



Thèse

Pour obtenir le grade de DOCTEUR en physique

De l'Université de Coimbra et de l'Université de Sfax

Spécialité :

Physique : Matière Condensée

Présentée par

Ahmed Dhahri

Titre

*Etude des propriétés magnétiques et diélectriques des
oxydes de fer et leurs applications*

Soutenue le 29 /01 /2022, devant le jury composé de :

- **Mr. Mohamed Ellouze** (*Pr. à la faculté des Sciences de Sfax*) : **Président**
- **Mr. José Fernando Morais Lopes Mariano** (*Pr. à l'Université d'Algarve*) : **Rapporteur**
- **Mr. Mohamed Oumezzine**, (*Pr. à la Faculté des Sciences de Monastir*) : **Rapporteur**
- **Mr. Paulo Manuel Antunes Mendes Gordo**, (*Pr. à l'Université de Coimbra*): **Examineur**
- **Mme. Maria Benilde Faria de Oliveira e Costa** (*Pr. à l'Université de Coimbra*) : **Directrice de thèse**
- **Mr. Najmeddine Abdelmoula** (*Pr. à la faculté des Sciences de Sfax*) : **Directeur de thèse**

Je dédie cette thèse

Aux

Plus chères personnes du monde

A mon très cher père

ESSEBTI

Toute l'encre du monde ne pourrait suffire pour exprimer mes sentiments envers un être très cher qui est papa.

Tu as toujours été pour moi un exemple du père respectueux, honnête, de la personne méticuleuse, je tiens à honorer l'homme que tu es.

Grâce à toi papa j'ai appris le sens du travail et de la responsabilité. Je

voudrais te remercier pour ton amour, ta générosité, ta compréhension... Ton soutien fut une lumière dans tout mon parcours.

Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime et le respect que j'ai toujours eu pour toi.

Ce modeste travail est le fruit de tous les sacrifices que tu as déployés pour mon éducation et ma formation. Je t'aime papa et j'implore le tout-puissant Dieu pour qu'il t'accorde une bonne santé et une vie longue et heureuse.

A ma très chère mère

RADHIA

Mon Amour pour Toujours

Affable, honorable, aimable : Tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du

dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi.

Ta prière et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études. Aucune dédicace ne

saurait être assez éloquente pour exprimer ce que tu mérites pour tous les sacrifices que tu n'as cessé de me donner depuis ma naissance, durant mon enfance et même à l'âge adulte.

Tu as fait plus qu'une mère puisse faire pour que ses enfants suivent le bon chemin dans leur vie et leurs études. Je te dédie ce travail en témoignage de mon profond amour.

Puisse Dieu, le tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et bonheur

A ma femme, mon frère et mes sœurs

A ma petite Baya

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 Amis

*Pour tous les soucis et les bonheurs que nous avons
partagés, Vous êtes pour moi des amis, des frères et
des confrères.*

*Je vous dois une profonde reconnaissance et je vous assure
de mes sincères sentiments.*

Que dieu protège notre amitié éternellement.

Remercîments

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une thèse en cotutelle entre l'Université de Coimbra, Portugal, et le Laboratoire des Matériaux multifonctionnels et applications (LaMMA) de la Faculté des Sciences, Université de Sfax. Sous la direction de Mme Maria Benilde Faria de Oliveira e Costa, Professeur à l'Université de Coimbra et Monsieur Najmeddine Abdelmoula, Professeur à la Faculté des Sciences de Sfax.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude et mon profond respect à Monsieur le Professeur Najmeddine Abdelmoula pour m'avoir accueilli dans le laboratoire LaMMA sous la direction de monsieur le professeur Hamadi Khemakhem.

*Ma gratitude et mon profond respect vont à **Madame la professeur Maria Benilde Faria de Oliveira e Costa**, Professeur à l'Université de Coimbra (Portugal) et **Monsieur Najmeddine Abdelmoula**, Professeur à la Faculté des Sciences de Sfax qui ont dirigé et suivi de façon régulière ce travail.*

Je suis très Honoré d'être parmi vos étudiants. Je vous remercie pour la gentillesse et la spontanéité avec lesquelles vous avez bien voulu diriger ce travail. J'ai eu le grand plaisir de travailler sous votre direction, et j'ai trouvé auprès de vous les conseillers et les guides qui m'ont reçu en toute circonstance avec sympathie, sourire et bienveillance. Votre compétence professionnelle incontestable ainsi que vos qualités humaines vous valent l'admiration et le respect de tous. Vous êtes et vous serez pour moi l'exemple de rigueur et de droiture dans l'exercice de la profession. Veuillez trouver dans ce modeste travail l'expression de ma haute considération, de ma sincère reconnaissance et de mon profond respect.

*C'est pour moi un grand honneur que **Monsieur Mohamed Ellouze** Professeur à la **Faculté des Sciences de Sfax** accepte de présider mon jury. Je suis très reconnaissant à la spontanéité et à l'amabilité avec lesquelles vous avez accepté de juger mon travail. J'ai beaucoup apprécié votre vigueur scientifique et votre dynamisme professionnel. Veuillez trouver, cher Professeur, le témoignage de ma grande Reconnnaissance et de mon profond respect.*

*Je suis très sensible à l'honneur que m'ont fait **Monsieur José Fernando Morais Lopes Mariano**, Professeur à l'Université d'Algarve et **Monsieur Mohamed Oumezzine** Professeur à la Faculté des Sciences de Monastir, qui ont accepté de juger mon travail. Je leur exprime toute ma reconnaissance pour le temps et l'intérêt qu'ils ont portés à ce travail.*

Veillez trouver, chers Professeurs, le témoignage de ma grande Reconnaissance et de mon profond respect.

*J'adresse mon profond remerciement à **Monsieur Paulo Manuel Antunes Mendes Gordo**, Professeur à l'Université de Coimbra, c'est pour moi un grand honneur de participer à ce jury et d'accepter d'examiner ce travail.*

*Je tiens à remercier infiniment **Monsieur Adel Ben Ali** Maître-Assistant à la Faculté des Sciences de Sfax, pour ses précieux conseils, son aide, sa compétence et pour les encouragements qu'il a su me prodiguer toute la durée de cette thèse.*

*Mes remerciements vont aussi à l'accès de l'établissement **TAIL-UC** (Departamento de Física da Universidade de Coimbra, Portugal) financé dans le cadre du projet QREN-Mais Centro n° ICT_2009_02_012_1890.*

*Je tiens à remercier aussi **Monsieur Jiangtao Wu**, Professeur agrégé à l'Université normale du Sichuan - Chine pour la réalisation des mesures de détection de gaz.*

*Enfin, je tiens à remercier également tous les chercheurs **du Laboratoire de Physique Appliquée (LPA)**, pour leurs aides et leurs nombreux conseils, pour les discussions enrichissantes qu'on a eues ensemble,*

merci infiniment à tous.

Résumé

Depuis quelques décennies, la famille des pérovskites représente une classe de matériaux qui a attiré l'attention du monde entier. Ces composés couvrent deux groupes : les pérovskites naturelles qui existent couramment presque partout dans la nature et les pérovskites industrielles qui sont préparées à bon marché par différentes voies dans des laboratoires de recherche. En raison de leurs fonctionnalités polyvalentes, les deux familles subissent des caractérisations énormes jusqu'à ce jour. Ils ont presque toujours simultanément des propriétés électriques, magnétiques, catalytiques, etc. En vue de combiner les différentes propriétés, la communauté industrielle a adopté cette classe de matériaux pour plusieurs applications potentielles, telles que les capteurs de gaz, les applications environnementales, les appareils magnéto-optiques, les vanes de spin et en particulier les appareils électroniques. L'analyse des diffractogrammes de DRX, des échantillons $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,2}\text{Ba}_{0,13}\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($x=0$; 0,03 et 0,06 pour $\text{M}=\text{Mn}$; $x=0,03$ pour $\text{M}=\text{Ti}$ et Cr) synthétisés par la méthode d'autocombustion, a révélé que tous les composés cristallisent dans le système cubique avec le groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. L'analyse des courbes d'impédance à différentes fréquences et températures a montré une diminution de la résistance électrique. Les porteurs de charges sont activés thermiquement et s'accumulent aux joints de grains, confirmant la nature semi-conductrice des matériaux. Les spectres d'impédance sont caractérisés par l'apparition d'arcs semi-circulaires, bien modélisés en termes de circuit électrique équivalent confirmant la contribution des grains et des joints de grains. La loi de puissance de Jonscher est bien adaptée aux données de conductivité alternative σ_{ac} . Cette analyse de conductivité alternative montre que la substitution du Fe par le métal M ($\text{M}=\text{Mn}$, Ti et Cr) affecte le mécanisme de conduction. À basse température, le modèle approprié pour tous les échantillons est le NSPT, alors qu'il s'agit du CBH et de OLPT à hautes températures. Le modèle d'échelle de Sommerfeld appliqué à l'échantillon dopé en Ti indique l'absence d'interaction de Coulomb entre les porteurs de charge. L'insertion du Métal de transition en petites quantités a un impact significatif sur les propriétés électriques des composés. L'étude par spectroscopie Mössbauer à la température ambiante montre des structures hyperfines de Zeeman. Les spectres présentent 3 sextets comme prévu dans ce genre de pérovskites et d'une distribution de champ hyperfin avec une corrélation linéaire avec le décalage isomère. L'existence de trois sextets Fe^{3+} est due à la substitution aléatoire des ions de La^{3+} par Ca^{2+} produisant ainsi des environnements magnétiques différents. Les paramètres obtenus pour la contribution paramagnétique sont attribués aux ions Fe^{4+} . A la température 4,2 K les spectres ont des raies étroites, le doublet quadripolaire paramagnétique disparaît et une nouvelle phase

magnétique, dont le contenu diminue avec le degré de substitution, apparaît. Ce nouveau composant magnétique a un champ magnétique hyperfin d'environ 26 T et des déplacements isomères négatifs plus petits attribués aux ions Fe^{5+} . L'étude des propriétés optiques des composés $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,20}\text{Ba}_{0,13}\text{Fe}_{0,97}\text{M}_{0,03}\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Cr}$ et Ti) confirment le comportement semiconducteur avec une énergie de gap de l'ordre de 2 eV. Ce résultat a été confirmé par une étude théorique par DFT. L'étude de la détection des gaz par les trois échantillons substitués par Mn, Cr et Ti montre que le composé substitué avec 0.03 Ti est très sensible aux gaz d'éthanol et d'acétone avec la meilleure réponse.

Mots Clés : Autocombustion, Ferrites, Spectroscopie Mossbauer, Magnétisme, Dielectrique, Capteurs de gaz, DFT.

Resumo

Há várias décadas que as perovskites representam uma classe de materiais que atrai a atenção mundial. Estes compostos fazem parte de dois grupos: perovskites naturais, que comumente existem em quase todos os lugares da natureza, e perovskites industriais, que são preparadas de maneira econômica por várias rotas de síntese. Devido à sua funcionalidade versátil, ambas as famílias têm sido muito caracterizadas. Quase sempre têm simultaneamente propriedades elétricas, magnéticas, catalíticas, etc. A fim de combinar as diferentes propriedades, a comunidade industrial tem adotado esta classe de materiais para diversas aplicações, tais como sensores de gás, aplicações ambientais, dispositivos magneto-ópticos, válvulas de spin e, em particular, dispositivos eletrônicos. A análise dos difractogramas de XRD das amostras $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,2}\text{Ba}_{0,13}\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($x=0$; 0,03 et 0,06 para $\text{M}=\text{Mn}$; $x=0,03$ para $\text{M}=\text{Ti}$ e Cr) sintetizados pelo método de autocombustão, revelou que todos os compostos cristalizam no sistema cúbico com o grupo espacial $Pm\bar{3}m$. A análise das curvas de impedância para diferentes frequências e temperaturas mostrou uma diminuição da resistência elétrica. Os portadores de carga são ativados termicamente e acumulam-se nas fronteiras de grãos, confirmando a natureza semicondutora dos materiais. Os espectros de impedância são caracterizados pelo aparecimento de arcos semicirculares, bem modelados em termos de circuito elétrico equivalente, confirmando a contribuição dos grãos e fronteiras de grãos. A lei Jonscher é adequada na análise da condutividade σ_{ac} . Esta análise de condutividade mostra que a substituição do Fe pelo metal M ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Ti}$ e Cr) afeta o mecanismo de condução. A baixas temperaturas, o modelo apropriado para todas as amostras é o NSPT, enquanto que se verificam os modelos CBH e OLPT a altas temperaturas. O modelo de Sommerfeld aplicado à amostra dopada com Ti, indica a ausência de interação de Coulomb entre os portadores de carga. A inserção do Metal de transição em pequenas quantidades tem um impacto significativo nas propriedades elétricas dos compostos. A espectroscopia Mössbauer à temperatura ambiente mostra estruturas Zeeman hiperfinas. Os espectros mostram 3 sextetos, como esperado em tais perovskites, e uma distribuição de campo hiperfino com correlação linear com o desvio isomérico. A existência de três sextetos Fe^{3+} deve-se à substituição aleatória dos íons La^{3+} por Ca^{2+} , produzindo diferentes ambientes magnéticos. Os parâmetros obtidos para a contribuição paramagnética são atribuídos aos íons Fe^{4+} . A 4,2 K os espectros apresentam linhas estreitas, o dubleto quadrupolar paramagnético desaparece e uma nova fase magnética, cujo conteúdo diminui com o grau de substituição, aparece. Esta nova componente magnética tem um campo magnético hiperfino de

cerca de 26 T e menores desvios isoméricos negativos atribuídos aos íons Fe^{5+} . O estudo das propriedades óticas dos compostos $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,20}\text{Ba}_{0,13}\text{Fe}_{0,97}\text{M}_{0,03}\text{O}_3$ (M = Mn, Cr e Ti) confirma o comportamento semicondutor, com uma energia de gap da ordem de 2 eV. Este resultado foi confirmado pelo estudo teórico de DFT. O estudo da detecção de gases das três amostras substituídas por Mn, Cr e Ti mostra que o composto substituído por Ti 0,03 é muito sensível aos gases etanol e acetona, tendo a melhor resposta entre os três compostos.

Palavras-chave: Autocombustão, Ferrites, Espectroscopia Mossbauer, Magnetismo, Dielétrico, Sensores de gás, DFT

Abstract

In recent decades, the perovskite family has represented a class of materials that has attracted worldwide attention. These compounds cover two groups: natural perovskites which commonly exist almost everywhere in nature and industrial perovskites which are prepared inexpensively by various routes in research laboratories. Due to their versatile functionality, both families undergo huge characterizations to this day. They almost always simultaneously have electrical, magnetic, and catalytic, properties. In order to combine the different properties, the industrial community has adopted this class of materials for several potential applications, such as gas sensors, environmental applications, magneto-optical devices, spin valves and in particular electronic devices. Analysis of the XRD diffractograms of the samples $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_{0.13}\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0.03$ and 0.06 for $M = \text{Mn}$; $x = 0.03$ for $M = \text{Ti}$ and Cr) synthesized by the auto-combustion method, revealed that all the compounds crystallize in the cubic system with $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ space group. Analysis of the impedance curves at different frequencies and temperatures showed a decrease in electrical resistance. The charge carriers are thermally activated and accumulate at grain boundaries, confirming the semiconducting nature of the materials. The impedance spectra are characterized by the appearance of semi-circular arcs, well modeled in terms of equivalent electrical circuit confirming the contribution of grains and grain boundaries. Jonscher's power law is well suited to the alternating conductivity data σ_{ac} . This alternative conductivity analysis shows that the substitution of Fe by the metal M ($M = \text{Mn}, \text{Ti}$ and Cr) affects the conduction mechanism. At low temperatures, the appropriate model for all samples is NSPT, while it is CBH and OLPT at high temperatures. The Sommerfeld scale model applied to the Ti-doped sample indicates the absence of Coulomb interaction between charge carriers. The insertion of the Transition Metal in small quantities has a significant impact on the electrical properties of the compounds. The room temperature Mössbauer spectroscopy study shows hyperfine Zeeman structures. The spectra show 3 sextets as expected in this kind of perovskites and a hyperfine field distribution with linear correlation with isomer shift. The existence of three Fe^{3+} sextets is due to the random substitution of the La^{3+} ions by Ca^{2+} thus producing different magnetic environments. The parameters obtained for the paramagnetic contribution are attributed to the Fe^{4+} ions. At 4.2 K the spectra have narrow lines, the

paramagnetic quadrupole doublet disappears and a new magnetic phase, the content of which decreases with the degree of substitution, appears. This new magnetic component has a hyperfine magnetic field of about 26 T and smaller negative isomer shifts attributed to Fe^{5+} ions. The study of the optical properties of the compounds $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.20}\text{Ba}_{0.13}\text{Fe}_{0.97}\text{M}_{0.03}\text{O}_3$ (M = Mn, Cr and Ti) confirms the semiconductor behavior with a gap energy of the order of 2 eV. This result was confirmed by a theoretical study by DFT. The study of gas detection by the three samples substituted with Mn, Cr and Ti shows that the compound substituted with 0.03 Ti is very sensitive to ethanol and acetone gases with the best response.

Keywords: Auto-combustion, Ferrites, Mossbauer spectroscopy, Magnetism, Dielectric, Gas sensors, DFT

Liste des figures

Figure I.1 : Schéma des compositions ABO_3	8
Figure I.2 : Structure pérovskite cubique idéale de formule ABO_3	9
Figure I.3 : Diagramme de phase des manganites de structure pérovskite en fonction du rayon moyen du site A.	11
Figure I.4: Effet du champ cristallin sur les niveaux d'énergie des orbitales d,	12
Figure I.5 : Diagramme d'énergie d'un ion d^5 en symétrie octaédrique, (a) : champ fort (bas spin), (b) : champ faible (haut spin)	13
Figure I.6: Eclatement du niveau d par le champ cristallin octaédrique des ions Fe^{3+} et Fe^{4+} en un niveau de plus basse énergie t_{2g} et un niveau de plus haute énergie e_g	14
Figure 7: Levée de dégénérescence de l'orbitale e_g d'un ion Fe^{4+} sous l'effet du champ cristallin et de l'effet Jahn-Teller.....	15
Figure I.8: Représentation du processus de double échange de Zener [48]	17
Figure I.9 : Comportement des moments magnétiques en absence et en présence d'un champ magnétique, a : diamagnétique, b : paramagnétique, c : ferromagnétique	19
Figure I.10: Variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique pour les différents types de matériaux magnétiques.....	19
Figure I.11 : Echelle des résistivités. (I = isolant, SC = semi-conducteur, P = plastique conducteur, C = conducteur, S = supraconducteur).....	21
Figure 12: Polarisation électronique.....	23
Figure 13: La polarisation ionique	24
Figure I.14: Polarisation dipolaire ou d'orientation.....	25
Figure I.15: Polarisation par charges d'espace ou interfaciale	25
Figure I.16: Présentation des différents effets sur la permittivité et les pertes diélectriques des modes de relaxation et de résonance	29
Figure I.17: Représentation du modèle de double puits de potentiel entre les sites A et B, avant et après l'application d'un champ électrique.....	30
Figure I.18 : Photographie de pigments $LaFe_{1-x}Al_xO_3$ ($x=0, 0,1, 0,3, 0,5, 0,7$) [81].....	32
Figure II. 1: Méthodologie de synthèse par autocombustion des nanoparticules de ferrites... 45	45
Figure II. 2: Diagrammes de diffraction de rayons X des échantillons $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,1}Fe_{1-x}M_xO_3$ ($x=0,0$; 0,03 pour $M=Mn, Ti$ et Cr ; et 0,06 pour Mn).....	47
Figure II. 3: Affinement des raies (fonction théorique de type pseudo-Voigt) de diffraction des échantillons $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,1}Fe_{1-x}M_xO_3$ ($x=0,0$; 0,03 pour $M=Mn, Ti$ et Cr ; et 0,06 pour Mn	48
Figure II. 4: Représentation graphique de la relation Williamson-Hall (WH) pour $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,1}Fe_{1-x}M_xO_3$ ($x=0,0$; 0,03 pour $M=Mn, Ti$ et Cr ; et 0,06 pour Mn)	50
Figure II. 5: Variation (a et b) du Flux de chaleur Φ et (c et d) de la capacité thermique massique (C_p) en fonction de la température des composés $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,1}Fe_{1-x}M_xO_3$	53
Figure II. 6: Images MEB et cartographie des éléments chimiques des composés $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,1}Fe_{1-x}M_xO_3$ ($x=0,0$; 0,03 pour $M=Mn, Ti$ et Cr ; et 0,06 pour Mn).....	56

Figure II. 7: Images MET et tailles des particules des échantillons $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,2}\text{Ba}_{0,1}\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($x=0,0$; $0,03$ pour $M=\text{Mn}$, Ti et Cr ; et $0,06$ pour Mn)	58
Figure II. 8: Spectres EDX et compositions chimiques des composés $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,2}\text{Ba}_{0,1}\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($x=0,0$; $0,03$ pour $M=\text{Mn}$, Ti et Cr ; et $0,06$ pour Mn).....	59
Figure II. 9: Ajustement lorentzien des spectres Raman des composés.....	62
Figure III. 1: Dépendance en fréquence de la partie réelle (Z') à différentes températures des composés $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,2}\text{Ba}_{0,13}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$: (a) $x = 0,00$, (b) $x = 0,03$ et (c) $x = 0,06$	68
Figure III. 2: Dépendance en fréquence de la partie imaginaire (Z'') à différentes températures des composés $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,2}\text{Ba}_{0,13}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$: (a) $x = 0,00$, (b) $x = 0,03$ et (c) $x = 0,06$	70
Figure III. 3: Tracés de Nyquist et circuit équivalent des composés.....	71
Figure III. 4: Variation logarithmique des résistances de l'électrode, des joints de grains (R_{gb}) et des grains (R_g) en fonction de $1000/T$ des composés $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,2}\text{Ba}_{0,13}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$: (a) $x = 0,00$, (b) $x = 0,03$ et (c) $x = 0,06$	73
Figure III. 5: Dépendance en fréquence de la conductivité des composés $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,2}\text{Ba}_{0,13}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$: (a) $x = 0,00$, (b) $x = 0,03$ et (c) $x = 0,06$	74
Figure III. 6: Dépendance thermique de la conductivité σ_{dc} , à $f=10^3$ Hz, des composés $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,2}\text{Ba}_{0,13}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$: (a) $x = 0,00$, (b) $x = 0,03$ et (c) $x = 0,06$	75
Figure III. 7: Variation du $\text{Ln}\sigma_{dc}$ en fonction $1000/T$ des composés	76
Figure III. 8: Variation en fonction de la température de l'exposant S des composés $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,2}\text{Ba}_{0,13}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$: (a) $x = 0,00$, (b) $x = 0,03$ et (c) $x = 0,06$	77
Figure III. 9: Dépendance en fréquence de la partie réelle (Z') à différentes	80
Figure III. 10: (a) Dépendance en fréquence de la partie imaginaire (Z'') à différentes températures, (b) variation de $\text{Ln}(f_{max})$ en fonction de $1000/T$ du composé $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,2}\text{Ba}_{0,13}\text{Fe}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}\text{O}_3$	81
Figure III. 11: Tracés de Nyquist et circuit équivalent du composé $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,2}\text{Ba}_{0,13}\text{Fe}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}\text{O}_3$	82
Figure III. 12: (a) Variation de $\text{Ln}\sigma_{ac}$ en fonction de $1000/T$, (b) Variation de $\text{Ln}\sigma_{dc}$ en fonction de $T^{-0,25}$, (c) variation de l'énergie d'activation en fonction de la température pour $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,2}\text{Ba}_{0,13}\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x=0,0$ et $x= 0,03$)	85
Figure III. 13: Variation de l'énergie et de la distance de saut en fonction de la température du composé $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,2}\text{Ba}_{0,13}\text{Fe}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}\text{O}_3$	86
Figure III. 14: (a) Variation de la conductivité électrique en fonction de la fréquence à différentes températures, (b) variation de l'exposant S du composé $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,2}\text{Ba}_{0,13}\text{Fe}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}\text{O}_3$	87
Figure III. 15: Variation de la partie réelle de l'impédance (Z') en fonction de la fréquence du composé $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,2}\text{Ba}_{0,13}\text{Fe}_{0,97}\text{Ti}_{0,03}\text{O}_3$ à différentes températures.....	88
Figure III. 16: (a)Variation de la partie imaginaire (Z'') en fonction de la fréquence à différentes températures, (b) Variation de $\text{Ln}(f_{max})$ en fonction de $1/(k_B.T)$ du composé $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,2}\text{Ba}_{0,13}\text{Fe}_{0,97}\text{Ti}_{0,03}\text{O}_3$	88
Figure III. 17: (a) Tracés de Nyquist (Z'' en fonction de Z') à différentes températures, (b) Variation du $\text{ln}(R_g, R_{gb})$ en fonction de $(1/(k_B.T))$ du composé	

Figure III. 17: (a) Tracés de Nyquist (Z'' en fonction de Z') à différentes températures, (b) Variation du $\ln(R_g, R_{gb})$ en fonction de $(1/(k_B.T))$ du composé $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,2}\text{Ba}_{0,13}\text{Fe}_{0,97}\text{Ti}_{0,03}\text{O}_3$	90
Figure III. 18: (a) Spectres de conductivité à différentes températures, (b) Dépendance en température de l'exposant de fréquence ‘S’ du composé $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,2}\text{Ba}_{0,13}\text{Fe}_{0,97}\text{Ti}_{0,03}\text{O}_3$	92
Figure III. 19: (a) Dépendance en température de σ_{dc} , à l'intérieur : variation de $\ln(\sigma_{dc}.T)$ en fonction de $(1/(k_B.T))$, (b) Variation de $\ln(\sigma_{ac} \times T)$ en fonction de $(1/(k_B.T))$, à l'intérieur : dépendance fréquentielle de E_a du composé $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,2}\text{Ba}_{0,13}\text{Fe}_{0,97}\text{Ti}_{0,03}\text{O}_3$	94
Figure III. 20: Approche d'échelle de Summerfield et superposition.....	95
Figure IV.1: Spectres Mössbauer des échantillons $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,20}\text{Ba}_{0,13}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x = 0,0; 0,03$ et $0,06$) enregistrés à la température ambiante et à et 4.2 K	104
Figure IV.2: Spectre Mössbauer de l'échantillon $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,20}\text{Ba}_{0,13}\text{FeO}_3$ enregistré à 124 K .	106
Figure IV.3: Spectres Mössbauer de l'échantillon $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,2}\text{Ba}_{0,13}\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$	107
Figure IV.4: Cycles d'hystérésis des composés $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,2}\text{Ba}_{0,13}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$	110
Figure IV.5 : DOS totale pour les trois échantillons $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,2}\text{Ba}_{0,13}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x=0 ; 0,03$ et $0,06$).....	112
Figure IV.6 : DOS total des différents atomes du composé $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,2}\text{Ba}_{0,13}\text{Fe}_{0,94}\text{Mn}_{0,06}\text{O}_3$.	113
Figure IV.7 : DOS Partiel des différents atomes du composé $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,2}\text{Ba}_{0,13}\text{Fe}_{0,94}\text{Mn}_{0,06}\text{O}_3$	114
Figure V.1: Images MET et tailles des particules des échantillons	123
Figure V. 2: Schéma de principe du système de mesure par détection de gaz.....	124
Figure V. 3: Schéma du capteur de gaz préparé pour une mesure avec le avec le	125
Figure V. 4: Circuit de mesure du capteur de gaz.....	126
Figure V. 5: (a) réponse en fonction de la température à 100 ppm du gaz éthanol, (b) réponse transitoire des capteurs de gaz $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,2}\text{Ba}_{0,13}\text{Fe}_{0,97}\text{B}_{0,03}\text{O}_3$ ($B = \text{Ti}^{4+}, \text{Mn}^{3+}$ et Cr^{3+}) exposés à différentes concentrations de gaz éthanol à une température de fonctionnement de $200 \text{ }^\circ\text{C}$, (c) réponse par rapport aux substituants vis-à-vis de l'éthanol g, (d) temps de réponse et de recouvrement des capteurs à base de $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,2}\text{Ba}_{0,13}\text{Fe}_{0,97}\text{B}_{0,03}\text{O}_3$ ($B = \text{Ti}^{4+}, \text{Mn}^{3+}$, and Cr^{3+}) à 100 ppm	129
Figure V. 6: (a) réponse en fonction de la température à 100 ppm du gaz acétone, (b) réponse transitoire des capteurs de gaz $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,2}\text{Ba}_{0,13}\text{Fe}_{0,97}\text{B}_{0,03}\text{O}_3$ ($B = \text{Ti}^{4+}, \text{Mn}^{3+}$ et Cr^{3+}) exposés à différentes concentrations de gaz acétone à une température de fonctionnement de $200 \text{ }^\circ\text{C}$, (c) réponse par rapport aux substituants vis-à-vis de l'acétone, (d) temps de réponse et de recouvrement des composés $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,2}\text{Ba}_{0,13}\text{Fe}_{0,97}\text{B}_{0,03}\text{O}_3$ ($B = \text{Ti}^{4+}, \text{Mn}^{3+}$, and Cr^{3+}) à 100 ppm	130
Figure V. 7: (a) Variation du coefficient d'absorbance en fonction de l'énergie du photon, l'encart de la figure V.7 présente le coefficient d'absorbance du composé dopé par Mn (b) Variation de la réflectance en fonction de la longueur d'onde de tous les composés $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,2}\text{Ba}_{0,13}\text{Fe}_{0,97}\text{B}_{0,03}\text{O}_3$ ($B = \text{Ti}^{4+}, \text{Mn}^{3+}$ et Cr^{3+})	133
Figure V. 8: Structure des bandes électroniques des spin up des composés $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,2}\text{Ba}_{0,13}\text{Fe}_{0,97}\text{B}_{0,03}\text{O}_3$ ($B = \text{Ti}^{4+}, \text{Mn}^{3+}$ et Cr^{3+})	134
Figure V. 9: tracés $(\alpha.h\nu)^2$ en fonction de l'énergie les composés dopé par Cr, Ti et Mn	135
Figure V. 10: Variation de l'indice d'extinction k (FigV.10-a) et l'indice de réfraction n (FigV.10-b) en fonction de la longueur d'onde.....	137

Figure V. 11: Variation des constantes diélectrique en fonction du longueur d'onde	138
Figure V. 12: Variation de la conductivité électrique et optique on fonction de la longueur d'onde.....	139

Annexe:

Figure 1: Schéma d'un diffractomètre : θ - 2θ	150
Figure 2: Principe de loi de Wulff-Bragg.....	151
Figure 3: Représentation schématique d'une raie de diffraction.....	154
Figure 4: MEB TESCAN VEGA3	155
Figure 5: Microscope électronique en transmission de type FEI Tecnai G2 opérant à 200 kV.	156
Figure 6: Principe d'EDX.....	157
Figure 7: Représentation expérimentale de la spectroscopie Mössbauer dans la géométrie de transmission.....	159
Figure 8: Six lignes d'un spectre typique de fer métallique d'un échantillon où il y a interactions quadripolaire et magnétique simultanés [23].....	162
Figure 9: Schéma d'un VSM	164
Figure 10: Schéma de magnétomètre de mesure d'aimantation par extraction axiale	166
Figure 11: Diagramme de Nyquist correspondant à la relaxation des trois contributions définies à partir de l'impédance complexe	168
Figure .12 : Agilent 4294 A Precision impedance Analyzer	168

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Interactions de super-échange à 180°– Règles de Goodenough–Kanamori Anderson.....	16
Tableau II. 1: Les paramètres structuraux déterminés à partir de l’affinement par la méthode de Rietveld	48
Tableau II. 2: Densité $\rho_{X\text{-ray}}$, densité apparente, facteur de tolérance (t_G), porosité ($P\%$), taille des cristallites déterminée par la formule de Scherer (D_{SC}) et par la méthode de Williamson-Hall (D_{WH}), surface spécifique (S) et nombre de défauts δ des échantillons $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,1}Fe_{1-x}M_xO_3$ ($x=0,0$; 0,03 pour $M=Mn, Ti$ et Cr ; et 0,06 pour Mn).....	57
Tableau II. 3: Tailles moyennes des échantillons $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,1}Fe_{1-x}M_xO_3$ ($x=0,0$; 0,03 pour $M=Mn, Ti$ et Cr ; et 0,06 pour Mn) obtenus par MET.....	57
Tableau II. 4: Modes Raman et positions des différents pics, donnés en cm^{-1} , de la série $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,1}Fe_{1-x}M_xO_3$ ($x=0,0$; 0,03 pour $M=Mn, Ti$ et Cr ; et 0,06 pour Mn)	61
Tableau III. 1: Paramètres électriques déduites du diagramme complexe à des températures choisies des composés $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{1-x}Mn_xO_3$: $x = 0,00$; $x = 0,03$ et $x = 0,06$	72
Tableau III. 2: Paramètres électriques déduites du diagramme complexe à des températures choisies du composé $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{0,97}Cr_{0,03}O_3$	83
Tableau III. 3: Paramètres électriques du circuit équivalent déduits des spectres d’impédance complexes pour différentes températures du composé $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{0,97}Ti_{0,03}O_3$	91
Tableau IV.1: Paramètres Mössbauer déduits de l’ajustement des spectres représentés sur les figures 4 et 5. Les déplacements isomériques sont donnés par rapport à $\alpha\text{-Fe}$ mesuré à la température ambiante.....	105
Tableau IV.2 Paramètres Mössbauer déduits de l’ajustement des spectres représentés sur les figures 6 et 7. Les déplacements isomères sont donnés par rapport à $\alpha\text{-Fe}$ mesuré à la température ambiante.....	108
Tableau IV.3: Paramètres magnétiques calculés à partir de l’ajustement des cycles d’hystérésis	110
Tableau IV.4 : Moment magnétique pour différents atomes Fe/Mn calculé par DFT.....	115
Tableau V. 1: Tailles moyennes des échantillons $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{1-x}M_xO_3$ ($x=0,0$; 0,03 pour $M=Mn, Ti$ et Cr ; et 0,06 pour Mn) obtenus par MET	122
Tableau V. 2: Temps de réponse et de recouvrement de tous les composés $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{0,97}B_{0,03}O_3$ ($B = Ti^{4+}, Mn^{3+}$ et Cr^{3+}) exposés aux gaz d’éthanol et d’acétone.....	131

Sommaire

Introduction Générale	1
<i>Chapitre I : Généralités et étude bibliographique des oxydes de type pérovskites</i>	
I. Introduction.....	7
II. Structure cristallographique	8
II. 1. La structure pérovskite	8
II. 2. La structure pérovskite idéale.....	9
II.3 Les effets influençant les propriétés cristallographiques des pérovskites.....	9
II. 3.1 Effet de la taille des cations	9
II. 3.2 Effet du champ cristallin	11
II. 3.3 Effet Jahn-Teller	14
III. Les propriétés magnétiques.....	15
III.1. Le modèle du super-échange.....	15
III.2. Le modèle du double échange.....	17
IV. Les Différents types de magnétisme	18
IV.1. Le diamagnétisme	18
III.2. Le paramagnétisme	18
III.3. Le ferromagnétisme	19
V. Les propriétés diélectriques.....	20
V.1. Les équations de Maxwell.....	20
V.2. La conduction électrique	21
V.3. Différents types de polarisation	22
V.3.1 La polarisation électronique	22
V.3.2. La polarisation ionique	23
V.3.3. La polarisation d'orientation	24
V.3.4. Polarisation par charges d'espace ou interfaciale	25
V.4. Le phénomène de relaxation diélectrique	26
V.4. 1 Rappels théoriques.....	26
V.4. 2. Représentation microscopique du déplacement des charges	26
V.4.3. Permittivité et facteur de dissipation diélectrique	28
V.5. Mécanismes de relaxation diélectrique	30
V.5.1. Contribution de la conduction par saut	30
V.5.2. Contribution de La polarisation d'électrode	31

V.5.3. Contribution de la polarisation interfaciale.....	31
VI. Le point sur LaFeO ₃	31
VII. Revue critique.....	33
VIII. Présentation du mémoire.....	33
VIII.1. Motivations.....	33
VIII.2. Objectifs spécifiques.....	33
VIII.3. Stratégies et démarches.....	34
IX. Conclusion.....	35
Références.....	36

Chapitre II : Elaboration et caractérisation des nanoparticules de ferrites de lanthane substituées en site B

I. Introduction.....	42
II. Synthèse : revue bibliographique.....	42
II.1 Méthode solide - solide.....	42
II.1.1 Calcination.....	42
II.1.2 Frittage.....	42
II.2 Méthode sol-gel.....	43
II.3 Méthode de coprécipitation.....	43
II.4 Méthode de mécanosynthèse.....	43
III. Elaboration de La _{0,67} Ca _{0,2} Ba _{0,13} Fe _{1-x} M _x O ₃ par la méthode d'autocombustion.....	44
IV. Caractérisations.....	45
V. Caractérisation morphologique.....	53
V.1. Étude morphologique par Microscope Electronique à Balayage (MEB).....	53
V.2. Observation au Microscope Electronique en Transmission (MET).....	56
V.2.1. Etude morphologique.....	56
V.2.2. Analyse EDX (Energy Dispersive X-ray analysis).....	58
VI. Analyse par spectroscopie Raman.....	60
VII. Conclusion.....	62
Références.....	63

Chapitre III : Etudes des propriétés diélectriques de la série La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{1-x}M_xO₃ (x=0 ; 0,03 et 0,06 pour M= Mn ; x=0,03 pour M=Ti et Cr)

I. Introduction.....	67
----------------------	----

II. Etudes des propriétés diélectriques de la série $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{1-x}Mn_xO_3$ ($x=0,00$; $0,03$ et $0,06$).....	67
II.1. Etudes d'impédance	67
II.2. Étude de la conductivité	74
III. Etude des propriétés diélectriques du composé $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{0,97}Cr_{0,03}O_3$	79
III.1 Etudes d'impédance	79
III.2. Analyse électrique	83
III.2.1. Conductivité en courant continu σ_{dc}	83
III.2.2. Conductivité en courant alternatif σ_{ac}	86
IV. Etudes des propriétés diélectriques de la série $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{0,97}Ti_{0,03}O_3$	87
IV.1. Etudes d'impédance.....	87
IV.2. Analyse électrique	91
V.Conclusion.....	95
References	97

Chapitre IV : : Etudes magnétique et par spectrométrie Mössbauer de la disproportion de charges des pérovskites $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}FeO_3$ substitué par Mn

I. Introduction	102
II.Etude par spectroscopie Mössbauer	103
III.Détails du calcul ab initio.....	108
IV.Etude des propriétés magnétiques.....	109
V.Conclusion.....	115
Références	117

Chapitre V : Etudes des propriétés Optique et capteur de gaz de la série $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{1-x}M_xO_3$ ($x=0$; $0,03$ et $0,06$ pour $M=Mn$; $x=0,03$ pour $M=Ti$ et Cr).

I-Introduction	121
II-Élaboration des échantillons.....	121
III-Observation au Microscope Electronique en Transmission (MET)	121
VI-Principe de mesure.....	124
IV.1. Principe de mesure	125
VI.2. Propriétés de détection de gaz.....	127
V.Etude des propriétés optique $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{0,97}M_{0,03}O_3$ ($M = Ti, Mn$ et Cr).....	132
Conclusion.....	140

Références	141
Conclusion Générale	144

Annexe

I. Introduction.....	149
II. Methode d'auto-combustion.....	149
III. Techniques de caracterisation	150
III.1. Caracterisation structurale.....	150
III.1.A. Caracterisation par diffraction de rayons x (drx)	150
III.1.B. Diffraction sur poudre et methode de rietveld.....	151
III.1.C. Determination de la taille des cristallites a partir de la DRX	153
III.2 Etude morphologique	155
Déplacement isomerique	159
Séparation quadrupolaire.....	160
Champ magnetique hyperfin	160
Equipment utilise et conditions d'utilisation.....	163
III. 5. Caracterisation magnetique	163
III.6. Caracterisation dielectrique	166
III.6.A Principe de mesure	167
III.7-B) Representation de nyquist et circuit electrique equivalent.....	167
IV : Caracterisation optique	169
IV.1. Spectroscopie de reflectance diffuse	169
IV.2. Spectroscopie Raman	170
Références	172

Introduction Générale

Basée sur l'engouement croissant suscité par les nombreuses applications technologiques de la pérovskite, les activités de recherche de notre thèse s'articulent autour d'un sujet majeur : l'élaboration par la méthode d'autocombustion et l'analyse par des approches essentiellement cristallographiques, diélectriques et magnétiques des matériaux oxydes à base de fer.

Les matériaux de type pérovskite, de formule générale ABO_3 où A est un lanthanide et B est un métal de transition trivalent, sont des matériaux utilisés dans de nombreuses applications dans différents domaines en raison de leurs propriétés électriques et magnétiques importantes telles que la découverte de l'effet magnétocalorique (MCE) [1 - 7] et de la magnétorésistance colossale (CMR) [8 - 10].

Depuis quelques décennies, la famille des pérovskites représente une classe de matériaux qui a attiré l'attention du monde entier. Ces composés couvrent deux groupes: les pérovskites naturelles qui existent couramment presque partout dans la nature et les pérovskites industrielles qui sont préparées à bon marché par différentes voies dans des laboratoires de recherche. En raison de leurs fonctionnalités polyvalentes, les deux familles subissent des caractérisations énormes jusqu'à ce jour. Ils ont presque toujours simultanément des propriétés électriques, magnétiques, catalytiques, etc. En vue de combiner les différentes propriétés, la communauté industrielle a adopté cette classe de matériaux pour plusieurs applications potentielles, telles que les capteurs de gaz, les applications environnementales, les appareils magnéto-optiques, les vannes de spin et en particulier les appareils électroniques. L'oxyde à base de Fer ($LaFeO_3$) et ses dérivés sont des candidats potentiels pour la détection de l'alcool [11, 12], mais leurs résistances très élevées constituent un inconvénient majeur dans l'application comme détecteur de gaz. Plusieurs recherches ont confirmé que lorsqu'une partie du lanthane dans l'oxyde de fer « $LaFeO_3$ » est remplacé par des cations divalents, tels que Ca, Sr ou Ba, la concentration de porteurs de matériaux dépend du taux de substitution x [13, 14]. Par conséquent, la conductivité des composés $La_{1-x}M_xFeO_3$ est considérablement plus élevée que celle de $LaFeO_3$.

Afin de diversifier les travaux de recherches et ouvrir de nouveaux horizons d'applications, nous avons synthétisé la série d'échantillons $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{1-x}M_xO_3$ ($x=0$; 0,03 et 0,06 pour $M=Mn$; $x=0,03$ pour $M=Ti$ et Cr) par la méthode d'autocombustion. La thèse est structurée en cinq chapitres, une annexe, une introduction et une conclusion générale.

Le **premier chapitre** de ce manuscrit est destiné à situer cette thèse dans son contexte, où nous proposons une présentation sommaire de la structure pérovskite et les points étincelants dans son histoire, une revue et un aperçu sur les travaux réalisés jusqu'à présent sur le composé LaFeO_3 et ses dérivés. Cette section est particulièrement pertinente étant donné les caractéristiques structurales, électriques et diélectriques les plus remarquables de cette structure. On clôture ce chapitre par expliquer les motivations et les objectifs de ce travail ainsi que la méthodologie suivie pour le concrétiser.

Le **deuxième chapitre** comprend dans une première partie la méthode de préparation des nanopoudres de ferrites, substituées par différents métaux de transition en site B, que nous avons mis au point. Après une revue bibliographique de différentes méthodes de synthèse des oxydes de fer, nous exposons en détail la méthode d'autocombustion utilisée. Des caractérisations physico-chimiques (structurale par DRX, DSC, morphologique par MEB, MET, EDX et Raman) constituent la deuxième partie de ce chapitre.

Dans le **troisième chapitre**, on présente une description des différents modèles physiques qui expliquent le comportement diélectriques et électriques des matériaux. On décrit également les modèles phénoménologiques les plus importants pour la relaxation diélectrique, dont certains seront utilisés pour ajuster les données expérimentales.

Le **quatrième chapitre** est dédié à l'étude par spectroscopie Mössbauer des composés $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,20}\text{Ba}_{0,13}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x = 0,0 ; 0,03$ et $0,06$) à la température ambiante et à $4,2$ K. Les propriétés magnétiques des composés $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,20}\text{Ba}_{0,13}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ont été étudiées en analysant les cycles d'hystérésis dans un champ magnétique allant jusqu'à 9 T à 4 K. Afin de comprendre le magnétisme complexe, un calcul par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été adopté. Une bonne concordance entre les résultats expérimentaux et théoriques a été obtenue.

Le **cinquième chapitre** est réservé à l'étude des propriétés optiques et de la détection des gaz des composés $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,20}\text{Ba}_{0,13}\text{Fe}_{0,97}\text{M}_{0,03}\text{O}_3$ ($M = \text{Mn}, \text{Cr}$ et Ti).

Références

- [1] M. Bejar, R. Dhahri, E. Dhahri, M. Balli, E.K. Hlil, J. Alloys. Compd. 442 (2007) 136.
- [2] M. Khlifi, M. Bejar, O. EL Sadek, E. Dhahri, E.K. Hlil, J. Alloys. Compd. 509 (2011) 7410.
- [3] M. Smari, I. Walha, E. Dhahri, E. K. Hlil, J. Alloys. Compd. 579 (2013) 564.
- [4] A. Tozri, E. Dhahri, E.K. Hlil, J. Magn. Mater. 322 (2010) 2516.
- [5] S. Othmani, R. Blel, M. Bejar, M. Sajieddine, E. Dhahri, E.K. Hlil, Sol. State Commun. 149 (2009) 969.
- [6] Ah. Dhahri, M. Jemmali, K. Taibi, E. Dhahri, E.K. Hlil, J. of Alloys Compd. 618, (2015) 488-496.
- [7] A. Omri, M. Bejar, M. Sajieddine, E. Dhahri, E.K. Hlil, M. Es-Souni, Physica B, 407 (2012) 2566–2572.
- [8] K. Chahara, T. Ohno, M. Kasai, Y. Kosono, App. Phys. Lett. 63 (1993) 1990.
- [9] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, K. Samwer, Phy. Rev. Lett. 71 (1993) 2331.
- [10] J. Mira, J. Rivas, F. Rivadulla, C. VaHzquez–vaHzquez, M.A. LoHpez–Quintela, Phy.Rev. B, 60 (1999) 2929.
- [11] L.B. Kong, Y.S. Shen and M.T. Wu, National 3rd Sensor Technology Conf., Beijing, China, 15-18 (1993) 129-131.
- [12] J.K. Wu, L.Y. Sun, J. Zhang, Y.S. Ji and B.H. Guo, J. Sens. Technol. 1 (1988) 1-8.
- [13] J. Mizusaki, M. Yoshihiro, S. Yamauchi and K. Fueki, J. Solid State Chem. 67 (1987) 18.
- [14] J. Miznsaki, M. Ynshihiro, S. Yamauchi and K. Fueki, J. Solid State Chem. 58 (1985) 257-266.

Chapitre I

*Généralités et étude bibliographique
des oxydes de type pérovskites.*

Sommaire

I. Introduction.....	7
II. Structure cristallographique.....	8
II. 1. La structure pérovskite	8
II. 2. La structure pérovskite idéale.....	9
II.3 Les effets influençant les propriétés cristallographiques des pérovskites	9
II. 3.1 Effet de la taille des cations.....	9
II. 3.2 Effet du champ cristallin	11
II. 3.3 Effet Jahn-Teller	14
III. Les propriétés magnétiques	15
III.1. Le modèle du super-échange	15
III.2. Le modèle du double échange	17
IV. Les Différents types de magnétisme	18
IV.1. Le diamagnétisme	18
III.2. Le paramagnétisme	18
III.3. Le ferromagnétisme.....	19
V. Les propriétés diélectriques	20
V.1. Les équations de Maxwell.....	20
V.2. La conduction électrique	21
V.3. Différents types de polarisation.....	22
V.3.1 La polarisation électronique	22
V.3.2. La polarisation ionique.....	23
V.3.3. La polarisation d'orientation.....	24
V.3.4. Polarisation par charges d'espace ou interfaciale	25
V.4. Le phénomène de relaxation diélectrique	26
V.4. 1 Rappels théoriques	26
V.4. 2. Représentation microscopique du déplacement des charges	26
V.4.3. Permittivité et facteur de dissipation diélectrique	28
V.5. Mécanismes de relaxation diélectrique	30
V.5.1. Contribution de la conduction par saut	30
V.5.2. Contribution de La polarisation d'électrode	31
V.5.3. Contribution de la polarisation interfaciale.....	31

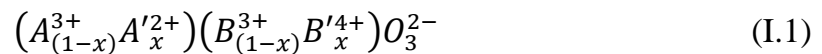
Chapitre I : Généralités et étude bibliographique des oxydes de type pérovskites.

VI. Le point sur LaFeO_3	31
VII. Revue critique	33
VIII. Présentation du mémoire	33
VIII.1. Motivations.....	33
VIII.2. Objectifs spécifiques	33
VIII.3. Stratégies et démarches	34
IX. Conclusion	35
Références	36

I. Introduction

Depuis quelques décennies et vu la grande variété des propriétés physiques, les oxydes de structure pérovskite ont incité un grand nombre de chercheurs d'intensifier leurs investigations dans ce domaine. Ces oxydes présentent des propriétés intéressantes à savoir la supraconductivité [1], la réfrigération magnétique, la spintronique (électronique de spin), la magnétorésistance géante [2-4] etc... Cette thèse s'inclut dans les recherches sur ces matériaux, qui s'inscrivent dans l'évolution des nombreux travaux effectués ces dernières années sur les ferrites et les manganites présentant des propriétés magnétique, électrique et diélectrique fort intéressantes.

Depuis les années cinquante, Jonker et ses collaborateurs ont étudié ces oxydes de type pérovskite [5, 6]. L'intérêt porté à ces composés dans les années 50 restera essentiellement centré sur ses applications magnétiques potentielles [7-10]. La présence simultanée des degrés d'oxydation (+III) et (+IV) en proportion ajustable du métal de la structure pérovskite ABO_3 , en site octaédrique, induit parfois des propriétés physiques remarquables (telle la magnétorésistance des manganites) où A est souvent un mélange de cations bivalent et trivalent. La formule développée de ces composés s'écrit comme suit :



Où x représente la concentration nominale en ions B^{4+} , ou encore en porteurs de charges e_g lorsque $B=Mn$.

L'avènement de la supraconductivité à « haute température » en 1986 [11] a ravivé énormément l'enthousiasme des chercheurs dans l'exploration systématique des oxydes de métaux de transition cristallisant dans la structure pérovskite, qui ont resté irréguliers durant les années 70 et 80 [12-20].

Dès la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) en 1988, les industriels de l'enregistrement magnétique ont lancé des programmes de recherche très actifs pour voir s'il était possible d'utiliser ce nouveau phénomène dans les têtes de lecture des disques durs d'ordinateur. C'est ainsi que les vannes de spin ont été mises au point chez IBM en 1990 [21]. En 1990, la propriété de magnétorésistance (MR) géante a renouvelé l'intérêt porté aux pérovskites de manganèse qui présente une MR dite « colossale », atteignant parfois des valeurs très élevées. Depuis, les recherches se sont multipliées sur les oxydes à structure pérovskite [22-25].

II. Structure cristallographique

II. 1. La structure pérovskite

Le minéral « Pérovskite » a été découvert et nommé par Gustav Rose en 1839 à partir d'échantillon trouvé dans les montagnes de l'Oural, du nom d'un minéralogiste russe, le comte Lev Aleksevich von Pérovski. Le composé original trouvé était l'oxyde de calcium-titane (CaTiO_3). Le nom plus tard a été utilisé pour décrire un groupe général d'oxydes possédant des structures similaires avec une formule générale de ABO_3 . Dans certains cas, même les non-oxydes de structure similaire sont étiquetés pérovskite. Par rapport à d'autres familles d'oxydes telles que le pyrochlore, les composés liés à la pérovskite peuvent être synthétisés avec une très grande variété de combinaisons d'éléments chimiques pour plusieurs raisons :

1. La structure pérovskite s'adapte à la fois aux gros cations (site A) et aux petits cations (site B).
2. Les distorsions de la structure cubique idéale offrent une flexibilité supplémentaire pour l'incorporation des cations de différentes tailles.
3. La structure est remarquablement tolérante à la formation de lacunes et aux intercroissances à l'échelle atomique avec d'autres motifs structuraux.

Dans la structure pérovskite ABO_3 , le site A peut-être soit monovalent M^+ (Na, K, etc...), divalent M^{2+} (Ca, Sr, Ba, etc...), ou trivalent M^{3+} (La, Fe, etc...) et le site B peut être occupé par des cations pentavalents M^{5+} (Nb, W, etc...), tétravalents M^{4+} (Ce, Ti etc...), ou trivalents M^{3+} (Mn, Fe, etc...). Les matériaux obtenus peuvent être des isolants (comme la plupart des pérovskites ayant des résistivités électriques élevées), semi-conducteurs, supraconducteurs et/ou conducteurs ioniques.

Les ions occupant les sites du réseau A et B sont détaillés dans la [Figure I.1](#).

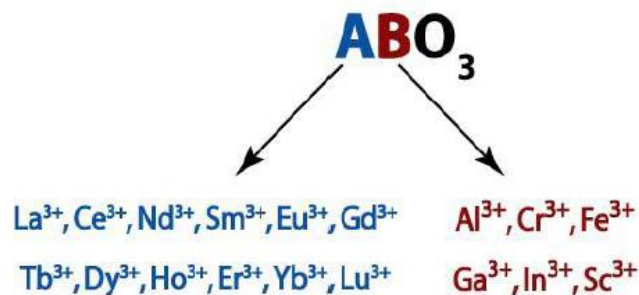


Figure I.1 : Schéma des compositions ABO_3 .

La plupart des oxydes pérovskites ne cristallisent pas dans la structure cubique, mais ils présentent des déformations. Certains matériaux cristallisent dans la structure orthorhombique

alors que d'autres oxydes cristallisent quant à eux dans la structure rhomboédrique, hexagonale, quadratique ou monoclinique avec la possibilité d'observer des transitions entre ces différentes phases. Dans cette partie, nous verrons les différentes relations entre la pérovskite cubique de type ABO_3 et les pérovskites $Ln_{1-x}A_xFeO_3$ d'un point de vue structural, ainsi que les caractéristiques des structures à symétrie orthorhombique.

II. 2. La structure pérovskite idéale

Dans le cas idéal, et en absence de toute déformation, les oxydes à structure pérovskite ABO_3 cristallisent dans une maille de symétrie cubique avec le groupe d'espace $Pm\bar{3}m$. Les cations B sont situés dans les sommets du cube alors que le cation A occupe le centre. Les anions sont situés aux arêtes du cube, entre deux cations B. Chaque cation B est entouré de six anions, formant ainsi des octaèdres BO_6 Figure I.2a. Dans cette structure, le cation A est entouré par 12 atomes d'oxygène dans un environnement dodécaédrique [26, 27] (Figure I.2b).

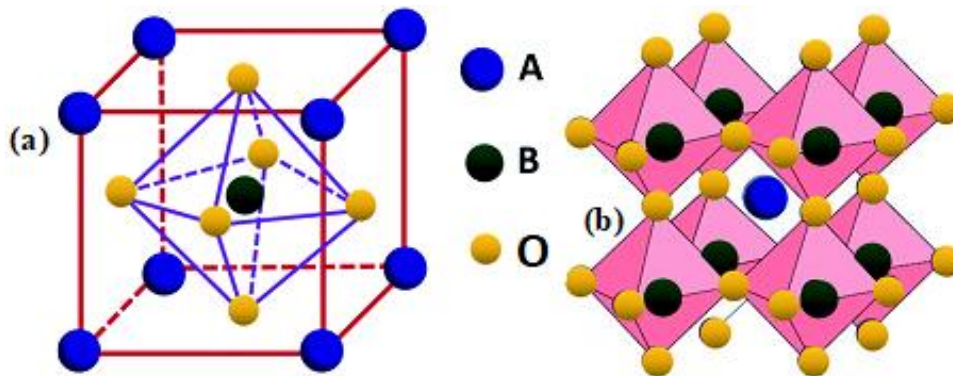


Figure I.2 : Structure pérovskite cubique idéale de formule ABO_3 .

II.3 Les effets influençant les propriétés cristallographiques des pérovskites

II. 3.1 Effet de la taille des cations

Dans la structure pérovskite idéale, la distance B-O notée r_{B-O} , est égale à $a/2$ et la distance A-O notée r_{A-O} , est égale à $a/\sqrt{2}$ où a est le paramètre de la maille cubique élémentaire de l'ordre de $3,8 \text{ \AA}$ (Figure I.2a). Pour les pérovskites le facteur de tolérance de Goldschmidt est un indicateur de la stabilité et de la distorsion de la structure. Il est défini de la manière suivante [28]:

$$t = \frac{r_{A-O}}{\sqrt{2}r_{B-O}} = \frac{r_A+r_O}{\sqrt{2}(r_B+r_O)} \quad (I.2)$$

Où r_A , r_B et r_O sont les rayons ioniques des ions A, B et de l'oxygène respectivement.

La structure pérovskite présente souvent des déformations qui peuvent modifier les propriétés physiques. Trois différents types de déformation ont été notifiés [29]:

- Distorsion des unités BO_6 ;
- Déplacement des cations A et/ou B à l'intérieur de leur polyèdre respectif.
- Basculement, aussi appelé tilt, des octaèdres BO_6 les uns par rapport aux autres, selon un, deux ou trois axes. Ce dernier élément est le plus souvent observé en ce qui concerne l'écart à la structure cubique.

Il a été observé, cependant, que la structure pérovskite reste stable lorsque $0,75 < t < 1,05$ [30]. Néanmoins, la structure devient déformée et moins symétrique. Si t est proche de 1, les contraintes structurales au sein de la maille sont minimales et la structure est cubique. Si $t > 1$, la structure est hexagonale car le cation occupant le site A est trop gros pour s'ajuster correctement dans son environnement. En revanche si $t < 1$, la structure sera rhomboédrique ou orthorhombique vu que le cation présent en site A est trop petit.

Un très grand nombre de combinaisons possibles peuvent exister en ce qui concerne la nature des cations A et B conduisant à différents états de valences pour ces cations (I-V pour KNbO_3 , II-IV pour CaMnO_3 ou encore III-III pour LaCoO_3).

Généralement, la structure pérovskite présente des déformations et subit des distorsions de type rhomboédrique ou orthorhombique [31, 32]. Ces déformations amènent la structure cubique à subir des distorsions simples de la maille élémentaire accompagnées ou non d'un élargissement de cette même maille. Une déformation rhomboédrique est observée dans les pérovskites $\text{LaMnO}_{3,15}$ et LaCoO_3 [33-35] alors que le composé LaFeO_3 présente une distorsion orthorhombique [36]. De plus, un élément fondamental à prendre en considération est l'électroneutralité de la structure. En effet, les charges des cations A et B doivent compenser la charge des anions oxygènes. Les distributions de charges dans ces cas sont de type $\text{A}^{1+}\text{B}^{5+}\text{O}_3$, $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$ et $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$. Ces deux critères ouvrent, aux chercheurs, un large choix d'éléments pour former des structures présentant des propriétés fortes intéressantes et essentiellement dans le domaine des applications. Les cations A peuvent être des terres rares, des alcalino-terreux et des éléments ayant de grands rayons ioniques comme Pb^{2+} ou Bi^{3+} . Les cations B sont généralement des métaux de transition 3d, 4d, 5d ou des métaux nobles [37]. De plus, des substitutions partielles en sites A et/ou B par des cations de même ou de valences différentes de forme générale $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{B}_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_3$ élargit énormément le nombre de combinaisons possibles. Cependant, La présence de lacunes ioniques entraîne des formes non stœchiométriques [38, 39], qui sont à l'origine des structures comme les browmillerites de formule générale $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$

considérée comme une pérovskite anioniquement déficitaire avec un anion oxygène manquant [39].

La réduction en symétrie est motivée par la nécessité d'accommoder le nombre de coordination anionique autour des cations. Généralement un ou plusieurs processus se produisent comme le déplacement des cations, la distorsion de l'octaèdre, etc. [40-42].

L'intérêt des oxydes pérovskites résulte des larges changements de propriétés physiques et chimiques qui dépendent de leur composition cationique et de leur stœchiométrie en oxygène. De nombreuses propriétés physiques découlent de cette souplesse chimique telles que le ferromagnétisme [43], la magnétorésistance géante [44], la conduction ionique [45], la ferroélasticité [46, 47], la piézoélectricité [48], la pyroélectricité [49] et la multiferroélectricité [50].

Nous présentons sur la figure I.3 un diagramme de phase des oxydes de structure pérovskite à base de manganèse en fonction du rayon moyen du site A.

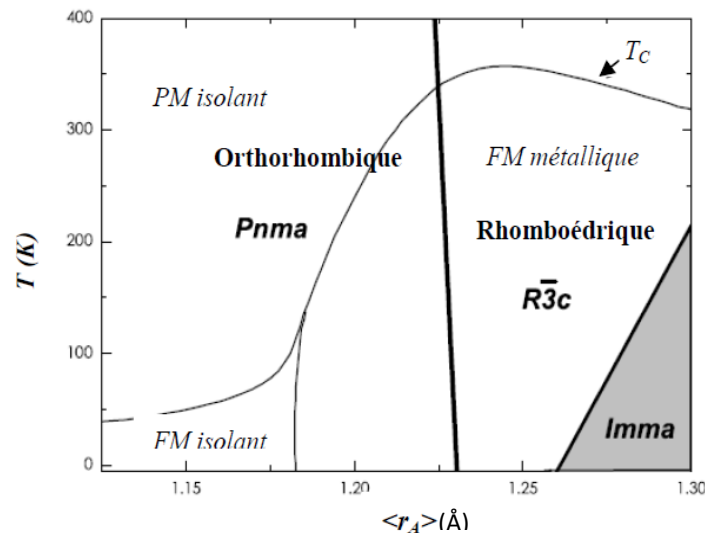


Figure I.3 : Diagramme de phase des manganites de structure pérovskite en fonction du rayon moyen du site A.

Le facteur de tolérance ne constitue qu'un moyen semi-quantitatif pour décrire les distorsions dans les pérovskites puisqu'il ne tient compte que des effets stériques.

D'autres effets physiques de nature électronique sont aussi responsables de ces distorsions comme l'effet du champ cristallin et l'effet **Jahn-Teller** (J-T).

II. 3.2 Effet du champ cristallin

La théorie du champ cristallin (crystal field theory en anglais) est une théorie qui décrit la structure électronique des complexes des métaux de transition. Ce modèle proposé par Bethe

en 1929, est fondé sur une interaction purement électrostatique entre le métal central (M de charge positive) et les ligands (L de charge négative). Son objet est de décrire la configuration électronique, ou structure électronique, d'un complexe en la limitant aux seuls électrons présents dans les orbitales d.

Les orbitales d sont notées d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$ et d_z^2 , en référence aux axes Oxyz. La levée de dégénérescence des cinq orbitales d est due à l'abaissement de la symétrie entre l'ion métallique considéré libre (symétrie sphérique), et l'état complexé de symétrie octaédrique, tétraédrique, etc... Ainsi, en considérant les ligands comme de simples charges ponctuelles négatives, le champ cristallin détruit la symétrie sphérique de l'ion libre et lève la dégénérescence des orbitales d qui ne dépendent que de la géométrie de l'ion dans le complexe (figure I.4).

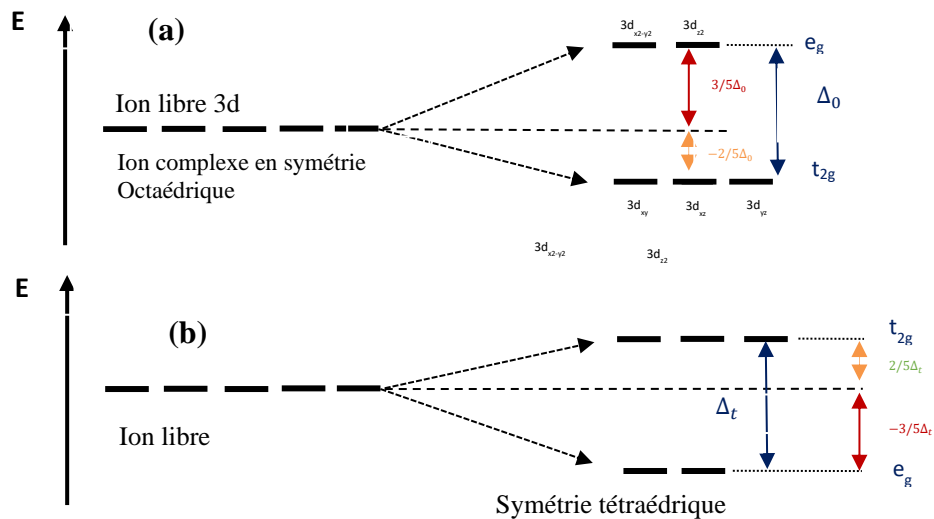


Figure I.4: Effet du champ cristallin sur les niveaux d'énergie des orbitales d, a : symétrie octaédrique, b : symétrie tétraédrique

Dans le cas de la symétrie octaédrique (Figure I.4a), les orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ situées le long des axes sont plus fortement repoussées que les orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} dont les lobes se trouvent entre les axes. Il en résulte un éclatement en deux sous niveaux notés e_g et t_{2g} .

Le fer est un élément de transition qui présente en générale une valence mixte Fe^{3+}/Fe^{4+} avec une couche d incomplète : $3d^4$ pour l'ion Fe^{4+} et $3d^5$ pour l'ion Fe^{3+} .

Dans un matériau de formule $AFeO_3$, le fer est dans un environnement octaédrique (champ cristallin). Le cation Fe est entouré par 6 ligands qui vont créer un champ électrostatique et leurs énergies seront différentes.

La répartition des électrons de la couche **d** d'un ion métallique dans les niveaux des orbitales répond au **principe de Pauli** et à la **règle de Hund**. Dans l'état fondamental, les électrons sont répartis dans l'orbitale la plus basse avec leur multiplicité de spin la plus grande (Règle de Hund). Dans les cas d^1 , d^2 , d^3 , d^8 et d^9 , le principe de Pauli et la règle de Hund sont simples à respecter.

Dans les cas d^4 à d^7 , deux situations peuvent intervenir : champ fort (spin faible) et champ faible (spin fort). Dans le cas de d^5 , les deux situations correspondent à $(t_{2g})^5$ ou $(t_{2g})^3(e_g)^2$. L'énergie de la configuration $(t_{2g})^5$ est 5 fois celle du niveau plus l'énergie d'appariement (deux fois) qui est due à la présence de deux électrons dans la même orbitale (et cela dans deux orbitales). En revanche, l'énergie de la configuration $(t_{2g})^3(e_g)^2$, ne présente pas cette énergie d'appariement, mais elle est augmentée de deux fois la différence d'énergie entre les niveaux t_{2g} et e_g noté Δ_o qui est le paramètre du champ cristallin.

Ces deux derniers cas sont appelés champ fort ou spin faible (quand Δ_o grande) et champ faible ou spin fort (quand Δ_o petite). L'appellation champ fort considère la valeur de Δ_o alors que l'appellation spin faible considère le spin total de la configuration. Les diagrammes d'énergies dans les cas champ fort et champ faible sont représentés sur la [figure I.5](#)

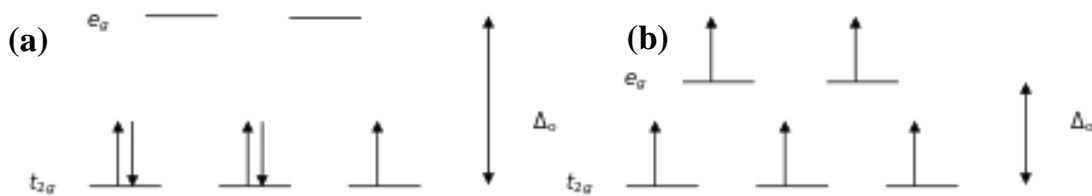


Figure I.5 : Diagramme d'énergie d'un ion d^5 en symétrie octaédrique, (a) : champ fort (bas spin), (b) : champ faible (haut spin).

Avec quatre électrons ou cinq électrons sur les niveaux 3d, l'état de haut spin est donc énergétiquement plus favorable qu'un état de bas spin. En conséquence, tous les électrons d'un ion Fe auront leurs spins parallèles. L'ion Fe^{3+} se présente avec la configuration $t_{2g}^3 e_g^2$ sur sa couche d alors que l'ion Fe^{4+} se présente avec la configuration $t_{2g}^3 e_g^1$ ([Figure I.6](#)).

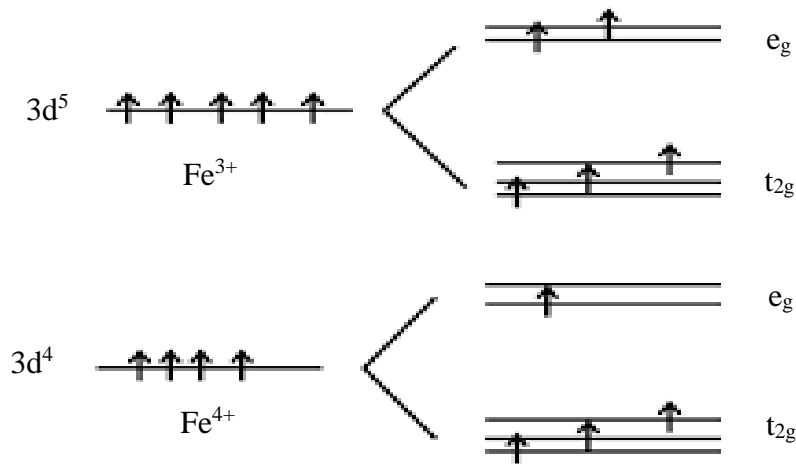


Figure I.6: Eclatement du niveau d par le champ cristallin octaédrique des ions Fe^{3+} et Fe^{4+} en un niveau de plus basse énergie t_{2g} et un niveau de plus haute énergie e_g .

II. 3.3 Effet Jahn-Teller

Nous avons mentionné précédemment que l'ion Fe^{4+} a un niveau e_g à demi-plein ce qui nous laisse penser que les composés renfermant ces ions sont conducteurs. Cependant, plusieurs travaux expérimentaux ont montré que le matériau $A^{2+}Fe^{4+}O_3$ est isolant.

En effet, il n'existe pas de contradiction puisque pour les ions Fe^{4+} , il est possible de diminuer encore l'énergie coulombienne due à la répulsion des orbitales 2p des ions O^{2-} par l'intermédiaire d'un nouvel abaissement de symétrie. Cela consiste à la distorsion des octaèdres réguliers FeO_6 de telle sorte que le gain d'énergie électronique après l'abaissement du niveau occupé (d_z^2) se transforme en énergie élastique responsable de la déformation des octaèdres. Il apparaît donc une levée de dégénérescence du niveau e_g , ouvrant ainsi un gap au niveau de Fermi conduisant ainsi à une localisation des charges : c'est l'effet Jahn Teller [51, 52] (Figure I.7). La substitution d'un ion A^{2+} par un ion Ln^{3+} entraîne la réduction d'un ion Fe^{4+} en Fe^{3+} . Comme les ions Fe^{3+} ne présentent pas l'effet Jahn-Teller, la distorsion coopérative et l'ordre orbital seront perturbés, et à partir d'une telle proportion Fe^{3+}/Fe^{4+} , les électrons e_g seront délocalisés et le matériau n'est plus isolant.

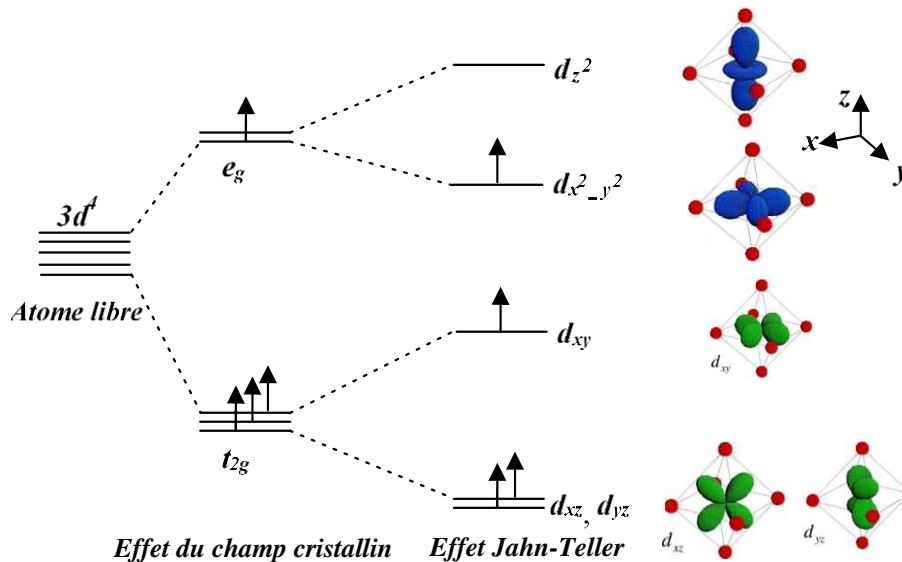


Figure I.7: Levée de dégénérescence de l'orbitale e_g d'un ion Fe^{4+} sous l'effet du champ cristallin et de l'effet Jahn-Teller.

III. Les propriétés magnétiques

Les ferrites à valences mixtes peuvent présenter plusieurs états magnétiques sous différentes conditions de température, de champ magnétique, etc... Généralement, en fonction de la température, ces composés sont ferromagnétiques **FM**, ferrimagnétiques **FiM** ou antiferromagnétiques **AFM** à partir des températures de transition, respectivement la température de Curie (T_C) ou la température de Néel (T_N) et paramagnétiques **PM** à haute température. Etant donné que les ions fer, seuls porteurs des moments magnétiques, sont séparés par les oxygènes, il n'existe pas d'interactions directes entre deux ions fer proches voisins mais il y a une forte hybridation des orbitales 3d du fer avec les orbitales 2p de l'oxygène. L'hybridation de ces orbitales est à la base de l'existence d'interactions indirectes par l'intermédiaire de l'oxygène, notamment, le super-échange et le double échange.

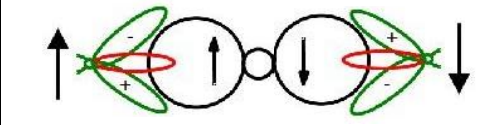
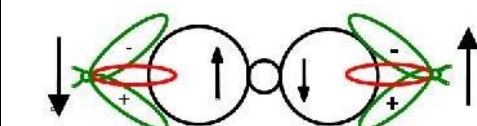
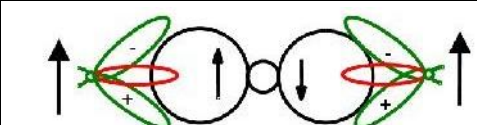
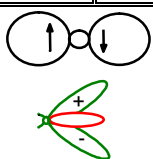
III.1. Le modèle du super-échange

Le modèle de super-échange, décrit entre les cations de fer par l'intermédiaire des anions oxygène, met en jeu les électrons localisés t_{2g} et e_g du fer qui s'hybrident avec les électrons 2p des ions oxygène voisins. Goodenough-Kanamori-Anderson [53-55] proposent un outil empirique puissant, appelé les règles de Goodenough Kanamori-Anderson (**GKA**). Ces règles permettent de prédire les interactions de super-échange **SE** à 180° entre deux cations à travers un anion, pour un même cristal ionique. On distingue trois cas prédits par **GKA** et qui sont présentés dans le [tableau 1.1](#) :

Chapitre I : Généralités et étude bibliographique des oxydes de type pérovskites.

- a) $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$: couplage antiferromagnétique faible
- b) $\text{Fe}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{4+}$ couplage antiferromagnétique fort
- c) $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{4+}$ couplage ferromagnétique faible

Tableau I.1 : Interactions de super-échange à 180° – Règles de Goodenough–Kanamori Anderson.

	Configuration	Couplage magnétique de super-échange
Cas a	 $\text{Fe}^{3+}(\text{t}^3_{2g} \text{e}^2_{\text{g}}) \quad \text{O}^{2-} \quad \text{Fe}^{4+}(\text{t}^3_{2g} \text{e}^2_{\text{g}})$	Couplage antiferromagnétique faible
Cas b	 $\text{Fe}^{4+}(\text{t}^3_{2g} \text{e}^1_{\text{g}}) \quad \text{O}^{2-} \quad \text{Fe}^{4+}(\text{t}^3_{2g} \text{e}^1_{\text{g}})$	Couplage antiferromagnétique fort
Cas c	 $\text{Fe}^{3+}(\text{t}^3_{2g} \text{e}^2_{\text{g}}) \quad \text{O}^{2-} \quad \text{Fe}^{4+}(\text{t}^3_{2g} \text{e}^1_{\text{g}})$	Couplage ferromagnétique faible
 Orbitale p pleine de O^{2-}. Les orbitales e_g et t_{2g} sont à moitié pleines pointant dans la direction de l'anion.		

- Dans le cas **a**, chaque ion de fer de la configuration $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$ possède deux électrons dans l'orbitale e_g ($d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$) qui pointent vers l'une des orbitales p de l'oxygène. D'après la règle de Hund, l'énergie du système est minimale quand les spins des électrons e_g de Fe^{3+} et $2p$ de l'anion O^{2-} sont parallèles. Les spins des électrons $2p$ étant antiparallèles, il en est de même pour ceux des électrons e_g du fer. Nous pouvons donc prévoir que les interactions $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$ sont antiferromagnétiques faibles.
- Dans le cas **b**, les orbitales e_g des cations Fe^{4+} sont occupés par un seul électron, donc, il y a une hybridation importante des orbitales e_g avec $2p$ de l'anion O^{2-} , la configuration $\text{Fe}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{4+}$ aboutit alors à un couplage antiferromagnétique fort.

- Le cas **c**, se déduit d'une situation mixte aux deux configurations **a** et **b**. et la configuration $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Fe}^{4+}$, aboutit à un couplage ferromagnétique faible.

III.2. Le modèle du double échange

Zener, en 1951 [56, 57], a introduit un couplage de double échange, qui vise à expliquer le comportement ferromagnétique métallique de certains composés dopés. Ce couplage considère le saut des électrons e_g entre les ions métalliques, en utilisant comme intermédiaire l'anion O^{2-} . Ainsi, un électron e_g de l'ion Fe^{3+} saute sur l'ion O^{2-} , en même temps qu'un électron de l'ion O^{2-} saute vers le cation Fe^{4+} . Il en résulte que le saut d'un électron e_g sera d'autant plus facile que les spins des deux ions considérés Fe^{3+} et Fe^{4+} seront parallèles. Cela conduit à un lien parallèle très fort entre le magnétisme et les propriétés de transport, avec le ferromagnétisme qui favorise la conduction électronique et inversement.

Peu de temps après que Jonker et Santen [58, 59] ont découvert une forte corrélation entre le ferromagnétisme et la conductivité métallique dans les manganites dopé, Zener [56,57] a proposé une explication qualitative de la transition simultanée du ferromagnétique métallique (FMM)-paramagnétique isolant (PMI), qui reste valable pour les manganites jusqu'à maintenant. D'une manière très simple ce mécanisme (représenté dans la figure I.8) correspond au saut simultané d'un électron de l'oxygène vers Fe^{3+} et d'un électron du Fe^{4+} vers l'oxygène de telle sorte que l'effet global est un saut d'un électron du Fe^{3+} vers Fe^{4+} .

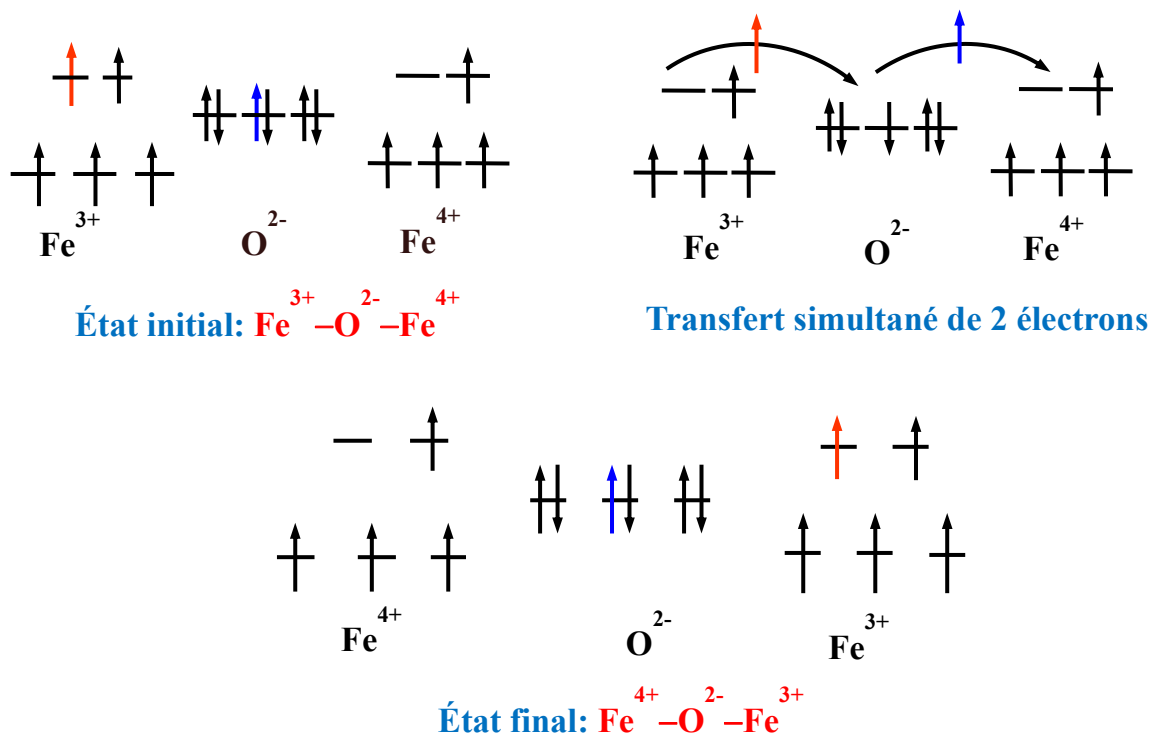


Figure I.8: Représentation du processus de double échange de Zener [56,57].

IV. Les Différents types de magnétisme

La matière est formée de molécules qui sont constituées d'un ensemble d'atomes. Chaque atome est formé d'un noyau autour duquel gravitent des électrons. Lors de son mouvement autour du noyau un électron développe un moment magnétique orbital et entraîne la création d'un moment magnétique de spin suite à son mouvement autour de lui-même. Ces deux moments sont à l'origine des propriétés magnétiques de la matière [60].

Sous l'effet d'un champ magnétique H appliqué ou de la température, le comportement magnétique macroscopique d'un matériau sera notablement différent. Suivant le type d'interactions mises en jeu, les moments magnétiques du matériau peuvent être ordonnés (ferromagnétique, ferrimagnétique ou antiferromagnétique) ou désordonnés (paramagnétique). L'application d'un champ magnétique extérieur au matériau fait apparaître une induction magnétique B qui est liée au champ magnétique H et à l'aimantation M par les relations suivantes :

$$B = \mu_0(H + M) \quad (\text{I.2})$$

et

$$M = \chi_m H \quad (\text{I.3})$$

Où μ_0 représente la perméabilité du vide et χ_m la susceptibilité magnétique définie comme étant la facilité de la réaction du matériau au champ magnétique appliqué. Les matériaux peuvent être diamagnétique, paramagnétique ou ferromagnétique.

IV.1. Le diamagnétisme

Il est formé d'atomes non magnétiques en champ nul. La susceptibilité magnétique χ_m est négative et l'aimantation M varie linéairement avec le champ magnétique *appliqué*. Cette aimantation s'oppose au champ magnétique et s'annule avec la suppression du champ (figure I.9 a).

III.2. Le paramagnétisme

Un matériau paramagnétique est constitué d'atomes ou d'ions possédant des moments magnétiques propres. En absence d'un champ magnétique extérieur, ces moments magnétiques sont orientés aléatoirement et l'aimantation macroscopique est nulle. Sous l'effet d'un champ magnétique appliqué, les moments magnétiques vont s'ordonner dans le sens du champ (figure I.9b), mais sous l'effet de l'agitation thermique, macroscopiquement l'aimantation M reste très faible. Ce type de matériau a une susceptibilité magnétique χ_m positive et très faible.

III.3. Le ferromagnétisme

Un matériau ferromagnétique présente une aimantation permanente même dans un champ magnétique nul, c.à.d les moments des dipôles magnétiques sont spontanément ordonnés (figure I.9c). Il existe un fort couplage entre les moments magnétiques propres qui sont orientés localement dans une même direction et présente une susceptibilité magnétique χ_m positive et grande. L'agitation thermique demeure impuissante à briser cet alignement tant que le matériau n'a pas atteint une certaine température dite température de Curie.

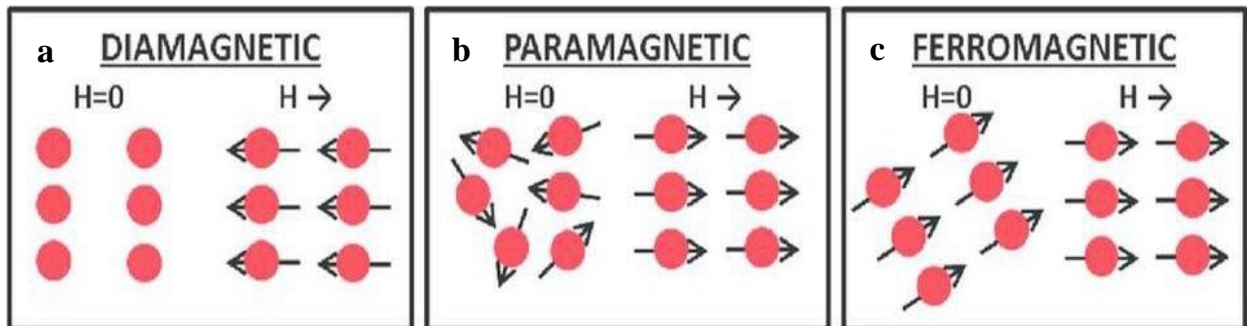


Figure I.9 : Comportement des moments magnétiques en absence et en présence d'un champ magnétique H très fort ; a : diamagnétique, b : paramagnétique, c : ferromagnétique

Les différents comportements magnétiques de ces trois catégories de matériaux peuvent être illustrés dans la figure I.10.

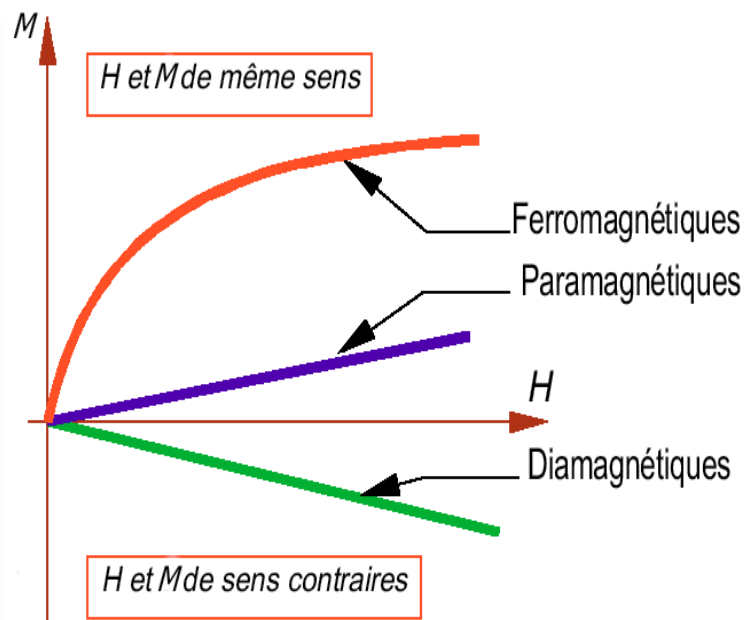


Figure I.10: Variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique pour les différents types de matériaux magnétiques.

V. Les propriétés diélectriques

Avant d’entamer l’étude diélectrique, il est nécessaire de rappeler quelques concepts de base et de connaître les théories les plus utiles à savoir les relations des ondes électromagnétiques (équations de Maxwell), la conduction électrique, la polarisation diélectrique et la relaxation diélectrique.

V.1. Les équations de Maxwell

En 1881, Maxwell a pu établir des équations portant son nom et reliant les propriétés électrique et magnétique (la perméabilité magnétique, la permittivité diélectrique et la conductivité électrique) aux champs électrique et magnétique. La propagation d’une onde électromagnétique ou d’un courant électrique dans un matériau dépend de cet ensemble de propriétés électrique et magnétique. Les équations de Maxwell ne peuvent pas être résolues qu’en prenant en considération certaines relations constitutives entre les grandeurs électriques et magnétiques et impliquant des paramètres complexes, dépendant de la fréquence, qui représentent les propriétés électromagnétiques microscopiques des matériaux.

Si on désigne par \vec{E} le champ électrique, \vec{B} l’induction magnétique, ρ la densité volumique de la charge, \vec{J} la densité volumique totale de courant, ϵ_0 la permittivité du vide (égale à $\frac{1}{36\pi \cdot 10^9} F \cdot m^{-1}$) et par μ_0 la perméabilité du vide (égale à $4\pi \cdot 10^{-7} H \cdot m^{-1}$) ces équations s’écrivent en forme locale et en forme intégrale comme suit :

Forme locale	Forme intégrale
Equation de Maxwell – Gauss ; $\text{div } \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}$	Théorème de Gauss : $\oint \vec{E} \cdot d\vec{S} = \frac{Q}{\epsilon_0}$
Flux conservatif : $\text{div } \vec{B} = 0$	Flux conservatif : $\oint \vec{B} \cdot d\vec{S} = 0$
Equation de Maxwell – Faraday : $\text{rot } \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$	Relation de Faraday : $\oint \vec{E} \cdot d\vec{l} = \frac{-d\Phi(\vec{B})}{dt}$
Equation de Maxwell – Ampère : $\text{rot } \vec{B} = \mu_0(\vec{J} + \epsilon_0 \cdot \frac{\partial \vec{E}}{\partial t})$	Théorème d’Ampère : $\oint \vec{B} \cdot d\vec{l} = \mu_0(\oint \vec{J} \cdot d\vec{S} + \oint \epsilon_0 \cdot \frac{d\Phi(\vec{E})}{dt})$

Pour un matériau linéaire, homogène et isotrope on a les relations constitutives suivantes :

$$\vec{J} = \sigma^*(\omega) \cdot \vec{E} = (\sigma'(\omega) + i \sigma''(\omega)) \cdot \vec{E} \tag{I.4}$$

$$\vec{D} = \epsilon^*(\omega) \cdot \vec{E} = (\epsilon'(\omega) - i \epsilon''(\omega)) \cdot \vec{E} \tag{I.5}$$

$$\vec{B} = \mu \cdot \vec{H} \tag{I.6}$$

Avec σ^* , ϵ^* sont la conductivité électrique complexe [en S/m] et la permittivité diélectrique complexe [en F/m] respectivement. μ_0 la perméabilité magnétique du vide [en H/m]. Les symboles notés (') et (") désignent respectivement les parties réelle et imaginaire de la conductivité électrique complexe (σ^*) et de la permittivité diélectrique complexe (ϵ^*).

V.2. La conduction électrique

La conduction du courant électrique dépend de la nature du matériau (conducteur, isolant ou diélectrique) :

Les conducteurs sont des matériaux qui, sous l'effet d'un champ électrique, leurs électrons des couches périphériques se mettent en mouvement. Ces électrons sont qualifiés d'électrons de conduction. La résistivité électrique des conducteurs varie de 10^{-4} à 10^{-12} $\Omega \cdot \text{cm}$ (figure. I.11). Pour les isolants les électrons sont fortement liés à leurs atomes, et même une forte agitation thermique ne permet de les libérer. Donc, il n'y a pas d'électrons libres et par conséquent les isolants ne permettent pas de conduire le courant électrique. La résistivité électrique des isolants peut varier de 10^{10} à 10^{20} $\Omega \cdot \text{cm}$.

Un diélectrique est une substance dans laquelle un champ électrique peut pénétrer, cette propriété est à l'opposé de celle qui caractérise les conducteurs, c'est pourquoi on assimile généralement ce type de composés à la famille des mauvais conducteurs. Donc un matériau diélectrique ne contient pas de charges électriques susceptibles de se déplacer librement. Il est caractérisé par une résistivité très élevée supérieure à 10^{10} $\Omega \cdot \text{cm}$ (figure. I.11). Les matériaux diélectriques présentent de nombreuses caractéristiques électriques malgré l'impossibilité de conduire le courant électrique. En effet, ces matériaux constitués de dipôles électrostatiques sont susceptibles d'interagir avec un champ électrique permettant ainsi une faible délocalisation de charges qui pourrait entraîner une polarisabilité.

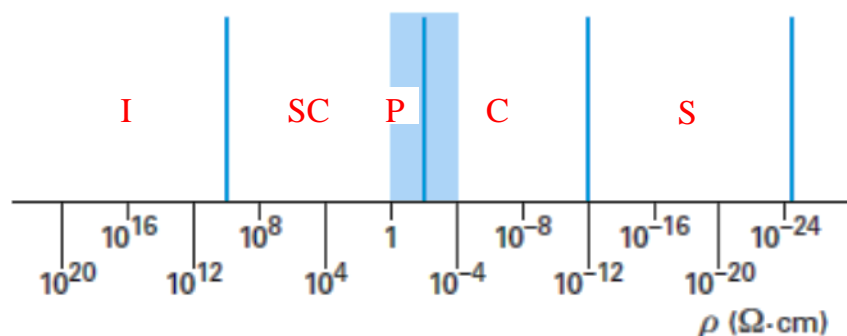


Figure I.11 : Echelle des résistivités. (I = isolant, SC = semi-conducteur, P = plastique conducteur, C = conducteur, S = supraconducteur).

Généralement, la conduction est électronique (déplacement d'électrons) ou électrolytique (déplacement d'ensemble de cations et d'anions). Cependant, il faut noter l'existence d'un autre type de conduction assez particulier et concernant les réactions électrochimiques localisées aux interfaces solide/liquide, provoquant des transferts de charges [61].

La conduction électronique est assurée par le mouvement des électrons, tandis que La conduction ionique est assurée par un déplacement d'ensemble de cations et d'anions.

Le transport des ions se différencie de celui des électrons par deux facteurs principaux :

- La taille des ions est nettement plus importante que celle des électrons, par conséquent les mobilités ioniques sont inférieures, de plusieurs ordres de grandeurs, aux mobilités électroniques ;
- Le transport d'ions entraîne un transport de matière.

Le mécanisme de transport est, en fait, une série de sauts au-dessus des barrières de potentiel, qui permet aux ions de se mouvoir d'un site à un autre. Ces barrières de potentiel sont créées par la structure locale du matériau et sont modifiées par le champ électrique extérieur appliqué.

V.3. Différents types de polarisation

L'application d'un champ électrique provoque un faible déplacement des barycentres des charges positives et négatives se traduisant par l'apparition dans le volume initialement neutre, d'un moment dipolaire relié à ce champ électrique. C'est le phénomène de polarisation définit comme étant le moment dipolaire par unité de volume. L'application d'un champ électrique externe polarise donc un milieu diélectrique. Généralement, la polarisation d'un matériau diélectrique est due à la contribution de quatre mécanismes : la polarisation électronique, ionique, d'orientation et de charges d'espace.

V.3.1 La polarisation électronique

Considérons des particules (atomes, ions monoatomiques, molécules ayant un centre de symétrie (SO_4^{2-} , NH_4^+)) ne possédant pas de moments dipolaires permanents. Le barycentre des charges négatives formant le nuage électronique des particules coïncide avec celui des charges positives des noyaux.

Sous l'action d'un champ électrique extérieur, le nuage électronique des particules se déforme, le barycentre des charges négatives se déplace et ne coïncide plus avec celui des charges

positives qui reste fixe (figure I.12. Pour chaque particule, la séparation des barycentres fait apparaître un moment dipolaire.

Si on désigne par N le nombre de ces particules par unité de volume, et par \vec{p} le moment dipolaire électrique de l'une d'elles induit par le champ électrique, le vecteur polarisation est :

$$\vec{P} = N\vec{p} \quad (\text{I.7})$$

S'il y a plusieurs types de particules, le vecteur polarisation s'écrit :

$$\vec{P} = \sum_k N_k \vec{P}_k \quad (\text{I.8})$$

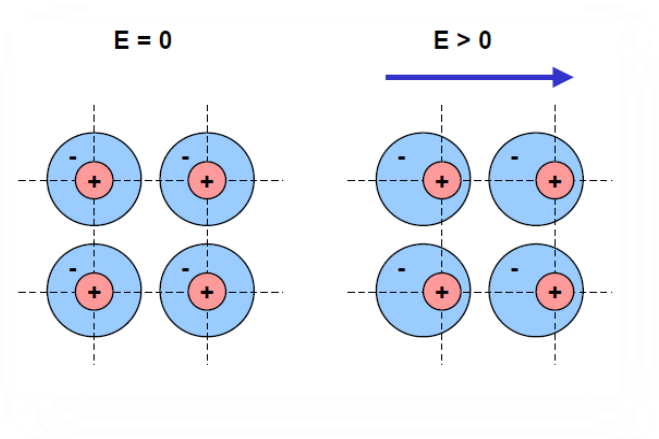


Figure I.12: Polarisation électronique

V.3.2. La polarisation ionique

Ce type de polarisation est le plus souvent rencontré dans les solutions et les solides ioniques où les ions chargés négativement et les ions chargés positivement se déplacent en sens inverses de telle manière que le matériau possède un moment dipolaire induit (figure I.13). Considérons par exemple le réseau ionique cubique NaCl cristallisé. Soient \mathbf{A}_i et \mathbf{B}_i les positions respectives des ions négatifs (-q) et des ions positifs (+q), en l'absence de tout champ électrique extérieur. Soit O une origine quelconque. Pour un volume du cristal, la charge totale est nulle, ainsi que le moment dipolaire.

$$\sum_i -q_i O\vec{A}_i + \sum_i q_i O\vec{B}_i = \vec{0} \quad (\text{I.9})$$

L'application d'un champ extérieur provoque une déformation du réseau cristallin. Soit A_i' et B_i' les nouvelles positions des ions négatifs et positifs. Les ions d'un volume τ forment une distribution dipolaire de moment électrique :

$$\vec{P} = \sum_i -q_i O\vec{A}'_i + \sum_i q_i O\vec{B}'_i \neq \vec{0} \quad (\text{I.10})$$

En posant $\vec{a}_i = \overrightarrow{A_i A'_i}$ et $\vec{b}_i = \overrightarrow{B_i B'_i}$, les déplacements respectifs des ions négatifs et positifs ; le moment dipolaire électrique s'écrit :

$$\vec{p} = \sum_i -q\vec{a}_i + \sum_i q\vec{b}_i = q(-\vec{a} + \vec{b}) \quad (\text{I.11})$$

S'il y a N ions de chaque type par unité de volume, le vecteur polarisation est :

$$\vec{P} = N \cdot \vec{p} = Nq(-\vec{a} + \vec{b}) \quad (\text{I.12})$$

Cette polarisation est plus importante pour les cristaux les plus déformables. Il faut bien entendu ajouter à cette polarisation ionique, la polarisation électronique qui apparaît dans chaque ion.

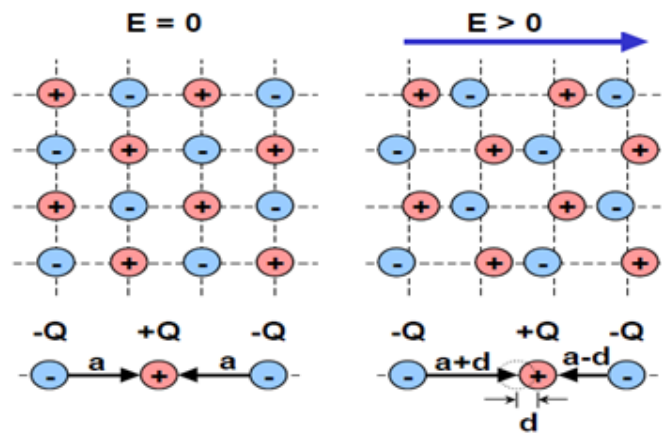


Figure I.13: La polarisation ionique.

V.3.3. La polarisation d'orientation

Pour certains milieux liquides tels que l'eau, le monochlorométhane CH_3Cl , les molécules possèdent un moment dipolaire permanent. En l'absence du champ électrique, l'agitation thermique oriente les moments dans toutes les directions et la substance est dépourvue de polarisation.

En présence d'un champ \vec{E}_ℓ , les molécules de moment permanent \vec{P}_0 subissent des couples de forces $\vec{T} = \vec{P}_0 \wedge \vec{E}$ qui tendent à les aligner avec le champ, et la polarisation de la substance est alors non nulle.

L'orientation des dipôles est limitée par l'agitation thermique du milieu (figure I.14). Elle est plus difficile quand la température s'élève. La polarisation par orientation est une fonction décroissante de la température, et ceci pour un milieu et un champ donné.

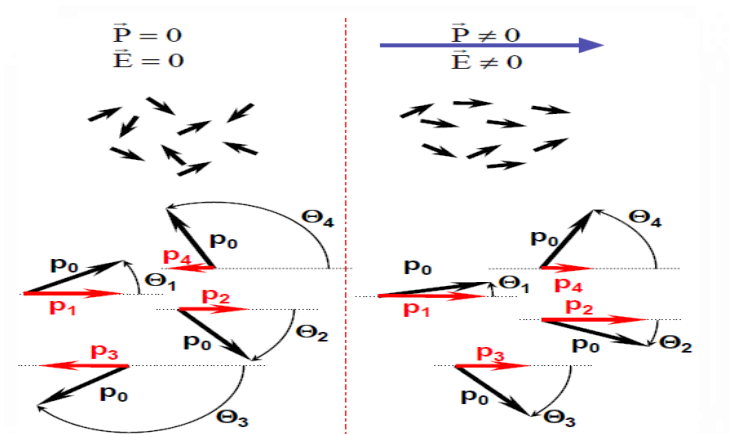


Figure I.14: Polarisation dipolaire ou d'orientation.

V.3.4. Polarisation par charges d'espace ou interfaciale

Dans la plupart des cas, ce type de polarisation est extrinsèque au matériau. Elle est due à la présence de contamination ou à des irrégularités aux interfaces faisant apparaître ainsi des charges partiellement mobiles sous l'action d'un champ électrique. Elle apparaît dans les diélectriques hétérogènes (polycristallin par définition) et elle correspond à ce qu'on appelle l'effet de Maxwell Wagner.

En effet l'application d'un champ électrique externe induit un déplacement de charges partiellement mobiles. Ce déplacement a pour effet l'entassement locale de charges sur des surfaces (les joints de grains, l'interface entre matériau-électrode, autour des impuretés ou des lacunes) et donne lieu à une polarisation interfaciale. Ce type de polarisation apparaît à des fréquences inférieures à 10^{10} Hz (figure I.15).

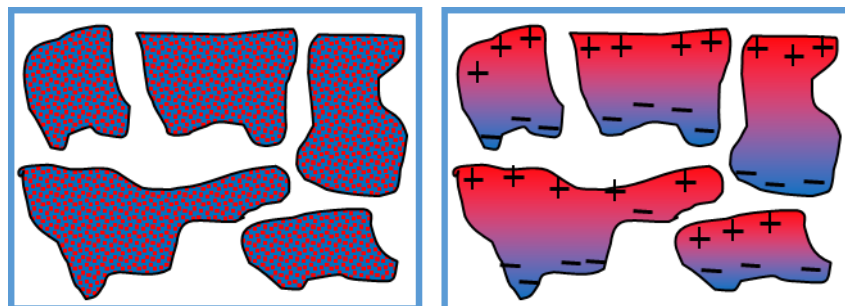


Figure I.15 : Polarisation par charges d'espace ou interfaciale.

D'une manière générale, la polarisation totale \vec{P}_{tot} d'un matériau diélectrique résulte de la contribution de ces divers mécanismes : $\vec{P}_{\text{tot}} = \vec{P}_e + \vec{P}_d + \vec{P}_i + \vec{P}_c$.

V.4. Le phénomène de relaxation diélectrique

V.4.1 Rappels théoriques

Sous l'effet d'un champ électrique appliqué \vec{E} , les porteurs de charges à l'intérieur et à la surface de l'échantillon subissent des déplacements pour suivre les variations de \vec{E} . Macroscopiquement, un courant de diffusion et un courant de polarisation apparaissent suite à ces déplacements. Maxwell a expliqué ce phénomène par l'existence de porteurs de charges libres et de porteurs de charges liées, se comportant chacun de manière caractéristique sous l'effet du champ appliqué. Pour représenter plus aisément leurs mouvements, l'équation de Maxwell-Faraday permet de distinguer leurs comportements.

L'équation de Maxwell-Faraday :

$$\overline{\text{rot}} \vec{B} = \mu_0 \left(\vec{J} + \epsilon_0 \cdot \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right) \quad (\text{I.13})$$

Avec ;

\vec{J} : est la densité de courant des porteurs de charges libres (courant de diffusion).

$\epsilon_0 \cdot \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$: est le courant de déplacement de Maxwell.

μ_0 : est la perméabilité du vide.

Dans ces conditions le théorème de Gauss liant le champ électrique \vec{E} et les densités de porteurs de charges libres et liées ρ_l et ρ_p respectivement s'écrit sous sa forme locale :

$$\text{div} \vec{E} = \frac{\rho_l + \rho_p}{\epsilon_0} \quad (\text{I.14})$$

Où ϵ_0 est la permittivité du vide.

Le type de matériau étudié permet plus au moins de connaître la nature de charges qu'il contient (libres ou liées). Vu que le courant est dû au déplacement des porteurs de charges, la prédominance du courant de polarisation ou de diffusion dépend de la nature du matériau étudié. Pour préciser le déplacement des porteurs de charges, Il est nécessaire de développer un modèle microscopique.

V.4.2. Représentation microscopique du déplacement des charges

V.4.2.1. Mouvement des charges libres

Nous savons vu au cours de la physique des solides, qu'en l'absence de champ électrique et à $T = 0$ K, à chaque nœud défini par (n_x, n_y, n_z) du réseau de la sphère de Fermi, représentatif d'un vecteur d'onde \vec{k} , donc d'une vitesse \vec{v} , on peut associer le point défini par $(-n_x, -n_y, -n_z)$

représentatif de la vitesse $-\vec{v}$: globalement il n'y'a donc aucun courant. Lorsqu'un champ électrique est appliqué, chaque électron subit une force donnée par :

$$\vec{F} = m \frac{d\vec{v}}{dt} = \hbar \frac{d\vec{k}}{dt} \quad (\text{I.15})$$

Macroscopiquement, à l'échelle atomique, la résultante des vitesses n'est plus nulle et laisse apparaître une densité de courant de diffusion \vec{J} , qui est due au déplacement des charges libres sur une longue distance.

C'est la conductivité électrique en courant continu symbolisée par σ_{dc} .

Vu que les charges évoluent dans un milieu matériel, leurs déplacements produisent un frottement, alors on introduit la notion du « **libre parcourt moyen λ** » (l'ordre de 100 à 1000 Å) [7], durant lequel la charge se déplace sans rencontrer d'obstacle pendant un temps caractéristique τ (suivant la pureté du matériau, τ est de l'ordre de 10^{-13} à 10^{-12} sec).

Le comportement de σ_{dc} varie approximativement en fonction de la température suivant une loi d'Arrhenius :

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{K_B T}\right) \quad (\text{I.16})$$

Quand le champ appliqué est alternatif de la forme suivante :

$$\vec{E} = \vec{E}_{(\omega)} \exp(-i\omega t) \quad (\text{I.17})$$

L'équation fondamentale de dynamique s'écrit :

$$m \frac{d\vec{v}(t)}{dt} + m \frac{\vec{v}(t)}{\tau} = q\vec{E}(t) \quad (\text{I.18})$$

C'est une équation différentielle dont les solutions sont de la forme $\vec{v}(t) = \vec{v}(\omega) \exp(-i\omega t)$. En remplaçant cette solution dans l'équation différentielle on obtient :

$$\|v(\omega)\| = \frac{qE(\omega)}{m} \cdot \frac{\tau}{1+(\omega\tau)^2} (1 + i\omega\tau) \quad (\text{I.19})$$

Comme :

$$J = Nqv = Nqv(\omega) = \frac{Nq^2\tau}{m} \cdot \frac{1}{1+(\omega\tau)^2} (1 + i\omega\tau) E(\omega) = \frac{\sigma_{dc}}{1+(\omega\tau)^2} (1 + i\omega\tau) E(t) = \sigma(\omega) E(\omega)$$

(I.20)

$$\begin{aligned} \sigma(\omega) &= \frac{\sigma_{dc}}{1 + (\omega\tau)^2} (1 + i\omega\tau) = \frac{\sigma_{dc}}{1 + (\omega\tau)^2} + i \frac{\sigma_{dc} \cdot \omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \\ &= \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega) \quad (\text{I.21}) \end{aligned}$$

La conductivité devient une grandeur complexe dont la partie réelle correspondant à la composante purement résistive est :

$$\sigma'(\omega) = \frac{\sigma_{dc}}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (\text{I.22})$$

Cette relation impose que la conductivité en courant alternatif $\sigma'(\omega)$, diminue quand la pulsation ω du champ augmente.

V.4.2.2. Mouvement des charges liées

Le déplacement des charges liées est décrit par des sauts occasionnels sur des distances restreintes [62-64]. Sous l'effet de l'agitation thermique, les porteurs de charges de polarisation oscillent tout en restant localisés dans le site d'accueil. Le système de charges liées est représenté par des dipôles dont le saut est semblable à la réorientation d'un dipôle. A champ nul et sous l'effet de l'agitation thermique, ces dipôles sont orientés de façon aléatoire et le moment dipolaire résultant est nul.

En appliquant un champ électrique alternatif, ces dipôles ont tendance à s'orienter préférentiellement selon sa direction et le moment dipolaire résultant (différent de zéro) tente à suivre l'évolution de ce champ. Ce phénomène entraîne l'apparition d'une conductivité de polarisation, $\sigma'(\omega)$ qui dépend de la fréquence du champ : c'est le phénomène de relaxation diélectrique, dont le temps de relaxation τ peut varier de 10^{-12} à des temps beaucoup longs.

V.4.3. Permittivité et facteur de dissipation diélectrique

Un diélectrique est caractérisé par sa permittivité relative ou constante diélectrique ϵ_r définit par :

$$\epsilon_r = \frac{C}{C_0} \quad (\text{I.23})$$

Où C est la capacité du condensateur avec le diélectrique entre les conducteurs et C_0 est la capacité dans le vide.

La permittivité absolue ϵ est le produit de la permittivité relative ϵ_r par la permittivité du vide ϵ_0 , égale à $8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m.

La permittivité absolue est une propriété physique qui décrit la réponse d'un milieu donné à un champ électrique appliqué. L'application d'un champ électrique sinusoïdal à un diélectrique provoque le déplacement des électrons, des atomes et des ions, l'orientation des dipôles électriques et le déplacement des charges d'espace, et induit par conséquent un courant traversant le matériau de densité :

$$J(t) = \sigma E(t) + \frac{\partial D(t)}{\partial t} \quad (I.24)$$

Qui s'écrit sous la forme :

$$J(\omega) = \sigma E(\omega) + i\omega D(\omega) \quad (I.25)$$

avec $D(\omega) = \epsilon^* E(\omega)$ où ϵ^* est la permittivité électrique complexe du milieu qui s'écrit sous la forme :

$$\epsilon^* = \epsilon'(\omega) + i\omega\epsilon''(\omega) \quad (I.26)$$

Cette permittivité complexe tient compte de dissipation d'énergie, des pertes par absorption et par diffusion. On définit également une permittivité complexe relative par :

$$\epsilon_r^* = \epsilon_r' - i\epsilon_r'' \quad (I.27)$$

Aux très hautes fréquences (supérieures aux fréquences optiques), la permittivité réelle tend vers l'unité, tandis qu'aux fréquences plus faibles elle induit un pic sur les pertes diélectriques (figure I.16). En suivant les fréquences croissantes, on trouve les polarisations de charges d'espace et dipolaires qui sont des phénomènes de relaxation puis les polarisations électronique et atomiques qui sont des phénomènes de résonance.

Le facteur de dissipation diélectrique est égal au rapport ϵ_r''/ϵ_r' . Si on désigne par δ , l'angle complémentaire du déphasage entre la tension appliquée au diélectrique et le courant qui en résulte, le facteur de dissipation diélectrique est noté $\text{tg } \delta = \epsilon_r''/\epsilon_r'$

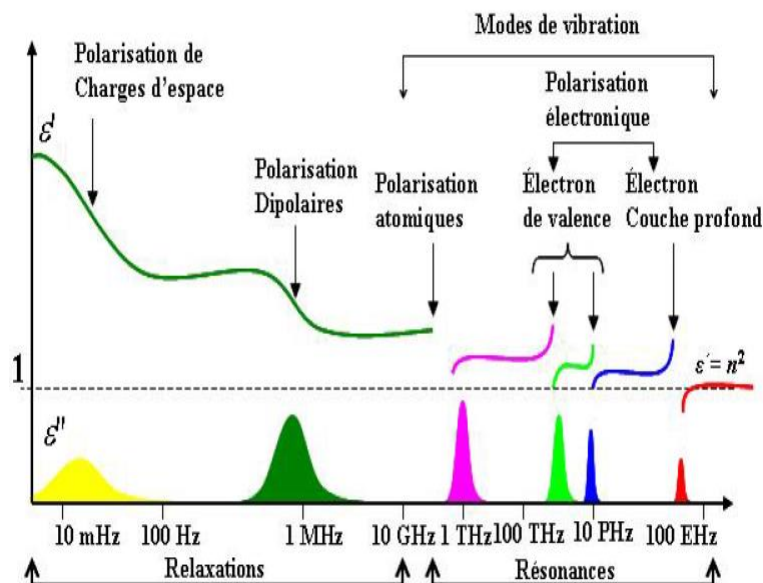


Figure I.16: Présentation des différents effets sur la permittivité et les pertes diélectriques des modes de relaxation et de résonance.

V.5. Mécanismes de relaxation diélectrique

Les polarisations dipolaires et de charges d'espace, déjà décrites précédemment, sont des phénomènes de relaxation. Plusieurs mécanismes ont été reportés dans la littérature pour décrire l'origine du phénomène de relaxation diélectrique à savoir :

- La conduction par saut ;
- La polarisation d'électrode ;
- Relaxation interfaciale.

V.5.1. Contribution de la conduction par saut

Les variations de la permittivité en fonction de la fréquence dépendent de la présence des défauts dans le diélectrique [65], qui peuvent constituer des puits de potentiel contenant des charges. Ces charges peuvent se déplacer dans le diélectrique par l'intermédiaire de saut du fond d'un puits de potentiel vers un autre. Cela implique donc que ces particules doivent atteindre un état dit activer, pour franchir la barrière de potentiel (figure I.17).

En absence de champ électrique, la hauteur de la barrière de potentiel pour passer d'un piège à l'autre est $\Delta\varepsilon$ et les probabilités de transitions entre les puits A et B sont égales. Statiquement, il existe autant de particules qui sautent de A vers B ou de B vers A et macroscopiquement, le moment dipolaire résultant est nul.

L'application d'un champ électrique abaisse la hauteur de la barrière de potentiel de $\Delta\varepsilon$ et la probabilité de passage de A vers B (figure I.17) devient supérieure à celle de B vers A. Il en résulte alors un courant de polarisation.

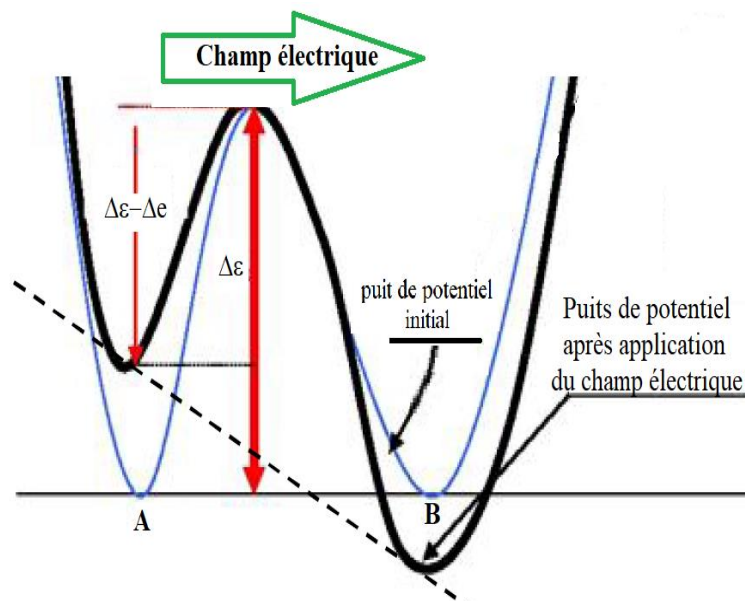


Figure I.17: Représentation du modèle de double puits de potentiel entre les sites A et B, avant et après l'application d'un champ électrique.

V.5.2. Contribution de La polarisation d'électrode

L'apparition d'une couche de forte impédance entre l'électrode et le diélectrique fait intervenir une polarisation d'électrode. Ce phénomène peut être due à un mauvais contact entre l'électrode et le diélectrique ou à l'accumulation de charges qui ont migré dans l'échantillon. Dans ce cas la capacité mesurée augmente énormément à basse fréquence [66]. En simulant la rugosité de l'interface entre un diélectrique et une électrode par un modèle fractal, Liu a obtenu un phénomène de relaxation diélectrique [67]. Donc, la polarisation d'électrode a été attribué à la dimension fractale de l'électrode.

V.5.3. Contribution de la polarisation interfaciale

Maxwell a montré que la polarisation interfaciale a le même comportement que la polarisation d'électrode, mais elle apparaît entre deux diélectriques [68]. Généralement, l'apparition de la polarisation interfaciale est liée à l'accumulation des charges sur une électrode créant ainsi une capacité formée de deux diélectriques de composition et de caractéristiques électriques différentes. L'association de deux diélectriques de conductivité et de permittivité différentes provoque certainement une relaxation de type Debye. Ce modèle est appelé le modèle de Maxwell-Wagner [69].

VI. Le point sur LaFeO₃

Les oxydes de fer type pérovskite ABO₃ présentent diverses applications dans différents domaines en raison de leurs propriétés électriques et magnétiques importantes, qui sont à l'origine de l'effet magnétocalorique (MCE) [70, 71] et de la découverte de la magnétorésistance colossale (CMR) [72]. Des travaux bibliographiques ont montré que l'oxyde de fer et ses dérivées sont des candidats potentiels pour l'application dans les capteurs de gaz. Ces matériaux préparés par différentes méthodes, sont utilisés sous différentes formes (matériaux massifs, couches minces, nanofibres, ...).

Les études des propriétés électriques et magnétiques de LaFeO₃ datent des années 1950, par G.H. Jonker [73-75]. Grâce à la découverte de domaines magnétiques permettant le stockage des données en l'absence d'alimentation électrique par Bobeck [76] en 1970, les orthoferrites ont connu une nouvelle inspiration pour la recherche d'autres propriétés particulières. Depuis les années 1990, les recherches orientées sur les propriétés d'activité catalytique [77, 78] et d'électrodes pour les piles à combustible [79, 80] ont augmenté. Le dopage de LaFeO₃ permet de changer la teinte du produit comme le montre la figure [81] (Figure I.18).



Figure I.18 : Photographie de pigments $LaFe_{1-x}Al_xO_3$ ($x=0 ; 0,1 ; 0,3 ; 0,5 ; 0,7$) [81].

$LaFeO_3$ est un semi-conducteur de gap variant entre 2 et 3 eV [25,26]. Scafetta et al. [82] ont montré que $LaFeO_3$ possède un gap direct de 2,34 eV, avec une transition indirecte présente à 3,4 eV. En 2011, Khetre et al. [83] ont montré qu'à basse température les mécanismes de saut de polarons sont majoritaires ; alors qu'à haute température, la conduction suit une loi d'Arrhenius assurée essentiellement par le saut des phonons.

Warhnus et al. [84] ont montré qu'un recuit prolongé à haute température, entraîne la formation de défauts de Schottky, qui agissent comme des accepteurs d'électrons, et par conséquent augmente la conductivité.

Acharya et al. [85] ont montré que l'orthoferrite de lanthane est un matériau présentant simultanément plusieurs propriétés ferroïques (cycles d'hystérésis magnétique et électrique) et il est possible de contrôler une caractéristique physique par l'application d'un champ extérieur. Zhao et al. [86] ont largement étudié la substitution du lanthane dans $LaFeO_3$ par des éléments divalents comme Sr^{2+} et ils ont montré qu'il est possible de générer des lacunes d'oxygène ou des valences mixtes sur le fer, permettant ainsi une plus grande mobilité de l'oxygène, conduisant à des applications dans les piles à combustibles.

Li et al. [87] en 2014 et Ho et al. [88] en 2011 ont étudié la substitution du lanthane par d'autres Terres Rares plus petites pour des applications de photocatalyse et de capteurs de gaz.

Le ferrite $LaFeO_3$, sous forme d'un film, est capable de détecter 0,5 ppm d'acétone à 260 °C [89]. Le composé $SrTi_{0,85}Fe_{0,15}O_3$, sous forme de couche mince, a permis la détection de 0,8 ppm d'ozone à 260 °C [90]. P. Song et al. [91] ont montré que le matériau massif $La_{0,8}Pb_{0,2}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_3$ est capable de détecter 100 ppm de monoxyde carbone à 100 °C.

Ces différents résultats constituent le point de départ de ce travail de thèse où nous concentrerons, notre attention sur l'élaboration de matériaux à base de fer de structure pérovskite sensibles aux gaz polluants et présentant des propriétés magnétiques et diélectriques intéressantes (permittivité relative élevée et faible perte diélectrique). La résistance de $LaFeO_3$ est très élevée et constitue un inconvénient pour son utilisation par exemple comme capteur de gaz. De nombreuses recherches ont été effectuées afin d'étudier l'effet de la substitution dans

le site B de LaFeO_3 sur les propriétés de détection de gaz. Les résultats de ces recherches ont confirmé que lorsqu'une partie du fer est remplacée par des ions de métaux de transition (Mn^{3+} , Co^{3+} , Al^{3+} ...) pour former le composé $\text{LaFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$, la concentration de porteurs des matériaux dépend de la valence du fer.

VII. Revue critique

Néanmoins, il faut noter l'absence de discussion sérieuse de l'effet des conditions de synthèse et l'insuffisance des caractérisations physico-chimiques élémentaires, commune à toutes les études sur poudre ou sur monocristaux déjà publiées. Suite à ces manques typiques, on peut alors se demander, entre autres, sur la pertinence des résultats numériques fournis (paramètres de mailles, volume élémentaire, moments effectifs, températures de transitions de phases, etc...).

Dans des travaux antérieurs sur la ferrite, il y a un manque notable de clarté tant dans la préparation des matériaux que dans les résultats présentés par l'émergence des techniques de caractérisation expérimentale, ce qui constitue l'une des motivations essentielles pour le travail de thèse.

VIII. Présentation du mémoire

VIII.1. Motivations

L'un des responsables du progrès dans la technologie de transmission du signal dans la région des fréquences radio et micro-ondes est le développement de matériaux magnétiques, diélectriques et isolants, y compris les céramiques. Ce progrès a permis la création de nouveaux dispositifs électroniques fonctionnant dans une large plage de fréquences et de puissances.

Suite à l'apparition de la technologie informatique et de communication provoquant une demande progressive pour de nouveaux dispositifs à faible puissance électronique, il est nécessaire de concevoir de nouveaux matériaux diélectriques et isolants [92]. D'autre part, l'utilisation croissante des appareils mobiles nécessite jour après jour de minimiser la taille des composants électroniques en augmentant leurs performances, leur autonomie et en facilitant leur transport.

VIII.2. Objectifs spécifiques

Les applications pratiques et essentiellement les condensateurs (les téléphones mobiles et les ordinateurs portables où le nombre de composants capacitifs intégrés dépasse énormément le

nombre de composants résistifs et inductifs) demandent des matériaux diélectriques ayant deux caractéristiques principales :

- Une constante diélectrique élevée
- Des pertes diélectriques faibles pour une large gamme de températures et de fréquences.

Dans ce contexte, au cours des dernières décennies, la communauté scientifique a énormément développé des matériaux à fortes constantes diélectriques et à faibles pertes diélectriques [93, 94].

Beaucoup de composés de la famille ferrite satisfont tout à fait à la première exigence (ϵ' pouvant atteindre 10^5) mais malheureusement présentent des pertes diélectriques très élevées.

Dans ce contexte, les principaux objectifs de cette thèse sont les suivants :

- Réussir la préparation du composé $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$;
- Essayer de réduire ses pertes diélectriques ;
- Augmenter, dans la mesure du possible, la constante diélectrique par substitutions dans le site A et/ou B ;
- Explorer des propriétés physiques qui permettent d'expliquer et de prédire les comportements magnétique, électrique et diélectrique des composés $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ ainsi obtenus.

VIII.3. Stratégies et démarches

Pour améliorer les conditions de préparation des matériaux, en vue de réaliser les objectifs spécifiques énoncés ci-dessus, nous nous sommes concentrés sur la synthèse des composés par la technique d'autocombustion.

Les caractérisations morphologique et microstructurale ont été faites par diffraction des rayons X (DRX) sur poudres, microscopies électroniques à balayage (MEB) et à transmission (MET) et microanalyse. Les mesures diélectriques ont été faites par un pont d'impédance en mettant une pastille entre deux électrodes et en mesurant la résistance et la capacitance après une excitation électrique. Les paramètres diélectriques à savoir la conductivité-*ac*, la permittivité, le modulus ont été calculés à partir des valeurs expérimentales de la résistance et de la capacitance. Les ajustements des résultats expérimentaux et l'analyse phénoménologique de leurs propriétés électriques et diélectriques ont été basés sur des modèles physiques qui seront détaillés dans les chapitres qui suivent.

Pour étudier le magnétisme du fer, la spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe est la technique idéale pour cette tâche. Elle est non destructive, fiable, et offre une haute résolution de l'état de charge,

de la température de commande et de la direction du moment magnétique [95]. Nous avons étudié les composés à température ambiante et à basse température. On a observé une disproportionnée de charge du type $2\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{5+}$ à basse température.

Les propriétés magnétiques de ces composés, à savoir les cycles hystérétiques et les courbes d'aimantation ont été effectuées dans un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) fonctionnant à une fréquence de vibration de 40 Hz et une amplitude de 2 mm dans la zone centrale des bobines. Les échantillons étaient dans un porte-échantillon en forme de tige fabriqué de Plexiglas. L'effet de la taille des particules ainsi de la substitution sur les propriétés magnétiques seront bien étudiier dans un chapitre dédié.

La plus intéressante étude de ce travail est de vérifier la possibilité d'utilisation des composés étudiés pour la capture de gaz. Enfaite, une série de mesures de la résistance électrique à l'air et en présence des différentes gaz polluants permettront de déduire la sensibilité (la réponse d'un compose en présence d'un gaz) ainsi que quelques autres paramètres intéressants pour la détection de gaz à savoir la température de fonctionnement, les temps de réponse et de recouvrement.

IX. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons tous d'abord donné quelques généralités sur les oxydes de type pérovskites de formule générale ABO_3 , qui cristallisent dans des structures pérovskites déformées ainsi que leurs distributions cationiques. Nous avons ensuite défini les mécanismes de super et double échange et rappelé les différentes formes de matériaux magnétiques. Nous avons aussi détaillé le phénomène de conduction électrique en se basant sur les équations de Maxwell, tout en rappelant les phénomènes de relaxation diélectrique qui permettent de caractériser la non-linéarité des réponses des matériaux étudiés.

Finalement, après un revu critique, nous avons rappelé les motivations, les objectifs spécifiques et les stratégies et démarches de notre travail brièvement la définition et le principal facteur de mérite d'un bolomètre.

Références

- [1] P. A. Salvador, K.B. Greenwood, J.R. Mawdsley, K.R. Poeppelmeier, T.O. Mason, Chem. Mater., 11 (1999) 1760.
- [2] G. Huo, S. Liu, Y. Wang, Y. Wang, J. Alloys Compd., 428 (2007) L1-L3.
- [3] L. Han, C. Chen, J. Mater. Sci. Technol., 26 (3) (2010) 234.
- [4] J. Androulakis, J. Giapintzakis, Physica B, 405 (2010) 107.
- [5] G. H. Jonker and J. H. van Santen, Physica (Utrecht), 16 (1950) 337.
- [6] J. H. van Santen and G. H. Jonker, Physica (Utrecht), 16 (1950) 599.
- [7] R. S. Roth, J. Res. Nat. Bur. Stand., 61 (1958) 437, RP2913.
- [8] L. W. Coughanour, R. S. Roth et V. A. De Prose, J. Res. Nat. Bur. Stand., 52 (1954) 37, RP2470.
- [9] H. G. Fisk, J. Am. Ceram. Soc., 34 (1951) 9.
- [10] R. C. De Vries, R. Roy et E. F. Osborn, J. Phys. Chem., 58 (1954) 1069.
- [11] J. G. Bednorz et K. A. Müller, Z. Phys. B - Condensed Matter, 64 (1986) 189.
- [12] C. Michel et B. Raveau, Revue de Chimie Minérale, 21 (1984) 407.
- [13] D. Samara, A. Collomb, J. C. Joubert, E.F. Bertaut, J. Sol. St. Chem. 12 (1975) 127.
- [14] J. Drennan, C. P. Tavares et B. C. H. Steele, Mat. Res. Bull., 17 (1982) 621.
- [15] M. Seppänen et M. H. Tikkanen, Acta Chem. Scand. A, 30 (1976) 389.
- [16] M. N. Deschizeaux Cheruy et J. C. Joubert, J. Sol. St. Chem., 40 (1981) 14.
- [17] E. Lucchini, D. Minichelli et G. Slocari, Act. Cryst., 29 (1973) 2356.
- [18] N. Nguyen, L. Er-Rakho, C. Michel, J. Choisnet et B. Raveau, Mat. Res. Bull., 15 (1980) 891.
- [19] D. Samaras, A. Collomb et J. C. Joubert, J. Sol. St. Chem., 7 (1973) 337.
- [20] N. Nguyen, C. Michel, F. Studer et B. Raveau, Mater. Chem., 7 (1982) 413.
- [21] IBM J. Res. Develop., 42 (1990) 1.
- [22] A. M. De Leon Guevara. Thèse de l'université Paris-sud (XI) Centre d'Orsay, (1998).
- [23] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh et L. H. Chen, Science, 264 (1994) 413.
- [24] R. M. Kusters, J. Singleton, D. A. Keen, R. MacGreevy et W. Hayes, Physica B, 155 (1989) 362.

- [25] L. Pinsard-Gaudart. Thèse de l'université Paris-sud (XI) Centre d'Orsay, (1998).
- [26] Pena, MA ; Fierro JLG Chem. Rév. *101* (2001) 1981.
- [27] Bhalla, AS ; Guo, R. ; Roy, R. Mat. Rés. Innovat. *4* (2000) 3.
- [28] Goldschmidt, VM Geochemische Verterlungsgesetze der Elemente. Norske Videnskap, Oslo, (1927).
- [29] H. D. Megaw, *Acta. Cryst.* **5** (1952)739.
- [30] Tejuca, LG; Fierro, JLG; Tascón, JMD Adv. Catal. *36* (1989) 237.
- [31] C.P. Khattak, F.F.Y. Wang in Handbook of Physics and Chemisrty of Rare Earth, K.A. 1-664 (1979)
- [32] Gschneidner, Jr., and Eyring, Eds), North-Holland publ., Amsterdam, (1979) 525.
- [33] L. Forni, C. Oliva, F. P. Vatti, M. A. Kandala, A. M. Ezerets, A. V. Vishniakov, AppI. Catal. B, *7* (1996) 269.
- [34] M. Alifanti, I. Kirchnerova, B. Delmon, AppI. Catal. A, *245* (2003) 231.
- [35] S. Cimino, L. Lisi, S. De Rossi, M. Faticanti, P. Porta, AppI. Catal. B, *43* (2003) 397.
- [36] M. Marezio, P.D. Dernier, Mat. Res. Bull. *6* (1971) 23.
- [37] J.L.G. Fierro, in: L.G. Tejuca, J.L.G. Fierro (Eds), Properties and Applications of PerovskiteType Oxides, Marcel Dekker, New York, (1992).
- [38] C.N.R. Rao, J. Gopalakri shnan, K. Vidyasagar, Indian J. Chem. Sect. A *23 A* (1984) 265
- [39] D.M. Smyth, Annu. Rev. Mater. Sci., *15* (1985) 329.
- [30] Woodward, PM Acta Cryst. B, *53* (1997) 44.
- [41] Glazer, AM Acta Cryst. B *28* (1972) 3384.
- [42] Glazer, AM Acta Cryst. A *31* (1975) 756.
- [43] Taguchi, Y., et al., Physical Review B, *48* (1993) 511.
- [44] Goodenough, J.B., Journal of applied physics, *81* (1997) 5330.
- [45] Yashima, M., et al., Chemical physics letters, *380* (2003) 391.
- [46] Newnham, R. and Cross, L., Materials Research Bulletin, *9* (1974) 927.
- [47] Megaw, H.D., Acta Crystallographica, **5** (1952) 739.
- [48] I. Kanno, S. Fujii, T. Kamada R. Takayama., Appl. Phys. letters, *70* (1997) 1378.
- [49] Sadel, A., et al., Materials Research Bulletin, *15* (1980) 17891796.

- [50] Khomskii, D., Physics, 2 (2009) 1-8.
- [51] A.H. Jahn et E. Teller, Proc. R. Soc. London Ser. A 161 (1937) 220.
- [52] J.H. Van Vleck, J. Chem. Phys. 7(1939) 72.
- [53] P. W. Anderson, Phys. Rev. 79 (1950) 350.
- [54] J. B. Goodenough, Phys. Rev. 100 (1955) 564.
- [55] J. Kanamori, J. Appl. Phys. 10 (1959) 87.
- [56] C. Zener, Phys. Rev, 81(1951) 440.
- [57] C. Zener, Phys. Rev, 82 (1951) 403.
- [58] G.H. Jonker et J.H. van Santen, Physica, 16 (1950) 337.
- [59] J.H. van Santen et G.H. Jonker, Physica. 16 (1950) 559.
- [60] I. R. Harris and A. J. Williams, Materials science and engineering (1998), (Livre)
- [61] G.R. Olhoeft, Geophysics, 50 (1985) 2492.
- [62] H. Mathieu, H. Fanet « Physique des semiconducteurs et des composants électroniques » Dunod, Paris, (2009).
- [63] B. Hilczer, Elektry i piezopolimery, PWN, Warszawa, 1992.
- [64] A.K. Jonscher, Dielectric relaxation in solids, Chelsea Dielectrics Press, London, 1983
- [65] A.K. Jonscher, J. Phys. D: Appl. Phys. 32 (1999) R57–R70
- [66] A.R. Blythe, Cambridge University Press, 1979.
- [67] S.H. Liu, Physical Review Letters, 55 (1985) 529.
- [68] E. Tuncer. These Chalmers University of Technology, Sweden, 2001.
- [69] E. Sentürk, Solid-State Electronics, 49 (2005) 935.
- [70] A. Tozri, E. Dhahri, E.K. Hlil, J. Magn. Mater., 322 (2010) 2516.
- [71] A. Omri, M. Bejar, M. Sajieddine, E. Dhahri, E.K. Hlil, M. Es-Souni, Physica B, 407 (2012) 2566.
- [72] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, K. Samwer, Phy. Rev. Lett., 71 (1993) 2331.
- [73] G.H. Jonker and J.H. Van Santen, Physica 16 (1950) 337.
- [74] G.H. Jonker, Physica 20 (1954) 1118.
- [75] G.H. Jonker, Physica 22 (1956)707.
- [76] A.H. Bobeck, Bell Syst. Tech. J. 46 (1967)1901.

- [77] A. Lindstedt, D. Strömberg, and M.A. Milh, *Appl. Catal. Gen.* 116 (1994) 109.
- [78] E. Traversa, S. Matsushima, G. Okada, Y. Sadaoka, Y. Sakai, and K. Watanabe, *Sens. Actuators B Chem.* 25 (1995) 661.
- [79] E. Maguire, B. Gharbage, F.M.B. Marques, and J.A. Labrincha, *Solid State Ion.* 127 (2000) 329.
- [80] T. Ishihara, *Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells* (Springer Science & Business Media, 2009).
- [81] L. Liu, A. Han, M. Ye, and M. Zhao, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 132 (2015) 377.
- [82] M.D. Scafetta, A.M. Cordi, J.M. Rondinelli, and S.J. May, *J. Phys. Condens. Matter* 26 (2014) 505502.
- [83] S.M. Khetre, H.V. Jadhav, P.N. Jagadale, S.R. Kulal, and S.R. Bamane, *Adv. Appl. Sci. Res.* 2 (2011) 503.
- [84] I. Warnhus, T. Grande, and K. Wiik, *Solid State Ion.* 176 (2005) 2609.
- [85] S. Acharya, J. Mondal, S. Ghosh, S.K. Roy, and P.K. Chakrabarti, *Mater. Lett.* 64 (2010) 415.
- [86] K. Zhao, F. He, Z. Huang, A. Zheng, H. Li, Z. Zhao, *Chin. J. Catal.* 35(2014) 1196.
- [87] L. Li, M. Zhang, P. Tian, W. Gu, and X. Wang, *Ceram. Int.* 40 (2014) 13813.
- [88] T.G. Ho, T.D. Ha, Q.N. Pham, H.T. Giang, T.A. Thu Do, and N.T. Nguyen, *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* 2 (2011) 15012.
- [89] Y. Chen, H. Qin, X. Wang, L. Li, J. Hua, *Sens. Actuator B*, 235 (2016) 56.
- [90] L.F. da Silva, V.R. Mastelaro, A.C. Catto, C.A. Escanhoela Jr, S. Bernardini, S.C. Zilio, E. Longo, K. Aguir, *J. Alloys Compd.*, 638 (2015) 374.
- [91] P. Song, H. Qin, L. Zhang, X. Liu, Sh. Huang, J. Hu, M. Jiang, *Physica B*, 368 (2005) 204.
- [92] A. J. Moulson and J.M. Herbert, *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*, Jonh Wiley & Sons, New York, 2003.
- [93] A. I. Kingon, J.Maria and S. K. Streiffer, *Nature* 406 (2000) 1032.
- [94] J. F. Scott, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 28 (1998) 79.
- [95] Blundell, S., *Magnetism in Condensed Matter* (Oxford Master Series in Physics). 2001: Oxford University Press, USA.

Chapitre II

Elaboration et caractérisation des nanoparticules de ferrites de lanthane substituées en site B

Sommaire

I. Introduction.....	42
II. Synthèse : revue bibliographique.....	42
II.1 Méthode solide - solide.....	42
II.1.1 Calcination :	42
II.1.2 Frittage :	42
II.2 Méthode sol-gel	43
II.3 Méthode de coprécipitation.....	43
II.4 Méthode de mécanosynthèse	43
III. Elaboration de $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,2}\text{Ba}_{0,13}\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ par la méthode d'autocombustion	44
IV. Caractérisations.....	45
V. Caractérisation morphologique	53
V.1. Étude morphologique par Microscope Electronique à Balayage (MEB).....	53
V.2. Observation au Microscope Electronique en Transmission (MET)	56
V.2.1. Etude morphologique	56
V.2.2. Analyse EDX (Energy Dispersive X-ray analysis).....	58
VI. Analyse par spectroscopie Raman	60
VII. Conclusion	62
Références	63

I. Introduction

Ce chapitre comprend dans une première partie la méthode de préparation des nanopoudres de ferrites, substituées par différents métaux de transition en site B, que nous avons mis au point. Après une revue bibliographique de différentes méthodes de synthèse des oxydes de fer, nous exposons en détail la méthode d'autocombustion utilisée. Des caractérisations physico-chimiques (structurale par DRX, DSC, morphologique par MEB, MET, EDX et Raman) constituent la deuxième partie de ce chapitre.

II. Synthèse : revue bibliographique

L'objectif principal de la majorité des travaux de recherches est de trouver des techniques de synthèse des oxydes de fer moins coûteuses et amenant à des matériaux ayant des propriétés physiques intéressantes (magnétiques, électriques, optiques, catalytiques, ...). Suite à l'évolution rapide des méthodes de préparation et aux diverses applications des ferrites, un grand nombre de chercheurs ont adopté différentes techniques de synthèse. Nous allons présenter brièvement quelques méthodes de préparation les plus utilisées pour donner des matériaux stables, homogènes et bien cristallisés.

II.1 Méthode solide - solide

La méthode solide-solide est basée sur deux processus : la calcination et le frittage.

II.1.1 Calcination :

Cette étape de chauffage du matériau, à des températures de l'ordre de 700°C, consiste à décomposer les précurseurs volatils et permet aux différents éléments chimiques d'interagir partiellement ou totalement. Cette phase de décomposition des différents constituants est indispensable pour dégager les gaz qui peuvent agir par la suite dans la formation du produit désiré lors du frittage.

II.1.2 Frittage :

C'est une transformation permettant la formation de la composition désirée par transfert de la matière à travers d'une diffusion des atomes à l'état solide. Au cours du traitement thermique à des températures inférieures à la température de fusion, le frittage conduit à la diminution de l'énergie de surface (donc de la surface spécifique) par croissance des joints de grains. Le frittage, qui est une méthode lente et nécessitant plusieurs cycles de broyage, pastillage et recuit à haute température, conduit au renforcement du matériau, au compactage par diminution de la porosité et à l'accroissement des grains.

II.2 Méthode sol-gel

La technique sol-gel permet l'élaboration des matériaux par des réactions chimiques simples et à des températures proches de la température ambiante [1]. Cette méthode présente l'avantage d'être rapide et donnant des matériaux purs chimiquement et de tailles nanométriques. Cependant, elle présente l'inconvénient d'être toxique. Les solides élaborés sont obtenus à partir du passage d'une solution de particules colloïdales suspendues dans un liquide appelée « sol » à un état solide semi-rigide, appelé « gel ».

Le protocole opératoire de cette technique consiste, dans un premier temps, à dissoudre les précurseurs sous forme de nitrates en quantité stœchiométrique dans l'eau distillée par agitation magnétique sur une plaque chauffante à $T=80^{\circ}\text{C}$. Des quantités d'acide citrique et d'éthylène glycol sont ajoutés dans le but d'achever l'homogénéité et la transparence de la solution. En augmentant la température jusqu'à 180°C , la solution est lentement évaporée et un gel visqueux est formé. Ce gel porté à 350°C aboutit à une poudre de couleur marron. Dans un deuxième temps, la poudre obtenue est recuite à différentes températures s'étendant de 600°C à 900°C pour deux heures sous air, afin de cristalliser les grains.

II.3 Méthode de coprécipitation

Cette méthode est facile à mettre en œuvre et elle permet aussi de contrôler l'homogénéité des tailles ainsi que la morphologie des cristallites. Elle consiste à coprécipiter en phase aqueuse des précurseurs de chlorures métalliques par action de la soude NaOH sous haute vitesse d'agitation. La suspension de synthèse est introduite dans un bain d'eau bouillante pendant 2 heures et agitée pendant 30 minutes. Un précipité brun obtenu après rinçage et filtration, est chauffé pendant 2 heures à 100°C puis à 700°C . Des nanoparticules de ferrite sont alors obtenues après refroidissement.

Cependant, cette technique présente certains inconvénients comme la perte de stœchiométrie au cours des étapes de filtration suite à la différence de solubilité inévitable entre les précipités [2] et généralement la formation des agrégats au cours de la synthèse.

II.4 Méthode de mécanosynthèse

Suite à l'intérêt porté aux nanomatériaux et plus généralement aux matériaux métastables, la mécanosynthèse a connu un essor considérable. Elle se définit comme un procédé de synthèse de matériaux par broyage à sec dans un broyeur à haute énergie [3-5], sous forme de poudre monophasée ou constituée de différentes phases. Le principe de la mécanosynthèse est basé sur la succession de chocs mécaniques sur des particules à l'intérieur d'un container.

L'élaboration par mécanosynthèse consiste à mélanger, par broyage, des poudres micrométriques (1 à 50 μm) de plusieurs alliages. Les poudres sont introduites dans une jarre contenant des billes en acier ou en tungstène. L'ensemble agité fortement, va permettre une déformation plastique accompagnée d'une usure mécanique de haute énergie.

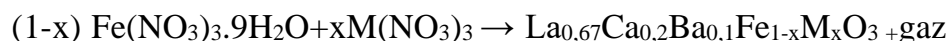
Les transitions de phases sous chocs mécaniques conduisent à la formation de composés définis (intermétalliques) mais aussi permettent d'élaborer des solutions solides cristallines saturées, des phases cristallines hautes températures, des nano composites. Il faut rappeler aussi les forts potentiels de cette technique dans la synthèse des matériaux amorphes.

Dans notre travail, nous avons adopté la méthode d'autocombustion pour la synthèse des nanopoudres des ferrites substituées. Cette technique, simple et non coûteuse, permet de générer des tailles de cristallites intéressantes pour des applications magnétiques, catalytiques et électroniques. Elle nécessite une seule réaction chimique et il n'est pas nécessaire de faire des recuits ultérieurs de cristallisation. De plus le solvant utilisé qui est la glycine est un produit non toxique.

III. Elaboration de $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,2}\text{Ba}_{0,13}\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ par la méthode d'autocombustion

Nous présentons le procédé d'élaboration des poudres nanométriques de ferrites par la méthode d'autocombustion, qui a été utilisée par nous, pour différentes compositions x (x=0 ; 0,03 ; et 0,06 pour M=Mn ; x=0,03 pour M=Ti et Cr).

Les réactifs utilisés dans la réaction de ce procédé sont de qualité analytique. Les **oxydants** sont le nitrate de lanthane $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; Nitrate de calcium $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; Nitrate de baryum $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$; Nitrate de manganèse $\text{Mn}(\text{NO}_3)_3$ et Nitrate ferrique $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ obtenus auprès de Sigma Aldrich, Allemagne. Les composés pérovskites $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,2}\text{Ba}_{0,1}\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ (x=0,0 ; 0,03 pour M=Mn, Ti et Cr ; et 0,06 pour Mn) ont été synthétisés par la méthode d'autocombustion selon l'équation réactionnelle suivante :



Les nitrates métalliques ont d'abord été dissous dans de l'eau distillée avec un rapport stœchiométrique et agités soigneusement à température ambiante pendant 1 heure. Ensuite, la glycine G ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$) obtenue auprès de SD Fine Chem. Ltd., Mumbai, a été ajoutée au mélange en tant qu'agent combustible. La quantité du carburant utilisé est calculée sur la base d'un rapport glycine / métal égale à G / M = 1,2 (composition riche en combustible), qui est une quantité nécessaire pour que la réaction de combustion soit complète. La température du

Chapitre II : Elaboration et caractérisation des nanoparticules de ferrites de lanthane substituées en site B

mélange a été élevée à 80°C. La solution s'est évaporée durant un chauffage continu à 180°C, en donnant une masse gélatineuse visqueuse. Une violente réaction de combustion, accompagnée d'un dégagement de gaz volumineux, est soudainement produite au sein de la masse gélatineuse pendant quelques minutes de chauffage à 350°C. De façon remarquable, l'ensemble des processus de synthèse par combustion en solution semble subir une auto-propagation de la réaction de combustion non explosif, amenant à la formation rapide d'une poudre nanométrique. Les poudres obtenues ont été frittées à 700 °C pendant 30 min. La [figure II.1](#) schématise les différentes étapes de cette synthèse des nanopoudres de ferrites.

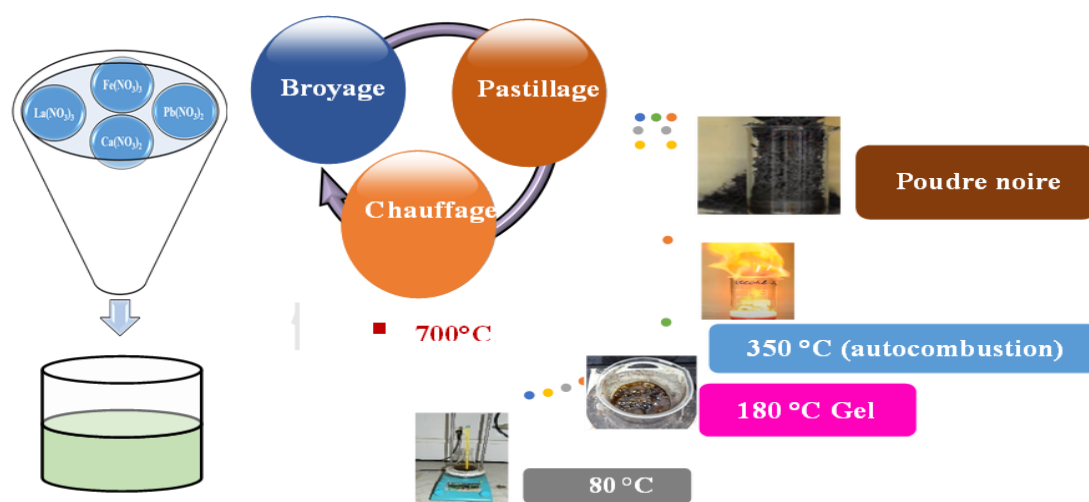


Figure II. 1: Méthodologie de synthèse par autocombustion des nanoparticules de ferrites.

IV. Caractérisations

Pour contrôler la formation des phases, l'identification de la structure, et pour déterminer les paramètres de mailles et les tailles des cristallites, les échantillons élaborés sont caractérisés par diffraction des rayons X (DRX). La microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie électronique à transmission (MET) nous ont permis d'étudier la morphologie de nos échantillons (distribution et taille des particules). La spectrométrie à dispersion d'énergie (Energy Dispersive X-ray analysis EDX), associée au microscope à balayage, nous a permis d'estimer approximativement la composition chimique des matériaux élaborés. L'analyse thermique a été réalisée par Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) réalisée à l'aide d'un système PerkinElmer STA6000, avec un pas de 10°C/min et un flux d'azote. Avec ce système, l'échantillon et la référence sont mesurés simultanément, ce qui représente un avantage. La spectroscopie Raman nous a permis de déterminer les modes de vibration et était réalisé avec une excitation laser de 520 nm à l'aide d'un spectromètre Jobbin Yvon HR800.

IV. 1 Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

L'étude par DRX sur poudre a été réalisée dans un domaine angulaire s'étalant de 5 à 100° en mode θ - 2θ avec un pas de 0,02° et un temps d'acquisition de 1s pour chaque pas. Les données DRX ont ensuite été affinées par la méthode de Rietveld [6], en utilisant le logiciel FULLPROF [7] pour déduire les paramètres cristallins et la taille des cristallites. Ce logiciel ne tient pas compte de la fonction de résolution instrumentale du diffractomètre, qui n'est pas importante dans le cas des diffractogrammes des nanopoudres, permettant ainsi de négliger la partie instrumentale dans la largeur des pics.

Les diagrammes des rayons X, à température ambiante des composés $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,2}\text{Ba}_{0,13}\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($x = 0,00, 0,03$ et $0,06$ pour Mn et $x=0.03$ pour Ti et Cr) représentés sur la [figure II.2](#) révèlent que tous les échantillons présentent la même structure pérovskite. En analysant les diagrammes obtenus, on remarque la présence de plusieurs raies bien définies, ce qui prouve que les échantillons sont bien cristallisés. Tous les pics des différents composés sont identiques et superposables. Ils sont attribués aux raies de diffraction de la phase cubique LaFeO_3 (fichier JCPDS COD 96-154-2145) et sont bien indexés à des valeurs de 2θ égales à 22,7°, 32,4°, 39,9°, 46,5°, 57,68°, 67,8°, 77,1°, 81,6°, 86,1° et 95,1° indiquant les plans cristallins 100, 110, 111, 200, 210, 211, 220, 310, 222 et 321, respectivement. Tous les composés obtenus cristallisent dans la structure cubique avec le groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. A partir des diagrammes XRD, on peut voir que l'intensité du pic le plus intense (110) augmente avec la teneur du dopant, ce qui pourrait être dû à une distorsion du réseau et à une meilleure cristallinité. En outre, tous les pics présentent un léger déplacement vers les faibles angles ([Figure II.2b](#)) lorsque la teneur en métal augmente.

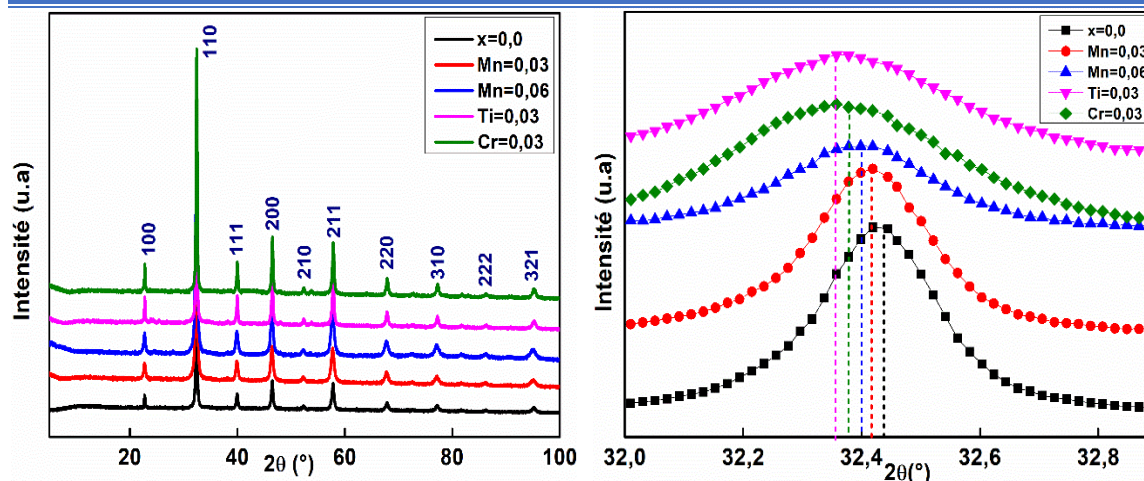


Figure II. 2: Diagrammes de diffraction de rayons X des échantillons

$\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,2}\text{Ba}_{0,13}\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($x=0,0$; $0,03$ pour $M=\text{Mn}, \text{Ti}$ et Cr ; et $0,06$ pour Mn)

IV.1.1 Affinement de la structure de $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,2}\text{Ba}_{0,1}\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($x=0,0$; $0,03$ pour $M = \text{Mn}, \text{Ti}$ et Cr ; et $0,06$ pour Mn)

L'analyse de l'affinement Rietveld de tous les échantillons, à l'aide du logiciel FullProf [7], est illustrée à la figure II.3. Les résultats de l'affinement des paramètres de la maille de nos échantillons sont illustrés dans le tableau II.1. Nous constatons que le volume de la maille élémentaire augmente légèrement lorsque le fer est substitué par le manganèse, le chrome et le titane. Si le manganèse et le fer étaient dans un état haut spin, leurs rayons ioniques seraient égaux à $0,645 \text{ \AA}$, valeur différente du rayon ionique du chrome ($0,615 \text{ \AA}$) et de celle du titane ($0,670 \text{ \AA}$). Les faibles augmentations du volume et du paramètre de maille montrent que le fer et le manganèse sont dans un état de bas spin, où leurs rayons ioniques sont $0,55 \text{ \AA}$ et $0,58 \text{ \AA}$ respectivement [8].

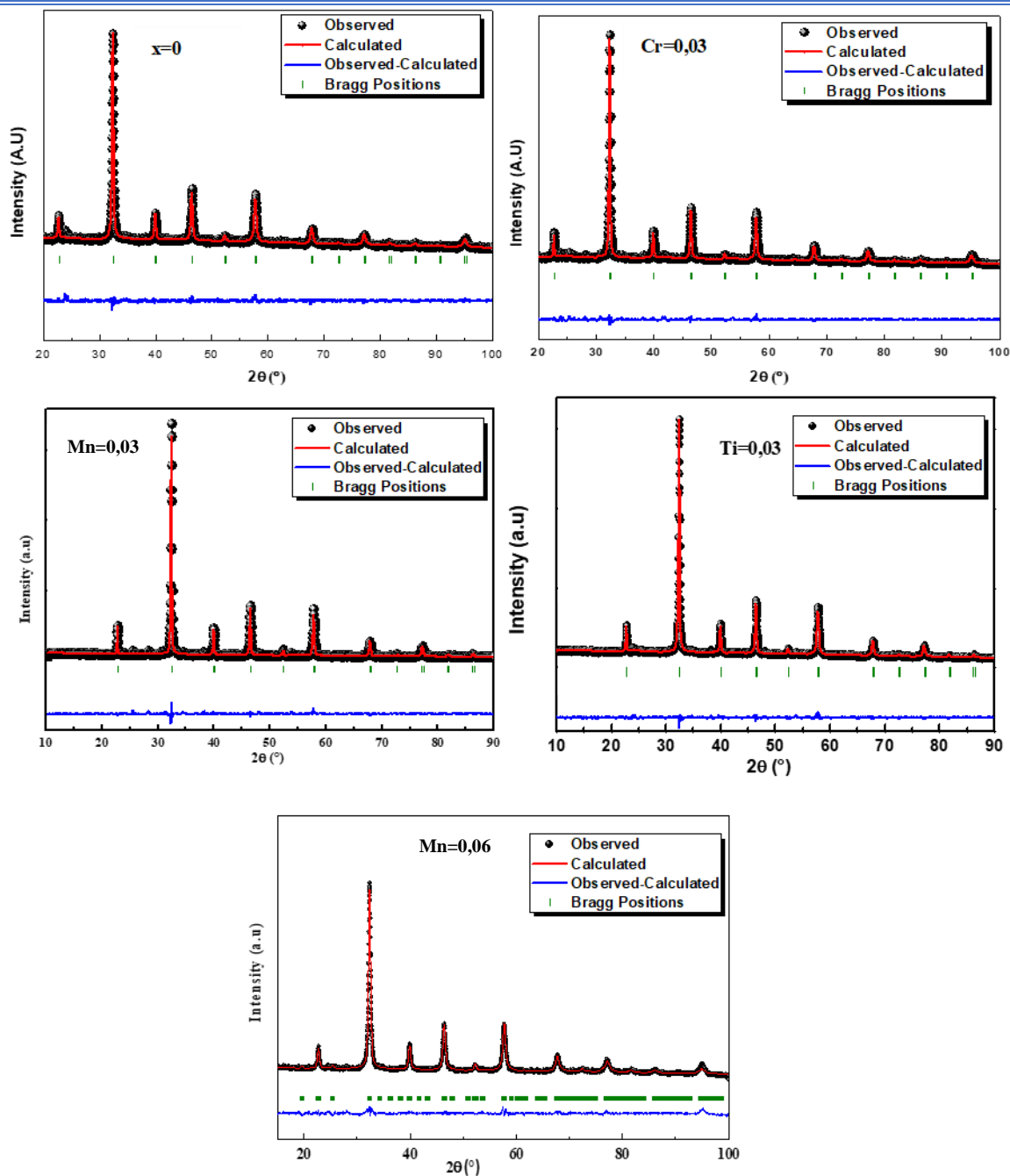


Figure II. 3: Affinement des raies (fonction théorique de type pseudo-Voigt) de diffraction des échantillons $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{1-x}M_xO_3$ ($x=0,0 ; 0,03$ pour $M=Mn, Ti$ et Cr ; et $0,06$ pour Mn).

Tableau II. 1: Les paramètres structuraux déterminés à partir de l'affinement par la méthode de Rietveld.

Composition	a (Å)	V (Å ³)	B-O (Å)
x=0	3,906 ₃	59,606 ₉	1,953 ₆
Mn=0,03	3,905 ₃	59,561 ₁	1,952 ₆
Mn=0,06	3,902 ₆	59,437 ₇	1,951 ₃
Ti = 0,03	3,905 ₁	59,552 ₁	1,960 ₈
Cr=0,03	3,906 ₃	59,510 ₉	1,960 ₉

IV.1.2 Détermination de la taille moyenne des cristallites

L'information sur la taille moyenne des cristallites est contenue dans l'élargissement des pics de diffraction RX. Ils existent plusieurs méthodes qui permettent de déterminer la taille moyenne des cristallites. Une première estimation de la taille moyenne des cristallites peut être obtenue par la **formule de Scherrer** :

$$D_{SC} = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (II.1)$$

où D_{SC} est la taille des cristallites ; K est un facteur de forme sans dimension avec une valeur de 0,9 ; λ est la longueur d'onde ($\lambda_{CuK\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA}$), θ est l'angle de Bragg (en degrés) et β est la largeur à mi-hauteur de la raie d'intensité maximale (FWHM).

Les tailles des cristallites sont illustrées sur le [tableau II.2](#).

Cette relation de Scherrer ne tient pas compte des déformations locales qui peuvent influencer la forme des pics. Pour cela, nous avons appliqué la méthode de Williamson-Hall (WH) pour tenir compte de la distorsion de la maille cristalline.

La relation de Williamson-Hall s'écrit :

$$\beta \cos(\theta) = \frac{K\lambda}{D_{WH}} + 4\epsilon \sin(\theta) \quad (II.2)$$

Avec :

$$\left\{ \begin{array}{l} K \text{ un facteur de forme sans dimension égal à } 0,9; \\ \lambda \text{ la longueur d'onde } (\lambda_{CuK\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA}) ; \theta \text{ l'angle de Bragg} \\ \beta \text{ la largeur à mi-hauteur et } \epsilon \text{ la contrainte du réseau.} \end{array} \right.$$

En traçant $\beta \cos(\theta)$ en fonction de $4\sin(\theta)$, on obtient le diagramme de Williamson-Hall : l'ordonnée à l'origine donne la valeur de la taille moyenne D_{W-H} , la pente fournit la valeur moyenne de la contrainte ϵ de la maille cristalline.

Les tracés des cinq composés relatifs à la méthode de Williamson-Hall (WH) sont représentés dans la [figure II.4](#). En estimant de façon arbitraire l'erreur sur les largeurs de pics, on peut déterminer l'erreur liée à la régression linéaire dans le diagramme de Williamson-Hall (WH). Les barres d'erreur peuvent être fournies dans la [figure II.4](#) en prenant comme erreur sur l'angle de Bragg 0.02° , ce qui est le pas d'acquisition des diagrammes de rayons X et comme erreur sur la largeur des pics 0.04° , soit deux fois le pas d'acquisition. On obtient alors des tailles de grains à $\pm 0.18 \text{ nm}$ près.

Nous remarquons que la ligne droite intercepte tous les points, affirmant une distribution granulométrique uniforme des cristallites et une très faible déformation. Les tailles moyennes des

Chapitre II : Elaboration et caractérisation des nanoparticules de ferrites de lanthane substituées en site B

crystallites déterminées à la fois par la méthode de Williamson-Hall et la formule de Scherrer sont indiquées dans le [tableau II.2](#) pour tous les composés. Il est clair que les valeurs de D_{WH} calculées à l'aide de la méthode de Williamson-Hall sont supérieures à celles obtenues à l'aide de l'équation de Scherrer D_{SC} . L'équation de Williamson-Hall prend en considération tous les pics de diffraction et suppose que l'élargissement est lié à la taille cristalline ainsi qu'à la contrainte du réseau, qui n'est pas considérée dans l'équation de Scherrer [9]. Pour les contraintes ε on a obtenue $1,53 \times 10^{-3}$; $2,29 \times 10^{-3}$; $2,75 \times 10^{-3}$ pour $x = 0$; 0,03 et 0,06 pour Mn et $1,70 \times 10^{-3}$; $1,80 \times 10^{-3}$ pour $x = 0,03$ pour Cr et, Ti respectivement.

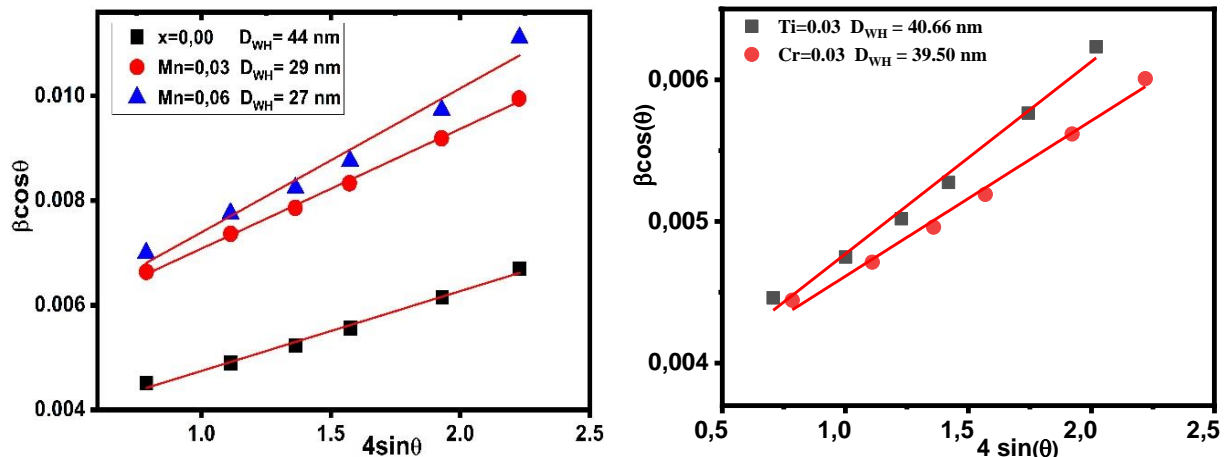


Figure II. 4: Représentation graphique de la relation Williamson-Hall (WH) pour $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{1-x}M_xO_3$ ($x=0,0$; 0,03 pour $M=Mn, Ti$ et Cr ; et 0,06 pour Mn)

Les différents paramètres tels que les valeurs de la densité apparente ρ_{exp} , la densité obtenue à partir des données des rayons X (ρ_{X-ray}), et la porosité P ont été calculées et répertoriées dans le [tableau II.2](#). On observe qu'en augmentant la concentration de dopant la porosité (P) augmente et la densité (ρ_{X-ray}) est réduite. Cette diminution de la densité déduite des rayons X avec la substitution peut être attribuée à un poids plus faible du dopant ($M_{Mn} = 54,938$ u.m.a, $M_{Cr} = 51,996$ u.m.a. et $M_{Ti} = 47,867$ u.m.a.) par rapport au Fe ($M_{Fe} = 55,847$ u.m.a) [10, 11].

La densité (ρ_{X-ray}) a été calculée en tenant compte du fait que la structure de la maille élémentaire est une pérovskite cubique contenant huit ions selon la formule suivante [12] :

$$\rho_{X-ray} = \frac{M}{N_A \times V} \quad (II.3)$$

Ainsi, M est le poids moléculaire de chaque composé, V est le volume de l'unité formulaire tel que calculé converti en cm et N_A est le nombre d'Avogadro.

La densité apparente ρ_{exp} estimée en utilisant la relation suivante [13] :

Chapitre II : Elaboration et caractérisation des nanoparticules de ferrites de lanthane substituées en site B

$$\rho_{\text{exp}} = \frac{m}{V} = \frac{m}{\pi \times r^2 \times e} \quad (\text{II.4})$$

Où e , r et m sont respectivement l'épaisseur, le rayon et la masse de la pastille.

La notion de porosité a été attribuée par la différence entre la densité de rayons X et la densité expérimentale selon la formule suivante [14] :

$$P(\%) = \frac{\rho_{X\text{-ray}} - \rho_{\text{exp}}}{\rho_{X\text{-ray}}} \times 100 = \left(1 - \frac{\rho_{\text{exp}}}{\rho_{X\text{-ray}}}\right) \times 100 \quad (\text{II.5})$$

En supposant que toutes les particules sont sphériques, la surface spécifique a été calculée en utilisant la relation suivante [15] :

$$S = \frac{6000}{D_{W-H} \times \rho_{\text{exp}}} \quad (\text{II.6})$$

Ainsi, la constante 6000 est un facteur de forme pour les particules sphériques, D_{W-H} est le diamètre de la particule en mètre (m) calculé à partir du modèle Williamson-Hall et ρ_{exp} est la densité en g/m^3 .

Le nombre de défauts dans l'échantillon était représenté par la densité de dislocation (δ), qui est définie comme la longueur des lignes de dislocation par unité de volume du cristal [16] :

$$\delta = \frac{1}{D_{W-H}^2} \quad (\text{II.7})$$

Où D_{W-H} est le diamètre de la particule en nm.

La surface spécifique et la porosité des unités formulaires montrent que la répartition est presque homogène, et les grains sont agglomérés sur toute la surface de l'échantillon. La grande surface spécifique des nanoparticules de pérovskite peut être nécessaire pour la détection et l'application de capteurs de gaz [17].

Pour valider l'existence de la structure cubique de nos échantillons, le facteur de tolérance de Goldschmidt est calculé [18], par la formule suivante :

$$t_G = \frac{\langle r_A \rangle + r_O}{\sqrt{2}(\langle r_B \rangle + r_O)} \quad (\text{II.8})$$

Où :

$\langle r_A \rangle$: rayon ionique moyen du site A,

$\langle r_B \rangle$: rayon ionique moyen du site B,

r_O : rayon ionique de l'oxygène, [8]

La valeur calculée de t_G s'est avérée être de 1,01 pour les 5 échantillons, ce qui confirme leurs structures cubiques.

Chapitre II : Elaboration et caractérisation des nanoparticules de ferrites de lanthane substituées en site B

Tableau II. 2: Densité $\rho_{X\text{-ray}}$, densité apparente (ρ_{exp}), facteur de tolérance (t_G), porosité ($P\%$), taille des cristallites déterminée par la formule de Scherer (D_{Sc}) et par la méthode de Williamson-Hall (D_{W-H}), surface spécifique (S) et nombre de défauts (δ) des échantillons $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{1-x}M_xO_3$ ($x=0,0 ; 0,03$ pour $M=Mn, Ti$ et Cr ; et $0,06$ pour Mn).

Composition	$\rho_{X\text{-ray}}$ (g/cm ³)	ρ_{exp} (g/cm ³)	t_G	P (%)	D_{Sc} (nm)	D_{W-H} (nm)	S (m ² /g)	$\delta \cdot 10^{-4}$ (nm ⁻²)
x=0	6,008	3,252	1,010	45,872	27,92	44,24	21,973	5,165
Mn=0,03	6,013	3,006	1,010	50,001	18,50	28,76	33,468	11,891
Mn=0,06	6,025	3,067	1,010	49,096	17,05	26,92	35,953	13,717
Ti=0,03	5,933	3,035	1,010	48,846	27,6	40,66	32,950	2,778
Cr=0,03	5,935	3,056	1,009	48,509	29,4	39,50	16,854	1,032

V. Les analyses thermiques

Une calorimétrie différentielle à balayage (DSC) a été effectuée sur les échantillons substitués par le manganèse ($x = 0 ; 0,03$ et $0,06$) et pour les échantillons substitués par Ti et Cr ($x = 0,03$), pour évaluer les propriétés thermiques des échantillons. La [figure II.5 a,b](#) montre le flux de chaleur en fonction de la température pour les cinq échantillons. Dans la [figure II.5 c,d](#) la capacité thermique spécifique est représentée en fonction de la température. La capacité calorifique spécifique (C_p) a été déterminée par l'équation :

$$C_p = \Phi / (m\beta) \quad (II.9)$$

Φ étant le flux de chaleur, m la masse de l'échantillon et β la vitesse de chauffe (10°C/min).

Dans le cas des pérovskites de type $LaFeO_3$, le minimum du flux thermique/capacité thermique spécifique est considéré comme la température de Néel (T_N) [19]. La température de Néel T_N est de 400 °C pour $LaFeO_3$ [20, 21]. Au-delà de cette température, le flux de chaleur/ C_p augmente fortement, car une partie de l'énergie est utilisée pour aider les mouvements aléatoires des atomes pendant la transition. A partir de la [figure II.5a](#) on peut déduire T_N d'environ 380°C, 300°C, 330°C pour $x = 0, Mn=0.03, Mn=0.06$, respectivement.

La [figure II.5b](#) montre que T_N est environ 354°C et 279°C pour Ti et Cr ($x = 0,03$), respectivement. Ainsi, le dopage par Mn, Ti et Cr diminue le T_N .

En ce qui concerne C_p , la valeur à température ambiante est de 6,6 J/(g°C) pour $LaFeO_3$ [22]. Dans notre cas, nous avons obtenu 16,03 ; 9,47 ; 7,92 ; 8,60 ; 9,86 J/(g°C), pour les échantillons $x=0, Mn=0,03; Mn=0,06; Ti=0,03$ et $Cr=0,03$, respectivement. Nos échantillons ont un C_p plus élevé que le $LaFeO_3$ qui peut être dû à l'existence de distorsions dans nos échantillons lors du dopage avec d'autres éléments. Les valeurs de C_p s'approchent de celle de $LaFeO_3$ pur, quand le dopage avec le Mn, Ti ou Cr augmente.

Chapitre II : Elaboration et caractérisation des nanoparticules de ferrites de lanthane substituées en site B

En comparant les échantillons dopés 0,03 et 0,06, l'augmentation de la chaleur/chaleur spécifique au-dessus de T_N n'est pas si nette dans le cas de l'échantillon 0,03. Cela peut être dû à une légère augmentation de la porosité (voir [Tableau II.2](#)) dans cet échantillon et donc à l'augmentation du désordre dans l'échantillon. On peut également voir sur la [figure II.6](#) que l'échantillon non dopé est plus compact.

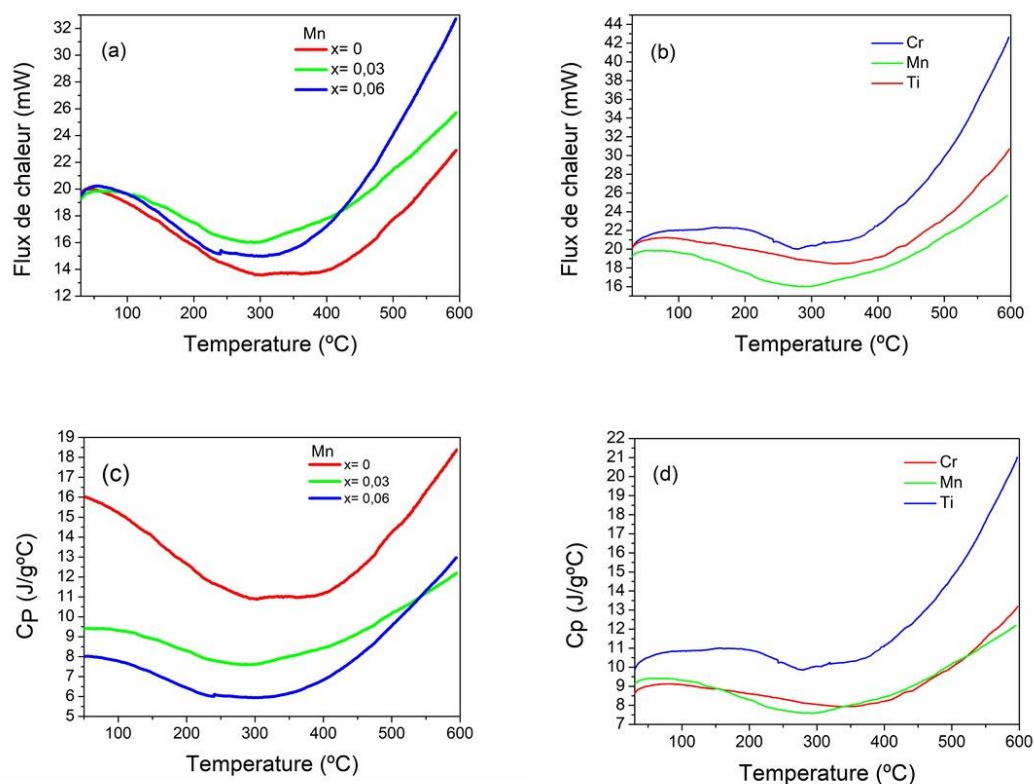


Figure II. 5: Variation du Flux de chaleur Φ (a et b) et de la capacité thermique massique (C_p) (c et d) en fonction de la température des composés $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,1}Fe_{1-x}M_xO_3$ ($x=0,0 ; 0,03$ pour $M=Mn, Ti$ et Cr ; et $0,06$ pour Mn).

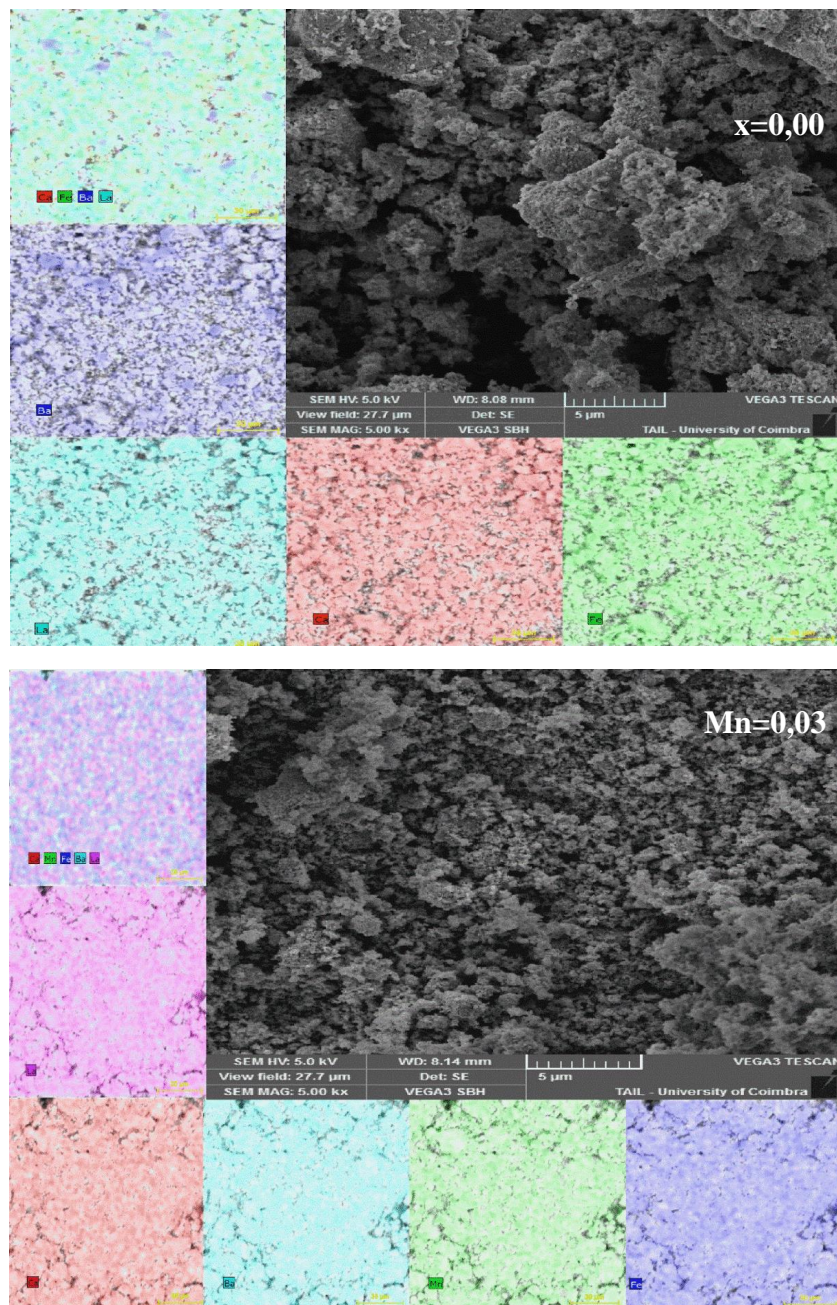
V. Caractérisation morphologique

V.1. Étude morphologique par Microscope Electronique à Balayage (MEB)

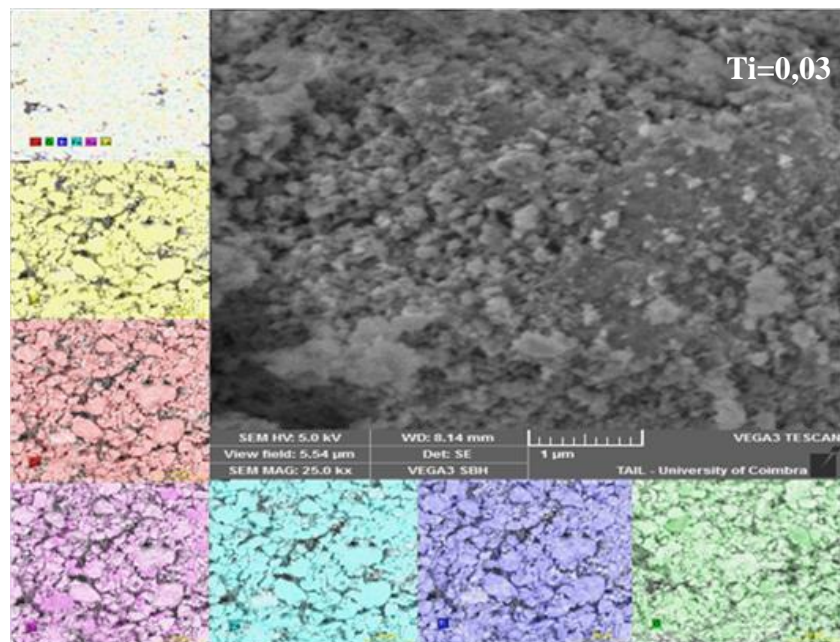
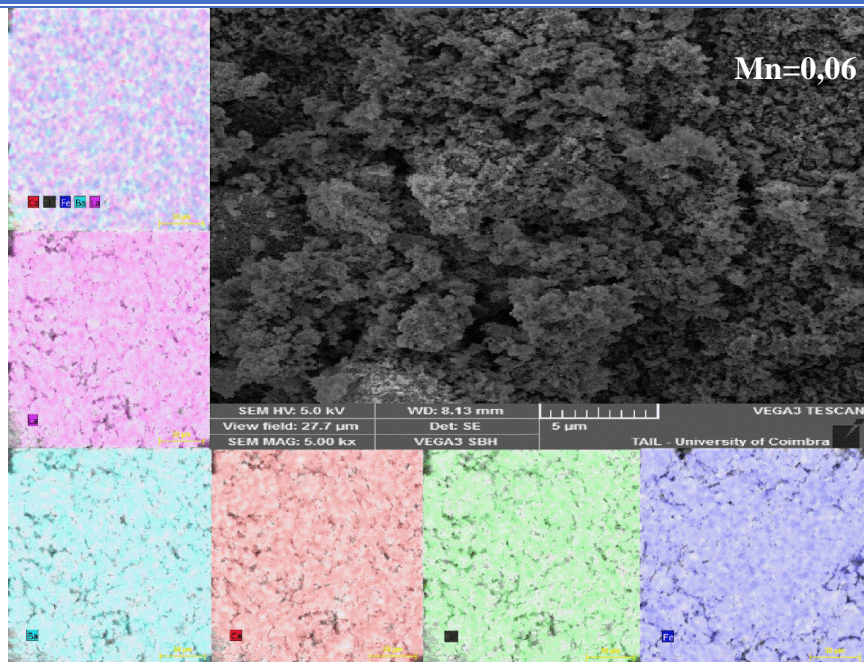
Une analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) a été réalisée sur les cinq composés préparés par autocombustion, afin d'étudier leurs morphologies de surface. Nous signalons que l'étude de la morphologie a été effectuée dans les mêmes conditions pour tous les échantillons. Les images MEB des composés $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,1}Fe_{1-x}M_xO_3$ ($x=0,0 ; 0,03$ pour $M=Mn, Ti$ et Cr ; et $0,06$ pour Mn), représentées sur la [figure II.6](#), montrent que la morphologie est affectée

Chapitre II : Elaboration et caractérisation des nanoparticules de ferrites de lanthane substituées en site B

par l'augmentation de la concentration en métal. Au fur et à mesure que le taux de dopage du métal augmente, la porosité des grains augmente, comme on peut le voir dans le [tableau II.2](#). La [figure II.6](#) révèle une micrographie présentant des particules associées et agglomérées sur toute la surface des échantillons, de formes irrégulières, et dont leurs distributions relatives ne sont pas très claires. Par ailleurs, nous avons constaté que l'état de la surface du composé $x = 0,00$ présente une micrographie plus dense dans le sens où il y a plus d'agglomérats. En outre, les cartographies fournies par EDX montrent une distribution uniforme de tous les éléments chimiques confirmant l'homogénéité des composés élaborés.



Chapitre II : Elaboration et caractérisation des nanoparticules de ferrites de lanthane substituées en site B



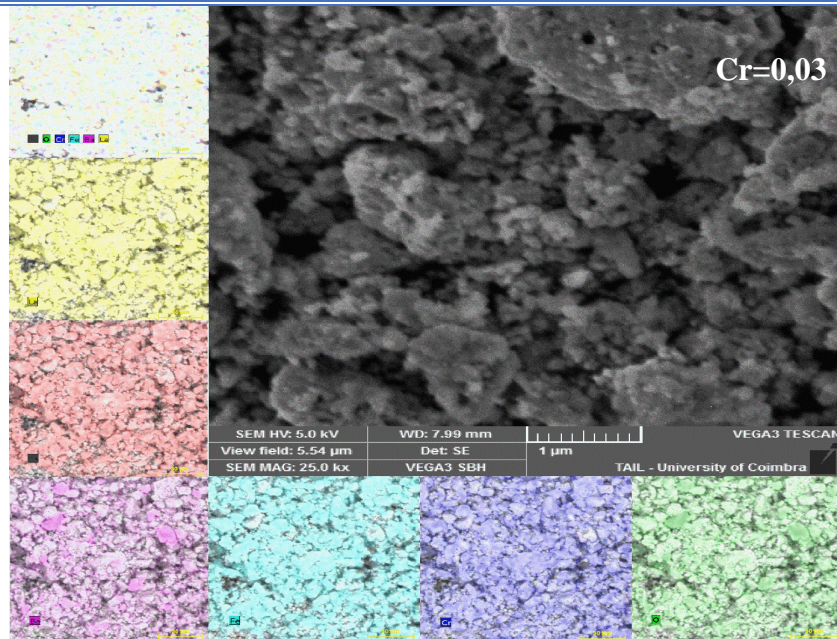


Figure II. 6: Images MEB et cartographie des éléments chimiques des composés $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{1-x}M_xO_3$ ($x=0,0$; $0,03$ pour $M=Mn, Ti$ et Cr ; et $0,06$ pour Mn)

V.2. Observation au Microscope Electronique en Transmission (MET)

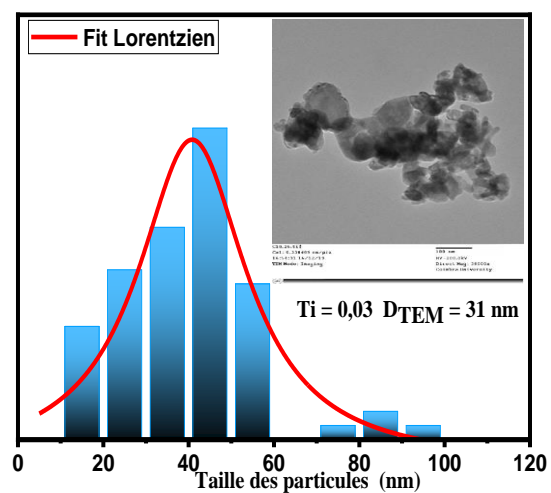
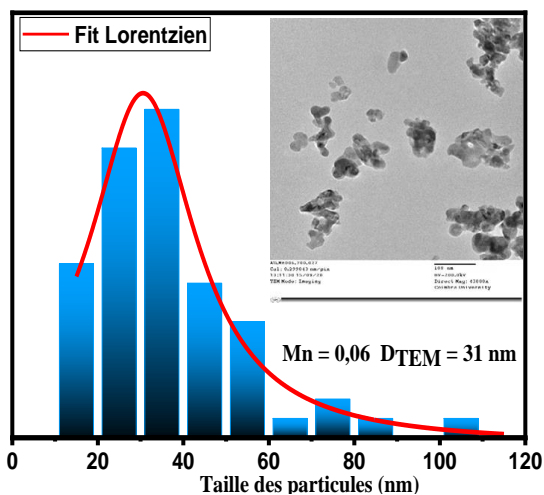
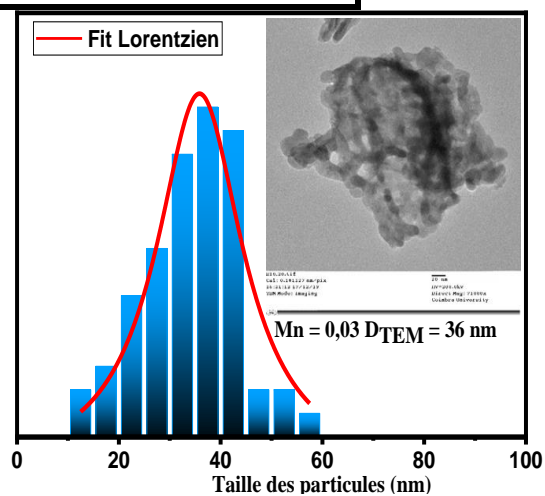
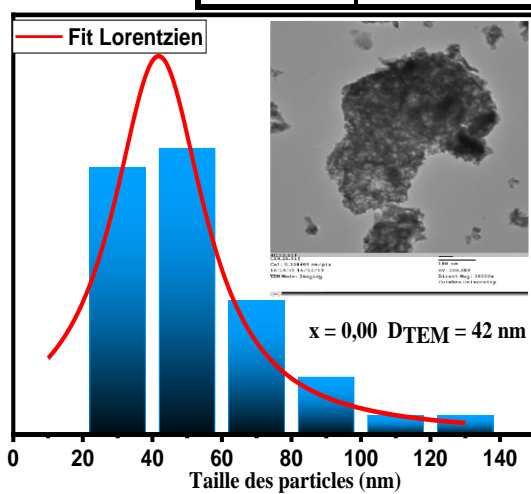
V.2.1. Etude morphologique

Le microscope électronique à transmission (MET) utilise le mode de diffraction et le mode d'image. L'étude par MET complète celle effectuée par diffraction des rayons X. Les micrographies des échantillons révèlent une morphologie des grains variable en fonction de la composition. Ces images montrent aussi que ces nanoparticules ne sont pas isolées, elles s'associent en agglomérats. On remarque que les nanoparticules, dont la forme n'est pas totalement sphérique, ont une forme inhomogène. Grâce aux histogrammes de la [Figure II.7](#), extrait de l'observation MET, les tailles moyennes des particules pour les cinq échantillons sont calculées à l'aide du logiciel Image J et elles sont rapportées dans le [tableau II.3](#). Il est important de noter que la moyenne des valeurs de la taille des particules, pour les cinq composés, s'avèrent être de même ordre de grandeur que celles de la taille moyenne des cristallites dérivée de la DRX, ce que nous donne l'information qu'en moyenne une particule a une cristallite.

Chapitre II : Elaboration et caractérisation des nanoparticules de ferrites de lanthane substituées en site B

Tableau II. 3: Tailles moyennes des échantillons $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{1-x}M_xO_3$ ($x=0,0 ; 0,03$ pour $M=Mn, Ti$ et Cr ; et $0,06$ pour Mn) obtenus par MET.

x	Taille moyenne des particules (nm) par MET
0	41,81
Mn=0,03	35,85
Mn=0,06	30,58
Ti=0,03	31,01
Cr=0,03	41,37



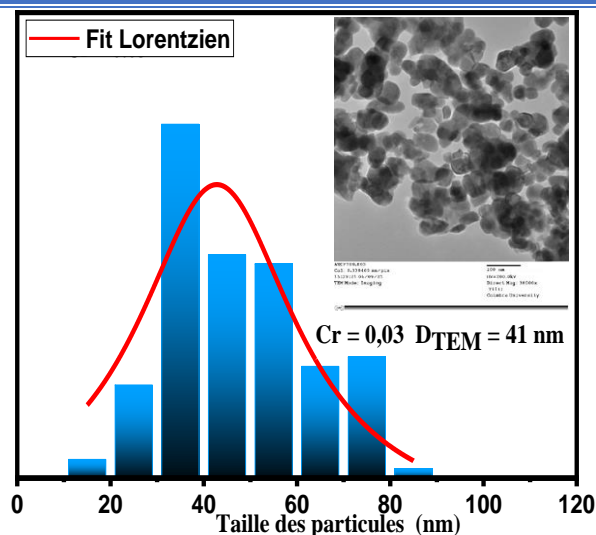


Figure II. 7: Images MET et tailles des particules des échantillons $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,2}\text{Ba}_{0,13}\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($x=0,0 ; 0,03$ pour $M=\text{Mn}, \text{Ti}$ et Cr ; et $0,06$ pour Mn).

V.2.2. Analyse EDX (Energy Dispersive X-ray analysis)

L'analyse élémentaire EDX permet d'analyser qualitativement et quantitativement les éléments présents dans les composés synthétisés et de déterminer la composition chimique de nos échantillons. Elle a été faite à l'aide du microscope électronique à balayage qu'on a utilisé. Les spectres obtenus (Figure II.8) révèlent la présence de tous les éléments (La, Ca, Ba, Fe, Mn et O) initialement introduits lors de la préparation et qu'aucun élément n'est volatil à 700°C . Les pourcentages atomiques nominaux obtenus par EDX associé à chaque élément sont introduits dans les spectres de la Figure II.8.

Il est à noter que les compositions des échantillons expérimentaux sont similaires aux compositions théoriques de départ. De même, on peut noter que le pourcentage de manganèse (Mn) augmente de façon monotone avec l'augmentation du taux de substitution conformément à ce qui a été souhaité.

Chapitre II : Elaboration et caractérisation des nanoparticules de ferrites de lanthane substituées en site B

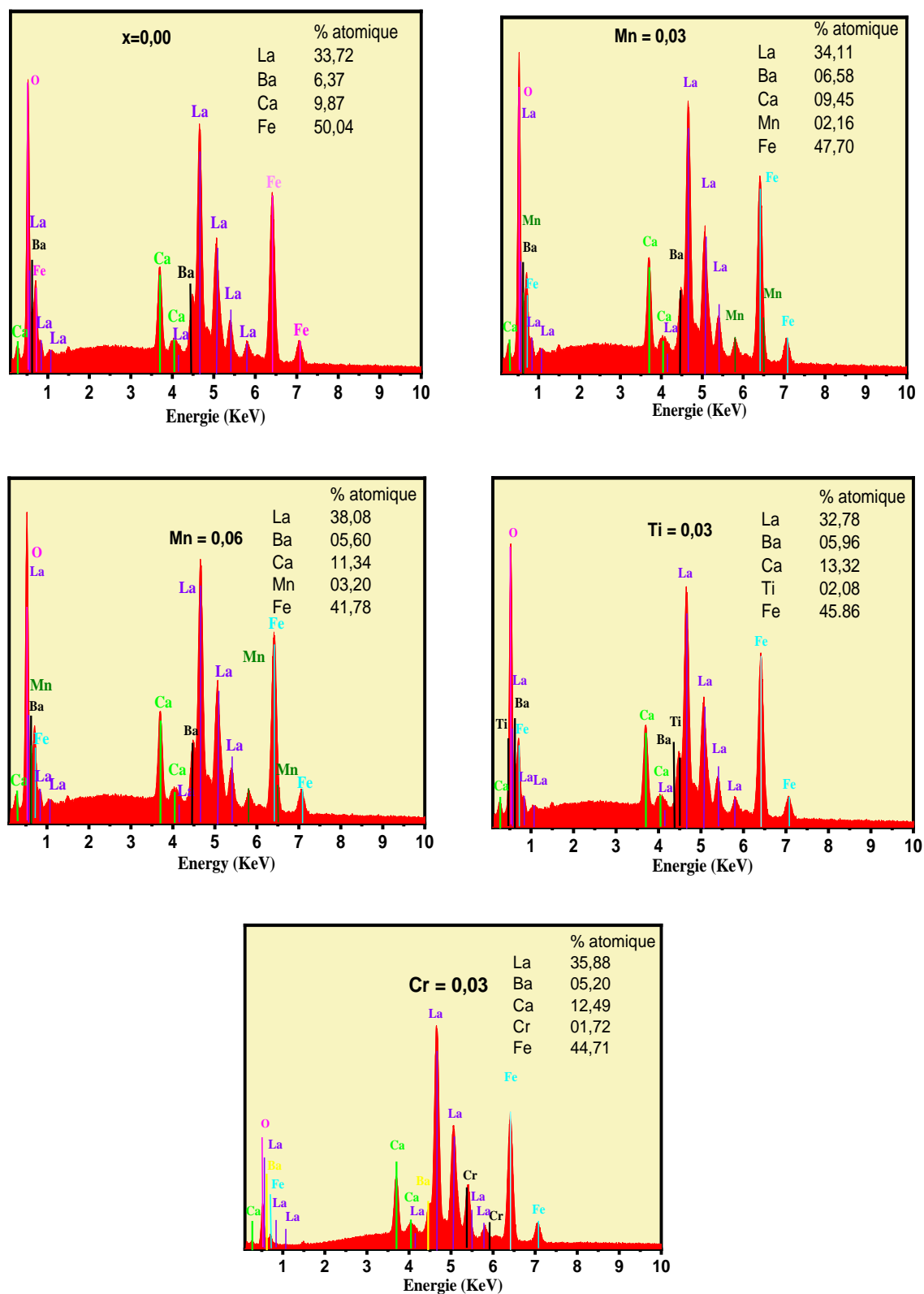


Figure II. 8: Spectres EDX et compositions chimiques des composés

$La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{1-x}M_xO_3$ ($x=0,0$; $0,03$ pour $M=Mn, Ti$ et Cr ; et $0,06$ pour Mn)

VI. Analyse par spectroscopie Raman

La théorie des groupes prédit 24 modes Raman actifs [23], qui sont Ag, B1g, B2g et B3g (7Ag + 5B1g + 7B2g + 5B3g). Ces modes actifs se divisent en quatre modes relatifs à l'étirement antisymétrique, deux modes dus à l'étirement symétrique, quatre modes liés à la flexion, six modes dus à la rotation/inclinaison de l'octaèdre BO₆, et huit modes attribués au mouvement des cations du site A dans la structure ABO₃ [24]. Afin d'obtenir plus d'informations sur la structure locale, les spectres Raman ont été enregistrés à la température ambiante pour la série des pérovskites La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{1-x}M_xO₃ (x=0,0 ; 0,03 pour M=Mn, Ti et Cr ; et 0,06 pour Mn) (Figure II.9) dans la plage de nombres d'ondes de 100 à 750 cm⁻¹ avec une longueur d'onde d'excitation de 532 nm. Les pics Raman obtenus sont bien ajustés en utilisant la fonction Lorentzienne et les positions des différents pics sont indiquées dans le tableau II.4. On voit bien que les pics Raman du LaFeO₃ pur étudiés dans la littérature sont présents dans nos échantillons [25]. Les spectres Raman des composés étudiés présentent presque les mêmes positions observées en mode Raman du LaFeO₃ qui est préparé par la même méthode d'autocombustion que nos échantillons, avec une légère variation de l'intensité ou/et de la largeur à mi-hauteur de certains pics. Ce décalage des modes Raman de nos échantillons vers un nombre d'onde élevé pourrait être attribué à la variation des rayons ioniques moyens du site A et aussi à la variation du rayon ionique moyen du site B suite à l'introduction d'ions métalliques. Ce changement des rayons affecte la taille des cristallites et les positions atomiques et par conséquent influe directement la longueur de la liaison Fe–O.

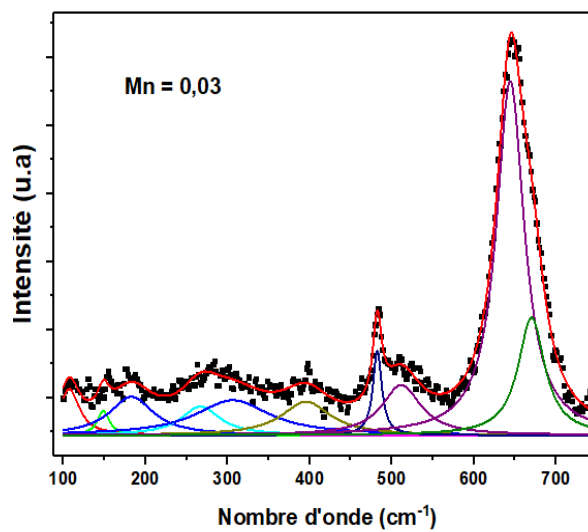
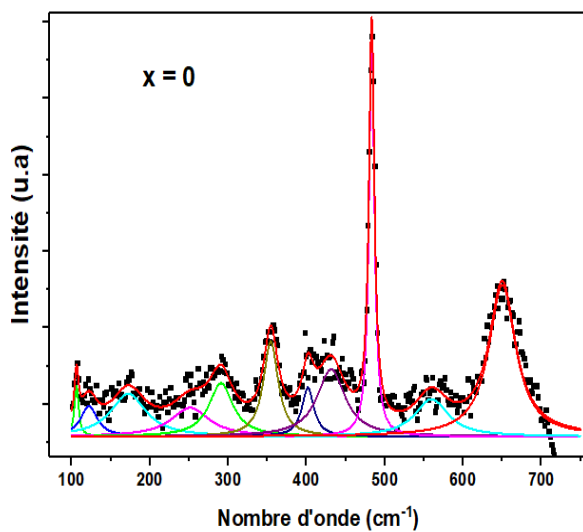
Dans le cas de nos échantillons, tous les modes observés en dessous de 200 cm⁻¹ sont associés pour les vibrations La³⁺. Les modes d'inclinaison octaédrique de l'oxygène peuvent être trouvés entre 200 et 370 cm⁻¹. Les modes entre 400 cm⁻¹ et 450 cm⁻¹ sont les vibrations de flexion octaédriques de l'oxygène tandis que les modes au-dessus de 500 cm⁻¹ sont attribués aux vibrations d'étirement de l'oxygène [26, 27].

En conséquence, on peut clairement voir que l'intensité du mode au-dessus de 600 cm⁻¹, causée par les vibrations d'étirement de l'oxygène, est plus élevée dans les composés substitués par le manganèse que dans les autres composés comme le montre la figure II.9. La substitution du fer (Fe) par le manganèse (Mn), le titane (Ti) ou le chrome (Cr) dans le site B du composé La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}FeO₃ provoque le changement de la position cristallographique de l'oxygène et, par conséquent, la variation significative de la longueur de liaison de Fe–O [28].

Chapitre II : Elaboration et caractérisation des nanoparticules de ferrites de lanthane substituées en site B

Tableau II. 4: Modes Raman et positions des différents pics, donnés en cm^{-1} , de la série $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,2}\text{Ba}_{0,13}\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($x=0,0 ; 0,03$ pour $M=\text{Mn}, \text{Ti}$ et Cr ; et $0,06$ pour Mn)

Mode [29]	x=0	Ti=0,03	Mn= 0,06	Mn=0,03	Cr = 0,03
A_g	106,19	147,14	108,83	107,24	105,82
B_{2g}	121,97	185,47	148,29	148,70	121,76
A_g	172,304	278,76	209,72	183,02	171,83
A_g	251,77	322,58	263,80	267,16	237,67
A_g	290,86	403,76	296,90	278,56	290,85
B_{2g}	354,37	440,18	330,84	314,71	353,91
B_{3g}	402,02	485,93	414,38	395,22	401,16
B_{3g}	431 ,70	517,74	468,06	482,59	437,43
---	483,24	556,11	505,89	515,24	483,22
---	559 ,50	642,74	631,48	644,91	545,64
B_{2g}	650,02	733,65	657,11	671,99	651,43



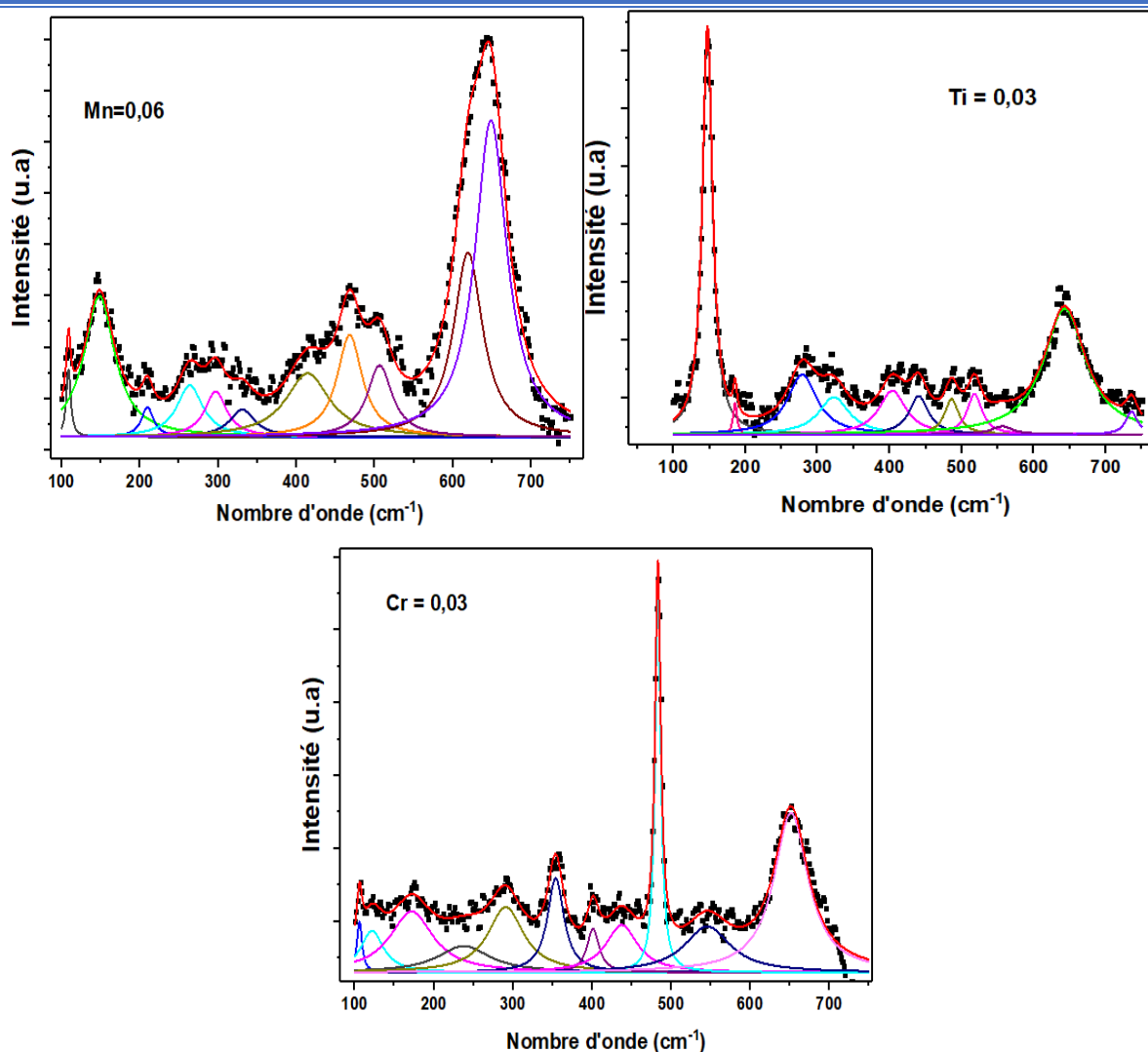


Figure II. 9: Ajustement lorentzien des spectres Raman des composés

$La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{1-x}M_xO_3$ ($x=0,0$; $0,03$ pour $M=Mn, Ti$ et Cr ; et $0,06$ pour Mn)

VII. Conclusion

Dans ce chapitre, après une revue bibliographique de différentes méthodes de synthèse des oxydes de fer, nous avons présenté en détail la méthode d'autocombustion que nous avons utilisée pour la synthèse des nanopoudres de $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{1-x}M_xO_3$ ($x=0,0$; $0,03$ pour $M=Mn, Ti$ et Cr ; et $0,06$ pour Mn) en faisant varier la nature du métal dopant. Nous avons présenté, en détail, les résultats de l'étude structurale que nous avons menée sur ces différents échantillons qui cristallisent bien dans la structure pérovskite. Des caractérisations physico-chimiques (DSC, morphologique par MEB, MET, EDX et Raman) ont été associées à l'étude structurale.

Références

- [1] E. Veena Gopalan, P.A. Joy, I.A. Al-Omari, D. Sakthi Kumar, Yasuhiko Yoshida, M.R. Anantharaman, *J. Alloy. Compd.*, 485 (2009) 711.
- [2] Pham D.Thang, Guus Rijinders, Dave H.A.Blank, *J. Magn. Magn. Mater.*, 295 (2005) 251.
- [3] R. Sani, A. Beitollahi, Y.V. Maksimov, I.P. Suzdalev, *J. Mater. Sci.*, 42 (2007) 2126.
- [4] Samaila Bawa Waje, Mansor Hashim, Wan Daud Wan Yusoff, Zulkiy Abbas, *Appl. Surf. Sci.*, 256 (2010) 3122.
- [5] Y. Shi, J. Ding, H. Yin, *J. Alloy. Compd.*, 308 (2000) 290.
- [6] RA Young, *La méthode Rietveld*, Oxford University Press, New York, (1993).
- [7] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, *Computer Program FULLPROF, LLB-LCSIM*, (2003).
- [8] RD Shannon, *Acta Crystallogr.* 32 (1976) 751.
- [9] Sask. Abdel-Aal et AS. Abdel-Rahman, *J. Nanopart Res.* 22 (2020) 267
- [10] DR.Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics: A Ready-reference Book of Chemical and Physical Data*.CRCpress;1995.
- [11] M.A. Khan, M. Islam, M. Ishaque, I. Rahman, A. Genson, S. Hampshire, *Mater. Character.*, 60(1) (2009) 73.
- [12] S. Nasrin, S.M. Hoque, F.U.Z Chowdhury, M.M. Hossen, *J. Appl. Phys.* 6 (2014) 58.
- [13] A.V. Humbe, A. C. Nawle, A.B. Shinde, K.M. Jadhav, *J. Alloy. Compd.* 691 (2017) 343.
- [14] S.G. Kakade, R.C. Kambale, C.V. Ramanna, Y.D. Kolekar, *RSC Adv.*, 6 (2016) 33308.
- [15] M. Georgea, A.M. Johna, S.S. Naira, P.A. Joy, M.R. Anantharaman, *J. Magn. Magn. Mater.* 302 (2006) 190.
- [16] L. Aswaghosh, D. Manoharan, N.V. Jaya, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 5995.
- [17] E.R. Kumar, C. Sirinivas, M.S. Seehra, M. Deepty, I. Pradeep, A.S. Kamzin, M.V.K. Mehar, N.K. Mohan, *Sens. Actuators, A.* 279 (2018) 10-16.
- [18] V. M. Goldschmidt, "Geochemistry," Oxford University Press, First Printed Edition (January 1, 1958).

Chapitre II : Elaboration et caractérisation des nanoparticules de ferrites de lanthane substituées en site B

- [19] S. Manzoor, S. Husain, A. Somvanshi, M. Fatema, J Mat Sc: Mate in Electronics 31(2020) 7811.
- [20] A. Somvanshi, S. Husain, W. Khan, J. Alloy. Compds 778 (2019) 439.
- [21] A. Somvanshi, S. Husain, S. Manzoor, N. Zarrin, W. Khan, J. Alloy. Compds. 806 (2019) 1250.
- [22] S. Manzoor, S. Hussain, J. Appl. Phys. 124 (2018) 065110.
- [23] I.S. Smirnova, Phys. B 262 (1999) 247.
- [24] F.B. Abdallah, A. Benali, M. Triki, E. Dhahri, K. Nomenyo, G. Lerondel, J. Mater. Sci. 30 (2019) 3349.
- [25] M. Popa, L.V. Hong, M. Kakihana, Phys. B 327 (2003) 233.
- [26] M. Romero, R. W. Gómez, V. Marquina, J. L. Pérez-Mazariego and R. Escamilla, Physica B, 443 (2014) 90.
- [27] L. Martín-Carrón, A. de Andrés, M. J. Martínez-Lope, M. T. Casais and J. A. Alonso, Phys. Rev. B: Condens. Matter, 66 (2002) 174303.
- [28] P. Blessington, A. Selvadurai, V. Pazhanivelu, C. Jagadeeshwaran, R. Murugaraj, P.M. Mohammed Gazzali, G. Chandrasekaran, Appl. Phys. A 123 (2017) 13.
- [29] R.J. Wiglusz, K. Kordek, M. Małeczka, A. Ciupa, M. Ptak, R. Pazik, P. Pohl, D. Kaczorowski, Dalton Trans., 44 (2015) 20067-20074.

Chapitre III

*Etudes des propriétés diélectriques
de la série $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,2}\text{Ba}_{0,13}\text{Fe}_{1-x}\mathcal{M}_x\text{O}_3$ ($x=0$; 0,03 et 0,06 pour
 $\mathcal{M}=\text{Mn}$; $x=0,03$ pour $\mathcal{M}=\text{Ti}$ et Cr).*

Chapitre III : Etudes des propriétés diélectriques de la série $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,2}\text{Ba}_{0,13}\text{Fe}_{1-x}\text{MxO}_3$ ($x=0$; 0,03 et 0,06 pour $M= \text{Mn}$; $x=0,03$ pour $M=\text{Ti}$ et Cr).

Sommaire

I. Introduction.....	67
II. Etudes des propriétés diélectriques de la série $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,2}\text{Ba}_{0,13}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x=0,00$; 0,03 et 0,06).....	67
II.1. Etudes d'impédance	67
II.2. Étude de la conductivité	74
III. Etude des propriétés diélectriques du composé $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,2}\text{Ba}_{0,13}\text{Fe}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}\text{O}_3$	79
III.1 Etudes d'impédance	79
III.2. Analyse électrique :	83
III.2.1. Conductivité en courant continu σ_{dc} :.....	83
III.2.2. Conductivité en courant alternatif σ_{ac}	86
IV. Etudes des propriétés diélectriques de la série $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,2}\text{Ba}_{0,13}\text{Fe}_{0,97}\text{Ti}_{0,03}\text{O}_3$	87
IV.1. Etudes d'impédance.....	87
IV.2. Analyse électrique :	91
V. Conclusion :.....	95
References	97

I. Introduction

La spectroscopie d'impédance est une technique bien connue pour étudier les processus de relaxation ainsi que le mécanisme de conduction des matériaux. Cette technique est largement utilisée pour quantifier les contributions que constituent ces matériaux ainsi que leurs effets sur les propriétés électriques et diélectriques. Les tracés d'impédance des ferrites peuvent avoir un ou plusieurs demi-cercles. Habituellement, dans les ferrites, les joints de grains sont très résistifs en raison de la présence d'une densité plus élevée de défauts structuraux et chimiques par rapport aux grains. Par conséquent, à haute fréquence, l'apparition d'un demi-cercle de plus petit diamètre est attribuée aux grains et un demi-cercle de plus grand diamètre est attribué aux joints de grains [1, 2].

II. Etudes des propriétés diélectriques de la série $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{1-x}Mn_xO_3$ ($x=0,00$; 0,03 et 0,06)

II.1. Etudes d'impédance

La variation de la partie réelle de l'impédance (Z'), en fonction de la fréquence avec des températures allant de 160K à 360K, est représentée sur la [figure III.1](#). Le comportement de Z' observé dans la série des échantillons $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{1-x}Mn_xO_3$ ($x=0,00$; 0,03 et 0,06) montre trois régions distinctes dans lesquelles les changements sont clairement visibles avec le changement de température et de fréquence :

- Aux basses fréquences, dans la région (R-1), Z' dépend uniquement de la température. Pour une température de mesure donnée et pour tous les composés, les valeurs de Z' sont constantes lors de l'augmentation de la fréquence (intérieur de la [figure III.1](#)). Cela pourrait s'expliquer par l'accumulation de porteurs de charges aux joints de grains.
- Dans la deuxième région (R-2), dans la plage des fréquences moyennes comprise entre 10^4 et 10^5 Hz, les valeurs Z' dépendent à la fois de la fréquence et de la température. Ces valeurs diminuent lorsque la fréquence augmente pour tous les composés et elles diminuent également lorsque la température augmente. Ce comportement peut être lié à la grande mobilité des porteurs de charges. En conséquence, cela provoque une augmentation de la conductivité alternative σ_{ac} avec l'augmentation de la température et de la fréquence.

De plus, nous pourrions voir dans le domaine des fréquences moyennes (R-2) la présence d'une flexion associée à un pic de relaxation dans la partie imaginaire des courbes d'impédance complexe Z'' ([figure III.2](#)).

• Aux hautes fréquences (R-3), pour tous les composés et pour des fréquences supérieures à 10^5 Hz, la partie réelle de l'impédance complexe présente un comportement indépendant à la fois de la température et de la fréquence, où toutes les courbes se confondent pour tous les composés. Ce comportement pourrait être lié à la libération des charges d'espace. En effet, sous l'influence de la température, une réduction progressive de la barrière de charge pourrait se produire [3, 4]. Ainsi, l'amélioration de la conduction réduit considérablement la résistance au courant alternatif pour devenir négligeable.

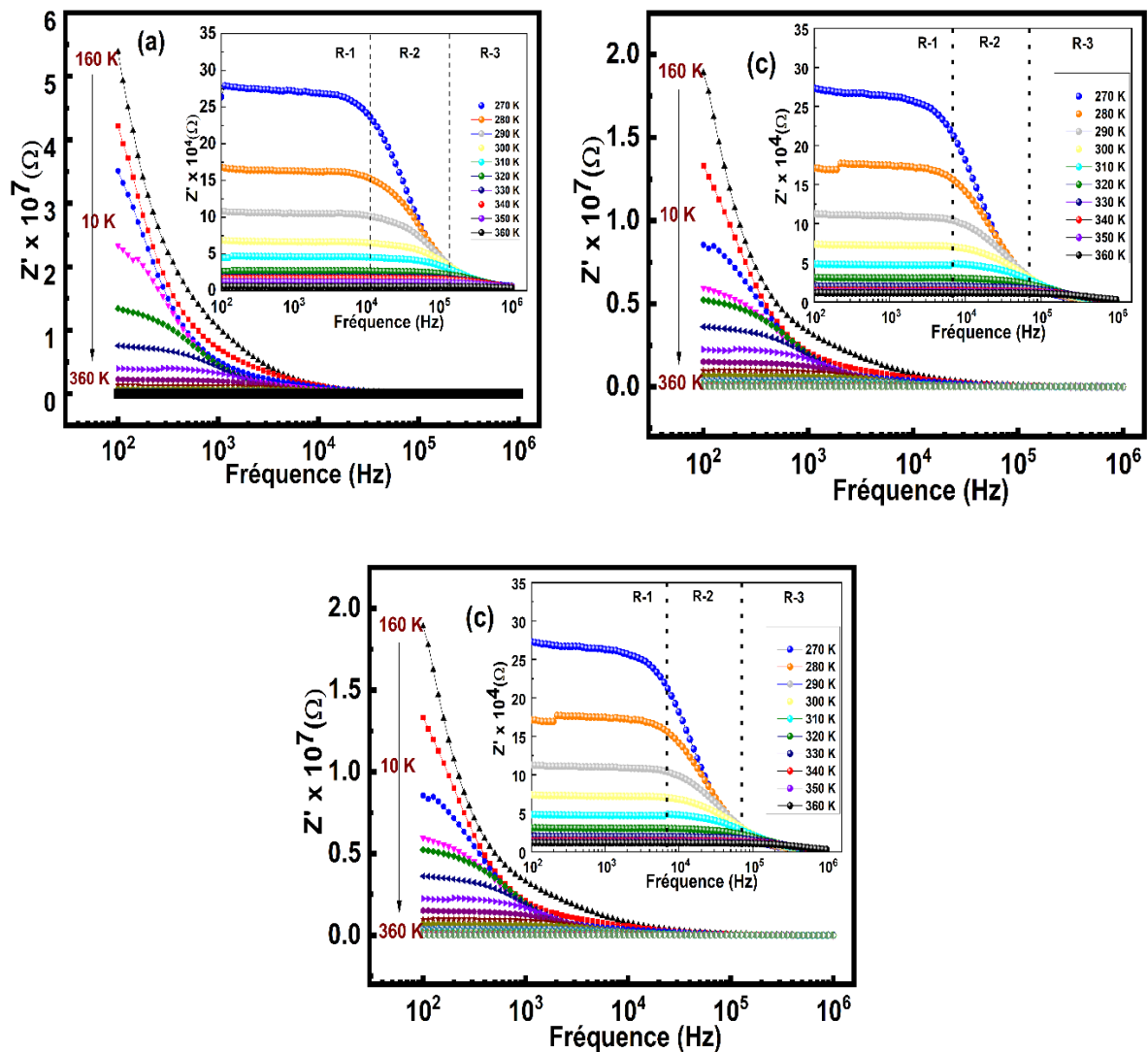
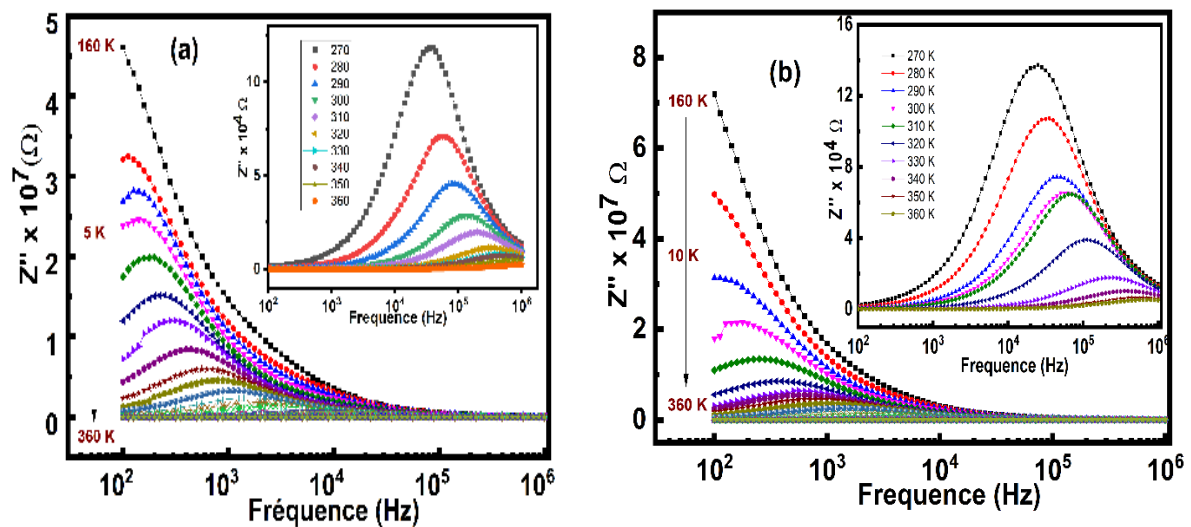


Figure III. 1: Dépendance en fréquence de la partie réelle (Z') à différentes températures des composés $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{1-x}Mn_xO_3$: (a) $x = 0,00$, (b) $x = 0,03$ et (c) $x = 0,06$.

La variation de la partie imaginaire de l'impédance (Z'') en fonction de la fréquence à différentes températures (160-360K) est représentée sur la [figure III.2](#). Les valeurs de (Z'') augmentent initialement jusqu'à f_{max} puis diminuent progressivement lorsque la fréquence et la température augmentent [\[5\]](#). On peut voir que les valeurs de f_{max} sont presque égales aux valeurs de fréquence des points d'inflexion dans les courbes Z' ([figure III.1](#)). De plus, le déplacement des pics vers les hautes fréquences avec l'augmentation de la température indique la présence d'un phénomène de relaxation dans nos échantillons (intérieur de la [figure III.2](#)) [\[6\]](#). La présence de ces pics de relaxation de type Debye signifie l'existence de charges spatiales car leur nature électrique dépend de la fréquence [\[7\]](#).

Aux températures élevées, il existe un seul pic de relaxation qui se déplace vers les fréquences les plus élevées. Cela signifie que les porteurs de charges sont activés thermiquement et s'accumulent aux joints de grains. Ceci confirme également la nature semi-conductrice des ferrites [\[8\]](#). Nous constatons également que les pics s'élargissent avec l'augmentation de la température, ce qui indique l'apparition d'un phénomène de relaxation diélectrique en fonction de la température.



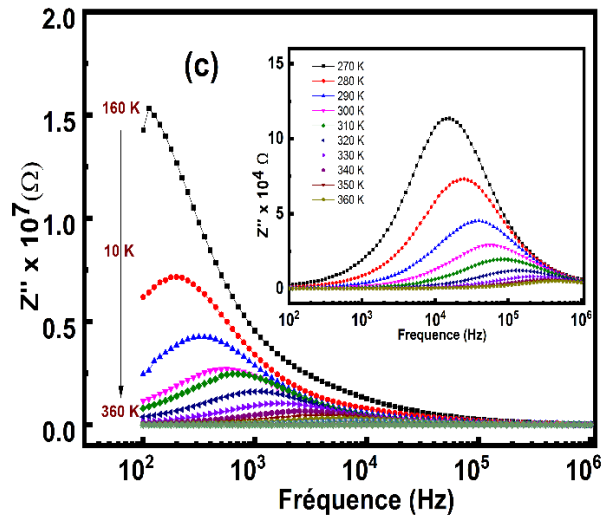


Figure III. 2: Dépendance en fréquence de la partie imaginaire (Z'') à différentes températures des composés $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{1-x}Mn_xO_3$: (a) $x = 0,00$, (b) $x = 0,03$ et (c) $x = 0,06$.

Les tracés de Nyquist en fonction de la fréquence à différentes températures (250-300 K), des composés $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{1-x}Mn_xO_3$ ($x = 0,00$; $0,03$ et $0,06$), sont illustrés dans la [figure III.3](#). Les tracés Cole-Cole sont caractérisés par l'apparition de demi-cercles dont leurs diamètres diminuent avec l'augmentation de la température. Le diamètre du demi-cercle est lié à la résistance du composé. L'augmentation de la température réduit le diamètre du demi-cercle, indiquant ainsi que le processus de conduction est thermiquement activé et donc l'échantillon est semi-conducteur [9]. La présence d'un seul arc semi-circulaire signifie un seul phénomène de relaxation.

Les tracés Cole-Cole sont ajustés à l'aide du logiciel Z-view [10] avec des combinaisons de modèles de circuits équivalents présentés dans la [figure III.3](#). Le meilleur ajustement est obtenu en utilisant un circuit équivalent, composé d'une combinaison en série de trois circuits : électrode ($Re-Ce$), joints de grains ($Rgb-CPEgb$) et grain ($Rg-Cg$), où R est la résistance et CPE est l'élément à phase constante se référant à l'élément complexe [11].

L'apparition d'un seul demi-cercle est attribuée à l'effet des joints de grains. On voit que les tracés passent par l'origine, ce qui exclut par ailleurs l'existence d'un éventuel effet d'électrode. La présence du troisième phénomène de relaxation (troisième circuit) dans les tracés d'impédance de Nyquist pourrait être attribuée à la distribution inhomogène de l'oxygène. En fait, lors du frittage, l'oxygène pourrait pénétrer dans les matériaux à travers les surfaces

externes et se déplacer à travers les pores et les joints de grains pour occuper les sites interstitiels.

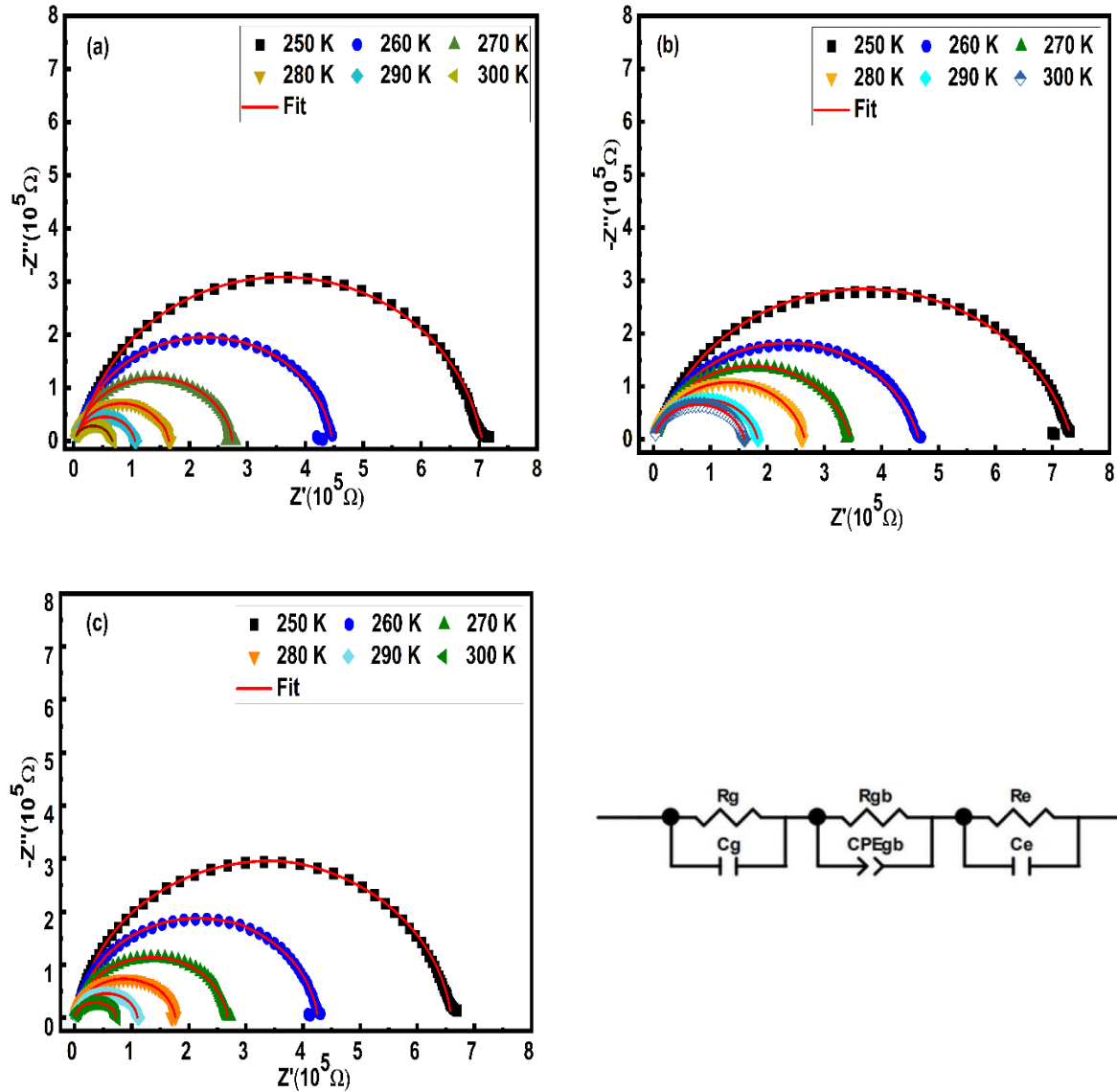


Figure III. 3: Tracés de Nyquist et circuit équivalent des composés $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{1-x}Mn_xO_3$: (a) $x = 0,00$; (b) $x = 0,03$ et (c) $x = 0,06$.

Les valeurs de tous les paramètres ajustés sont présentées dans le [tableau III.1](#). On remarque que les valeurs des résistances des joints des grains R_{gb} sont plus grandes que celles des grains R_g , ce qui pourrait être dû à un désordre de l'arrangement atomique près de la région des joints de grains provoquant ainsi une augmentation de la diffusion des électrons.

L'énergie d'activation peut être déduite à l'aide de la loi d'Arrhenius :

$$R_{g,gb} = R_0 e^{-\frac{E_a}{k_B T}} \quad (III.1)$$

Où R_0 représente la constante pré-exponentielle ou la résistance caractéristique, k_B est la constante de Boltzmann et E_a est l'énergie d'activation.

La variation logarithmique de R_e , R_g et R_{gb} en fonction de l'inverse de la température est représenté sur la [figure III.4](#). La valeur de l'énergie d'activation des joints de grains est supérieure à celle des grains, ce qui indique un comportement résistif plus élevé que celui des grains.

Tableau III. 1: Paramètres électriques déduites du diagramme complexe à des températures choisies des composés $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{1-x}Mn_xO_3$: $x = 0,00$; $x = 0,03$ et $x = 0,06$.

x=0,00	Electrode			Joints des grains			grains		
	R ($10^5\Omega$)	CPE ($10^{-11}F$)	α	R ($10^4\Omega$)	CPE ($10^{-10}F$)	α	R ($10^3\Omega$)	CPE ($10^{-10}F$)	α
250	9,184	3,444	0,948	4,478	4,536	0,584	6,820	1,302	0,947
260	4,338	3,727	0,947	2,237	6,877	0,736	4,298	1,998	1,048
270	2,689	3,959	0,931	1,344	8,562	1,277	3,432	2,783	1,118
280	1,488	4,335	0,922	0,874	10,122	0,459	2,428	4,300	1,911
290	0,838	4,747	0,910	0,677	21,063	0,707	1,667	3,988	0,947
300	0,498	5,020	0,898	0,376	33,23	0,479	1,185	4,563	1,111

x=0,03	Electrode			Joints des grains			grains		
	R ($10^5\Omega$)	CPE ($10^{-11}F$)	α	R ($10^3\Omega$)	CPE ($10^{-11}F$)	α	R ($10^3\Omega$)	CPE ($10^{-10}F$)	α
250	8,986	1,497	0,8434	4,582	9,798	1,098	1,208	6,798	1,898
260	5,368	1,936	0,8511	3,058	4,747	0,986	0,714	4,532	1,607
270	3,368	2,626	0,8659	2,053	2,325	1,157	0,524	3,904	1,360
280	1,971	3,130	0,8749	1,343	2,024	1,277	0,374	3,465	1,348
290	1,386	3,303	0,8780	0,898	1,004	1,117	0,259	3,689	1,722
300	0,769	3,397	0,8805	0,586	0,618	1,329	0,167	4,955	1,509

x=0,06	Electrode			Joints des grains			Grains		
	T(K)	R ($10^5\Omega$)	CPE ($10^{-11}F$)	α	R ($10^5\Omega$)	CPE ($10^{-11}F$)	α	R ($10^5\Omega$)	CPE ($10^{-11}F$)
250	6,165	1,472	0,9264	4,578	1,709	0,7689	2,490	9,755	4,12
260	3,796	1,850	0,9406	4,111	3,057	0,8120	2,163	8,012	0,9518
270	2,241	2,228	0,9504	4,071	4,080	0,8327	1,888	7,023	1,028
280	1,331	2,187	0,9466	3,958	8,709	0,8958	1,736	6,932	1,082
290	0,712	2,883	0,9678	3,784	11,651	0,9350	1,221	4,180	1,401
300	0,382	4,048	0,9988	3,212	19,742	1,008	1,085	2,381	1,226

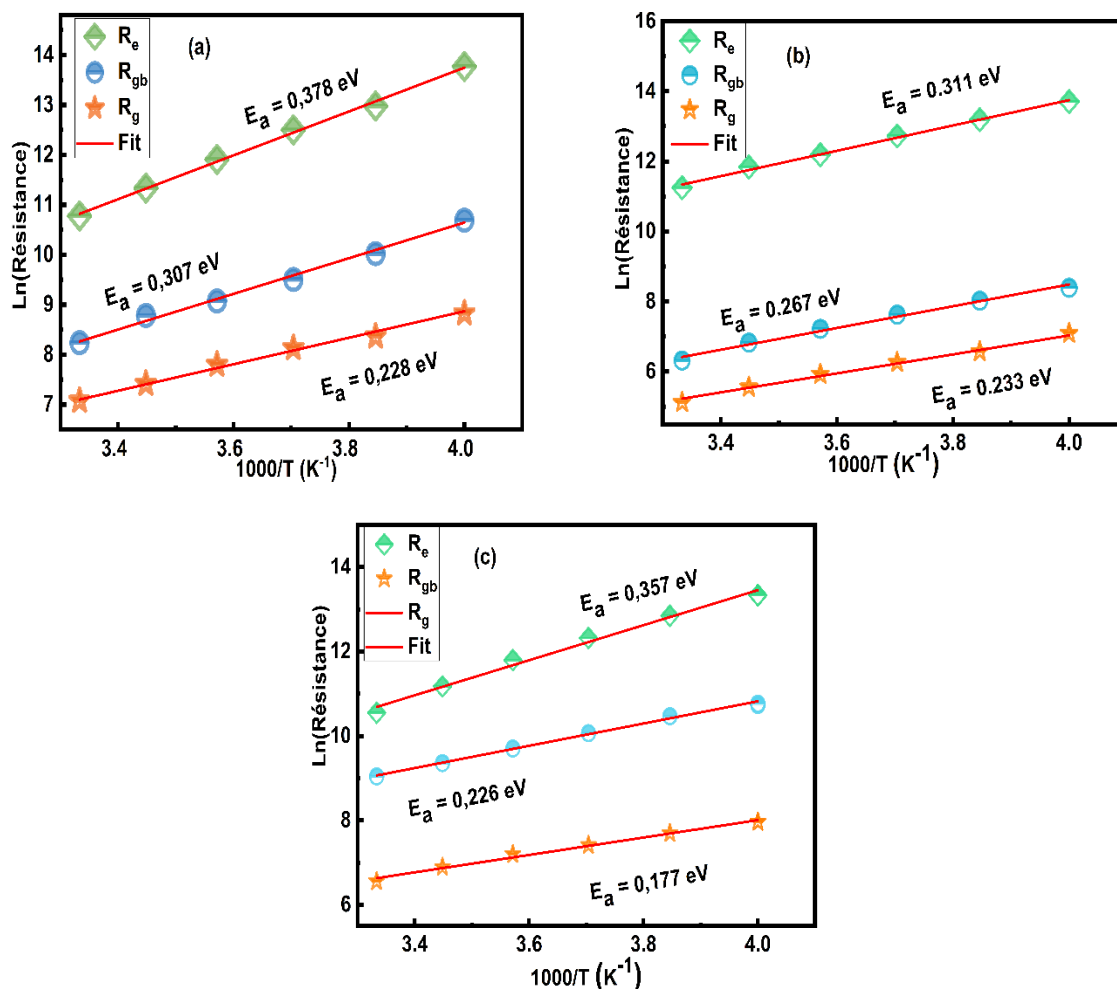


Figure III. 4: Variation logarithmique des résistances de l'électrode, (R_e) des joints de grains (R_{gb}) et des grains (R_g) en fonction de $1000/T$ des composés $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{1-x}Mn_xO_3$: (a) $x = 0,00$, (b) $x = 0,03$ et (c) $x = 0,06$.

II.2. Étude de la conductivité

La conductivité électrique est l'un des outils d'évaluation les plus caractéristiques concernant le comportement des porteurs de charges à l'échelle macroscopique et microscopique. Pour comprendre le comportement électrique et déterminer la nature de la conduction et les paramètres contrôlant ce processus, nous avons représenté sur la [figure III.5](#), la variation de la conductivité alternative en fonction de la fréquence dans la plage de température 200 - 360 K. Nous avons remarqué qu'il y a deux régions :

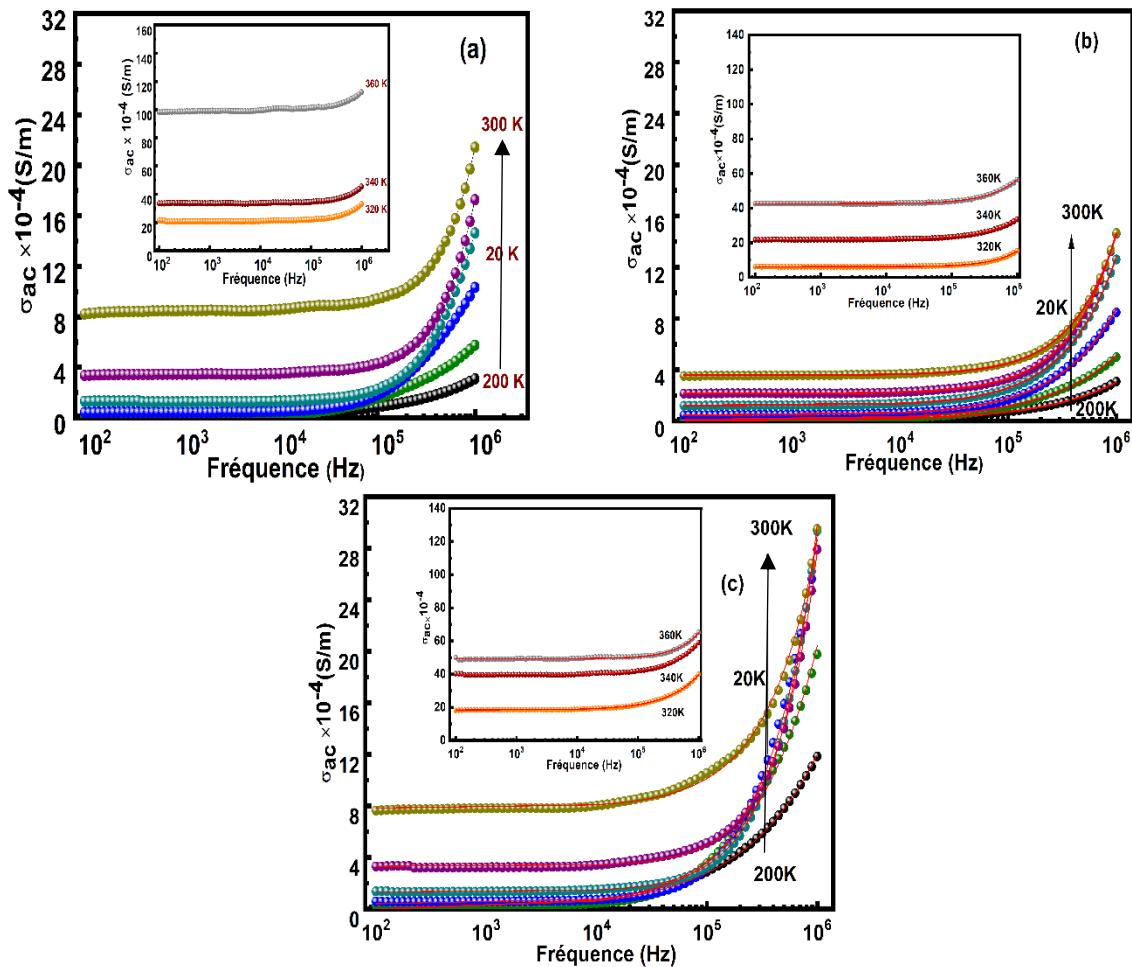


Figure III. 5: Dépendance en fréquence de la conductivité des composés $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{1-x}Mn_xO_3$: (a) $x = 0,00$, (b) $x = 0,03$ et (c) $x = 0,06$.

- Aux basses fréquences, la conductivité augmente avec la température indépendamment de la fréquence.
- Aux hautes fréquences, c'est la zone de dispersion correspondant à la conductivité alternative, qui augmente avec l'augmentation de la température.

La dépendance fréquentielle de la conductivité peut être exprimée selon la loi de puissance de Jonscher, par [12, 13] :

$$\sigma(\omega) = \sigma_{dc} + \sigma_{ac} = \sigma_{dc} + A\omega^S \quad (III.2)$$

Dans cette expression, σ_{dc} et σ_{ac} décrivent la conductivité en courant continu et en courant alternatif respectivement. A est une constante dépendante de la température. L'exposant « S », qui représente le degré d'interaction entre les ions et leur environnement, représente une source d'information impérative sur le modèle du mécanisme de conduction dans le matériau.

La dépendance thermique de la conductivité σ_{dc} , à $f=10^3$ Hz, est représentée sur la figure III.6. Sur cette figure, nous pouvons voir l'existence de deux régions différentes en fonction de la température. Dans la plage des basses températures ($T < 250K$), un comportement indépendant de la température est détecté pour tous les composés. Dans la région des hautes températures, la conductivité augmente avec l'augmentation de la température.

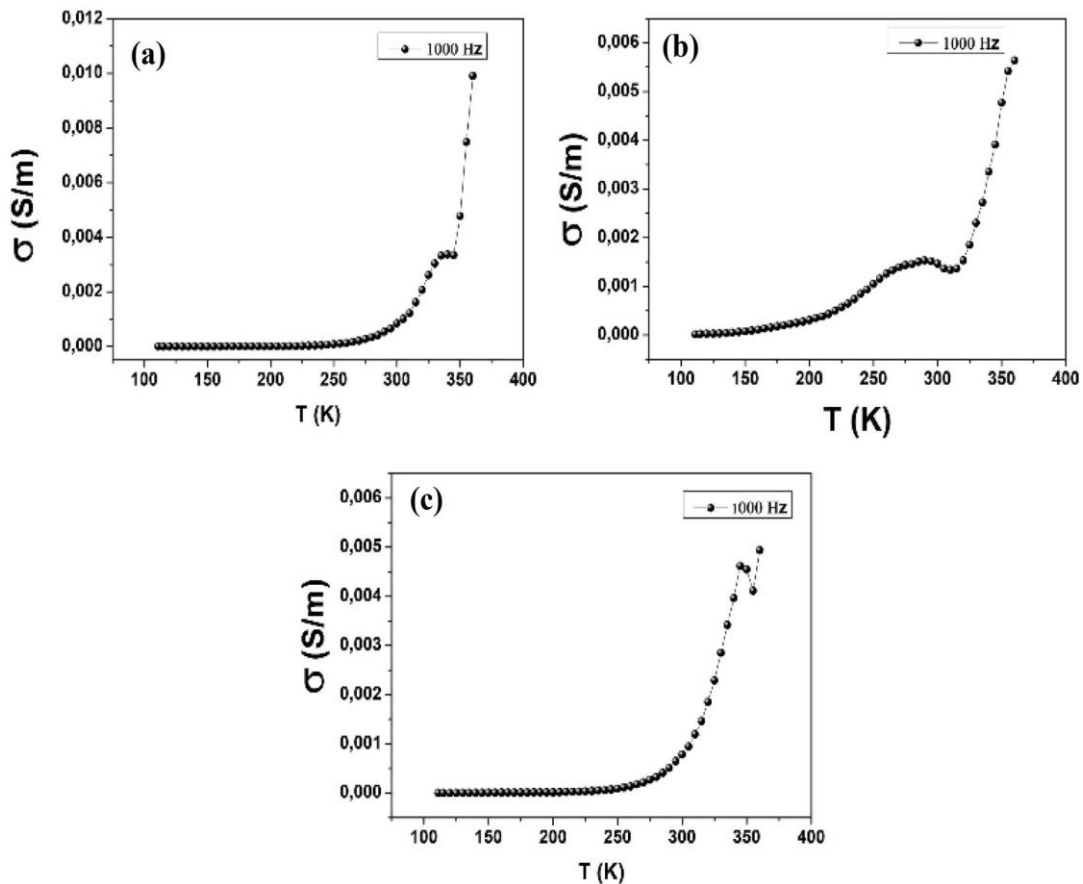


Figure III. 6: Dépendance thermique de la conductivité σ_{dc} , à $f=10^3$ Hz, des composés $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{1-x}Mn_xO_3$: (a) $x = 0,00$, (b) $x = 0,03$ et (c) $x = 0,06$.

La variation logarithmique de la conductivité continue en fonction de l'inverse de la température est illustrée à la [figure III.7](#). Cette variation peut être décrite par l'équation d'Arrhenius comme [\[14\]](#) :

$$\sigma_{dc} \cdot T = \sigma_0 e^{-\frac{E_a}{k_B T}} \quad (III.3)$$

Où σ_0 signifie le facteur pré-exponentiel, k_B est la constante de Boltzmann et E_a est l'énergie d'activation.

A partir des pentes de la forme linéaire de $\ln(\sigma_{ac} \cdot T)$ en fonction de $1000/T$, nous pouvons estimer les valeurs des énergies d'activation associées à la conduction en courant continu. Ces valeurs sont respectivement de $0,327$; $0,275$ et $0,298$ eV pour $x = 0,00$; $0,03$ et $0,06$.

La conductivité en courant alternatif σ_{ac} , qui obéit à la loi de puissance $A\omega^S$, augmente avec la fréquence.

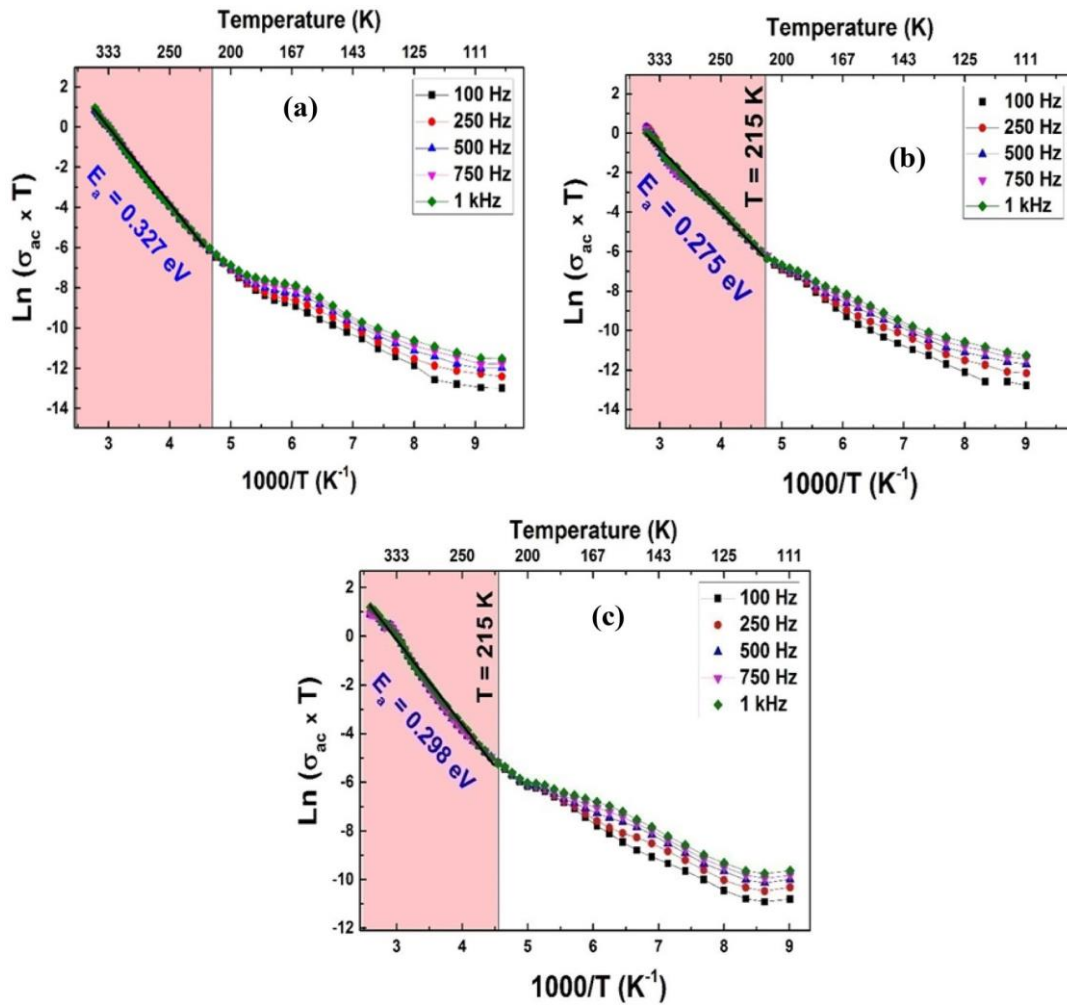


Figure III. 7: Variation du $\ln\sigma_{dc}$ en fonction $1000/T$ des composés $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{1-x}Mn_xO_3$ (a) $x = 0,00$, (b) $x = 0,03$ et (c) $x = 0,06$.

Pour déterminer le processus de conduction prédominant pour nos composés, nous devons choisir le modèle approprié en se basant sur le paramètre de loi de puissance de Jonscher "S" (Figure III.8). Sur la base de la variation du paramètre S en fonction de la température, plusieurs modèles ont été proposés pour déterminer la nature de la conduction comme le modèle de conduction par effet tunnel (Quantum Mechanical Tunneling QMT) où S est d'environ 0,8 et indépendant de la température [15], le modèle de saut de barrière corrélé (Correlated Barrier Hopping CBH) où S diminue avec l'augmentation de la température [16], le modèle de conduction par effet tunnel du petit polaron sans chevauchement (Non-overlapping Small Polaron Tunneling NSPT) où S augmente avec l'augmentation de la température [17] et le modèle de conduction par effet tunnel du grand polaron chevauchant (Overlapping Large Polaron Tunneling OLPT) où S diminue puis augmente avec l'augmentation de la température [18].

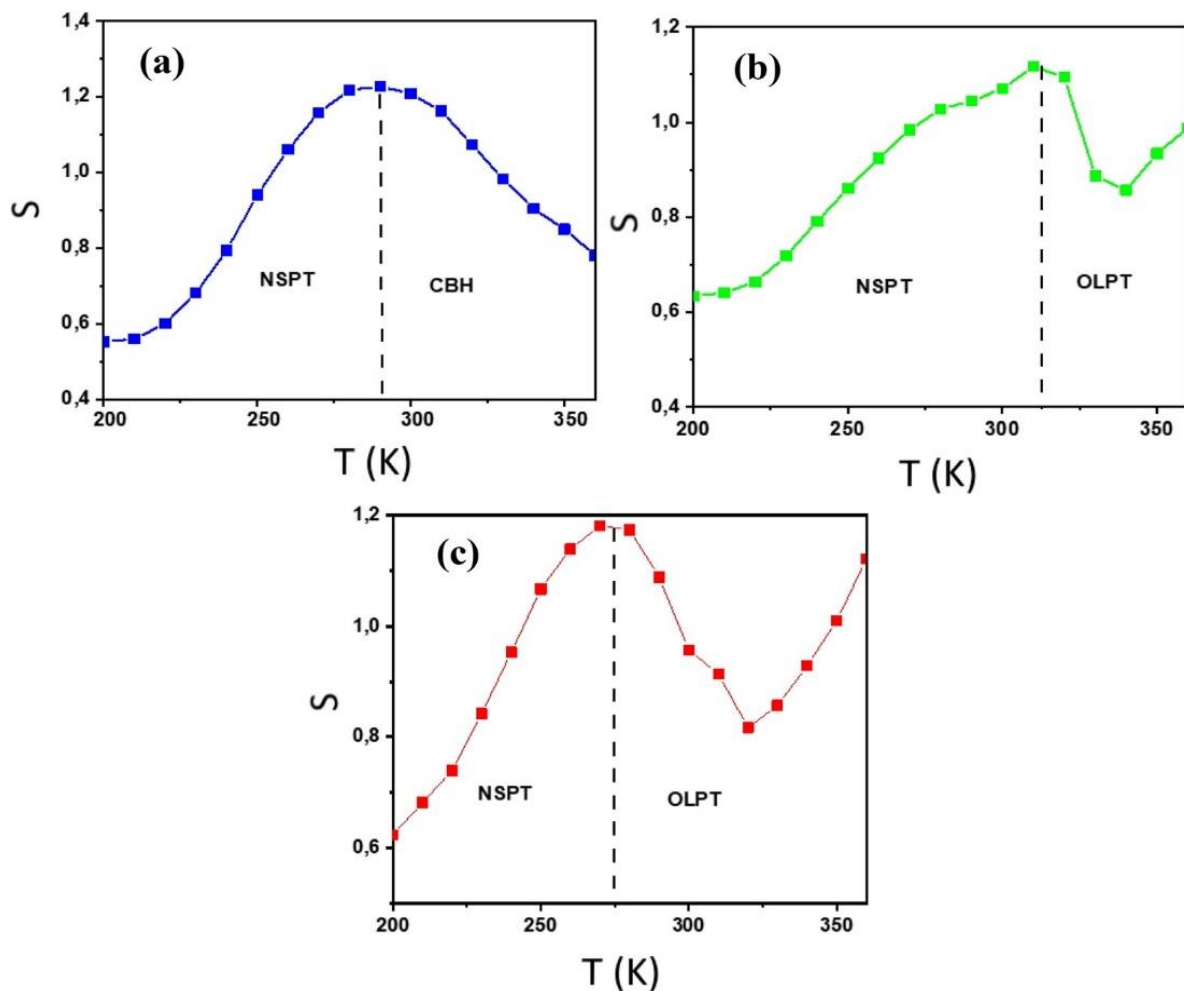


Figure III. 8: Variation en fonction de la température de l'exposant S des composés $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{1-x}Mn_xO_3$: (a) $x = 0,00$, (b) $x = 0,03$ et (c) $x = 0,06$.

• Pour les températures inférieures à 280K ($T < 280K$), l'exposant S augmente avec l'augmentation de la température pour les trois composés, le modèle de conduction par effet tunnel du petit polaron sans chevauchement NSPT est le modèle approprié à utiliser pour décrire le mécanisme de conduction des trois composés dans cette région.

L'exposant $S(T)$ peut être exprimé en fonction de la température par la formule suivante [17] :

$$S(T) = 1 + \frac{4k_B T}{W_M - k_B T \ln(\omega \tau_0)} \quad (III.4)$$

W_M représente l'énergie de liaison des porteurs de charges ; k_B la constante de Boltzmann et τ_0 le temps de relaxation.

Pour W_M très grand par rapport à $k_B T \times \ln(\omega \tau_0)$, l'équation de $S(T)$ devient :

$$S(T) = 1 + \frac{4k_B T}{W_M} \quad (III.5)$$

Les valeurs de W_M ont été déduites de la pente des courbes $S(T)$ dans le comportement CBH. Les valeurs obtenues sont de l'ordre de 0,038 eV ; 0,043 et 0,086 eV pour $x = 0,00$; 0,03 et 0,06 respectivement. L'insertion de manganèse à la place du fer a un effet sur l'énergie de liaison.

• Pour les températures supérieures à 280K ($T > 280K$) :

Pour $x = 0$, l'évolution de S en fonction de la température indique que le modèle de saut de barrière corrélé CBH est le modèle théorique le plus adéquat pour décrire le mécanisme de conduction électrique. Ce modèle représente les sauts de porteurs de charge entre les sites au-dessus de la barrière de potentiel qui les sépare.

Dans ce modèle, $S(T)$ est donné par :

$$S(T) = 1 - \frac{6k_B T}{W_M + k_B T \ln(\omega \tau_0)} \quad (III.6)$$

Pour les grandes valeurs de $W_M/(k_B T)$, l'équation (Eq.15) devient [19] :

$$S(T) = 1 - \frac{6k_B T}{W_m} \quad (III.7)$$

L'énergie W_M , nécessaire pour déplacer un électron d'un site à un autre, a été déduite de la pente de $(1-S)$ en fonction de la température. Elle est égale à 0,086 eV. Nous remarquons l'augmentation de la valeur W_M avec l'augmentation de la température, ce qui correspond à la diminution de l'exposant S . Ainsi, le nombre de porteurs libres, qui peuvent sauter par-dessus la barrière, augmente [20].

Pour $x=0,03$ et 0,06 ; la variation du paramètre « S » en fonction de la température suggère que le modèle de conduction par effet tunnel du grand polaron chevauchant OLPT

est le modèle le plus approprié pour caractériser le mécanisme de conduction électrique dans les composés $x=0,03$ et $x=0,06$, respectivement. On peut conclure que la substitution du fer Fe par le manganèse Mn influence largement le mécanisme de conduction.

L'une des caractéristiques fondamentales des ferrites est la forte corrélation entre la microstructure et les propriétés physiques. Nos composés ont des propriétés électriques élevées et une bonne stabilité thermique et chimique. Ils sont sensibles à de nombreuses applications technologiques telles que les condensateurs, les capteurs de gaz, les nouvelles têtes de lecture, les piles à combustible, etc.

III. Etude des propriétés diélectriques du composé $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{0,97}Cr_{0,03}O_3$

Dans cette étude, nous avons effectué des mesures par spectroscopie d'impédance afin d'étudier l'effet de la substitution par le Cr sur les propriétés électriques du matériau $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}FeO_3$.

III.1 Etudes d'impédance

La [figure III.9](#) représente l'évolution de la partie réel Z' en fonction de la fréquence pour le composé $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{0,97}Cr_{0,03}O_3$. Cette variation présente trois comportements différents en fonction de la fréquence. Dans la première région (1), correspondant aux basses fréquences, les valeurs de Z' diminuent au fur et à mesure que la température augmente indépendamment de la fréquence. Les valeurs constantes de Z' à différentes températures indiquent une accumulation de porteurs de charges aux joints des grains [\[4\]](#). La grande mobilité des porteurs de charges dans la seconde région (2) provoque une diminution progressive de l'amplitude de Z' à mesure que la température et la fréquence augmentent, ainsi qu'une augmentation de la conductivité alternative. Les valeurs de Z' se confondent indépendamment de la température aux hautes fréquences (région 3). Ce comportement pourrait éventuellement être lié à la libération des charges d'espace. En fait, la barrière de charge pourrait diminuer graduellement sous l'influence de la température [\[3, 21\]](#) entraînant ainsi une réduction considérable de la résistance du courant alternatif pour devenir négligeable et, par conséquent, une amélioration de la conduction.

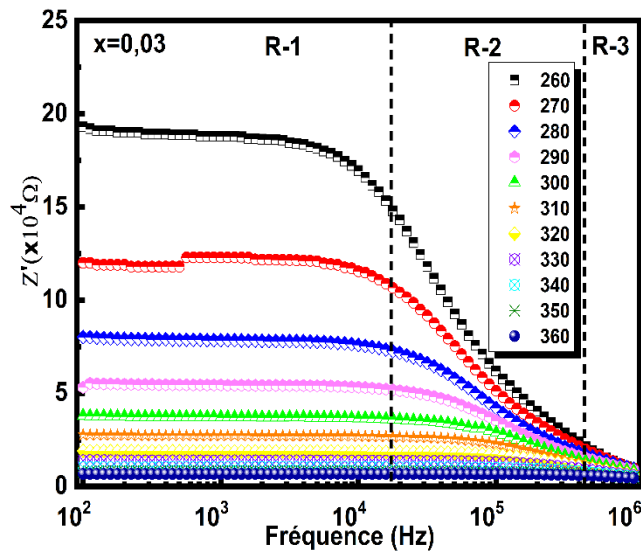


Figure III. 9: Dépendance en fréquence de la partie réelle (Z') à différentes températures du composé $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{0,97}Cr_{0,03}O_3$

Généralement, chaque région électro activé du matériau polycristallin est représentée par un élément résistance-capacité (RC) parallèle. Dans les tracés d'impédance imaginaire (Z''), un pic de Debye est associé à chaque composante RC dont les valeurs de fréquence f_{max} et d'amplitude Z''_{max} sont données par $2\pi f_{max} \cdot RC = 1$ et $Z''_{max} = R / 2$ respectivement. Il peut également être vu comme un demi-cercle dans les tracés Z'' vs. Z' dont le circuit équivalent de l'échantillon sera formé par une série de ces éléments RC parallèles. R et C du circuit électrique équivalent peuvent être déterminé à partir de ceux de Z''_{max} en utilisant les deux équations précédentes.

La variation de la partie imaginaire de l'impédance (Z'') en fonction de la fréquence du composé $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{0,97}Cr_{0,03}O_3$ est représentée sur la [figure III.10 a](#) pour différentes températures. Nous pouvons noter que chaque courbe présente une valeur maximale, Z''_{max} , qui décroît avec l'augmentation de la température, indiquant un pic de relaxation à une fréquence (f_{max}). Cette relaxation diélectrique est unique, confirmée par plusieurs considérations :

- i) Aucune modification de la pente de la représentation relative de Z' en fonction de Z''/f (illustrée à l'intérieur de la [figure III.10 b](#)) [22].
- ii) un seul arc à chaque température dans le plan d'impédance [[figure III.11](#)].

Les fréquences de relaxation des grains et des joints de grains sont très proches, induisant ainsi une relaxation unique dans les spectres de la partie imaginaire Z'' résultant d'un degré élevé de chevauchement entre les éléments Contributeurs.

Nous pouvons voir clairement que les pics de relaxation se déplacent vers la région de hautes fréquences, ce qui peut induire une augmentation du temps de relaxation et une diminution de la résistance du matériau massif (en poudre) [23]. En conséquence, ce résultat confirme le comportement d'Arrhenius dans le composé étudié [24]. De plus, à hautes fréquences, nous observons une fusion des courbes Z'' qui peut être attribuée à une accumulation de charges d'espace dans le matériau car elle ne nécessite pas de temps pour se relaxer en raison de la polarisation de la charge d'espace, qui diminue avec l'augmentation de la fréquence [25].

Il est important de mentionner que la substitution d'ions Fe par ceux de Cr entraîne un déplacement du pic de relaxation vers les hautes fréquences avec une diminution du Z'' . En ajoutant cet effet à celui de la température, nous pouvons supposer que le processus de substitution peut améliorer les propriétés électriques du matériau étudié. Ces résultats sont confirmés par la diminution de l'énergie d'activation après la substitution, comme le prouve la variation logarithmique de $\ln(f_{\max})$ en fonction de $1000/T$ représentée dans la figure III.10b, suivant la loi d'Arrhenius ci-dessous [14] :

$$f_{\max} = f_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (\text{III.8})$$

Où f_{\max} représente la fréquence attribuée à la valeur maximale de la partie imaginaire de l'impédance complexe Z'' pour chaque température, f_0 est un facteur pré-exponentiel, E_a est l'énergie d'activation et k_B est la constante de Boltzmann.

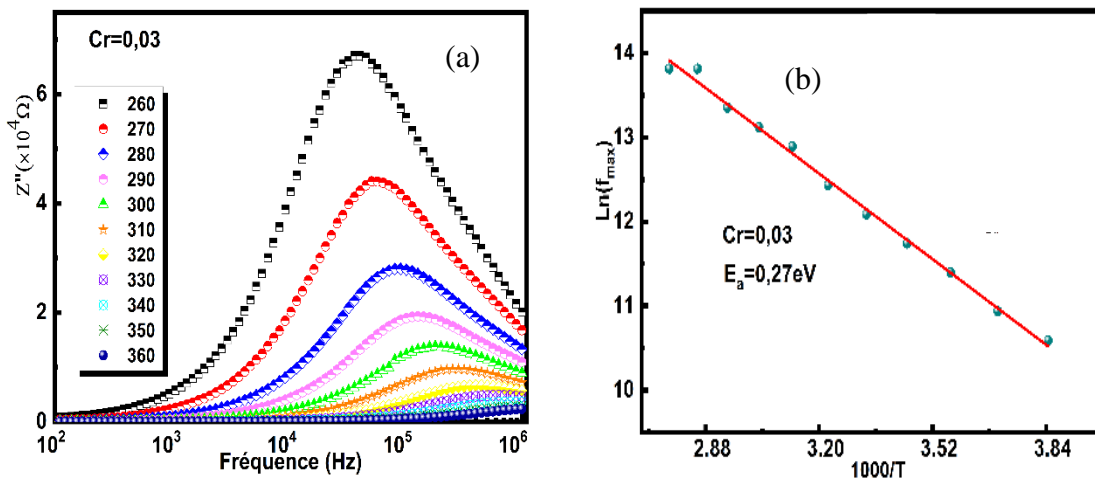


Figure III. 10: (a) Dépendance en fréquence de la partie imaginaire (Z'') à différentes températures, (b) variation de $\ln(f_{\max})$ en fonction de $1000/T$ du composé $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{0,97}Cr_{0,03}O_3$

La figure III.11 montre les tracés de Nyquist du composé $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{0,97}Cr_{0,03}O_3$. Comme observer, toutes les courbes présentent la forme de demi-cercles où les diamètres diminuent à mesure que la température augmente indiquant un processus de conduction activé thermiquement [26]. La décentralisation des demi-cercles observés indique un processus de relaxation de type non Debye [27].

Nous avons modélisé les données d'impédance expérimentales par un circuit électrique équivalent à l'aide du logiciel Z-view. Le processus d'ajustement conduit à une combinaison en série des 2 circuits suivants $R_g//CPE_g$ et $R_{gb}//CPE_{gb}$ pour le composé $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{0,97}Cr_{0,03}O_3$ (voir à l'intérieur de la figure III.11). Cette différence par rapport au composé sans chrome peut être due au processus expérimental lors du dépôt de l'électrode. Les paramètres théoriques extraits de l'ajustement du circuit équivalent à différentes températures sont résumés dans le tableau III.2.

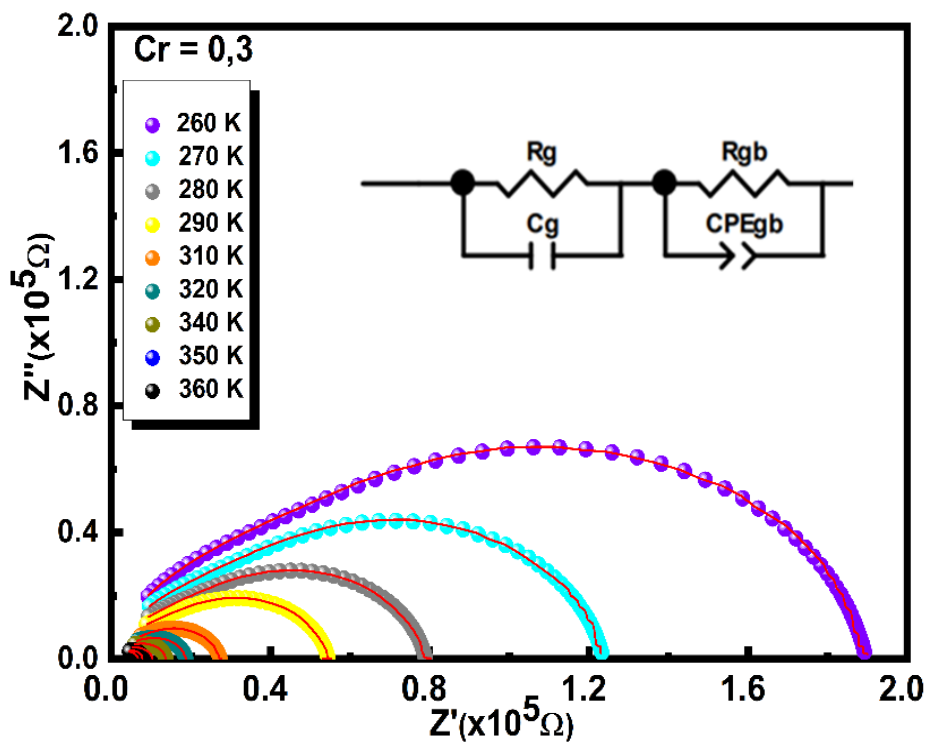


Figure III. 11: Tracés de Nyquist et circuit équivalent du composé $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{0,97}Cr_{0,03} O_3$

Tableau III. 2: Paramètres électriques déduites du diagramme complexe à des températures choisies du composé $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{0,97}Cr_{0,03}O_3$

x=0,03 T (K)	Joints des grains			grains	
	R_{gb} ($10^5\Omega$)	CPE_{gb} ($10^{-11}F$)	α	R_g ($10^4\Omega$)	C_g ($10^{-10}F$)
260	1,667	1,831	0,837	2,464	1,258
270	1,061	1,690	0,853	1,805	1,188
280	0,662	1,636	0,865	1,290	1,170
290	0,444	1,553	0,877	1,019	1,150
300	0,291	1,179	0,903	0,817	1,164
310	0,175	5,861	0,751	0,967	9,507
320	0,120	7,962	0,740	0,675	8,244
330	0,089	5,831	0,762	0,474	8,663
340	0,066	2,931	0,806	0,360	9,058
350	0,051	2,029	0,830	0,265	8,990
360	0,047	1,450	0,850	0,191	1,090

III.2. Analyse électrique :

III.2.1. Conductivité en courant continu σ_{dc} :

La variation logarithmique de la conductivité $\ln(\sigma_{ac})$ en fonction de $1000/T$ des matériaux étudiés à différentes fréquences, représentée sur la figure III.12a, montre un comportement linéaire qui change de pente au domaine des basses températures. En conséquence, nous pouvons supposer la présence de deux mécanismes de conduction différents avec des énergies d'activation différentes. Par conséquent, à des températures plus élevées, Nous pouvons suggérer que le saut des charges se produit uniquement entre les sites voisins tout en supposant que l'indépendance de la plage de saut et de l'énergie d'activation avec la température obéissent au modèle d'Arrhenius donné par [28] :

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (III.9)$$

Aux basses températures, Mott suppose que la plage de saut dans cette région peut être plus grande que la distance entre les sites équivalents voisins à cause de la faible énergie d'activation indiquant un processus de saut à distance variable (Variable Range Hopping VRH) [29]. Ce comportement a été confirmé par la variation linéaire de $\ln(\sigma_{dc})$ en fonction de $T^{-0,25}$ représenté sur la figure III.12b. Ce type de comportement peut être expliqué par la diminution de la concentration des porteurs de charges à basse température et la faible énergie thermique incapable d'activer le processus de saut comme rapporté dans plusieurs recherches sur les

matériaux de type pérovskite [30-32]. Dans ce cas, la conductivité σ_{dc} peut être exprimée sous la forme [29] :

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp\left(-\left(\frac{T_0}{T}\right)^4\right) \quad (III.10)$$

Où σ_0 une constante et T_0 la température caractéristique de Mott, donnée par l'expression suivante :

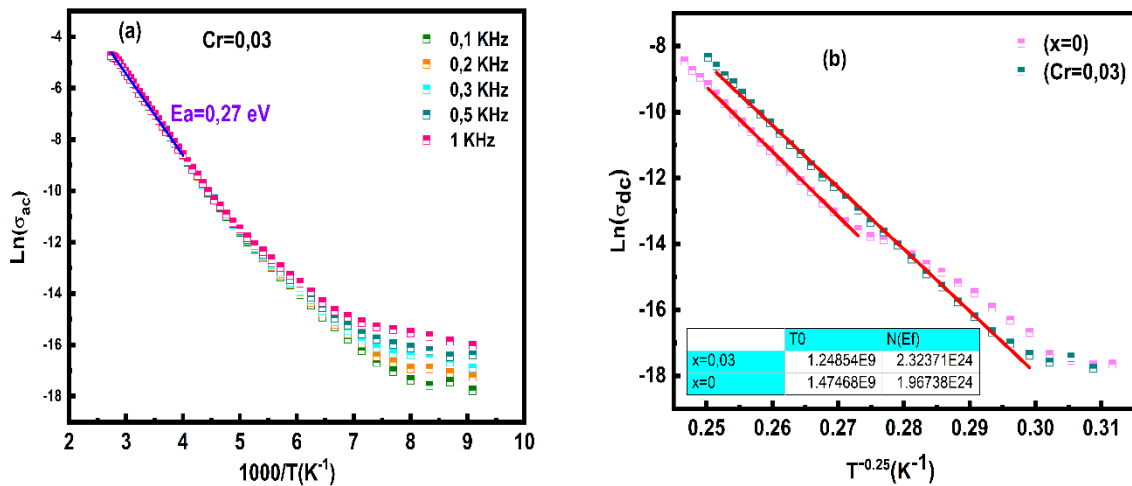
$$T_0 = \frac{16}{k_B \cdot N(E_F) \cdot \alpha^3} \quad (III.11)$$

$N(E_F)$ représente la densité des états au voisinage de l'énergie de Fermi et α désigne le facteur de décroissance de la fonction d'onde localisée.

Les valeurs calculées de $N(E_F)$ prouvent une augmentation suite à la substitution qui est en accord avec la variation de l'énergie d'activation du grain comme le montre la Figure III.12b. Dans ce cas, l'effet de la température sur l'évolution de l'énergie d'activation de la conductivité, E_a est régi par l'expression suivante [28] :

$$E_a = -\frac{d(\ln(\sigma_{dc}))}{d((k_B T)^{-1})} \quad (III.12)$$

Ainsi, la variation de E_a avec la température affichée dans la figure III.12c est différente de celle du modèle d'Arrhenius qui suppose l'indépendance de la température.



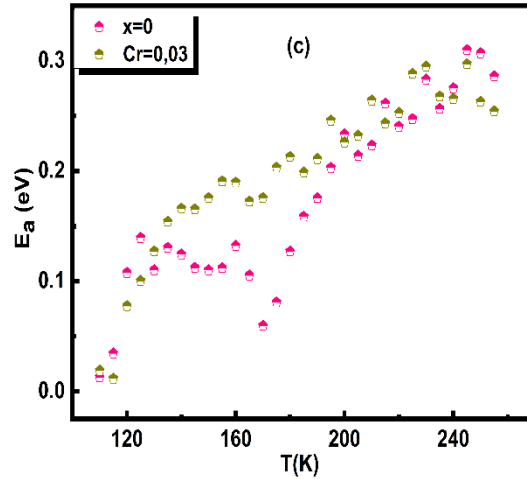


Figure III. 12: (a) Variation de $\ln(\sigma_{ac})$ en fonction de $1000/T$, (b) Variation de $\ln\sigma_{dc}$ en fonction de $T^{-0,25}$, (c) variation de l'énergie d'activation en fonction de la température pour $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{1-x}Cr_xO_3$ ($x=0,0$ et $x= 0,03$)

La dépendance à la température de l'énergie de saut $W(T)$, représentée sur la [figure III.13](#) suit l'équation [III.13](#) donnée par [\[28\]](#) :

$$W(eV) = \frac{k_B \cdot T^{\frac{3}{4}} \cdot T_0^{\frac{1}{4}}}{4} \quad (III.13)$$

Comme il est claire, l'énergie de saut de W augmente avec la température en supposant une dynamique de conduction polaronique VRH pour l'échantillon $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{0,97}Cr_{0,03}O_3$.

Sur la même figure nous avons représenté la variation moyenne de la distance de saut $R_h(T)$ en fonction de la température donnée par l'équation suivante [\[28\]](#):

$$R_h(\text{\AA}) = \frac{3}{8} \cdot \alpha \cdot \left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}} \quad (III.14)$$

La variation thermique de R_h prouve que la distance de saut diminue, indiquant 250 K comme la température maximale correspondante à la distance de saut la plus courte et favorisant la dominance du processus VRH [\[34\]](#). Cette température présente également le point de croisement du mécanisme VRH au modèle d'Arrhenius.

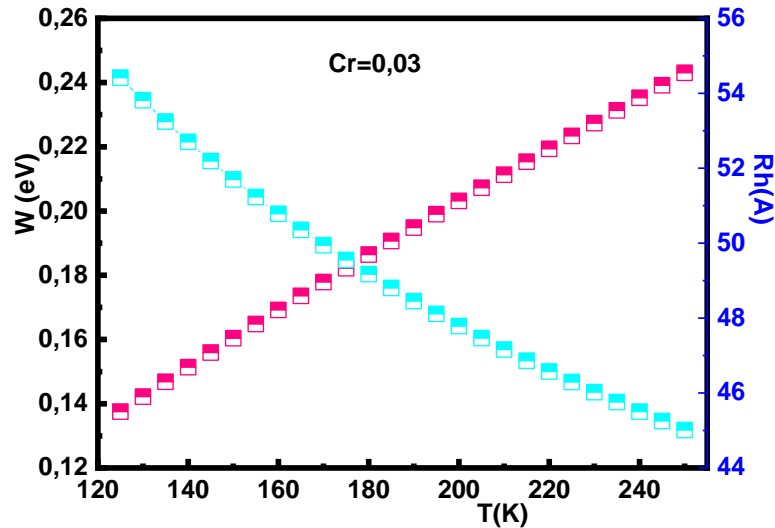


Figure III. 13: Variation de l'énergie et de la distance de saut en fonction de la température du composé $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{0,97}Cr_{0,03}O_3$

III.2.2. Conductivité en courant alternatif σ_{ac}

La variation de la conductivité en fonction de la fréquence du composé $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{0,97}Cr_{0,03}O_3$ a été étudiée dans la plage de température 260-360K. En effet, la Figure III.14a prouve que les spectres de conductivité σ_{ac} du composé $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{0,97}Cr_{0,03}O_3$ suit la loi de puissance de Jonscher exprimée par [33]:

$$\sigma_{ac} = \sigma_{dc} + A\omega^S \quad (III.15)$$

où σ_{dc} représente la conductivité en courant continu, ω la fréquence angulaire, S est un paramètre dépendant de la température et présentant le degré d'interaction entre les ions mobiles et les réseaux qui les entourent [34]. A représente une constante liée à la force de polarisabilité.

Les données expérimentales de la conductivité $\sigma_{ac}(f)$ ont été ajustées selon l'Eq.III.15 pour identifier le processus de conduction dans le matériau étudié.

Comme observé sur la figure III.14a, les spectres de conductivité AC du composé $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{0,97}Cr_{0,03}O_3$ restent presque constants aux basses fréquences de (10^2 - 10^5 Hz). Après cela, ils commencent à augmenter, ce qui peut être attribué à la relaxation de l'atmosphère ionique après le mouvement des particules [23].

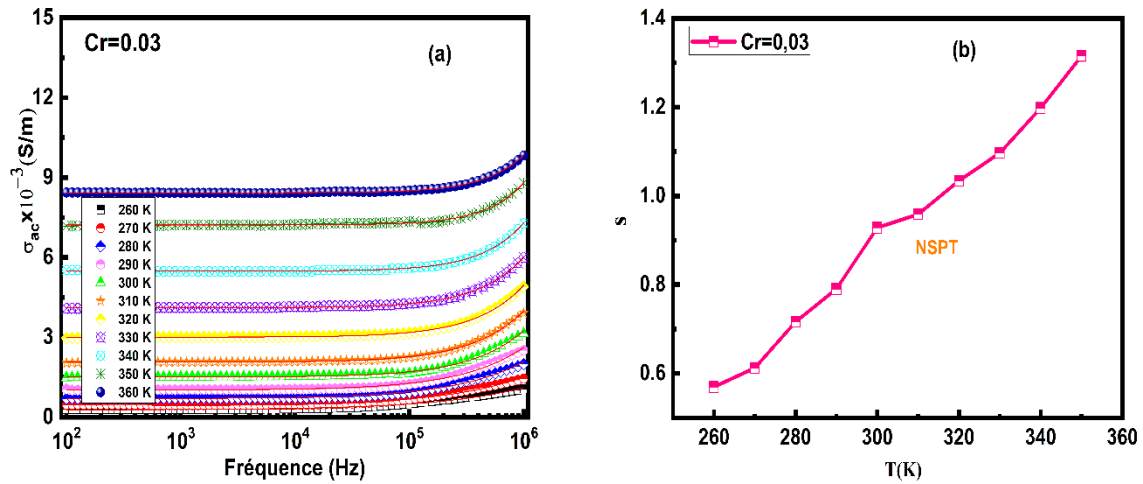


Figure III. 14: (a) Variation de la conductivité électrique en fonction de la fréquence à différentes températures, (b) variation de l'exposant S du composé $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{0,97}Cr_{0,03}O_3$

D'autre part, la dépendance à la température de l'exposant (s) du composé $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{0,97}Cr_{0,03}O_3$ prouve la présence d'un seul processus de conduction NSPT indiquant que la substitution conduit à une homogénéité et une uniformité dans le processus de conduction (figure III.14b). Il est également important de mentionner qu'à des températures plus élevées, (s) atteint des valeurs supérieures à l'unité, ce qui s'explique par le saut localisé de l'espèce sans quitter le voisinage [23, 35].

IV. Etudes des propriétés diélectriques de la série $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{0,97}Ti_{0,03}O_3$

IV.1. Etudes d'impédance

La figure III.15 montre la dépendance en fréquence de la partie réelle de l'impédance (Z'), à différentes températures comprises entre 260 K et 360 K. Chaque spectre de Z' révèle trois principales régions. Aux basses fréquences (R-1), chaque courbe de Z' est indépendante de la fréquence. La partie réelle de l'impédance présente un grand plateau de Z' . La valeur maximale de Z' diminue avec l'augmentation de la température. Le comportement déjà mentionné est attribué à la diminution de la densité de la charge piégée. Dans la littérature, la dépendance en température de Z' est expliquée par l'augmentation de la mobilité des porteurs de charges [36]. Dans la gamme des fréquences moyennes (R-2), Z' diminue avec l'augmentation de la température et de la fréquence à cause de la grande mobilité des porteurs de charges dans cette région, ce qui entraîne une augmentation de la conductivité alternative. Dans la gamme des fréquences plus élevées (R-3), les courbes de Z' se confondent

indépendamment de la température et de la fréquence. Un tel comportement est attribué à la présence d'une zone de charge d'espace dans le composé étudié [37, 4]. Le même comportement est rapporté et étudié dans des structures de pérovskite similaires comme les manganites $Pr_{0,7}Ca_{0,3}Mn_{0,95}Fe_xO_3$ ($x=0 ; 0,002 ; 0,05$ et $0,1$) [36, 37].

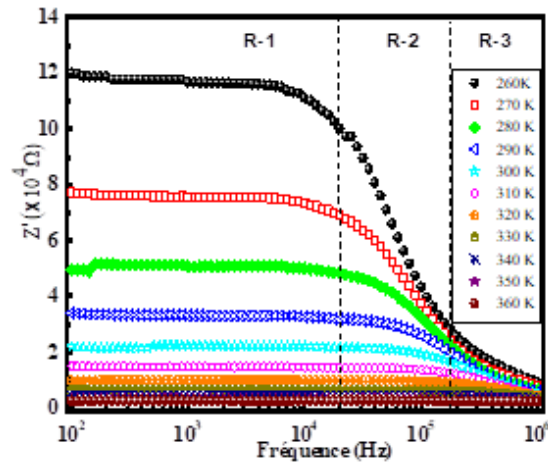


Figure III. 15: Variation de la partie réelle de l'impédance (Z') en fonction de la fréquence du composé $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{0,97}Ti_{0,03}O_3$ à différentes températures.

La figure III.16a montre la dépendance en fréquence de la partie imaginaire de l'impédance (Z''). Les mesures ont été effectuées à différentes valeurs de température. Pour chaque valeur de température, les résultats obtenus indiquent la présence d'un pic de Z'' à une valeur de fréquence spécifique f_{max} . L'apparition de ce pic de Z'' est due à la présence d'un phénomène de relaxation dans les composés étudiés [17, 33]. La présence d'un pic plus large peut être lié à l'activation d'un processus de relaxation aux joints de grain [36]. En augmentant la température, le maximum de Z'' se décale vers les hautes fréquences.

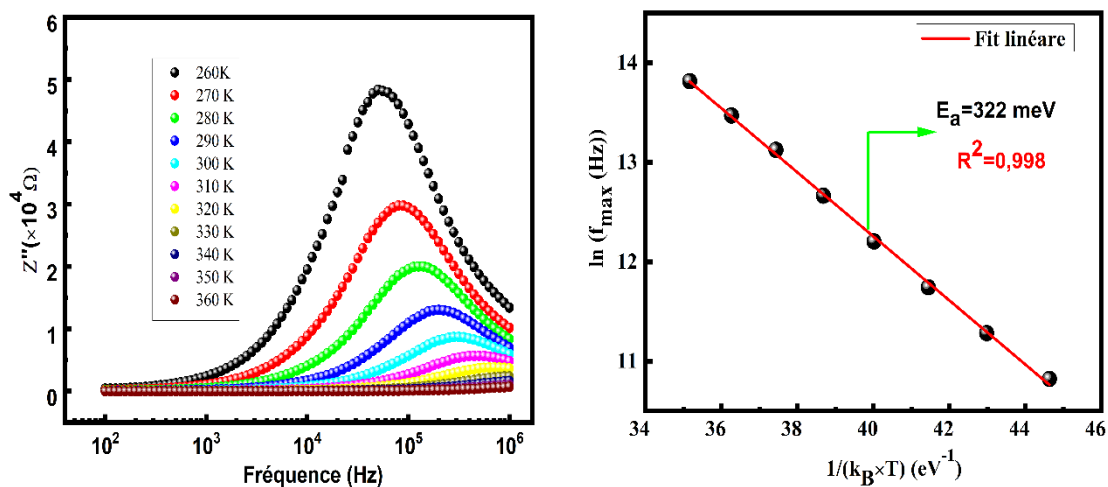


Figure III. 16: (a) Variation de la partie imaginaire (Z'') en fonction de la fréquence à différentes températures, (b) Variation de $\ln(f_{max})$ en fonction de $1/(k_B.T)$ du composé $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{0,97}Ti_{0,03}O_3$.

La variation observée sur la [figure III.16a](#) indique l'existence d'un phénomène de relaxation activé thermiquement (activation des dipôles) dans le composé. Aussi, l'augmentation de la température s'accompagne d'une diminution plus forte sur les hauteurs des pics [\[36\]](#). Dans l'oxyde de type pérovskite $Pr_{0,7}Ca_{0,3}Mn_{0,95}Fe_{0,05}O_3$, le résultat mentionné ci-dessus est expliquée par l'accumulation des porteurs de charges. Un tel résultat est dû à la réduction des propriétés résistives du composé étudié [\[5, 38\]](#).

La dépendance en température de la fréquence de relaxation, correspondant au maximum de Z'' , peut être décrit en utilisant la loi d'Arrhenius [\[39, 40\]](#):

$$f_{\max} = f_0 \exp\left(-\frac{E_a}{TK_B}\right) \quad (\text{III.16})$$

Où:

f_0 est un terme pre-exponentiel, E_a est l'énergie d'activation de la relaxation et K_B est la constante de Boltzmann $=8,617 \cdot 10^{-5} \text{ eV K}^{-1}$.

Nous avons représenté sur la [figure III.16b](#) l'évolution de $\ln(f_{\max})$ en fonction de $1/(k_B T)$. La configuration susmentionnée est adoptée pour déduire la valeur de l'énergie d'activation à partir de la variation de la fréquence de relaxation f_{\max} en fonction de la température. Les résultats expérimentaux obtenus sont ajustés à l'aide d'un fit mathématique linéaire. Ainsi, la valeur de l'énergie d'activation E_a estimée est égale à 322 meV.

La [figure III.17a](#) représente l'évolution de Z'' en fonction de Z' à différentes valeurs de températures. Chaque courbe de Nyquist indique l'apparition d'un ou plusieurs arcs de cercle, probablement dû à l'activation d'un ou plusieurs types de processus de relaxation. En augmentant la température, les rayons des arcs de cercle diminuent. La variation mentionnée ci-dessus indique l'activation thermique du processus de conduction et le comportement semi-conducteur du composé [\[41, 42\]](#). Un processus de relaxation non-Debye [\[43, 44\]](#) est indiqué puisque les demi-cercles ne sont pas centrés sur l'axe réel (centrés sous l'axe réel). Dans la littérature, la présence de petits arcs semi-circulaires, à des fréquences plus basses, est attribuée à la présence de phases cristallographiques dissemblables (régions électro-actives conventionnelle). Un tel comportement a été récemment observé dans la pérovskite $Pr_{0,7}Ca_{0,3}Mn_{0,95}Fe_{0,05}O_3$ [\[36\]](#). Dans la structure pérovskite déjà mentionnée, la présence d'arc semi-circulaire, du côté des fréquences intermédiaires, est attribuée aux effets de joint de grains [\[36\]](#). Dans les matériaux pérovskites, l'existence d'arc semi-circulaire, à des fréquences plus élevées, est attribuée à la contribution de poudre conductrice. Pour déterminer le meilleur circuit

électrique équivalent qui module la réponse électrique du matériau, un logiciel Z-View [45] est largement proposé. Dans la présente étude, il y a deux résistances connectées en série, dont la 2^{ème} en parallèle avec CPE (R_2 -CPE). L'impédance CPE est exprimée par la relation suivante :

$$Z_{CPE} = \left(\frac{1}{D(j\omega)^\alpha} \right) \quad (III.17)$$

Où D est un facteur de proportionnalité, ω est la fréquence angulaire et α est un exposant empirique avec des valeurs entre 0 et 1.

Les paramètres déduits R_{gb} , R_g , CPE et α sont résumés dans le [tableau III.3](#). En fait, les valeurs de R_{gb} obtenues sont plus grandes que celles de R_g , ce qui confirme que le processus de conduction est essentiellement lié à la contribution des joints de grains. La variation logarithmique des valeurs déduites de R_{gb} en fonction de l'inverse de la température est représentée sur la [figure III.17b](#). L'énergie d'activation, déduite de la variation de la résistance des joints de grains en fonction de la température, est égale à 317 meV, ce qui est très proche de l'énergie d'activation obtenue à la [figure III.16b](#).

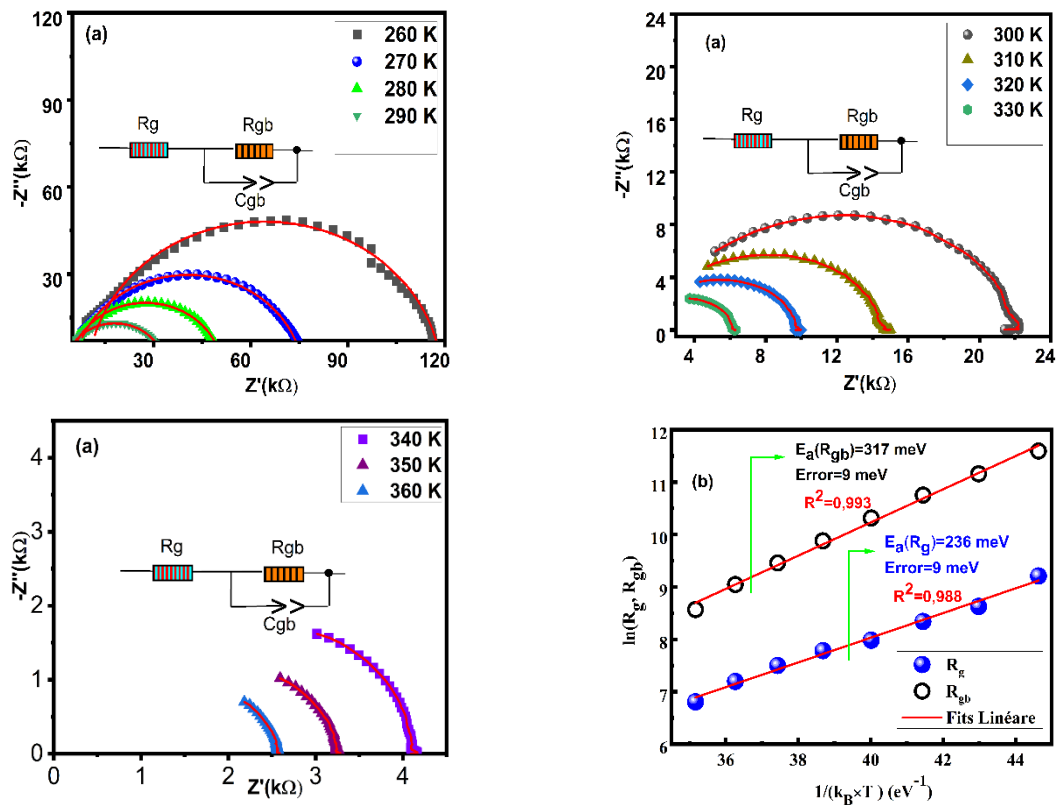


Figure III. 17: (a) Tracés de Nyquist (Z'' en fonction de Z') à différentes températures, (b) Variation du $\ln(R_g, R_{gb})$ en fonction de $(1/(k_B \cdot T))$ du composé $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{0,97}Ti_{0,03}O_3$.

Tableau III. 3: Paramètres électriques du circuit équivalent déduits des spectres d'impédance complexes pour différentes températures du composé $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{0,97}Ti_{0,03}O_3$.

T (K)	R_g (Ω)	R_{gb} (Ω)	CPE (10^{-11} F)	α
260	10000	108650	5,72	0,92
270	5586	70780	9,52	0,89
280	4195	46780	9,12	0,90
290	2933	30237	9,40	0,90
300	2402	19556	7,10	0,92
310	1812	12832	7,23	0,93
320	1334	8485	7,64	0,93
330	905	5263	6,80	0,94
340	544	3579	3,78	0,98
350	592	2672	9,72	0,92
360	549	2021	9,02	0,94

IV.2. Analyse électrique :

Dans la littérature, les mesures de la conductivité, par spectroscopie d'impédance complexe, sont utilisés pour obtenir des informations sur les mécanismes de conduction dans différentes classes de matériaux. Dans le présent travail, nous illustrons, sur la [figure III.18a](#), la variation de la conductivité en fonction de la fréquence pour différentes valeurs de la température. A partir des courbes obtenues dans la [figure III.18a](#), nous constatons que la conductivité suit la loi universelle de Jonscher :

$$\sigma(\omega) = \sigma_{dc} + A \omega^S \quad (\text{III.18})$$

Le paramètre «S» est l'exposant de fréquence. La dépendance de «S» à la température est utilisée pour déduire le mécanisme de conduction activé dans la région dynamique des spectres. Dans le présent travail, la dépendance à la température de l'exposant de fréquence «S» est illustrée sur la [figure III.18b](#).

Dans la littérature, différents modèles ont été proposés pour expliquer la réponse électrique des matériaux dans la région dynamique des spectres. En conséquence, le modèle de conduction par effet tunnel (the Quantum Mechanical Tunneling (QMT) model) [46], le modèle de saut de barrière corrélé (Correlated Barrier Hopping (CBH) model) [46], le modèle de conduction par effet tunnel du petit polaron sans chevauchement (Non-overlapping Small Polaron Tunneling (NSPT) model) et le modèle de conduction par effet tunnel du grand polaron chevauchant

(Overlapping Large-Polaron Tunneling (OLPT) model) [46], sont utilisés pour appréhender le transport des porteurs de charges entre deux sites conducteurs.

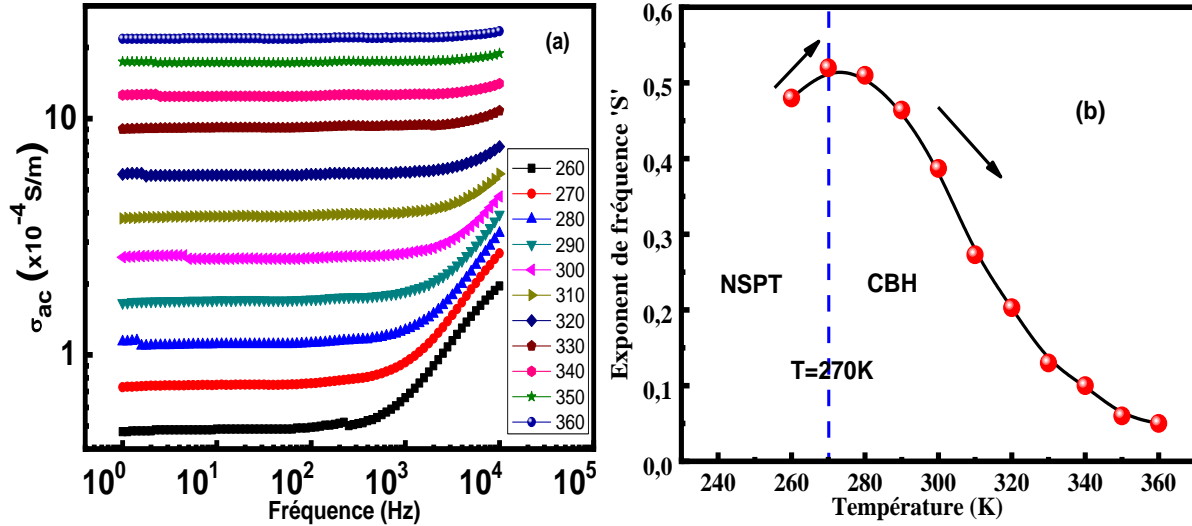


Figure III. 18: (a) Spectres de conductivité à différentes températures, (b) Dépendance à la température de l'exposant de fréquence 'S' du composé $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{0,97}Ti_{0,03}O_3$

Dans le cas du processus de conduction par effet tunnel pour les structures pérovskites, nous constatons que l'exposant de fréquence «S» est indépendant de la température ($S=0,81$) [47]. Un tel résultat expérimental est en bon accord avec les résultats théoriques de Long [46]. Pour le modèle à effet tunnel de petits polarons sans chevauchement (NSPT), il est rapporté que «S» augmente en fonction de l'augmentation de la température [47]. Dans le cas du mécanisme d'effet tunnel à grand polaron superposé (OLPT), le paramètre «S» diminue en fonction de l'augmentation de la température jusqu'à une valeur minimale, puis augmente légèrement avec la température [48, 49]. Pour le modèle de barrière corrélé, l'exposant de fréquence révèle une valeur $0 \leq s \leq 1$, il diminue quand la température augmente.

A des températures plus basses et en dessous de $T=270K$, les propriétés électriques du composé étudié peuvent être étudiées à l'aide du modèle NSPT. Dans ce contexte, l'exposant de fréquence «S» augmente avec la température jusqu'à atteindre une valeur maximale à $T = 270K$. Dans un tel cas, les phénomènes de transport sont régis par un processus de tunnelisation. Le modèle NSPT a récemment été utilisé pour étudier les propriétés de transport dans divers matériaux pérovskites comme le composé à base de manganèse $Pr_{0,7}Ca_{0,3}Mn_{0,95}Fe_{0,05}O_3$ et la ferrite $La_{0,7}Ga_{0,3}Fe_{1-x}Cr_xO_3$ [50, 51]. Pour le modèle NSPT, la dépendance à la température de l'exposant de fréquence «S» suit la relation ci-dessous :

$$M(T) = 1 + \frac{4 \times k_B T}{[W_H + k_B T \times \ln(\omega \tau_0)]} \quad (III.19)$$

W_H est l'énergie d'activation et τ est un temps de relaxation. Au-delà de $T=270K$, l'exposant fréquentiel «s» diminue en augmentant la température. Une telle variation peut être attribuée à l'activation du mécanisme de conduction par saut de barrière corrélé, où l'exposant de fréquence «s» est défini comme ci-dessous :

$$S = 1 - \frac{6k_B T}{W_M + k_B T \ln(\omega \tau_0)} \quad (III.20)$$

W_M est la valeur de l'énergie d'activation. Le même processus de conduction a été récemment utilisé par Moualhi et al. [37] dans le but d'étudier la conductivité électrique dans les matériaux polycristallins $Pr_{0,7}Ca_{0,3}Mn_{0,95}Fe_xO_3$ ($x = 0 ; 0,02$ et $0,1$).

La figure III.19a rapporte la dépendance à la température de la conductivité σ_{ac} pour le composé étudié $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{0,97}Ti_{0,03}O_3$. La variation obtenue confirme le comportement semi-conducteur du composé étudié sur l'intervalle de température exploré. Par conséquent, la conductivité électrique augmente en fonction de la température, suivant l'expression d'Arrhenius [18].

A l'intérieur de la figure III.19a, la variation linéaire de $\ln(\sigma_{ac}.T)$ en fonction de l'inverse de la température confirme l'activation du mécanisme de conduction par saut du petit polaron aux hautes températures. Dans des travaux similaires, l'énergie d'activation déduite, à partir de l'ajustement linéaire, est définie comme étant la somme de l'énergie de saut et de la moitié de la valeur de l'énergie de désordre [37].

A partir de l'ajustement linéaire de la courbe, la valeur de l'énergie d'activation déduite est $E_a = 344$ meV, ce qui est proche des énergies d'activation déduites de la dépendance en température de la fréquence de relaxation f_{max} ($E_a = 322$ meV) et de la variation de la résistance aux joints de grains vis-à-vis de la température ($E_a = 317$ meV). Ce résultat vérifie la cohérence entre le processus de conduction et les phénomènes de relaxation, signifiant que ces deux processus peuvent avoir la même origine.

La figure III.19b, montre l'évolution de $\ln(\sigma_{ac}.T)$ en fonction de l'inverse de la température à cinq valeurs de fréquence. Pour chaque courbe, les résultats rapportés indiquent l'existence de deux variations linéaires. A des températures plus élevées, la variation linéaire confirme l'activation du processus de conduction par sauts de petits polarons. Dans la première plage de température (RI), la variation linéaire de la courbe peut être attribuée à l'activation du mécanisme de saut à distance variable (Variable Range Hopping mechanism VRH). A l'intérieur de la figure III.19b, nous constatons que les valeurs d'énergie d'activation déduites,

dans les deux domaines de température, diminuent avec la fréquence. Dans la littérature, la dépendance en fréquence de la valeur de l'énergie d'activation est expliquée par la variation du rayon du polaron [52].

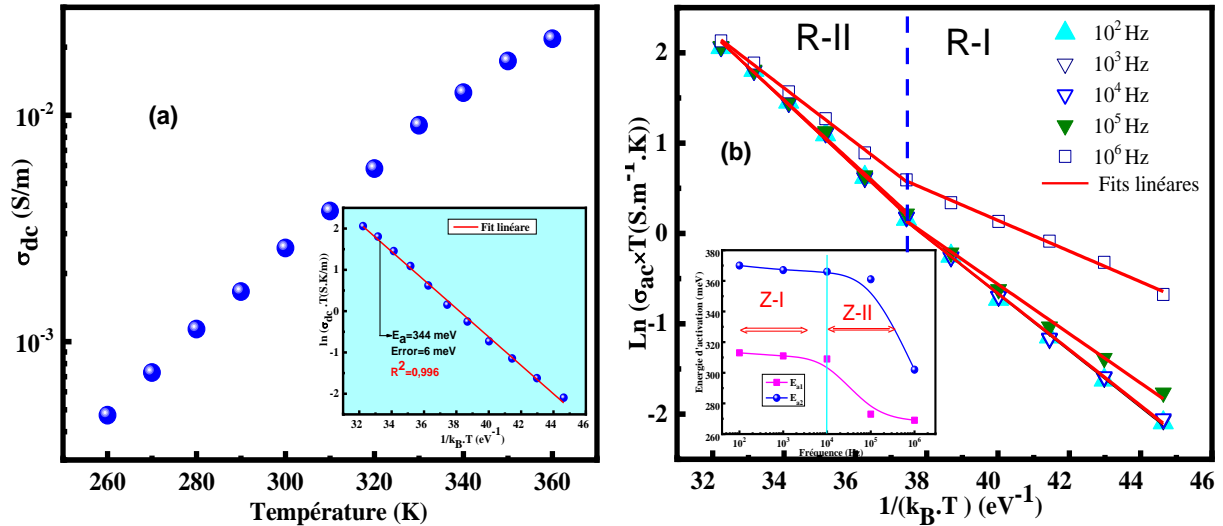


Figure III. 19: (a) Dépendance en température de σ_{dc} , à l'intérieur : variation de $\ln(\sigma_{dc} \cdot T)$ en fonction de $(1/(k_B \cdot T))$, (b) Variation de $\ln(\sigma_{ac} \times T)$ en fonction de $(1/(k_B \cdot T))$, à l'intérieur : dépendance fréquentielle de E_a du composé $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{0,97}Ti_{0,03}O_3$.

Dans la figure III.20 nous avons représenté les spectres du rapport de conductivités σ_{ac}/σ_{dc} en fonction de $\nu/(\sigma_{dc} \cdot T)$ du composé pérovskite $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{0,97}Ti_{0,03}O_3$, à différentes températures (260 - 350K). Les résultats de conductivité expérimentale ont été mis à l'échelle en utilisant la relation suivante :

$$\frac{\sigma(\nu)}{\sigma_{dc}(T)} = F\left(\frac{\nu}{\sigma_{dc}T}\right) \quad (III.21)$$

L'approche d'échelle susmentionnée a récemment été utilisée par Moualhi [62] pour comprendre la dynamique des porteurs de charge dans de nombreux matériaux de manganite. En utilisant l'approche de mise à l'échelle de Sommerfeld, les spectres sont parfaitement superposés à une seule courbe maîtresse. La superposition des spectres confirme l'absence d'interaction coulombienne entre les porteurs de charges responsables des phénomènes de conduction. De plus, les résultats rapportés vérifient la variation de Jonscher sur la plage de température étudiée. Dans le cas de la manganite $La_{0,5}Ca_{0,3}Ag_{0,2}MnO_3$, l'écart par rapport au modèle d'échelle Sommerfeld, est expliqué par la présence de l'interaction de Coulomb entre les porteurs de charges. Dans la structure pérovskite susmentionnée, les défaillances du modèle d'échelle de Sommerfeld sont corrigées en utilisant l'approche de Baranovskii et Cordes.

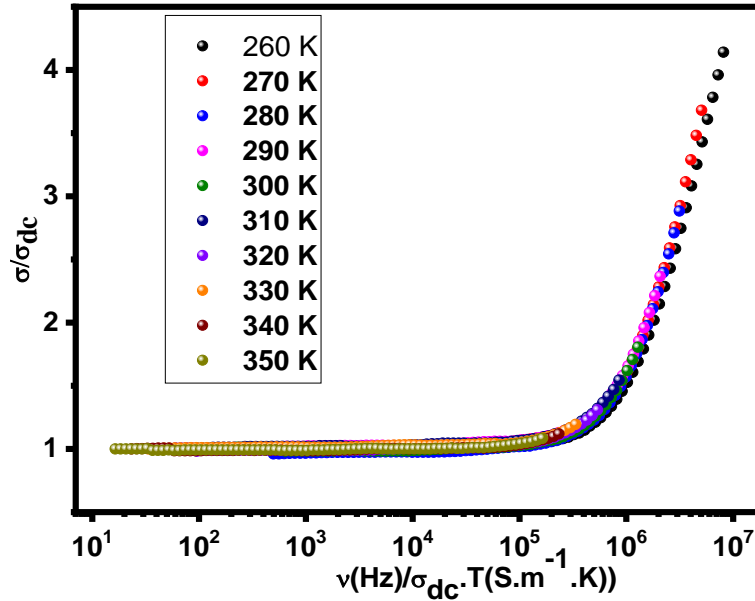


Figure III. 20: Approche d'échelle de Sommerfeld et superposition des spectres du composé $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{0,97}Ti_{0,03}O_3$.

V. Conclusion :

L'analyse des courbes d'impédance dans la plage de fréquences de 100 à 10^6 Hz et dans la plage de températures de 160 à 360 K a montré une diminution de la résistance électrique. La contribution des joints de grains est supérieure à celle des grains. Les porteurs de charges sont activés thermiquement et s'accumulent aux joints de grains, confirmant la nature semi-conductrice des matériaux. Les spectres d'impédance sont caractérisés par l'apparition d'arcs semi-circulaires, bien modélisés en termes de circuit électrique équivalent confirmant la contribution des grains et des joints de grains. La loi de puissance de Jonscher est bien adaptée aux données de conductivité alternative σ_{ac} . Cette analyse de conductivité alternative montre que la substitution du Fe par le métal M affecte le modèle de mécanisme de conduction. Le modèle approprié pour tous les échantillons est le NSPT à basse température, alors qu'il s'agit du modèle CBH et du modèle OLPT à hautes températures. Le modèle d'échelle de Sommerfeld appliqué à l'échantillon dopé en Ti indique l'absence d'interaction de Coulomb entre les porteurs de charge.

L'insertion du Métal de transition en petites quantités a un impact significatif sur les propriétés électriques des composés. Cette étude a été utile pour comprendre l'effet de la substitution du Fe par le Mn, Cr et Ti sur les propriétés électriques et diélectriques et présenter

des informations pour l'utilisation de ces nanomatériaux dans les dispositifs à haute fréquence, les condensateurs et les capteurs de gaz.

References

- [1] A.K. Baral and V. Sankaranarayanan, Appl. Phys. A 98 (2010) 367.
- [2] V. Saltas, I. Fitis, and F. Vallianatos, Tectonophysics 637 (2014) 198.
- [3] S. Brahma, R.N.P. Choudhary, A.K. Thakur, Phys. B, 355 (2005) 188.
- [4] F.B. Abdallah, A. Benali, M. Triki, E. Dhahri, M.P.F. Graca, M.A. Valente, Superlattices Microstruct. 117 (2018) 260.
- [5] H.Baaziz, N.K. Maaloul, A. Tozri, H. Rahmouni, S. Mizouri, K. Khirouni, E. Dhahri, Chem. Phys. Lett., 640 (2015) 77.
- [6] A. Omri, M. Bejar, E. Dhahri, M. Es-Souni, M.A. Valente, M.P.F. Graça, L.C. Costa, J. Alloys Compd., 536 (2012) 173.
- [7] DL Sekulic, ZZ Lazarevic, CD Jovalekic, AN Milutinovic, NZ Romcevic, SciSinte, 48 (2016) 17.
- [8] M.E. Hajlaoui, R. Dhahri, N. Hnainia, A. Benchaabane, E. Dhahri and K. Khirouni, RSC Adv., 9 (2019) 32395.
- [9] M. Satakar, S.N. Kane, M. Kumaresavanji and J.P. Araujo, Mater. Res., 91 (2017) 14.
- [10] D. Johnson, Z Plot, Z View Electrochemical Impedance Software, Version 2.3b (Scribner Associates, Inc., North Carolina, 2000).
- [11] D. Suresh, Udayabhanu, M.A. PavanKumar, H. Nagabhushana and S.C. Sharma, Mater. Lett., 151 (2015) 93.
- [12] A.K. Jonscher, Nature 267 (5613) (1977) 673.
- [13] A.K. Jonscher, J. Phys. D: Appl. Phys. 32 (1999) R57.
- [14] K.P. Padmasree, D.K. Kanchan, A.R. Kulkarni, Solid State Ionics, 177 (2006) 475.
- [15] M. Pollak, Philos. Mag., 23 (1971) 519.
- [16] S. Mollah, K.K. Som, K. Bose, B.K. Chaudhuri, J. Appl. Phys., 74 (1993) 931.
- [17] A. Ghosh, Phys. Rev. B, 41 (1990) 1479.
- [18] M. Megdiche, C. Perrin-Pellegrino, M. Gargouri, J. Alloys Compd., 584 (2014) 209.
- [19] K.H. Mahmoud, F.M. Abdel-Rahim, K. Atef, Y.B. Saddeek, Curr. Appl. Phys., 11 (2011) 55.
- [20] Y. B. Taher, A. Oueslati, N. K. Maaloul, K. Khirouni, and M. Gargouri, Appl. Phys. A. 120 (2015) 1537.

- [21] H.Rahmouni, M.Smari, B.Cherif, E.Dhahri and K.Khirouni, Dalton Trans., 44 (2015) 10457.
- [22] J.C.C. Abrantes, J.A. Labrincha, J.R. Frade, Mater. Res. Bull. 35 (2000) 727–740.
- [23] C. Bharti, T.P. Sinha, J. Physica B, 406 (2011) 1827–1832.
- [24] A. Dutta, C. Bharti, T.P. Sinha, J. Physica B, 403 (2008) 3389.
- [25] K.S. Cole, R.H. Cole, J. Chem. Phys., 10 (1942) 98-105.
- [26] M. Coskun, O. Polat, F.M. Coskun, Z. Durmus, M. Caglar, A. Turut, , J. Mat.in Sci. Semi. Proces. 109 (2020) 104923-104935.
- [27] F. Elleuch, M. Triki, M. Bekri, E. Dhahri, E.K. Hlil, J. Alloys Compd. 620 (2015) 249-255.
- [28] M. Rudra, S. Halder, S. Saha, A. Dutta, T.P. Sinha, , J. Mater. Chem. Phys. 230 (2019) 277-286.
- [29] N. F. Mott, E. A. Davis, Electronic Processes in Non-crystalline Materials, J. Clarendon, Oxford, (1979) 1-55.
- [30] H. Rahmouni, B. Cherif, M. Baazaoui, K. Khirouni, , J. Alloys Comp. 575 (2013) 5-9.
- [31] S. Mollah, H.L. Huang, H.D. Yang, S. Pal, S. Taran, B.K. Chandhuri, , J. Mag. Mag. Mat. 284 (2004) 383–394.
- [32] W.Hzez, A. Benali, H. Rahmouni, E. Dhari, K. Khirouni, B.F.O. Costa, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 117 (2018) 1-12.
- [33] E. Barsoukov, J. Ross Macdonald, Impedance Spectroscopy Theory, Experiment and Applications, second ed., Wiley Interscience, New York, (2005) 14.
- [34] A. K. Jonscher, Universal Relaxation Law, Chelsea Dielectric Press, London, (1996).
- [35] K. Funke, Jump relaxation in solid electrolytes, Prog. J. Solid State Chem. 22 (1993) 111-195.
- [36] Y. Moualhi, R. M'nassri, Muaffaq M. Nofal, H. Rahmouni, A. Selmi, M. Gassoumi, N. Chniba-Boudjada, K. Khirouni, A. Cheikrouhou, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 31 (2020) 21046
- [37] Y. Moualhi, R. M'nassri, Muaffaq M. Nofal, H. Rahmouni, A. Selmi, M. Gassoumi, N. Chniba-Boudjada, K. Khirouni, A. Cheikrouhou, Eur. Phys. J. Plus, 135 (2020) 809
- [38] I. Coondoo, N. Panwar, A. Tomar, A.K. Jha, S.K. Agarwal, Phys. B, 407 (2012) 4712.
- [39] S. Gharbi, R. Dhahri, M. Rasheed, E. Dhahri, R. Barille, M. Rguiti, A. Tozri, Mohamed R. Berber, Materials Science & Engineering B, 270 (2021) 115191.

- [40] E. M. Benali, A. Benali, M. Bejar, E. Dhahri, M. P. F. Graça, M. A. Valente, P. Sanguino, and B. F. O. Costa, *Journal of Materials Science: Materials in Electronic*, 31 (2020) 16220.
- [41] A. Dhahri, A. Zaouali, A. Benali, N. Abdelmoulla, J. Massoudi, K. Nouri, L. Bessais, M. P. F. Graça, M. A. Valente, and B. F. O. Costa, *Journal of Materials Science: Materials in Electronic*, 32 (2021) 7926.
- [42] Lily, K. Kumari, K. Prasad, R. N. P. Choudhary, *J. Alloys Compd.*, 453 (2008) 325.
- [43] C.Y. Tsay, K.S. Lui, T.F. Lin, I.N. Lin, *J. Magnet. Magnetic Mater.* 209 (2000) 189.
- [44] W. Ncib, A.B.J. Kharrat, M. Saadi, K. Khirouni, N. Chniba Boudjada, W. Boujelben, *J. Mater. Sci.* 30 (2019)18391.
- [45] A. Benali, M. Bejar, E. Dhahri, M.F.P. Graça, L.C. Costa., *J. Alloys Compd.* 653 (2015) 506.
- [46] A. R. Long, N. Balkan, M. R. Hogg, R. P. Ferrier, *Phil. Mag. B*, 45 (1982) 497.
- [47] W. Hizi, H. Rahmouni, M. Gassoumi, K. Khirouni, S. Dhahri, *Eur. Phys. J. Plus* 135 (2020) 456
- [48] Y. Moualhi, H. Rahmouni, K. Khirouni, *Results Phys.* 19 (2020) 103570
- [49] R. Elliott, *Adv. Phys.* 36 (1987) 135.
- [50] Y. Moualhi, Muaffaq M. Nofal, R. M'nassri, H. Rahmouni, A. Selmi, M. Gassoumi, K. Khirouni, A. Cheikrouhou, *Ceram. Inter.* 46 (2020) 1601.
- [51] S. Ayachi, Y. Moualhi, H. Rahmouni, M. Gassoumi, K. Khirouni, *Physica B : Condensed Matter*, 591 (2020) 412244
- [52] Y. Moualhi, H. Rahmouni, M. Gassoumi, K. Khirouni, *Ceram. Int.*, 46 (2020) 24710.

Chapitre IV

*Etudes magnétique et par spectrométrie
Mössbauer de la disproportion de charges
des pérovskites $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,2}\text{Ba}_{0,13}\text{FeO}_3$
substitué par Mn*

Sommaire

I. Introduction.....	102
II. Etude par spectroscopie Mössbauer.....	103
III. Détails du calcul ab initio.....	108
IV. Etude des propriétés magnétiques :.....	109
V. Conclusion	115
Références	117

I. Introduction

Les pérovskites sont généralement représentées par ABO_3 , où A et B sont généralement des atomes divalents et trivalents [1]. Leurs propriétés peuvent être ajustées par des substitutions appropriées d'éléments de terres rares et alcalino-terreux divalents et trivalents au site A et d'autres métaux de transition au site B [2, 3].

Les composés $LaFeO_3$ substitués dans les sites A et B ($La_{1-x}A_xFeO_3$ et $LaFe_{1-x}B_xO_3$) ont été étudiés en raison de leurs propriétés physiques intéressantes. $La_{1-x}A_xFe_{1-y}M_yO_{3-d}$ (A = Ca, Sr, Ba, ...; M = Mn, Ti, Co, Cr, ...) sont utilisés dans de nombreuses applications, telles que la détection de gaz toxiques [4-6], les membranes denses en oxygène [7-9], les capteurs d'oxygène [10], les batteries [11], les piles à combustible à oxyde solide (SOFCs) [12-17] et les matériaux catalytiques [18, 19].

Le comportement catalytique élevé de ces pérovskites substituées est lié à leurs structures défectueuses et/ou aux états d'oxydation inhabituels du cation B [20].

Les pérovskites $La_{1-x}Ca_xFeO_3$ ont été utilisées comme catalyseurs dans des réactions d'oxydation du propane et de l'éthanol [21], et leur activité catalytique est liée à l'existence d'ions Fe^{4+} . D'autre part, les lacunes en oxygène favorisent l'activité catalytique dans la réaction d'oxydation car elles augmentent la mobilité de l'oxygène dans le réseau.

Les propriétés des composés $La_{1-x}Ca_xFeO_3$ sont influencées par le pourcentage d'ions Ca, ainsi que par la méthode utilisée pour synthétiser ces matériaux [22].

Une disproportion de charge de Fe^{4+} est supposée avoir lieu à basse température dans $LaFeO_3$ et $La_{1-x}Ca_xFeO_3$, selon $2Fe^{4+} \rightarrow Fe^{3+} + Fe^{5+}$ [23, 24].

L'état d'oxydation mixte du Fe sur le site B et les lacunes du site d'oxygène sont tous deux des caractéristiques structurelles importantes de ces matériaux. La lacune du site d'oxygène améliorant la conductivité de l'oxygène, comme déjà mentionné, ainsi que la distribution et le rapport Fe^{3+}/Fe^{4+} (et par conséquent Fe^{5+}) [24]. Ceux-ci influencent également le comportement magnétique des composés [24].

Nous avons précédemment étudié le mécanisme de conductivité électrique des composés $La_{0,67}Ca_{0,20}Ba_{0,13}Fe_{1-x}Mn_xO_3$ ($x = 0,0; 0,03$ et $0,06$) préparés par autocombustion [25]. Dans la présente étude, nous présentons des résultats sur les cations Fe ainsi que les propriétés magnétiques de ces composés.

Dans le cas des pérovskites $La_{1-x}Sr_xMn_{1-y}Fe_yO_{3\pm\delta}$, la substitution du Fe par Mn peut conduire à la formation des ions Fe^{4+} et par conséquent à des changements importants dans le

magnétisme, le transport, les propriétés électriques et catalytiques [26]. A notre connaissance, aucune étude de ce type n'a été menée sur les composés que nous étudions.

Nous présentons des études sur des composés $La_{0,67}Ca_{0,20}Ba_{0,13}Fe_{1-x}Mn_xO_3$ ($x = 0,0 ; 0,03$ et $0,06$) synthétisés par autocombustion et systématiquement caractérisés. La magnétométrie a été utilisée pour étudier le comportement magnétique des pérovskites préparées. L'ajustement des cycles d'hystérésis a permis de déduire les grandeurs magnétiques (H_c , M_s et M_r). Vu la complexité des propriétés magnétiques, nous avons utilisé un calcul ab-initio basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT pour déterminer la population des bandes de chaque élément. En conséquence, nous pouvons déduire le nombre d'électrons de valence par l'intégration du DOS pour aboutir à l'aimantation de saturation. La spectroscopie Mössbauer a été utilisée pour identifier l'état d'oxydation des échantillons et la structure magnétique.

II. Etude par spectroscopie Mössbauer

Sur la [figure IV.1](#), nous avons représenté les spectres Mössbauer des composés $La_{0,67}Ca_{0,20}Ba_{0,13}Fe_{1-x}Mn_xO_3$ ($x = 0,0 ; 0,03$ et $0,06$) à la température ambiante et à 4,2 K. A la température ambiante, des structures hyperfines de Zeeman avec des raies élargis sont observées. Les spectres ont été ajustés avec 3 sextets comme d'habitude dans ce genre de pérovskites et d'une distribution de champ hyperfin avec une corrélation linéaire avec le déplacement isomérique. Ce motif magnétique indique que l'ordre magnétique n'est pas uniforme, ce qui peut être dû à la formation de nano-domaines comme en témoigne le microscope électronique à transmission (MET). Les valeurs des déplacements isomériques (IS environ 0,35 mm/s) correspondent aux ions Fe^{3+} dans l'état haut spin en coordination octaédrique de l'oxygène [27]. Les paramètres hyperfins, présentés dans le [tableau IV.1](#), sont en parfait accord avec la littérature [24]. L'existence de trois sextets Fe^{3+} est due au fait que les ions Ca substituent aléatoirement leurs ions La proches voisins produisant ainsi des environnements magnétiques différents [22]. De plus, un doublet quadripolaire était nécessaire pour ajuster les spectres. Les paramètres obtenus sont attribués aux ions Fe^{4+} [21, 23]. Les déplacements isomériques que nous obtenons sont légèrement différents du Fe^{4+} « pur » (IS = 0,07(1) [28], ce qui peut s'expliquer par la forte covalence de la liaison Fe-O, indiquant que l'état fondamental électronique de Fe^{4+} est un mélange de configurations d^4 et d^5L , où L est un trou dans les orbitales d'oxygène 2p [21].

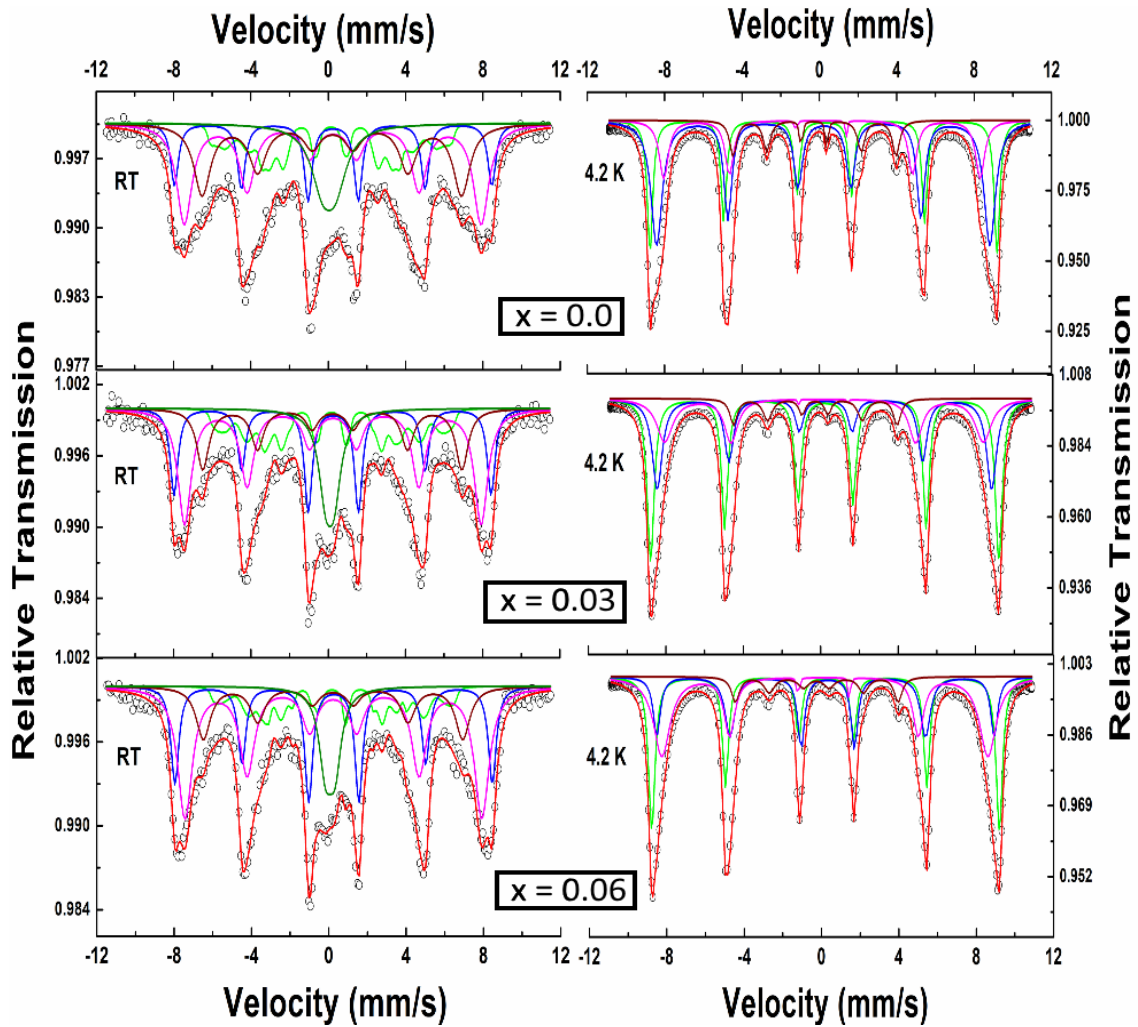


Figure IV.1: Spectres Mössbauer des échantillons $La_{0,67}Ca_{0,20}Ba_{0,13}Fe_{1-x}Mn_xO_3$ ($x = 0,0; 0,03$ et $0,06$) enregistrés à la température ambiante et à $4,2$ K

A $4,2$ K les spectres ont des raies étroites, le doublet quadripolaire paramagnétique disparaît et une nouvelle phase magnétique, dont le contenu diminue avec le degré de substitution, apparaît. Ce nouveau composant magnétique a un champ magnétique hyperfin d'environ 26 T et des déplacements isomériques négatifs plus petits attribués aux ions Fe^{5+} [23]. La figure IV.2 montre le spectre Mössbauer de l'échantillon $x = 0,0$ mesuré à 124 K. Ce spectre est similaire à celui pris à $4,2$ K mais présentant des largeurs de raie plus grandes, montrant que la température de déséquilibre est supérieure à 124 K.

Chapitre IV: Etudes magnétique et par spectrométrie Mössbauer de la disproportion de charges des pérovskites $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}FeO_3$ substitué par Mn

Tableau IV.1: Paramètres Mössbauer déduits de l'ajustement des spectres représentés sur les figures IV.1 et IV.2. Les déplacements isomériques sont donnés par rapport à α -Fe mesuré à la température ambiante.

Echantillon	Temperature	IS (mm/s)	2 ϵ /QS (mm/s)	H(T)	%	site
x = 0,0	RT	0,37(2)	-0,005(4)	50,9(1)	16	Fe ³⁺
		0,36(3)	-0,017(10)	47,6(1)	31	Fe ³⁺
		0,33(4)	-0,045(20)	41,6(1)	24	Fe ³⁺
		0,15(2)	0,67(1)	-	12	Fe ⁴⁺
		<0,25(1)>	0,003(2)	<31,6(1)>	17	Dist H
	124K	0,48(4)	-0,028(6)	54,8(1)	29	Fe ³⁺
		0,48(4)	-0,042(7)	52,8(1)	33	Fe ³⁺
		0,41(2)	0,021(2)	50,4(1)	25	Fe ³⁺
		-0,019(6)	0,035(3)	25,5(1)	13	Fe ⁵⁺
		4,2K	0,46(4)	-0,012(6)	55,7(1)	32
0,48(3)	-0,080(2)		53,8(1)	33	Fe ³⁺	
0,39(7)	0,012(8)		51,9(1)	24	Fe ³⁺	
-0,026(7)	0,006(8)		26,3(4)	11	Fe ⁵⁺	
x = 0,03	RT		0,36(6)	-0,040(10)	50,5(1)	22
		0,36(1)	-0,096(10)	47,4(1)	34	Fe ³⁺
		0,33(2)	-0,094(10)	40,6(1)	16	Fe ³⁺
		0,20(1)	0,44(5)	-	11	Fe ⁴⁺
		<0,25(1)>	0,003(2)	<31,6(1)>	17	Dist H
	4,2K	0,47(5)	-0,035(5)	55,9(1)	33	Fe ³⁺
		0,48(3)	-0,091(4)	53,9(1)	33	Fe ³⁺
		0,39(2)	0,039(1)	51,4(1)	25	Fe ³⁺
		-0,045(2)	0,029(6)	26,1(3)	9	Fe ⁵⁺
		x= 0,06	RT	0,37(5)	-0,014(9)	50,0(1)
0,35(9)	0,013(8)			46,4(1)	39	Fe ³⁺
0,33(8)	0,010(10)			40,4(1)	15	Fe ³⁺
0,18(1)	0,48(5)			-	10	Fe ⁴⁺
<0,36(1)>	0,025(10)			<29,9(1)>	13	Dist H
4,2K	0,47(3)		-0,048(8)	55,7(1)	45	Fe ³⁺
	0,46(2)		-0,056(4)	53,6(1)	18	Fe ³⁺
	0,44(6)		0,042(1)	51,5(1)	30	Fe ³⁺
	-0,059(6)		0,008(3)	26,5(3)	7	Fe ⁵⁺

Dans le [tableau IV.1](#), les paramètres hyperfins, obtenus à partir de l'ajustement des spectres, sont donnés, ainsi que le contenu de chaque contribution spectrale en supposant que le facteur de Debye-Waller est égal pour toutes les contributions. Le champ magnétique hyperfin à température ambiante démunie peu avec l'augmentation du taux d'insertion de manganèse Mn, ce qui n'est pas évident à 4,2 K. Les résultats présentés ici confirment l'existence d'un déséquilibre de charges (CD) des pérovskites $La_{0,67}Ca_{0,20}Ba_{0,13}Fe_{1-x}Mn_xO_3$ ($x = 0.0, 0.03, 0.06$) à basse température.

Le déséquilibre de charges CD ne suit pas la réaction idéale $2Fe^{4+} \rightarrow Fe^{3+} + Fe^{5+}$ et il peut y avoir deux raisons à cela :

- i) La distribution de champ hyperfine trouvée à la température ambiante est attribuée à une contribution mixte d'ions Fe^{3+} et Fe^{4+}
- ii) L'existence d'un manque d'oxygène dans les pérovskites.

On peut en déduire que la présence de lacunes d'oxygène ne modifie pas beaucoup la symétrie locale du fer, car le dédoublement quadripolaire du sextet appartenant à Fe^{5+} est presque nul, il y a donc une faible distorsion du champ cristallin.

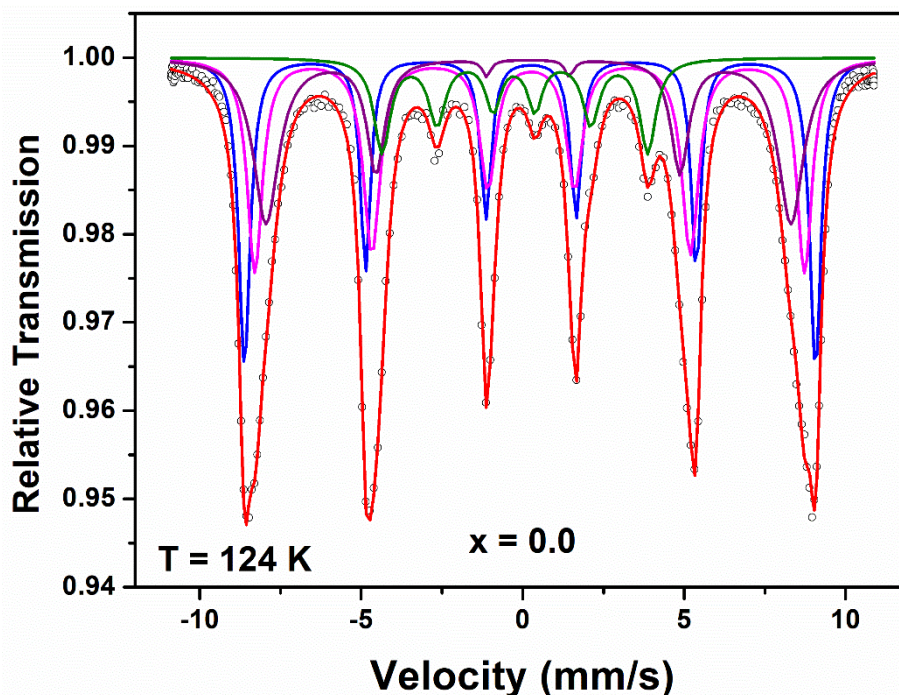


Figure IV.2: Spectre Mössbauer de l'échantillon $La_{0,67}Ca_{0,20}Ba_{0,13}FeO_3$ enregistré à 124 K

En augmentant le taux de substitution du fer Fe par le manganèse Mn, l'ordre magnétique à la température ambiante disparaît comme il est marqué sur la [figure IV.3](#) pour $x = 0,5$. Pour ce composé $La_{0,67}Ca_{0,20}Ba_{0,13}Fe_{1-x}Mn_xO_3$ ($x = 0,5$) à 145 K il existe déjà un ordre magnétique avec de grands sextet et une contribution à une distribution de champ magnétique. Presque la même chose est observée à 125 K, mais dans ce cas, les valeurs obtenues pour le doublet quadripolaire peuvent provisoirement être attribuées à Fe^{4+} . On peut également observer le déséquilibre de charges CD ([Figure IV.3](#) et [Tableau IV.2](#)) ainsi que la présence de lacunes en oxygène.

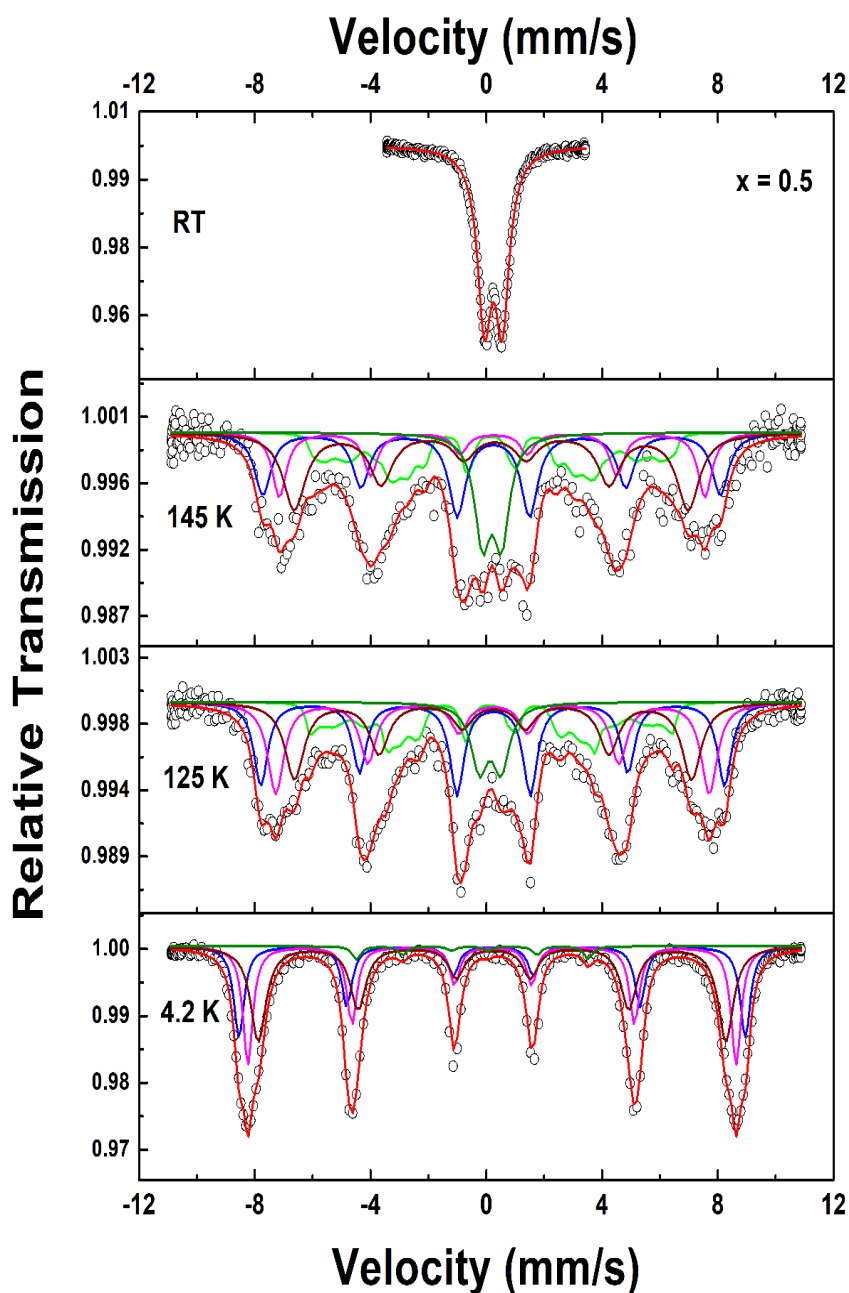
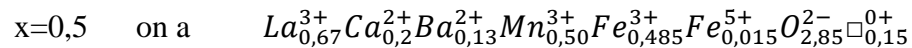
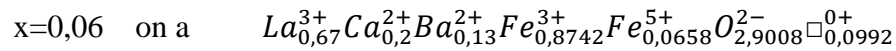
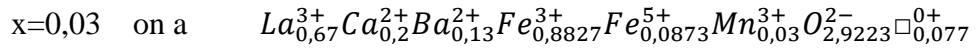
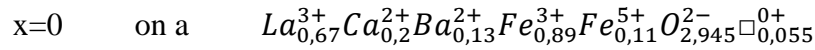


Figure IV.3: Spectres Mössbauer de l'échantillon $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{0,5}Mn_{0,5}O_3$

Tableau IV.2 Paramètres Mössbauer déduits de l'ajustement des spectres représentés sur les figure IV.3. Les déplacements isomères sont donnés par rapport à α -Fe mesuré à la température ambiante.

Echantillon	Temperature	IS (mm/s)	$2\epsilon/QS$ (mm/s)	H(T)	%	site	
x = 0,5	RT	0,35(1)	0,62(1)	-	100	Fe ³⁺	
	145K		0,34(2)	-0,062(54)	49,0(1)	26	Fe ³⁺
			0,35(3)	-0,054(60)	45,6(1)	14	Fe ³⁺
			0,36(4)	-0,135(1)	42,2(1)	27	Fe ³⁺
			0,32(4)	0,66(7)	-	13	Fe ³⁺
			<0,31(2)>	0,040(84)	<31,6(3)>	20	Dist H
	125K		0,36(4)	-0,035(18)	49,7(1)	27	Fe ³⁺
			0,36(1)	-0,030(27)	46,4(1)	23	Fe ³⁺
			0,37(2)	-0,034(93)	42,5(1)	23	Fe ³⁺
			0,26(1)	0,75(1)	-	8	Fe ⁴⁺
			<0,25(3)>	0,025(54)	<32,4(2)>	19	Dist H
	4,2K		0,35(2)	-0,044(6)	54,2(1)	25	Fe ³⁺
			0,34(2)	-0,040(5)	52,3(1)	32	Fe ³⁺
			0,35(4)	-0,045(9)	50,1(1)	40	Fe ³⁺
		-0,27(2)	0,089(41)	24,8(2)	3	Fe ⁵⁺	

D'après les résultats obtenus par spectroscopie Mössbauer à 4,2 K, les formules développées des échantillons $La_{0,67}Ca_{0,20}Ba_{0,13}Fe_{1-x}Mn_xO_3$ ($x=0$; 0,03 ; 0,06 et 0,5) s'écrivent :



Ces formules permettent de déduire les lacunes au site d'oxygène qui sont 0.055 pour $x=0$; 0,077 pour $x=0,03$; 0,0692 pour $x=0,06$ et 0,15 pour $x=0,5$. Nous constatons que le taux des défauts d'oxygène augmente avec le taux d'insertion des ions Mn^{3+} .

III. Détails du calcul ab initio

Les calculs DFT ont été effectués en utilisant l'approximation du gradient généralisé polarisé en spin (SGGA+U -PBE) avec $U = 4,5$ et 4 eV pour les ions Fe et Mn, afin de décrire le comportement d'interaction coulombienne élevée entre l'électron 3d dans les ions Fe et Mn [29]. Les calculs ont été effectués via la méthode hybride avec le potentiel total L/APW+lo implémentée dans le code Wien2k [30]. Afin de modéliser avec succès la structure

cristallographique des échantillons $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{1-x}Mn_xO_3$ ($x=0$; 0,03 et 0,06), nous avons créé une supercellule $2 \times 3 \times 5$ contenant 30 atomes du site A (soit 20 atomes de La, 4Ba, 6Ca), 30 Fe et 90 atomes d'oxygène. Puis, pour les échantillons dopés, on remplace les atomes de Fe par des atomes de Mn (1 atome de Fe correspond à $x=0,03$). En se basant sur les résultats obtenus par étude Mössbauer, les matériaux étudiés sont déficitaires en oxygène. Pour cela, nous avons éliminé 5 ; 7 et 9 atomes d'oxygène qui correspondent à un taux du défaut $\delta \approx 0.05$, 0.077 and 0.095 respectivement pour les composés $x=0$; 0,03 et 0,06.

Comme données de départ, nous avons utilisé les paramètres structuraux obtenus à l'aide des résultats de l'affinement Rietveld des échantillons de $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{1-x}Mn_xO_3$ [25]. Nous avons choisi 500 points dans la zone irréductible de Brillouin, qui correspondent à un maillage de $12 \times 8 \times 4$. La convergence des cycles auto-cohérents (SCF) serait considérée lorsque la différence entre les énergies et la différence entre les charges de deux itérations successives seront de l'ordre de 10^{-4} eV.

IV. Etude des propriétés magnétiques :

Les propriétés magnétiques des composés $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{1-x}Mn_xO_3$ ont été d'abord étudiées en analysant les cycles d'hystérésis dans un champ magnétique allant jusqu'à 9 T à 4 K (figure IV.4). Nous constatons que l'aimantation augmente avec l'augmentation du champ magnétique et n'atteint pas la saturation même à des champs de 9 T, ce qui indique la dominance des interactions antiferromagnétiques. En fait, même un champ intense de 9T ne peut pas orienter les domaines de Weiss dans sa direction.

Afin d'extraire les valeurs de l'aimantation à saturation M_s , l'aimantation rémanente M_r et le champ coercitif H_c et de mieux comprendre la contribution des domaines ferromagnétique et antiferromagnétique, nous avons appliqué le modèle théorique décrit par la relation suivante :

$$M(H) = \left[2 \frac{M_{FM}^S}{\pi} \arctg \left(\left(\frac{H \mp H_c}{H_c} \right) \tan \left(\frac{\pi r}{2} \right) \right) \right] + \chi H \quad (IV.1)$$

Où M_{FM}^S , H_c , r et χ sont respectivement l'aimantation à saturation pour la contribution ferromagnétique, le champ magnétique coercitif, le rapport M_r/M_s et la susceptibilité magnétique. Le premier terme de l'équation (1) correspond à la contribution ferromagnétique, tandis que le second terme représente la contribution antiferromagnétique. Les paramètres d'ajustement sont résumés dans le tableau IV.3.

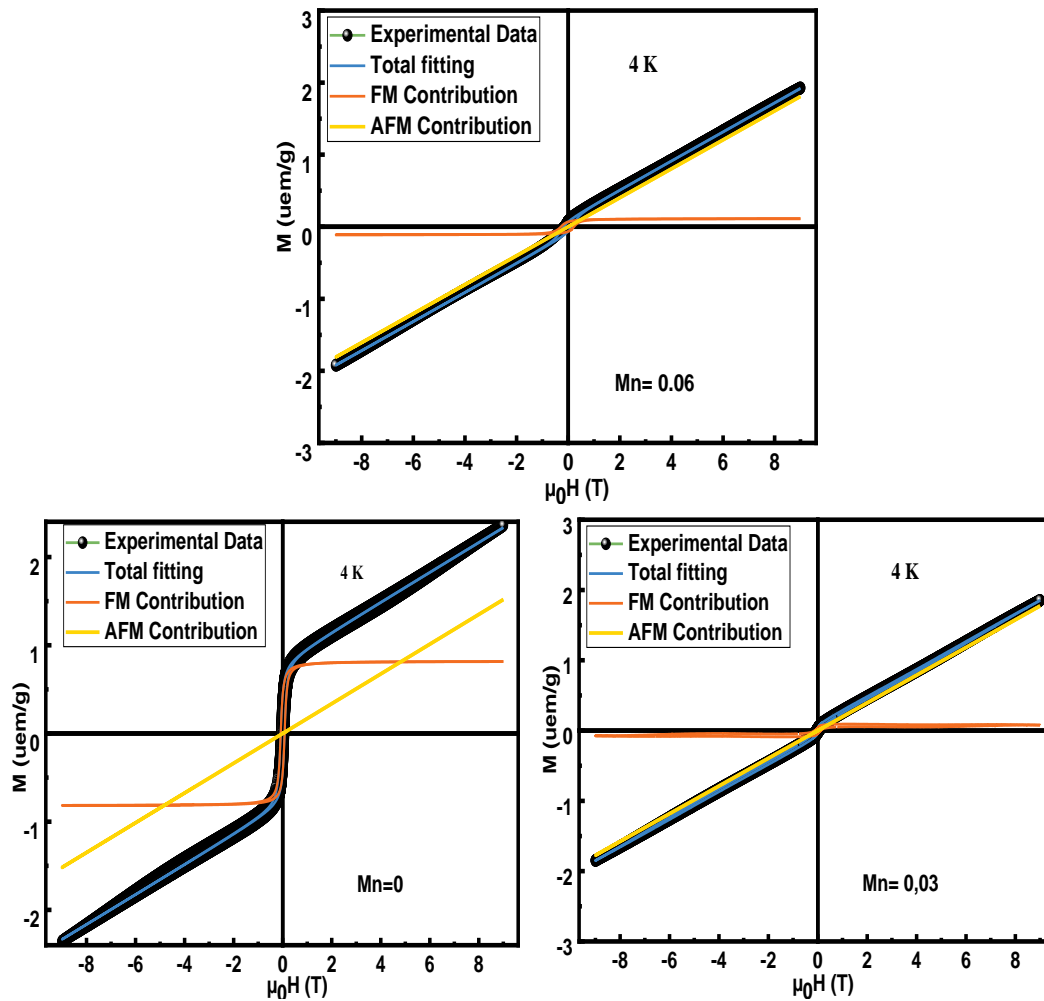


Figure IV.4: Cycles d'hystérésis des composés $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{1-x}Mn_xO_3$

Tableau IV.3: Paramètres magnétiques calculés à partir de l'ajustement des cycles d'hystérésis

4K	Contribution AFM	Contribution FM			%		M_{max}	
	$\chi (x10^5 \text{ uem} \cdot \text{Oe/g})$	$H_{CI} (T)$	$M_{FM}^S (uem/g)$	$M_{FM}^R (uem/g)$	FM	AFM	uem/g	μ_B
Mn=0%	1,68685	0,0248	0,82	0,44	34,93	65,07	2,37	0,095
Mn=3%	1,9745	0,1608	0,0727	0,04016	3,76	96,24	1,64379	0,065
Mn=6%	2,0193	0,283	0,10019	0,1127	5,23	94,77	1,9217	0,076

Les moments magnétiques par unité formulaire μ_{uf} (μ_B) à 4 K ont été calculés à partir des valeurs de M_s et de la masse atomique (MW) en utilisant la relation suivante :

$$\mu_{uf}(\mu_B) = \frac{M_S \times MW}{\mu_B \times N_A} = \frac{M_S \times MW}{5585} \quad (IV.2)$$

Nous avons trouvé que $\mu_{uf}(\mu_B)$ est d'environ 0,095 ; 0,065 et 0,076 μ_B , pour $x=0,00$; 0,03 et 0,06 respectivement.

Tous les composés ont un champ coercitif très faible, ils sont donc des matériaux magnétiques doux. Nous remarquons que la contribution des interactions de superéchange de l'antiferromagnétisme AFM domine les interactions de double échange du ferromagnétisme FM. De plus, nous remarquons que l'aimantation de saturation M_S ne varie pas de manière monotone avec le taux de dopage et prend la valeur minimale pour $x = 0,03$. Afin de comprendre ce phénomène complexe, nous avons adopté le calcul par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Sur la base du comportement de l'aimantation, et en raison de la complexité des différentes orientations des moments de manganèse par rapport à ceux du fer, nous nous sommes limités dans nos calculs à la configuration antiparallèle des spins (antiferromagnétique). Pour le composé Mn = 0,03, nous avons effectué deux calculs. Dans le premier cas, un atome de Mn est substitué à la place d'un atome de Fe de spin orienté vers le haut. Pour le second cas, le manganèse prend la configuration spin orienté vers le bas. En comparant l'énergie totale du système, nous avons constaté que le second cas est le plus stable (état le moins énergétique). Pour Mn = 0,06, nous avons conservé la configuration spin bas du premier atome de Mn et nous avons substitué un autre atome de Fe par Mn. De la même façon que le cas de Mn=0,03, nous avons effectué deux calculs où le deuxième atome de Mn prend deux configurations de spin différentes (haut et bas). Nous avons constaté que le spin haut, pour la configuration du deuxième Mn est le plus stable.

La [figure IV.5](#) montre la même forme du DOS totale pour les trois échantillons avec un léger décalage vers les énergies négatives.

En comparant les [figures IV.6](#) (TDOS) et [la figure IV.7](#) (PDOS), nous remarquons qu'en 4 eV les états d'énergie des électrons sont essentiellement composés des états 5d du La. Au-dessus de 5 eV, les états d'énergie des électrons sont composés des états Ca 2p, Ba 4d et La 4d. Près du niveau d'énergie de Fermi, autour de -2 et 2 eV, les états d'énergie électronique sont composés essentiellement d'états Fe/Mn 3d.

La forte hybridation entre les orbitales O 2p et Fe/Mn 3d dans la région énergétique comprise entre -2 eV et -10 eV indique une forte interaction covalente entre ces ions. Ainsi, nous pouvons conclure que la transition électronique entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction provient principalement des électrons du Mn-3d, Fe-3d et O-2p.

Sur la base des résultats du DOS, nous pouvons estimer la population des bandes 2p et 3d de chaque élément et par conséquent, nous pouvons déduire le nombre d'électrons de valence par l'intégration du DOS. La différence entre les nombres de spin-up et de spin-down nous amène à calculer le moment magnétique de spin à partir des équations suivantes [4] :

$$N_{val} \uparrow = \int n \uparrow (\epsilon) f(\epsilon) d(\epsilon) \quad (IV.3)$$

$$N_{val} \downarrow = \int n \downarrow (\epsilon) f(\epsilon) d(\epsilon) \quad (IV.4)$$

Où $n \uparrow$ et $n \downarrow$ sont respectivement les DOS des rotations ascendantes et descendantes, $f(\epsilon)$ est la fonction de Fermi Dirac [31].

Alors, le moment magnétique est donné par [31] :

$$m = g.S.\mu_B = (N_{val} \uparrow - N_{val} \downarrow)\mu_B \quad (IV.5)$$

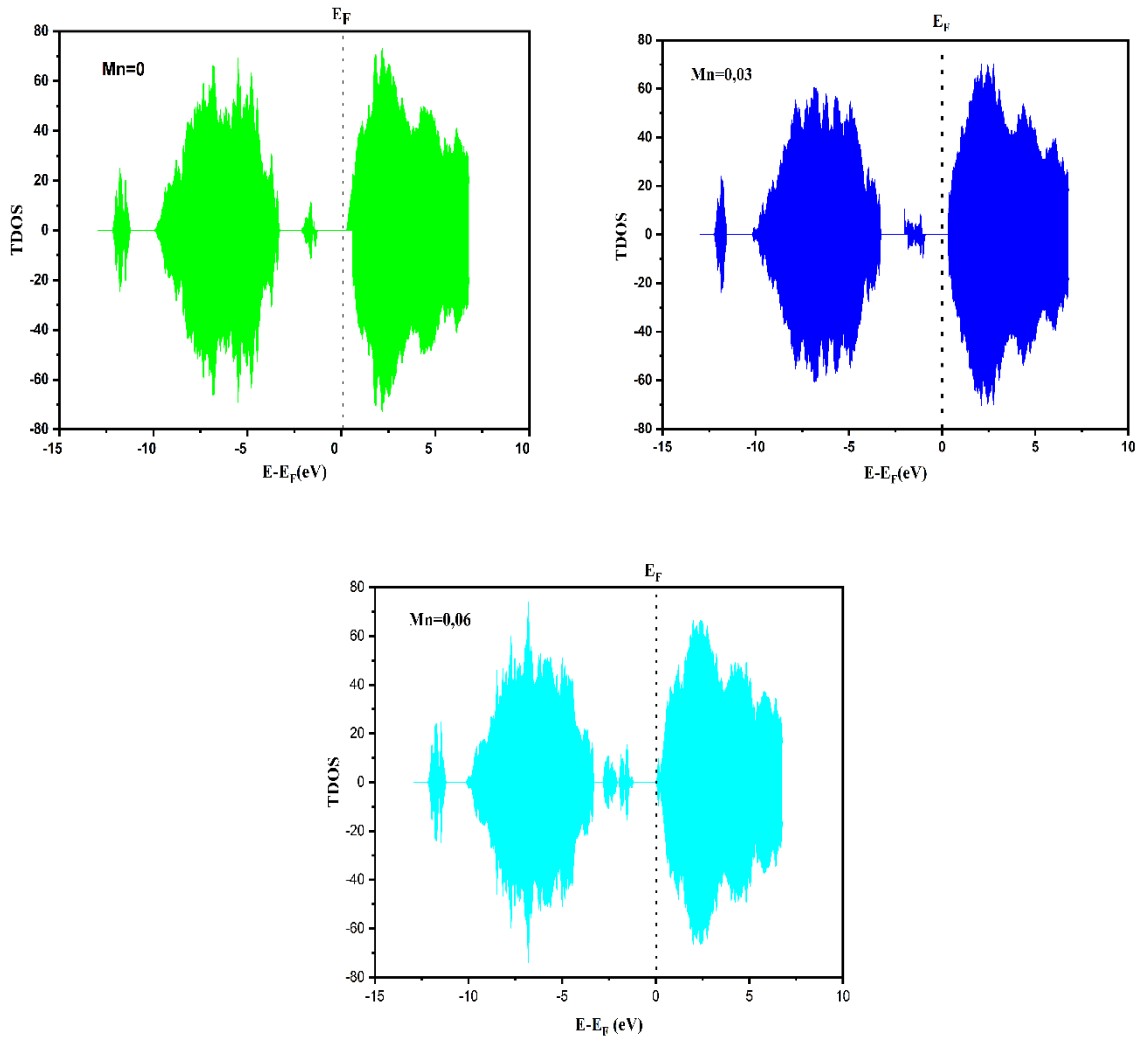


Figure IV.5 : DOS totale pour les trois échantillons $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{1-x}Mn_xO_3$ ($x=0$; $0,03$ et $0,06$)

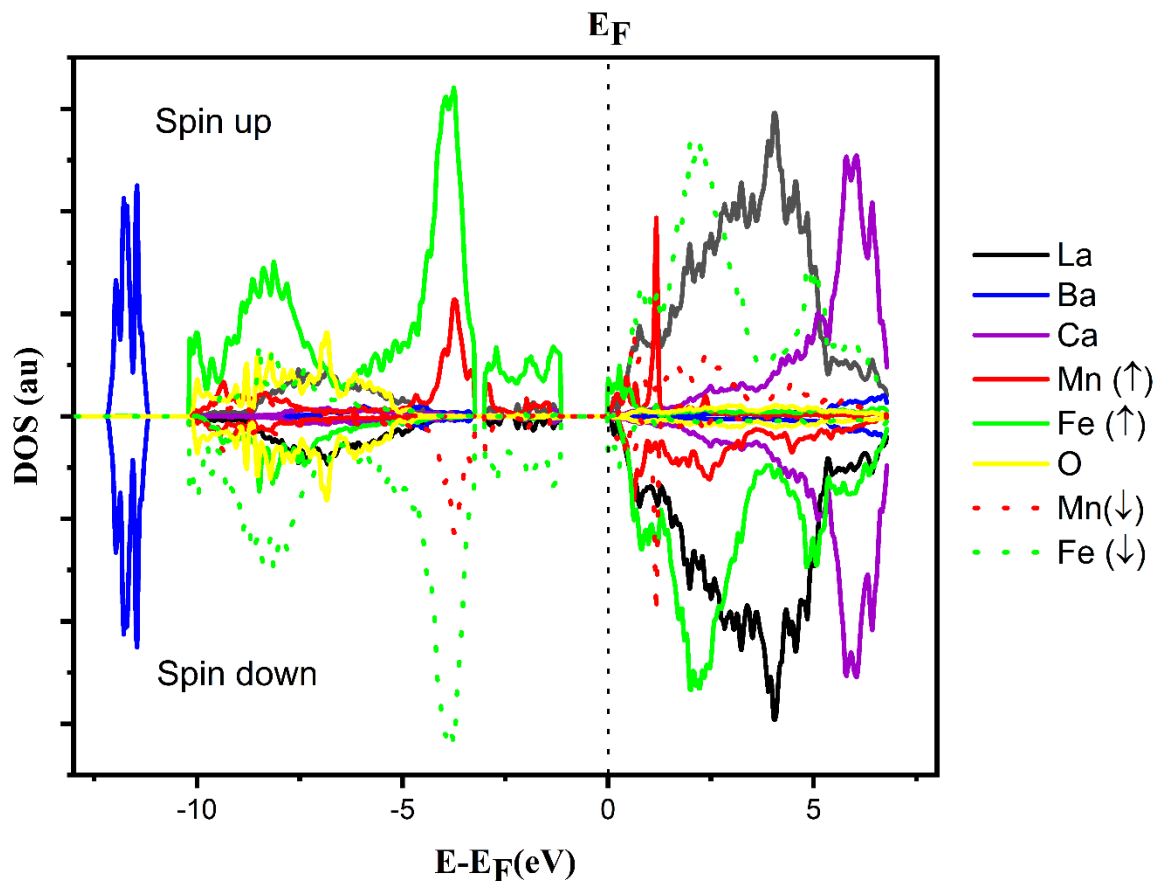
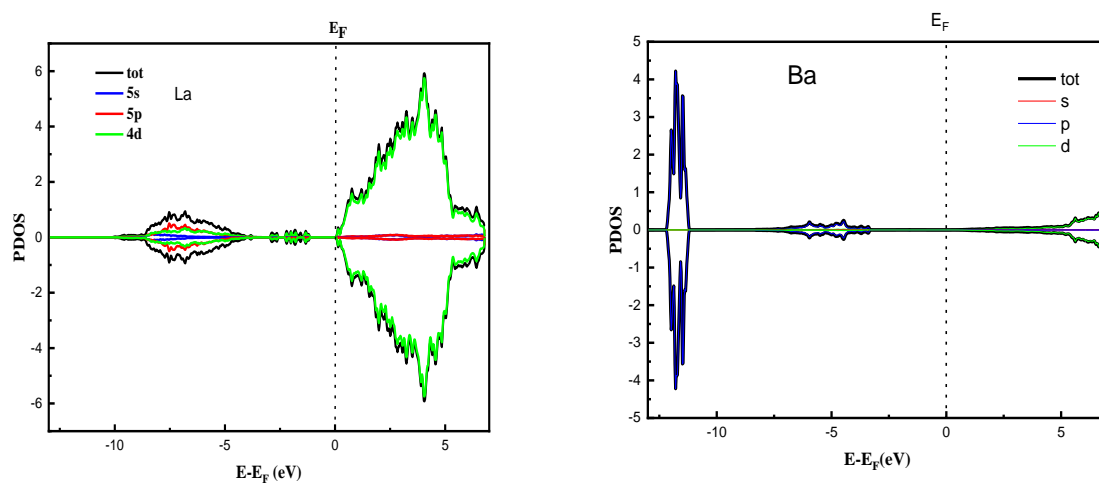


Figure IV.6 : DOS total des différents atomes du composé $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,2}\text{Ba}_{0,13}\text{Fe}_{0,94}\text{Mn}_{0,06}\text{O}_3$



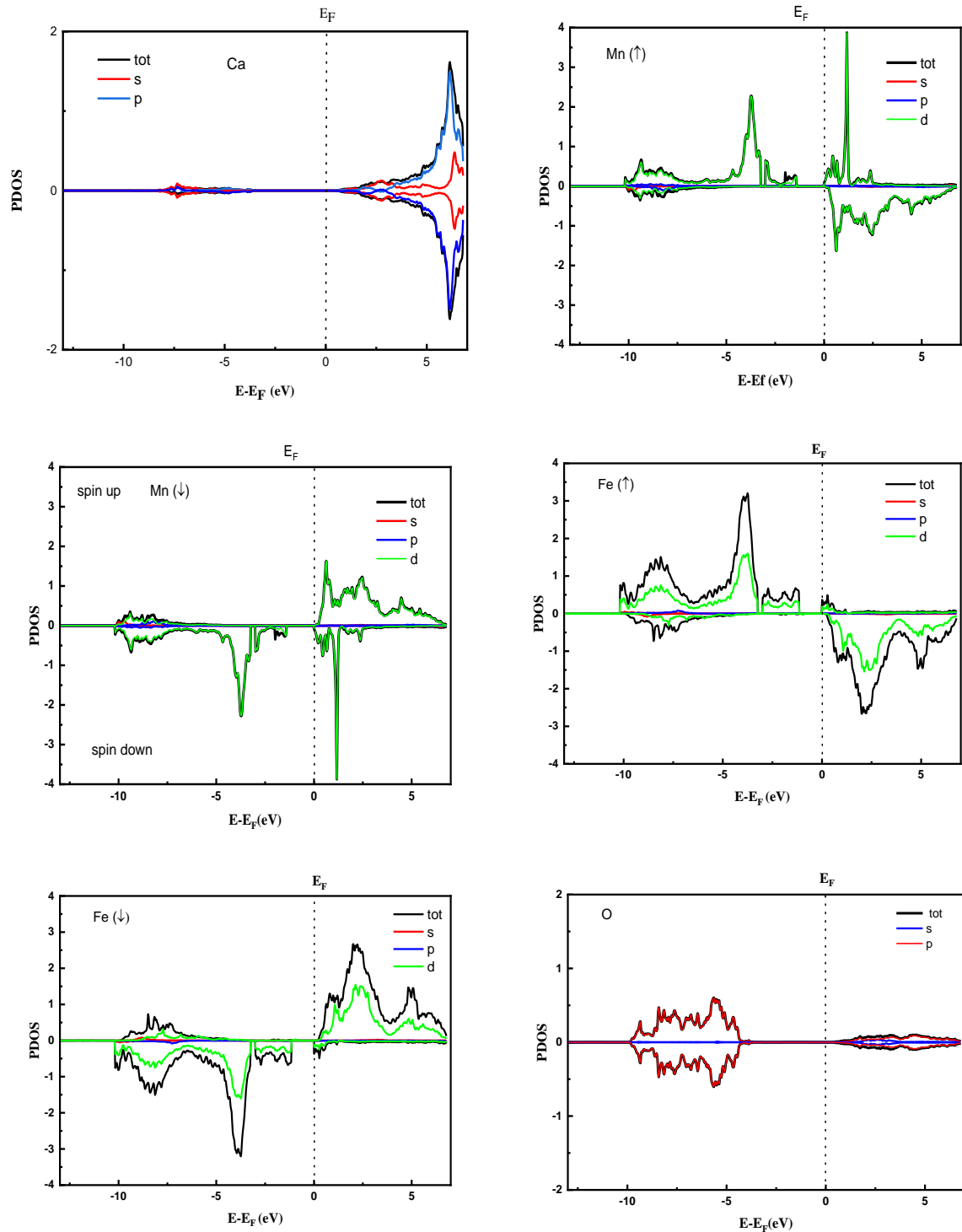


Figure IV.7 : DOS Partiel des différents atomes du composé $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{0,94}Mn_{0,06}O_3$

Les moments magnétiques des différents atomes de Fe, de Mn et de l'oxygène de tous les échantillons sont résumés dans le [tableau IV.4](#).

Chapitre IV: Etudes magnétique et par spectrométrie Mössbauer de la disproportion de charges des pérovskites $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}FeO_3$ substitué par Mn

Nous avons trouvé $M_s = 2,70; 1,98$ et $2,13 \mu_B/\text{maille}$ qui correspondent à $0,09; 0,066$ et $0,071 \mu_B/\text{molécule}$ pour $x = 0; 0,03$ et $0,06$ respectivement.

Nous constatons une bonne concordance entre les résultats expérimentaux et théoriques.

Tableau IV.4 : Moment magnétique pour différents atomes Fe/Mn calculé par DFT.

Echantillon		Mn=0	Mn=0,03	Mn=0,06
Aimantation de Saturation μ_B/maille		2,7026	1,98325	2,1324
atome	Multiplicité			
Fe(1)/Mn(1)	1	4,14229	3,238	3,238
Fe(2)	2	3,83405	3,99967	4,0291
Fe(3)	2	3,97018	3,9526	3,9526
Fe(4)	2	4,02197	3,9291	3,90358
Fe(5)	4	3,9877	3,8862	4,0487
Fe(6)	4	4,124	3,9946	4,0146
Fe(7)/Mn(2)	1	-4,1872	-3,272	-3,238
Fe(8)	2	-3,8675	-3,7615	-3,85135
Fe(9)	2	-3,9648	-3,9648	-4,0232
Fe(10)	2	-4,10718	-4,10718	-3,9435
Fe(11)	4	-3,88505	-3,88505	-4,087
Fe(12)	4	-4,0609	-4,0609	-3,99967
O	90/93/94	0,02719	0,02629	0,02582

V. Conclusion

Les nanoparticules de type pérovskite $La_{0,67}Ca_{0,20}Ba_{0,13}Fe_{1-x}Mn_xO_3$ ($x = 0,0; 0,03; 0,06$ et $0,5$) préparées par autocombustion cristallisent dans la structure cubique. La taille de leurs cristallites et de leurs particules diminue avec l'augmentation de la concentration en Mn. Des études magnétiques ont révélé que l'aimantation diminue avec l'augmentation de la substitution de Mn en raison de la diminution de la taille des particules et des interactions AFM liées à l'insertion du manganèse Mn^{3+} . La spectroscopie Mössbauer a montré un déséquilibre de charges de type $2Fe^{4+} \rightarrow Fe^{3+} + Fe^{5+}$ qui se produit au-dessus de 124 K. Ce déséquilibre de charges ne suit pas la réaction idéale, principalement en raison de l'existence des lacunes dans le site de l'oxygène qui augmentent avec l'augmentation de la teneur en Mn. Cette

Chapitre IV: Etudes magnétique et par spectrométrie Mössbauer de la disproportion de charges des pérovskites $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}FeO_3$ substitué par Mn

augmentation, jusqu'à $x = 0,5$, favorise une bonne conductivité, une activité de catalyse et une détection de gaz.

Références

- [1] D. Makovec, A. Kodre, I. Arcon, M. Drofenik, J. Nanopart. Res. **11**(5) (2009)1145
- [2] V.K. Jha, P. Nautiyal, M.M. Seikh, R. Chatterjee, R. Mahendiran, A.K. Kundu, J. Mater. Sci. **48**(21) (2014) 7629-7634
- [3] A.G. Gamzatov, A.M. Aliev, A.B. Batdalov, H. Ahmadvand, H. Sala-Mati, P. Kameli, J. Mater. Sci. **49** (2914) 294-299
- [4] F.B. Abdallah, A. Benali, M. Triki, E. Dhahri, M.P.F. Graça, M.A. Valente, J. Superlattice Microstruct. **117** (2018) 260-270
- [5] R. Hamdi, A. Tozri, M. Smari, K. Nouri, E. Dhahri, L. Bessais, J. Mol. Struct. **1175** (2019) 844-851.
- [6] A. Omri, M. Bejar, E. Dhahri, M. Es-Souni, M.A. Valente, M.F.P. Graça, M.A. Sousa, J. Mater. Lett. **128** (2014) 235-237.
- [7] Kh. Dhahri, M. Bejar, E. Dhahri, M.J. Soares, M.P.F. Graça, L.C. Costa, J. Alloys Compd. **536** (2012) 173-178.
- [8] Y.D. Kolekar, L.J. Sanchez, C.V. Ramana, J. Appl. Phys. **115** (2014) 144106-144116.
- [9] H. Baaziz, A. Tozri, E. Dhahri, E.K. Hlil, J. Chem. Phys. Lett. **691** (2018) 355-359.
- [10] R. Ganguly, I.K. Gopalakrishnan, J.V. Yakhmi, J. Phys. B **275** (2000) 308-315.
- [11] S. Vadnala, T.D. Rao, P. Pal, S. Asthana, J. Phys. B Condens. Matter **448** (2014) 277-280.
- [12] H. Gencer, M. Pektas, Y. Babur, V.S. Kolat, T. Izgi, S. Atalaya, J. Magn. Magn. Matter. **17** (2012) 176-184.
- [13] H. Rahmouni, R. Jemai, N. Kallel, A. Selmi, K. Khirouni, J. Alloys Compds. **497** (2010) 1-5.
- [14] S.P. Yadav, S.S. Shinde, A.A. Kadam, K.Y. Rajpure, J. Alloys Compds. **555** (2013) 330.
- [15] Z.J. Yue, K. Zhao, H. Ni, S.Q. Zhao, Y.C. Kong, H.K. Wong, A.J. Wang, J. Phys D Appl. Phys. **44** (2011) 091503.
- [16] M. Coskun, F.M. Coskun, Z. Durmus, M. Caglar, A. Turut, J. Alloys Compds. **752** (2018) 274-288.
- [17] A. Bougoffa, J. Massoudi, M. Smari, E. Dhahri, K. Khirouni, L. Bessais, J. Mater. Sci. : Mater Electron. **30** (2019) 21018-21031.
- [18] N. Sivakumar, A. Narayanasamy, C.N. Chinnasamy, B. Jeyadevan, J. Phys. Condens. Matter **19** (2007) 386201.
- [19] Y. Koseoglu, F. Alan, M. Tan, R. Yilgin, M. Ozturk, Ceram. Int. **38** (2012) 3625.
- [20] L.G. Tejuca, J.L.G. Fierro, J.M.D. Tascon, Adv. Catal. **36** (1989) 237-328.

- [21] B.P. Barbero, L.E. Cadus, S.G. Marchetti, Hyp. Inter. **194** (2009) 367-379.
- [22] E.K. Abdel-Khalek, H.M. Mohamed, Hyp. Inter. **222** (2013) S57-S67.
- [23] U. Russo, L. Nodari, M. Faticanti, V. Kuncser, G. Filoti, Solid State Ionics **175** (2005) 97-102.
- [24] J.M. Hudspeth, G.A. Stewart, A.J. Studer, D.J. Goossens, J. Phys. Chem. Solids **72** (2011) 1543-1547.
- [25] A. Dhahri, A. Zaouali, A. Benali, N. Abdelmoulla, J. Massoudi, K. Nouri, L. Bessais, M.P.F. Graça, M.A. Valente, B.F.O. Costa J Mater Sci: Mater Electron **32** (2021) 7926-7942.
- [26] M.R. Pai, B.N. Wani, B. Sreedhar, S. Singh, N.M. Gupta, J. Mol. Catal. A: Chemical **246** (2006) 128-135.
- [27] F. Menil, J. Phys. Chem. Solids **46** (1985) 763-789.
- [28] A.Maljuk, A.Lebon, V.Damljanović, C.Ulrich, C.T.Lin, P.Adler, B.Keimer, J. Cryst. Growth. 291 (2006) 412-415.
- [29] A. Mabrouki, T. Mnasri, Amira Bougoffa, A. Benali, E. Dhahri, M.A. Valente, Journal of Alloys and Compounds, 860 (2021) 157922.
- [30] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, WIEN2K, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. Vienna University of Technology, Vienna, (2001).

;

Chapitre V

*Etudes des propriétés Optique et
capteur de gaz de la série*

*$La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{1-x}M_xO_3$ ($x=0$;
0,03 et 0,06 pour $M=Mn$; $x=0,03$
pour $M=Ti$ et Cr).*

Sommaire

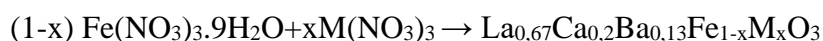
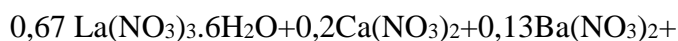
I- Introduction	121
II- Élaboration des échantillons :	121
III- Observation au Microscope Electronique en Transmission (MET)	121
VI- Principe de mesure :	124
IV.1. Principe de mesure :	125
VI.2. Propriétés de détection de gaz	127
V. Etude des propriétés optique $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{0,97}M_{0,03}O_3$ ($M = Ti, Mn$ et Cr).....	132
Conclusion	140
Références :.....	141

I- Introduction

Les oxydes métalliques à base de fer ($LaFeO_3$) sont des matériaux très intéressants par ses nombreuses applications potentielles, et différentes sortes de capteurs [1-2]. De plus, c'est le semi-conducteur le plus utilisé comme capteur de gaz à l'heure actuelle, car il réagit à une large gamme de gaz [3-5]. Cependant, la résistance des oxydes de fer ($LaFeO_3$) est très grande, ce qui génère quelques problèmes pour leur application comme capteurs de gaz. Pour venir à bout de ce problème une stratégie qui a été adopté, par exemple diminuer la résistance et améliorer la sensibilité des oxydes de fer en ajoutant quelques quantités d'additifs (la substitution). Dans le cadre de ce travail de thèse nous avons choisi le composé $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{0,97}M_{0,03}O_3$, et à chaque fois nous avons ajouté un élément de transition tel que ($M = Ti^{4+}$, Mn^{3+} et Cr^{3+}) dans le site B afin de tester la réponse vis-à-vis de l'éthanol et l'acétone. L'intérêt de l'élaboration de ce matériau porte sur le fait de pouvoir choisir l'élément le plus sensible envers les gaz d'éthanol et d'acétone à une température de fonctionnement bien déterminé. Les résultats, présentés dans ce chapitre, concernent dans une première partie les propriétés de détection des gaz réducteurs suite à l'incorporation des ions de Ti^{4+} , Mn^{3+} et Cr^{3+} et dans une deuxième partie les propriétés optiques.

II- Élaboration des échantillons :

Les composés pérovskites $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{0,97}M_{0,03}O_3$ ($M= Mn^{3+}$, Ti^{4+} et Cr^{3+}) ont été préparés par la méthode d'autocombustion, en utilisant les précurseurs suivants : le nitrate de lanthane $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$; Nitrate de calcium $Ca(NO_3)_2$; Nitrate de baryum $Ba(NO_3)_2$; Nitrate de manganèse $Mn(NO_3)_3$, nitrate de chrome $Cr(NO_3)_3$; oxyde de titane TiO_2 et nitrate ferrique $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ obtenus auprès de Sigma Aldrich, Allemagne. Les composés pérovskites ont été synthétisés selon l'équation réactionnelle suivante :



Cette méthode de synthèse a été bien expliquée et détaillée dans le chapitre II.

III- Observation au Microscope Electronique en Transmission (MET)

Les micrographies des échantillons $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{0,97}M_{0,03}O_3$ ($M=Mn$, Ti et Cr) révèlent une morphologie des grains variable. Les images montrent des nanoparticules agglomérées (non isolées). Les nanoparticules ont une forme pseudo-sphérique et hétérogène. Les tailles moyennes des particules des trois échantillons, extraites de l'observation des images

MET (Figure V.1), sont calculées à l'aide du logiciel Image J et elles sont rassemblées dans le tableau V.1. La moyenne des valeurs de la taille des particules, pour les trois échantillons, est du même ordre de grandeur que celles des cristallites déterminées de la DRX.

Tableau V. 1: Tailles moyennes des échantillons $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{1-x}M_xO_3$ ($x=0,0$; 0,03 pour $M=Mn, Ti$ et Cr ; et 0,06 pour Mn) obtenus par MET

x	Taille moyenne des particules par MET en (nm)	P (%)
Mn=0,03	35,85	50,001
Ti=0,03	31,01	48,846
Cr=0,03	41,37	48,509

Nous constatons que l'échantillon substitué avec du titane $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{0,97}M_{0,03}O_3$ ($M=Ti$) possède la taille des cristallites la plus faible.

Ces résultats montrent que le composé substitué avec du titane $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{0,97}M_{0,03}O_3$ possède une porosité élevée et la taille des particules la plus petite :

Comme les réactions de détection se font à la surface du matériau, la porosité et la morphologie peuvent favoriser le composé substitué avec du titane à la réponse de détection des gaz. Donc, nous pouvons s'attendre à ce que le composé $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{0,97}Ti_{0,03}O_3$ présentera la meilleure réponse envers la détection des gaz.

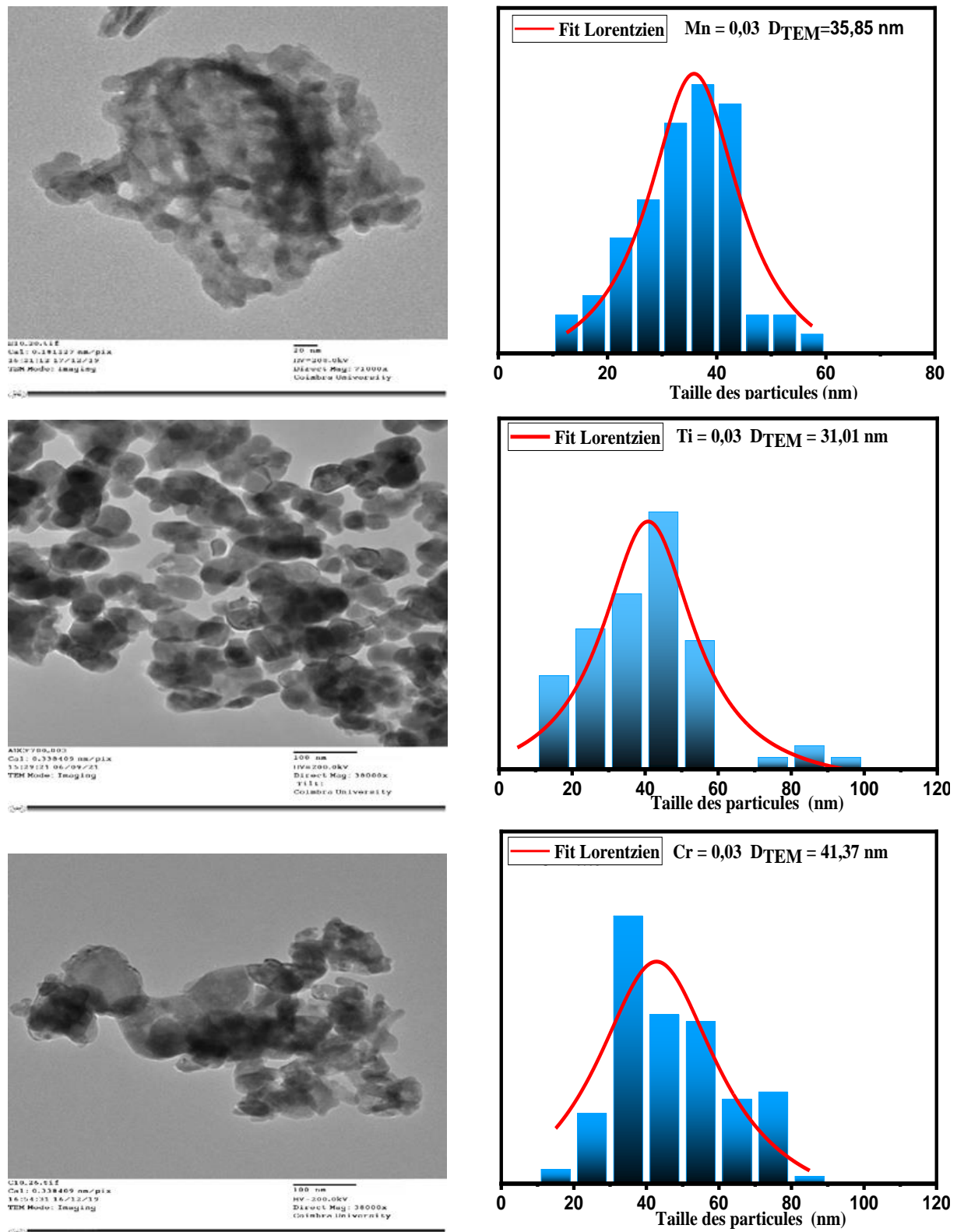


Figure V.1: Images MET et tailles des particules des échantillons

$La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{1-x}M_xO_3$ ($x=0,03$ pour $M = Mn, Ti$ et Cr)

VI- Principe de mesure :

Les capteurs de gaz ont été préparés en coulant goutte à goutte les échantillons de poudre sur un substrat d'alumine à motifs d'or (J. Wu et al. [6] et S. Peng et al. [7]) (Figure V.2).

Le diagramme schématique de l'ensemble du processus de mesure est présenté dans la figure V.2. Le système de mesure est installé dans une chambre d'essai fermée et le capteur est placé juste au centre. Le capteur à base de nos échantillons est préparé par un collage de la poudre sur un substrat d'alumine à motifs d'or.

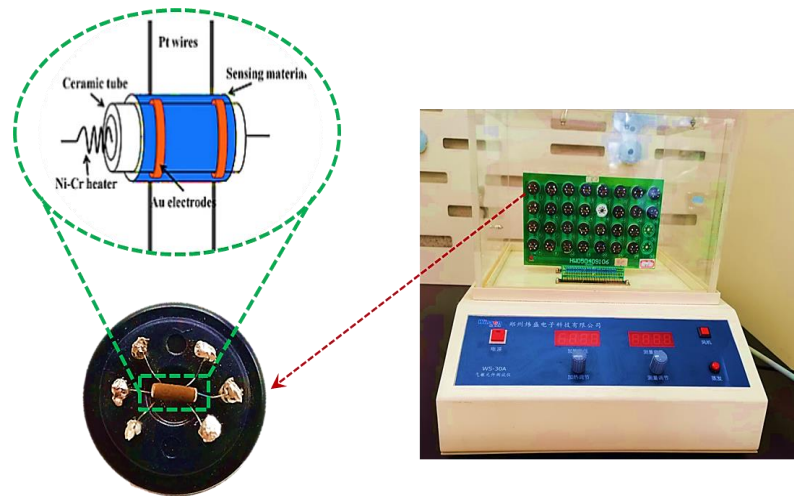


Figure V.2: Schéma de principe du système de mesure par détection de gaz.

Un fil chauffant Ni-Cr traverse le substrat d'alumine et il est utilisé pour contrôler la température de fonctionnement. 4 fils en platine ont été utilisés pour former un circuit de mesure de la résistance (figure V.3). Un système WS-30A (Zhengzhou Weisen Electronics Technology, République populaire de Chine) a été utilisé pour mesurer les propriétés de détection de gaz des échantillons.

Pour garantir que les mesures seront effectuées à des températures identiques, le système WS-30A, qui est largement utilisé dans la mesure de détection des gaz, adopte les étapes suivantes:

- D'abord, la taille du substrat d'alumine à motifs d'or et les résistances des fils chauffants Ni-Cr doivent être identiques.
- Ensuite, en se basant sur une courbe de fonctionnement tension/courant-température déjà calibrée et fournie par le producteur du système WS-30A, on doit contrôler de manière identique le courant de chauffage de chaque fil chauffant.
- Enfin, la température réelle doit être étalonnée par un thermomètre infrarouge externe [7].

En respectant ces étapes, nous pensons que la température de chaque capteur est identique. La réponse du gaz (S) est calculée par la formule suivante :

$$S = R_g/R_a$$

où R_g et R_a sont les valeurs de résistance des capteurs dans le gaz et dans l'air ambiant, respectivement.

Le temps de réponse est défini comme étant le temps nécessaire pour atteindre un changement de résistance total de 90 % lors de l'exposition au gaz.

Le temps de récupération est défini comme étant le temps nécessaire pour atteindre un changement de résistance total de 90% de récupération lorsque le gaz est sorti.

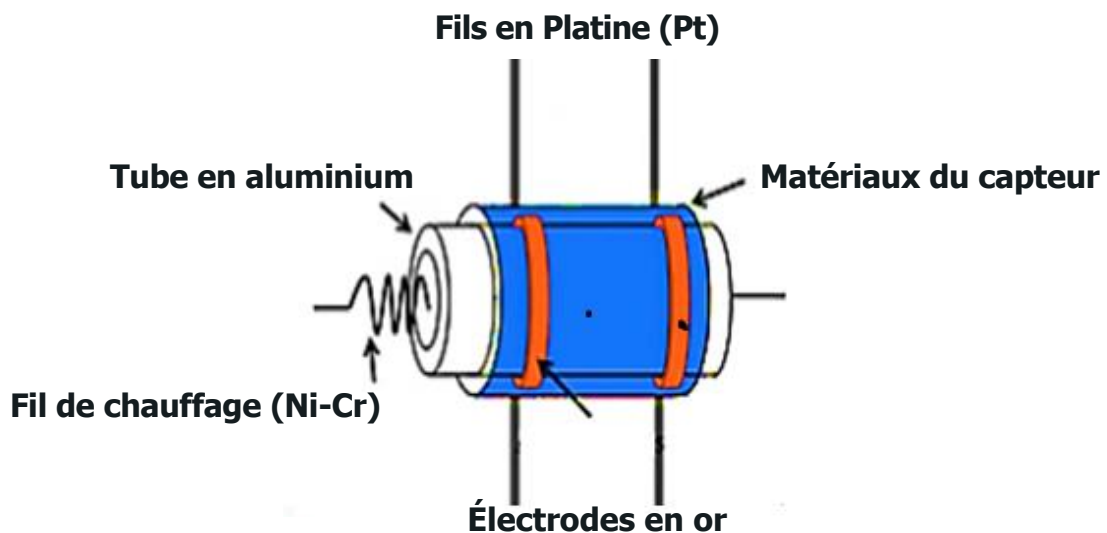


Figure V.3: Schéma du capteur de gaz préparé pour une mesure avec le système WS-30A.

IV.1. Principe de mesure :

Les poudres de $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,2}\text{Ba}_{0,13}\text{Fe}_{0,97}\text{M}_{0,03}\text{O}_3$ ($M = \text{Ti}^{4+}$, Mn^{3+} et Cr^{3+}) dissoutes dans l'eau distillée forment une pâte, qui sera collée par la suite sur un tube d'alumine de diamètre 1,2 mm et de longueur 4 mm pour former une couche épaisse. Cette couche a été séchée dans l'air pendant 1 h. Les capteurs obtenus ont été maintenus à 300 °C pendant deux jours pour s'assurer de leurs stabilités [6, 7]. Les capteurs ainsi réalisés sont placés dans la chambre d'essai de 18 L de volume du système WS-30A (figure V.2), pour contrôler la température et la concentration du gaz à détecter. Les étapes du protocole standard de mesure sont les suivantes [8] :

- Tout d'abord, le gaz de référence, qui est l'air sec et propre est introduit dans la chambre de test pour enregistrer la ligne de base.
- Une fois que la tension de référence stable est atteinte, une concentration bien définie du gaz est injectée goutte à goutte à l'aide d'une seringue dans un évaporateur. Un programme de chauffage et d'agitation permet d'évaporer instantanément le gaz injecté et le répartir uniformément dans la chambre d'essai. Les résistances des capteurs exposés aux différentes concentrations des gaz d'éthanol et d'acétone subissent des variations qui sont sauvegardées par un système d'enregistrement liée à un ordinateur.
- Après évacuation du gaz, le capteur est de nouveau exposé à l'air pur pendant 5 minutes.

Le calcul des résistances R_{air} (R_a) et R_{gaz} (R_g) et de la réponse S de détection sont données par les formules suivantes [9] :

$$R_a = \frac{(V_c/V_a - 1)}{R_L} \quad (V.1)$$

$$R_g = \frac{(V_c/V_g - 1)}{R_L} \quad (V.2)$$

$$S = \frac{R_a}{R_g} = \frac{V_g(5 - V_a)}{V_a(5 - V_g)} \quad (V.3)$$

Où V_a et V_g sont les tensions aux bornes de R_L mesurées lorsque le capteur est sous air et en présence du gaz, respectivement (figure V.4) [10].

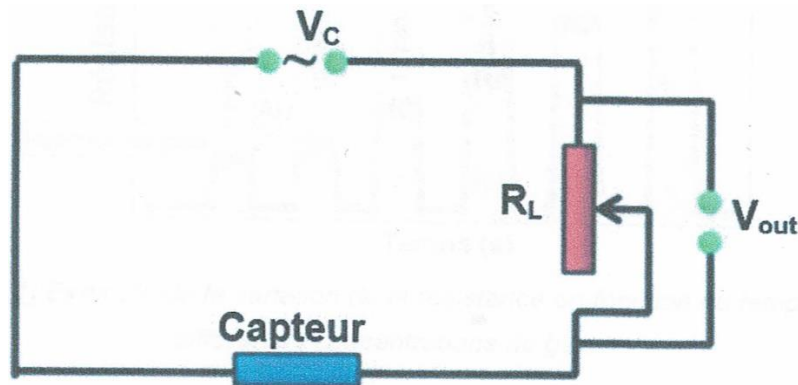


Figure V. 4: Circuit de mesure du capteur de gaz.

Avant de mesurer la variation de la résistance en fonction du temps et de la température pour différentes concentrations du gaz, le capteur doit être stabilisé sous air. Cette étape de stabilisation, permet la mesure de la résistance dans l'air (R_a). Une fois le gaz est injecté, nous mesurons la

résistance (R_g) du capteur sous gaz. Pour revenir à la ligne de base et mesurer de nouveau la résistance dans l'air (R_a), nous devons évacuer le gaz.

Ces étapes seront répétées pour les différentes concentrations du gaz et pour toute la gamme de température pour tous les composés.

Lorsque la résistance en présence du gaz réducteur est supérieure à celle exposée à l'air, le matériau est un semi-conducteur de type p. Sinon, le semi-conducteur est de type n [11].

VI.2. Propriétés de détection de gaz

Les mesures de détection d'éthanol et d'acétone ont été testées pour les composés $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,2}\text{Ba}_{0,13}\text{Fe}_{0,97}\text{M}_{0,03}\text{O}_3$ ($M = \text{Ti}^{4+}$, Mn^{3+} et Cr^{3+}). Afin de comprendre l'effet de l'insertion des ions métalliques sur les propriétés de détection des gaz, nous avons pris en considération trois paramètres clés importants : la température de fonctionnement, la réponse et les temps de réponse et de recouvrement. Il est important de mentionner que la température de fonctionnement optimale doit être étudiée en premier, puis d'autres paramètres pourraient être testés à cette température. En travaillant à basse température, il sera ultérieurement possible d'envisager les autres paramètres de détection (la sensibilité, temps de réponse et de recouvrement...). Pour cela, nous avons effectué une série d'expériences à différentes températures (160°C – 260 C) sous 100 ppm d'éthanol et du gaz d'acétone comme indiqué sur la figure V.5 (a) et la figure V.6 (a), respectivement. Pour les deux gaz, nous pouvons constater que la réponse des composés $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,2}\text{Ba}_{0,13}\text{Fe}_{0,97}\text{M}_{0,03}\text{O}_3$ ($M = \text{Ti}^{4+}$, Mn^{3+} et Cr^{3+}) augmente pour atteindre une valeur maximale à 200°C puis diminue avec l'augmentation de la température. En conséquence, 200 °C est considéré comme la température de fonctionnement optimale de tous les composés. Il est important de mentionner que cette température est inférieure à celles des matériaux de ferrite de lanthane purs et dopés [12-14] ce qui confirme l'utilité de ces investigations dans ce travail.

Les réponses illustrées dans les figures V.5 (b) et V.6 (b) montrent clairement que nos matériaux répondent aux gaz d'éthanol et d'acétone à la température de fonctionnement. Nous constatons que la résistance augmente lorsqu'on injecte l'éthanol et l'acétone et dès l'arrêt de l'injection des gaz on observe une diminution de la résistance, le matériau est exposé à nouveau sous air pour retourner à la ligne de base. Nous avons remarqué que la ligne de base retrouve sa valeur initiale suite à la première détection ce qui confirme que la résistance sous air est bien stabilisée et que nos matériaux sont réversibles, ce critère (la réversibilité) est le plus exigible

pour évaluer les performances d'un capteur. Par ailleurs la recherche actuelle accorde une importance à ce critère qui leur permet de vérifier si le capteur peut être réutilisable ou non.

L'augmentation de la résistance sous l'éthanol et l'acétone est due à la conductivité de type « p » de nos composés.

De plus, nous pouvons voir sur la [Figure V.5 \(a\)](#) et la [Figure V.6 \(a\)](#) qu'à 200°C, le composé $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,2}\text{Ba}_{0,13}\text{Fe}_{0,97}\text{Ti}_{0,03}\text{O}_3$ présente des valeurs de réponse les plus élevées vers 100 ppm des gaz d'éthanol et d'acétone. Sa valeur de réponse au gaz éthanol est presque égale à celle du gaz d'acétone, ce qui confirme bien la grande utilité de ce composé pour la détection des gaz d'éthanol et d'acétone.

En se servant des mesures des ([figure V.5 \(b\)](#) et [figure V.6 \(b\)](#)) nous avons pu déterminer la réponse de tous les composés par le rapport entre la résistance sous gaz et celle sous air ($\text{Réponse} = R_g/R_a$) et nous l'avons tracé sur les [figures V.5 \(c\)](#) et [V.6 \(c\)](#). Les valeurs de réponses du composé $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,2}\text{Ba}_{0,13}\text{Fe}_{0,97}\text{Ti}_{0,03}\text{O}_3$ à 5 ppm des gaz d'éthanol et d'acétone sont respectivement égales à 3,94 et 3,68. Ces valeurs indiquent que ce composé est bien adapté pour détecter de très faibles concentrations d'éthanol et d'acétone, ce qui peut répondre à des applications pratiques en tant que capteur.

De plus nous avons remarqué que la réponse augmente avec l'augmentation de la concentration des gaz d'éthanol et d'acétone montrant un comportement presque linéaire. Ceci est dû à la présence de lacunes élevées d'adsorption de gaz à la surface des capteurs [15]. Il a été rapporté que lorsque la concentration du gaz augmente, la quantité de molécules de gaz adsorbées à la surface augmente sans cesse, entraînant une augmentation de la résistance. L'augmentation de la résistance du capteur est due à une augmentation des électrons que le capteur semi-conducteur de type p a arraché [16]. Encore une fois, à partir de ces résultats, nous pouvons déduire que le composé $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,2}\text{Ba}_{0,13}\text{Fe}_{0,97}\text{Ti}_{0,03}\text{O}_3$ présente les valeurs de réponse les plus élevées envers les gaz d'éthanol et d'acétone, ce qui confirme bien l'utilité de l'insertion d'ions titane pour les applications de détection de gaz et que le composé $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,2}\text{Ba}_{0,13}\text{Fe}_{0,97}\text{Ti}_{0,03}\text{O}_3$ est le bon candidat pour les applications capteurs de gaz.

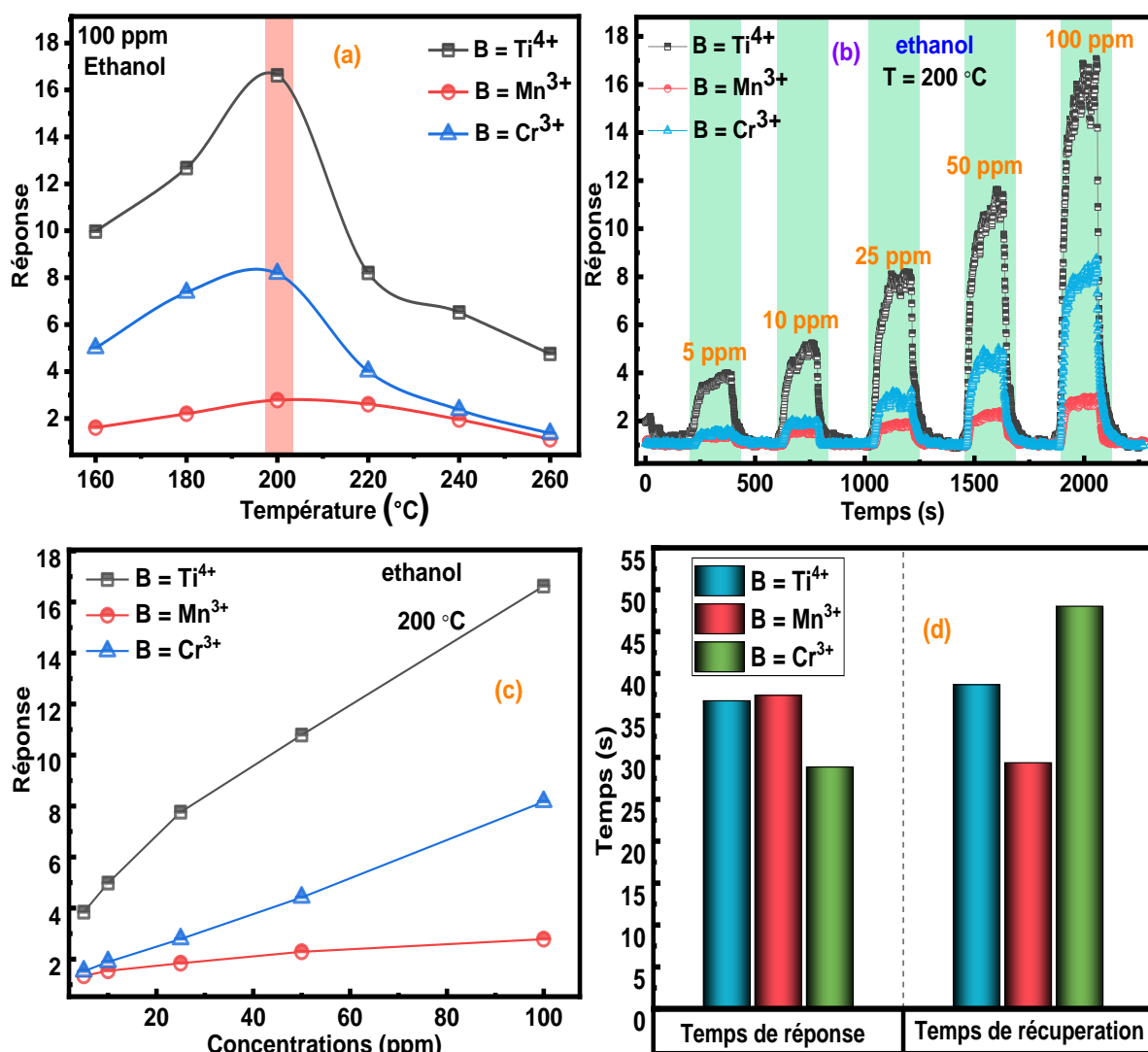


Figure V.5: (a) réponse en fonction de la température à 100 ppm du gaz éthanol, (b) réponse transitoire des capteurs de gaz $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{0,97}B_{0,03}O_3$ ($B = Ti^{4+}, Mn^{3+}$ et Cr^{3+}) exposés à différentes concentrations de gaz éthanol à une température de fonctionnement de 200 °C, (c) réponse par rapport aux substituants vis-à-vis de l'éthanol, (d) temps de réponse et de recouvrement des capteurs à base de $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{0,97}B_{0,03}O_3$ ($B = Ti^{4+}, Mn^{3+}$, et Cr^{3+}) à 100 ppm

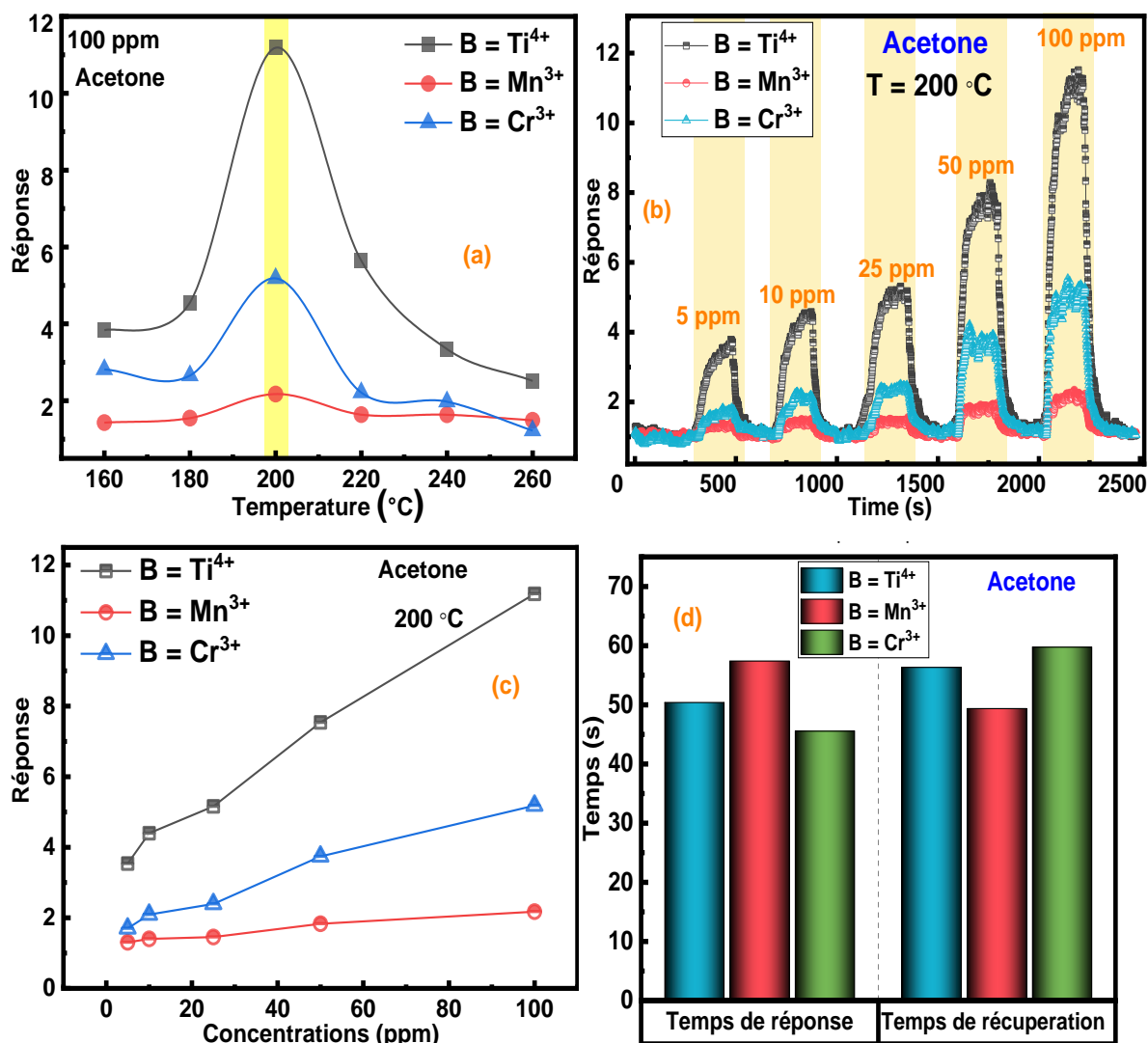


Figure V.6: (a) réponse en fonction de la température à 100 ppm du gaz acétone, (b) réponse transitoire des capteurs de gaz $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,2}\text{Ba}_{0,13}\text{Fe}_{0,97}\text{B}_{0,03}\text{O}_3$ ($B = \text{Ti}^{4+}$, Mn^{3+} et Cr^{3+}) exposés à différentes concentrations de gaz acétone à une température de fonctionnement de 200 °C, (c) réponse par rapport aux substituants vis-à-vis de l'acétone, (d) temps de réponse et de recouvrement des composés $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,2}\text{Ba}_{0,13}\text{Fe}_{0,97}\text{B}_{0,03}\text{O}_3$ ($B = \text{Ti}^{4+}$, Mn^{3+} , and Cr^{3+}) à 100 ppm.

D'autres facteurs sont importants pour l'évaluation des performances de détection, dont on cite le temps de réponse (**qui est le temps requis pour atteindre 90% de réponse**) et de recouvrement (**qui est le temps requis pour revenir à la ligne de base**), ce pendant cette étape est très importante pour la compréhension du phénomène d'adsorption et de désorption.

Les temps de réponse et de recouvrement pour tous les composés à 100 ppm sont représentés sur la [figure 5 \(d\)](#) et la [figure 6 \(d\)](#). Les valeurs obtenues sont regroupées dans le [tableau V.2](#). À partir de ces valeurs nous avons remarqué que les valeurs de temps de réponse et de recouvrement sont élevées cela peut être expliqué par le fait qu'on utilise une couche épaisse. Ces valeurs sont plus élevées que celles des capteurs préparés sous forme de couche mince et acceptables pour les capteurs massifs.

Tableau V. 2: Temps de réponse et de recouvrement de tous les composés $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{0,97}B_{0,03}O_3$ ($B = Ti^{4+}$, Mn^{3+} et Cr^{3+}) exposés aux gaz d'éthanol et d'acétone.

Gaz	Temps	M=Ti ⁴⁺	M=Mn ³⁺	M=Cr ³⁺
Ethanol	Temps de réponse (s)	40,74	37,39	28,84
	Temps de recouvrement (s)	43,67	26,35	48,03
Acétone	Temps de réponse (s)	50,39	57,387	45,549
	Temps de recouvrement (s)	56,32	49,347	59,739

Le mécanisme de détection du capteur semi-conducteur de type p synthétisé est basé sur le comportement de la résistance lorsqu'il est exposé à des gaz [\[17-19\]](#). Dans l'air, des espèces d'oxygène peuvent être adsorbées à la surface des nanoparticules et les ions, O^{2-} et O^- sont par conséquent formés à l'aide des électrons captés dans la bande de conduction de notre capteur. Une couche d'accumulation de trous apparaît à la surface du capteur, entraînant une diminution de la résistance. L'adsorption et la désorption de l'oxygène peuvent s'expliquer par le mécanisme suivant [\[20\]](#) :

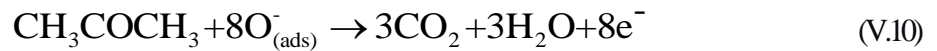
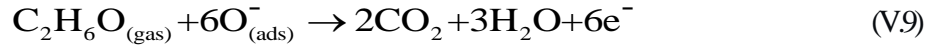


Où 'gaz' et 'ads' signifient respectivement l'état du gaz et de l'adsorption. Les réactions ci-dessus conduisent à une augmentation des concentrations des trous, donc à une valeur plus

faible de la résistance. Lorsque le capteur de gaz est en contact avec le gaz détecté, l'oxygène adsorbé réagit à la surface du capteur comme suit [21] :



En effet, lorsque de l'éthanol ou de l'acétone gazeux est introduit, la réaction suivante peut se produire, respectivement [12, 22] :



Au cours des réactions ci-dessus, les électrons sont renvoyés dans la bande de conduction du capteur. Leur interaction avec les trous, provoque la diminution de la concentration en porteurs de charge à la surface du capteur et par conséquent on obtient une augmentation de la résistance [23].

V. Etude des propriétés optique $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{0,97}M_{0,03}O_3$ ($M = Ti, Mn$ et Cr)

La spectres de réflectance optique de tous les échantillons, montrés dans la **figure V.7** ont été obtenus en utilisant la spectroscopie de réflectance diffuse (DRS).

Les mesures optiques présentées dans cette partie ont été réalisées sur des pastilles de 1 mm d'épaisseur.

Les valeurs $F(R)$ sont converties en coefficient d'absorption linéaire en utilisant la relation suivante :

$$\alpha = \frac{F(R)}{t} \quad (V.11)$$

Les **figure V.7 (a)** montre la variation du coefficient d'absorption α des composés dopés en Cr, Ti et Mn, calculé en utilisant la formule $\alpha = \frac{F(R)}{t}$, en fonction de l'énergie du photon. Il est clair que les deux composés dopés en Cr et Ti montrent une forte absorption dans le domaine de l'UV avec une faible absorption dans le visible. Par contre celui dopé en Mn montre une large absorption allant du visible vers l'Infra-Rouge.

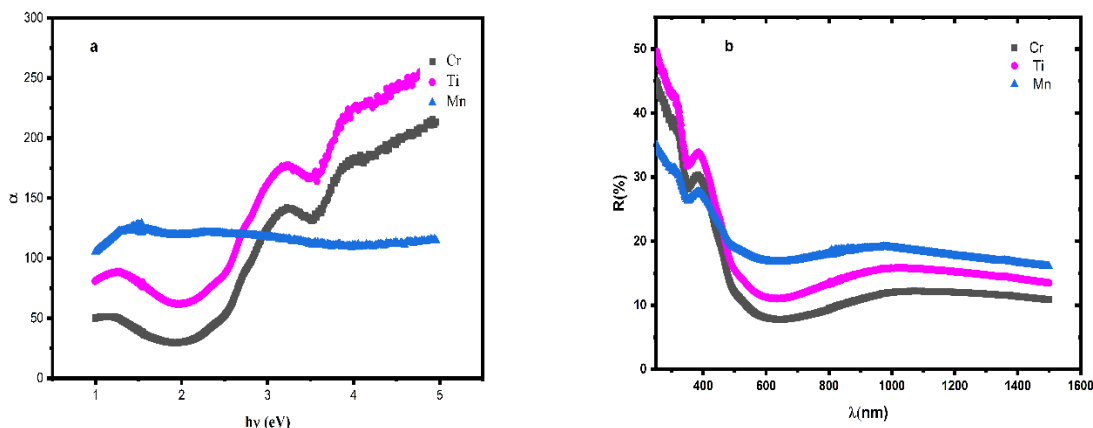


Figure V.7: (a) Variation du coefficient d'absorbance en fonction de l'énergie du photon, l'encart de la figure V.7 présente le coefficient d'absorbance du composé dopé par Mn (b) Variation de la réflectance en fonction de la longueur d'onde de tous les composés $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{0,97}B_{0,03}O_3$ ($B = Ti^{4+}$, Mn^{3+} et Cr^{3+}).

La **figure V.7 (b)** montre la variation de la réflectance (R) déduite à partir de l'équation de Kubelka–Munk, en % en fonction de la longueur d'onde. Où F(R) est donné par la relation suivante :

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (V.12)$$

Il est bien connu que, dans les semi-conducteurs matériaux, les transitions optiques se font par des transitions directes et indirectes. La valeur de la bande interdite optique E_g peut être calculée à l'aide de l'absorption fondamentale, qui correspond à l'électron excité de la bande de valence à la bande de conduction. L'évolution de la bande interdite a été estimée sur la base du Tauc méthode de tracé, exprimée par la relation suivante [24]:

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (V.13)$$

Où (hν) est l'énergie des photons incidents, A est une constante caractéristique du matériau, E_g est le gap d'énergie optique, α est le coefficient d'absorption, et n est un exposant empirique, qui caractérise le type de transition optique au cours du processus d'absorption. L'exposant n peut prendre deux valeurs : 1/2 si la transition est directe ou bien n = 2 si la transition est indirecte [25].

Afin de connaître la nature de la transition optique de chacun des matériaux étudiés, nous avons tracés sur la **figure V.8** la structure des bandes de chaque matériau estimé à partir des calculs théoriques basés sur la théorie de la densité fonctionnel.

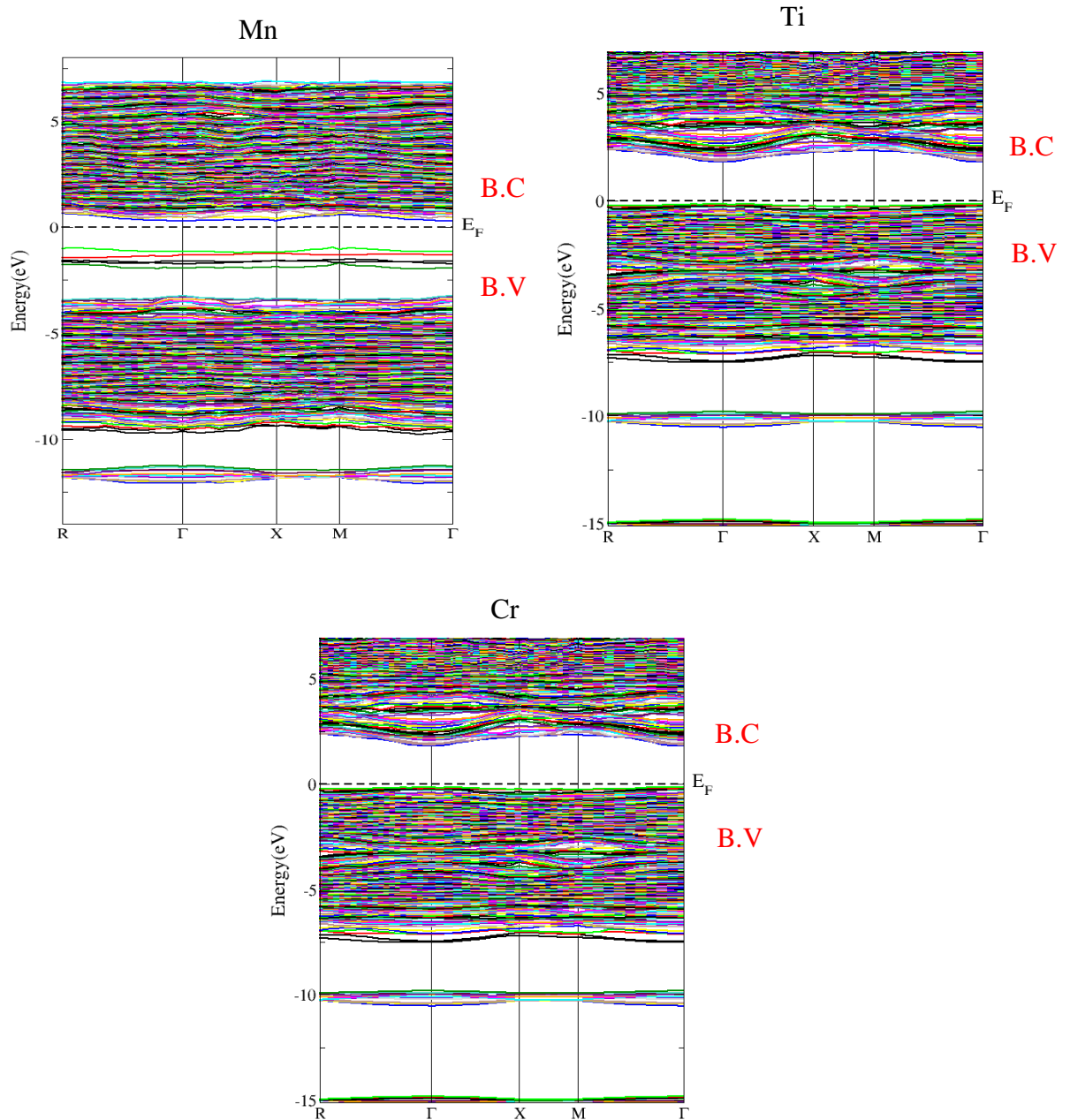


Figure V.8: Structure des bandes électroniques des spin up des composés $La_{0,67}Ca_{0,2}Ba_{0,13}Fe_{0,97}B_{0,03}O_3$ ($B = Ti^{4+}$, Mn^{3+} et Cr^{3+}).

Nous constatons que, pour tous les composés, la bande de valence et la bande de conduction sont séparées par une bande interdite où se localise le niveau d'énergie de Fermi. Ceci prouve la nature semiconducteur de tous les composés.

Il est bien clair que, pour le composé dopé par Mn, le niveau d'énergie est localisé proche de la bande de conduction. Cela signifie que ce composé est un semi-conducteur de type **n**.

En revanche, pour les composés dopés par Ti et Cr, le niveau de Fermi se localise près de la bande de valence. Par conséquent, ces matériaux sont des semiconducteurs de type **p**. De plus, pour tous les composés, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se localisent dans le même point. Alors, ces matériaux sont caractérisés par une transition optique direct dont la largeur de la bande interdite E_g égale : 1,5 eV ; 2,3 eV and 2,2 eV respectivement pour les composés dopés par Mn, Cr et Ti.

En corrélant les caractéristiques intrinsèques de ces matériaux et leurs propriétés dans la détection de gaz. Nous pouvons conclure que les semi-conducteurs de type **p** possèdent une performance plus importante dans l'application du capteur de gaz.

Sur la base de ces résultats, nous allons utiliser l'exposant $n = 1/2$ pour déterminer les valeurs expérimentales de la largeur de la bande interdite.

Les valeurs des deux énergies de gap ont été estimées par l'approche d'extrapolation linéaire des courbes des [figure V.9](#).

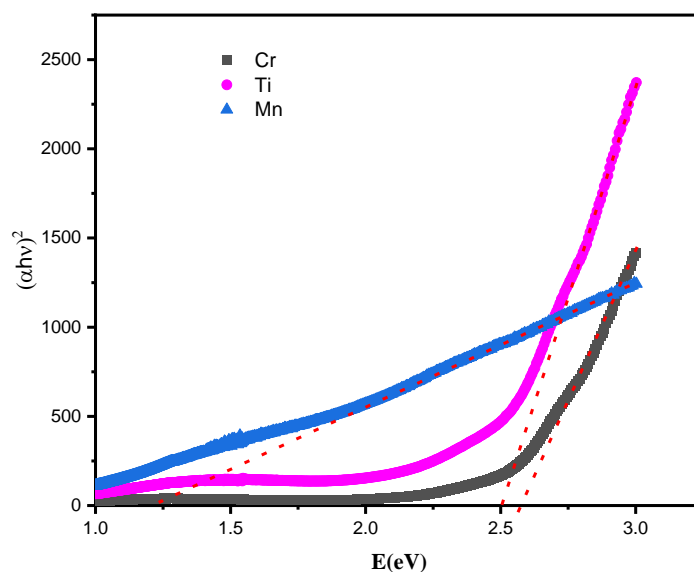


Figure V.9: tracés $(\alpha \cdot hv)^2$ en fonction de l'énergie des composés dopé par Cr, Ti et Mn

L'énergie de la bande interdite déterminé expérimentalement est 1,22 ; 2,57 et 2,5 pour les composés dopés par Mn, Cr et Ti respectivement.

Ces derniers peuvent être des candidats pour une application dans la fabrication des composants électronique, optoélectronique et surtout photovoltaïque.

La diminution des valeurs des énergies de la bande interdite observées pour le composé dopé Mn peut être expliquée par la différence des rayons ioniques ce qui diminue la rotation octaédrique, entraînant une réduction de la bande interdite. La substitution chimique est un moyen de contrôler les rotations octaédriques dans la pérovskite vérifier par le facteur de tolérance (τ) :

$$\tau = \frac{r_A+r_O}{\sqrt{2}(r_B+r_O)} \quad (V.13)$$

Elle peut être aussi attribuée aux défauts d'oxygène existants dans la structure. Comme on le sait, le niveau d'énergie de la lacune d'oxygène et les états Fe- e_g et Fe- t_{2g} se situent entre les états Mn- e_g et O-2p sont la principale contribution aux bandes de conduction et à celles de valence de la pérovskite étudiée séparément [26]. Les niveaux d'impureté et de défaut se comportent comme étapes transitives pour exciter les électrons. Ainsi, ils pourraient réduire la bande interdite.

L'indice de réfraction est un paramètre fondamental pour l'utilisation de matériaux optiques dans les dispositifs à base optique, en raison de sa relation directe avec la dispersion d'énergie.

Dans le domaine d'optique linéaire, l'indice de réfraction optique complexe peut s'écrire :

$$n^* = n(\lambda) + ik(\lambda) \quad (V.14)$$

Où, n est la partie réelle de l'indice de réfraction complexe et k est sa partie imaginaire. Les paramètres n et k sont respectivement l'indice de réfraction linéaire et le coefficient d'extinction qui peuvent être calculés à l'aide des relations suivantes [27-29].

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (V.15)$$

$$n = \frac{(1+R)}{(1-R)} + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} + k^2} \quad (V.16)$$

Les dépendances de longueur d'onde de l'indice n et de l'extinction k sont présentées respectivement sur les **Figure V.10 a** et **b**. La **Figure V.10-b** montre que n augmente avec l'augmentation de la longueur d'onde et avec la diminution de l'énergie de gap.

Concernant le coefficient d'extinction k , nous constatons une variation inverse de celle du coefficient d'absorption des trois composés étudiés.

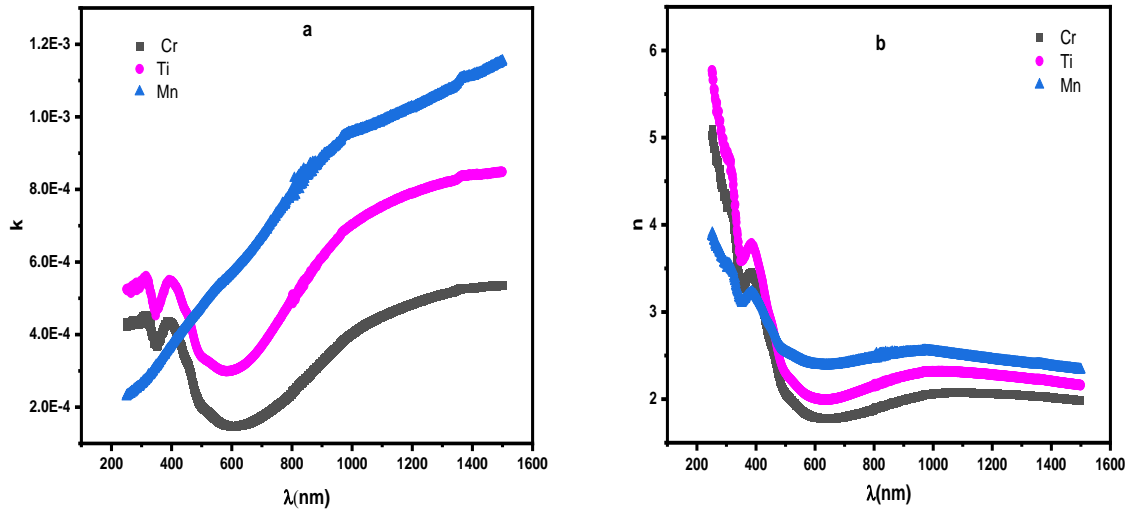


Figure V.10: Variation de l'indice d'extinction k (a) et l'indice de réfraction n (b) en fonction de la longueur d'onde.

En utilisant l'indice de réfraction $n(\lambda)$ et le coefficient d'extinction k , nous pouvons calculer les parties réelle $\epsilon_1(\lambda)$ et imaginaire $\epsilon_2(\lambda)$ de la constante diélectrique par les équations suivantes [30].

$$\epsilon_1(\lambda) = n^2 - k^2 \quad (\text{V.17})$$

$$\epsilon_2(k) = 2nk \quad (\text{V.18})$$

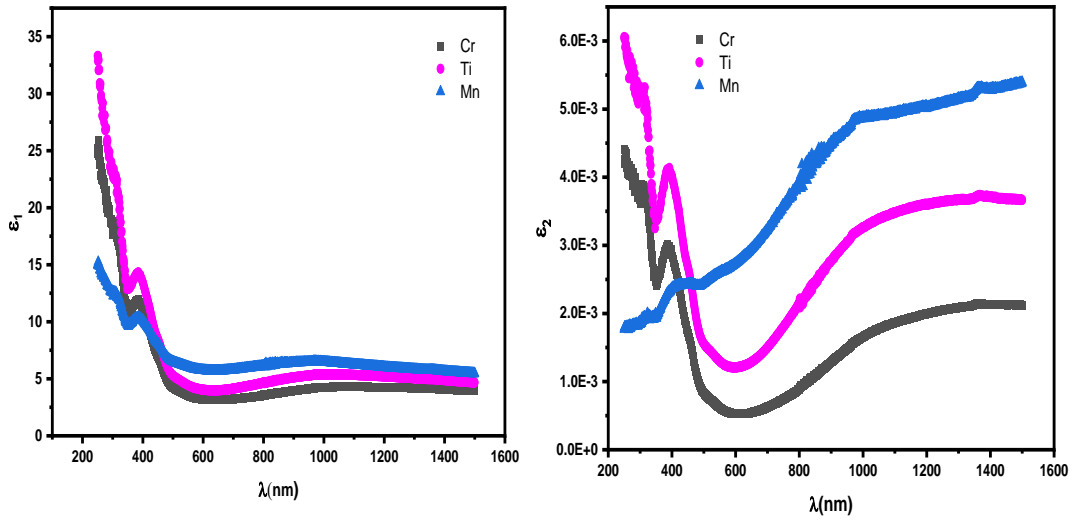


Figure V.11: Variation des constantes diélectriques en fonction de la longueur d'onde

La variation de $\epsilon_1(\lambda)$ et $\epsilon_2(\lambda)$ en fonction de la longueur d'onde sont représentées sur la **figure V.11 (a)** et la **figure V.11 (b)**.

Nous constatons pour $\epsilon_1(\lambda)$ et $\epsilon_2(\lambda)$ la présence de deux pics qui sont liées à la forte absorption lumineuse dans ces régions. Le premier est localisé à près de 400 nm lié à la forte absorption de lumière dans le domaine visible, tandis que le deuxième c'est un pic large lié à l'absorption dans la région IR.

La **figure V.12** montre le changement de conductivité optique et électrique (δ_{opt} et δ_{el}) estimé à l'aide des relations suivantes

$$\delta_{opt} = \frac{\alpha n c}{4\pi} \quad (V.19)$$

$$\delta_{el} = \frac{\lambda n c}{2\pi} \quad (V.20)$$

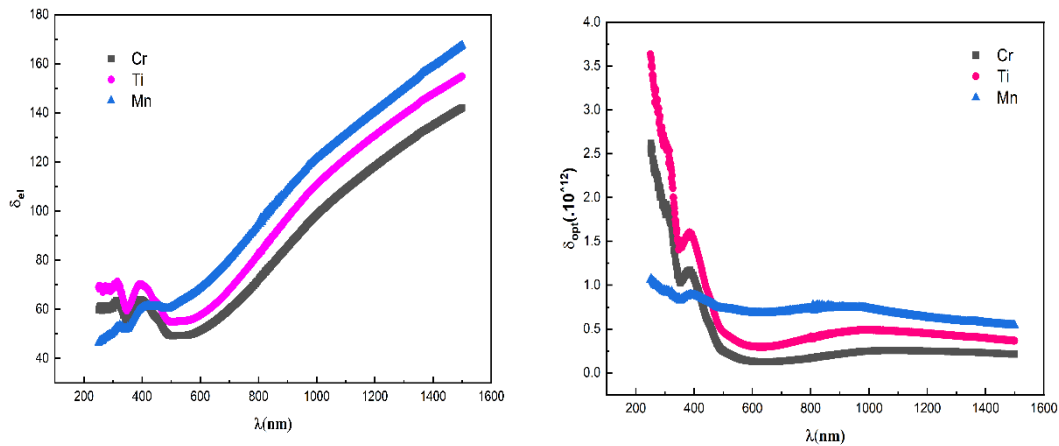


Figure V. 12: Variation de la conductivité optique et électrique en fonction de la longueur d'onde

Les conductivités électrique et optique sont deux types de contributions qui peuvent être utilisées pour exprimer la conductivité. Le premier concerne la mobilité des porteurs de charge dans le matériau, tandis que le second concerne le mécanisme des interactions électron-photon. La conductivité d'un semi-conducteur est proportionnelle à la température et à l'énergie de la bande interdite E_g .

Comme nous le remarquons sur la **figure V.12-b**, l'augmentation de la conductivité optique, pour tous les échantillons, est attribuée à l'absorbance la plus élevée à une plage de longueurs d'onde inférieure en raison des électrons excités qui traversent la bande interdite interdite par une énergie photonique plus élevée.

Nous savons généralement que la conductivité optique est principalement associée aux charges libres qui absorbent l'énergie des photons et qu'il se produit donc une augmentation significative de la conductivité optique [30]. De plus, nous remarquons que le matériau dopé Ti présente une conductivité optique plus élevée, qui est principalement liée à une absorption optique plus élevée de ces matériaux. D'autre part, nous remarquons que le matériau dopé au Mn qui présente la forte agglomération de particules se caractérise par une absorption optique plus faible.

Pour la conductivité électrique (**figure V.12-a**) nous avons trouvé que les valeurs sont de l'ordre de 10^2 S/m, ce qui confirme le caractère semi-conducteur du matériau étudié [30]. De plus, on note que la conductivité électrique est bien inférieure à la conductivité optique ($\sigma_{el} \ll \sigma_{op}$), ce

qui est peut-être interprété par le fait que les charges des porteurs libres n'ont pas suffisamment d'énergie pour franchir le niveau de barrière de potentiel [31].

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié le comportement de nos matériaux envers deux gaz réducteurs (l'éthanol et l'acétone). Les mesures électriques des composés $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,2}\text{Ba}_{0,13}\text{Fe}_{0,97}\text{M}_{0,03}\text{O}_3$ ($M = \text{Ti}^{4+}$, Mn^{3+} et Cr^{3+}) montrent que la résistance augmente lors de l'injection des gaz confirmant le comportement d'un semi conducteur de type P de nos matériaux. Ces résultats confirment bien la possibilité de réaliser un capteur d'éthanol et d'acétone à base de ces matériaux. L'étude du rapport des résistances sous air et sous gaz nous a permis de déterminer la réponse et de déduire que $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,2}\text{Ba}_{0,13}\text{Fe}_{0,97}\text{Ti}_{0,03}\text{O}_3$ présente la meilleure réponse vis à vis l'éthanol et l'acétone. De même nous avons déduit que nos matériaux sont capables de détecter des faibles concentrations des gaz d'éthanol et d'acétone.

Références :

- [1] V.R. Mastelaro, S.C. Zilio, L.F. da Silva, P.I. Pelissari, M.I.B. Bernardi, J. Guerin, K. Aguir, Ozone gas sensor based on nanocrystalline $SrTi_{1-x}Fe_xO_3$ thin films, *Sens. Actuators B.* 181 (2013) 919.
- [2] L.A. Patil, D.N. Suryawanshi, I.G. Pathan, D.G. Patil, Effect of firing temperature on gas sensing properties of nanocrystalline perovskite $BaTiO_3$ thin films prepared by spray pyrolysis techniques, *Sens. Actuators B.* 195 (2014) 643.
- [3] E. Cao, H. Wang, X. Wang, Y. Yang, W. Hao, L. Sun, Y. Zhang, Enhanced ethanol sensing performance for chlorine doped nanocrystalline $LaFeO_{3-\delta}$ powders by citric sol-gel method, *Sens. Actuators B.* 251 (2017) 885.
- [4] C. Doroftei, P.D. Popa, F. Iacomi, Synthesis of nanocrystalline $La-Pb-Fe-O$ perovskite and methanol-sensing characteristics, *Sens. Actuators. B.* 161 (2012) 977.
- [5] W. Xiaofeng, M. Wei, S. Kaiming, H. Jifan, Q. Hongwei, Nanocrystalline $Gd_{1-x}Ca_xFeO_3$ sensors for detection of methanol gas, *J. Rare. Earths.* 35 (2017) 690.
- [6] J. Wu, D. Gao, T. Sun, J. Bi, Y. Zhao, Z. Ning, G. Fan, Z. Xie, Highly selective gas sensing properties of partially inversed spinel zinc ferrite towards H_2S , *Sens. Actuators B Chem.*, 235 (2016) 258.
- [7] S. Peng, M. Ma, W. Yang, Z. Wang, J. Bi and J. Wu, Acetone sensing with parts-per-billion limit of detection using a $BiFeO_3$ -based solid solution sensor at the morphotropic phase boundary, *Sens. Actuators B Chem.*, 313 (2020) 128060.
- [8] M. Li, B. Wang, A. Tao, S. Li. *Sensors.*, 20 (2020) 1787.
- [9] F. Peng, S. Wang, W. Yu, T. Huang, Y. Sun, C. Cheng, X. Chen, J. Hao, N. Dai, J. *Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 31 (2020) 5008.
- [10] X.G. Li, Y.Y. Zhao, X.Y. Wang, J. Wang, A.M. Gaskov, S.A. Akbar, *Sens. Actuators B.*, 230 (2016) 33.
- [11] P.A. Murade, V.S. Sangawar, G.N. Chaudhari, V.D. Kapse, A.U. Bajpeyee, *Curr. Appl. Phys.*, 11 (2011) 451.
- [12] A. Benali, S. Azizi, M. Bejar, E. Dhahri, M.F.P. Graça, Structural, electrical and ethanol sensing properties of double-doping $LaFeO_3$ perovskite oxides, *Ceram. Int.* 40 (2014) 14367.
- [13] A. Benali, M. Bejar, E. Dhahri, M. P. F. Graça, M.A. Valente and A. Radwan, High ethanol gas sensing property and modulation of magnetic and AC-conduction mechanism in 5%

- Mg-doped $La_{0.8}Ca_{0.1}Pb_{0.1}FeO_3$ compound, J. Mater. Sci. Mater. Electron.,30 (2019) 12389.
- [14] J. Xiang, X. Chen, X. Zhang, L. Gong, Y. Zhang, K. Zhang, Preparation and characterization of Ba-doped $LaFeO_3$ nanofibers by electrospinning and their ethanol sensing properties, Mater. Chem. Phys., 213 (2018) 122.
- [15] Y.M. Zhang, J. Zhang, J.L. Chen, Z.Q. Zhu, Q.J. Liu, Improvement of response to formaldehyde at Ag– $LaFeO_3$ based gas sensors through incorporation of SWCNTs, Sensors and Actuators B 195 (2014) 509–514.
- [16] W. Zeng, T.M. Liu, D.J. Liu, Formaldehyde gas sensing property and mechanism of TiO_2 –Ag nanocomposite, Physica B, 405 (2010) 4235–4239.
- [17] H.J. Kim and J.H. Lee, highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors: Overview, Sens.Actuators B Chem.,192 (2014)607.
- [18] J-C. Ding, H-Y. Li, Z-X. Cai, X-X. Wang, X. Guo.Near room temperature CO sensing by mesoporous $LaCoO_3$ nanowires functionalized with Pd nanodots, Sens. Actuators B Chem., 222 (2016) 517.
- [19] X. Liu, B. Cheng, J. Hu, H. Qin and M. Jiang, Semiconducting gas sensor for ethanol based on $LaMg_xFe_{1-x}O_3$ nanocrystals, Sens. Actuators B Chem., 129 (2008)53.
- [20] X. Liu, B. Cheng, H. Qin, P. Song, S. Huang, R. Zhang et al, Preparation, electrical and gas-sensing properties of perovskite-type $La_{1-x}Mg_xFeO_3$ semiconductor materials, Phys. Chem. Solids, 68 (2007) 511.
- [21] C. Xiangfeng, L. Xingqin, M. Guangyao, Effects of CdO dopant on the gas sensitivity properties of $ZnFe_2O_4$ semiconductors, Sens. Actuators B Chem., 65 (2000) 64.
- [22] Liu X, Cheng B, Hu J F, Qin h W, Jiang M H, Semiconducting gas sensor for ethanol based on $LaMg_xFe_{1-x}O_3$ nanocrystals, Sens. Actuators, B, 129 (2008) 53.
- [23] C. Balamurugan, D.-W. Lee, Perovskite hexagonal $YMnO_3$ nanopowder as p-type semiconductor gas sensor for H_2S detection, Sens. Actuators B Chem., 221 (2015) 857.
- [24] O. Polat, M. Caglar, F.M. Coskun, D. Sobola, M. Konečný, M. Coskun, Y. Caglar, A. Turut d, Examination of optical properties of $YbFeO_3$ flms via doping transition element osmium, Opt. Mat., 105 (2020) 109911.
- [25] S. Gagandeep, B. S. L. Kulwant and H. S. Sahota, Nucl. Sci.Eng., 2000, 134, 208–217.
- [26] S. Saha, T. Sinha, A. Mookerjee, Electronic structure, chemical bonding, and optical properties of paraelectric $BaTiO_3$, Phys. Rev. B 62 (2000) 8828.

- [27] M.T. Khan, M. Shkir, A. Almohammed, S. AlFaify, Solid State Sci. 90 (2019) 95–101.
- [28] L.H. Omari, H. Lemziouka, M. Haddad, T. Lamhasni, Mater. Today: Proceedings 13 (2019) 1205–1214.
- [29] V. Ganesh, L. Haritha, M. Anis, M. Shkir, I.S. Yahia, A. Singh, S. AlFaify, Solid State Sci. 86 (2018) 98–106
- [30] A.J. Millis, A. Zimmers, R.P.S.M. Lobo, N. Bontemps, C.C. Homes, Phys. Rev. B 72 (2005) 224517.
- [31] L.H. Omari, H. Lemziouka , R. Moubah , M. Haddad , H. Lassri, Materials Chemistry and Physics 246 (2020) 122810

Conclusion générale

Les résultats présentés dans ce mémoire s'inscrivent dans le cadre de l'investigation de nouveaux matériaux à structure pérovskite. Ces matériaux sont dotés de propriétés physiques remarquables. Au cours de ce travail, nous nous sommes proposés de préparer et de caractériser les oxydes de fer de formule $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,2}\text{Ba}_{0,13}\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($x=0,03$ pour $M= \text{Ti}, \text{Cr}$ et Mn et $x=0,06$ pour $M=\text{Mn}$), M étant un métal de transition. La synthèse des différents matériaux a été effectuée par la méthode d'autocombustion.

Les matériaux synthétisés ont été caractérisés par divers techniques expérimentales à savoir la diffraction des rayons X sur poudre, la microscopie électronique à balayage et à transmission, la spectroscopie Raman, DSC, la magnétométrie et les mesures diélectriques. L'étude par diffraction des rayons X sur poudre des composés $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,2}\text{Ba}_{0,13}\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($x=0,03$ pour $M= \text{Ti}, \text{Cr}$ et Mn et $x=0,06$ pour $M=\text{Mn}$) a montré que tous les échantillons cristallisent dans le système cubique avec le groupe $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ à la température ambiante. L'étude morphologique par microscopie électronique à balayage montre la présence des particules associées et agglomérées sur toute la surface des échantillons, de formes irrégulières, et dont leurs distributions relatives ne sont pas très claires. Les tailles moyennes des particules, pour les cinq échantillons, calculées à l'aide du logiciel Image J à partir des images MET, sont du même ordre de grandeur que celles de la taille moyenne des cristallites dérivée de la DRX, ce que nous donne l'information qu'en moyenne une particule contient une cristallite.

La spectroscopie d'impédance a mis en évidence les processus et les mécanismes de conduction des composés $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,2}\text{Ba}_{0,13}\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($x=0,0 ; 0,03$ pour $M=\text{Mn}, \text{Ti}$ et Cr ; et $0,06$ pour Mn). L'analyse des courbes d'impédance dans la plage de fréquences de 100 à 10^6 Hz et dans la plage de températures de 160 à 360 K a montré une diminution de la résistance électrique. La contribution des joints de grains est supérieure à celle des grains. Les porteurs de charges sont activés thermiquement et s'accumulent aux joints de grains, confirmant la nature semi-conductrice des matériaux. Les spectres d'impédance sont caractérisés par l'apparition d'arcs semi-circulaires, bien modélisés en termes de circuit électrique équivalent confirmant la contribution des grains et des joints de grains. La loi de puissance de Jonscher est bien adaptée aux données de conductivité alternative σ_{ac} . Cette analyse de conductivité alternative montre que la substitution du Fe par le métal M affecte le mécanisme de conduction. Le modèle approprié pour tous les échantillons est le NSPT à basse température, alors qu'il s'agit du modèle CBH et du modèle OLPT à hautes températures. Le modèle d'échelle de

Conclusion Générale

Sommerfeld appliqué à l'échantillon dopé en Ti indique l'absence d'interaction de Coulomb entre les porteurs de charge. L'insertion du Métal de transition en petites quantités a un impact significatif sur les propriétés électriques des composés.

Les propriétés magnétiques des composés $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,2}\text{Ba}_{0,13}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ont été étudiées par analyse des cycles d'hystérésis à 4 K dans un champ magnétique allant jusqu'à 9 T. L'aimantation augmente avec le champ magnétique et n'atteint pas la saturation même à 9 T, indiquant la dominance des interactions antiferromagnétiques. Tous les composés ont un champ coercitif très faible, caractérisant donc des matériaux magnétiques doux. L'aimantation de saturation M_S ne varie pas de manière monotone avec le taux de dopage et prend la valeur minimale pour $x = 0,03$. Les spectres Mössbauer des composés $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,20}\text{Ba}_{0,13}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x = 0,0 ; 0,03$ et $0,06$) ont été effectués à la température ambiante et à 4.2 K. A la température ambiante, des structures hyperfines de Zeeman avec des composés élargis sont observées, et les spectres présentent 3 sextets comme prévu dans ce genre de pérovskites et d'une distribution de champ hyperfin avec une corrélation linéaire avec le décalage isomère. Ce motif magnétique indique que l'ordre magnétique n'est pas uniforme, ce qui peut être dû à la formation de nano-domaines comme en témoignent les XRD et le TEM. Les valeurs de décalage isomère (IS environ 0,35 mm/s) correspondent aux ions Fe^{3+} à haut spin dans la coordination octaédrique de l'oxygène. Les paramètres hyperfins sont en parfait accord avec la littérature. L'existence de trois sextets Fe^{3+} est due à la substitution aléatoire des ions de La^{3+} par Ca^{2+} produisant ainsi des environnements magnétiques différents. Les paramètres obtenus sont attribués aux ions Fe^{4+} malgré que les déplacements isomères obtenus sont légèrement différents du Fe^{4+} « pur » (IS = 0,07(1)), ce qui peut s'expliquer par la forte covalence de la liaison Fe-O, indiquant que l'état fondamental électronique de Fe^{4+} est un mélange de configurations d^4 et d^5L , où L est un trou dans les orbitales d'oxygène 2p. A 4,2 K les spectres ont des raies étroites, le doublet quadripolaire paramagnétique disparaît et une nouvelle phase magnétique, dont le contenu diminue avec le degré de substitution, apparaît. Ce nouveau composant magnétique a un champ magnétique hyperfin d'environ 26 T et des déplacements isomères négatifs plus petits attribués aux ions Fe^{5+} . L'étude des propriétés optiques montre que les trois composés $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,20}\text{Ba}_{0,13}\text{Fe}_{0,97}\text{M}_{0,03}\text{O}_3$ ($M = \text{Mn}, \text{Cr}$ et Ti) présentent un comportement semiconducteur avec une énergie de gap de l'ordre de 2 eV. Ce résultat a été confirmé par une étude théorique par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). La deuxième partie a été consacrée à l'étude de détection des gaz par les trois échantillons substitués par Mn, Cr et Ti. Le composé substitué avec 0.03 de titane Ti est très sensible aux gaz d'éthanol et d'acétone.

Annexe

Techniques d'élaboration et de caractérisation

SOMMAIRE

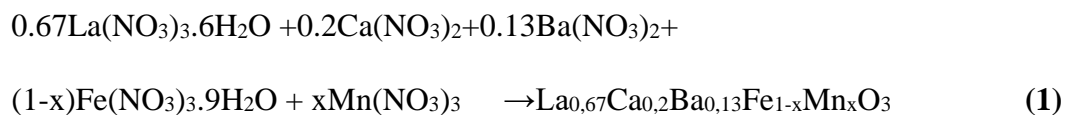
I. Introduction.....	149
II. Methode d'auto-combustion.....	149
III. Techniques de caracterisation	150
III.1. Caractérisation structurale	150
III.1.a. Caractérisation par diffraction de rayons X (DRX)	150
III.1.b. Diffraction sur poudre et méthode de Rietveld.....	151
III.1.c. Détermination de la taille des cristallites à partir de la DRX.....	153
III.2 Etude morphologique.....	155
Déplacement isomérique.....	159
Séparation quadrupolaire	160
Champ magnétique hyperfin.....	160
Equipment utilisé et conditions d'utilisation :	163
III. 5. Caractérisation magnétique	163
III.6. Caractérisation diélectrique	166
III.6.a Principe de mesure :	167
III.7-b) Représentation de Nyquist et circuit électrique équivalent :.....	167
IV : Caracterisation optique	169
IV.1. Spectroscopie de reflectance diffuse	169
IV.2. Spectroscopie Raman	170
Références	172

I. Introduction

Dans ce chapitre, nous décrivons brièvement, dans une première étape, le protocole expérimental utilisé pour la préparation des composés $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,2}\text{Ba}_{0,13}\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($x=0,0 ; 0,03$ pour $M=\text{Mn}, \text{Ti}$ et Cr ; et $0,06$ pour Mn) étudiés le long de ce travail. Dans une deuxième étape, nous exposerons les différentes techniques de caractérisation utilisées.

II. Methode d'auto-combustion

Les quantités analytiques de nitrate de lanthane $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, de nitrate de calcium $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, de nitrate de baryum $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, de nitrate de manganèse $\text{Mn}(\text{NO}_3)_3$ et de nitrate ferrique $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ont été utilisées comme matières premières selon l'équation réactionnelle suivante :



Les nitrates métalliques ont d'abord été dissous dans l'eau distillée selon un rapport stœchiométrique et agités à fond à température ambiante pendant 1 h.

Ensuite, la glycine (G, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ obtenue auprès de SD Fine Chem. Ltd. De Mumbai, a été ajoutée au mélange en tant que combustible. La quantité de carburant utilisée a été calculée sur la base du rapport entre la glycine et les ions métalliques :

$G / M = 1,2$ (composition riche du combustible), ce qui est supérieur à la quantité stœchiométrique nécessaire pour achever le processus de combustion sans échange de chaleur.

La température du mélange a été portée à 80°C jusqu'à la formation d'un gel visqueux, qui a été recuit à 180°C pour former un gel sec. Ensuite, l'autocombustion s'est produite à 300°C donnant naissance à une poudre noire. Cette poudre a été pressée en pastilles et frittée à 700°C .

III. Techniques de caractérisation

III.1. Caractérisation structurale

III.1.a. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (XRD, abréviation de l'anglais 'X-ray diffraction') est une technique puissante, sans effets destructeurs, destinée à caractériser les matériaux cristallins et permettant de remonter aux paramètres de maille. Les pics de diffraction des rayons X sont produits par interférence constructive d'un faisceau monochromatique de rayons X, diffusé à des angles spécifiques de chaque jeu de plans réticulaires compris dans un échantillon. Les intensités des pics sont déterminées par la distribution des atomes à l'intérieur du réseau. Par conséquent, le schéma de diffraction des rayons X est l'empreinte digitale du dispositif atomique périodique dans un matériau donné. Une recherche dans la base de données standard ICDD des schémas de diffraction des rayons X permet de faire une identification rapide de phase dans une grande quantité d'échantillons cristallins.

Le diffractomètre $\theta - 2\theta$:

Les appareillages utilisés sont munis d'une source de rayons X (anticathode de cuivre $\lambda_{Cu}=1,54056 \text{ \AA}$), de l'échantillon, d'un détecteur et d'un système électronique d'amplification et d'enregistrement (Figure II.2)[9].

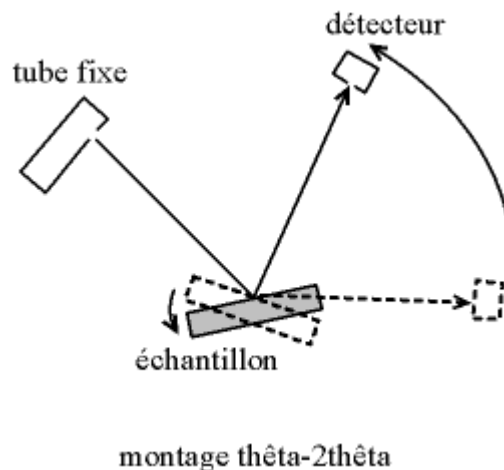


Figure 1 : Schéma d'un diffractomètre : $\theta-2\theta$.

Le diffractogramme correspond à la représentation de l'intensité diffractée en fonction de 2θ .

III.1.b. Diffraction sur poudre et méthode de Rietveld

La méthode des poudres consiste à l'étude de la diffraction des rayons X par des solides cristallisés sous forme polycristallins. Pour une famille de plan (hkl) , il existe donc toujours parmi ces cristallites, un certain nombre qui présentent au faisceau monochromatique de rayons X une incidence θ compatible avec la relation suivante qui est la relation de Bragg [10] :

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

Avec :

- d_{hkl} est la distance inter-réticulaire entre deux plans cristallographiques ;
- θ représente le demi-angle de déviation ;
- n représente l'ordre de la réflexion (nombre entier) ;
- λ définit la longueur d'onde des rayons X.

Pour que la diffraction ait lieu, il faut que l'objet diffracté présente une certaine régularité, ce qui est le cas des réseaux cristallins. Il faut également que la longueur d'onde λ du faisceau incident est de même ordre de grandeur que les distances interatomiques. Le rayon ionique d'un élément étant de l'ordre de l'Angström, la distance entre les plans est également de cet ordre de grandeur, et la longueur d'onde des rayons X utilisés est également de l'ordre de l'Angström.

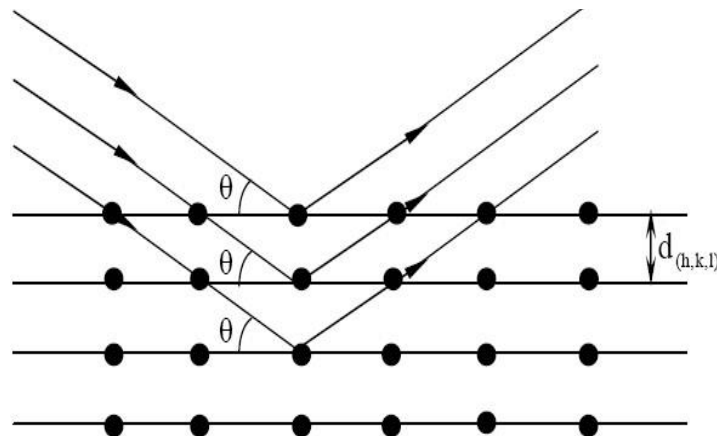


Figure 2 : Principe de loi de Wulff-Bragg

Depuis la fin des années 70, H.M. Rietveld [11] a proposé une méthode d'affinement de structure à partir du profil global de programme de diffraction de neutron (suivi par les rayons X). Le principe étant de comparer un diffractogramme observé avec un autre calculé en n'utilisant plus seulement les intensités diffractées mais la globalité de profil. En chaque point

du diffractogramme, l'intensité observée est considérée comme la somme des intensités de toutes les raies individuelles. Cette méthode est particulièrement utile lorsque plusieurs réflexions se superposent. Cependant, la méthode de Rietveld, comme nous l'avons dit, est une méthode d'affinement de moindre carré de structure.

Réaliser un affinement de profil sur poudre nécessite avant tout une acquisition de données de très bonne qualité.

La préparation de l'échantillon semble être un des paramètres essentiels à l'obtention de résultats reproductibles et de bonnes qualités, car les quatre informations principales obtenues à partir des données de diffraction sont influencés par l'échantillon :

- ◆ La position des raies ;
- ◆ L'intensité des raies ;
- ◆ La forme des raies ;
- ◆ Le fond continu.

Bien qu'il n'existe pas de protocole expérimentale miracle pour obtenir des résultats reproductibles et de bonnes qualités, voici globalement quelques précautions à prendre :

- ◆ Eviter la superposition des raies de diffractions avec les raies des phases parasites ;
- ◆ Utiliser un porte échantillon profond ;
- ◆ La surface de l'échantillon doit être la plus plane possible tout en évitant les orientations préférentielles ;
- ◆ Pendant la mesure, l'échantillon peut opérer une rotation, ce qui améliore la statistique de répartition des cristallites.

Après avoir enregistré le diffractogramme de diffraction X, notre méthodologie peut être résumée ainsi :

- ◆ Indexation du diffractogramme de diffraction ;
- ◆ Affinement des paramètres de maille et du décalage d'origine par la méthode de moindre carré ;
- ◆ Affinement de profil total.

Cet affinement de profil est réalisé avec l'option 'Profile Matching' du logiciel FullProf [1, 2], qui permet sans connaître la structure cristalline d'affiner les paramètres de profil :

- ◆ La position des raies ;
- ◆ La largeur à mi-hauteur ;

- ◆ La forme des raies (gaussienne, lorentzienne, Pseudo-Voigt) ;
- ◆ Bruit de fond ;
- ◆ Analyse de Rietveld.

Une fois que les paramètres de profil des raies sont déterminés avec précision, il convient d'affiner avec précaution les paramètres structuraux c'est-à-dire affiner les positions atomiques, les facteurs d'occupation, les facteurs Biso, Bov....

A la fin de cette deuxième étape, tous les paramètres précédents sont alors libérés pour assurer une convergence correcte de l'affinement.

Comment juger le résultat d'un affinement ?

L'évaluation de la qualité d'un affinement se fait à l'aide des facteurs de convergence R qui permettent la mesure de l'accord entre les observations et le modèle calculé au cours d'un affinement.

III.1.c.Détermination de la taille des cristallites à partir de la DRX

L'étude des raies de diffraction des rayons X des poudres permet d'estimer les informations suivantes :

- ◆ Les paramètres de la maille à partir de la position des raies ;
- ◆ Les positions et les proportions des différents atomes dans la maille cristalline à partir de l'analyse de l'intensité des raies ;
- ◆ La microstructure (la taille des cristallites et le taux de déformation) à partir de l'analyse du profil des raies. Trois grandeurs définissent une raie de diffraction (**Figure. II.3**): l'intensité, la position et le profil de la raie.

Dans le cadre de notre travail, nous nous sommes intéressés uniquement au profil des raies pour déterminer la taille des cristallites de nos matériaux préparés.

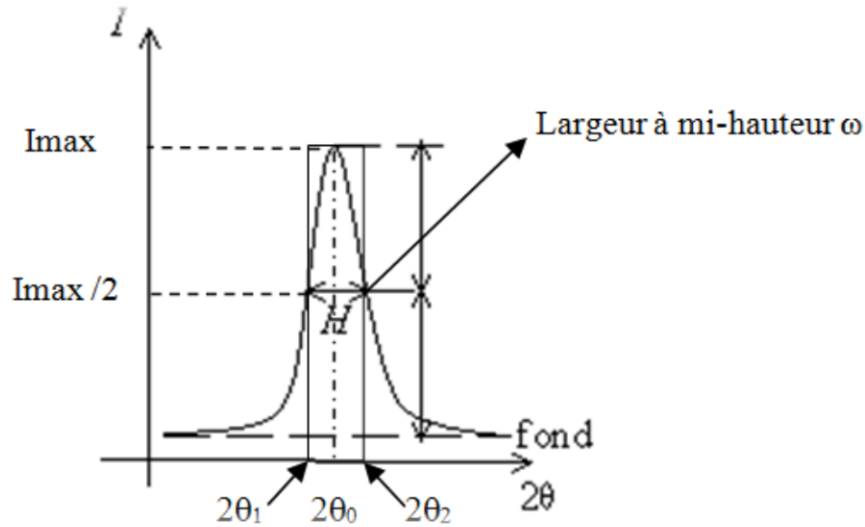


Figure 3: Représentation schématique d'une raie de diffraction

L'étude des profils d'un ensemble des raies harmoniques permet, par la méthode de Scherrer [12], de déterminer la taille moyenne des cristallites, en se basant sur l'analogie des réseaux optiques et cristallins. Il a montré que la largeur des raies peut être reliée à la dimension des cristallites selon la formule suivante :

$$D_{SC} = \frac{k \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \quad (3)$$

Avec :

- D_{SC} est la taille moyenne des cristallites ;
- k représente la constante de Scherrer ($k = 0,9$) ;
- La largeur à mi-hauteur : $\beta^2 = \beta_m^2 - \beta_s^2$ où β_m est la largeur totale à mi-hauteur expérimentale (FWHM) et β_s représente la largeur à mi-hauteur (FWHM) du même pic d'un échantillon de silicium standard ;
- λ représente la longueur d'onde des rayons X utilisé.
- θ est l'angle de diffraction pour le pic le plus intense.

La réalisation expérimentale a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre des rayons X, avec une géométrie $\theta - 2\theta$, de type D8 Advance Bruker axe et avec un rayonnement $\lambda_{Cu} = 1,54056 \text{ \AA}$.

III.2 Etude morphologique

III.2.1- Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. La MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

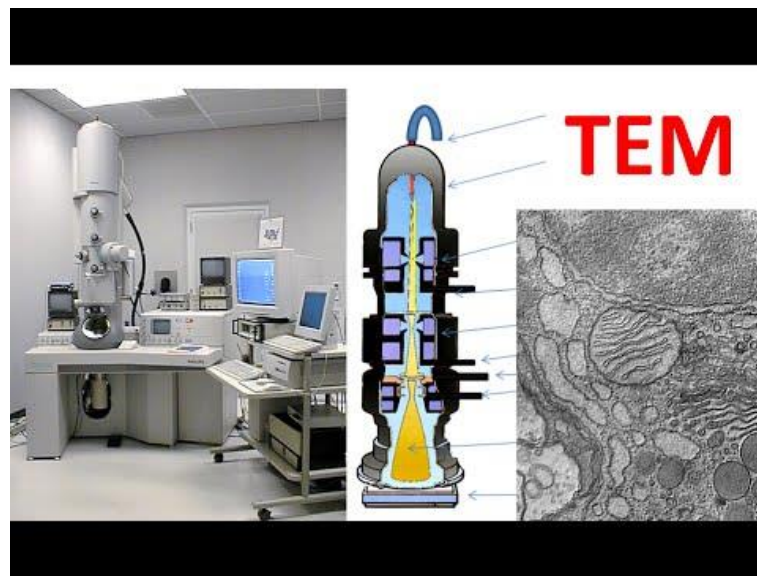


Figure 4: MEB TESCAN VEGA3 Le microscope utilisé étai un TESCAN VEGA3 SBH opéré à 20 kV.

III.2.2- Microscopie électronique à transmission (MET)

Le microscope électronique en transmission (TEM de l'anglais Transmission Electron Microscopy) est un outil très puissant pour la science des matériaux. Un faisceau d'électrons à haute énergie traverse un échantillon très fin et les interactions entre les électrons et les atomes peuvent être utilisés pour observer des caractéristiques telles que la structure cristalline et des éléments de la structure comme les dislocations et les joints de grains. Des analyses chimiques peuvent également être effectuées. Le TEM peut être utilisé pour étudier la

croissance des couches, leur composition et les défauts des semi-conducteurs. La haute résolution peut être utilisée pour analyser la qualité, la forme, la taille et la densité des puits quantiques, des fils et des points. Le TEM fonctionne selon les mêmes principes de base que le microscope optique, mais utilise des électrons au lieu de la lumière. Comme la longueur d'onde des électrons est beaucoup plus petite que celle de la lumière, la résolution optimale des images TEM est de plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle d'un microscope optique. Ainsi, les TEM peuvent révéler les plus petits détails de la structure interne, parfois aussi petits que des atomes individuels.



*Figure II.5: Microscope électronique en transmission de type
FEI Tecnai G2 opérant à 200 kV.*

III.3 Analyse dispersive en énergie (EDX)

La spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS ou EDX) est une technique microanalytique qualitative et quantitative par rayons X qui fournit des informations sur la composition chimique d'un échantillon pour les éléments de numéro atomique (Z) > 3.

Les atomes sont ionisés par le faisceau d'électrons primaires conduisant à des trous générés sur les coques électroniques de l'atome; Après l'ionisation, les électrons des enveloppes extérieures remplissent les trous et provoquent l'émission de raies de fluorescence. Les lignes de rayons X caractéristiques sont nommées en fonction de l'enveloppe dans laquelle la vacance initiale se produit et de la coquille à partir de laquelle un électron tombe pour remplir cette lacune.

Par exemple, si la vacance initiale se produit dans la coquille K et que l'électron libre remplit l'espace vide (L), une radiographie $K\alpha$ est émise. Si l'électron tombe de la coquille M (deux coquilles), la radiographie émise est une radiographie $K\beta$. De même, si un électron de la couche L est éjecté et qu'un électron de l'enveloppe M remplit la lacune, le rayonnement $L\alpha$ sera émis. (Figure II.10). [20,21].

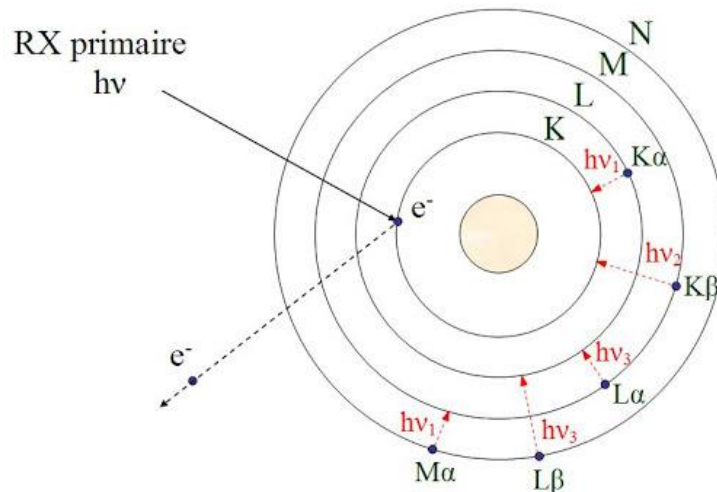


Figure 6 : Principe d'EDX

Le détecteur est basé sur un dispositif semi-conducteur, généralement un cristal de silicium. Le premier détecteur développé est le détecteur au silicium dérivé du lithium ou au Si (Li), qui cède maintenant la place au détecteur de dérive de silicium ou SDD, mais les progrès récents de la technologie des détecteurs permettent de disposer de « détecteurs de dérive de silicium » fonctionnant à des taux de comptage plus élevés sans refroidissement à l'azote liquide [20].

Un détecteur EDS contient un cristal qui absorbe l'énergie des rayons X entrants par ionisation, produisant des électrons libres dans le cristal qui deviennent conducteurs et produisent une polarisation de charge électrique. L'absorption des rayons X convertit ainsi l'énergie des rayons X individuels en tensions électriques de taille proportionnelle; les impulsions électriques correspondent aux rayons X caractéristiques de l'élément[22].

Un spectre EDS typique est représenté sous la forme d'un graphique des comptages de rayons X en fonction de l'énergie (en keV). Les pics d'énergie correspondent aux différents éléments de l'échantillon. Généralement, ils sont étroits et facilement résolus, mais de nombreux éléments produisent plusieurs pics.

Pour ce travail, le microscope électronique à balayage TESCA VEGA a été utilisé, puisqu'il a accouplé un détecteur BrukerXFlagh 410M, qui permet la détection des rayons-X caractéristiques émis par l'échantillon.

III.4- Spectroscopie Mössbauer

En 1957, le physicien allemand Rudolf Mössbauer a découvert le phénomène d'absorption nucléaire sans recul. Une telle découverte a été plus tard nommée par son nom et actuellement connu comme l'effet Mössbauer. Il lui décerne également le prix Nobel de physique en 1961 [13]. L'effet Mössbauer est un phénomène d'absorption résonnante des rayons gamma, sans recul du noyau.

L'effet Mössbauer ne se produit qu'à l'état solide lorsque le noyau de l'échantillon est fixé de façon si rigide dans le réseau cristallin que l'absorption par résonance gamma sans recul a lieu. Ainsi, il n'est observable que pour un certain nombre d'éléments. Les solutions peuvent être étudiées en examinant les solides obtenus après leur congélation [14].

Pour étudier le magnétisme du fer ^{57}Fe , la spectroscopie Mössbauer est la technique idéale pour cette tâche. Elle est non destructive, fiable, offre une haute résolution de l'état de charge, de la température de commande et de la direction du moment magnétique [15]. Cette méthode de spectroscopie appliquée à l'étude des atomes de Fe consiste à disposer d'une source contenant des noyaux de ^{57}Co qui se désintègre par capture d'électrons à un état excité de ^{57}Fe . Par la suite, il se désintègre en un état fondamental de ^{57}Fe émettant le rayonnement gamma souhaité dans le processus. C'est ce rayon gamma qui peut exciter une transition dans l'échantillon étudié s'il est absorbé par résonance [16]. La **Figure II.7** explique schématiquement comment cette méthode peut être utilisée pour obtenir un spectre de Mössbauer.

En géométrie de transmission, ce que nous obtenons d'une mesure de Mössbauer est un graphique de l'absorption relative par rapport à la vitesse de la source ayant l'absorbeur en position fixe. Le mouvement de la source a pour but de faire varier, par effet Doppler, l'énergie émise par le rayon gamma Mössbauer (14,4 keV pour ^{57}Fe).

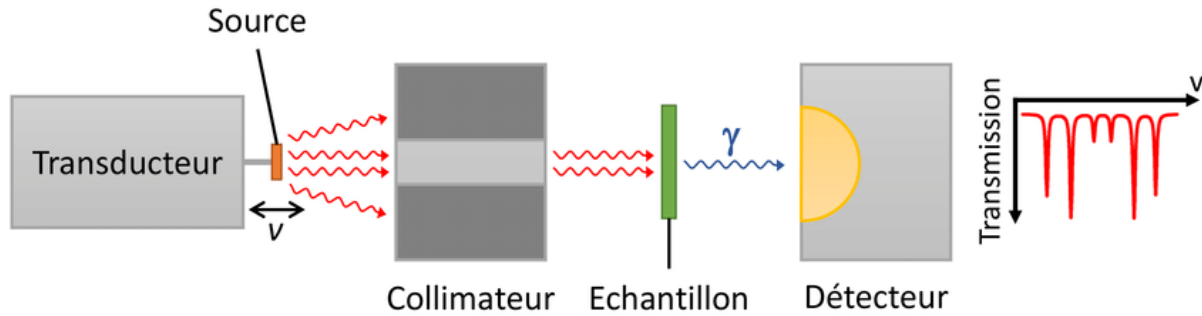


Figure 7: Représentation expérimentale de la spectroscopie Mössbauer dans la géométrie de transmission

Si le rayon gamma excite une transition dans l'échantillon, alors l'ordinateur enregistre cette interaction comme un point. Après finalisation de l'acquisition des données, une approximation lorentzienne est effectuée sur les données dispersées pour obtenir un spectre Mössbauer. Dans le [Tableau II.2](#), les types d'interactions que les rayons gamma ont avec les échantillons étudiés sont décrits. Selon le type d'échantillon étudié, certaines interactions seront plus évidentes que d'autres.

Déplacement isomérique

Ce paramètre hyperfin est origine par l'interaction entre le volume du noyau et la densité de charge des électrons-s dans le nuage contenu. Les niveaux d'énergie nucléaire changent avec l'interaction monopolaire de Coulomb. L'ambiance des électrons-s de la source est différent de celle de l'absorbant, ce qui donne lieu à un déplacement de la ligne de résonance.

A cause de cette interaction l'état d'énergie fondamentale du noyau et l'état excité sont déplacés par ΔE_f et ΔE_e . Cela donne une variation d'énergie du rayon gamma:

$$\Delta E_e - \Delta E_f = \frac{1}{5\epsilon_0} Z e^2 R^2 \frac{\Delta R}{R} |\Psi(0)|^2 \quad (4)$$

Avec :

Z la charge nucléaire, R le rayon du noyau, $\frac{\Delta R}{R}$ la variation relative du rayon du noyau entre l'état fondamental et l'état excité, et $e|\Psi(0)|^2$ la densité de charge électronique dans le noyau. Si l'ambiance électronique de l'émetteur (E) et de l'absorbant (A) sont différents, la ligne d'absorption résonante va se déplacer en relation a la ligne d'émission de :

$$\delta = \Delta E_A - \Delta E_E = \frac{1}{5\epsilon_0} Z e^2 R^2 \frac{\Delta R}{R} (|\Psi_A(0)|^2 - |\Psi_E(0)|^2) \quad (5)$$

Avec δ le déplacement isomérique entre l'émission et l'absorbant.

Le déplacement isomérique est mesuré relativement à une référence, normalement le déplacement du fer- α .

Séparation quadripolaire

La séparation quadripolaire apparaît dans les noyaux lorsqu'ils n'ont pas de distribution de charge sphérique. Cette distribution produit un moment quadripolaire qui, en présence d'un champ électrique asymétrique, provoque la séparation des niveaux d'énergie nucléaire. Le gradient du champ électrique caractérise la distribution des charges. L'hamiltonien de l'interaction a des valeurs propres :

$$E_Q = \frac{e Q V_{zz}}{4I(2I-1)} [3m_I^2 - I(I+1)] \left(1 + \frac{\eta^2}{I}\right)^{1/2} \quad (6)$$

Avec $\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$ ou V_{xx} , V_{yy} et V_{zz} sont les composants du tensor gradient de champ électrique.

Comme $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$ et $|V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}|$, vient $0 \leq \eta \leq 1$.

I est le spin nucléaire et m_I le composant maximal du spin nucléaire pour l'axe O_z .

Champ magnétique hyperfin

Le moment de spin nucléaire subit une interaction dipolaire en présence d'un champ magnétique (séparation Zeeman). Le champ magnétique a des origines différentes et le champ magnétique effectif est donné par:

$$\vec{B}_{\text{effectif}} = (\vec{B}_{\text{contact}} + \vec{B}_{\text{orbitale}} + \vec{B}_{\text{dipolaire}}) + \vec{B}_{\text{appliqué}} \quad (7)$$

\vec{B}_{contact} est due au spin des électrons qui polarisent la densité de spin au noyau.

$\vec{B}_{\text{orbitale}}$ est due au moment orbital des mêmes électrons.

$\vec{B}_{\text{dipolaire}}$ est le champ dipolaire due au spin des électrons.

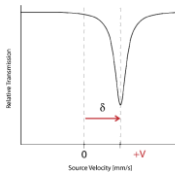
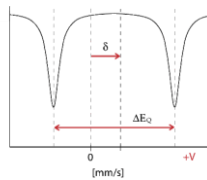
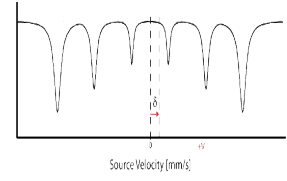
Pour un état de spin $I > 0$ l'interaction sépare les niveaux nucléaires, la séparation Zeeman, en $2I+1$ sub-niveaux. L'énergie des niveaux nucléaires est modifiée par :

$$\Delta E_m = -g \mu_N B_{\text{eff}} m_I \quad (8)$$

Avec g le facteur de Landé nucléaire, μ_N le magnéton de bohr et m_I le numéro magnétique quantique pour le noyau.

Les transitions permises entre les sub-niveaux des états fondamentales et excités sont données par les règles de sélection ($\Delta m = 0, \pm 1$).

Tableau II.2: Description des interactions hyperfines qui se produisent dans la spectroscopie Mössbauer [17].

	Description	Illustration de l'interaction
Déplacement isomérique δ	La différence d'énergie dans l'environnement d'électrons-s entre la source et l'absorbeur produit un changement dans l'énergie de la résonance à la transition. Cela déplace le spectre entier positivement ou négativement en fonction de la densité d'électrons s.	 A plot of relative transmission versus source velocity in mm/s. The x-axis is marked with 0 and +V. A single resonance peak is shown, centered at a positive velocity. A red arrow labeled δ indicates the shift of the peak from the 0 position.
Couplage quadrupolaire ΔE_Q	Séparation des niveaux d'énergie provoquée par l'interaction entre le moment quadrupolaire nucléaire et un gradient de champ électrique au noyau.	 A plot of relative transmission versus source velocity in mm/s. The x-axis is marked with 0 and +V. Two resonance peaks are shown, symmetrically placed around the 0 position. A red arrow labeled δ indicates the shift of the center of mass, and a longer red arrow labeled ΔE_Q indicates the energy splitting between the two peaks.
Champ magnétique hyperfin (H)	L'interaction du moment dipolaire du noyau et du champ magnétique hyperfin provoque une division des niveaux d'énergie nucléaire.	 A plot of relative transmission versus source velocity in mm/s. The x-axis is marked with 0 and +V. The resonance peak is split into six smaller peaks, symmetrically arranged around the 0 position. A red arrow labeled δ indicates the shift of the center of mass.

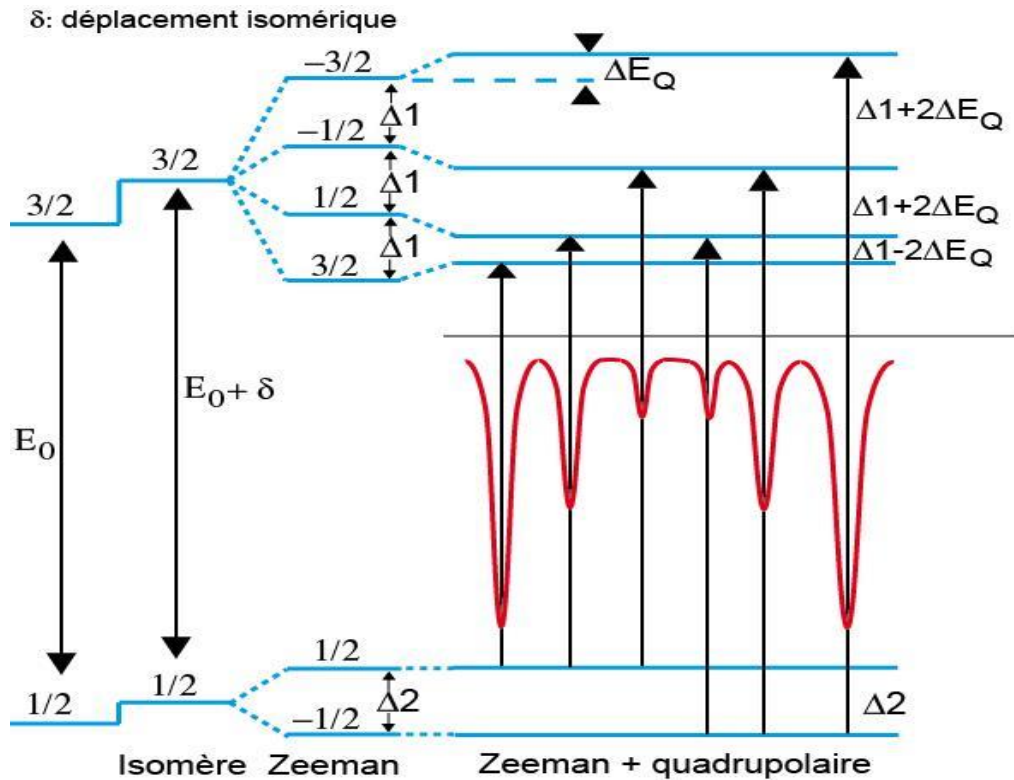


Figure 8: Six lignes d'un spectre typique de fer métallique d'un échantillon où il y a interactions quadrupolaire et magnétique simultanés [23].

Le nombre de pics obtenus dans un spectre de Mössbauer est lié aux transitions à l'état solide permises entre ^{57}Fe et son état excité $^{57}\text{Fe}^*$ comme le montre la **Figure II.8**. En fonction de l'arrangement cristallin de l'échantillon, plus d'une ligne d'absorption en fonction de la vitesse de la source peut être observée. Chaque position centrale est donnée en fonction d'une origine arbitraire, qui est souvent le centre du spectre correspondant à un échantillon de fer métallique mesuré à température ambiante.

Les caractéristiques spectrales, les interactions hyperfines que l'on peut obtenir dépendent de la nature de l'échantillon étudié (perturbations de l'environnement du noyau de Mössbauer). A l'origine de chaque interaction hyperfine, il existe un couplage entre le noyau résonnant et les électrons qui les entourent. Les paramètres obtenus dans l'ajustement des spectres sont les paramètres hyperfins déterminés à partir du profil des spectres, comme décrit dans le **Tableau II.2**.

Il est à noter que lorsque la taille des grains est trop petite, le caractère super-paramagnétique (effet de relaxation de l'état magnétique) du fer est démontré par la présence d'une seule ligne centrée proche de zéro nm/s.

Equipment utilisé et conditions d'utilisation :

Les spectres de Mössbauer ont été enregistrés à température ambiante et à 4,2 K dans un spectromètre WissEL à géométrie de transmission, en utilisant une source de ^{57}Co dans une matrice Rh avec une activité de 30 mCi, dans les deux cas. Les échantillons étaient sous forme de poudre et placés dans des porte-échantillons en Perspex. Les mesures à la température ambiante ont été effectuées dans un spectromètre fonctionnant avec une forme d'onde de vitesse triangulaire.

Pour l'analyse à 4.2 K, les spectres ont été enregistrés dans un spectromètre fonctionnant avec une forme d'onde de vitesse sinusoïdale. Dans ce cas, les mesures ont été effectuées dans un cryostat à bain liquide d'hélium, la source étant maintenue à la même température que l'absorbeur.

Tous les spectres ont été ajustés par la méthode des moindres carrés, avec un ensemble de raies lorentziennes déterminées à l'aide du programme NORMOS distribué par WissEL GmbH. Les décalages d'isomères sont donnés par rapport à $\alpha\text{-Fe}$ à la température ambiante.

III. 5. Caractérisation magnétique

Simon Foner a inventé le magnétomètre à échantillon vibrant en 1955. Bien qu'il existe plusieurs arrangements possibles de bobine de détection, tous sont basés sur le même principe - la loi de Faraday. Cette loi stipule qu'un champ électromagnétique est généré dans une bobine lorsqu'un changement de flux reliant la bobine est induit.

Une bobine avec n tours de section transversale (a) peut être décrite comme :

$$V = -na \frac{dB}{dt} \tag{9}$$

Si la bobine est positionnée dans un champ magnétique constant, alors :

$$B = \mu_0 H \tag{9}$$

Lorsque nous introduisons notre échantillon, avec une aimantation M, dans la bobine:

$$B = \mu_0(H + M) \quad (10)$$

Les changements de flux correspondent à :

$$\Delta B = \mu_0 \Delta M \quad (11)$$

Si nous combinons les équations précédentes :

$$V dt = -n a \mu_0 M \quad (12)$$

Cela signifie que le signal de sortie de la bobine est proportionnel à l'aimantation M de l'échantillon mais indépendant du champ magnétique auquel l'échantillon est soumis (H) [18]. Nous avons fait des mesures $M(H)$ à différentes températures avec un VSM (de l'anglais Vibration sample magnetometer) Dynacool PPMS opérant à 40 Hz.

En pratique, l'échantillon (contenu dans une petite pilule) est attaché à l'extrémité d'une tige non magnétique (Figure II.9). L'autre extrémité de la tige est fixée à un moteur linéaire faisant osciller l'échantillon selon une fréquence souhaitée. À la suite de ce mouvement, un champ électromagnétique alternatif est induit dans la bobine de détection.



Figure 9: Schéma d'un VSM

Le champ électromagnétique alternatif est généralement petit et est donc amplifié avec un amplificateur à verrouillage. Ce type d'amplificateur n'est sensible qu'à la fréquence de vibration et doit être muni d'un signal de référence provenant d'un capteur couplé au système d'entraînement qui fait osciller l'échantillon.

Afin de garder les résultats précis, l'étalonnage est fait avec un échantillon de moment magnétique connu et, idéalement, cet échantillon doit avoir la même taille, la même forme et la même perméabilité que l'échantillon mesuré.

Certains soins doivent être pris en compte lors de cette analyse. La propreté de l'échantillon doit être assurée, car même de petites quantités de matière contaminant peuvent saturer la mesure des échantillons petits ou faiblement magnétiques.

L'échantillon doit également être court, et le champ de démagnétisation peut alors être une fraction si importante du champ appliqué que le champ vrai est incertain. Étant à la fois polyvalent et sensible, le VSM peut être utilisé pour des matériaux faiblement et fortement magnétiques [19].

Nous avons aussi réalisé des mesures magnétiques de l'aimantation en fonction de la température en utilisant les deux magnétomètres BS₁ et BS₂ (Figure II.11).

Le courant électrique induit dans la boucle circule de telle façon (la loi de Lenz) que le champ créé par ce courant supplémentaire va être opposé au champ magnétique appliqué. Ce phénomène est à la base de la magnétométrie à extraction. Cette technique implique une détection de l'aimantation seulement dans une direction.

La mesure est basée sur la détection du flux magnétique déterminé par un brusque déplacement de l'échantillon magnétique perpendiculaire à la surface des bobines de mesure. Conformément à l'équation ci-dessus, cette variation de flux induit une force électromotrice qui est intégrée sur tout le déplacement de l'échantillon.

Si l'échantillon peut être assimilé à un dipôle magnétique, la variation du flux, est proportionnelle à la composante verticale du moment magnétique de l'échantillon. Du point de vue technique, les bobines supraconductrices peuvent produire des champs magnétiques de mesures allant jusqu'à 10 T pour BS₂ et 7 T pour BS₁.

Le montage BS₂ est prévu avec un anticryostat à l'hélium, permettant donc de faire des mesures entre 2 K et 300 K. Dans le cas de BS₁, l'anticryostat peut être remplacé par un four résistif, ce qui permet des mesures entre 200 K et 860 K.

La précision des mesures est de 10^{-7}A.m^2 . Les mesures ont été faites sur des échantillons polycristallins en poudre ou massif à basse température (BS₂) et sur massif (pour éviter l'oxydation de l'échantillon) à haute température (BS₁).

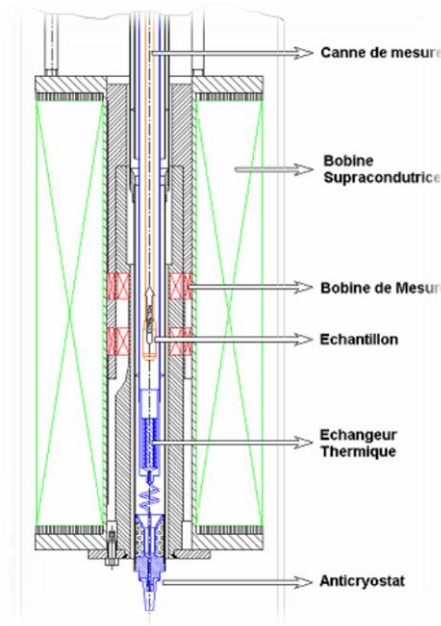


Figure 10: Schéma de magnétomètre de mesure d'aimantation par extraction axiale.

Les caractéristiques de magnétomètre à extraction BS₁ et BS₂ sont résumées dans le **Tableau 3**.

Tableau 3: Les caractéristiques des magnétomètres BS₁ et BS₂.

Magnétomètres	Paramètre	Performances
BS ₁ et BS ₂	Résolution	10^{-7}Am^2 (suivant l'axe z) $5 \cdot 10^{-7} \text{Am}^2$ (suivant les axes x, y) et 10^{-7}Am^2
	Température	5 à 300 K (faible température) et 300 à 900 K (haute température)
	Champ magnétique	$\pm 7 \text{T}$ et $\pm 11 \text{T}$
	Incrément	10^{-3}T

III.6. Caractérisation diélectrique

Les propriétés diélectriques des composés, telles que la permittivité relative, le facteur de pertes et la conductivité électrique peuvent être étudiées par la mesure de l'impédance électrique d'un condensateur soumis à une tension sinusoïdale.

III.6.a Principe de mesure :

Le concept d'impédance électrique a été inventé par Oliver Heaviside en 1880. Le principe de la spectroscopie d'impédance repose sur l'application d'une faible tension sinusoïdale d'entrée (perturbation) $U(\omega)$ (de faible amplitude et de fréquences f (de pulsation $\omega = 2\pi f$)) sur un matériau disposé entre deux électrodes et l'analyse de l'amplitude et du déphasage du courant réponse (courant sinusoïdal $I(\omega)$ qui circule dans le matériau). L'impédance électrique est donc le rapport entre la tension alternative sinusoïdale appliquée et l'intensité du courant résultant selon l'équation :

$$Z(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} = \frac{U_0 e^{i\omega t}}{I_0 e^{i(\omega t + \varphi)}} \quad (13)$$

ou encore :

$$Z(\omega) = \frac{U_0}{I_0} \exp(-i\varphi) \quad (14)$$

où U_0 et I_0 sont les amplitudes de la tension et du courant, respectivement, et φ est le déphasage angulaire.

Encore, l'impédance n'est pas la seule représentation possible de la réponse d'un matériau à un courant alternatif car nous pouvons trouver : l'admittance complexe (Y^*), la permittivité complexe (ε^*) et le module complexe (M^*). Les relations entre ces paramètres sont indiquées dans le **Tableau II.1**.

Tableau II.1 : Relation entre les fonctions Z^* , M^* , Y^* et ε^* .

	M^*	Z^*	Y^*	ε^*
M^*	-	$(i\omega C_0)Z^*$	$(i\omega C_0)/(Y^*)$	$1/\varepsilon^*$
Z^*	$M^*/(i\omega C_0)$	-	$1/Y^*$	$1/[(i\omega C_0)\varepsilon^*]$
Y^*	$(i\omega C_0)/M^*$	$1/Z^*$	-	$(i\omega C_0)\varepsilon^*$
ε^*	$1/M^*$	$1/[(i\omega C_0)Z^*]$	$Y^*/(i\omega C_0)$	-

III.7-b) Représentation de Nyquist et circuit électrique équivalent :

Les données obtenues permettent de tracer dans le plan complexe d'Argand, la composante imaginaire de l'impédance Z'' en fonction de la composante réelle Z' . Cette représentation est appelée diagramme de Nyquist **Figure 11**.

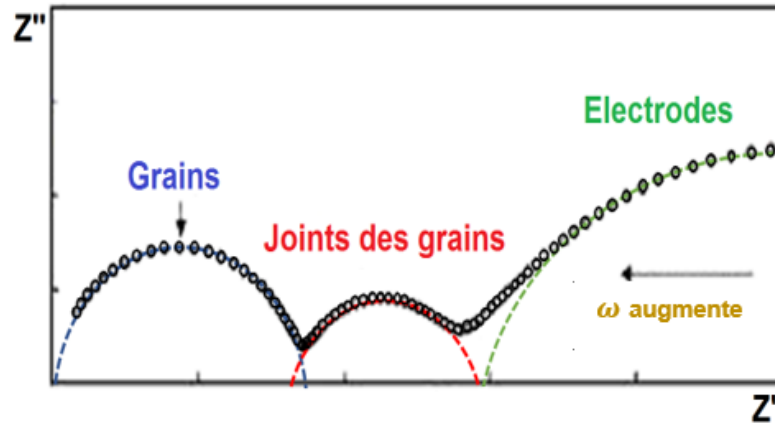


Figure .11 : Diagramme de Nyquist correspondant à la relaxation des trois contributions définies à partir de l'impédance complexe.

Ces diagrammes peuvent être modélisés par un circuit électrique équivalent, pour mieux analyser et interpréter les résultats expérimentaux. Les circuits équivalents, de façon générale, contiennent les éléments électriques connus, tels que : une résistance, un condensateur, une inductance..., qui sont soit en série soit en parallèle et qui permettent d'obtenir les valeurs correspondantes de chaque réponse.

Nos mesures diélectriques par spectroscopie d'impédance ont été effectuées par un Agilent 4294 A Precision impedance Analyzer (**Figure 15**) dans la gamme de fréquence entre 80 Hz -1 MHz et dans une gamme de température comprise entre 150 K et 400 K à l'Université d'Aveiro, Portugal

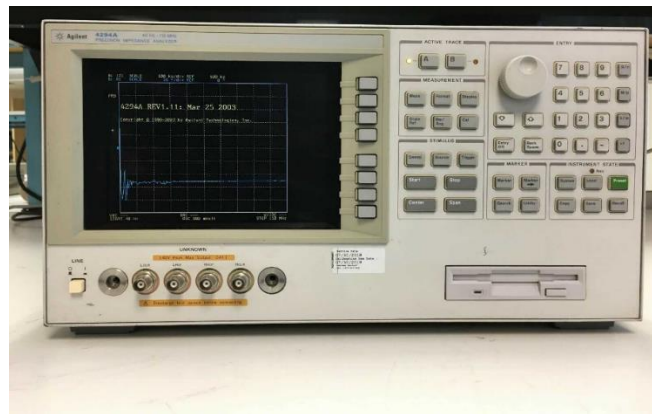


Figure .12 : Agilent 4294 A Precision impedance Analyzer

IV : Caractérisation optique

IV.1. Spectroscopie de réflectance diffuse

La spectroscopie de réflectance diffuse est une méthode bien établie pour étudier les caractéristiques spectrales des matériaux solides, basée sur le principe que la lumière réfléchiée par le matériau ne provient pas seulement de la surface, mais aussi de son intérieur (réflectance diffuse). Cette lumière réfléchiée intérieurement est sujette à des modifications par les bandes d'absorption du matériau lui-même [29]. Par conséquent, cette technique optique permet, indirectement, la détermination de l'énergie de bande interdite des matériaux semi-conducteurs.

Le spectre de réflectance diffuse d'un solide peut être décrit par la théorie de Kubelka-Munk (K-M ou $F(R)$), qui est exprimée dans l'équation

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{K}{S} \quad (15)$$

où R est la réflectance diffuse, K est le coefficient d'absorption et S est le coefficient de diffusion. La fonction K-M modifiée peut être obtenue en multipliant $F(R)$ par $h\nu$, en utilisant le coefficient n associé à une transition électronique, comme suit [29] :

$$(F(R) h\nu)^n \quad (16)$$

Ainsi, il est possible d'obtenir l'intervalle de bande des particules semi-conductrices en traçant cette équation en fonction de l'énergie. Le calcul de E_g se fait par l'équation suivante désignant cette méthode comme *Tauc Plot*.

$$(\alpha h\nu)^{1/n} \approx A(h\nu - E_g) \quad (17)$$

E_g est l'énergie de la bande interdite donnée en eV, h la constante de Planck (J/s), A la constante d'absorption, ν la fréquence de rayonnement (s^{-1}) et α le coefficient d'extinction, qui est proportionnel à $F(R)$. La valeur de n peut être 1/2 lorsqu'une transition directe est autorisée, 2 pour une transition indirecte autorisée, 3/2 pour une transition directe interdite et 3 pour une transition indirecte interdite [29] : La valeur de E_g peut alors être déterminée en extrapolant la pente de la tangente à la courbe dans la région linéaire du graphique pour laquelle α est nul.

La spectroscopie de réflectance diffuse a été réalisée sur le spectrophotomètre UV-Vis-NIR Agilent Technologies UV-vis Cary 5000 au Département de Chimie de l'Université

de Coimbra, Portugal. Cet équipement dispose de deux sources lumineuses – une lampe au deutérium pour le rayonnement ultraviolet (187-350 nm) et une lampe halogène pour le rayonnement vis/NIR (330-2700 nm) – équipées d'une sphère intégrante, utilisant le sulfate de baryum comme matériau de référence.

IV.2. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman, ou l'effet Raman, a été découvert en 1928 par le physicien Sir Chandrashekhara Venkata Raman et son étudiant Sir Kariamanickam Srinivasa Krishnan [Ref]. Ce phénomène, basé sur l'interaction de la lumière avec la matière, est couramment utilisé pour étudier autant les substances organiques qu'inorganiques jusqu'au niveau moléculaire.

Un électron confiné dans un atome, un ion ou une molécule ne peut qu'avoir certaines valeurs d'énergie contrairement à un électron libre, (peut prendre une infinité de valeurs d'énergie). Nous disons alors que son spectre en énergie est quantifié. L'électron peut passer à un niveau supérieur en absorbant une quantité précise d'énergie qui lui permet de faire cette transition. Cette énergie externe peut être un photon que nous envoyons sur l'électron. L'énergie E d'un photon est donnée par la formule :

$$E = h\nu \quad (18)$$

avec h la constante de Planck et ν la fréquence du photon incident.

Il existe plusieurs types de spectroscopie qui se distinguent par la nature de l'interaction entre le photon incident et l'électron de la molécule.

Les deux types les plus utilisés sont les suivants :

- Diffusion élastique ou diffusion Rayleigh : les molécules excitées reviennent à leur niveau fondamental. Ce retour s'accompagne d'une émission des photons ayant la même énergie du faisceau incident.
- Diffusion inélastique ou diffusion Raman : une faible proportion des molécules excitées ne revient pas à l'état initial. Comme pour la diffusion Rayleigh. Ces molécules émettent des photons mais leur énergie est différente de celle du faisceau incident. Deux cas sont alors possibles :
 - Si le niveau d'énergie atteint est plus faible, on parle de diffusion Stokes.
 - Si le niveau d'énergie est plus élevé, on parle de diffusion anti-Stokes, les photons émis étant moins nombreux.

Les spectres Raman sont exprimés en nombres d'ondes, dont l'unité est l'inverse d'une longueur d'onde (cm^{-1}).

Pour l'étude de nos échantillons nous avons utilisés un spectromètre Horiba-Jobin Yvon de rayonnement à 632,8 nm d'un laser He-Ne, qui appartient au Département de Physique de l'Université d'Aveiro, Portugal.

Références

- [1] R.A. Young, The Rietveld Method, Oxford University Press, New York, (1993).
- [2] H.M. Rietveld, J. Appl. Cryst. 2 (1965) 65.
- [3] O. Chmaissem, B. Dabrowski, S. Kolesnik, J. Mais, J. D. Jorgensen, S. Short. Phys. Rev. B 67, (2003)094431.
- [4] M.H. Phan, H.X. Peng, S.-C. Yu, J. of Appl. Phys. 97 (2005) 10-30.
- [5] S. Zemni, M. Baazaoui, J. Dhahri, H. Vincent, M. Oumezzine, Mat. Lett. 63 (2009) 489.
- [6] B.Domenichini, T. Caillot, ActaMaterialia, 51 (16, 15) (2005) 18-26
- [7] H. Mostaghaci, R.J. Brook, Br. Ceram.Trans.J, 84 (1985) 203-206.
- [8] R.W. Rice "Porosity of Ceramics" Dekker Inc. New York, (1998).
- [9] J.E. Johanson, T. Palm, P.E. Wernez, J. Phys. E: Sci. Instrum. 13, 1289 (1980).
- [10] G.Montel, A.Lattes, Introduction à la chimie structurale, Dunod (1969).
- [11] G. Caglioti, A. Paoletti, F.P. Ricci, Nucl. Instrum. Methods, 3(1958)223.
- [12] A. Guinier, in: X. Dunod (Ed.), Théorie et Technique de la Radiocristallographie, 3rd edn, 1964, 462
- [13] Vértes, A., Korecz, L., & Burger, K., Mössbauer spectroscopy. 1979: Elsevier Scientific Pub. Co.
- [14] Long, G.J. & Grandjean, F., Mössbauer spectroscopy applied to magnetism and materials science. 1993: Plenum Press.
- [15] Blundell, S., Magnetism in Condensed Matter (Oxford Master Series in Physics). 2001: Oxford University Press, USA.
- [16] Buschow, K.J. & De Boer, F.R., Physics of magnetism and magnetic materials. Vol. 92 2003: Springer.
- [17] C.E. McKenna, M.T. Higa, N.H. Cheung, M.-C. McKenna, Tetrahedron Lett., 2, 55 (1977).
- [18] Buschow, K.J. & De Boer, F.R., Physics of magnetism and magnetic materials. Vol.92. 2003: Springer.

- [19] Cullity, B.D. & Graham, C.D., Introduction to magnetic materials. 2011: John Wiley & Sons.
- [20] Severin, Kenneth P., 2004, Energy Dispersive Spectrometry of Common Rock Forming Minerals. Kluwer Academic Publishers, 225 p.--Highly recommended reference book of representative EDS spectra of the rock-forming minerals, as well as practical tips for spectral acquisition and interpretation.
- [21] Goldstein, J. (2003) Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis. Kluwer Academic/Plenum Publishers, 689 p.
- [22] Egerton, R. F. (2005) Physical principles of electron microscopy : an introduction to TEM, SEM, and AEM. Springer, 202.
- [23] Internet : <https://tp.physique.usherbrooke.ca/index.php/manuels-des-appareils/2-non-categorise/36-spectroscopie-mossbauer>
- [23] REF- López, R., & Gómez, R. (2012). Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: A comparative study. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 61(1), 1–7. <https://doi.org/10.1007/s10971-011-2582-9>.
- [24] C.V. Raman, Indian J. Phys. 2 (1928) 387-398.