

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE MOULOU MAMMERI, TIZI-OUZOU



FACULTE DE SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

## **Thèse de Doctorat es Sciences**

Présentée par :

**Mourad DJAHMOUM**

**Spécialité** : Physique

**Option** : Physique des Matériaux

**Sujet**

# **Elaboration et caractérisation de matériaux appartenant au système $\text{Bi/LaMnO}_3$**

devant le Jury d'Examen :

Hamid BOUZAR	Professeur	UMMTO. Tizi-Ouzou	Président
Omar EL KECHAI	Professeur	UMMTO. Tizi-Ouzou	Rapporteur
Pascal MARCHET	M C / HDR	U.LIMOGES, France	Co-Rapporteur
Amara ZOUAOUI	Professeur	USTHB Alger	Examineur
Fadila LALAM	Professeur	UMMTO. Tizi-Ouzou	Examinatrice
Houria GUEDDAOUI	M CA	USTHB Alger	Examinatrice

# *Remerciements*

Les travaux de cette thèse ont été réalisés à l'Institut de Recherche sur les Céramiques (ex SPCTS) de Limoges sous la direction de Pascal MARCHET, MC/HDR, à qui j'exprime ici ma profonde reconnaissance pour m'avoir accueilli durant mes séjours dans son groupe de travail et pour ses encouragements et précieux conseils. Je le remercie également pour sa disponibilité et l'intérêt qu'il a accordé à ce travail, pour l'attention avec laquelle il a dirigé ce travail et en a suivi la progression, pour ses remarques avisées et son expérience dont il m'a fait bénéficier.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur O. EL KECHAI, Professeur à l'Université Mouloud MAMMARI de Tizi-Ouzou pour avoir encadré mes travaux de thèse. Je tiens à lui exprimer ma reconnaissance pour m'avoir initié sur ce sujet et pour avoir contribué à ma formation et pour le suivi de ma thèse et la patience dont il a fait preuve.

Je tiens aussi à remercier Monsieur H. BOUZAR, Professeur à l'Université Mouloud MAMMARI, d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

J'adresse mes sincères remerciements à Mme F. LALAM, Professeur à l'Université de Mouloud MAMMARI de Tizi-Ouzou qui m'a fait l'honneur de participer au jury.

Mes vifs remerciements à A. ZOUAOUI, Professeur et à Mme H. GUEDAOU, Maître de Conférences de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, qu'ils trouvent ici l'expression de mes sincères remerciements pour avoir accepté de faire partie de ce jury.

J'exprime toute ma reconnaissance et adresse mes vifs remerciements aux personnes qui m'ont apporté de près ou de loin leur collaboration et leur aide dans la réalisation de ce travail, en particulier J. LELIÈVRE.

J'exprime enfin ma reconnaissance et toute ma sympathie à l'ensemble de l'équipe, chercheurs, étudiants, techniciens et personnel administratif qui ont su créer et maintenir avec beaucoup d'amabilité et de chaleur l'ambiance que j'ai fortement appréciée durant tout mon séjour au laboratoire.

Je voudrais également remercier mes ami(e)s et ma famille qui m'ont soutenu pendant ces années de doctorat.

# *Dédicaces*

*Je dédie ce modeste travail à :*

*Mes très chers parents qui m'ont toujours soutenu.  
Ils ont sacrifié leur vie afin de faire de moi ce que je suis.  
Que Dieu les protège,*

*Mes chers frères et mes chères sœurs,*

*Tous ceux qui me sont chers,*

*Mes amis*

*et tous ceux qui ont contribué de  
près ou de loin à la réalisation du  
présent travail.*

# SOMMAIRE

Liste des symboles

Liste des figures

Liste des tableaux

## **INTRODUCTION GENERALE**

Introduction générale.....	13
Références.....	15

## **CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

I.1. Les céramiques.....	18
I.2. Structure cristalline des oxydes mixtes de type pérovskite.....	18
I.2.1. Généralités.....	18
I.2.2. Critères de stabilité d'une structure pérovskite.....	20
I.2.2.a. Ionicité des liaisons anions-cations .....	20
I.2.2.b. Facteur de tolérance .....	20
I.3. Transition de phase.....	21
I.3.1. Aspect thermodynamique de transition de phase.....	21
I.4. Défauts dans les cristaux.....	22
I.5. Conduction au sein des pérovskites.....	23
I.6. Description des matériaux étudiés.....	24
I.6.1. Le composé $\text{LaMnO}_3$ (LMO).....	24
I.6.1.a. Synthèse de $\text{LaMnO}_3$ (LMO).....	25
I.6.1.b. Structure cristalline de $\text{LaMnO}_3$ (LMO).....	25
I.6.2. Le composé $\text{BiMnO}_3$ (BMO).....	26
I.6.2.a. Synthèse de $\text{BiMnO}_3$ (BMO).....	27
I.6.2.b. Structure cristalline de $\text{BiMnO}_3$ (BMO).....	28
I.7. Applications et propriétés.....	28

I.8. Conclusion.....	28
----------------------	----

## ***CHAPITRE II: PROCEDURES EXPERIMENTALES***

II.1. Techniques de synthèse.....	32
II.1.a. Méthode sol-gel.....	32
II.1.b. Méthode hydrothermale.....	32
II.1.c. Méthode par micro-ondes.....	32
II.1.d. Méthode de coprécipitation.....	32
II.1.e. Méthode de la réaction à l'état solide (méthode céramique).....	33
II.2. Mode de préparation des échantillons.....	33
II.2.a. Pesée de la matière première.....	33
II.2.b. Mélangeage.....	33
II.2.c. Calcination.....	34
II.2.d. Mise en forme des pastilles.....	34
II.2.e. Frittage.....	35
II.3. Mesures de densité et porosité (poussé d'Archimède).....	36
II.4. Diffraction de rayons X sur poudres.....	37
II.4.1. Principe de la méthode.....	38
II.4.2. Appareil utilisé.....	38
II.4.3. Affinement de structure.....	38
II.4.4. Méthode Rietveld.....	38
II.4.4.1. Paramètres de fiabilité.....	39
II.4.4.2. Paramètres d'affinement.....	40

## ***CHAPITRE III : SYNTHÈSE ET CARACTERISATION DES CERAMIQUES***

III.1. Synthèse des poudres et frittage.....	42
III.1.1. La synthèse des poudres de LBMO.....	42
III.1.2. Introduction des substituants.....	43
III.2. Caractérisation des poudres de $\text{La}_{(1-x)}\text{Bi}_{(x)}\text{MnO}_3$ (LBMO).....	44

III.3. Propriétés électriques.....	49
III.3.1. Analyse par spectroscopie d'impédance.....	49
III.3.1.a. Méthode de mesure (haute température).....	49
III.3.1.b. Préparation des échantillons.....	49
III.3.1.c. Technique de mesure.....	50
III.3.1.d. Dispositif de mesure.....	52
III.3.2. Mesure de conductivité en courant continu par la méthode à quatre contacts.....	53
III.3.2.a. Méthode de mesure (basse température).....	53
III.3.2.b. Préparation des échantillons.....	53
III.3.2.c. Dispositif de mesure.....	54
III.4. Etude électrique.....	56
III.4.1. Constantes électriques.....	56
III.4.2. Etude de LBMO à température ambiante.....	56
III.4.3. Etude de LBMO à haute température.....	57
III.4.4. Etude de la conductivité.....	61
III.4.4.1. Etude à température ambiante.....	61
III.4.4.2. Etude à haute température.....	62
III.4.4.3. Etude à basse température.....	65
III.5. Discussion.....	68
III.5.1. Structure des composés LMBO.....	68
III.5.2. Propriétés magnétiques et électriques des composés LMBO.....	69
Références bibliographiques.....	70
<b>Conclusion générale et perspectives.....</b>	<b>72</b>

## Liste des symboles

**LBMO** :  $\text{La}_{(1-x)}\text{Bi}_{(x)}\text{MnO}_3$

**LMO** :  $\text{LaMnO}_3$

**BMO** :  $\text{BiMnO}_3$

**$\sigma$**  : Conductivité

**$V_0$**  : Lacune d'oxygène

**S ( $\text{cm}^2$ )** : Surface de l'échantillon

**$\Phi$  (cm)** : Diamètre de l'échantillon

**$\theta$  ( $^\circ$ )** : Angle de Bragg

**$\lambda$  (Å)** : Longueur d'onde du rayonnement

**$\rho$  ( $\Omega \cdot \text{m}$ )** : Résistivité

**$d_{(hkl)}$**  : Distance entre les plans réticulaires

**a, b, c** : Paramètre de maille de la structure pérovskite

**V (Å<sup>3</sup>)** : Volume de maille

**$\alpha, \beta$  et  $\gamma$**  : Angles formés entre les axes cristallins

**DRX** : Diffraction des rayons X

**JCPDS** : Joint Committee on Powder Diffraction Standards (organisation scientifique concernant l'analyse aux rayons X et la caractérisation des matériaux).

**S ( $\text{cm}^2$ )** : Surface de l'échantillon

**$I_a$  (A)** : Intensité de courant

**$E_g$**  : Energie du gap

**SOFC** : Solid Oxide Fuel Cell

**CVD** : Chemical Vapor Deposition (Dépôt chimique en phase vapeur)

**PVD** : Physical Vapor Deposition (Dépôt physique en phase vapeur)

## Liste des figures

**Figure I.1 :** Une compilation des éléments de la table périodique qui peut occuper les trois emplacements (A, B, et X) de la structure cristalline de pérovskite avec occupation 100%

**Figure I.2 :** Structure pérovskite. a) atome A à l'origine de la maille ( $a_p * a_p * a_p$ )  
b) atome B à l'origine (octaèdres  $BX_6$  représentés)

**Figure I.3 :** Les axes de basculement des octaèdres sont représentés dans la partie  
a) l'enchaînement des octaèdres  
b) structure pérovskite cubique  $ABO_3$  ( $a_p \sim 3.9 \text{Å}$ ).

**Figure I.4 :** Exemples de défauts ponctuels simples. (a) Lacune.  
(b) Atome en position interstitielle.  
(c) Atome en position substitutionnelle.

**Figure I.5 :** Exemples de défauts. (d) d'antisite. (e) Schottky. (f) Frenkel

**Figure I.6 :** Maille orthorhombique (Pbnm) de  $LaMnO_3$  à la température ambiante.

**Figure I.7 :** Maille monoclinique de  $BiMnO_3$

**Figure I.8 :** Relation entre la maille monoclinique et pseudo-tétraгонаle dans  $BiMnO_3$ .

**Figure II.1 :** Traitement thermique utilisé pour la calcination des composés LMBO

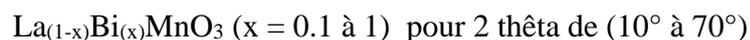
**Figure II.2 :** Photo de presse uni-axiale MPA 250

**Figure II.3 :** Cycle thermique utilisé pour le frittage du composé LMBO

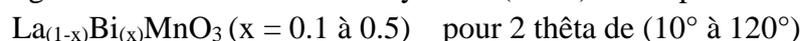
**Figure II.4 :** Evolution de la densité relative durant les trois étapes de frittage

**Figure II.5 :** Famille de plans cristallins en condition de Bragg

**Figure III.1 :** Diagramme de diffraction des rayons X (DRX) d'une pérovskite



**Figure III.2 :** Diagramme de diffraction des rayons X (DRX) d'une pérovskite



**Figure III.3 :** Evolution du paramètre « a » de la maille rhomboédrique, de l'angle  $\alpha$

et du volume de la maille R-3c en fonction du taux de Bi %  
(le volume de la maille est calculé dans le repère hexagonal de la maille rhomboédrique R-3c).

**Figure III.4 :** Résultat de l'affinement de la composition  $\text{LaMnO}_3$  ( $x = 0$ ) à l'aide du groupe d'espace R-3C rhomboédrique

**Figure III.5 :** Représentation de la maille  $\text{LaMnO}_3$  le long des 3 directions à la fin des affinements, montrant la position des atomes.

**Figure III.6 :** Echantillon de céramique de forme cylindrique avec les deux faces recouvertes de laque d'argent

**Figure III.7 :** Circuit équivalent

**Figure III.8 :** Diagramme d'admittance du circuit

**Figure III.9 :** Dispositif de mesure de l'impédance en fonction de la température ( $20^\circ\text{C}$ - $800^\circ\text{C}$ )

**Figure III.10 :** Principe de la détermination de la résistivité par la méthode des quatre pointes

**Figure III.11:** Echantillon d'une céramique en forme de barre coupé dans une forme cylindrique

**Figure III.12:** Cryostat à circuit fermé d'hélium (Leybold ROK 10-300) pour les mesures en fonction de la température

**Figure III.13:** Porte échantillon

**Figure III.14:** Schéma de l'appareillage utilisé pour la caractérisation électrique

**Figure III.15:** Evolution du module de l'admittance (A) et de l'angle de phase à température ambiante pour la solution solide LBMO (B)

**Figure III.16:** Evolution du module de l'impédance et l'angle de phase en fonction de la température pour le composé  $\text{LaMnO}_3$

**Figure III.17:** Evolution du module de l'impédance et de l'angle de phase en fonction de la température pour les composés  $\text{La}_{(1-x)}\text{Bi}_{(x)}\text{MnO}_3$  ( $x = 0.1$  à  $0.6$ )

**Figure III.18:** Evolution du module de l'impédance et de l'angle de phase en fonction de la température pour les composés  $\text{La}_{(1-x)}\text{Bi}_{(x)}\text{MnO}_3$  ( $x = 0.7$  à  $1$ )

**Figure III.19:** Evolution de la conductivité en fonction de la quantité de Bismuth dans le composé LBMO à température ambiante.

**Figure III.20:** Le tracé du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température à différentes fréquences pour tous les compositions ( $x = 0$  à  $1$ )

**Figure III.21:** Evolution du logarithme de la conductivité à  $1 \text{ kHz}$  en fonction de l'inverse de la température pour différentes compositions  $\text{La}_{(1-x)}\text{Bi}_{(x)}\text{MnO}_3$  pour ( $0 < x < 1$ )

**Figure III.22:** Comparaison entre l'évolution de l'énergie d'activation de la conduction à haute température et l'évolution du paramètre «  $\alpha_p$  » en fonction du taux de Bi dans la solution solide.

**Figure III.23 :** Evolution de la résistivité en fonction de la température pour la solution solide  $\text{La}_{(1-x)}\text{Bi}_{(x)}\text{MnO}_3$  pour ( $0 < x < 0.6$ )

**Figure III.24 :** Représentation de  $\ln(\sigma)$  en fonction de l'inverse de la température par une loi d'Arrhenius sur les gammes de températures (25 – 300K) pour  $\text{La}_{(1-x)}\text{Bi}_{(x)}\text{MnO}_3$ , ( $0 < x < 0.6$ ) en courant continu

## *Liste des tableaux*

**Tableau I.1 :** Les cations des pérovskites LMO et BMO et leurs propriétés.

**Tableau III.1 :** Origine et la pureté en pourcentage des précurseurs utilisés

**Tableau III.2 :** Températures de frittages utilisées et le taux de densification pour les compositions de la solution solide  $\text{La}_{(1-x)}\text{Bi}_{(x)}\text{MnO}_3$

**Tableau III.3 :** Paramètres structuraux obtenus après affinement Rietveld des diffractogrammes de LBMO

**Tableau III.4 :** Valeurs de la conductivité  $\sigma_{AC}$  à température ambiante extraite des mesures d'admittances

**Tableau III.5 :** Evolution de l'énergie d'activation, calculés à partir des points d'inflexion des courbes  $\ln(\sigma) = f(T)$ .

# **Introduction générale**

L'utilisation du plomb dans la technologie des pérovskites dans le domaine de l'électronique a été marquée par la prise en compte croissante des impacts sanitaires et environnementaux des matériaux utilisés. Ces problèmes liés à la pollution incitent la plupart des pays industrialisés à prendre des mesures pour limiter l'usage des substances toxiques parmi lesquelles le plomb dont la toxicité n'est plus à démontrer.

Cette situation a conduit plusieurs laboratoires à travers le monde à entreprendre ces dernières années des recherches poussées de nouvelles solutions solides sans plomb de structure pérovskite possédant des propriétés diélectriques et piézoélectriques intéressantes. Les pérovskites ont un potentiel d'application variable, les recherches visent à les appliquer comme : têtes d'enregistrement magnétique, stockage de l'énergie, effet de magnétorésistance colossale, utilisation en tant que cathode de pile à combustible à oxyde solide (SOFC) catalyseur de réactions d'oxydoréduction (catalyse automobile) [1, 2, 3].

De ce point de vue, les plus prometteurs sont les solutions solides à structure pérovskite manganites  $\text{LaMnO}_3$  et  $\text{BiMnO}_3$ . En effet, à l'heure actuelle, l'un des systèmes les plus étudiés est  $\text{La}_{(1-x)}\text{A}_{(x)}\text{MnO}_3$  [4, 5, 6], où A sont des cations trivalents ou divalents. Les deux composés extrêmes  $\text{LaMnO}_3$  et  $\text{BiMnO}_3$  par rapport au taux de substitution sont de structure pérovskite et présentent des propriétés physiques différentes.

Ainsi à l'état fondamental  $\text{LaMnO}_3$  préparé par plusieurs techniques est un isolant antiferromagnétique avec une structure orthorhombique à la température ambiante [1], tandis que  $\text{BiMnO}_3$  préparé seulement par une méthode à haute pression [7, 8] est un isolant ferromagnétique qui cristallise dans une structure monoclinique C2/c [9, 10].

Dans la littérature, le changement des propriétés physiques du  $\text{LaMnO}_3$  est dû à plusieurs paramètres (température, pression, ions substitués..) et aux techniques de synthèse. La substitution dans  $\text{LaMnO}_3$  de La par des cations divalents (Sr, Ca, Ba...) permet d'obtenir des propriétés intéressantes telles que le changement de phase isolant-métal, le comportement semi-métallique, la magnétorésistance importante, etc... Ainsi, Kober-Lehouelleur et al [11] ont rapporté que le dopage autour de 30% ( $x = 0.3$ ) des composés  $\text{La}_{(1-x)}\text{Ca}_{(x)}\text{MnO}_3$  et  $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_{(x)}\text{MnO}_3$  présentent un diagramme de phase particulièrement complexe permettant de passer du composé pur  $\text{LaMnO}_3$  isolant à un composé métallique. Ce résultat concorde bien avec les résultats de Baldini et al [12] sur l'origine du magnétisme dans les manganites  $\text{LaMnO}_3$ .

L'étude basée sur la théorie de percolation, a constaté la même transition de phase à haute pression 32GPa [12]. Cependant, une étude ultérieure réalisée par Garcia Ivan Supelano et al [13] sur  $\text{La}_{(1-x)}\text{Mg}_{(x)}\text{MnO}_3$  ( $x = 0.10, 0.25, 0.50$ ) a montré un comportement semi-conducteur du matériau. De plus, d'autres auteurs [14] ont trouvé des transitions de phase différentes en utilisant des techniques de synthèses différentes. D'autres travaux [15, 16, 17] dans l'élaboration de  $\text{LaMnO}_3$  dopé en couches minces par différentes méthodes telles que le spray pyrolyse, le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), le dépôt physique en phase vapeur (PVD) et le dépôt en solution chimique sol-gel, ont montré que la taille, la morphologie, la texture et la non stœchiométrie des poudres jouent un rôle significatif sur les propriétés intrinsèques de ces matériaux. L'étude faite par Barnali Ghosh et al [18] sur l'effet de réduction de la taille des grains sur l'ordre structural et magnétique des nano cristaux de

LaMnO<sub>3</sub> montre que la réduction de la taille des grains d'un diamètre moyen de l'ordre de 40 nm provoque un changement dans l'état structural et magnétique du matériau, passant de la phase orthorhombique à la phase rhomboédrique, et de l'ordre antiferromagnétique à ferromagnétique [19].

En utilisant la méthode sol gel pour synthétiser les nanoparticules du matériau LaMnO<sub>3</sub>, des travaux ont obtenu récemment une structure rhomboédrique du matériau avec des tailles de cristallites de l'ordre de 20 à 30 nanomètres [20].

Toutefois à notre connaissance, il n'existe aucune étude détaillée dans la littérature sur les propriétés électriques de LaMnO<sub>3</sub> substitué par le bismuth. Motivés par les controverses entourant la stabilité structurale et le comportement électrique non élucidé du LaMnO<sub>3</sub> substitué par les éléments de terres rares, nous avons caractérisé les propriétés physico-chimiques des céramiques des compositions La<sub>(1-x)</sub>Bi<sub>(x)</sub>MnO<sub>3</sub> (x = 0.1 à 1) avec des températures de synthèse  $900^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1100^{\circ}\text{C}$  préparées par voie solide classique.

L'étude de la substitution du lanthane par le bismuth nous a permis d'une part, de modifier la structure du matériau, passant de la phase rhomboédrique du LaMnO<sub>3</sub> à la phase cubique pour x = 0.5, avec des phases secondaires (Bi<sub>2</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>9</sub> et Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) pour x ≥ 0.6 et, d'autre part, de faire une étude des propriétés des compositions correspondantes [21]. Comme la synthèse de BiMnO<sub>3</sub> ne se fait qu'à haute pression, nous limitons l'étude de ce composé pour x = 0.6. L'évolution des propriétés électriques en fonction de la température a montré que tous ces matériaux sont semi-conducteurs avec un gap d'énergie d'environ 1 eV, propriétés intéressantes pour leur utilisation comme photo-catalyseur.

Le présent manuscrit est composé de trois chapitres :

Dans le chapitre I, nous présenterons une étude bibliographique englobant d'une part les connaissances sur les céramiques de type perovskite, rappel des principales propriétés et d'autre part une présentation bibliographique des matériaux étudiés :

LaMnO<sub>3</sub>, BiMnO<sub>3</sub> et La<sub>(1-x)</sub>Bi<sub>(x)</sub>MnO<sub>3</sub>, ainsi que leurs différentes applications.

Dans le chapitre II, il sera question d'abord de la technique expérimentale pour la synthèse des échantillons en céramique par voie solide. Nous aborderons ensuite la caractérisation structurale par diffraction des rayons X (DRX), et les techniques d'affinement utilisées.

Le chapitre III sera consacré à la synthèse et la caractérisation des céramiques étudiées, étude des propriétés électriques à basse et haute températures en fonction de taux de bismuth pour La<sub>(1-x)</sub>Bi<sub>(x)</sub>MnO<sub>3</sub> (x de 0 à 1), ainsi que les différents résultats obtenus dans ce travail et leurs discussions.

Enfin, notre travail se termine par une conclusion générale englobant les principaux résultats obtenus et les perspectives.

# **Chapitre I**

## **Etude bibliographique**

**I.1. Les céramiques**

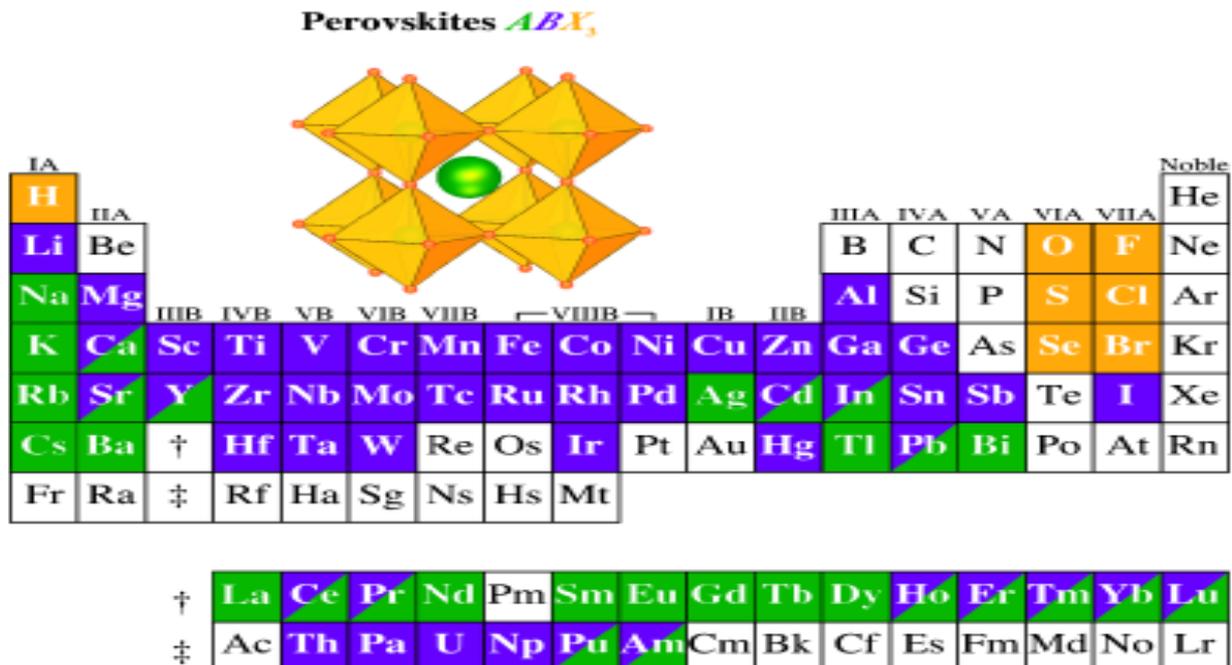
Par définition, le terme céramique (du grec keramikos, « argile cuite ») désigne un objet fabriqué en terre qui a été cuite à une température plus ou moins élevée. Le terme céramique signifie plus généralement un matériau non métallique et non organique obtenu par l'action de fortes températures qui induisent, au cœur de la matière première, une transformation irréversible qui confère à la céramique produite, des propriétés nouvelles : solidité et résistance à l'usure, résistance à la chaleur, propriétés isolantes, etc... Les céramiques présentent des propriétés différentes selon la nature de leurs composants et leur température de cuisson. On distingue deux types de céramiques :

- ❖ Céramiques traditionnelles : issues de matières premières naturelles (argile, kaolin, quartz...), exemples : les poteries, les faïences, les porcelaines...etc.
- ❖ Céramiques techniques : sont préparées à partir des poudres consolidées (mise en forme) et densifiées par un traitement thermique (frittage). Les céramiques techniques sont performantes et utilisables dans les nouvelles technologies, exemple : comme supports d'éléments chauffants, billes de roulement, outils de coupe, isolants électriques ou encore comme renfort aux composites métalliques

**I.2. Structure cristalline des oxydes mixtes de type pérovskite**

**I.2.1. Généralités**

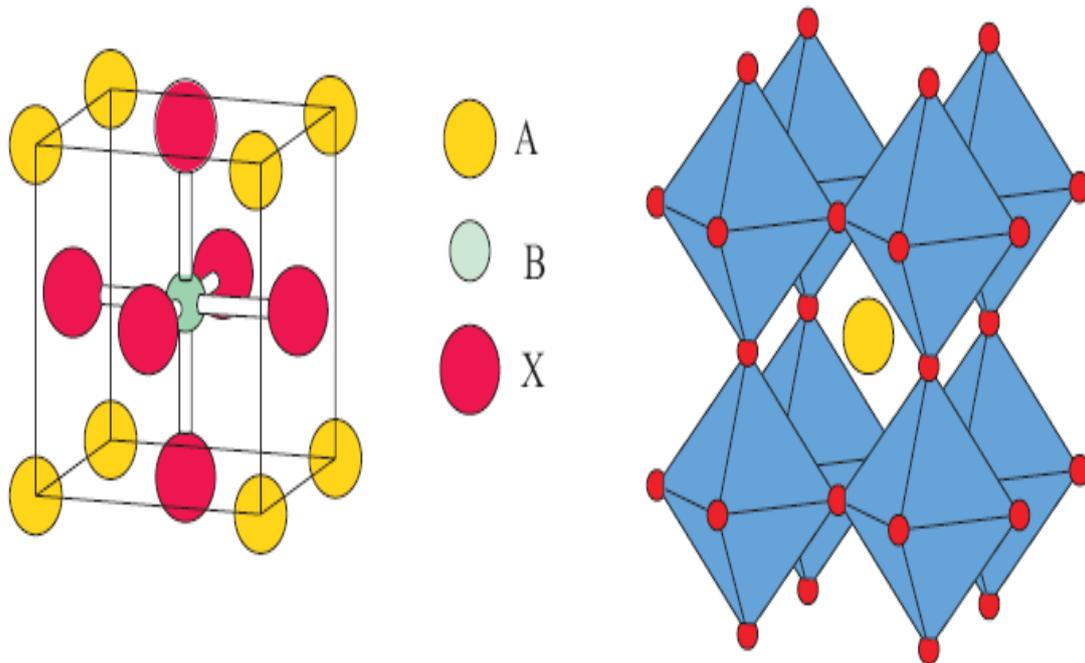
La structure pérovskite est la structure apparentée à celle de l'oxyde de titane et de strontium (SrTiO<sub>3</sub>). Les pérovskites ont pour formule générale ABX<sub>3</sub>, A et B sont deux cations de rayons ioniques très différents (les atomes A sont plus grands que les atomes B) ou A est un alcalin, un alcalino-terreux (Ca, Sr, Ba ou le Pb et /ou un élément trivalent comme un lanthanide ou le bismuth), B un métal de transition comme le manganèse et X un anion (généralement l'oxygène) [22]. (Figure 1.1)



**Figure I.1** : Une compilation des éléments de la table périodique que peuvent occuper les trois emplacements (A, B, et X) de la structure cristalline de pérovskite avec occupation 100% [22]

La structure idéale est cubique simple dans laquelle les cations A sont entourés par 12 anions dans une coordination cubo-octaédrique, tandis que les cations B sont entourés par 6 anions dans une coordination octaédrique. Les anions X sont entourés par 2 cations B et 4 cations A (Figure 1.2) [23].

Dans une structure idéale cubique où tous les atomes voisins se touchent, un cation B donné est séparé de ses six proches voisins O par une distance ( $d_{B-O} = a/2$  ou  $a$  est le paramètre de maille), alors que celle reliant chaque atome A à ses douze voisins X ( $d_{A-X} = a\sqrt{2}/2$ ).



**Figure I.2 :** Structure pérovskite. a) atome A à l'origine de la maille cubique

b) atome B à l'origine, octaèdres  $BX_6$  représentés [23]

La structure pérovskite, lorsqu'elle n'est pas déformée, adopte une symétrie cubique de groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$ . un motif  $ABX_3$  par maille suffit pour décrire l'arrangement structural. Le paramètre de maille, noté  $a_p$ , est proche de 4 Å et correspond à la distance B-X-B. Cependant à partir de cette structure idéale, on définit des structures dérivées obtenues par la suppression d'un ou de plusieurs éléments de symétrie du groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$  qui peuvent avoir un effet sur les propriétés physiques. Ainsi des structures dérivées peuvent être obtenues par:

- ✓ Rotation ou inclinaison des octaèdres en raison de la taille du cation A, soit trop grande, soit trop petite pour l'emplacement.
- ✓ Déplacement des cations B du centre des octaèdres.
- ✓ Distorsion des octaèdres due aux effets Jahn-Teller.
- ✓ Augmentation de covalence des liaisons A-X et/ou B-X.

### I.2.2. Critères de stabilité d'une structure pérovskite

La stabilité de la pérovskite dépend des rayons ioniques ainsi que de la différence d'électronégativité entre les cations et l'anion. Deux facteurs essentiels pour la stabilité de la pérovskite : l'ionicité des liaisons anions-cations et le facteur de tolérance.

#### I.2.2.a. Ionicité des liaisons

La différence d'électronégativité entre les ions d'une structure pérovskite  $ABO_3$  permet d'avoir un aperçu de stabilité de la structure. Le caractère ionique d'une composition  $ABO_3$  est quantifié à partir des différences d'électronégativités données par l'échelle de Pauling [24].

$$\bar{\chi} = \frac{x_{A-O} + x_{B-O}}{2} \quad (\text{Eq.I.1})$$

où  $x_{A-O}$  et  $x_{B-O}$  sont les différences d'électronégativité entre les cations A et B et les oxygènes associés. La structure pérovskite est d'autant plus stable thermiquement que les liaisons mises en jeu présentent un fort caractère ionique.

#### I.2.2.b. Facteur de tolérance

Le calcul du facteur de tolérance de Goldschmidt [25] permet de déterminer à partir des rayons ioniques de chaque ion la structure des pérovskites. En effet, ces structures sont soumises à des conditions des rayons des atomes A, B et O. Ainsi le facteur de tolérance a été défini par la relation :

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad \text{Ou} \quad t = \frac{d_{A-O}}{\sqrt{2} * d_{B-O}} \quad (\text{Eq.I.2})$$

où  $r_A$ ,  $r_B$  et  $r_O$  sont les rayons ioniques associés respectivement aux cations A ou B et à l'oxygène O et  $d_{A-O}$  et  $d_{B-O}$  les distances cation-oxygène.

Ce facteur caractérise l'adéquation entre les deux sous réseaux (AO) et (BO).

La structure pérovskite peut être obtenue pour des valeurs de t comprises entre 0.75 et 1.

Pour une structure idéale (cubique), la valeur du facteur de Goldschmidt, t, est l'unité.

Ainsi chaque distorsion de la structure cubique implique un écart de t par rapport à sa valeur idéale. En fonction de la valeur du facteur de tolérance, on peut distinguer plusieurs situations.

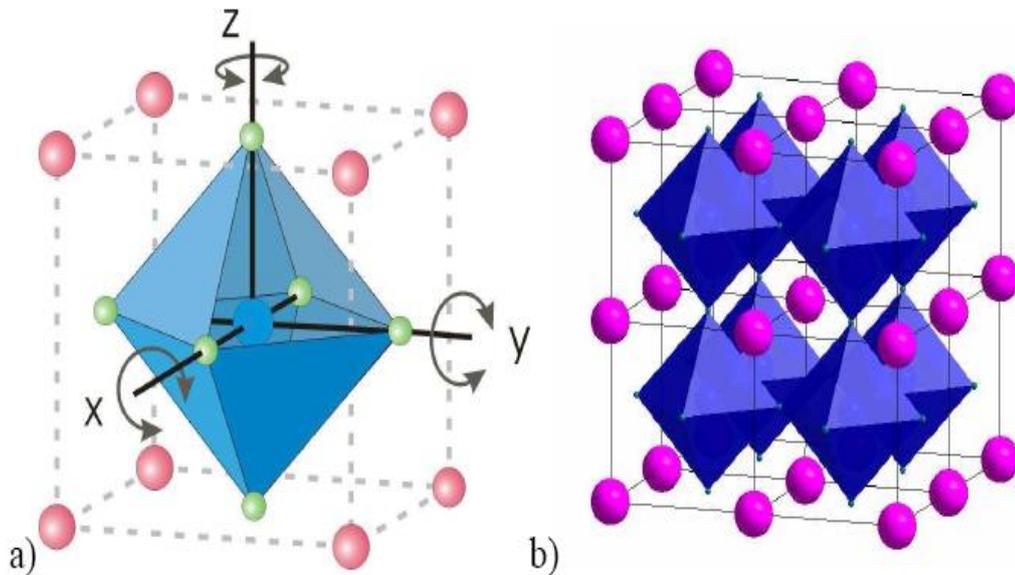
Si l'on s'écarte de la valeur idéale  $t = 1$ , la structure se déforme. Une inclinaison et une rotation des octaèdres B-O permettent de réduire au mieux l'espace libre de la maille et de réduire les distances A-O. Les rotations des octaèdres génèrent alors différents types de structures. Ainsi, une rotation autour de l'axe (110) cubique conduit à la structure orthorhombique observée pour  $GdFeO_3$  (pour des valeurs plus faibles de t) [26] (Figure 1.3), une rotation autour de la direction cristalline [111] donne une structure rhomboédrique  $R3c$  identique à celle de  $LaAlO_3$  (pour des valeurs de t proches de 1), et une rotation autour de l'axe (001) donne la structure quadratique basse température de  $SrTiO_3$  pour  $(0,95 > t > 0,9)$ . Lorsque le rayon du cation A devient plus grand,  $t > 1$ , la structure évolue vers une symétrie hexagonale, telle que celle observée pour  $BaMnO_3$ .

Ce facteur géométrique décrit l'écart à l'idéalité de la pérovskite obtenue et implique alors une déformation de la structure. Ce facteur n'est toutefois qu'un indicateur et ne permet pas avec certitude de savoir si la pérovskite se formera ou non. Pour cela, il est nécessaire de passer par l'expérience, où d'autres influences peuvent intervenir telles que la cinétique et la thermodynamique.

Un grand nombre de matériaux de type pérovskite présentent plusieurs modifications polymorphes. Certaines d'entre elles sont très importantes par rapport à ces propriétés physiques et leurs applications. Par exemple dans  $\text{BaTiO}_3$  on observe les transformations suivantes avec l'augmentation de température [27]:

**Rhomboédrique ↔ orthorhombique ↔ tétragonale ↔ cubique**

Ces changements de phase sont réversibles et toutes ces formes polymorphes possèdent une maille unitaire pseudo cubique avec  $a \sim 4 \text{ \AA}$ .



**Figure I.3:** a) : Les axes de basculement des octaèdres de la structure pérovskite cubique  $\text{ABO}_3$   
b) : Enchaînement des octaèdres de la structure cubique  $\text{ABO}_3$  [26]

### I.3. Transition de phase

Une transition de phase structurale a lieu dans un solide lorsque celui-ci adopte, du point de vue thermodynamique, la structure d'énergie libre minimale à la suite de la variation d'une grandeur physique extérieure (température, pression, contrainte, champ électrique, etc...). Dans certains cas, cette transition de phase est caractérisée par un paramètre d'ordre, grandeur scalaire ou vectorielle, dont la valeur est nulle dans la phase la plus symétrique et non nulle dans la phase la moins symétrique. Selon que le paramètre d'ordre présente une discontinuité ou non, on parle de transition de phase de premier ordre ou de second ordre, respectivement.

#### 1.3.1. Aspect thermodynamique de transition de phase

D'un point de vue thermodynamique, une transition de phase peut être de 1<sup>er</sup> ordre ou de 2<sup>ème</sup> ordre :

-a) Dans une transition de 1<sup>er</sup> ordre, les dérivés premières de l'énergie libre de Gibbs  $G$  présentent des discontinuités à la température de transition. Des grandeurs telles que la polarisation spontanée  $P_s$ , le volume  $V$  et l'entropie  $S$  varient alors de façon discontinue lors de la transition.

-b) Dans une transition de 2<sup>ème</sup> ordre, ce sont les dérivés secondes de  $G$  qui sont discontinues.  $P_s$ ,  $V$  et  $S$  varient de façon continue à la transition.

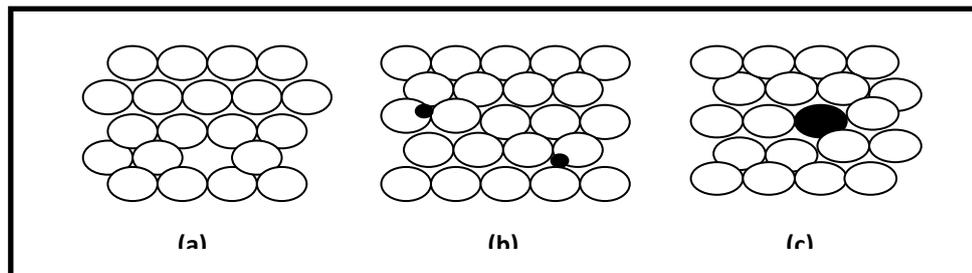
### I.4. Défauts dans les cristaux

Il existe différents types de défauts dans les structures pérovskites. La non-stœchiométrie peut être définie comme un défaut ponctuel : lacunes cationiques sur les sites A, B ou anioniques. Lorsque la concentration en défauts augmente, une mise en ordre de ces défauts peut être observée dans tout le cristal afin de minimiser l'énergie de réseau.

Le cristal parfait n'existe pas réellement. Toute structure cristalline peut comporter des défauts dans l'assemblage régulier des atomes. Ainsi tout écart à l'arrangement parfaitement ordonné du cristal peut être considéré comme un défaut. Au point de vue chimique, les défauts créés dans un solide supposé idéalement pur sont appelés intrinsèques. Par contre, un élément étranger apparaissant comme impureté dans la matrice d'un constituant majoritaire est dit défaut extrinsèque. Ainsi, la diffusion chimique et la conduction ionique ne peuvent s'expliquer que par la présence de défauts intrinsèques, tandis que la conductivité électronique peut varier dans de larges mesures en fonction des défauts extrinsèques créés par le dopage.

**Défauts ponctuels :** On désigne ainsi toute perturbation de la périodicité cristalline. Lorsque le désordre apparaît localement sur des sites répartis au hasard dans le cristal, on dit que les défauts sont ponctuels. Parmi ces défauts on trouve :

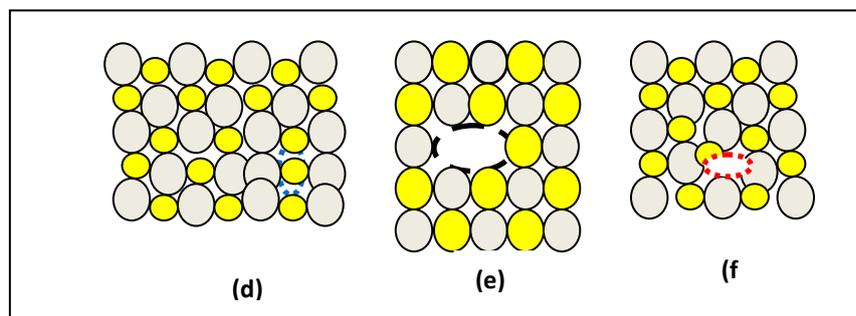
- ✓ **Les lacunes** qui correspondent à un vide laissé dans la structure sur un site occupé par un atome. Par exemple, une lacune cationique a donc une charge négative dans le cristal. (Figure 1.4.a).
- ✓ **Les interstitiels** qui consistent en la présence d'un atome du réseau entre les atomes. (Figure 1.4.b).
- ✓ **Les substitutions :** quand un atome occupe un site normalement occupé par un atome de nature chimiquement différente. (Figure 1.4.c).
- ✓ **Les défauts d'antisite :** Si le cristal est un cristal ordonné, c'est-à-dire formé de plusieurs types d'atomes avec une alternance chimique stricte, alors il peut y avoir des défauts d'antisite, c'est-à-dire des atomes qui se trouvent bien à un nœud du réseau, mais qui rompent la régularité chimique. (Figure 1.5.d).
- ✓ **Les défauts de charge électrique :** les défauts ponctuels sont entièrement responsables de la conductivité électrique dans les cristaux ioniques, et peuvent changer profondément leurs propriétés optiques. Il traduit la présence dans le cristal d'un électron libre (charge négative) ou de trou d'électron (charge positive), paire électron/trou.



**Figure I.4 :** Exemples de défauts ponctuels simples :  
 (a) Lacune. (b) Atome en position interstitielle. (c) Atome en position substitutionnelle.

Dans les solides ioniques ou ion-covalents, les défauts peuvent être chargés et on trouve fréquemment des associations de défauts qui préservent la neutralité électrique :

- ✓ **Défauts de Schottky** (lacune de cation + lacune d'anion) : certains ions de sous-réseau des cations et des anions peuvent quitter leur position normale et migrer en surfaces ou sur les interfaces. (Figure 1.5.e).
- ✓ **Défauts de Frenkel** : certains ions de l'un des sous-réseaux peuvent quitter leur position normale pour se placer en position interstitielle. (Figure.1.5.f). Ce type de désordre affecte de façon prépondérante le sous réseau des cations car les rayons cationiques sont généralement beaucoup plus faibles que les rayons anioniques.



**Figure I.5** : Exemples de défauts. **(d)** d'antisite. **(e)** Schottky. **(f)** Frenkel

Parmi les propriétés influencées par les défauts ponctuels on trouve le comportement mécanique à chaud, les propriétés de percolation et de transport (diffusion de matière, de chaleur), ainsi que la conductivité électrique.

### I.5. Conduction électrique au sein des pérovskites

Généralement des propriétés de conduction ionique pour les matériaux pérovskites peuvent apparaître à haute température. La dépendance des propriétés de ces matériaux suit une loi d'Arrhenius :

$$\sigma(T) = \sigma_0 \times \exp\left(-\frac{E_a}{KT}\right) \quad (\text{Eq.I.3})$$

avec,

$E_a$  : l'énergie d'activation du phénomène de conduction

- $\sigma_0$  : facteur pré-exponentiel
- $T$  : température absolue (K)
- $R$  : constante des gaz parfaits (8.3144 J/mole.K)
- $K$  : constante de Boltzmann

En partant de l'équation précédente, il est alors possible d'écrire :

$$\ln[\sigma(T)] = -\frac{E_a}{KT} + \ln(\sigma_0) \quad (\text{Eq.I.4})$$

L'énergie d'activation de ces phénomènes peut alors être déterminée en calculant la pente de la droite représentant :

$$\ln[\sigma(T)] = f\left(\frac{1}{T}\right) \quad (\text{Eq.I.5})$$

## I.6. Descriptions des matériaux étudiés

### I.6.1. Le composé $\text{LaMnO}_3$ (LMO)

Le manganite de lanthane  $\text{LaMnO}_3$  (LMO) est un composé chimique. Il fait partie des pérovskites les plus étudiées du moment en raison de la grande diversité de ses propriétés [28, 30]. Il s'agit d'un solide cristallisé ayant une structure de type pérovskite, de formule générale  $\text{ABO}_3$ , dont les sites A sont occupés par des atomes de lanthane tandis que les sites B sont occupés par des atomes de manganèse, plus petits, l'ensemble donnant une structure formée d'octaèdres d'atomes d'oxygène avec un atome central de manganèse. La géométrie cubique de la pérovskite est distordue en géométrie orthorhombique sous l'effet d'une forte distorsion Jahn-Teller de l'octaèdre d'oxygène [31]. Il s'agit d'un matériau antiferromagnétique et électriquement un isolant à température ambiante [32]. Dans ce composé, les atomes de lanthane et de manganèse sont à l'état d'oxydation +3. Le manganite de lanthane est un composé parent de plusieurs solutions importantes, souvent appelés manganites de terres rares, ou oxydes à magnétorésistance colossale, parmi lesquels on compte le manganite de lanthane dopé au strontium  $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_{(x)}\text{MnO}_3$  [33, 34] et le manganite de lanthane substitué au calcium  $\text{La}_{(1-x)}\text{Ca}_{(x)}\text{MnO}_3$  [35, 36]. La substitution de certains atomes de lanthane par le strontium ou du calcium introduit autant d'atomes de manganèse à l'état d'oxydation +4. Ce dopage induit divers effets électroniques, à l'origine de la grande variété de diagrammes de phase des ces alliages.

#### I.6.1.a. Synthèse de $\text{LaMnO}_3$ (LMO)

Le composé  $\text{LaMnO}_3$  a été synthétisé par de nombreuses méthodes à savoir, la méthode à réaction solide/solide « classique », la méthode sol-gel, coprécipitation, micro-onde. L'examen des différentes études que l'on trouve dans la littérature sur les pérovskites, montre qu'il existe des corrélations, parfois assez marquantes, entre les propriétés physiques et structurales des manganites, et la manière dont ils ont été synthétisés [37]. La méthode de synthèse retenue peut influencer par exemple, la microstructure, la stœchiométrie en oxygène ou la qualité cristalline de l'échantillon. Il est donc évident qu'il est très important de déterminer les conditions nécessaires à reproductibilité d'échantillons de bonne qualité. Ces méthodes de synthèses conduisent à l'obtention de poudres de LMO qui devront ensuite être mise en forme et frittées afin d'être utilisées. Les méthodes de frittage diffèrent légèrement suivant la voie de synthèse choisie au préalable. Toutefois, la température finale de frittage est généralement supérieure à  $1000^\circ\text{C}$ .

### I.6.1.b. Structure cristalline de $\text{LaMnO}_3$ (LMO)

Le composé  $\text{LaMnO}_3$  est un bon isolant et présente des propriétés antiferromagnétiques avec un ordre de type A1 ( $T_c \sim 140$  K) [38], avec des structures pérovskites différentes suivant la méthode de synthèse utilisée, passant de groupe d'espace appartenant au système orthorhombique (Pbnm) au système rhomboédrique (R-3c) [11] (Figure 1.7).

Dans la littérature, le changement des propriétés physiques du  $\text{LaMnO}_3$  est dû à plusieurs paramètres (température, pression, ions substitués..) et techniques de synthèse. Ainsi lorsque ce matériau est substitué avec des cations divalents (Sr, Ca, Ba...), il montre plusieurs propriétés intéressantes telles que le changement de phase isolant-métal, le comportement semi-métallique, la magnétorésistance importante...etc. Différentes transitions de phase, passant de la phase orthorhombique à la phase cubique pour la substitution de lanthane par le bismuth de composé  $\text{La}_{(1-x)}\text{Bi}_{(x)}\text{MnO}_3$  pour  $x = 0.3$  [4], de la phase orthorhombique à la phase rhomboédrique en réduisant la taille des grains d'un diamètre moyen de 40 nm [19], et de la phase orthorhombique à la phase tétragonale en substituant La par (Ce, Pr, Nd, Sm, et Gd) [14].

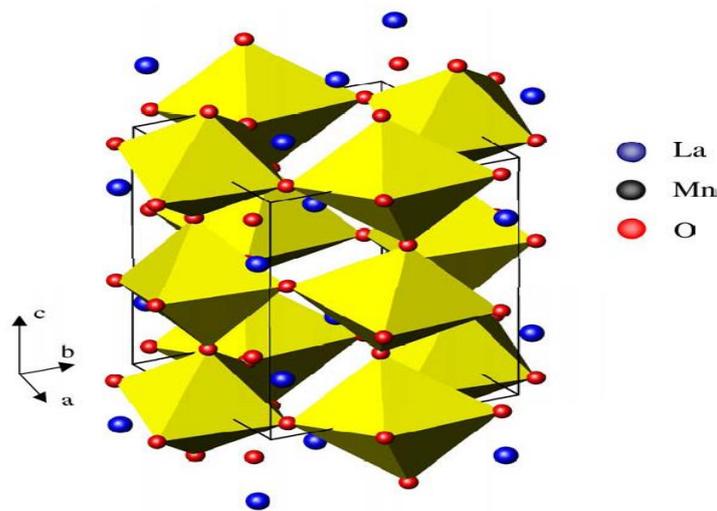


Figure I.6 : Maille orthorhombique (Pbnm) de  $\text{LaMnO}_3$  à la température ambiante [11].

### I.6.2. Le composé $\text{BiMnO}_3$ (BMO)

Le manganite du bismuth  $\text{BiMnO}_3$  (BMO) présente des propriétés magnétiques différentes des autres pérovskites de manganèse. Le composé  $\text{BiMnO}_3$  fait partie des matériaux multiferroïque, matériaux présentant simultanément une phase ferromagnétique et ferroélectrique ainsi qu'un couplage entre ces deux ordres. Il présente des propriétés à la fois d'isolant et de ferromagnétique (température de curie magnétique,  $T_c = 105$  K, et moment à saturation « l'aimantation maximale du matériau »  $M_s = 3,6\mu\text{B}$ ) [39], avec une structure pérovskite fortement distordue. Aux conditions normales de température et de pression, la structure pérovskite de  $\text{BiMnO}_3$  est métastable. La maille primitive est monoclinique (Figure 1.8), comprend huit formules unités et appartient au groupe de symétrie C2 [40].

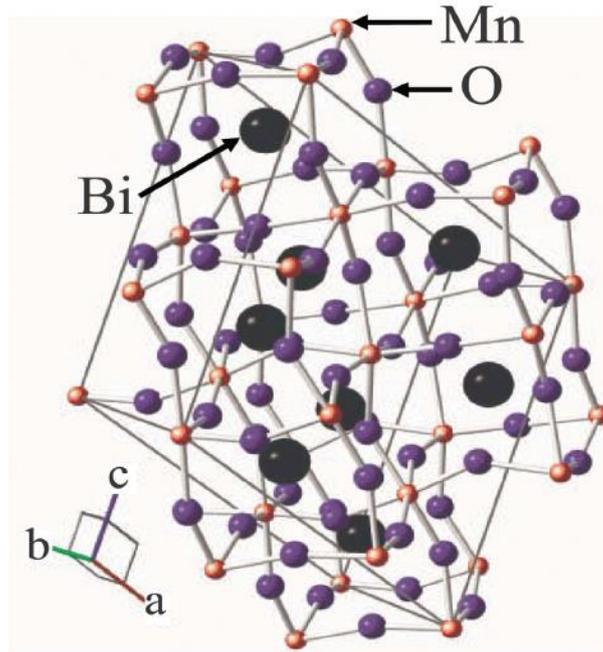


Figure I.7 : Maille monoclinique de  $\text{BiMnO}_3$  [40].

### I.6.2.a. Synthèse de $\text{BiMnO}_3$ (BMO)

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour la formation de  $\text{BiMnO}_3$  sous forme de céramique. Comme  $\text{BiMnO}_3$  est métastable à la pression ambiante en couche mince et que la haute température cause la perte du bismuth, conséquence d'utilisation de technique à haute pression.

### I.6.2.b. Structure cristalline de $\text{BiMnO}_3$ (BMO)

Le  $\text{BiMnO}_3$  possède une structure pérovskite fortement distordue. La maille primitive, comprenant huit formules unités, est monoclinique et appartient au groupe de symétrie  $C_2$ . Les paramètres à l'état massif ont été déterminés par diffraction de neutrons et d'électrons sur poudres [41] :

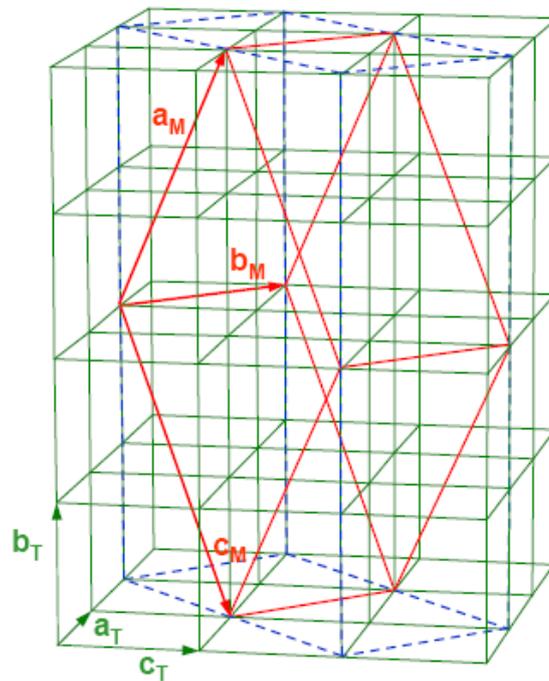
$$a_M = 9.5323 \text{ \AA}, b_M = 5.6064 \text{ \AA}, c_M = 9.8535 \text{ \AA}, \text{ et } \beta = 110.667^\circ.$$

La structure peut également être représentée dans le système triclinique

$$(a_{tr} \approx c_{tr} = 9.935 \text{ \AA}, b_{tr} = 3.989 \text{ \AA}, \alpha = \gamma = 91.4^\circ \text{ et } \beta = 91^\circ).$$

La distorsion des angles de la maille étant faible par rapport à  $90^\circ$ . Les paramètres de la maille monoclinique et ceux de la maille tétragonale [41] (Figure 1.9) sont reliés par les expressions suivantes :

$$a_M \approx c_M \approx \sqrt{2a_T^2 + 4b_T^2} \quad (\text{Eq.I.6}). \quad b_M \approx \sqrt{2} a_T \quad (\text{Eq.I.7})$$



**Figure I.8** : Relation entre la maille monoclinique et pseudo-tétragonale dans le  $\text{BiMnO}_3$  [41].

En utilisant la diffraction de neutrons et d'électrons sur poudres, les auteurs [42] ont obtenue les paramètres de maille à l'état massif suivants :

$$a_M = 9,5323 \text{ \AA}, b_M = 5,6064 \text{ \AA}, c_M = 9,8535 \text{ \AA} \text{ et } \beta = 110,667^\circ.$$

La structure de  $\text{BiMnO}_3$  peut être également représentée dans le système triclinique avec des paramètres de maille suivants :

$$a_{tr} \approx c_{tr} = 9,935 \text{ \AA}, b_{tr} = 3,989 \text{ \AA}, \text{ avec } \alpha = \gamma = 91,4^\circ \text{ et } \beta = 91^\circ.$$

### I.7. Applications et propriétés

Les manganites (LMO, BMO) avec leur structure cristalline particulière présentent une variété étonnante de propriétés électroniques et magnétiques, (tableau I.1). Elles jouent un rôle important dans l'électronique : elles sont utilisées dans les mémoires, les condensateurs, les appareils à micro-ondes, etc. Elles sont supraconductrices à des températures relativement élevées, elles transforment la pression mécanique ou la chaleur en électricité (piézoélectricité, thermoélectricité), accélèrent les réactions chimiques (catalyseurs) et changent soudainement leur résistance électrique lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique (magnétorésistance). Ces matériaux très prometteurs trouvent de plus en plus d'applications dans les céramiques transparentes, les colorants non polluants, les cellules photovoltaïques ou les piles à combustible.

Composé	LaMnO <sub>3</sub> ion (La <sup>3+</sup> )	BiMnO <sub>3</sub> ion (Bi <sup>3+</sup> )
Masse atomique	138,9	208,9
Rayon ionique $r_0$ (Å)	1,32	1,40
Degré d'oxydation	3	3
Structure électronique	5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	6s <sup>2</sup> 6p <sup>3</sup>
Electronégativité	1,1	1,9
Type d'ordre électrique	FE	AFE
Type d'ordre magnétique	AFM	FM
Température critique magnétique ( $\theta_M$ )	130 -140	105
Température critique électrique ( $\theta_E$ )	750	773

**Tableau I.1** : Les cations des pérovskites LMO et BMO et leurs propriétés.

## I.8. Conclusion

Dans cette étude bibliographique, nous avons présenté la théorie concernant les structures pérovskites. Nous nous sommes d'abord intéressés à la stabilité des composés à structure pérovskite ainsi que les indices permettant de prévoir la possibilité d'obtenir cette structure en détaillant le facteur de Goldschmidt. De plus, nous avons décrit quelques défauts qui peuvent se présenter dans la structure et conduire à la création de lacunes et, par la suite mener au développement de plusieurs propriétés dont la plus importante est la conductivité ionique. Nous avons ensuite présenté les matériaux utilisés dans cette thèse ainsi que leurs applications dans différents domaines.

# **Chapitre II**

## **Procédures expérimentales**

## I.1. Technique de synthèse

Plusieurs techniques de synthèse existent pour la formation de structures pérovskites. Le choix d'une de ces voies dépend de l'utilisation de ces oxydes car il affecte directement la morphologie du solide et donc ses propriétés. Nous pouvons citer :

- Méthode sol-gel
- Méthode hydrothermale
- Méthode par micro-ondes
- Méthode de coprécipitation
- Méthode de la réaction à l'état solide (méthode céramique)

La méthode que nous avons utilisée pour la synthèse de nos échantillons est la méthode dite classique de réaction à l'état solide.

### II.1.a. Méthode sol-gel

La méthode sol-gel date des années 1930 avec l'utilisation de cette technique dans la fabrication des récipients en verre. Le mot sol-gel correspond à l'abréviation « solution-gélification ». Le sol qui veut dire une suspension de particules colloïdales dans un liquide et le mot gel, qui signifie un solide semi-rigide qui peut être colloïdal ou un polymère. Le procédé par voie sol-gel, contrôle mieux l'homogénéité des grains de taille à échelle nanométrique. Ce procédé est basé sur deux principales voies ; la déstabilisation d'une solution colloïdale qui fait appel à la chimie des systèmes colloïdaux où le milieu de dispersion est un liquide dans lequel le solide est faiblement soluble et la polymérisation d'espèces moléculaires. Lors de ce procédé plusieurs réactions chimiques se produisent telles que l'hydrolyse et la polymérisation-condensation par déshydratation, conduisant selon leur cinétique à la formation des sols et des gels qui seront soumis à différents traitements thermiques [43].

### II.1.b. Méthode hydrothermale

Cette voie de synthèse est caractérisée par un traitement thermique sous pression dans un autoclave contenant une solution aqueuse en présence d'oxydes ou hydroxydes. Deux paramètres importants sont utilisés pour que la réaction se produise, une température de 100 à 350°C, et une pression qui peut atteindre 15mPa. D'autres paramètres interviennent dans la réaction chimique à savoir le temps de synthèse, le pH du milieu et la nature des réactifs utilisés [44].

### II.1.c. Méthode par micro-ondes

C'est une technique plus récente, elle fonctionne par irradiation de quelques gigahertz (2.45 GHz) d'un mélange de précurseurs oxydes pendant quelques minutes (de 3 à 10 mn) avec une température qui peut atteindre 1300°C. Cette méthode permet d'obtenir des cristaux de taille très fine [45].

### II.1.d. Méthode de coprécipitation

La coprécipitation des précurseurs de la solution solide (pérovskite) permet d'obtenir des composés amorphes et homogènes. Dans cette méthode, les précurseurs sont mélangés dans l'eau, les espèces sont ensuite précipitées en milieu basique. Après les étapes

intermédiaires de décantation, rinçage et filtration, le précipité subit un lavage. Une fois séché, le précipité amorphe est calciné jusqu'à l'obtention de la phase pérovskite. Les paramètres suivants ont une grande importance dans cette technique : contrôle de pH, temps d'agitation, ordre d'introduction des réactifs dans la solution basique, et le contrôle de la température [46].

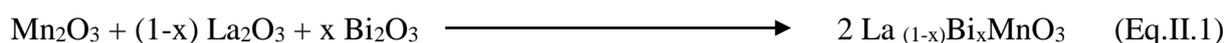
### II.1.e. Méthode de la réaction à l'état solide (méthode céramique)

La réaction à l'état solide est le mode de préparation le plus classique. Cette technique consiste à faire réagir à l'état solide un mélange de poudres (oxydes ou carbonates de métaux) en proportions stœchiométriques bien déterminées. Le mélange est ensuite soumis à une décarbonatation entre 900 °C et 1100 °C sous air ; après broyage et pastillage un deuxième traitement de frittage est effectué à haute température pour des temps très longs pour permettre l'interdiffusion des ions à l'intérieur du solide et l'obtention d'un corps homogène. On peut effectuer plusieurs traitements thermiques à hautes températures avec des broyages intermédiaires. L'avantage de cette technique est de pouvoir déterminer rapidement si la formation de la phase recherchée est possible et si la présence d'impuretés ou de produits de départ n'est liée qu'à une réactivité limitée, ce qui peut être améliorée par des broyages/recuits successifs.

Dans notre travail, nous avons opté pour la méthode classique car expérimentalement cette technique est simple et peu coûteuse [47].

## II.2. Mode de préparation des échantillons

Les composés  $\text{La}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$  avec  $x = (0.1 \text{ à } 1)$  ont été synthétisés pour différentes compositions par réaction en phase solide en utilisant les précurseurs  $[\text{Mn}_2\text{O}_3]$ ,  $[\text{Bi}_2\text{O}_3]$ , et  $[\text{La}_2\text{O}_3]$  de pureté plus de 99% décarbonatés par traitement thermique à différentes températures pendant plusieurs heures. On a synthétisé les composés de LMBO suivant la réaction :



Pour obtenir des échantillons denses de composition et de structure bien déterminée la technique utilisée comporte cinq étapes importantes à savoir :

- 1- Pesée de la matière première (oxydes)
- 2- Mélangeage
- 3- Calcination ou chamottage (réaction chimique)
- 4- Broyage et mise en forme
- 5- Frittage (densification)

### II.2.a. Pesée de la matière première

La matière première est constituée d'oxydes et de carbonates. Celle-ci est pesée en quantités stœchiométriques en respectant l'équation de la réaction.

### II.2.b. Mélangeage

Il s'agit d'une des phases essentielles du cycle de fabrication d'un solide à structure pérovskite. Le mélangeage se fait dans un mortier en agate pendant une dizaine de minutes. A

la fin de cette opération, on obtient des mélanges de grains fins et une répartition uniforme des oxydes utilisés.

### II.2.c. Calcination

Afin d'obtenir la composition cationique désirée les produits de départ ont été mélangés dans les proportions stœchiométriques et broyés à sec dans un mortier en agate. Le mélange obtenu est placé dans un creuset en platine et chauffé dans un four à différentes températures comprises entre 900°C et 1100°C pendant 10 à 12 heures pour décarbonatation. La calcination des poudres a lieu à l'air libre avec une montée en température de 10°C/min et un refroidissement naturel jusqu'à la température ambiante (figure II.1). Le mélange de poudres obtenu est alors broyé ; une partie de la poudre obtenue est soumise pour la caractérisation aux rayons X et l'autre quantité restante est broyée une deuxième fois en présence de l'acétone et séchée à l'étuve.

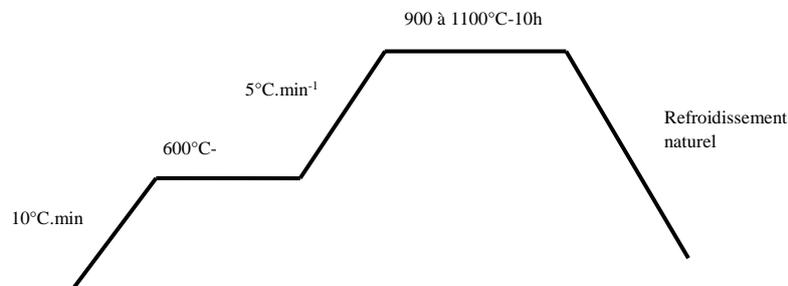


Figure II.1 : Traitement thermique utilisé pour la calcination des composés LBMO

### II.2.d. Mise en forme des pastilles

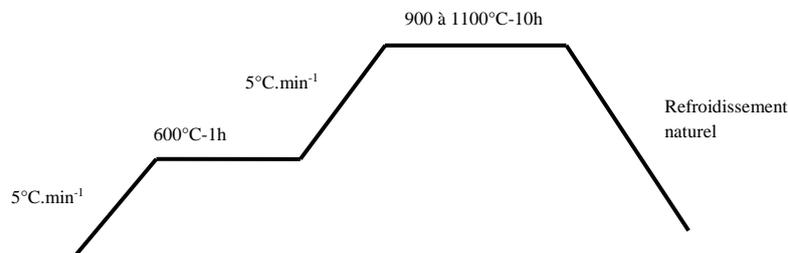
Les poudres ont été mélangées à un liant polymérique afin d'améliorer l'étape de compaction et la tenue mécanique de la pastille crue. Après séchage, les poudres liées ont été broyées manuellement au mortier d'agate. Une fois les poudres sont broyées, et à l'aide d'une presse uni axiale (MPA 250), exerçant une pression d'environ 2 tonnes/cm<sup>2</sup> nous avons réalisé des pastilles de 13 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur environ. Le schéma de principe de la pastilleuse est montré sur la (figure II.2).



**Figure II.2 :** Photo de la presse uni axiale MPA 250

### II.2.e. Frittage

Le frittage représente la dernière et importante étape de l'élaboration des échantillons étudiés. Le frittage est effectué à haute température entre 900°C et 1100°C (figure II.3) pour permettre l'inter diffusion des ions à l'intérieur du solide et l'obtention d'un corps dense et homogène. On peut effectuer plusieurs traitements thermiques à haute température avec des broyages intermédiaires.



**Figure II.3 :** Cycle thermique utilisé pour le frittage du composé LBMO

Dans le frittage, on distingue trois étapes qui se produisent pendant la montée en température et le palier de frittage (figure II.4).

\*Dans un premier temps, il se forme des zones de raccordement entre les grains : ce phénomène est activé par des mécanismes de diffusion, évaporation-condensation, déformation plastique, etc.... ; et il se termine quand la taille de ces zones de raccordement devient proche de 50% du rayon de grain.

\*\*Ensuite il y a densification suite à l'élimination des pores ouverts. Enfin les grains grossissent et les porosités fermées sont progressivement éliminées.

\*\*\*Dans les deux dernières phases du frittage, on constate une prédominance des phénomènes de diffusion en volume et aux joints de grain.

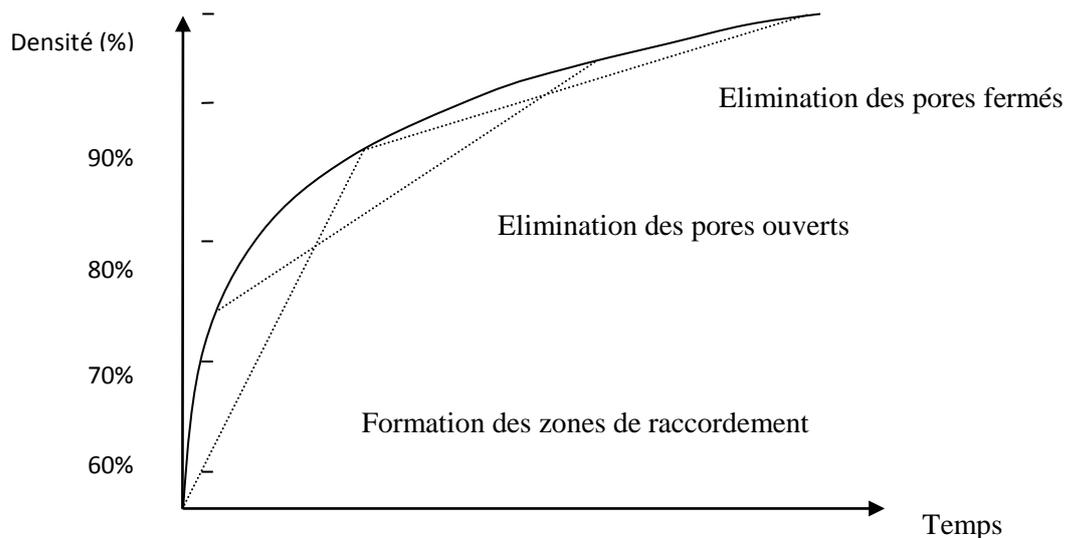


Figure II.4 : Evolution de la densité relative durant les trois étapes de frittage.

### II.3. Mesures de densité et de porosité (poussée d'Archimède)

Les mesures par poussée d'Archimède nous ont permis de déterminer la masse volumique des pastilles frittées ainsi que la proportion de porosité ouverte. Pour déterminer la porosité d'un matériau, on pèse au préalable la pastille frittée, on la place dans un petit bécher, l'ensemble est placé dans un dessiccateur, on effectue un vide pendant au moins 10 minutes, cette étape permet l'évaluation de l'air dans les pores. Une fois le dégazage réalisé, on introduit progressivement de l'eau distillée de façon que la pastille soit recouverte complètement, on maintient cette pression pendant quelques minutes afin d'assurer que le liquide a bien pénétré dans tous les pores. A la fin, on déconnecte la pompe et on ouvre le dessiccateur, puis on enlève la pastille et on calcule le volume de l'eau qui a pénétré dans les pores.

L'évaluation des mesures de densité apparente ou expérimentale des pastilles a été effectuée par pesée (masse  $m$ ) et mesure des dimensions (volume  $v$ ) suivant la relation :

$$d_{\text{apparente}} = \frac{m}{v} \quad (\text{Eq.II.2})$$

avec  $m$  : masse de l'échantillon (g) et  $v$  : volume (forme cylindrique  $\text{cm}^3$ ).

La densité théorique est calculée à partir de la composition chimique et de la structure cristalline de l'échantillon grâce à la formule :

$$d_{\text{th}} = \frac{ZM}{VN} \quad (\text{Eq.II.3})$$

avec

$Z$  : nombre d'unités formulaireire par maille élémentaire.

$M$  : masse molaire de l'unité formulaireire (g/mol).

$V$  : volume de la maille ( $\text{cm}^3$ ).

$N$  : nombre d'Avogadro  $6.022 \cdot 10^{23}$ .

Le taux de densification d'une céramique après frittage est représenté par la compacité  $C$ , définie comme étant le rapport de la densité expérimentale sur la densité théorique suivant la relation :

$$C = \frac{d_{exp}}{d_{th}} \quad (\text{Eq.II.4})$$

## II.4. Diffraction de rayons X sur poudres

### II.4.1. Principe de la méthode

La diffraction des rayons X est considérée comme une technique importante pour résoudre les structures cristallines. A l'aide de cette technique on peut obtenir des informations structurales (symétrie cristalline, paramètres de maille, distribution des atomes au sein de la maille élémentaire), texturales (dimensions des cristallites, tensions internes du réseau) et de composition (qualitatives et quantitatives, en comparant la position et l'intensité des raies de diffraction obtenues). Lorsqu'un faisceau de rayon X monochromatique est dirigé sur un matériau polycristallin, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux. Pour que la diffraction soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. En effet, il faut que les ondes réfléchies soient en phase de sorte à interférer de manière constructive pour être ensuite mesurée par le détecteur comme il est illustré sur la (figure II.5). Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont données par la relation de Bragg suivante :

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} \quad (\text{Eq.II.5})$$

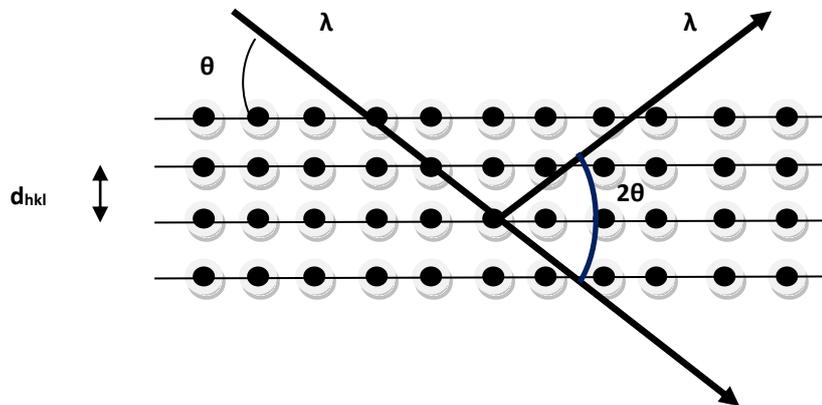


Figure II.5 : Famille de plans cristallins en condition de Bragg

$n$  : l'ordre de la diffraction (nombre entier)

$\lambda$  : la longueur d'onde du faisceau incident

$\theta_{hkl}$  : l'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant d'indices de Miller (hkl)

$d_{hkl}$  : représente la distance réticulaire caractéristiques des plans atomique (hkl)

### II.4.2. Appareil utilisé

L'identification par diffraction X des différentes phases des compositions formées et la détermination des structures cristallines des poudres et des céramiques frittées ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 en configuration  $\theta/2\theta$  utilisant la raie  $K\alpha_1$  du cuivre ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). La détermination des phases synthétisées a été effectuée sur des diffractogrammes courts (30 minutes), pour des valeurs de  $2\theta$  allant de  $5^\circ$  et  $60^\circ$  avec un pas de  $0,0197^\circ$  et sur des diffractogrammes longs (60 minutes), pour des valeurs de  $2\theta$  allant de  $10^\circ$  et  $120^\circ$  avec un pas de  $0,0197^\circ$ .

Les diagrammes de diffraction obtenus sont exploités à l'aide des logiciels EVA, Match, Xpowder qui permet notamment d'utiliser la base de données cristallographiques JCPDS pour identifier les phases présentes dans l'échantillon.

### II.4.3. Affinement de structure

Après avoir enregistré le diagramme de diffraction X, on procède comme suit :

- On compare les valeurs observées aux valeurs classés du fichier ASTM (American Society for Testing and material) ou publiées dans les articles en commençant d'abord par les  $d_{hkl}$  correspondantes aux intensités les plus élevées.
- Indexation du diagramme de diffraction qui consiste à définir les plans auxquels correspond chaque réflexion. On obtient ainsi une liste des valeurs observées  $d_{hkl}$  associées à leurs intensités.
- Affinement des paramètres de maille et du décalage d'origine par la méthode des moindres carrées en utilisant le programme CELREF.
- Affinement du profil total en utilisant la méthode de Rietveld

### II.4.4. Méthode de Rietveld

La méthode de Rietveld est utilisée pour affiner les structures cristallines à partir de diffractogrammes. Le principe de la méthode consiste à comparer le diffractogramme observé avec celui calculé en utilisant non seulement les intensités diffractées mais la globalité du profil. Le formalisme de Rietveld permet l'exploitation très efficace des données de diffraction de rayons X ou neutrons. La forme des pics de diffraction et leur élargissement sont ajustés par une fonction analytique. Dans notre cas, la fonction de profil analytique des pics est une fonction de type pseudo-Voigt, combinaison linéaire d'une fonction Lorentzienne et d'une fonction Gaussienne, dont l'équation est donnée ci-dessous :

$$pV(H,x) = \eta L(H,x) + (1-\eta) G(H,x) \quad (\text{Eq.II.6})$$

où

H est la largeur du pic à mi-hauteur,  $x = 2\theta$ ,

L(H,x) correspond à la partie Lorentzienne de la courbe,

G(H,x) la partie Gaussienne et  $\eta$  le facteur de mélange de ces fonctions.

Les paramètres H (FWHM) et  $\eta$  dépendent des largeurs de la Gaussienne  $H_G$  et de la Lorentzienne  $H_L$ , qui sont ajustées au moyen des paramètres adéquats pendant l'affinement structural.

#### II.4.4.1. Paramètres de fiabilité

La méthode de Rietveld consiste à minimiser la différence entre les intensités observées et calculées (Méthode des moindres carrés) suivant la fonction :

$$M = \sum_i w_i (y_i^{obs} - y_i^{calc})^2 \quad (\text{Eq.II.7})$$

où

$y_i^{obs}$  est le nombre de coups observés au pas  $i$ ,

$w_i$  est le poids affecté à  $y_i^{obs}$  et

$y_i^{calc}$  est le nombre de coups calculés au pas  $i$  en tenant compte des paramètres structuraux de la maille et aux facteurs de structure calculés.

La minimisation de  $M$  sur l'ensemble du diffractogramme permet d'obtenir les positions des atomes dans la maille, les paramètres de déplacement atomiques ainsi que le taux d'occupation des atomes sur les différents sites cristallographiques. Les résultats issus de la minimisation sont contrôlés par les facteurs d'accord de profil et de structure qui permettent d'estimer la qualité de l'affinement. Ces facteurs sont

Le facteur d'accord de profil :

$$R_p = 100. \frac{\sum_{i=1}^n |y_i^{obs} - y_i^{calc}|}{\sum_{i=1}^n y_i^{obs}} \quad (\text{Eq.II.8})$$

Le facteur d'accord de profil pondéré :

$$R_{wp} = 100. \left| \frac{\sum_{i=1}^n w_i |y_i^{obs} - y_i^{calc}|^2}{\sum_{i=1}^n w_i |y_i^{obs}|^2} \right|^{1/2} \quad (\text{Eq.II.9})$$

Le facteur d'accord de profil attendu :

$$R_{exp} = 100. \left| \frac{N - P + C}{\sum_{i=1}^n w_i |y_i^{obs}|^2} \right|^{1/2} \quad (\text{Eq.II.10})$$

$N$  : nombre de points dans le diagramme

$P$  : nombre de paramètres affinés

$C$  : nombre de contraintes entre les paramètres affinés

Qualité de l'ajustement (GOF pour Goodness-Of-Fit):

$$\chi^2 = \left( \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 \quad (\text{Eq.II.11})$$

Le facteur de structure de Bragg

$$R_{Bragg} = 100. \frac{\sum_{i=1}^n |I_i^{obs} - I_i^{calc}|}{\sum_{i=1}^n I_i^{obs}} \quad (\text{Eq.II.12})$$

Le facteur de structure

$$R_F = 100. \frac{\sum_{i=1}^n |F_i^{obs} - F_i^{calc}|}{\sum_{i=1}^n F_i^{obs}} \quad (\text{Eq.II.13})$$

Les valeurs généralement souhaitées, en fin d'affinement, pour ces paramètres sont comprises entre 1 et 2 pour le Gof. Pour les Rp et Rwp, ce sont « les plus faibles possibles » (de l'ordre de quelques pourcents). Toutefois, cela correspond bien dans le cas de phases pures, mais la présence de phase(s) secondaire(s) augmente sensiblement ces valeurs.

#### II.4.4.2. Paramètres d'affinement

Plusieurs paramètres peuvent être libérés, en fonction des composés et des groupes d'espaces envisagés au cours des affinements structuraux a savoir :

- Le fond continu : deux façons de décrire le fond continu, de manière manuelle (points prédéfinis) ou par une fonction polynomiale. Dans nos expériences, nous l'avons fixé manuellement
- Les paramètres de maille et les angles associés, en fonction de la symétrie
- Les paramètres de forme des pics
- Les positions atomiques : les positions atomiques peuvent être libérées selon les sites existants dans le groupe d'espace choisie
- Le taux d'occupation des sites : le taux d'occupation des sites pourra être modifié soit pour exprimer la présence de lacunes sur un site soit pour déplacer un atome sur un nouveau site en conservant la proportion d'atomes dans les composés
- Les facteurs d'agitation thermique : les facteurs d'agitation thermique peuvent être isotropes ou anisotropes

Pour avoir de bons paramètres de fiabilité, il faut libérer tous les paramètres d'affinement cités auparavant.

**Chapitre III**  
**Synthèse et caractérisation**  
**des céramiques**

### III.1. Synthèse des poudres et frittage

#### III.1.1. La synthèse des poudres de LBMO

Les composés  $\text{La}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$  avec  $x = (0.1 \text{ à } 1)$  ont été synthétisés pour différentes compositions par réaction en phase solide. Les précurseurs utilisés sont  $[\text{Mn}_2\text{O}_3]$ ,  $[\text{Bi}_2\text{O}_3]$ , et  $[\text{La}_2\text{O}_3]$ . Ils sont pesés en proportions stœchiométriques et broyés finement dans un mortier en agate et décarbonatés par traitement thermique à différentes températures pendant plusieurs heures. Nous avons opté pour la voie de synthèse, réaction en phase solide, car elle est la plus simple comparée à d'autres méthodes de synthèse. Elle permet également d'obtenir de grandes quantités de matière.

L'origine et la pureté des précurseurs utilisés sont indiqués dans le (tableau III.1).

Le nom du composé	La formule chimique	L'origine	La pureté %
Oxyde de Manganèse	$\text{Mn}_2\text{O}_3$	Aldrich	99.8
Oxyde de Bismuth	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	Puretech	99.975
Oxyde de Lanthane	$\text{La}_2\text{O}_3$	Alfa Aesar	99.998

Tableau III.1 : Origine et la pureté en pourcentage des précurseurs utilisés

Afin d'obtenir la composition cationique désirée les produits de départ ont été mélangés et broyés à sec dans un mortier en agate. Le mélange obtenu est placé dans un creuset en platine et chauffé dans un four à différentes températures comprises entre  $900^\circ\text{C}$  et  $1100^\circ\text{C}$  pendant 10 à 12 heures pour décarbonatation. La calcination des poudres a lieu à l'air libre avec une montée en température de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  et un refroidissement naturel jusqu'à la température ambiante (tableau III.2).

Composition	Température de frittage ( $^\circ\text{C}$ )	Temps de palier	Taux de densification (%)
$\text{LaMnO}_3$	1100	10h	90.34
$\text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{MnO}_3$	1080	10h	92.56
$\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{MnO}_3$	1060	10h	96.26
$\text{La}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{MnO}_3$	1040	10h	94.54
$\text{La}_{0.6}\text{Bi}_{0.4}\text{MnO}_3$	1020	10h	97.53
$\text{La}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{MnO}_3$	1000	10h	94.37
$\text{La}_{0.4}\text{Bi}_{0.6}\text{MnO}_3$	980	10h	94.54
$\text{La}_{0.3}\text{Bi}_{0.7}\text{MnO}_3$	960	10h	98.60
$\text{La}_{0.2}\text{Bi}_{0.8}\text{MnO}_3$	940	10h	-
$\text{La}_{0.1}\text{Bi}_{0.9}\text{MnO}_3$	920	10h	-
$\text{BiMnO}_3$	900	10h	-

Tableau III.2 : températures de frittages utilisées et les densités des poudres obtenues pour les compositions de la solution solide  $\text{La}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ .

Après calcination, les poudres sont alors broyées : une partie de la poudre obtenue est soumise pour la caractérisation aux rayons X (DRX) afin de déterminer les phases ainsi synthétisées et préciser leur structure si une phase pérovskite existe. L'autre quantité restante est broyée une deuxième fois en présence de l'acétone et séchée à l'étuve. Après un nouveau broyage, la poudre est compactée sous forme de pastilles en utilisant des moules de 10 mm de diamètre, à l'aide d'une presse uni axiale (MPA 250), exerçant une pression d'environ 2 tonne/cm<sup>2</sup>. Le frittage est effectué à haute température entre 900°C et 1100°C pour permettre l'inter diffusion des ions à l'intérieur du solide et l'obtention d'un corps dense et homogène. On peut effectuer plusieurs traitements thermiques à hautes températures avec des broyages intermédiaires. A ce stade nous avons effectué une caractérisation par diffraction de rayons X. L'évolution de la permittivité diélectrique en fonction de la température a montré que tous ces matériaux sont semi-conducteurs à la température ambiante. La caractérisation des phases présentes et la détermination des limites des domaines d'existence ont été réalisées par diffraction des rayons X. La résolution structurale a été réalisée en utilisant la méthode de Rietveld utilisant le logiciel Jana 2006 [48]. L'évolution structurale des composés avec la température a été observée à l'aide d'une chambre de diffraction X à haute température entre la température ambiante et 1000°C.

Les densités relatives des échantillons ont été déterminées par la méthode géométrique pour être environ 90-95% de densité théorique. Pour avoir des électrodes les pastilles sont métallisées à l'aide d'une mince couche de laque d'argent avant l'étude de leurs propriétés diélectriques en courant alternatif (AC) par les mesures d'impédance (100 hertz - 1 mégahertz, Agilent 4294A), entre la température ambiante et 800°C. L'admittance complexe mesurée  $Y = 1/Z$  est ainsi comme  $Y = G + j B$ . Cette mesure permet un calcul des valeurs approximatives de la conductivité ( $\sigma_{AC}$ ) en courant alternatif.

$$\text{Tel que : } \sigma_{AC} = G \frac{t}{S} \quad (\text{Eq.III.1})$$

t étant l'épaisseur de l'échantillon et S mesure sa section transversale.

Pour la partie monophasée de LMBO ( $x = 0$  à  $x = 0.6$ ), des échantillons en forme de barreau ont été découpés dans des formes cylindriques ayant des dimensions d'environ 1mm x 1mm x 8-10 millimètres. Alors une méthode de mesure de quatre-pointes a été employée afin de déterminer l'évolution thermique de la résistivité au-dessous de la température ambiante. Leurs propriétés électriques en courant continu (DC) ont été étudiées entre 25 et 300K en utilisant un cryostat à circuit fermé d'hélium (Leybold ROK 10-300 et cryogenerator RW2).

### III.1.2. Introduction des substituants

Pour la préparation des échantillons les ions étrangers qui vont jouer le rôle de substituants sont introduits avant la calcination de la poudre de précurseurs. Nous avons substitué le lanthane par le bismuth. La substitution de Lanthane à Bismuth dans les solutions solides LBMO est possible en raison des valeurs de leurs rayons cationiques moyens ( $R_{La} = 1.32 \text{ \AA}$  et  $R_{Bi} = 1.40 \text{ \AA}$ ) et de leurs électronégativités qui sont proches (1.1 pour le Lanthane et 1.9 pour le Bismuth)

### III.2. Caractérisation des poudres de $\text{La}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ (LBMO)

Les diagrammes de diffraction de rayon X pour les poudres de  $\text{La}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$  (figure III.1) calcinées entre 900 et 1100°C, pour  $x$  variant de 0 à 1 ont été obtenus par une radiation de  $\text{CuK}\alpha$  ( $1.54 \text{ \AA}$ ) d'un diffractomètre de type D8 Advance- Bruker. L'analyse des diagrammes de diffraction a été faite à température ambiante dans le domaine angulaire allant de 10 à 80° avec un pas de 0.02° et un temps de comptage de 70s. Ces diffractogrammes permettent d'identifier les phases présentes et leur évolution avec la température.

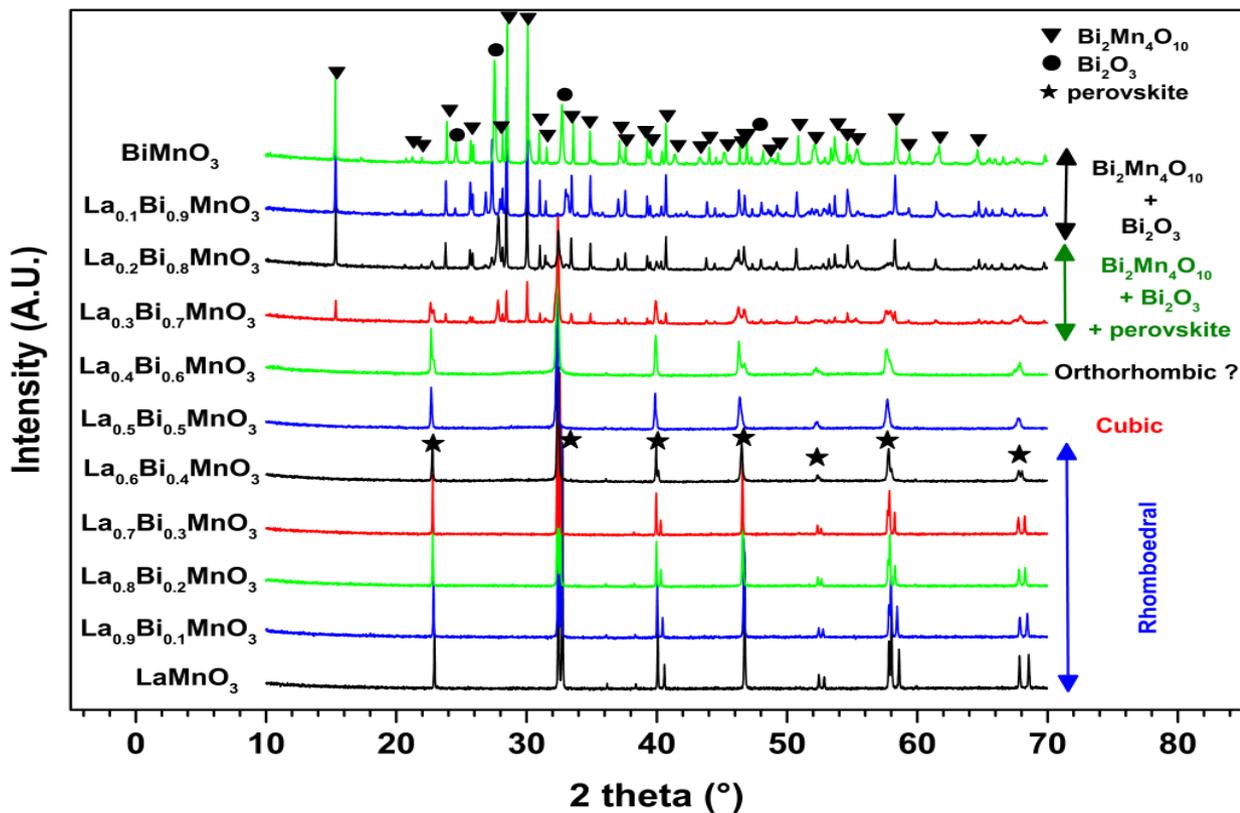


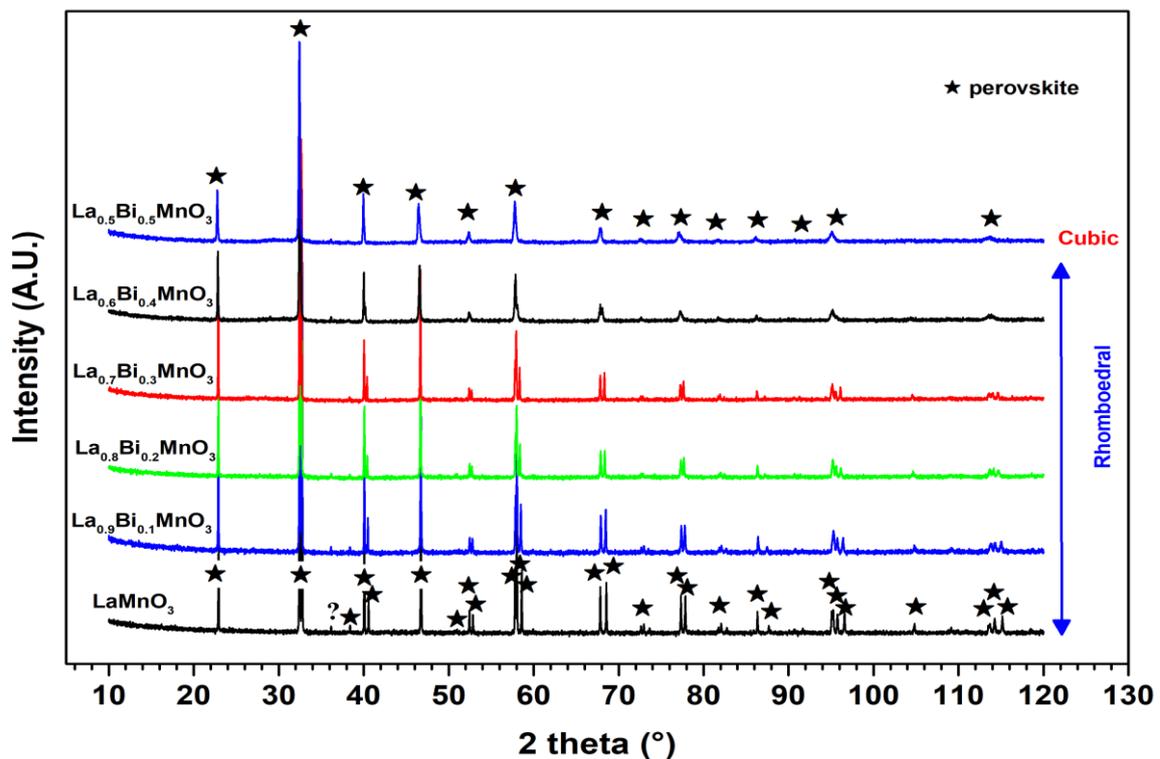
Figure III.1: Diagramme de diffraction des rayons X (RX) des pérovskites  $\text{La}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.1$  à 1)

Les diagrammes de rayons X obtenus dans des conditions classiques de synthèse (c'est-à-dire à l'air libre et à haute température) permettent de mettre en évidence la présence d'une solution solide de symétrie rhomboédrique de groupe d'espace  $R-3C$  (décrite dans une maille hexagonale) pour les compositions proches de  $\text{LaMnO}_3$ .

Nous remarquons sur ces diagrammes que les échantillons pour  $x \leq 0.6$  présentent une structure de type pérovskite bien cristallisée sans aucune phase secondaire détectable. Pour  $x \geq 0.6$ , il n'y a plus de solution solide : le système est polyphasé et les compositions  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$  et  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  apparaissent, ce qui est en accord avec les résultats décrits dans la littérature [49, 4]. A partir de  $x = 0.8$ , la pérovskite disparaît et ces deux composés sont seuls présents. Par

conséquent, on peut estimer que la limite de la solution solide correspond à  $x = 0.6$ , en accord avec les précédents résultats [5, 6]. En effet, la pérovskite  $\text{BiMnO}_3$  ne peut être synthétisée que sous pression et se décompose à environ  $600^\circ\text{C}$  en  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  et  $\text{Bi}_2\text{MnO}_4\text{O}_9$  [50]. Logiquement, la même décomposition se produit pour la composition riche en  $\text{BiMnO}_3$  de ce système.

Pour confirmer les résultats obtenus par DRX une autre analyse par la même méthode est entamée dans le domaine angulaire plus long allant de  $10$  à  $120^\circ\text{C}$  (figure III.2) pour les compositions monophasées en vue de procéder à l'affinement structural par la méthode de Rietveld.



**Figure III.2:** Diagramme de diffraction des rayons X (RX) d'une pérovskite  $\text{La}_{(1-x)}\text{Bi}_{(x)}\text{MnO}_3$  ( $x = 0.1$  à  $0.5$ )

On voit que tous les échantillons présentent une structure bien cristallisée de type pérovskite sans aucune phase secondaire détectable, sauf pour  $2\theta = 36^\circ$  (pic à indexer point d'interrogation sur le digramme). La structure cristalline pour  $\text{La}_{(1-x)}\text{Bi}_{(x)}\text{MnO}_3$  pour  $x < 0.5$  appartient au système rhomboédrique. Cependant, les pics principaux de diffraction pour  $x \geq 0.5$  à  $2\theta = (40^\circ, 53^\circ, 58^\circ, 68^\circ, 96^\circ \text{ et } 116^\circ)$  sont devenus un seul pic, indiquant que les échantillons se sont transformés en structure cubique, soit une symétrie pseudo-rhomboédrique avec un angle de  $90^\circ$  (JCPDS).

Un ajustement de profil à l'aide de la fonction Pseudo-Voigt en utilisant le programme Jana 2006 a permis d'affiner les positions des angles de Bragg et de déterminer la symétrie de la

phase et les paramètres de maille. Les résultats d'affinement sont rapportés dans le tableau III.3.

Composition	L100B0MO	L90Bi10MO	L80Bi20MO	L70Bi30MO	L60Bi40MO	L50Bi50MO
Groupe d'espace	<b>R-3c</b>					
X	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
a hexa (Å°)	5.52674	5.52045	5.52393	5.52718	5.52847	5.52508
c hexa (Å°)	13.3541	13.3748	13.4064	13.4126	13.4741	13.5373
a rhombo (Å°)	3.89041	3.88941	3.89408	3.8962	3.9027	3.90717
alpha rhombo	90.51921	90.41728	90.3566	90.3566	90.19153	89.98967
V (Å <sup>3</sup> )	351.9483	352.8339	354.1048	354.7036	357.0224	357.6625
U iso La/Bi	0.010223	0.011973	0.016767	0.021089	0.024049	0.019194
U iso Mn	0.00682	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
x oxygène	0.55456	0.548849	0.549839	0.552729	0.547042	0.550559
GOF	1.25	1.18	1.16	1.15	1.16	1.21
Rp	5.35	5.03	5.82	6.32	6.6	7.16
WRp	6.83	6.29	7.27	7.9	8.25	8.93
La	0.91	0.90	0.94	0.86	0.92	0.87
Bi	-	0.1	0.06	0.14	0.08	0.13
Mn	0.8954	0.8699	0.9422	0.9628	1.0488	0.9707

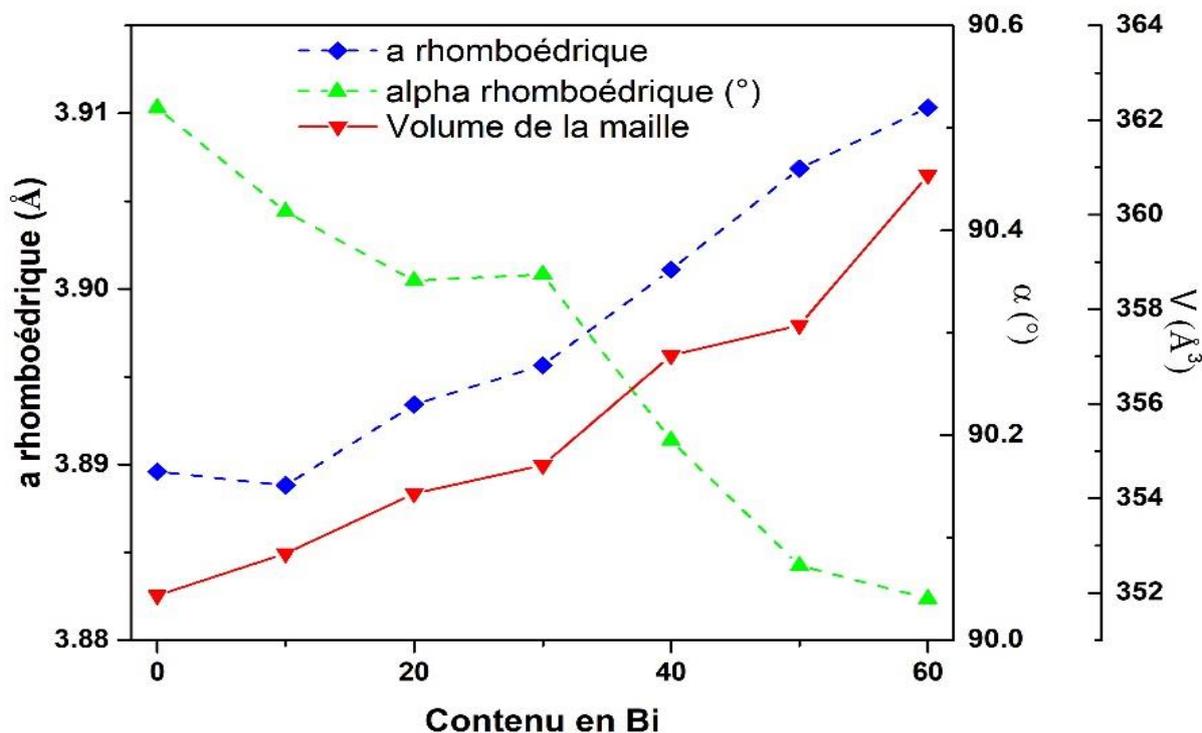
**Tableau III.3** : Paramètres structuraux obtenus après affinement Rietveld des diffractogrammes de LBMO

Les raies DRX obtenues sont indexées dans la maille hexagonale en utilisant le groupe d'espace R-3C. Les paramètres pseudo-cubiques correspondant à la distorsion de la maille primitive de la pérovskite ont été calculés à l'aide des relations suivantes :

$$a_h = 2a_p \cdot \sin\left(\frac{\alpha_p}{2}\right) \quad (\text{Eq.III.2}). \quad \text{et} \quad c_h = 6a_p \cdot \sqrt{1 - \frac{4}{3} \sin^2\left(\frac{\alpha_p}{2}\right)} \quad (\text{Eq.III.3})$$

où

$a_h$  et  $c_h$  sont des paramètres de réseau hexagonal,  $a_p$  est le paramètre de réseau pseudo-cubique et «  $\alpha_p$  » le paramètre de l'angle de distorsion rhomboédrique du réseau pseudo-cubique. (Pour une maille cubique le paramètre «  $\alpha_p$  » serait de 90°). La (Fig.III.3) présente la variation des paramètres de maille et de l'angle alpha pour la structure rhomboédrique en fonction de la concentration du bismuth. On constate que la distorsion rhomboédrique diminue avec l'ajout de bismuth, l'angle alpha passant de 90.5° pour x = 0 à 90° pour x = 0,5-0,6. La substitution du Lanthane par le Bismuth entraîne une distorsion des sites tétraédriques au niveau de la maille. Cette distorsion s'explique par le fait que le rayon ionique de Bismuth ( $R_{Bi^{2+}} = 1.40 \text{ \AA}$ ) soit supérieure à celui de Lanthane ( $R_{La^{2+}} = 1.32 \text{ \AA}$ ). Elle se traduit par un élargissement de la maille donc augmentation de son volume. En plus, la substitution fait augmenter le taux des ions  $Mn^{+3}$  (0.645 Å) qui, lui aussi a un rayon supérieur à celui de  $Mn^{+4}$  (0.53 Å).

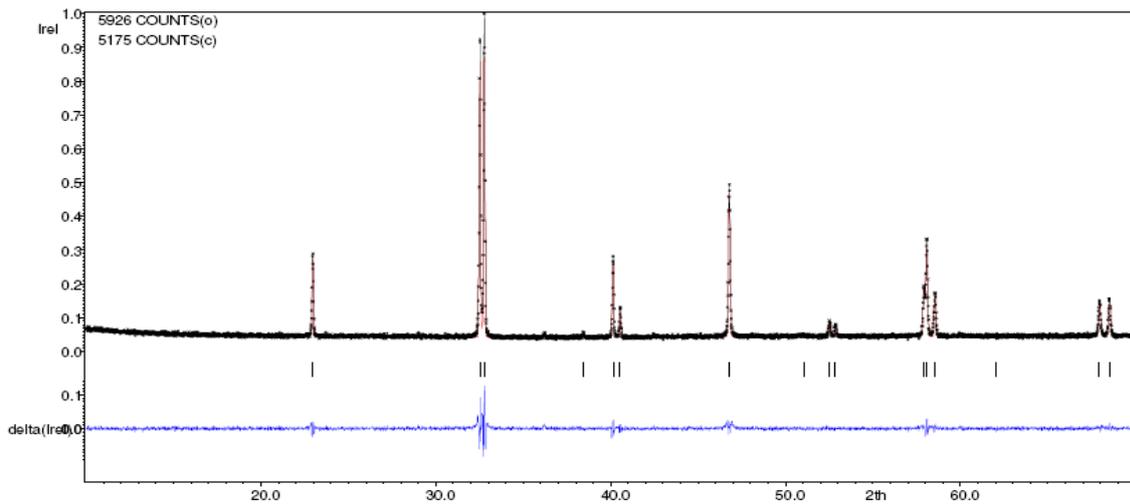


**Fig.III.3 :** Evolution du paramètre « a » de la maille, rhomboédrique, de l'angle  $\alpha$  et du volume de la maille R-3c en fonction du taux de Bi % (le volume de la maille est calculé dans le repère hexagonal de la maille rhomboédrique R-3c).

Les résultats indiquent également que le remplacement des ions lanthane par le bismuth de plus grande taille dans  $\text{La}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$  mène à une augmentation progressive du volume de la maille avec un passage progressif de la structure rhomboédrique à cubique. Ceci est conforme aux résultats rapportés dans la littérature [4, 5].

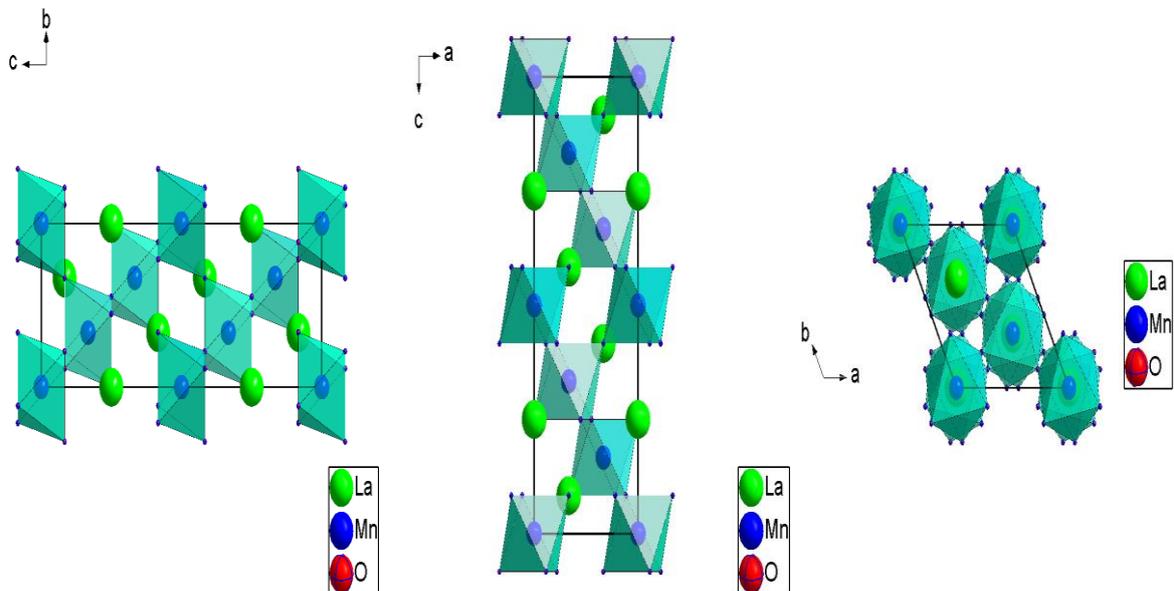
L'affinement dans le groupe d'espace R-3C obtenu pour la partie continue de la solution solide (Gof = 1.25%; Rp = 5.35%; Rwp = 6.83%), a permis d'obtenir de meilleurs paramètres de fiabilité que ceux obtenus par [14] et autres (Gof = 8.4306%; Rp = 8.1053% ; Rwp = 12.7308%) sur la substitution de lanthane par élément de terres rares (Ce, Pr, Nd, Sm et Gd) dans LMO. Ces facteurs traduisent le déplacement du pseudo-ion autour de la position centrale du site. Celle-ci peut être liée à la présence de la paire non liante du bismuth.

Un exemple du résultat de l'affinement Rietveld calculé pour l'échantillon  $x = 0$  est présenté sur la (figure III.4).



**Figure III.4** : Résultat de l'affinement de la composition  $\text{LaMnO}_3$  ( $x = 0$ ) à l'aide du groupe d'espace R-3C rhomboédrique : La ligne continue représente la différence entre le diffractogramme expérimental et simulé et les traits horizontaux représentent les positions de Bragg.

La (figure III.5) représente la structure cristalline suivant les trois projections différentes.



**Figure III.5** : Représentation de la maille  $\text{LaMnO}_3$  le long des 3 directions à la fin des affinements, montrant la position des atomes.

L'affinement dans le groupe d'espace R-3C a permis d'obtenir de faibles valeurs des paramètres de fiabilité. Ces valeurs indiquent une structure très satisfaisante d'affinement des diagrammes de diffraction des rayons X, donnant ainsi une symétrie rhomboédrique proche de  $\text{LaMnO}_3$  qui évolue vers la symétrie cubique avec des valeurs croissantes de Bi.

### III.3. Propriétés électriques

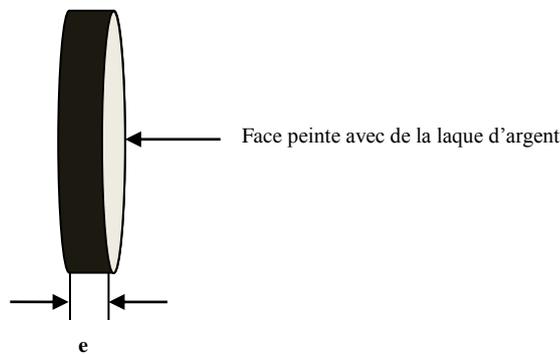
#### III.3.1. Analyse par spectroscopie d'impédance

##### III.3.1.a. Méthode de mesure (haute température)

La méthode de mesure utilisée est celle des impédances complexes. Elle consiste à étudier la réponse d'un matériau, généralement diélectrique, soumis à l'action d'un champ alternatif de fréquence variable. Cette réponse, propriété électrique caractéristique du matériau, est appelée, dans le cas des isolants, permittivité diélectrique notée  $\epsilon$ . Elle traduit l'état de polarisation du diélectrique. Dans notre étude, les mesures faites par spectroscopie d'impédance complexe visent la détermination de l'admittance complexe mesurée ainsi que le calcul des valeurs approximatives de la conductivité ( $\sigma_{AC}$ ) en courant alternatif en fonction de la température, la fréquence et le pourcentage du bismuth.

##### III.3.1.b Préparation des échantillons

Avant toute mesure, les faces des céramiques de forme cylindriques ( $\Phi = 10$  mm,  $e = 1$  mm) sont recouvertes de laque d'argent (figure III.6) séchée à une température bien déterminée afin d'obtenir des électrodes conductrices et mécaniquement résistantes.



**Figure III.6 :** Echantillon de céramique de forme cylindrique avec les deux faces recouvertes de laque d'argent

III.3.1.c Technique de mesure

Pour un isolant parfait le courant capacitif est :

$$\bar{I} = j\bar{V}C\omega \quad (\text{Eq.III.4})$$

avec :

$j$  : nombre complexe

$V$  : tension alternative appliquée

$C$  : capacité du condensateur

$\omega = 2\pi f$  ( $f$  : fréquence utilisée) : pulsation (rad/s).

En tenant compte des effets des phénomènes d'absorption et de conduction dans le matériau, l'échantillon céramique se comporte comme un condensateur réel traversé par un courant  $I$  tel que :

$$\bar{I} > j\bar{V}C\omega \quad (\text{Eq.III.5})$$

Ce condensateur peut être représenté par le circuit équivalent parallèle suivant :

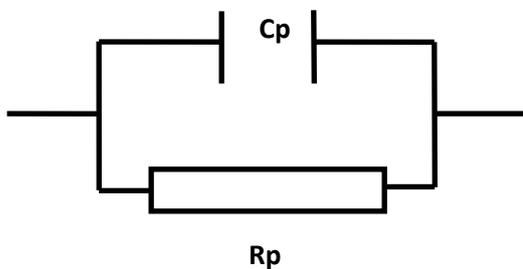


Figure.III.7. Circuit équivalent

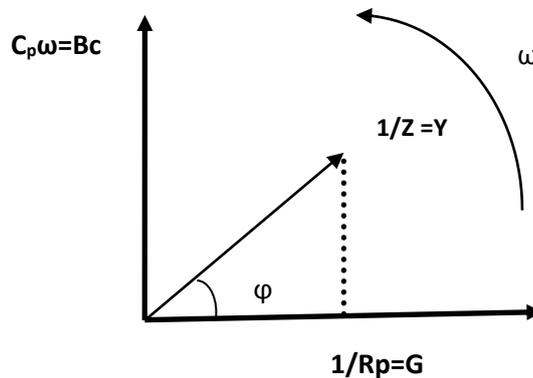


Figure.III.8. Diagramme d'admittance du circuit équivalent

Le courant étant inversement proportionnel à la résistance et à la réactance, nous devons utiliser la conductance  $G$  et la susceptance  $B$ . Le vecteur résultant du diagramme correspond à l'admittance  $Y$  du circuit (figure.III.8).

L'admittance complexe «  $Y$  » du circuit équivalent est :

$$Y = \frac{1}{Z} = \frac{1}{R_p} + jC_p\omega \quad (\text{Eq.III.6})$$

L'admittance complexe de l'échantillon est :

$$Y = jC\omega = j\epsilon C_0\omega = j(\epsilon' - j\epsilon'')C_0\omega \quad (\text{Eq.III.7})$$

avec

$$C = \varepsilon \varepsilon_0 \frac{S}{e} = \varepsilon C_0 \quad (\text{Eq.III.8})$$

où  $C_0$  : capacité en l'absence de diélectrique

$S$  : surface des électrodes,  $e$  : épaisseur de diélectrique

d'où :

$$\varepsilon' = \frac{C_p}{C_0}, \quad \varepsilon'' = \frac{1}{R_p C_0 \omega} \quad \text{et} \quad D = \tan(\delta) = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{1}{R_p C_p \omega}$$

$\tan(\delta)$  est appelé facteur de perte,  $\delta$  étant l'angle de perte. Il varie en fonction de la température et de la fréquence. Il joue un rôle important car il caractérise, par cycle, la perte d'énergie due à la création et à l'orientation des dipôles. Cette perte d'énergie se traduit par une augmentation de température.

L'angle de perte est donné par la relation :

$$\tan(\delta) = \frac{1}{R_p C_p \omega} \quad (\text{Eq.III.9})$$

$$\text{et} : \delta = |Y| \cos \theta * \frac{l}{s} \quad (\text{Eq.III.10})$$

avec :

$l$  : épaisseur (cm)

$s$  : surface (cm<sup>2</sup>)

$R_p$  : résistance du matériau ( $\Omega$ )

$C_p$  : capacité du matériau (F)

La résistivité des échantillons que nous avons préparés est calculée à partir de la mesure de leur résistance. La résistance du matériau ( $R_p$ ) de la solution solide de type LBMO dopé bismuth est donnée par la relation suivante :

$$R_p = \rho \cdot \frac{t}{s} \quad (\text{Eq.III.11})$$

avec :

$R_p$  : résistance du matériau (Ohm)

$\rho$  : résistivité du matériau (Ohm.cm)

$t$  : épaisseur de l'échantillon

S : surface de l'échantillon ( $\text{cm}^2$ ) =  $(\pi\varphi^2)/4$  avec  $\varphi$  : diamètre de l'échantillon (cm)

On en extrait la résistivité  $\rho$  ou la conductivité  $\sigma$  selon

$$\rho = R_p \cdot \frac{S}{t} \quad (\text{Eq.III.12})$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (\text{Eq.III.13})$$

### III.3.1.d. Dispositif de mesure

Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé un impédancemètre HP 4194A sur une gamme de fréquences allant de 100Hz à 1MHz. L'appareil est associé à un four avec une température allant de l'ambiante à 800°C afin de mesurer l'évolution de l'impédance avec la température. Une interface LABVIEW permet de contrôler l'ensemble et notamment d'automatiser les mesures. Les mesures de la partie réelle et imaginaire de la permittivité relative sont effectuées sur des échantillons ayant la forme d'un disque de 13 mm de diamètre et de 1.5 mm d'épaisseur environ. Après avoir déposé une fine couche de laque d'argent sur les faces circulaires et parallèles de la pastille sous air, l'échantillon est insérée dans une cellule de mesure entre deux électrodes cylindrique en platine électriquement isolées introduites à l'intérieur d'un four horizontal (figure III.9). Celles-ci sont connectées à un pont d'impédance HP 4194 qui permet des mesures électriques en fréquence allant de 100 Hz jusqu'à 1 MHz. La température de l'échantillon est contrôlée à l'aide d'un thermocouple. Les mesures sont réalisées tous les 20°C, Ce pont d'impédance et le régulateur sont respectivement dotés d'une interface réalisée sous LABVIEW permet l'acquisition des données en format informatique permettant l'acquisition et l'enregistrement des mesures.

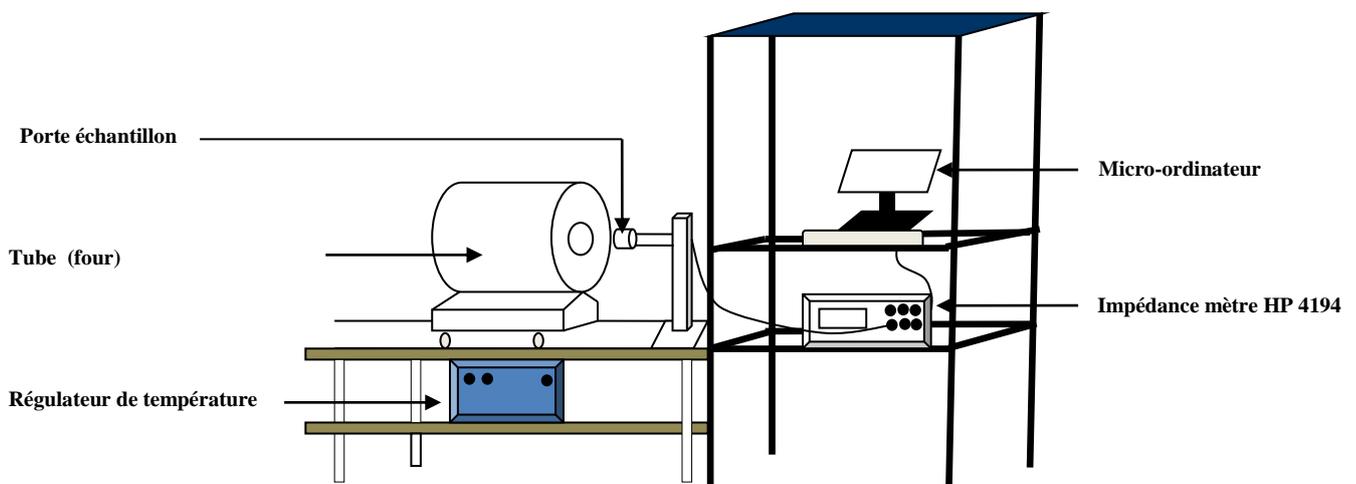


Figure III.9 : Dispositif de mesure de l'impédance en fonction de la température (20°C-800°C)

### III.3.2. Mesure de conductivité en courant continu par la méthode à quatre contacts

#### III.3.2.a. Méthode de mesure (basse température)

La résistivité électrique est un paramètre très important pour la conception des dispositifs à semi-conducteur ou semi-isolants. La résistivité d'un matériau dépend de la densité de porteurs libres, de leur mobilité. Les échantillons destinés aux mesures électriques ont en général une forme parallélépipédique allongée ou semicylindrique (morceau de barreau cylindrique coupé dans le sens de la longueur). Nous avons utilisés la méthode des quatre pointes pour la caractérisation électrique. En effet, selon cette méthode non destructive on injecte le courant en deux points a et d sur la (figure III.10) et on mesure la tension entre deux autres points distincts (b et c). Etant donné que la mesure de la tension est ainsi découplée de l'injection du courant, l'effet de la résistance de contact est éliminé (l'appareil de mesure de tension ayant une impédance d'entrée très grande).

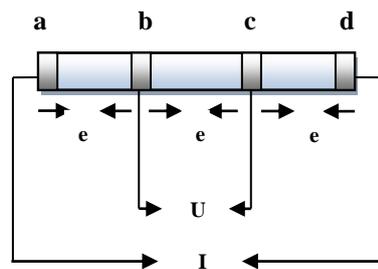


Figure III.10 : Principe de la détermination de la résistivité par la méthode des quatre pointes

#### III.3.2.b Préparation des échantillons

Pour la partie riche en  $\text{LaMnO}_3$  de la solution solide ( $x = 0$  à  $x = 0.6$ ), des échantillons en forme de barreau ont été découpés dans des formes cylindriques avec les dimensions d'environ  $1\text{mm} \times 1\text{mm} \times 8\text{-}10$  millimètres figures III.11.

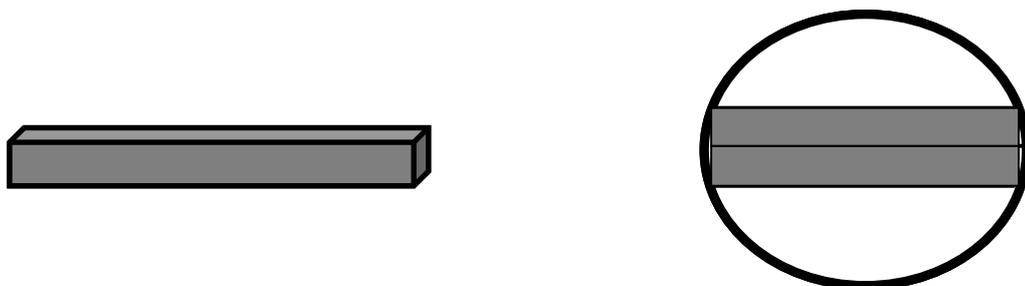
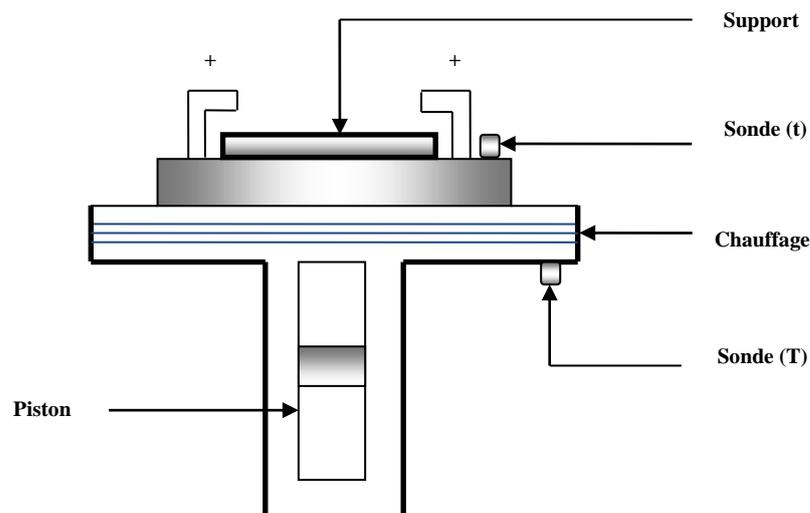


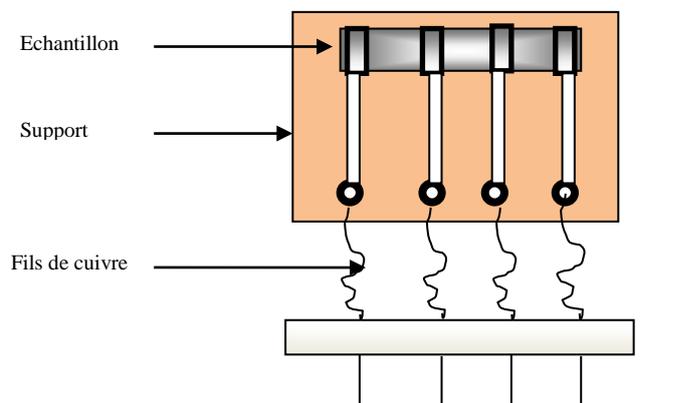
Figure III.11 : Echantillon d'une céramique en forme de barre découpé dans une forme cylindrique

### III.3.2.c. Dispositif de mesure

Pour la caractérisation électrique à basse température l'appareillage utilisé est un cryostat à circuit fermé d'hélium (Leybold ROK 10-300 et cryogenerator RW2) illustré par la (figure III.12) ci-après. Ce cryostat est constitué d'un système de pompage primaire, d'un support (porte) échantillon (figure III.13) sur lequel se trouve une sonde de température (interne t), une autre sonde (externe T) est placée à l'extérieur à côté du chauffage par effet joule.



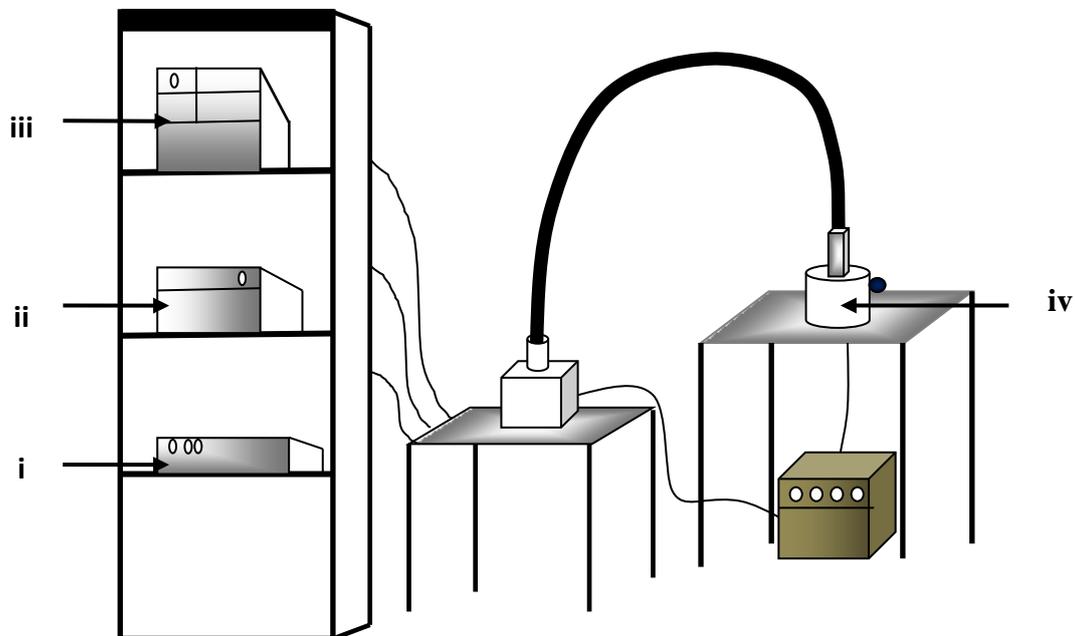
**Figure III.12** : Cryostat d'hélium de cycle fermé (Leybold ROK 10-300) pour les mesures en fonction de la température



**Figure III.13** : Porte échantillon

L'ensemble du dispositif (figure III.14) est équipé de l'appareillage de mesure suivant :

- i. Un microvoltmètre
- ii. Une source de courant réglé (Sourcemètre Keithley 2602) permettant de couvrir la gamme de courant 10nA-100mA (en source et en mesure de courant)
- iii. Régulateur de température (20K à 300K)
- iv. Un cryostat à l'Hélium, un système de pompage primaire-secondaire. Ce cryostat permet de couvrir la gamme de température de 20K à 300K.



**Figure III.14** : Schéma de l'appareillage utilisé pour la caractérisation électrique

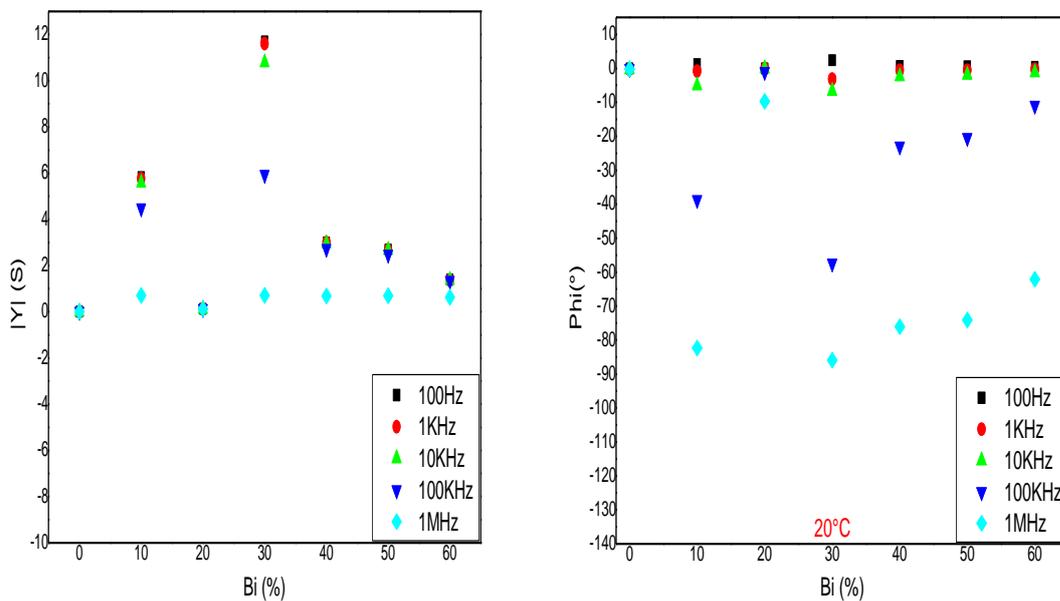
### III.4. Etude électrique

#### III.4.1. Constantes électriques

La composition LBMO a été étudiée par spectroscopie d'impédance afin de déterminer les propriétés électriques pour différentes compositions de la solution solide. La mesure a été effectuée de la température ambiante à 800°C avec un pas de 20°C sur une gamme de fréquence allant de 100Hz à 1MHz.

#### III.4.2. Etude de LBMO à température ambiante

Le module de l'admittance et l'angle de phase pour une température de 20°C sont représentés (Figures III.15 A et B). Les valeurs obtenues révèlent des valeurs d'admittance allant de  $7.10^{-3}$  à 12 S, avec un angle de phase proche de 0°. Cette valeur de l'angle de phase indique un matériau conducteur ou un semi-conducteur à la température ambiante. En effet, l'angle de phase serait proche de 90° pour un matériau isolant (diélectrique) et proche de 0° pour un matériau conducteur compte tenu du circuit RC parallèle utilisé.



**Figure III.15 :** (A) Evolution du module de l'admittance et (B) de l'angle de phase à la température ambiante pour LMBO

III.4.3. Etude de LBMO à haute température

Pour chaque composition (zone monophasé et polyphasé), des spectres d'impédance à différentes températures de 20°C à 800°C par pas de 20°C sont enregistrés dans les conditions optimisées précédemment. Les mesures sont effectuées en montant en température. Les données du module de l'admittance  $|Y|$  et de l'angle de phase ( $\phi$ ) pour la solution solide LBMO en fonction du pourcentage de Bismuth à différentes températures ont été reportées sur les graphiques suivants (figures 16 -17-18) en représentant les 5 principales fréquences mesurées : 100Hz, 1KHz, 10KHz, 100KHz et 1MHz.

X = 0% Bi (LaMnO<sub>3</sub>)

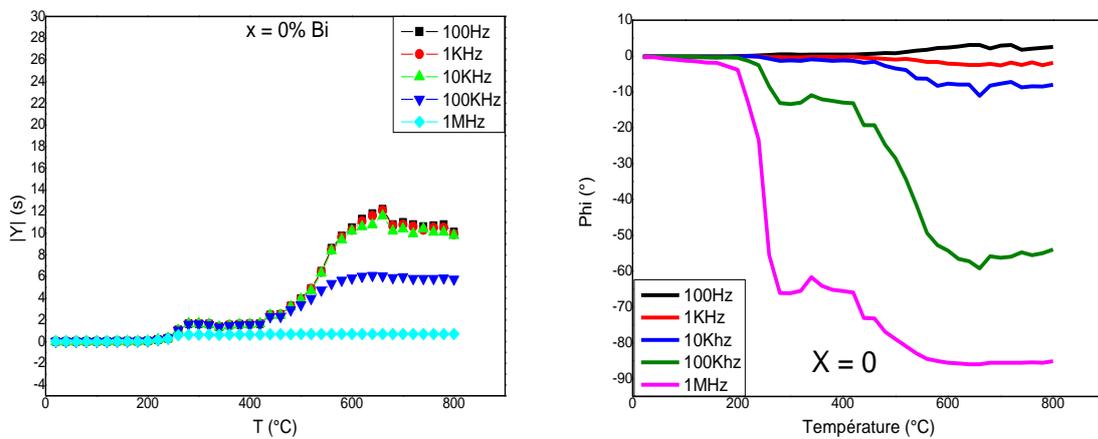
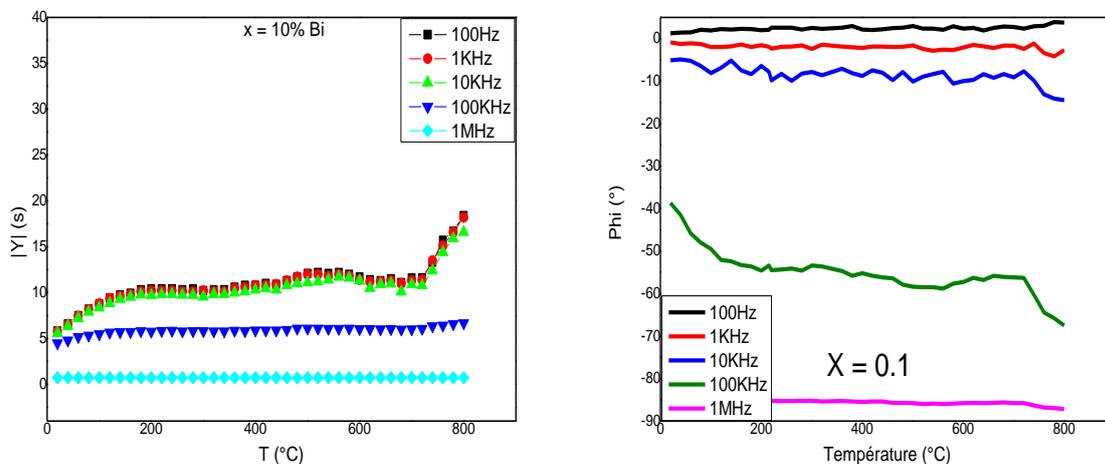
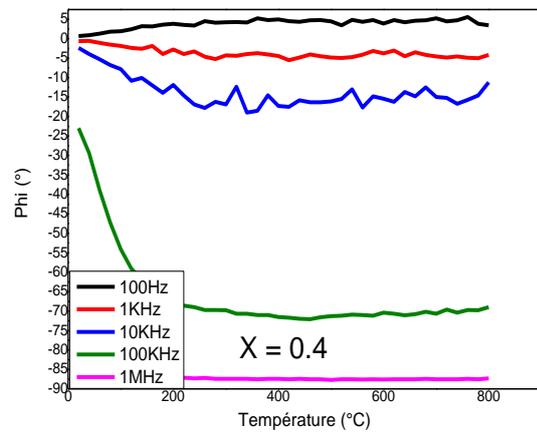
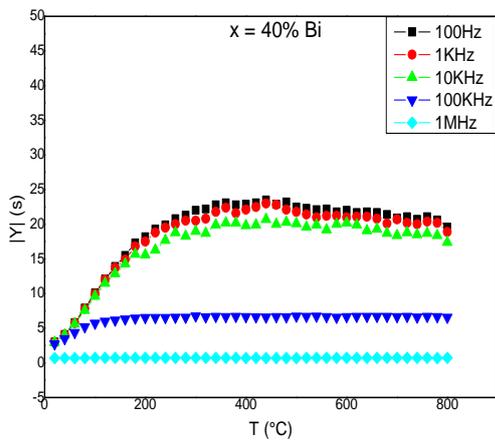
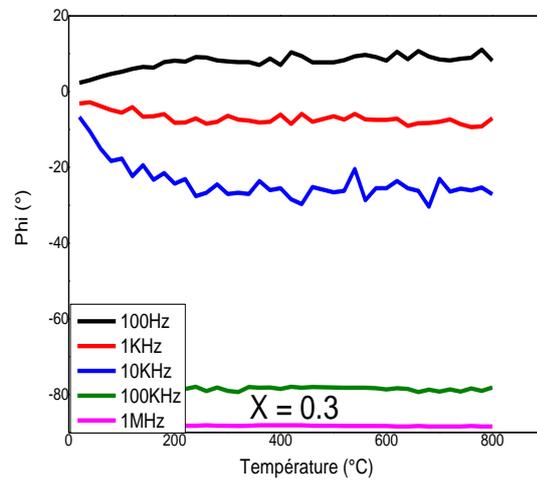
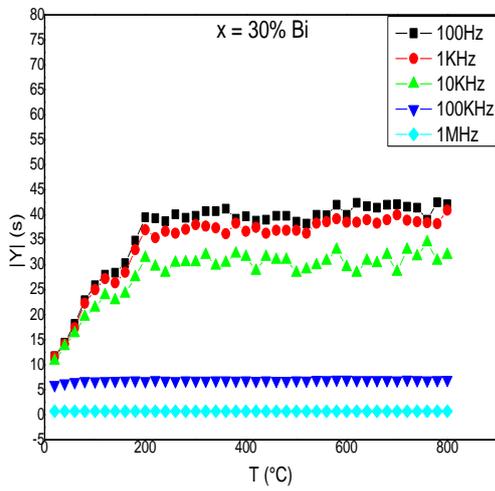
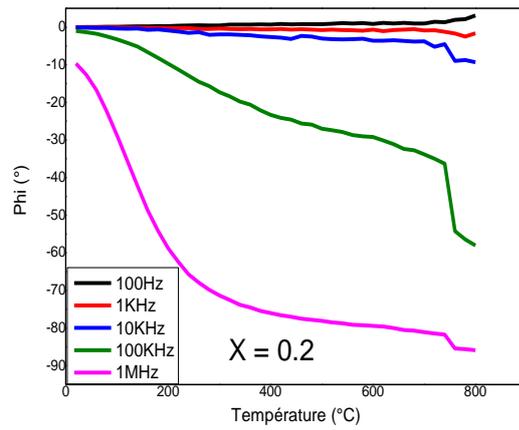
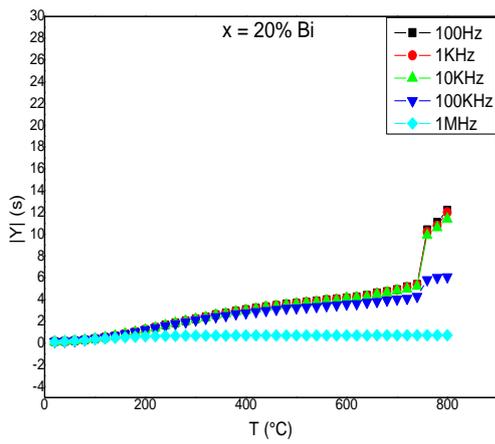


Figure III.16 : Evolution du module de l'admittance et l'angle de phase en fonction de la température pour le composé LaMnO<sub>3</sub>

X = 0.1 à 0.5





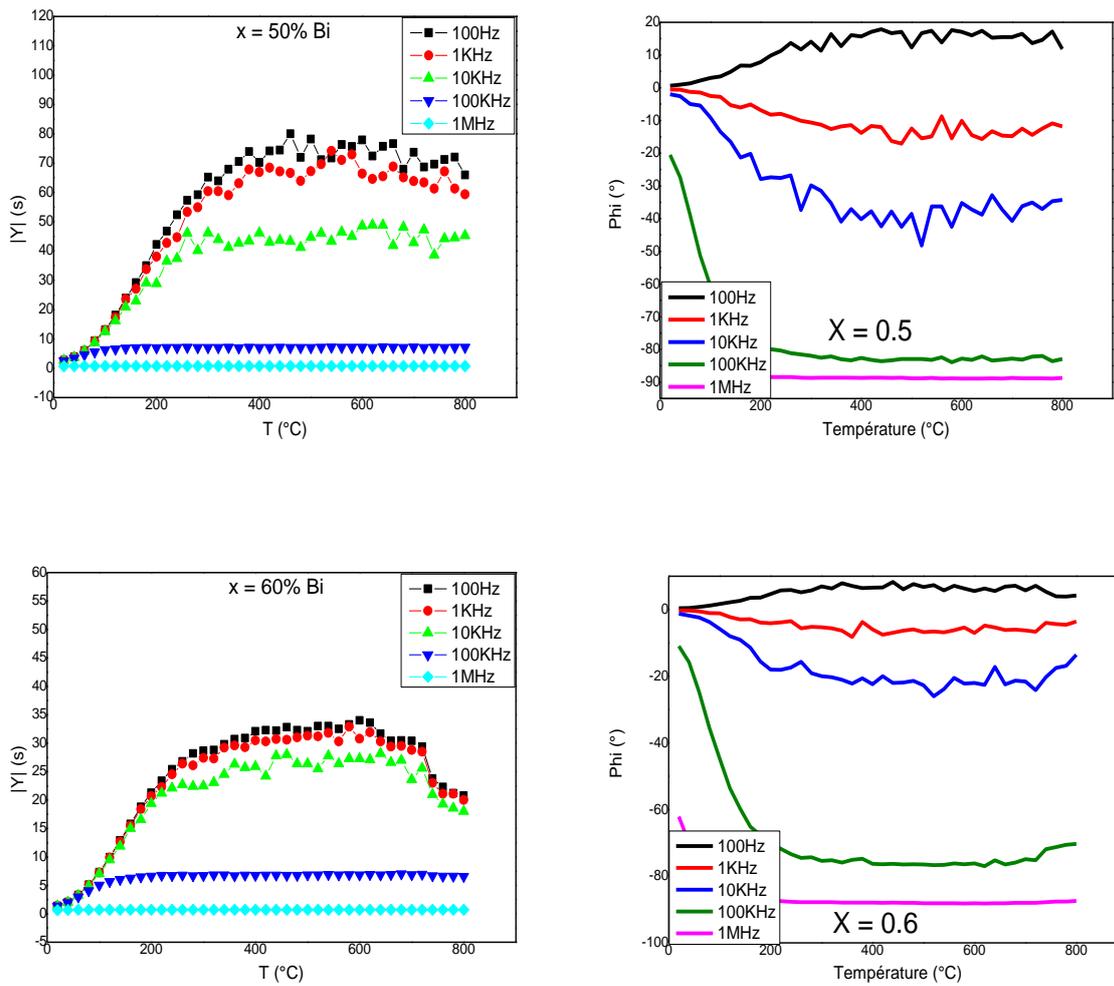
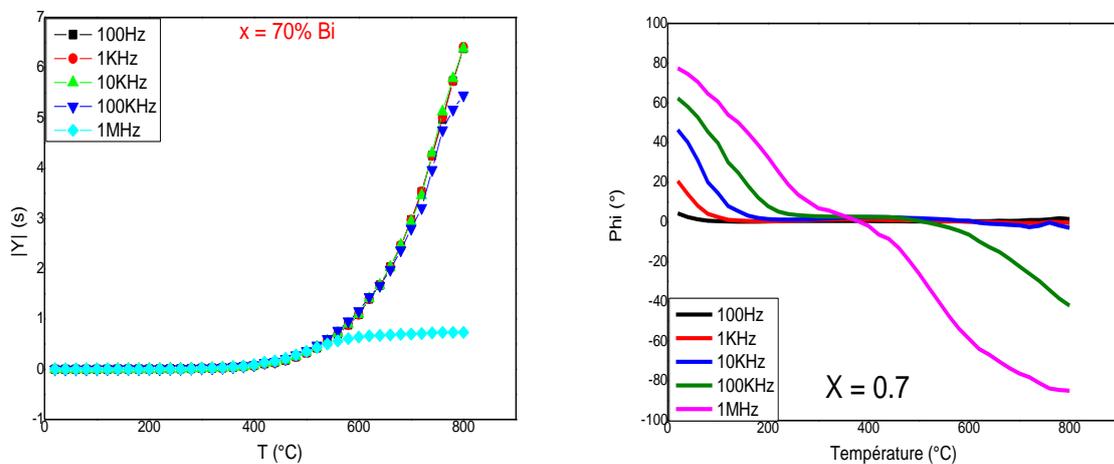


Figure III.17 : Evolution du module de l'admittance et de l'angle de phase en fonction de la température pour la zone monophasé du composé  $\text{La}_{(1-x)}\text{Bi}_{(x)}\text{MnO}_3$  ( $x = 0.1$  à  $0.6$ )

**X = 0.7 à 1**



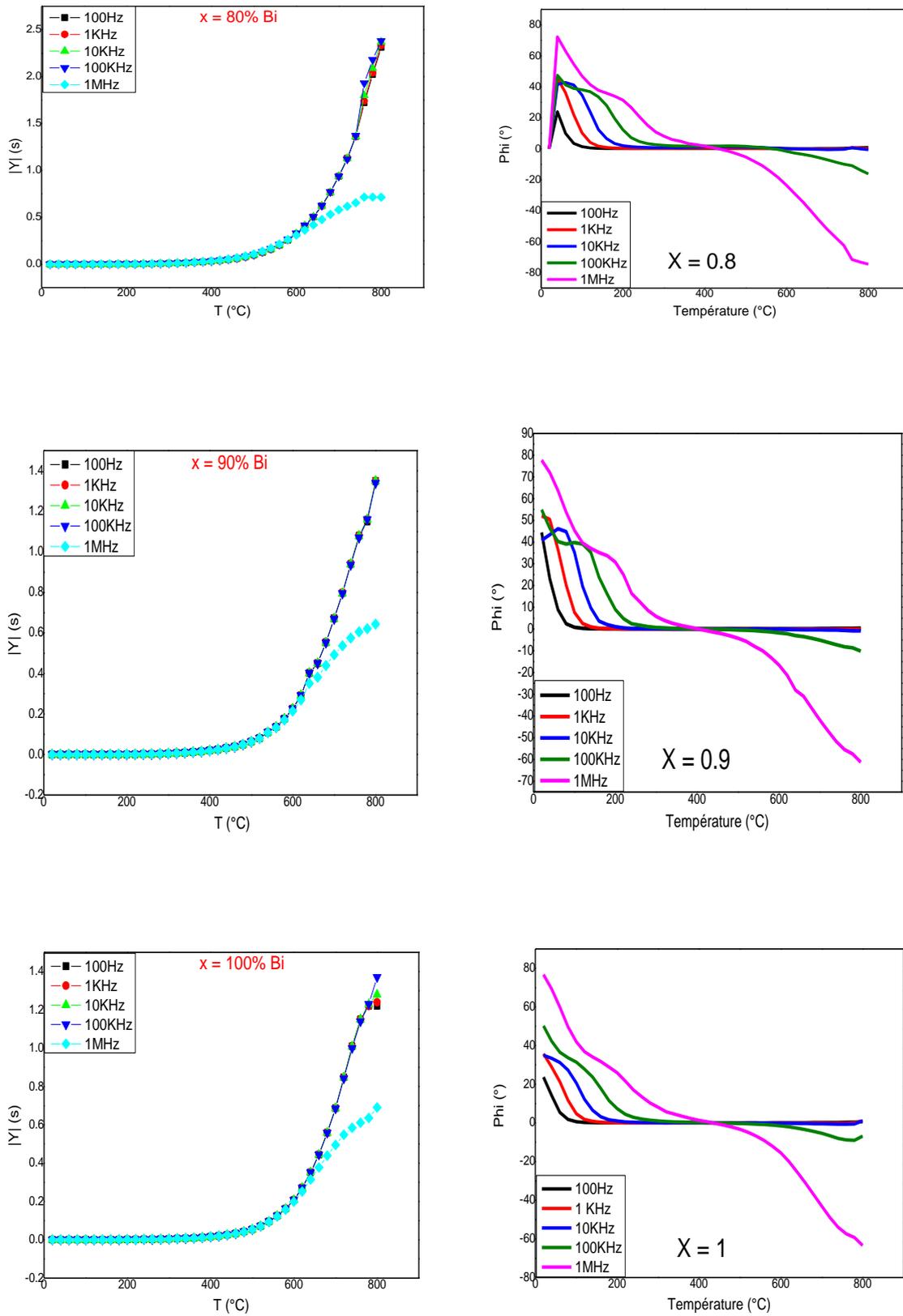


Figure III.18 : Evolution du module de l'admittance et de l'angle de phase en fonction de la température pour la zone polyphasé du composé  $\text{La}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.7$  à  $1$ )

Plusieurs anomalies sont observables :

1) Zone monophasée ( $0 \leq x \leq 0.6$ ) :

À haute température ( $T > 600^\circ\text{C}$ ), une augmentation assez brutale de l'admittance vers des valeurs très élevées est observée.

1) Zone polyphasée ( $0.7 \leq x \leq 1$ ) :

À basse température ( $T < 600^\circ\text{C}$ ), l'admittance très faible. Donc comportement conducteur. À haute fréquence (100KHz, 1MHz), les diagrammes présentent les mêmes caractéristiques, et cela est dû à l'apparition de plusieurs phases.

On observe une augmentation de l'admittance au fur et à mesure que la température augmente. Les anomalies ont lieu à haute température et sont associées à l'apparition d'une conductivité non négligeable. Une étude concernant la conduction dans ces matériaux sera présentée dans le paragraphe III.4.4.2. La température à laquelle ces phénomènes apparaissent augmente avec le taux de Bi.

### III.4.4. Etude de la conductivité

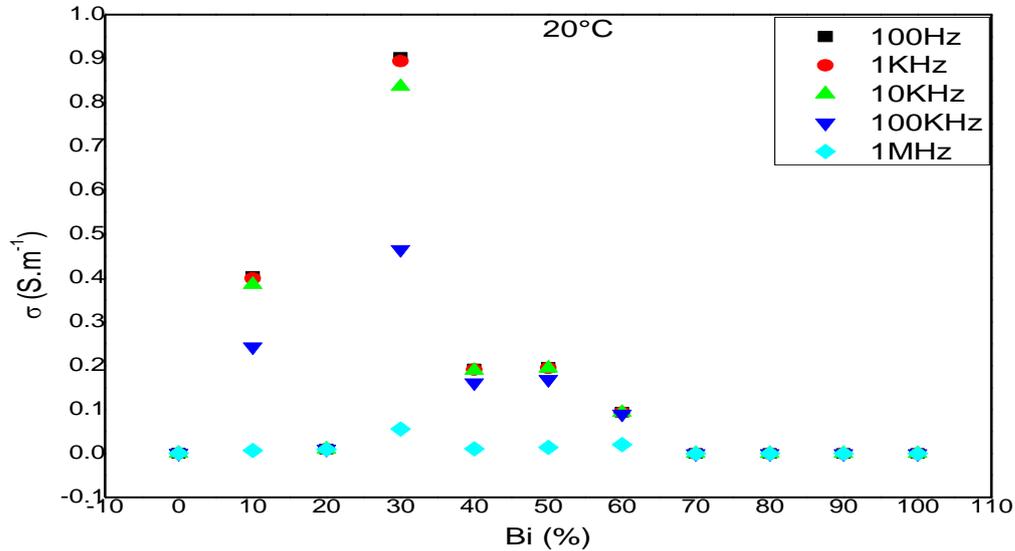
#### III.4.4.1. Etude à température ambiante

De manière générale et comme nous l'avons déjà mentionné, la substitution de LMO par Bi induit l'apparition de phénomènes de conduction. Ainsi les valeurs de conductivité  $\sigma_{AC}$  à la température ambiante ( $20^\circ\text{C}$ , 1 kHz) calculées à partir du module d'admittance (Tableau III.5) à 1 KHz sont comprises entre  $9.10^{-1}$  et  $10^{-7}$   $\text{S.m}^{-1}$ . Par conséquent, ces matériaux apparaissent plus comme des matériaux semi-conducteurs ( $10^{-8}$   $\text{S.m}^{-1}$  à  $10^{-2}$   $\text{S.m}^{-1}$ ) que des isolants ( $10^{-12}$   $\text{S.m}^{-1}$ ). De plus, les valeurs de conductivité  $\sigma_{AC}$  à température ambiante confirment les résultats correspondant à la structure.

X	Conductivité ( $\text{S.m}^{-1}$ )				
	100Hz	1 KHz	10 KHz	100 KHz	1 MHz
0	6.5E-04	6.5E-04	6.5E-04	6.5E-04	6.5E-04
0.1	4.0E-01	4.0E-01	3.9E-01	2.4E-01	6.6E-03
0.2	9.8E-03	9.8E-03	9.8E-03	9.8E-03	9.4E-03
0.3	9.0E-01	8.9E-01	8.4E-01	4.7E-01	5.6E-02
0.4	1.9E-01	1.9E-01	1.9E-01	1.6E-01	1.1E-02
0.5	2.0E-01	2.0E-01	1.9E-01	1.7E-01	1.4E-02
0.6	9.4E-02	9.3E-02	9.3E-02	9.0E-02	2.0E-02
0.7	8.7E-07	1.0E-06	1.8E-06	5.0E-06	1.4E-05
0.8	1.0E-07	3.4E-07	1.1E-06	3.0E-06	1.6E-05
0.9	2.7E-08	9.9E-08	3.9E-07	8.3E-07	1.7E-06
1	1.0E-07	1.9E-07	4.6E-07	9.4E-07	1.8E-06

Tableau III.4 : Valeurs de la conductivité  $\sigma_{AC}$  à température ambiante extraite des mesures d'admittances

La variation de la conductivité du composé en fonction de la température a été étudiée.



**Figure III.19** : Evolution de la conductivité en fonction de la quantité de Bismuth dans le composé LBMO à température ambiante.

La (figure III.19) montre l'évolution des conductivités en fonction de la quantité en Bismuth dans le composé LBMO à température ambiante. Ces courbes présentent un maximum vers  $x = 0.3$ .

La conductivité est due aux électrons, qui sont les porteurs majoritaires. Les trous sont les porteurs minoritaires. La substitution d'un atome de Lanthane par un atome de Bismuth entraîne l'existence d'un électron en excès pour assurer la liaison avec les atomes voisins. Un faible apport d'énergie fourni par l'agitation thermique permet à cet électron faiblement lié de participer à la conduction

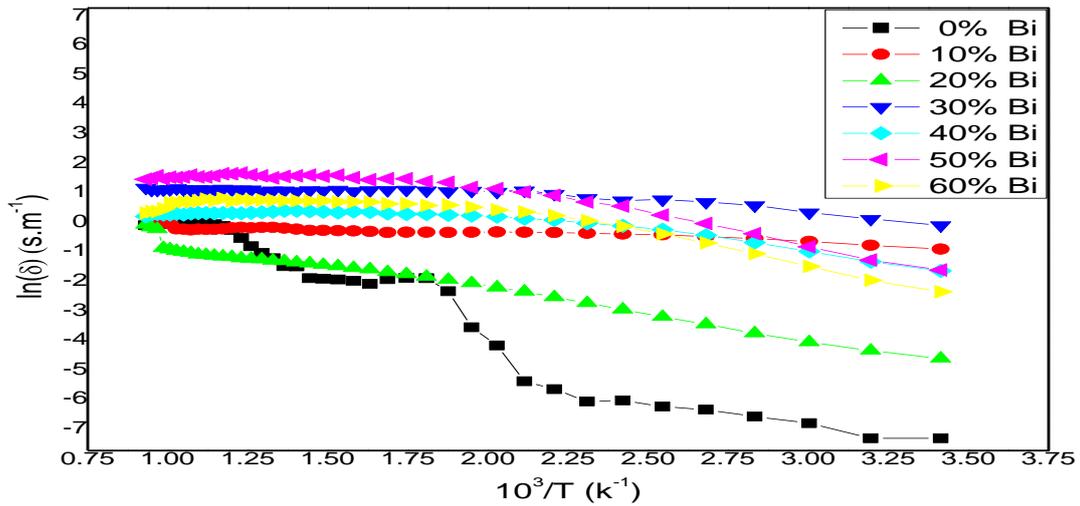
#### III.4.4.2. Etude à haute température

Dans les oxydes de type diélectriques, les phénomènes de conduction ionique se manifestent en général à des températures "moyennes", typiquement au delà de 500-600°C. Les mécanismes de conduction correspondant sont alors thermiquement activés et obéissent à une loi de type Arrhenius :

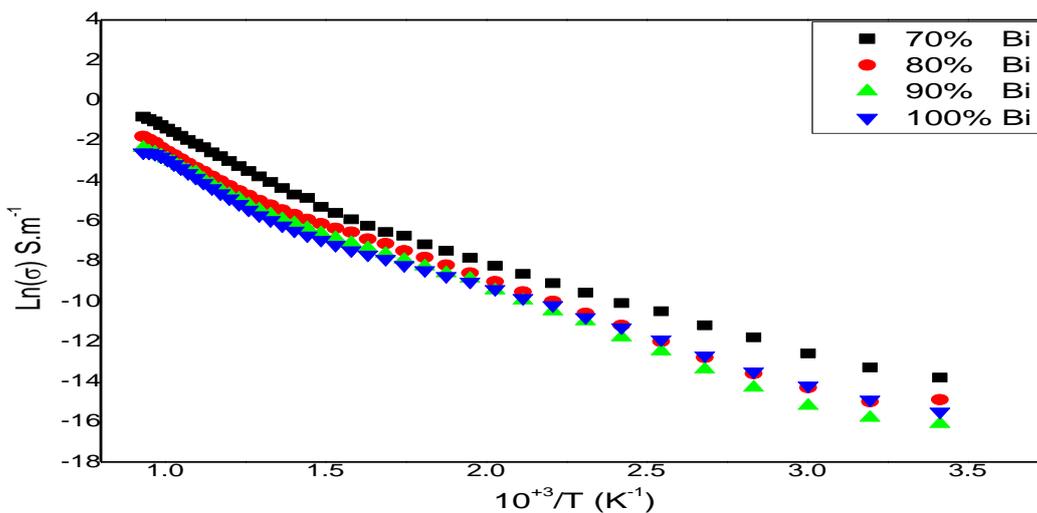
$$\sigma(T) = \sigma_0 e^{-\frac{E_a}{KT}} \quad (\text{Eq.III.14})$$

soit 
$$\ln(\sigma) = \ln(\sigma_0) - \frac{E_a}{KT} \quad (\text{Eq.III.15})$$

$E_a$  étant l'énergie d'activation du phénomène de conduction correspondant,  $T$  représente la température (K),  $k$  la constante de Boltzmann (eV/K),  $\sigma$  la conductivité ( $S.m^{-1}$ ) et  $\sigma_0$  le facteur pré exponentiel. Le tracé du logarithme de  $\sigma$  en fonction de l'inverse de la température permet donc de déterminer  $E_a$ . Le tracé du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température à différentes fréquences pour tous les compositions ( $x = 0$  à  $0.6$  zone monophasé) et ( $x = 0.7$  à  $1$  zone polyphasé) est représenté sur les (figure III-20-21).



**Figure III.20 :** Evolution du logarithme de la conductivité à 1KHz en fonction de l'inverse de la température pour la zone monophasé du composé LMBO ( $x$  de 0 à 0.6).



**Figure III-21 :** Evolution du logarithme de la conductivité à 1KHz en fonction de l'inverse de la température pour la zone polyphasé du composé LBMO ( $x$  de 0.7 à 1).

Deux zones distinctes sont observées :

- Zone monophasée ( $0.1 < x \leq 0.7$ ) : la conductivité évolue peu avec la température et beaucoup avec la fréquence. Ce comportement correspond bien à celui d'un semi-conducteur.
- Zone polyphasée ( $0.7 \leq x < 1$ ) :

A haute température, la conductivité est la même quelle que soit la fréquence. Elle varie avec la température suivant une loi d'Arrhenius et correspond donc à un phénomène thermiquement activé. Les valeurs de conductivité atteintes à haute température sont alors assez élevées et du même ordre de grandeur que celles des semi-conducteurs à température ambiante.

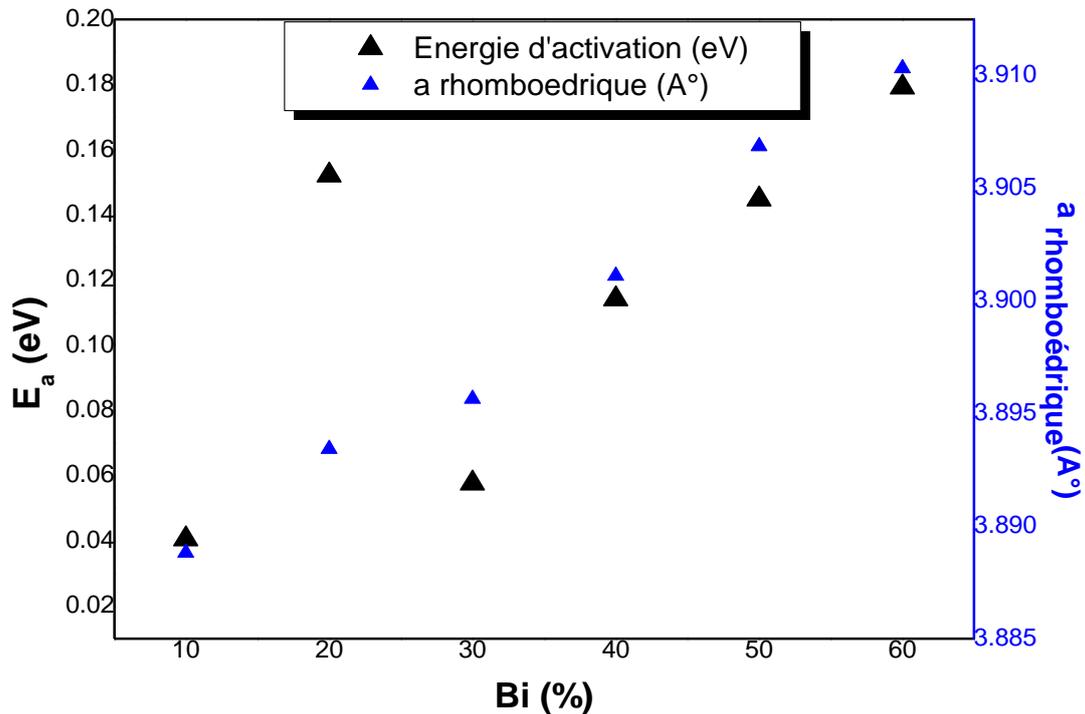
L'évolution de la conductivité à 1kHz pour la composition  $\text{La}_{(1-x)}\text{Bi}_{(x)}\text{MnO}_3$  zone polyphasé est représentée sur la (figure III-21) avec le même formalisme que celle de la zone monophasé (figures III.20,  $x = 0$  à 0.6) précédente. La température de changement de comportement diminue avec le pourcentage de Bi ce qui confirme les observations faites sur les courbes de la conductivité et dans la partie structurale.

A partir de l'expression issue de la loi d'Arrhenius, nous avons calculé les valeurs d'énergie d'activation pour différentes compositions  $x$  ( $0 \leq x \leq 0.6$ ) de  $\text{La}_{(1-x)}\text{Bi}_{(x)}\text{MnO}_3$  zone monophasé (figure III.22). L'énergie augmente avec la composition (cohérent avec la partie structurale) plus  $x$  est grand, plus les paramètres de maille augmentent, cette augmentation peut être reliée au volume de la maille qui a augmenté, laissant un libre parcours aux ions de se déplacer d'une lacune à l'autre, donc les ions  $\text{Bi}^+$  bougent plus facilement.

Par ailleurs, l'évolution pour la partie haute température correspond toujours à un phénomène thermiquement activé. La courbe obtenue peut être séparée en trois domaines.

- 1) ( $x \leq 0,2$ ). Dans ce domaine,  $E_a$  augmente de manière continue de 0.04 eV ( $x = 1$ ) à 0.15 eV ( $x = 0,2$ ).
- 2) ( $0.2 < x \leq 0.3$ ).  $E_a$  diminue de 0.15 eV à 0.06 eV
- 3) Un domaine riche en Bi ( $x \geq 0,6$ ) où  $E_a$  augmente de manière continue de 0.06 eV à 0.18 eV.

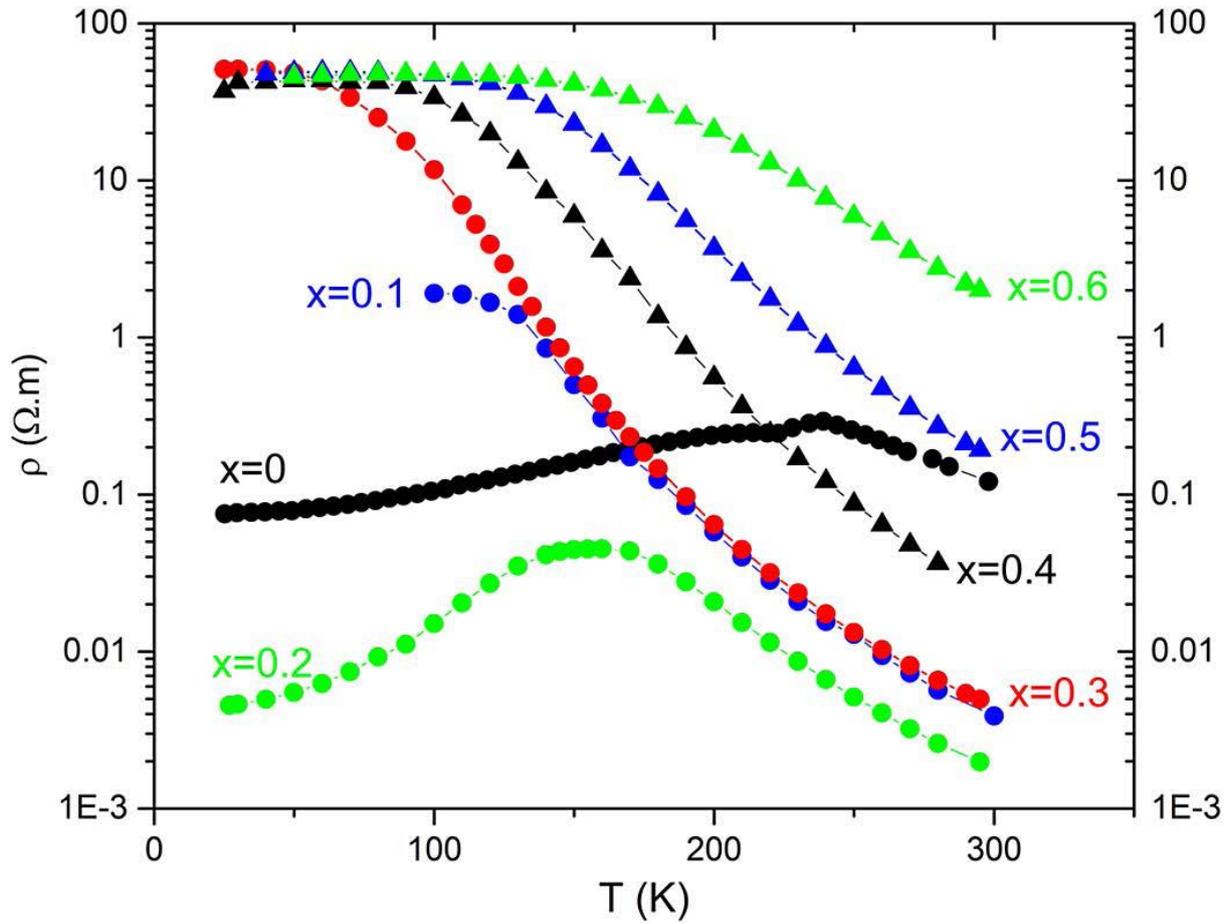
Dans de nombreuses pérovskites, un mécanisme de conduction par saut de lacunes d'oxygènes est associé à une énergie d'activation proche de 1-1,1eV [20]. Dans notre cas, pour  $x \geq 0.3$ , l'énergie d'activation de la conduction est inférieure celle donnée par [17]. Par conséquent, il apparaît hautement probable que le mécanisme de conduction soit le même.



**Figure III-22** : Comparaison entre l'évolution de l'énergie d'activation  $E_a$  de la conduction à haute température et l'évolution du paramètre «  $a_p$  » en fonction du taux de Bi dans la solution solide.

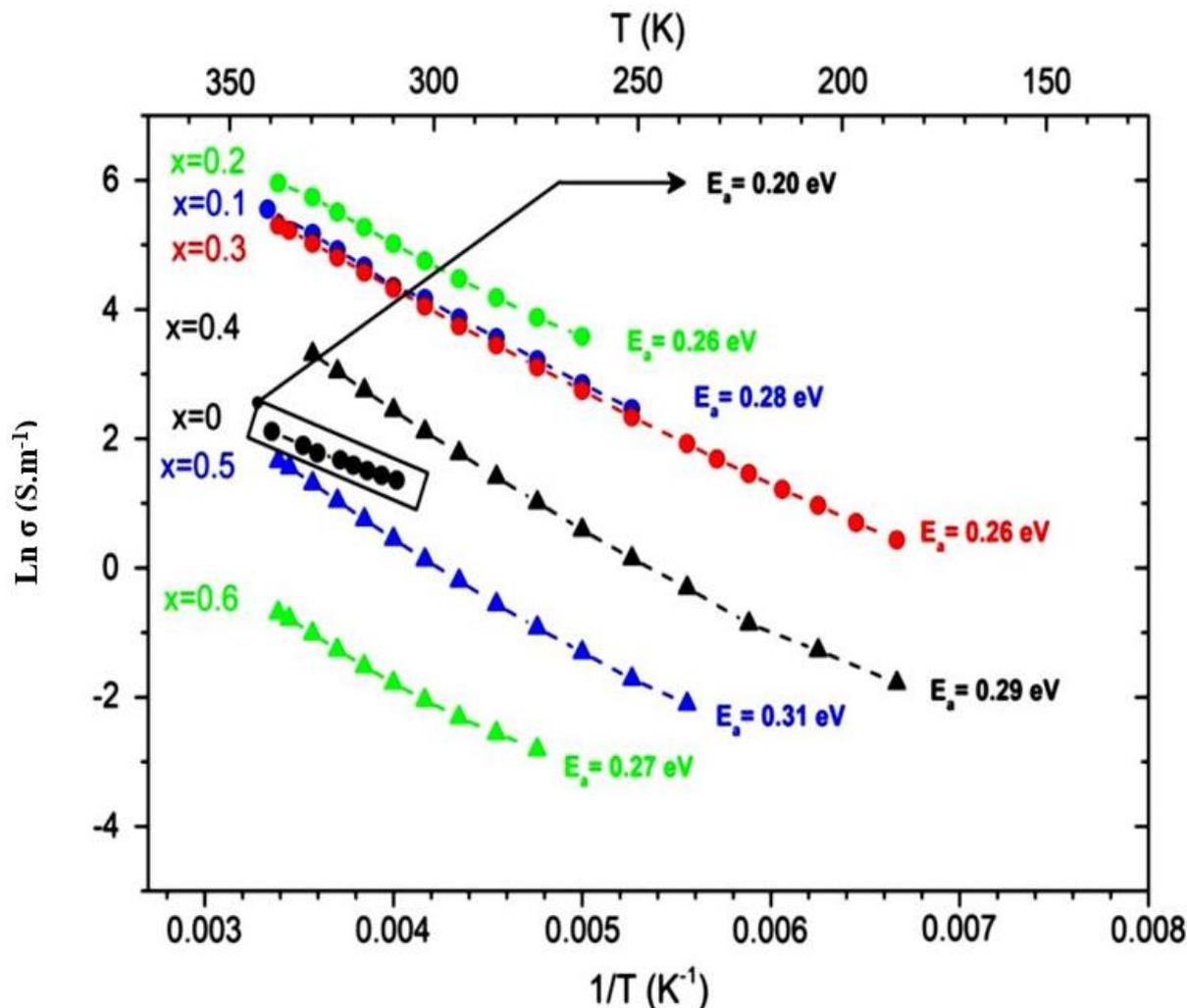
#### III.4.4.3. Etude à basse température

Afin de confirmer les valeurs trouvées à température ambiante et à haute température et de rechercher des transitions de phase isolant métal, le comportement électrique a été étudié en dessous de la température ambiante (25 K - 300 K) par la méthode des quatre pointes courant continu. Les échantillons de  $\text{La}_{(1-x)}\text{Bi}_{(x)}\text{MnO}_3$  ( $0 < x < 0,6$ ) ont été découpés sous forme de barres parallélépipédiques. Afin de pouvoir calculer leur résistivité. Les résultats de ces mesures sont représentés (figure III.23).



**Figure III-23 :** Evolution de la résistivité en fonction de la température pour la solution solide  $La_{(1-x)}Bi_{(x)}MnO_3$  pour  $(0 < x < 0.6)$

Pour tous les échantillons, la résistivité augmente en premier avec la température, atteint un maximum et puis diminue. Ces phénomènes correspondent bien à une transition de phase métal-isolant, comme précédemment rapporté pour  $La_{(1-x)}A_{(x)}MnO_3$  [51, 52], ou pour le système  $La_{(1-x)}Bi_{(x)}MnO_3$  proche de  $LaMnO_3$ . [4, 5] Pour  $x = 0$ , la température maximale est de 240K. Par rapport aux résultats publiés précédemment, cette valeur confirme que ces échantillons sont non stœchiométriques. Un maximum similaire est également observé pour  $x = 0,1$  et  $x = 0,2$ . Cependant, pour la partie basse température, la pente de la courbe est élevée pour  $x = 0$  à  $0,2$ , tandis que les courbes apparaissent plus «plates» pour  $x = 0,3$  à  $0,6$  (figure III.23). En revanche, toutes les courbes présentent une diminution exponentielle similaire pour les valeurs élevées en température, qui correspond bien à un comportement semi-conducteur. Pour la partie exponentielle des courbes de la (figure III.23), les valeurs de la résistivité extraites des mesures courant-tension (I-V) ont permis de tracer le  $\ln(\sigma)$  en fonction des relations  $1/T$  (figure III.24).



**Figure III.24 :** Représentation de  $\ln(\sigma)$  en fonction de l'inverse de la température par une loi d'Arrhenius sur la gamme de températures (25 – 300K) pour  $\text{La}(1-x)\text{Bi}(x)\text{MnO}_3$ , ( $0 < x < 0.6$ ) en courant continu

En utilisant ces courbes, les valeurs de l'énergie d'activation  $E_a$  ont été calculées pour les compositions monophasées de pérovskite  $x = 0$  à 0,6 (Tableau III.6) en utilisant la loi d'Arrhenius.

Les résultats correspondent à des valeurs  $E_a$  autour de 0,2 eV pour  $\text{LaMnO}_3$  et 0,3 eV pour les autres compositions. Ils ne présentent que peu de changement avec la composition. Il convient de noter que ces valeurs sont inférieures à la bande interdite indiquée pour du  $\text{LaMnO}_3$  «pur» ( $E_g = 1$  eV) [28, 29] Cependant, ces valeurs correspondent bien aux résultats rapportés dans la littérature 0,05 - 0,34 eV [41].

La <sub>(1-x)</sub> Bi <sub>(x)</sub> MnO <sub>3</sub> (0 < x < 0.6)		Energie d'activation E <sub>a</sub> (eV)	R <sup>2</sup>
x = 0	LaMnO <sub>3</sub>	0.20	0.997
x = 0.1	La <sub>0.9</sub> Bi <sub>0.1</sub> MnO <sub>3</sub>	0.28	0.999
x = 0.2	La <sub>0.8</sub> Bi <sub>0.2</sub> MnO <sub>3</sub>	0.26	0.999
x = 0.3	La <sub>0.7</sub> Bi <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>	0.26	0.999
x = 0.4	La <sub>0.6</sub> Bi <sub>0.4</sub> MnO <sub>3</sub>	0.29	0.997
x = 0.5	La <sub>0.5</sub> Bi <sub>0.5</sub> MnO <sub>3</sub>	0.31	0.998
x = 0.6	La <sub>0.4</sub> Bi <sub>0.6</sub> MnO <sub>3</sub>	0.27	0.997

**Tableau III.5 :** Evolution de l'énergie d'activation, valeurs calculées à partir des points d'inflexion des courbes  $\ln(\sigma) = f(T)$ .

### III.5. Discussion

#### III.5.1. Structure des composés LMBO

Bien que les composés LBMO aient été déjà décrits dans la littérature, leur structure n'a pas été déterminée avec certitude. En effet, les auteurs [4] utilisant la même méthode que nous rapportent que LBMO cristallise dans une structure orthorhombique de groupe d'espace Pnma pour  $x \leq 0.2$  et cubique pour  $0.2 < x \leq 0.5$  sur la seule base des positions des pics de diffraction à partir d'un diagramme simulé avec ce groupe d'espace. D'autres auteurs Wong Jen Kuen et autres [14] sur la substitution des terres rares (Ce, Pr, Nd, Sm et Gd) dans LMO ont également rapporté que LMO cristallisait dans une structure trigonale ou rhomboédrique pour (PMO, NMO, SMO, et GMO) en insérant des cations trivalents plus petits que ceux de La. Une étude récente [53] montre que la structure cristalline de LMO change en fonction des méthodes de synthèse.

Les premières calcinations du composé LBMO ont conduit à la formation de la phase pérovskite attendue. Cependant, certaines zones du diffractogramme (figure III.1), présentent des pics de phases secondaires, notamment pour les valeurs de x supérieure à 0.6. Celles-ci ont pu être identifiées comme étant Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Dans la zone riche en lanthane, la symétrie évolue progressivement de rhomboédrique (groupe d'espace R-3c) à cubique (Pm-3m). Ces résultats sont en bon accord avec ceux présentés par [5, 13]. A partir de  $x = 0.7$ , la substitution du lanthane par le bismuth entraîne l'apparition des phases secondaires et la transformation de la pérovskite en une symétrie orthorhombique (Pbnm). La zone de solution solide s'étend donc de  $x = 0$  à  $x < 0.7$ . Au-delà de cette valeur la structure est transformée en un mélange d'une phase pérovskite orthorhombique, de Bi<sub>2</sub>MnO<sub>9</sub> et Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comme rapporté par D. Paul Joseph, J.W.Lin et autres [4]. En effet, la pérovskite BiMnO<sub>3</sub> ne peut être synthétisée que sous pression [45, 42]. Dans la (figure III.3) l'évolution du paramètre de maille  $a_p$  rhomboédrique en fonction de la composition x (Bi) augmente linéairement avec le volume. L'introduction de Bismuth induit

non seulement une augmentation du volume mais aussi un désordre important du fait de la grande différence de rayons entre les cations de site A ( $R\text{Bi}^{+3} = 1.40 \text{ \AA}$ ,  $R\text{La}^{2+} = 1.32 \text{ \AA}$ , et  $R\text{Mn}^{2+} = 1.26 \text{ \AA}$ ). L'évolution de l'angle alpha au sein de solution solide en fonction du pourcentage du Bismuth est représentée dans la (figure III.3). L'angle  $\alpha_p$  se rapproche progressivement de la valeur théorique de  $90^\circ$  et diminue régulièrement lorsque le pourcentage en Bi augmente. Cette diminution traduit un écart progressif croissant à la symétrie cubique causant une augmentation de la rotation des octaèdres  $\text{MnO}_6$  [14, 54, 55]. Cette distorsion de la maille et l'augmentation du volume engendrent ainsi des variations de la force des liaisons cation-oxygène. Ainsi, lorsque le volume de la maille augmente, la distance moyenne cations – oxygènes augmente et la force des liaisons diminue.

### III.5.2. Propriétés électriques des composés LMBO

De manière générale et comme nous l'avons déjà mentionné, les oxydes pérovskites de manganèse sont des isolants à température ambiante. Le remplacement de  $\text{La}^{3+}$  non magnétique par un ion magnétique augmenterait ou diminuerait la valeur de magnétisation selon la méthode de synthèse. Ainsi Takashi et autres [33] sur l'étude des propriétés électriques et magnétiques de LMBO en utilisant la méthode à réaction en phase solide donne une transition d'une phase isolant pour  $x = 0$  à une phase de conduction métallique pour  $x = 0.1$ . D'autres auteurs [13] sur la substitution du lanthane par le magnésium dans LMO pour ( $x = 0.10, 0.25$  et  $0.50$ ) induit un comportement ferromagnétique à basse température et à  $300 \text{ K}$  le comportement est devenu paramagnétique. Or d'autres auteurs [5, 6] ont observé que le changement des propriétés structurales et magnétiques dans LMBO est provoqué par la paire d'électrons Bi ( $6s^2$ ) et l'existence des lacunes cationiques autres que l'oxygène.

L'étude des propriétés électriques à basse et à haute températures a montré un comportement semi-conducteur pour tous les échantillons. A haute température, la conductivité évolue peu avec la fréquence. Elle varie avec la température suivant une loi d'Arrhenius et correspond donc à un phénomène thermiquement activé. Les valeurs de conductivité atteintes à haute température sont alors assez élevées et du même ordre de grandeur que celles des semi-conducteurs à température ambiante. La figure III.22 représente l'évolution de l'énergie d'activation ( $E_a$ ) de la conductivité (AC) en fonction de la composition ( $x$  de 0 à 0.6).  $E_a$  augmente de  $0.04 \text{ eV}$  pour  $x = 0.1$  à  $0.18 \text{ eV}$  pour  $x = 0.6$ . Cette augmentation est généralement attribuée à des écarts à la stœchiométrie en oxygène, associés à des variations de la valence du Manganèse (II ou III), générés lors des différents traitements thermiques. Toutefois, Maryam Shaterian et al [20] ont obtenu, par une méthode de synthèse différente, des échantillons de même structure cristallines que la notre mais possédant une bande d'énergie d'activation plus grande ( $1 \text{ eV}$ ). Le calcul de l'énergie d'activation à basse température est du même ordre de grandeur  $0.24 \text{ eV}$  à  $0.29 \text{ eV}$ . Des résultats similaires [56] ont été trouvés pour la substitution de Sr dans LMO à  $180\text{K}$  ( $0.217$  à  $0.235 \text{ eV}$ ). Ceci est probablement dû à des lacunes d'oxygène qui ont tendance à s'ordonner en formant des clusters, puis des chaînes, puis des plans lorsque leur concentration augmente. Les résultats

trouvés pour l'énergie d'activation en fonction de la teneur en bismuth dans différents domaines de températures (hautes, basses) semble être meilleurs dans les applications comme catalyseurs. D'autres travaux [33] et autres ont trouvé que la substitution de LMO à 20% de Bi donne de meilleurs résultats comme catalyseur pour l'oxydation du carbone, comparé aux autres substituants.

# **Conclusion générale et perspectives**

L'objectif du travail de recherche effectué dans le cadre de cette thèse concerne l'élaboration et la caractérisation de matériaux appartenant au système Bi/LaMnO<sub>3</sub>. Nous nous sommes intéressés précisément à la substitution de La dans LaMnO<sub>3</sub> par le bismuth, car peu d'études sont faites dans ce domaine. La synthèse de l'oxyde mixte LaMnO<sub>3</sub> substitué ou non au Bi par la méthode classique (l'air libre à haute température) a permis l'obtention de matériaux homogènes LMO et LBMO de grande pureté. La formation de la structure pérovskite a été confirmée par la technique de diffraction des rayons X (DRX). Cette technique a été complétée par application de la méthode de Rietveld et du programme Jana 2006 afin d'affiner les paramètres cristallins et rendre les résultats discutables. Nous avons remarqué que les paramètres cristallins sont très influencés par le taux de substitution et que la conductivité en dépend. Pour l'étude des propriétés électriques, nous avons étudié toute la gamme de la température. Les diagrammes d'impédance à différentes températures nous ont montré que celle-ci fait augmenter la conductivité selon la loi d'Arrhenius. Au fur et à mesure que la substitution du lanthane par le bismuth augmente, la conductivité acquiert une valeur considérable. Ceci peut s'expliquer par le fait que la conductivité est fonction de la quantité de porteurs de charges, en l'occurrence, la création de lacunes d'oxygène dues à la présence de cations Mn<sup>+3</sup> dans la structure.

Les résultats obtenus montrent que:

- La substitution du lanthane par le bismuth pour La<sub>(1-x)</sub>Bi<sub>(x)</sub>MnO<sub>3</sub> ( $0 \leq x \leq 1$ ) a donné lieu à deux zones distinctes ( $x \leq 0.6$  zone monophasé et  $x > 0.6$  zone polyphasé).
- Tous les échantillons présentent une structure de type pérovskite bien cristallisée sans aucune phase secondaire dans la zone monophasée.
- La structure cristalline pour La<sub>(1-x)</sub>Bi<sub>(x)</sub>MnO<sub>3</sub> pour  $x < 0.5$  appartient au système rhomboédrique.
- Le remplacement des ions lanthane par le bismuth de plus grand taille dans LMBO mène à une augmentation progressive du volume de la maille. Conformément aux résultats rapportés dans la littérature
- La substitution du lanthane par le bismuth entraîne une diminution de la distorsion rhomboédrique de LaMnO<sub>3</sub> et conduit à une symétrie cubique pour  $x = 0,6$ .
- l'affinement dans le groupe d'espace R-3C obtenu pour la zone monophasée, a permis d'obtenir de meilleurs paramètres de fiabilité que ceux données dans la littérature.
- La substitution du lanthane par le bismuth pour la zone monophasée indique un conducteur ou un semi-conducteur à la température ambiante.
- L'utilisation de la méthode de spectroscopie d'impédance à haute température montre que la résistivité diminue avec l'augmentation de taux en bismuth, confirmant le caractère majoritairement ionique de la conductivité.
- Une transition de phase métal-isolant à basse température.
- que les échantillons sont non stœchiométriques.
- Les valeurs de l'énergie d'activation ont été calculées pour les compositions monophasées suivant la loi d'Arrhenius.
- Une légère augmentation de l'énergie d'activation en fonction de taux de bismuth
- Le comportement est de type semi-conducteur pour LMBO à différentes températures.

Enfin tous ces résultats que nous venons de vous présenter, nous laisse envisager comme perspectives pour nos travaux, de poursuivre notre étude par d'autres mesures physiques telle que la surface spécifique, la micro texture, l'activité photo catalytique, et éventuellement voir l'effet de la substitution du lanthane par d'autres cations (fer) ainsi que l'influence des conditions de synthèse telle que la nature du solvant. Modifier les voies de synthèses (synthèse en voie chimique, synthèse sous pression...).

## Références bibliographiques

- [1] Fuwei Xiang, Xiuhua Chen, Jie Yu, Wenhui Ma, Yuping Li, Ni Yang. Synthesis of three-dimensionally ordered porous perovskite type  $\text{LaMnO}_3$  for Al-air battery, *Journal of Material Science & Technology* 34, p 1532-1537 (2018)
- [2] Ya Ding, Sneng Wang, Lei Zhang, Zhiping Chen, Mingzhe Wang, Shudong Wang, A facile methode to promote  $\text{LaMnO}_3$  perovskite catalyst for combustion of methane, *Catalysis Communications*, 97, p 88-92 (2017)
- [3] Haihang Mo, Haoshan Nan, Xueqin Lang, Shujie Liu, Liang Qiao, Xiaoying Hu, Hongwei Tian, Influence of calcium doping on performance of  $\text{LaMnO}_3$  supercapacitors, *Ceramics International* 44, p 9733-9741 (2018)
- [4] D. Paul Joseph, J.W. Lin, N. PavanKumar, W.C. Chen, J.G. Lin, Isovalent Bi substitution induced structural and magnetic transitions, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **418**, p 68-75 (2016)
- [5] Y.D. Zhao, Jonghyurk Park, R-J. Jung, H-J. Noh, S-J. Oh, Structure, magnetic and transport properties of  $\text{La}_{(1-x)}\text{Bi}_{(x)}\text{MnO}_3$ , *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **280**, p 404-411 (2004)
- [6] T. Ogawa, A. Sandhu, M. Chiba, H. Takeuchi, Y. Koizumi, Electrical and magnetic properties of  $\text{La}_{(1-x)}\text{Bi}_{(x)}\text{MnO}_3$ . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **290-291**, p 933-936 (2005)
- [7] Z. H. Chi, C. J. Xiao, S. M. Feng, F. Y. Li, and C. Q. Jin, Manifestation of ferroelectromagnetism in multiferroic  $\text{BiMnO}_3$ , *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 89, 103519 (2005)
- [8] D.P. Kozlenko, N.T. Dang, S.H. Jabarov, A.A. Belik, S.E. Kichanov, E.V. Lukin, C. Lathe, L.S. Dubrovinsky, V.Yu. Kazimirov, M.B. Smirnov, B.N. Savenko, A.L. Mammadov, E. Takayama-Muromachi, L.H. Khien, *Journal of Alloys and Compounds* 585, p 741-747 (2014)
- [9] Sathya Sheela Subramanian, Chinathambi Kanagaraj and Baskaran Natesan, Theoretical investigations of structural and magnetic ground state stability of  $\text{BiMnO}_3$ , *Physics Procedia* 54, p 132-137 (2014)
- [10] P.Toulemonde, P.Bordet, P.Bouvier, and J.Kreisel, *PHYSICAL REVIEW B* 89, 224107 (2014)
- [11] Pascale KOBER-LEHOUELLEUR, INHOMOGENEITES MAGNETIQUES DANS LES MANGANITES  $\text{La}_{(1-x)}\text{Ca}_{(x)}\text{MnO}_3$  et  $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_{(x)}\text{MnO}_3$ , ( $0 < x < 0,3$ ) : UNE ETUDE PAR DIFFUSION ELASTIQUE ET INELASTIQUE DE NEUTRONS. Thèse (2004) (Université Paris XI Orsay)
- [12] Maria Baldini, Takaki Muramatsu, Mohammed Sherafati, Ho-Kwang Mao, Lorenzo Malavasi, Paolo Postorino, Sashi Satpathy, and Viktor V. Struzhkin, Origin of colossal magnetoresistance in  $\text{LaMnO}_3$  manganite, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America (PNAS)*, no 35, Vol 112, p 10869-10872 (2015)
- [13] Garcia Ivan Supelano, Aura J. Baron-Gonzalez, Armando Sarmiento Santos, César Ortiz, Julieth A. Mejia Gomez, Carlos A. Parra Vargas, Effet of Mg addition on  $\text{LaMnO}_3$  ceramic system, *Journal of Materials Research and Technology* 7(1), p 77-81 (2018)

- [14] Wong Jen Kuen, Lim Kean Pah, Abdul Halim Shaari, Chen Soo Kien, Ng Siau Wei and Albert Gan Han Ming, Effet of Rare Earth Elements Substitution in La site for  $\text{LaMnO}_3$  Manganites, *Pertanika J. Sci.& Technol.* 20 (1),p 81-88 (2012)
- [15] P. GORDES, N. CHRISTIANSEN, E.J. JENSEN, J. VILLADSEN, Synthesis of perovskite-type compounds by drip pyrolysis, *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE* 30, 1053-1058 (1995)
- [16] G.G. Ryvkina, N.I. Solin, N.I. Lobachevskaya, V.D. Zhuravlev, V.M. Shamrikov and V.G. Bamburov, Preparation and Properties of Thick  $\text{LaMnO}_3$ -Based Films, *Inorganic Materials*, Vol 36, No.1, pp 76-78, (2000)
- [17] H.A. Tahini, F. Cossu, N. Singh, S.C. Smith, and U. Schwingenschlöggl, Electronic phase transitions under hydrostatic pressure in  $\text{LaMnO}_3$  (111) bilayers sandwiched between  $\text{LaAlO}_3$ , *PHYSICAL REVIEW B* 93, 035117 (2016)
- [18] Barnali Ghosh, V Siruguri, A K Raychaudhuri and Tapan Chatterji, Effet of size reduction on the structural and magnetic order in  $\text{LaMnO}_3$  ( $\sigma$  0.03) nanocrystals : a neutron diffraction study, *J. Phys. : Condens. Matter* 26 (9pp) 025603 (2014)
- [19] Thi Ha Tran, Thanh Cong Bach, Nguyen Hai Pham, Quang Hoa Nguyen, Cong Doanh Sai, Hoang Nam Nguyen, Viet Tuyen Nguyen, Trong Tam Nguyen, Khac Hieu Ho, Quoc Khoa Doan, Phase transition of  $\text{LaMnO}_3$  nanoparticles prepared by microwave assisted combustion method, *Materials Science in Semiconductor Processing* 89, p 121-125 (2019)
- [20] M. Shaterian, M. Enhessari, D. Rabbani, M. Asghari, M. Salavati-Niasari, Synthesis, characterisation and photocatalytic activity of  $\text{LaMnO}_3$  nanoparticles, *Applied Surface Science*, **318**, p 213-217 (2014)
- [21] Mourad Djahmoum, Dr. Omar El Kechai, Dr. Pascal Marchet, Elaboration and Characterisation of Materials from the  $\text{LaMnO}_3$ -  $\text{BiMnO}_3$  Binary System, *Physica Status Solidi (a)*, (2020)
- [22] Darrell G. Schlom, Long-Qing Chen, Xiaoqing Pan, Andreas Schmehl and Mark A. Zurbuchen A Thin Film Approach to Engineering Functionality into Oxides. *J. Am. Ceram. Soc.*, 91; pp 2429-2454 (2008)
- [23] Cécile AUTRET, Etude de perovskite de manganese (et structures derives) à propriétés de magnétorésistance colossale. Thèse (2002) (Université de Caen)
- [24] Vincent DORCET, Etude de la relation entre structure et propriétés des pérovskites pseudo-cubiques du système  $\text{Na}_{(0.5)}\text{Bi}_{(0.5)}\text{TiO}_3 - \text{BiFeO}_3$ . Thèse (2008) (Université de Limoges)
- [25] Cristian Perca, Structure cristalline et magnétique de pérovskites  $\text{RBaMn}_2\text{O}_{(6-d)}$  (où  $d=0$  et 0.5). Thèse (2007) (Université Paris XI Orsay)
- [26] Maud GIOT, Etudes structurales et magnétiques de manganites  $\text{Bi}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$  présentant des mises en ordre complexes, Thèse (2006) (Université de Caen)
- [27] Djahida Talantikite, Thèse de doctorat, Synthèse et caractérisation des phases oxyfluorées dérivées de pérovskites  $\text{ATiO}_3$  :  $A=\text{Ca, Sr, Ba}$ , Université des Sciences et de la Technologie HOUARI BOUMEDIENE (2008)

- [28] Chuanhui Zhang, Chao Wang, Wenchao Hua, Yanglong Guo, Guanzhong Lu, Sonia Gil, Anne Giroir-Fendler, Relationship between catalytic deactivation and physicochemical properties of  $\text{LaMnO}_3$  perovskite catalyst during catalytic oxidation of vinyl chloride, *Applied Catalysis B: Environmental* 186, 173-183 (2016)
- [29] T. Izgi, V.S. Kolat, N. Bayri, H. Gencer, S. Atalay, Structural, magnetic and magnetocaloric properties of the compound  $\text{La}_{(0.94)}\text{Bi}_{(0.06)}\text{MnO}_3$ , *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 112-116 (2014)
- [30] G.G. Ryvkina, N.I. Solin, N. I. Lobachevskaya, V.D. Zhuravlev, V.M. Shamrikov, and V.G. Bamburov, Preparation and Properties of Thick  $\text{LaMnO}_3$ -Based Films, *Inorganic Materials*, Vol.36, No.1, pp.76-78 (2000)
- [31] M. N. Iliev, A. P. Litvinchuk, M. V. Abrashev, V. G. Ivanov, H -G. Lee, W. H. McCarroll, M. Greenblatt, R. L. Meng, and C. W. Chu, rhombohedral antiferromagnetic  $\text{LaMnO}_3$  and ferromagnetic magnetoresistive  $\text{La}_{(0.98)}\text{Mn}_{(0.96)}\text{O}_3$ , *Physica C* 341-348 (2000)
- [32] Jiangang He, Ming-Xing Chen, Xing-Qiu Chen, and Cesare Franchini, Structural transitions and transport-half-metallic ferromagnetism in  $\text{LaMnO}_3$  at elevated pressure, *PHYSICAL REVIEW B* 85, 195135 (2012)
- [33] Ehsan Frozandeh-Mehr, Azim Malekzadeh, Mahnaz Ghiasi, Ahmad Gholizadeh, Yadollah Mortazavi, Abbasali Khodadadi, Effect of partial substitution of lanthanum by strontium or bismuth on structural features of the lanthanum manganite nanoparticles as a catalyst for carbon monoxide oxidation, *Catalysis Communications* 28, 32-37 (2012)
- [34] S. P. JIANG, An investigation of shelf-life of strontium doped  $\text{LaMnO}_3$  materials, *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE* 35,2735-2741 (2000)
- [35] SHEN Meiqing, ZHAO Zhen, CHEN Jiahao, SU Yugeng, WANG Jun, WANG Xinquan, Effects of calcium substitute in  $\text{LaMnO}_3$  perovskites for NO catalytic oxidation, *JOURNAL OF RARE EARTHS*, Vol. 31, No.2, P. 119 (2013)
- [36] Hasan Okuyucu, Hanifi Cinici, Tulin Konak, Coating of nano-sized ionically conductive Sr and Ca doped  $\text{LaMnO}_3$  films by sol-gel route, *Ceramics International* 39, 903-909 (2013)
- [37] David GROSSIN, Développement du procédé de chauffage micro-ondes en vue de l'élaboration de céramiques à propriétés électriques particulières. Thèse (2006) (Université de Caen)
- [38] J. Rodriguez-Carvajal, M. Hennion, F. Moussa, and A. H. Moudden, Neutron-diffraction study of the Jahn-Teller transition in stoichiometric  $\text{LaMnO}_3$ , *PHYSIC REVIEW B*, NUMER 6, VOLUME 57 (1998)
- [39] Bo Wha Lee, Pil Sun Yoo, Vu Binh Nam, Kirstie Raquel Natalia Toreh and Chang Uk Jung, magnetic and electric properties of stoichiometric  $\text{BiMnO}_3$  thin films. *Nanoscale Research Letters* 10:47 (2015)
- [40] Hyoungjeen Jeon, Guneeta Singh-Bhalla, Patrick R. Mickel, Kristen Voigt, Chelsey Morien, Sefaattin Tongay, A. F. Hebard, and Amlan Biswas, Growth and characterization of multiferroic  $\text{BiMnO}_3$  thin films, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 109, (2011)

- [41] Martin Gajek, Etude du filtrage de spin par des barrières multiferroïques, Thèse (2006) (Université Pierre et Marie Curie, Paris IV)
- [42] T. Atou, H. Chiba, K. Ohoyama, Y. Yamaguchi, and Y. Syono, Structure Determination of Ferromagnetic Perovskite  $\text{BiMnO}_3$ , *Journal of Solid State Chemistry* 145, P 639-642 (1999)
- [43] Noureddine KHELLAF, Synthèse par voie sol-gel et caractérisation d'un photocatalyseur composite  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3/\text{TiO}_2$  vis-à-vis de la production d'hydrogène et d'oxygène. Thèse (2018) (Université Ferhat ABBAS SETIF-1)
- [44] Farida Bouremmad, les manganites de type perovskite: synthèse, structure cristalline et propriétés électriques et catalytiques. Thèse (2010) (Université MENTOURI-CONSTANTINE)
- [45] Lionel COMBEMALE, Elaboration et réactivité interfaciale d'oxydes perovskites à base de Lanthane Strontium Chrome Ruthénium (LSCrRu) comme composés d'anode de piles à combustible à température intermédiaire (ITSOFC). Thèse (2005) (Université de BOURGOGNE)
- [46] Romain Epherre, Perovskites de manganese nanométriques: vers des applications biomédicales. Thèse (2010) (Université BORDEAUX I)
- [47] BENOIT LEVASSEUR, Effet des cations A et B dans la structure perovskite  $\text{ABO}_3$  sur la catalyse de l'oxydation du méthanol. Thèse (2009) (Université LAVAL QUEBEC)
- [48] V. Petříček, M. Dušek, et L. Palatinus, « Crystallographic Computing System JANA2006: General features », *Z. Für Krist. - Cryst. Mater.*, vol. 229, no 5, janv. 2014
- [49] Asish K. Kundu, Md. Motin Seikh, Pranjal Nautiyal, Bismuth centred magnetic perovskite: A projected multiferroic, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 506-528 (2015)
- [50] Z. Brankovic, Z. Marinkovic Stanojevic, L. Mancic, V. Vukotic, S. Bernik, G. Brankovic, Multiferroic bismuth manganite prepared by mechanochemical synthesis, *Journal of the European Ceramic Society* 30, 277- 281 (2010)
- [51] N. M. Porotnikova, M. V. Ananyev, V. A. Eremin ; N. G. Molchanova, and E. Kh. Kurumchin, Effect of Acceptor Substitution in Perovskites  $\text{La}_{(1-x)}\text{A}_{(x)}\text{MnO}_{(3+\delta)}$  (A = Ca, Sr, Ba) on the Kinetics of Interaction of Gas-Phase Oxygen, *Russian Journal of Electrochemistry*, Vol 52, No.8, pp. 717-722 (2016)
- [52] T. Proffen, S.J.L. Billinge, Probing the local structure of doped manganites using the atomic pair distribution function, *Appl. Phys. A* 74, S1770-S1772 (2002)
- [53] Zhi-Jun Sui, Leonid Vradman, Ieudit Reizner, Miron V. Landau, Moti Herskowitz, Effect of preparation method and particle size on  $\text{LaMnO}_3$  performance in butane oxidation, *Catalysis Communications* 12 1437-1441 (2011)
- [54] C.H. Booth, F. Bridges, J.J. Neumeier, E. L. Brosha, T. H. Geballe, G.J. Snyder, and G. H. Kwel, Effects of Magnetization on Hole Localization and  $\text{MnO}_6$  Octahedra Disorder in Hole-Doped Lanthanum Manganese Perovskites, *Journal of Superconductivity*, Vol. 12, No. 1, (1999)
- [55] Qinchao Sun, Xin Luo, Qingtao Xia, Yunfeng Guo, Jie Su, Qiang Li, Guoxing Miao, Enhanced ferromagnetism and conductivity in epitaxial  $\text{LaMnO}_3$  thin films by oxygen-atmosphere annealing, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 499, 166317,(2020)

[56] Rajib Nath, A K Raychaudhuri, Ya M Mukovskii, Parthasarathi Mondal, Dipten Bhattacharya and P Mandal, Electric field driven destabilization of the insulating state in nominally pure  $\text{LaMnO}_3$ , J . Phys :Condes. Matter 25 (2013)

## Résumé :

L'étude du système  $\text{La}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$  a été réalisée par diffraction des rayons X et mesures électriques. Une solution solide continue a été mise en évidence pour la partie riche en  $\text{LaMnO}_3$  de ce système ( $x \leq 0,6$ ). Selon les analyses des résultats de DRX, une symétrie rhomboédrique (R-3c) a été observée pour  $x \leq 0,4$  et une structure cubique pour  $x = 0,5$ . L'étude structurale a permis de déterminer une augmentation du paramètre moyen du réseau de la pérovskite, ainsi qu'une diminution de l'angle rhomboédrique jusqu'à une symétrie cubique pour  $x = 0,5$ . Pour  $x > 0,6$ , le système n'est plus monophasé. Des mesures d'admittance ont été effectuées pour les céramiques dans une large gamme de fréquences (100 Hz - 1 MHz), entre la température ambiante et 800 ° C. La diminution exponentielle des conductivités AC ( $\sigma_{AC}$ ) et les valeurs de la température ambiante correspondent à un comportement semi-conducteur. Des mesures de conductivité en courant continu ( $\sigma_{DC}$ ) ont également été effectuées à une température inférieure à la température ambiante ( $25\text{K} < T < 300\text{K}$ ). Les résultats mettent en évidence une transition de phase métal-isolant. Pour la partie exponentielle des courbes  $\sigma_{DC}$ , l'énergie de l'écart est comprise entre 0,1 et 0,2 eV, ce qui confirme le comportement semi-conducteur de ces matériaux.

**Mots clés :** pérovskites, solutions solides, transition de phase, semi-conducteurs, céramiques.

## Abstract :

The study of the  $\text{La}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$  (LBMO) system was carried out using X-ray diffraction and dielectric measurements. The rhombohedral symmetry of solid solutions rich in  $\text{LaMnO}_3$  (LMO) was determined, as well as the evolution of their lattice parameters as a function of composition. The rhombohedral distortion decreases with the rate of bismuth (Bi) and from  $x = 0,6$ , the perovskite coexists with the  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$  and  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  phases which are observed alone from  $x = 0,8$ . The ceramic materials having a density between 90 and 95% of the theoretical density, were prepared by natural sintering at  $1000^\circ\text{C} \leq T \leq 1100^\circ\text{C}$  for  $x = 0$  to  $x = 0,5$  and at  $T \leq 1000^\circ\text{C}$  for  $x \geq 0,5$ , of polycrystalline powders obtained by solid state reaction at  $900^\circ\text{C} < T < 1100^\circ\text{C}$  for 10 to 12 hours for decarbonation, from the precursors  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  and  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Dielectric permittivity of these materials was measured in a wide frequency range (100 Hz - 1 MHz), between room temperature and 600°C. We also carried out resistivity measurements with direct current at  $25\text{K} < T < 300\text{K}$ . The results showed that all these materials are semiconductors. These results were confirmed by calculation of gap energy and the pace of evolution of gap parameters with the percentage of doping.

**KEY WORDS:** perovskites, La manganates, Bi manganates, solid solutions, phase transitions, semiconductor materials, ceramics.