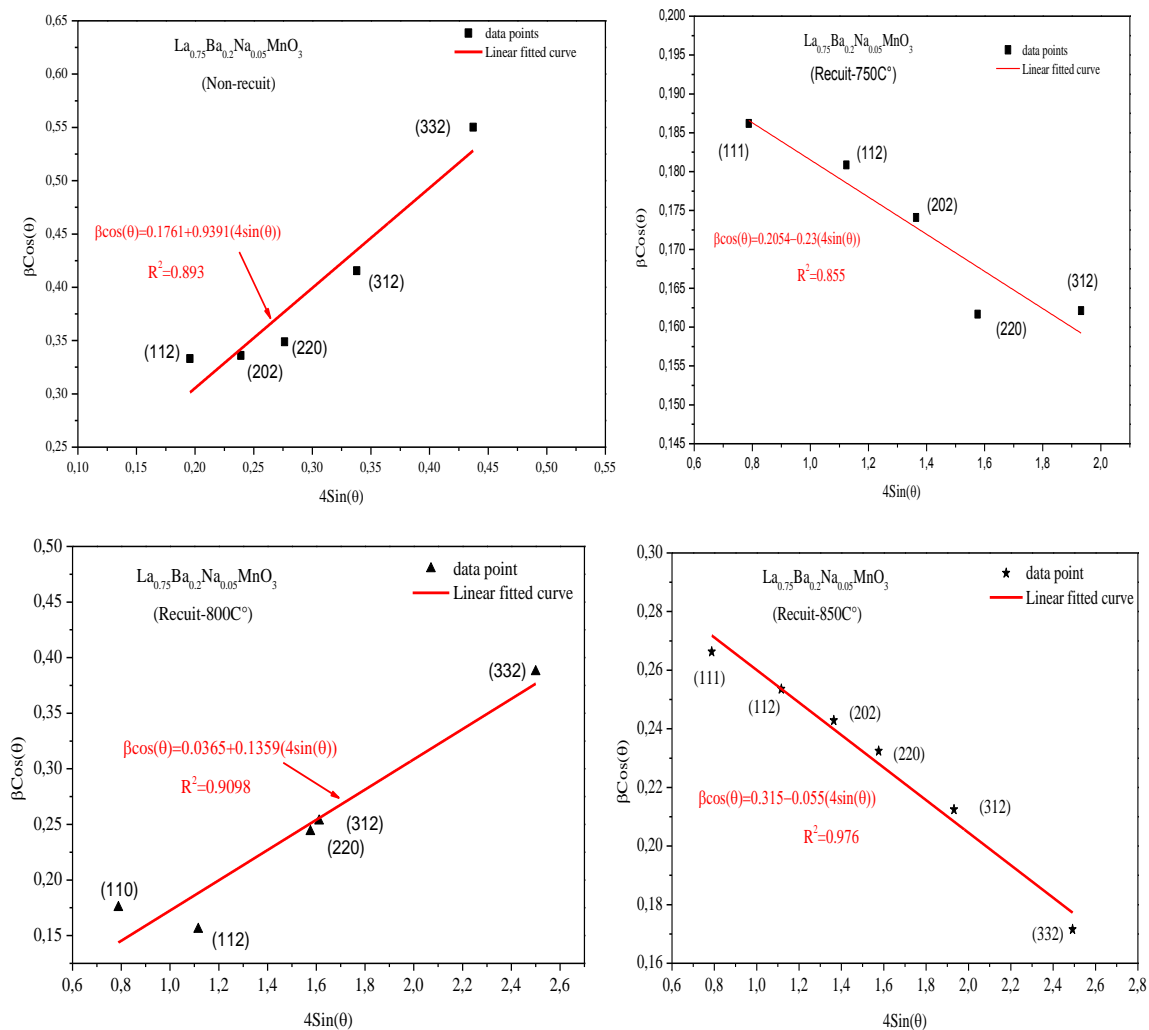
$\lambda$  : la longueur d'onde du rayonnement incident en (Å),

$\beta_{hkl}$  : la largeur à mi-hauteur ou FWHM ( Full Width at Half Maximum),

$\theta$  : l'angle de Bragg.

**Tableau III.5:** Position des pics intense,  $\beta_{hkl}$ ,  $D_s$  des deux méthodes appliquées et de taux de contrainte reliée à la structure.

	Non-recuit	Recuit-750°C	Recuit-800°C	Recuit-850°C
$2\theta$	32.56	32.48	32.416	32.45
$\beta_{hkl}$	0.1989	0.1884	0.1622	0.2641
$D_s$ (nm) (Scherrer)	41.58	43.94	51.03	31.34
$D_s$ WilliamSon-Hull (nm)	45.13	38.6	21.77	25.2
$\varepsilon$ (%)	93.9	23	13.5	5.5



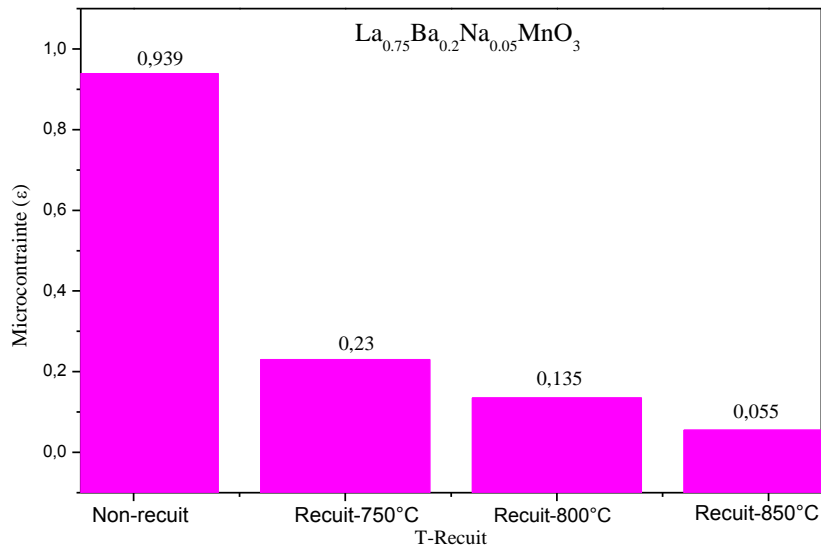
**Figure III.10:** Evolution de  $\beta \cos(\theta)$  en fonction de  $4 \sin(\theta)$  de nos échantillons.

La valeur estimée de  $D_s$  est de l'ordre de quelques dizaine de nanomètre. Elle augmente de 43,9nm jusqu'à 51nm correspondant aux recuits à 750°C et 800°C respectivement puis diminue en appliquant un recuit à 850°C, une diminution de la taille moyenne des cristallite a été remarquée c'est variation peut être expliquée l'effet de la température et une transformation subit par le matériaux (par exemple une augmentation de nombre des cristallite).

De même, la diminution de la taille cristallite se traduit par une augmentation de la largeur de la mi-hauteur du pic le plus intense. Deux évolutions différentes de  $D_s$  ont été observées par l'application des deux méthodes précitées cela est due probablement aux effets des micro-contraintes non pris en considération dans la technique de Scherrer.

### III.4.3. Estimation du taux des micro-contraintes ( $\epsilon$ )

Les valeurs estimées du taux des micro-contraintes ( $\epsilon$ ) dans la structure du matériau élaboré sont rassemblées dans le tableau III.5. La représentation graphique de ces valeurs est illustrée par l'histogramme de la figure III.8.



**Figure III.11** : Histogramme de l'évolution du taux des microcontraintes avec la température de recuit.

On note une diminution du taux des micro contraintes à mesure que la température de recuit augmente. Cette diminution est présentée clairement par l'histogramme ci-dessus voir la figure III.8. Cet évolution est en accord avec le rôle principal du recuit qui permet d'éliminer le maximum des imperfections structurales.

La différence entre les valeurs de la taille des cristallites estimées par l'utilisation des deux méthodes précitées est due probablement aux effets des micro-contraintes non pris en considération dans la technique de Scherrer.

*Conclusion  
générale*

### Conclusion générale

Notre contribution à travers ce travail fondamental sur l'un des systèmes magnétorésistifs fait partie des manganites simple pérovskite à base de lanthane, est l'étude de l'effet de la température de recuit sur les propriétés structurales du composé  $\text{La}_{0.75}\text{Ba}_{0.2}\text{Na}_{0.05}\text{MnO}_3$ . Après avoir réussi à l'élaboration de notre matériau au niveau du laboratoire LEND (Laboratoire des essais non destructifs), nous avons fait la caractérisation structurale au niveau du laboratoire de physique en Turquie (Université de Bolou) et la caractérisation microstructurale par l'exploitation des diffractogrammes DRX obtenus.

Selon les résultats obtenus, nous pouvons conclure ce qui suit :

- la bonne cristallisation du matériau élaboré est confirmée par la bonne qualité des diffractogrammes obtenus (pics très étroits et un bruit de fond très faible).
- Le composé traité est monophasé de structure de type simple pérovskite .
- Des meilleures valeurs des paramètres de l'affinement effectué sont obtenues par l'application du système orthorhombique et de symétrie Pbnm ( $N^\circ=62$ ) pour notre matériau.
- La monotone de l'évolution des paramètres cristallins ainsi du volume élémentaire de la structure du composé traité confirment l'effet de la température de recuit.
- La taille moyenne des cristallites (Ds) est de l'ordre de quelques nanomètres. Une diminution remarquable de sa valeur est notée avec l'application de température  $850^\circ\text{C}$  peut s'expliquer par une transformation subit par le composé (augmentation du nombre des cristallites).

*Références*  
*bibliographiques*



## Références bibliographiques

- [1] T. Laurianne. Synthèse et caractérisation de nanoparticules à base d'oxydes de cérium et de fer pour la filtration des UV dans les produits solaires , Thèse de Doctorat, Université d'Orléans (2010).
- [2] S. C. Miller and W. F. Love, Tables of Irreducible Representations of Space Groups and Co-representations of Magnetic Space Groups, Pruett. (Boulder, Col.) (1967).
- [3] G. Beskow, V. M. Goldschmidt: Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, Geologiska(1924)
- [4] I. Bergenti et al. Properties of thin manganite films grown on semiconducting substrates for spintronics applications; Current Applied Physics 7 (2007) 47–50
- [5] Y.Sun and M. B. Salamon; Magnetism, electronic transport, and colossal magnetoresistance of  $(\text{La}_{0.7-x}\text{Gd}_x)\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.6$ ); phys. Rev. B **66**, 094414 ~2002.
- [6] C.A. Ziner, Interaction between the d-Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure ; J. Phys. Chem. **66**, 094414 ~2002.
- [7] J. Vermette ;Les manganites de structures orthorhombique et hexagonale ; thèse, Sherbrooke, Québec, Canada, 22 janvier 2008.
- [8] A.N. Ulyanov, Al. EPR line intensity in  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.32x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  manganites. J. Solid State Communications 123: 383–386. 2002.
- [9] C. H. Booth, al. Lattice effects in  $\text{La}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ . ( $x=0 \rightarrow 1$ ). Relationships between distortions, charge distribution, and magnetism. J. Phys. Rev.B. V 57, N17. 1 /05/ 1998.
- [10] G. Huanyin , Al. Transport Property of  $\text{La}_{0.67-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  at Heavy Samarium Doping ( $0.4 \leq x \leq 0.6$ ). J. Rare Earths 24 :206 – 213. 2006.
- [11] 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
- [12] R .Mabesh,R .Al.Giant Magnetoresistance in Bulk Samples of  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  (A=Sr or Ca), J. solid state chemistry 114: 297-299.1995.

- [13] D. Varshney, Et al. 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).
- [14] S.O. Manjunatha, Al.. Effect of Ba substitution on structural, electrical and thermal properties of  $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.25$ ) manganese. *J. Alloys and Compounds* 619: 303–310. 2015.
- [15] L. M. Rodriguez-Martinez et J. Paul Attfield; Cation disorder and size effects in magnetoresistive manganese oxide perovskites; *Phys .Rev .B* ,54, 22 1 December (1996)
- [16] 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.
- [17] S.B. Li .Al .Effect of sintering temperature on structural, magnetic and electrical transport properties of  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  ceramics prepared by Plasma Activated Sintering, *J. Materials Research Bulletin* 99:73-78.2018.
- [18] S. Othmani et al. ; The effect of the annealing temperature on the structural and magnetic properties of the manganites compounds; *J . Alloys and Compounds* 475 (2009) 46–50
- [19] Abd El-Moez A. Mohamed et al. Annealing temperature effect on magnetic and magnetocaloric properties of manganites; *J. Alloys and Compounds* 665 (2016) 394-403
- [20] P. Debye U. Scherrer, Nanoscience and the Scherrer equation versus the ‘Scherrer–Gottingen equation; *Phys. Z*; 17 (1916)
- [21] Anulekha Dutta et al. Effect of particle size on the magnetic and transport properties of  $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3$ ; *Phys. Rev. B* 68, 054432 ~2003
- [22] F. Patcas, F. Buciuman, J. Zsako, Oxygen non-stoichiometry and reducibility of bsite substituted lanthanum manganites, *Thermochimica Acta* 360 (1) (2000) 71–76.
- [23] M.V. Kuznetsov, I.P. Parkin, D.J. Caruana, Y.G. Morozov, Combustion synthesis of alkaline-earth substituted lanthanum manganites; *lamno 3*,  $\text{La}_{0.6}\text{ca}_{0.4}\text{MnO}_3$  and  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ , *J. Mater. Chem.* 14 (9) (2004) 1377–1382.
- [24] P. Duan, Z. Chen, S. Dai, Y. Zhou, H. Lu, K. Jin, B. Cheng,  $\text{La}_{0.7}\text{pr}_{0.3}\text{MnO}_3$  ceramic: an electron-doped colossal magnetoresistive manganite, *Appl. Phys. Lett.* 84 (23) (2004) 4741–4743.
- [25] L.E.Smart, E.A.Moore. *Solid State Chemistry An introduction*, Taylor Francis Group 2
- [26] K.P.de jong, *Synthesis of Solid Catalysts*, Wiley-VCH Verlag GmbH 2009.005.

- [27] Belal Ibtihal, « Elaboration et étude de l'effet de température de frittage intermédiaire et du dopage sur les propriétés structurale, microstructurale et électrique des composés  $\text{La}_{0.7-x}\text{Gd}_x\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$  ( $x=0.0$  et  $0.2$ ) », Mémoire de Master, Université MSBY de Jijel (2018).
- [28] H. Rima, « Effet de la température de calcination et de l'agent de complexation sur les propriétés structurales d'un oxyde mixte », Mémoire de Master, Université Mohamed Khider de Biskra (2014).
- [29] A. Aydi << Elaboration et caractérisation diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule  $\text{MSnO}_3\text{-NaNbO}_3$  ( $M= \text{Ba}, \text{Ca}$ ) >> thèse doctorat, Université Bordeaux 1. (2005).
- [30] A. 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.
- [31] p.Scherrer,Nanosciences and the Scherrer equation versus the 'Scherrers –Gottingen equation',S.Atr J Sci,109(5/6),(2013).
- [32] B.Mohamed, « Elaboration et Etude des propriétés structurales, magnétiques, électriques et magnétocaloriques d'oxydes mixtes type Pérovskite », Thèse de Doctorat, Université de Grenoble (2012).
- [33] H. M. Rietveld, J. Appl. Cryst., **2**, 65 (1969).
- [34] R.D. Shannon and C.T. Prewitt, Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides, *Acta Cryst.* B25 (1969), 925-945.
- [35] G.K. Williamson and W.H. Hall, *Acta Metallurgica.* 1 (1953) 22.

# *Annexes*

## Non-Recuit :

Refinement program

page= 1

structure :

01:29:51 27-05-20

The following lines were read as a control data :

.....  
\* Run parameters \*

\*\*\*\*\*

\* Structure data \*

\*\*\*\*\*

Cell parameters : 5.5228 5.4823 7.7644 90.000 90.000 90.000 Volume : 235.1

Reciprocal parameters : 0.181068 0.182404 0.128792 90.000 90.000 90.000 Volume :  
0.004254

Centrosymmetric space group: Pbnm Number : 62

Last screen information window:

-----  
|Profile R factors :[3747/48+1], Damping factor: 1.0000 |

|GOF = 0.81 Rp = 8.85 wRp = 13.41 |

|Last wRp: 13.46 13.46 13.44 13.43 13.42 13.42 13.42 13.41 |

Maximum change/s.u. : -0.8167 for a

\*\*\*\*\*

=====  
=====  

	a	b	c	alpha	beta	gamma	Volume	Density
--	---	---	---	-------	------	-------	--------	---------

5	5.521336*	5.481337	7.762326	90.00000	90.00000	90.00000	234.9214	0.000000	-1.06
---	-----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	-------

6	5.521174*	5.481245	7.762126	90.00000	90.00000	90.00000	234.9045	0.000000	-1.01
7	5.521021*	5.481160	7.761950	90.00000	90.00000	90.00000	234.8890	0.000000	-0.90
8	5.520885*	5.481087	7.761793	90.00000	90.00000	90.00000	234.8753	0.000000	-0.82
9	5.520761*	5.481016	7.761648	90.00000	90.00000	90.00000	234.8627	0.000000	-0.82
10	5.520638	5.480948	7.761528	90.00000	90.00000	90.00000	234.8509	0.000000	
su	0.000151	0.000183	0.000393	0.00000	0.00000	0.00000	0.0163	0.000000	

=====  
=====

**Recuit-750°C :**

Refinement program

page= 1

structure : orthorhombic

22:56:09 21-08-20

The following lines were read as a control data :

\*\*\*\*\*

\* Run parameters \*

\*\*\*\*\*

\* Structure data \*

\*\*\*\*\*

Cell parameters : 5.5374 5.4969 7.7822 90.000 90.000 90.000 Volume : 236.9

Reciprocal parameters : 0.180590 0.181920 0.128499 90.000 90.000 90.000 Volume :  
0.004222

Centrosymmetric space group: Pbnm Number : 62

=====  
=====

	a	b	c	alpha	beta	gamma	Volume	Density
--	---	---	---	-------	------	-------	--------	---------

5	5.537197	5.497054	7.781023*	90.00000	90.00000	90.00000	236.8409	0.000000 -0.46
---	----------	----------	-----------	----------	----------	----------	----------	----------------

6	5.537122	5.496984	7.780737*	90.00000	90.00000	90.00000	236.8259	0.000000	-0.48
7	5.537028	5.496895	7.780428*	90.00000	90.00000	90.00000	236.8087	0.000000	-0.49
8	5.536922	5.496785	7.780103*	90.00000	90.00000	90.00000	236.7895	0.000000	-0.55
9	5.536781	5.496661	7.779733*	90.00000	90.00000	90.00000	236.7669	0.000000	-0.56
10	5.536632	5.496519	7.779343	90.00000	90.00000	90.00000	236.7425	0.000000	
su	0.000362	0.000378	0.000694	0.00000	0.00000	0.00000	0.0475	0.000000	

## Recuit-800°C :

Refinement program

page= 1

structure :

22:11:54 26-08-20

The following lines were read as a control data :

\*\*\*\*\*

\* Run parameters \*

\* Structure data \*

\*\*\*\*\*

Cell parameters : 5.5441 5.5039 7.8023 90.000 90.000 90.000 Volume : 238.1

Reciprocal parameters : 0.180373 0.181688 0.128167 90.000 90.000 90.000 Volume :  
0.004200

Centrosymmetric space group: Pbnm Number : 62

Last screen information window:

|Profile R factors :[3749/47+1], Damping factor: 1.0000 |

|GOF = 0.96 Rp = 9.65 wRp = 15.01 |

|Last wRp: 15.29 15.23 15.18 15.14 15.10 15.07 15.04 15.02 |

|Maximum change/s.u. : -0.4017 for c |

-----  
\*\*\*\*\*

=====  
=====

	a	b	c	alpha	beta	gamma	Volume	Density	
5	5.544514	5.504037	7.798964*	90.00000	90.00000	90.00000	238.0026	0.000000	-0.65
6	5.544557	5.503996	7.798641*	90.00000	90.00000	90.00000	237.9928	0.000000	-0.58
7	5.544595	5.503959	7.798356*	90.00000	90.00000	90.00000	237.9841	0.000000	-0.52
8	5.544630	5.503927	7.798100*	90.00000	90.00000	90.00000	237.9765	0.000000	-0.46
9	5.544663	5.503902	7.797876*	90.00000	90.00000	90.00000	237.9700	0.000000	-0.40
10	5.544695	5.503883	7.797681	90.00000	90.00000	90.00000	237.9646	0.000000	
su	0.000190	0.000205	0.000484	0.00000	0.00000	0.00000	0.0231	0.000000	

---

---

### Recuit-850°C :

Refinement program

page= 1

structure :

22:36:46 26-08-20

The following lines were read as a control data :

\*\*\*\*\*

\* Run parameters \*

\*\*\*\*\*

\* Structure data \*

\*\*\*\*\*

Cell parameters : 5.5413 5.5047 7.7807 90.000 90.000 90.000 Volume : 237.3

Reciprocal parameters : 0.180464 0.181663 0.128524 90.000 90.000 90.000 Volume :  
0.004213



Centrosymmetric space group: Pbnm Number : 62

Last screen information window:

-----  
|Profile R factors :[3750/47+1], Damping factor: 1.0000 |  
|GOF = 0.87 Rp = 8.87 wRp = 13.69 |  
|Last wRp: 13.71 13.71 13.70 13.70 13.70 13.70 13.69 13.69 |  
Maximum change/s.u. : -0.2444 for GP

\*\*\*\*\*

=====  
=====

	a	b	c	alpha	beta	gamma	Volume	Density	
5	5.541960	5.505266*	7.781936	90.00000	90.00000	90.00000	237.4266	0.000000	0.25
6	5.542034	5.505359	7.781988	90.00000	90.00000	90.00000	237.4354	0.000000*	0.23
7	5.542092	5.505439	7.782022	90.00000	90.00000	90.00000	237.4423	0.000000*	0.18
8	5.542134	5.505503	7.782043	90.00000	90.00000	90.00000	237.4475	0.000000*	0.18
9	5.542165	5.505553	7.782054	90.00000	90.00000	90.00000	237.4513	0.000000*	0.14
10	5.542183	5.505589	7.782056	90.00000	90.00000	90.00000	237.4537	0.000000	
su	0.000347	0.000384	0.000570	0.00000	0.00000	0.00000	0.0431	0.000000	

=====  
=====

## Abstract

Lanthanum manganite compound with formula  $La_{0.75}Ba_{0.2}Na_{0.05}MnO_3$  has been successfully prepared by solid-state reaction route. Structure and microstructure were experimentally characterized. The X-ray diffractograms refinement, using Jana2006 program, shows that the compound has a single phase crystallizes in an orthorhombic system, with Pbnm space group. The average crystallite size (Ds) was estimated from the Scherrer's expression and from the Williamson-Hall 's formula where the slop and the y-intercept of the obtained linear fit give the strain and the crystallite size respectively. The estimated value of Ds is found in the range [31.34nm, 51.03nm] and [21.77nm, 45.13nm] respectively and the stain decreases with increasing of annealing temperature.

## ملخص

تم تحضير المركب ذو الصيغة الكيميائية  $La_{0.75}Ba_{0.2}Na_{0.05}MnO_3$  بنجاح وذلك بواسطة طريقة تفاعل الحالة الصلبة. كما تم وصف البنية و البنية المجهرية تجريبياً لهذا المركب. يُظهر تنقيح حيود الأشعة السينية، باستخدام برنامج Jana2006، أن المركب له طور واحد يتبلور في نظام تقويم orthorhombique، مع تناظر ينتمي إلى مجموعة Pbnm. قمنا بتقدير متوسط الحجم البلوري (Ds) لبنية هذا المركب باستعمال طريقتين مختلفتين معادلة Scherrer و معادلة Williamson-Hall حيث يعطي الانحدار والنقاطع y للتوافق الخطي الذي تم الحصول عليه من هذه الأخيرة الإجهاد وحجم البلورة على التوالي. تم العثور على القيمة المقدرة لـ Ds في النطاق [31.34nm, 51.03nm] و [21.77nm, 45.13nm] على التوالي ويقل تركيز الإجهاد مع زيادة درجة حرارة التلدين.

## Résumé

Le composé de manganite de lanthane de formule  $La_{0.75}Ba_{0.2}Na_{0.05}MnO_3$  a été préparé avec succès par voie de réaction à l'état solide. La structure et la microstructure ont été caractérisées expérimentalement. L'affinement des paramètres cristallins à l'aide de la méthode de Rietveld du programme Jana2006, montre que notre composé est monophasé et cette phase cristallise dans un système orthorhombique, avec un groupe d'espace Pbnm. La taille moyenne des cristallites (Ds) a été estimée à partir de l'expression de Scherrer et de la formule de Williamson-Hall où la pente et l'ordonnée à l'origine de l'ajustement linéaire obtenu donnent respectivement la déformation et la taille des cristallites. La valeur estimée de Ds se trouve respectivement dans la plage [31.34nm, 51.03nm] et [21.77nm, 45.13nm] et le taux de coloration diminue avec l'augmentation de la température de recuit.