



**HAL**  
open science

# Etude des propriétés magnétiques des matériaux à bases des métaux de transition sous forme de poudre ( $A_uBO_x$ ) et monocristaux ( $RMX_2$ )

Fatma Issaoui

► **To cite this version:**

Fatma Issaoui. Etude des propriétés magnétiques des matériaux à bases des métaux de transition sous forme de poudre ( $A_uBO_x$ ) et monocristaux ( $RMX_2$ ). Matériaux. Université de Grenoble, 2012. Français. NNT : 2012GRENY118 . tel-01555822

**HAL Id: tel-01555822**

**<https://theses.hal.science/tel-01555822>**

Submitted on 4 Jul 2017

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

### DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Physique des matériaux**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par **Fatma ISSAOUI**

Thèse dirigée par **El Kébir HLIL**  
Et codirigée par **Essebti DHAHRI**

préparée au sein de l'**Institut Néel, Grenoble, France et le  
laboratoire Physique Appliqué**

dans l'**École Doctorale Physique des matériaux**

Titre :

**Etude des propriétés magnétiques des matériaux à  
bases des métaux de transition sous forme de  
poudre ( $A_2BO_4$ ) et monocristaux ( $RMX_5$ )**

Thèse soutenue publiquement le **30/10/2012** devant le jury composé de :  
**Monsieur Ryszard ZACH**

Professeur à l'Université de Cracovie, Pologne (Rapporteur)

**Monsieur Ahmed Hichem HAMZAOUI**

Maître de conférences au Centre National de Recherche en Sciences des  
Matériaux Borj Cédria (Rapporteur)

**Monsieur El Kébir HLIL**

Maître de conférences HC et qualifié à l'Université Joseph FOURIER, France  
(Directeur de thèse)

**Monsieur Essebti DHAHRI**

Professeur à l'Université de Sfax, Tunisie ((Co-directeur de thèse)

**Madame Fatma ZOUARI**

Professeur à l'Université de Sfax, Tunisie (Examineur)

**Monsieur Daniel FRUCHART**

Docteur CNRS, Institut Néel (Examineur)





# *Je dédie cette thèse*

*Aux*

*Plus chères personnes du monde*

## **Mes Parents**

*Parce que votre rôle dans ma vie est indiscutable,  
quoique je dise, quoique je fasse, quoique j'écrive, je ne saurais vous  
exprimer l'étendue de l'amour et de l'affection que j'ai pour vous.*

*Sans votre aide je n'aurais jamais pu atteindre le niveau que j'ai  
atteint aujourd'hui.*

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

*Veillez trouver dans ce modeste travail ma sincère reconnaissance.*

**A**

## **Mes frères et mes sœurs**

*Vous êtes pour moi la source de joie.*

*Que ce travail soit l'expression d'une fraternité sincère et  
éternelle, de mon grand amour et de mon attachement  
indéfectible.*

*Que dieu vous bénisse et vous prête une vie pleine de santé, de  
succès et de bonheur.*

*Que la vie ne puisse jamais nous séparer.*

**A**

## **Mes Amis**

*Pour tous les soucis et les bonheurs que nous avons partagés,*

*Vous êtes pour moi des amis, des frères et des confrères.*

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

*Que dieu protège notre amitié éternellement.*

## Merci !!!!!

J'ai apprécié le sujet de ma thèse et je suis heureuse de contribuer à ce travail novateur et passionnant. J'ai appris à travailler en équipe et en collaboration et j'ai profité de nombreux échanges scientifiques dans une ambiance très chaleureuse. Tout n'a pas été toujours rose dans cette aventure et j'ai toujours pu compter sur de nombreuses personnes dans les moments moins faciles. Pour toutes ces raisons, j'ai beaucoup de monde à remercier. Je remercie le laboratoire LPA département de physique et l'Institut Néel, le département MCMF, où ce travail a été réalisé pour m'avoir accueilli et avoir mis à ma disposition les appareillages nécessaires à mon étude pendant ces années. Je remercie également le laboratoire d'environnement.

Je remercie monsieur ***DHAHRI Essebti***, mon directeur de thèse, qui m'a encadrée depuis mes débuts dans la recherche jusqu'à la fin de cette thèse. Merci pour la confiance que vous m'avez accordée tout au long de ces années et j'espère avoir appris de vous la capacité à toujours essayer de faire de la recherche originale. Je remercie également monsieur ***EL KEBIR Hii*** mon codirecteur de thèse et tous les membres de l'équipe MCMF pour toute leur sympathie et pour les

moments passés ensemble pendant ses années. Merci à **Mr TLILI Mohammed Taher** et **Mr BEJAR Moez** pour leurs aides.

Et je n'oublie pas mon jury ; j'ai eu la chance d'avoir un jury de grande qualité scientifique réunissant plusieurs experts du domaine. Je voudrais remercier Monsieur le Professeur **aaaaaaaaaaaaa**, Professeur à la Faculté des Sciences de Sfax, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse, je tiens à lui exprimer toute ma gratitude. Je voudrais remercier Monsieur **Hamzaoui Ahmed Hichem**, Maître de conférences au Centre National de Recherche en Sciences des Matériaux Borj Cédria, qui m'a fait l'honneur d'accepter la tâche d'être rapporteur de ma thèse et Monsieur **Ryszard ZACH** Professeur à l'Université de Cracovie, Pologne, a bien voulu accepter de participer à ce jury. Qu'il trouve ici l'expression de tous mes remerciements.

Je tiens à remercier tout le personnel du labo, anciens comme nouveaux, pour ces belles années. Les compétences scientifiques des uns et les encouragements des autres m'ont permis d'arriver au bout. Merci à mes collègues doctorants, pour les bons moments passés ensemble à la pause de midi, pendant la pause café et les sorties au resto. Je ne vais pas vous énumérer ici, vous êtes tellement nombreux... Merci à mes anciens collègues de laboratoire LASEM.

Je suis fortement reconnaissante à Mes collègues doctorants, post-doctorants et stagiaires à Grenoble pour son aide. Merci leila, mes sœurs et ma maman pour la préparation du pot de thèse et bien sûr toutes les personnes qui y ont participé.

Enfin, sur un plan plus personnel, je profite de cet espace pour remercier sincèrement mes parents, mes sœurs et leurs familles, mes frères et leurs familles et bien sûr Med Bilel Mouadh mes petits neveux qui ont contribué à ma réussite dans ce long projet. Je ne te serai jamais assez reconnaissante pour tout ce que vous avez fait pour moi surtout pendant ma rédaction.

## Grandeurs fondamentales

---

### Grandeurs fondamentales

$\mu_0$  : perméabilité du vide

$$4\pi \times 10^{-7} \text{ H.m}^{-1}$$

$k_B$  : constante de Boltzmann

$$1.38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$$

*Conversion :*

|                                |              | Système International                        | Système CGS            | Conversion  |
|--------------------------------|--------------|--|------------------------|---|
| <b>Induction magnétique</b>    | B, $\mu_0 H$ | Tesla  | Gauss                  | $1\text{T} = 10^4\text{G}$                          |
| <b>Champ magnétique</b>        | H            | Ampère/mètre                                 | Oersted                | $1\text{A.m}^{-1} = 4\pi \times 10^{-3} \text{ Oe}$ |
| <b>Aimantation M</b>           | M            | Ampère/mètre                                 | $\text{emu.cm}^{-3}$   | $1\text{A.m}^{-1} = 10^{-3} \text{ emu.cm}^{-3}$    |
| <b>Constante d'anisotropie</b> | K            | K<br>Joule/mètre <sup>3</sup>                | $\text{erg/cm}^3$      | $1 \text{ J.m}^{-3} = 10 \text{ erg/cm}^{-3}$       |
| <b>Perméabilité du vide</b>    | $\mu_0$      | $\mu_0 4\pi \times 10^{-7} \text{ H.m}^{-1}$ | 1                      |   |
| <b>Constante de Boltzmann</b>  | $k_B$        | $1.38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$      | $1.38 \times 10^{-16}$ |   |

Pour passer d'une aimantation en  $\text{A.m}^{-1}$  en une aimantation en  $\text{A.m}^2.\text{kg}^{-1}$

il faut prendre en compte la masse volumique du matériau :

$$M (\text{A.m}^{-1}) = M (\text{A.m}^2 .\text{kg}^{-1}) M_v (\text{kg.m}^{-3})$$

Pratiquement  $1\text{Oe} = 10^{-4}\text{T}$

---



# Sommaire

|   |            |
|---|------------|
| <b>Introduction Générale</b>  | <b>1</b>   |
| <b>Grandeurs fondamentales</b>  | <b>5</b>   |
| <b>Chapitre 1: Propriété magnétique des matériaux à base de manganèse</b>   | <b>6</b>   |
| <b>Chapitre 2: Technique expérimentale</b>  | <b>49</b>  |
| <b>Chapitre 3: Effet de la substitution du Calcium par le Samarium sur les propriétés physico-chimique</b>                  | <b>72</b>  |
| <b>Chapitre 4: Etude des propriétés physico-chimique du composé <math>\text{Sr}_{1,5}\text{Nd}_{0,5}\text{MnO}_4</math></b> | <b>102</b> |
| <b>Chapitre 5: Propriété structurale et magnétique de <math>[\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_3] \text{ClCoCl}_4</math></b>  | <b>138</b> |
| <b>Conclusion générale</b>  | <b>174</b> |

### *Introduction Générale*

L'étude des propriétés des manganites à valence mixte est le domaine de la physique ou l'on s'intéresse à l'interaction des moments magnétiques de ces manganites qui constituent la matière.

La connaissance des phénomènes magnétiques remonte à plus de 2500 ans ou on utilisait déjà les forces attractives entre la magnétite et le fer. Au XIe et XIIe siècle, on retrouve les aimants dans les boussoles servant d'aide à la navigation.

Les premières traites relevant du magnétisme et de ses applications sont publiés vers 1600. Une grande avancée dans la théorie du magnétisme a eu lieu durant le XIXe siècle, la découverte des phénomènes de para-, dia- et ferro- magnétisme par Curie. La structure des parois séparant des domaines magnétiques est décrite par Bloch et les notions d'antiferromagnétisme et de ferrimagnétisme sont établies par Néel. La compréhension du magnétisme a fait une avancée remarquable durant le XXe siècle, en particulier dans le domaine atomique où les règles de Hund permettent de décrire l'état magnétique d'un atome en phase gazeuse. Dans le cas des solides cristallins, la théorie des bandes électroniques permet la compréhension des phénomènes comme le ferromagnétisme, l'antiferromagnétisme, le paramagnétisme, etc.

Cette étude prend son importance dans les années cinquante du dernier siècle avec les travaux de Jonker et Van Santen [1, 2] et Wollan et Koehler [3]. Néanmoins l'intérêt pour ces matériaux a été renouvelé dans les années quatre-vingt dix [4-7] en raison de la découverte d'une magnéto-résistance qualifiée de colossale dans ces matériaux.

Les manganites ont des propriétés structurales, magnétiques et électriques remarquables. Ces propriétés sont étroitement liées ; elles sont conférées par l'état de valence mixte  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  du manganèse suite à la substitution de la terre rare trivalente par des éléments divalents ou monovalents. Ces manganites présentent pour certains taux de substitutions de la terre rare par un élément bivalent une transition paramagnétique-ferromagnétique accompagnée d'une transition semi-conducteur-métal lorsque la température diminue. La coexistence de l'état ferromagnétique métallique à basses températures est à l'origine de la magnéto-résistance qualifiée de colossale (*CMR*).

Les propriétés physiques de ces oxydes sont essentiellement gouvernées par le taux de  $Mn^{4+}$  dans ces composés. Cependant des études plus récentes ont montré que ce paramètre n'est pas le seul à gouverner ces propriétés, la taille du rayon ionique moyen  $\langle r_A \rangle$  du cation en site A de la pérovskite, le déficit ou la sur-stœchiométrie en oxygène, le déficit au niveau du site A, la nature et le taux de l'élément substituant le manganèse, la méthode de préparation, la durée et la température de recuit... sont autant de facteurs à gouverner ces propriétés physiques.

La substitution (site B ou A de la pérovskite) en faible quantité par un autre élément a été étudiée dans le but de modifier le rapport  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$ , ainsi que les interactions magnétiques au sein de la structure, afin de mieux comprendre l'impact de ces interactions sur les propriétés physiques des manganites.

Nous trouvons dans la littérature quelques exemples de substitution sur le site du manganèse, en particulier avec le chrome [13] (trivalent), le cuivre [14] (divalent) ou le titane [15] (tétravalent), mais les taux de substitution utilisés sont souvent supérieurs à 10% dans le but de réaliser des études structurales [16-17]. Ainsi que les monocristaux organométalliques à bases de cobalt ou cuivre, ont été caractérisés par une transition d'un état antiferromagnétique à un état paramagnétique à la température  $T_N$ .

Dans ce manuscrit de thèse sera donc présentée l'étude des matériaux de famille  $A_2BO_4$  qui est un type de pérovskite. Ces échantillons ont été synthétisés au **Laboratoire de Physique Appliquée**. Les analyses par RX, microscope électronique à balayage, l'aimantation ainsi que la résistivité de ces échantillons ont été mesurées à l'institut Néel de Grenoble (CNRS).

Ce travail comporte deux aspects dont le Premier est focalisé sur l'analyse sur poudre de la famille Ruddlesden et Popper (R.P), comme cela est fait habituellement dans le cas des pérovskites.

Ce type de traitement pour les systèmes magnétiques est très peu courant et il existe peu de bibliographie sur ce sujet. Par contre, dans le cas du monocristal, la littérature est très riche et complète pour l'étude structurale alors que l'étude magnétique jusqu'à maintenant n'est pas bien développée comme dans le cas des poudres. Le premier objectif de cette thèse est d'étudier les transitions magnétiques associées à l'ion manganèse que présentent nos échantillons. Ceci a nécessité dans un premier temps d'étudier en détail la microstructure de ces composés avant d'appliquer des champs magnétiques suffisants pour induire un

changement de cette dernière. Le second travail a été donc d'adapter l'analyse structurale et magnétique des hybrides.

Ce manuscrit comporte 5 chapitres :

◆ Le premier chapitre de notre mémoire sera consacré à une brève description des idées fondamentales utilisées pour décrire et interpréter les propriétés physiques et structurales des manganites. Après la description de la structure pérovskite, nous introduirons les principaux mécanismes suivant lesquels se produisent les processus de localisation ou de délocalisation électronique, intimement liés à la configuration électronique de chaque type de cation présent dans le réseau.

◆ Le deuxième chapitre constitue une description des techniques expérimentales utilisées dans ce travail (élaboration et caractérisations physiques des échantillons synthétisés).

◆ Dans le troisième chapitre on présentera la synthèse des composés de formule générale  $\text{Ca}_{2-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_4$ , ainsi que leur caractérisation chimique. Une étude magnétique et électrique sont fait sur ces matériaux.

◆ L'étude des propriétés physicochimique de composé  $\text{Sr}_{1,5}\text{Nd}_{0,5}\text{MnO}_4$  fait l'objet du quatrième chapitre.

◆ Dans le cinquième chapitre, nous nous intéressons plus particulièrement au composé Organométallique  $[\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_3] \text{ClCoCl}_4$  pour étudier ses propriétés structurale, magnétique et électronique.

### *Références Bibliographiques*

- [1] G. H. Jonker, J. H. Van Santen, *Physica* 16 (1950) 337.
- [2] J. H. Van Santen, G. H. Jonker, *Physica* 16(1950) 599.
- [3] E. O. Wollan, W. C. Koehler, *Phys. Rev.* 100 (1955) 545.
- [4] R. Von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, K. Samwer, *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993) 2331.
- [5] S. Jin, T. H. Tiefel, M. M. Cormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, L. H. Chen, *Science* 264 (1994) 413.
- [6] R. Mahesh, R. Mahendiran, A. K. Raychaudhuri, C. N. R. Rao, *J. Solid. Stat. Chem.* 114 (1995) 297.
- [7] D. I. Khomskii, G. A. Sawatzky, *Solid. Stat. Com.* 102 (1997)87.
- [8] Y. Tokura, Y. Tomioko, *J. Magn. Mater.* 200 (1999)1.
- [9] H. Y. Hwang, S-W. Cheong, N. P. Ong, B. Batlogg, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 2041.
- [10] C. Zener, *Phys. Rev.* **82** (1951) 403.
- [11] A. J. Millis, *Nature* **392** (1998)147.
- [12] R. Maezono, S. Ishihara, N. Nagaosa, *Phys. Rev. B* 57 (1998)10440.
- [13] C. M. Srivastava, R. K. Dwivedi, Saket Asthana, A. K. Nigam, D. Bahadur, *J. Magn. Mater.* 284 (2004) 239.
- [14] N. Chau, D. H. Cuong, N. D. Tho, H. N. Nhat, N. H. Luong, B. T. Cong, *J. Magn. Mater.* 272 (2004)1292.
- [15] W. Tong, Y. Tang, X. Liu, Y. Zhang, *Phys. Rev. B* 68 (2003)134435.
- [16] K. Y. Wang, J. Arcas, D. X. Chen, A. Hernando, *J. Alloys. Comp.* 252(1997) L26.
- [17] J. B. A. A. Elemans, B. Van Laar, K. Van der Veen, B. O. Loopstra, *J. Solid State Chem.* 3 (1971) 238.

## Chapitre I :

### Propriété magnétique des matériaux à base de manganèse

#### Sommaire

|   |    |
|---|----|
| Introduction.....   | 7  |
| I- Structure cristallographique des pérovskites.....                  | 8  |
| I-1- Structure pérovskite cubique idéale.....                         | 9  |
| I-2 Structure pérovskite déformée.....                                | 10 |
| ✚ Structure rhomboédrique.....  | 10 |
| ✚ Structure orthorhombique.....                                       | 10 |
| I-3. Origine de la déformation structurale.....                       | 11 |
| I-3.1. Effet de taille.....   | 11 |
| I-3.2. Etat électronique et structure cristalline des manganites..... | 12 |
| ✚ Effet du champ cristallin.....                                      | 12 |
| ✚ Effet Jahn-Teller.....  | 13 |
| II. Couplage magnétique.....  | 15 |
| II.1. Le modèle du super-échange.....                                 | 16 |
| II. 2. Le double échange.....   | 18 |
| II. 3. L'ordre des charges.....                                       | 21 |
| III. Propriétés magnétiques des pérovskites.....                      | 23 |
| III. 1. Généralités.....  | 23 |
| III. 2. Les différentes classes de matériaux.....                     | 24 |
| III. 2. 1. Généralité.....  | 24 |
| III. 2. 2. Le diamagnétisme.....                                      | 25 |
| III. 2. 3. Paramagnétisme.....  | 25 |
| III. 2. 3. Le ferromagnétisme.....                                    | 27 |
| III. 2. 4. Le ferrimagnétisme.....                                    | 28 |
| III. 2. 5. Antiferromagnétisme.....                                   | 29 |

|  |    |
|--|----|
| IV. La phase de Griffiths dans la phase paramagnétique.....                  | 31 |
| V. La Réfrigération magnétique.....  | 33 |
| V. 1. Principe de la réfrigération magnétique.....                           | 33 |
| V- 2- Effet de la magnétocalorie.....  | 35 |
| VI. Propriétés et mécanismes de transport dans la phase paramagnétique.....  | 36 |
| VI.1. Modèle d'activation thermique.....                                     | 37 |
| ✚ Modèle adiabatique de saut de petit polarons entre plus proche voisin..... | 38 |
| ✚ Transport par saut à distance variable (Variable Range Hopping) (VRH)..... | 38 |
| VII. Structure bicouche.....   | 38 |
| VII.1. Aperçu historique.....  | 38 |
| Conclusion .....   | 41 |

### *Introduction*

La découverte des oxydes supraconducteurs en 1987 a intensifié les investigations dans le domaine des oxydes magnétiques. En 1993, suite à la découverte de la magnétorésistance géante (variation de la résistivité en présence d'un champ magnétique) dans les pérovskites à base de manganèse, les oxydes magnétiques de type  $\text{LnMnO}_3$ ,  $\text{Ln}_2\text{MnO}_4$  ou Ln est une terre rare, ont fait l'objet de nombreuses études [1-9].

Ces matériaux présentent un intérêt incontestable aussi bien pour les applications technologiques que pour la recherche fondamentale.

Les composés  $\text{LnMnO}_3$ ,  $\text{Ln}_2\text{MnO}_4$  (où Ln est une terre rare) sont des isolants anti-ferromagnétiques. La substitution partielle de  $\text{Ln}^{3+}$  par un élément divalent  $\text{A}^{2+}$  ( $\text{A}^{2+} = \text{Ca}^{2+}$ ;  $\text{Sr}^{2+}$ ;  $\text{Ba}^{2+}$ ;  $\text{Pb}^{2+}$  ...), monovalent  $\text{A}^+$  ( $\text{A}^+ = \text{Ag}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  ...), trivalent  $\text{A}^{3+}$  ( $\text{A}^{3+} = \text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$  ... ) ou une lacune dans  $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  entraîne une oxydation ou une réduction partielle des ions  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ , une transition structurale (cubique  $\leftrightarrow$  orthorhombique) et un changement d'ordre anti-ferromagnétique ( $T_N = 125\text{K}$  dans  $\text{LaMnO}_3$ ) au ferromagnétique avec  $T_c > 360\text{K}$  suivant la composition [5-12].

Les manganites présentent, en plus de leurs propriétés magnétorésistives, des propriétés magnétocaloriques très importantes (variation de l'entropie sous l'effet d'un champ magnétique).

Dans les manganites à valence mixtes de type  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  ou  $\text{Ln}_{2-x}\text{A}_x\text{MnO}_4$ , les études menées depuis 1950 par Jonker et en 2011 par Tlili [6] ont montré un comportement antiferromagnétique isolant pour les faibles valeurs de x et un comportement ferromagnétique métallique pour  $x > 0,1$ . Ce comportement a été expliqué par le mécanisme de double échange proposé par Zener [13].



## I- Structure cristallographique des pérovskites :

### I-1- Structure pérovskite cubique idéale :

Les oxydes de manganèse auxquels nous nous sommes intéressés vu l'importance de leurs propriétés électriques et magnétiques [14, 15], cristallisent dans une structure de type pérovskite. Pour cette structure, de formule générale  $ABO_3$ , le réseau de Bravais des sites B (site octaédrique), dont les espèces sont généralement des cations de transition ( $Mn^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Al^{3+}$ ...) occupant les huit sommets du cube, est cubique simple. Les ions oxygène occupent les milieux des arêtes, et les espèces A en coordination 12 (site cuboctaédrique) occupant le centre du cube sont des ions alcalins ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ag^+$ ...), alcalino-terreux ( $Sr^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ...) ou des terres rares ( $La^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ...). Le site B est donc occupé par un ion de coordination octaédrique, le manganèse dans le cas des manganites, formant ainsi les octaèdres  $MnO_6$  (Figure I.1 (a) et Figure I.1(b)).

On doit noter que les cations A et B doivent permettre l'électroneutralité du composé, c'est à dire que la somme des charges des cations A et B doit être égale à la charge totale des anions. Trois types d'oxydes ternaires peuvent être rencontrés : le cation A est monovalent ( $A^{1+}B^{5+}O^{2-}_3$ ), bivalent ( $A^{2+}B^{4+}O^{2-}_3$ ) ou trivalent ( $A^{3+}B^{3+}O^{2-}_3$ ).

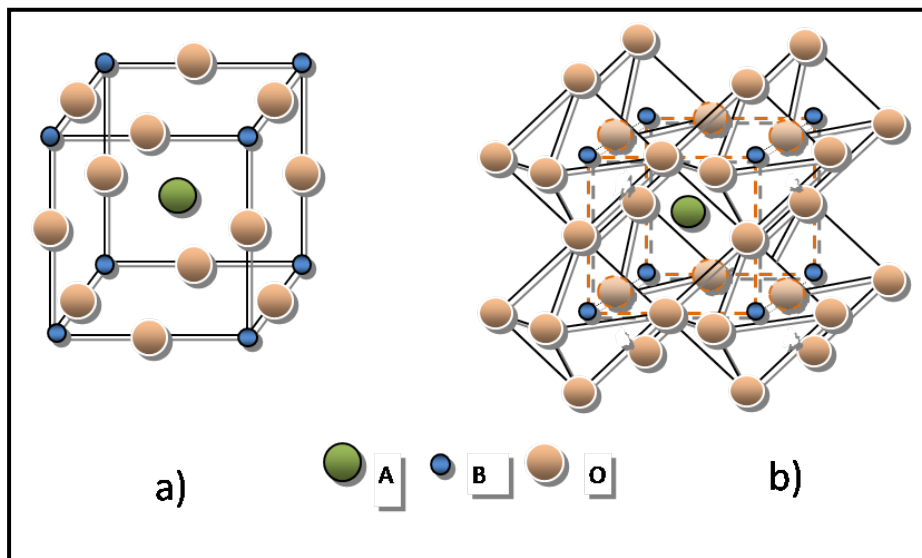


Figure I.1: Maille élémentaire  $ABO_3$  (a), environnement octaédrique de l'espèce B et cuboctaédrique de l'espèce A (b)

### I-2 Structure pérovskite déformée :

La structure pérovskite lorsqu'elle n'est pas déformée, adopte une symétrie cubique de groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$ . Cette structure apparaît seulement dans quelques cas tels que:  $CaTiO_3$ ,  $SrTiO_3$ ,  $BaTiO_3$ ... ou dans certaines conditions de préparation de  $La_{1-x}A_xMnO_3$  (La: lanthane, A = Ca, Sr, Ba...) [16].

En fait, ce sont les structures pérovskites déformées qui sont les plus fréquemment rencontrées telles que les distorsions rhomboédriques et orthorhombiques. Il existe cependant d'autres symétries : quadratique, monoclinique.... mais elles sont très rares.

En général, on peut expliquer ces déformations soit par la variation de la taille relative des cations entraînant une déformation des polyèdres de coordination [17], soit par des phénomènes d'ordre électronique tel que l'effet Jahn-Teller [18, 19].

Pour donner un lien entre la stabilité de la structure pérovskite  $ABO_3$  et les rayons des cations des sites A et B, Goldschmidt [20], a défini le facteur de tolérance  $t$  tel que :

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

Avec  $r_A$ ,  $r_B$  et  $r_O$  sont respectivement les rayons des cations des sites A, B et de l'oxygène.

Ce facteur caractérise l'adéquation entre les deux sous-réseaux "AO" et "BO". La structure pérovskite est stable lorsque  $0,75 < t < 1,02$ .

Pour  $t = 1$ , la structure est cubique [21]. Pour des valeurs proche de 1, la symétrie est rhomboédrique ( $R\bar{3}C$ ) comme pour  $LaAlO_3$  [22, 23] qui résulte d'une inclinaison des octaèdres selon la direction [111]. Pour des valeurs plus faibles, on peut observer une structure orthorhombique (Pnma) de type  $GdFeO_3$  [24]. Lorsque le rayon du cation A est si élevé que  $t$  devient supérieur à l'unité, la structure évolue vers une symétrie hexagonale, telle que celle observée pour  $BaMnO_3$  [25, 26].

### ✚ Structure rhomboédrique :

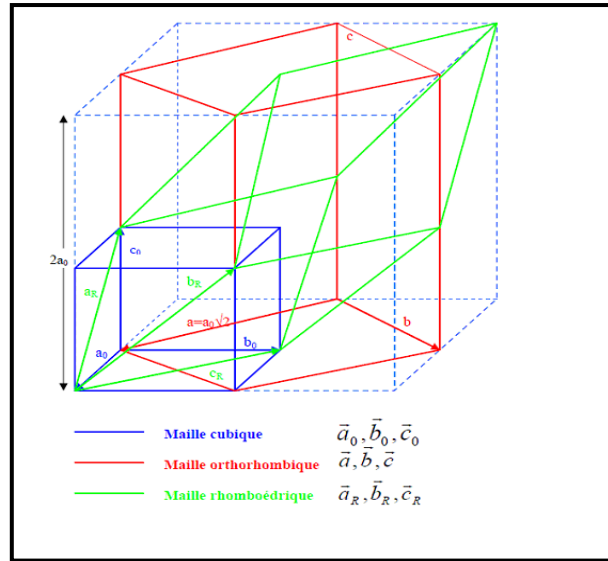
La structure rhomboédrique résulte de la distorsion de la structure cubique idéale  $ABO_3$  le long de la diagonale du cube (**Figure. I.2**). C'est une maille élémentaire contenant deux unités formulaires  $ABO_3$ . Elle est décrite dans la maille hexagonale dont les paramètres sont  $a_h = b_h = \sqrt{2}a_c$  et  $c_h \approx 2a_c\sqrt{3}$  où  $a_c$  est le paramètre de maille de la pérovskite idéale.

Les paramètres de maille primitive rhomboédrique  $a_R$  et  $\alpha_R$  sont reliés à ceux de la maille hexagonale par les relations :

$$a_R = \frac{1}{3}\sqrt{3a_h^2 + c_h^2}$$
$$\sin\left(\frac{\alpha_R}{2}\right) = \frac{3}{2\sqrt{3 + \frac{c_h^2}{a_h^2}}} = \frac{1}{2} \frac{a_h}{a_R}$$

### ✚ Structure orthorhombique :

Dans le cas de la structure orthorhombique due à la distorsion de la structure cubique idéale le long de la diagonale de la face du cube, on aboutit à une maille élémentaire contenant quatre unités formulaires  $ABO_3$  et qui peut être décrite dans le groupe d'espace  $Pbnm$  comme un parallélépipède de dimension  $a = b \approx a_c$  et  $c \approx 2a_c$ ,  $a_c$  étant le paramètre de la maille cubique **[21]** (**Figure. I.2**). Toutefois, il faut noter que l'on distingue deux types de structures orthorhombiques, l'une est notée « O-orthorhombique » pour laquelle  $c/a < \sqrt{2}$  qui correspond à un effet Jahn-Teller coopératif alors que l'autre est notée « O'-orthorhombique » pour laquelle  $c/a > \sqrt{2}$  qui correspond à un effet Jahn-Teller non coopératif.



**Figure.I.2** : Relation entre les différentes symétries qui décrivent les pérovskites

### I-3. Origines de la déformation structurale :

#### I-3.1. Effet de taille

La taille des cations occupant les sites A et B joue un rôle générateur dans l'arrangement des octaèdres  $BO_6$ . La présence de ces cations trop gros ou trop petit qui entraîne souvent une déformation de la structure cubique idéale. Goldschmidt [27] a défini un paramètre permettant de distinguer la distorsion de la structure en fonction de la taille appelé coefficient de tolérance  $t$  donné par:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} = \frac{d_{A-B}}{\sqrt{2}d_{B-O}}$$

Avec :

- \*  $r_A$ : rayon ionique du site A ;
- \*  $r_B$ : rayon ionique du site B ;
- \*  $r_O$ : rayon ionique de l'oxygène O ;
- \*  $d_{(A-B)}$  : distance moyenne entre A et B ;
- \*  $d_{(B-O)}$  : distance moyenne entre B et O.

La structure est cubique pour  $t = 1$ ; pour  $t$  compris entre 0,75 et 1, la structure idéale subit des déformations qui peuvent aboutir à d'autres symétries souvent rhomboédriques ou orthorhombiques.

Ces distorsions sont principalement dues à un cation A de petite taille et se traduisant par une inclinaison des octaèdres  $\text{BO}_6$  qui permet d'optimiser la distance A-O et d'accommoder le cation A dans l'espace entre les octaèdres. Ceci a pour conséquence la réduction de la valeur de l'angle B-O-B, initialement égale à  $180^\circ$  dans la pérovskite idéale. Il faut cependant signaler que le facteur de Goldschmidt ne tient compte que des effets stériques et ne constitue donc qu'un moyen semi quantitatif pour décrire les différentes distorsions dans la pérovskite.

### *I-3.2. Etat électronique et structure cristalline des manganites*

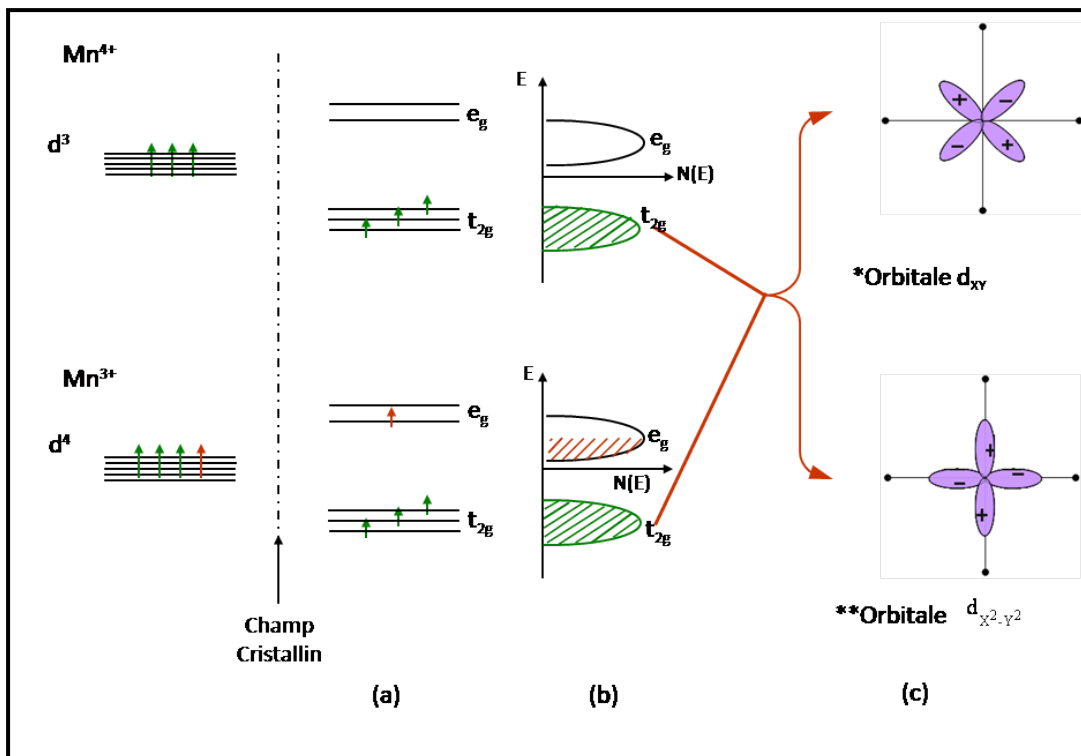
#### *Effet du champ cristallin*

Selon le degré d'oxydation du cation occupant le site A (II, III ou IV), le manganèse aura un degré d'oxydation (IV), (III) ou (II), respectivement. L'ion manganèse  $\text{Mn}^{3+}$  possède une configuration électronique  $3d^4$ , alors que la configuration de l'ion  $\text{Mn}^{4+}$  est  $3d^3$ . En raison d'un fort couplage magnétique de Hund ( $J_H$ ) entre les moments de spins portés par les électrons de chaque orbitale ( $J_H \approx 2 \sim 3$  eV), les ions manganèses sont dans une configuration de haut spin (**Figure.I.3.a**).

Inséré dans un complexe octaédrique, l'ion Mn subit le champ électrostatique de son environnement d'oxygène local (champ cristallin), de symétrie octaédrique (on s'arrête dans l'évaluation du champ cristallin aux premiers voisins). Cette symétrie du champ cristallin lève la dégénérescence de l'orbitale  $d^3$  (**Figure. I.3. b**): les niveaux électroniques de l'ion libre sont éclatés en un sous niveau  $t_{2g}$  triplement dégénéré (orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$ ) et un sous niveau  $e_g$  doublement dégénéré (orbitales  $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$ ).

D'autre part, les orbitales atomiques sont fortement hybridées avec les niveaux 2p des oxygènes. On doit alors considérer qu'elles forment des bandes liantes et anti-liantes de caractère  $e_g$  et  $t_{2g}$  séparées par un gap d'énergie légèrement inférieur à la répulsion de Hund  $J_H$ . On peut alors considérer que le Mn est dans une configuration de haut spin. Les bandes  $e_g$  ou  $t_{2g}$  doivent alors être considérées comme des bandes complètement polarisées en spin. La

bande  $t_{2g}$  est pleine pour les deux types d'ions Mn. Elle constitue la bande de valence des composés  $D^{2+}MnO_3$  ne contenant formellement que des ions  $Mn^{4+}$ , ces derniers sont donc isolants (**Figure.I.3.b**). Les composés du type  $R^{3+}MnO_3$  constitués formellement d'ions  $Mn^{3+}$  ont au contraire une bande de valence (la bande  $e_g$  cette fois-ci) à demi-remplie. Nous allons dans le paragraphe suivant discuter leur conduction.



**Figure.I.3 :** (a) Eclatement du niveau  $d$  par le champ cristallin octaédrique des ions  $Mn^{4+}$  et  $Mn^{3+}$  en un niveau de plus haute énergie  $e_g$ . (b) Représentation des densités d'état des deux ions. L'ion  $Mn^{3+}$  présente une bande  $e_g$  à demi-remplie. (c) Diagramme des fonctions d'ondes : \* Orbitale  $d_{xy}$ ; \*\* Orbitale

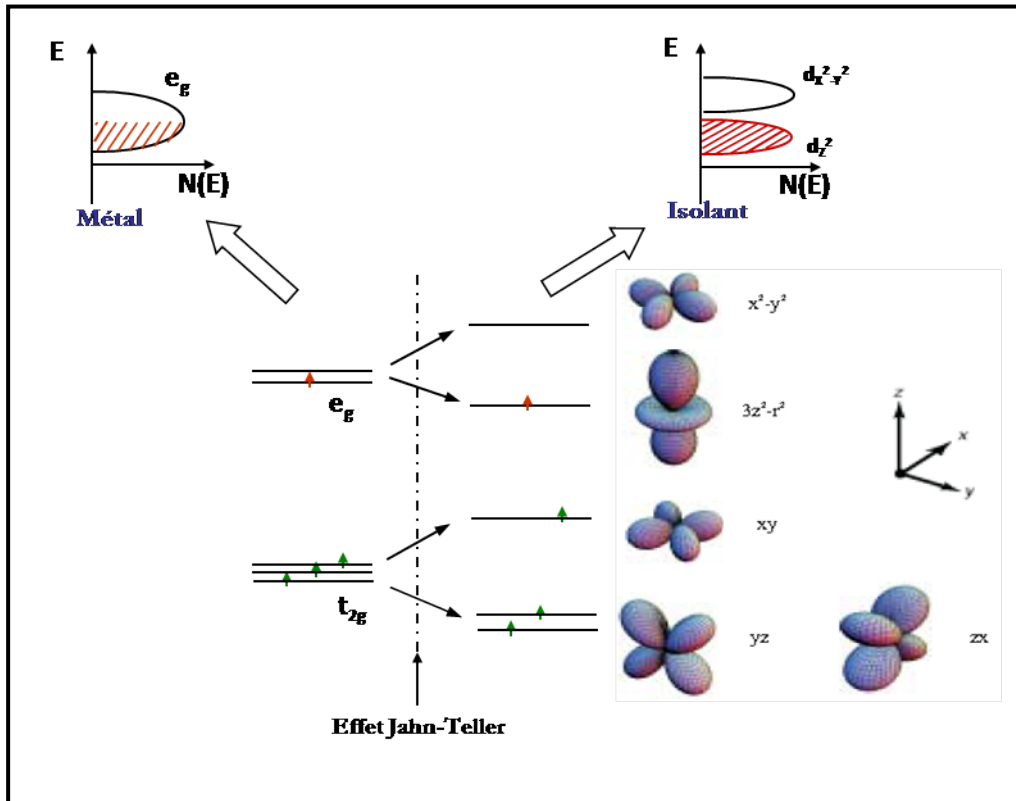
#### ⚡ Effet Jahn-Teller

Jahn et Teller ont énoncé en 1937 leur théorie: "Toute molécule non linéaire dans un état électronique dégénéré se déforme de manière à diminuer sa symétrie, lever sa dégénérescence et minimiser son énergie" [28]. En effet la répartition des orbitales

$d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$  sur le niveau électronique  $e_g$  est dissymétrique dans le cas de l'ion  $Mn^{3+}$ . C'est l'effet Jahn-Teller (*Figure.1.4*).

Dans ce cas l'orbitale  $e_g$  est occupé par un seul électron ce qui conduit à une lacune électronique sur les orbitales  $d_{z^2}$  ou l'orbitale  $d_{x^2-y^2}$ . Deux types de configuration d'énergie équivalentes se présentent ( $d_{z^2}^1 d_{x^2-y^2}^0$  ou  $d_{z^2}^0 d_{x^2-y^2}^1$ ), les électrons passent donc librement d'une orbitale à l'autre. Selon Jahn-Teller cet état est métastable, il évolue vers une configuration plus stable. Cette évolution est accompagnée d'une :

- ◆ Déformation de l'octaèdre ce qui entraîne une variation du champ cristallin. Le niveau  $e_g$  s'éclate en deux sous niveaux distincts de différentes énergies :



*Figure.1.4 : Levée de dégénérescence de l'orbitale  $e_g$  d'un ion  $Mn^{3+}$  par effet Jahn-Teller abaissant la symétrie locale de l'octaèdre  $MnO_6$ . Cet effet s'accompagne de l'ouverture d'un gap dans la bande de conduction  $e_g$ .*

\* Configuration  $d_{z^2}^1 d_{x^2-y^2}^1$  : dans ce cas tout au long de l'axe z les anions sont plus éloignés de la charge du cation Mn que les anions orientés suivant les axes x et y.

\* Configuration  $d_{z^2}^1 d_{x^2-y^2}^1$  : dans ce cas c'est l'orbitale  $d_{x^2-y^2}$  qui est occupé ce qui entraîne un rapprochement des anions suivant l'axe z et un éloignement équatoriaux des anions.

◆ Formation d'une bande interdite au niveau de Fermi conduisant à une localisation de charge.

## II. Couplage magnétique

Si l'on considère la structure perovskite, on observe que les ions Mn sont assez éloignés les uns des autres, avec la présence entre deux atomes de manganèse d'un atome d'oxygène.

Le couplage magnétique entre les atomes de manganèse s'effectue donc par l'intermédiaire de l'oxygène. Cela a été décrit par Zener [29,30] sous le terme de double échange alors que Le couplage magnétique de super-échange a été décrit par Anderson [31-33] et Goodenough [34,35]. Avec cette approche, on est en mesure de prévoir le type de couplage suivant les configurations électroniques et l'hybridation des orbitales des ions magnétiques (existence d'électrons non appariés) et non magnétiques.

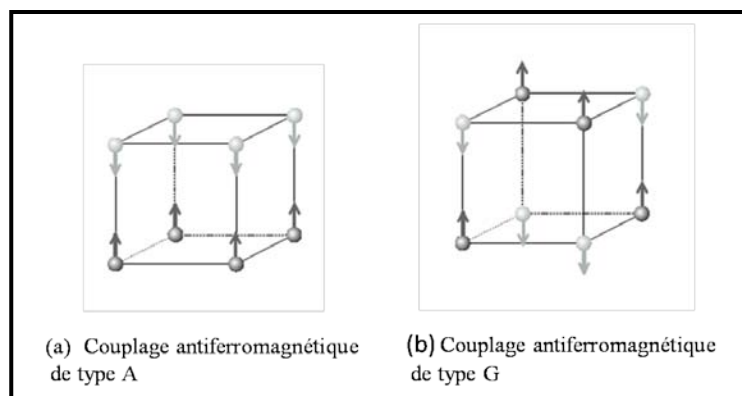


Figure I.5: Représentation des couplages magnétiques selon Wollan et Koehler [36].



Ces interactions d'échange sont décrites par un hamiltonien de type Heisenberg de la forme :

$$H = - \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$$

Avec  $S_i$  et  $S_j$  qui représentent les spins localisés sur les sites  $i$  et  $j$ , et  $J_{ij}$  l'intégrale d'échange entre ces spins. Lorsque  $J_{ij}$  est positif, cela est associé à un couplage ferromagnétique, alors que si l'intégrale d'échange est négative, on l'associe à un couplage de type antiferromagnétique.

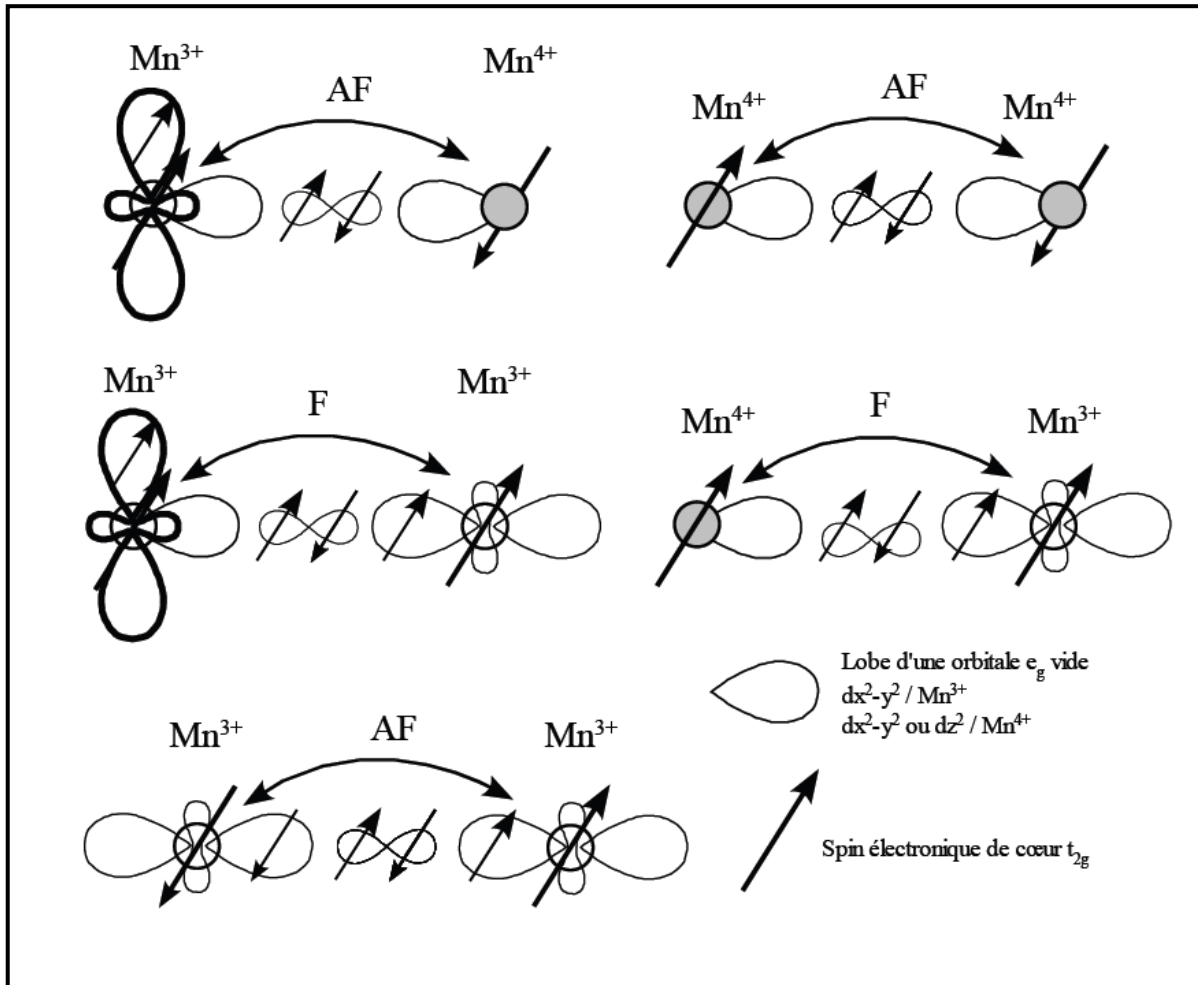
En général, deux types d'interaction sont à considérer au niveau de l'intégrale d'échange  $J_{ij}$ , à savoir les interactions cation-cation et cation-anion-cation. Le recouvrement des orbitales entre cations étant faible du fait de la présence de l'atome d'oxygène. On étudiera principalement les interactions cation-anion-cation, qui correspondent au modèle de super-échange détaillé par Goodenough [35].

### ***II.1. Le modèle du super-échange***

Le mécanisme de "super-échange" a été proposé pour la première fois par Kramers et rediscuté par la suite par Anderson [37]. L'une des conditions de ce mécanisme est le caractère ionique des composés, c'est à dire, dans le cas des manganites, l'existence de cations  $Mn^{4+}$  et  $Mn^{3+}$  (le dernier présentant une distorsion du type *Jahn-Teller*) et d'anions  $O^{2-}$ . L'idée fondamentale de ce mécanisme, est le mélange des états excités avec l'état fondamental d'un système contenant des cations séparés par un anion. Les états excités sont obtenus en transférant un électron depuis l'une des orbitales 2p de l'oxygène vers une orbitale vide ou demi remplie des cations. Avec ce modèle on peut prévoir, en fonction du remplissage des orbitales d cationiques, situées de part et d'autre de l'ion oxygène, la nature des interactions magnétiques entre ces cations. Des études ultérieures, effectuées par Wollan et Koehler [38] dans le système  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ , ont montré que le modèle de super-échange proposé par Kramers et Anderson ne permettait pas d'expliquer tous les résultats obtenus expérimentalement, notamment la diversité des structures magnétiques observées par diffraction des neutrons. Goodenough a observé que si l'on introduit une composante due au caractère covalent des liaisons, il est possible d'expliquer certaines propriétés observées dans les spinelles [39], comme par exemple la distorsion quadratique que certaines d'entre elles subissent, ou encore leurs propriétés magnétiques, qui ne pouvaient être expliquées en considérant une image purement ionique. Il a ensuite appliqué cette idée dans le cas des

composés de structure pérovskite, notamment celui des manganites [40], en faisant une distinction entre les différents types de liaisons susceptibles d'être rencontrées dans ces composés. Ainsi, une liaison ionique se forme lorsque le cation a ses orbitales  $e_g$  vides dirigées en dehors de la direction de l'anion. Des liaisons métalliques se forment si l'anion  $O^{2-}$  est placé entre les deux cations  $Mn^{3+}$  et  $Mn^{4+}$  dans un réseau désordonné, conduisant à la délocalisation des électrons par double échange. La différence importante par rapport au modèle ionique est l'existence d'une liaison semi-covalente, qui se forme par recouvrement entre une orbitale pleine de l'anion avec une orbitale vide du cation. Dans une liaison covalente normale, les deux électrons de l'anion, de spins opposés, ont une égale probabilité d'appartenir à l'anion ou au cation. Par contre, lorsque le cation possède un moment magnétique orienté, l'électron possédant un spin ayant une orientation identique à celle du cation, en raison des forces de couplage (*règle de Hund*), aura une probabilité plus grande de se trouver sur le cation que l'autre électron. Cette liaison sera stabilisée par partage d'un seul électron, d'où l'appellation "semi-covalente". Cette liaison est la plus forte et donc la plus courte. Elle existe seulement en dessous de la température de mise en ordre magnétique. La liaison ionique est la plus faible et donc la plus longue.

En fonction du taux de substitution et de la nature des cations sur le site A, plusieurs types de liaisons peuvent exister simultanément. On peut même avoir des situations dans lesquelles un cation manganèse forme différents types de liaisons avec l'oxygène voisin. Goodenough a montré qu'on pouvait expliquer ainsi la multitude de structures magnétiques observées expérimentalement dans le cas des manganites. Kanamori [41] a analysé les interactions entre les différentes symétries possibles et les a comparées avec les résultats expérimentaux dans le cas de plusieurs types d'oxydes de métaux de transition. Le résultat est une série de règles d'échange magnétique, dites règles de "super - échange" de Goodenough-Kanamori-Anderson, schématisées sur la [Figure I.6](#).



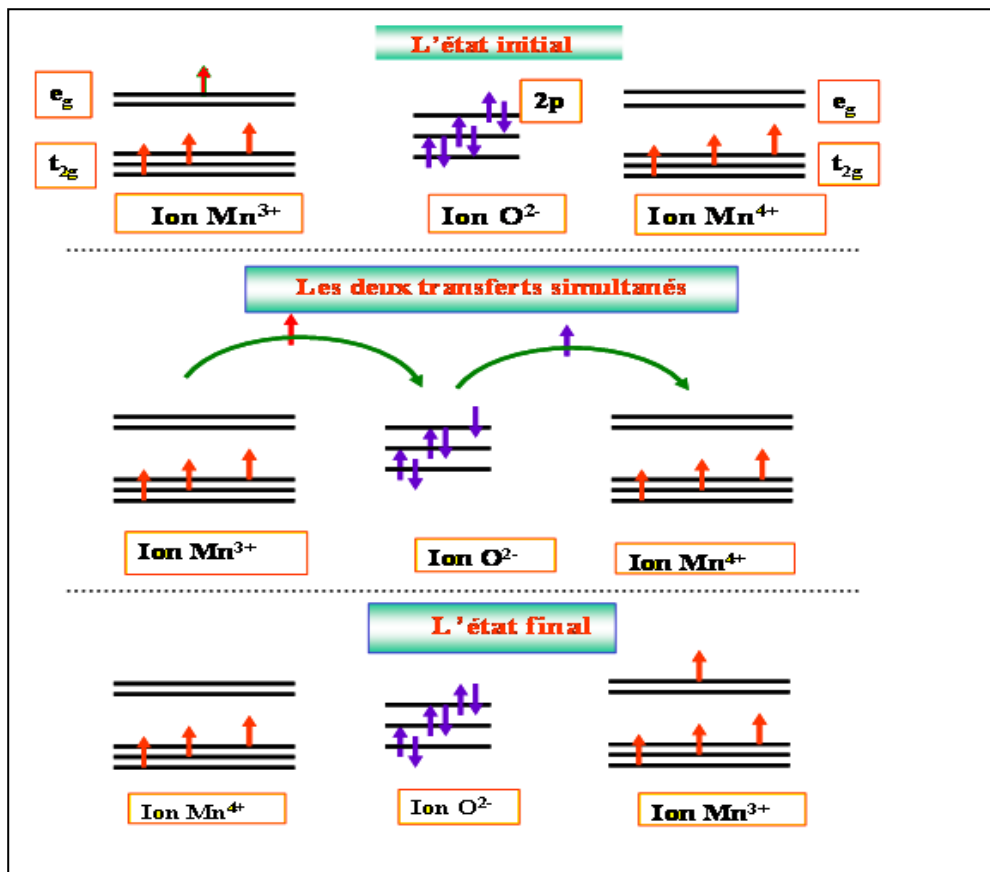
**Figure I.6 :** Interaction entre différents types d'orbitales et règles de super-échange correspondantes.

Ces règles peuvent se comprendre si on prend en compte le principe de Hund qui dit que l'ajout d'un électron dans une orbitale libre d'un système ayant un spin non nul se fait de manière à obtenir une multiplicité de spin maximale.

## II. 2. Le double échange.

En 1951, Zener [42, 43] a introduit pour la première fois un autre type de couplage d'échange pour expliquer le ferromagnétisme induit par l'introduction de Mn<sup>4+</sup> afin d'expliquer la conductivité élevée dans les composés de formule La<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (A = Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>,...). Le processus de double échange prend en compte le saut des électrons e<sub>g</sub> entre les sites des ions Mn<sup>3+</sup> et des ions Mn<sup>4+</sup>. Ce mécanisme d'échange, comme le super échange,

est un couplage indirect via les ions oxygènes. Cependant, pour satisfaire la règle de Hund, le produit scalaire entre les spins des électrons  $t_{2g}$  des ions  $Mn^{3+}$  et  $Mn^{4+}$  joue un rôle dans la probabilité de saut de cet électron  $e_g$  qui est d'autant plus grande si les spins sont parallèles. Dans ce processus, il existe deux mouvements simultanés (d'où le nom de double échange) : un électron  $e_g$  des  $Mn^{3+}$  se délocalise sur le site de l'oxygène, et en même temps, un électron du site de l'oxygène se délocalise sur le site  $e_g$  de  $Mn^{4+}$  (Figure I.7).



**Figure I.7 :** Mécanisme de double échange entre  $Mn^{3+}$  et  $Mn^{4+}$  d'après Zener.

L'interaction de double échange est donc de type ferromagnétique. Ainsi, le transfert d'électron s'accompagne d'alignement des moments magnétiques des ions manganèse avec apparition d'une aimantation macroscopique c'est-à-dire d'un couplage ferromagnétique entre les ions  $Mn^{3+}$  et  $Mn^{4+}$ . Zener évoquait le couplage de Hund comme la principale raison de la présence du ferromagnétisme. Dans cette situation, quand les électrons  $e_g$  sautent directement d'un site de manganèse à l'autre, leur énergie cinétique est minimisée si tous les spins sont

alignés. Cette théorie peut être appliquée aux pérovskites de manganèse pour expliquer la forte corrélation entre la conductivité et le ferromagnétisme.

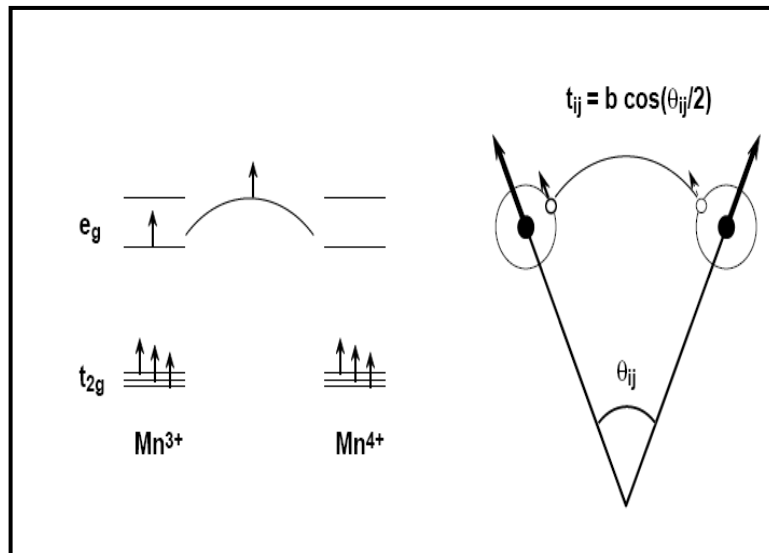
P.G. de Gennes [44] a proposé en 1960 un modèle de double échange entre les spins non colinéaires et a calculé l'intégrale d'échange (*proportionnelle au cosinus de l'angle entre les deux spins*) définie par:

$$t_{ij} = b_{ij} \cos\left(\frac{\theta_{ij}}{2}\right)$$

Avec :  $b$  : constante.

- $t_{ij}$ : l'angle entre les spins des électrons  $t_{2g}$  des ions  $Mn^{3+}$  et  $Mn^{4+}$ .

Le champ magnétique favorise l'orientation parallèle des spins, augmentant ainsi la conductivité par mécanisme de double échange, donnant naissance à la magnétorésistance (**Figure I.8**) :



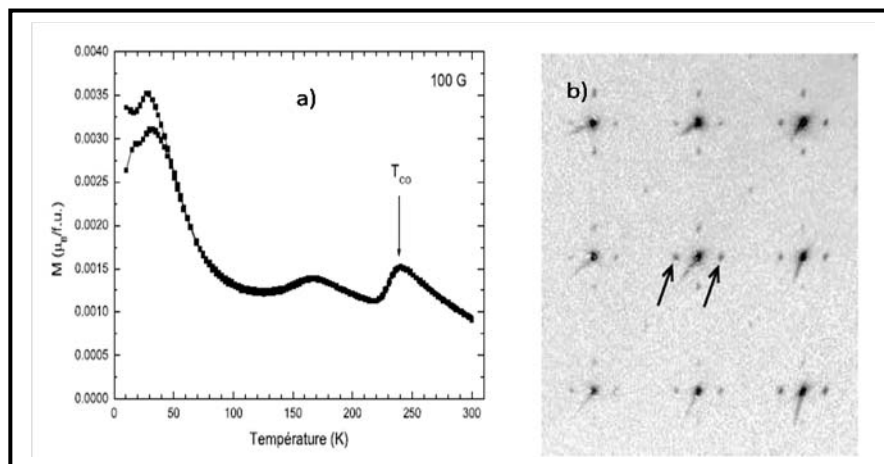
**Figure I.8:** Double échange de Gennes entre deux spins non colinéaires.

Ce modèle simple, repris en 1972 par les calculs théoriques de K. Kubo et ses collaborateurs [45] a permis de comprendre l'existence de la magnétorésistance observée près

de  $T_C$  dans certains composés à cette époque, notamment dans  $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ , étudié par C.W. Searle et ses collaborateurs [46] en 1969.

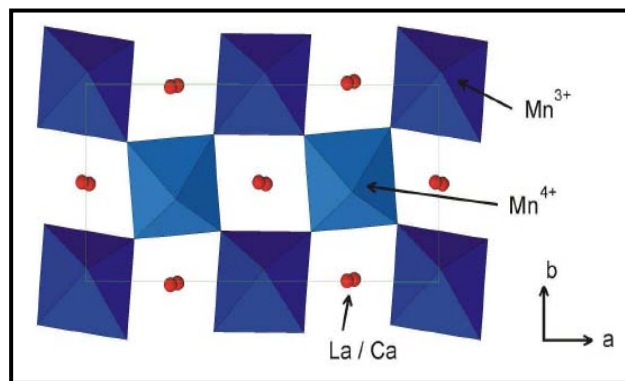
### II. 3. L'ordre des charges

L'un des points essentiels dans la caractérisation structurale des manganites réside dans la compréhension du phénomène de mise en ordre des charges, charge ordering ou CO selon le terme anglophone. L'ordre des charges est observé quand les électrons se localisent du fait de la mise en ordre dans le réseau cristallin, des cations présentant des valences différentes, rendant ainsi le matériau isolant. Cet ordre de charges apparaît de façon importante dans les diagrammes de phases de type  $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  comme il a été montré par Wollan et al. [46] et Jirák et al. [47], respectivement pour les systèmes (La, Ca) et (Pr, Ca). On retrouve aussi cette propriété dans les oxydes de manganèse en couches minces de type Ruddlesden-Popper comme  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$  [48],  $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  [49] et  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$  [50]. Le domaine d'existence de l'ordre de charges s'étend de  $0,3 < x < 0,75$  pour les systèmes  $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  en fonction des cations présents [51]. La température de transition de mise en ordre des charges, notée  $T_{CO}$ , se manifeste par des anomalies sur les courbes de mesure de résistivité ou d'aimantation (*Figure I.9 (a)*) et par l'apparition de taches supplémentaires sur les clichés de diffraction électronique ou des rayons X (*Figure I.9 (b)*), et par des pics supplémentaires sur les diagrammes de diffraction des poudres.



**Figure I.9:** Mise en évidence expérimentale de l'ordre de charges, dans le cas de la composition  $\text{Pr}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$  (a) et  $\text{Pr}_{0,5}\text{Ca}_{1,5}\text{MnO}_4$  (b) [52].

Une forte corrélation existe entre la mise en ordre des charges et le magnétisme. Ainsi Goodenough [34] a mis en évidence l'ordre de charges dans la composition  $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$  et propose une possibilité de la mise en ordre des orbitales associée à l'ordre de charges. La mise en ordre des charges est facile du fait que cette composition contient autant d'ions  $\text{Mn}^{3+}$  que  $\text{Mn}^{4+}$ . La structure correspondant à l'état d'ordre de charges, représentée sur la *figure 1.9*, est ensuite observée en microscopie électronique, diffraction des rayons X et des neutrons [52].



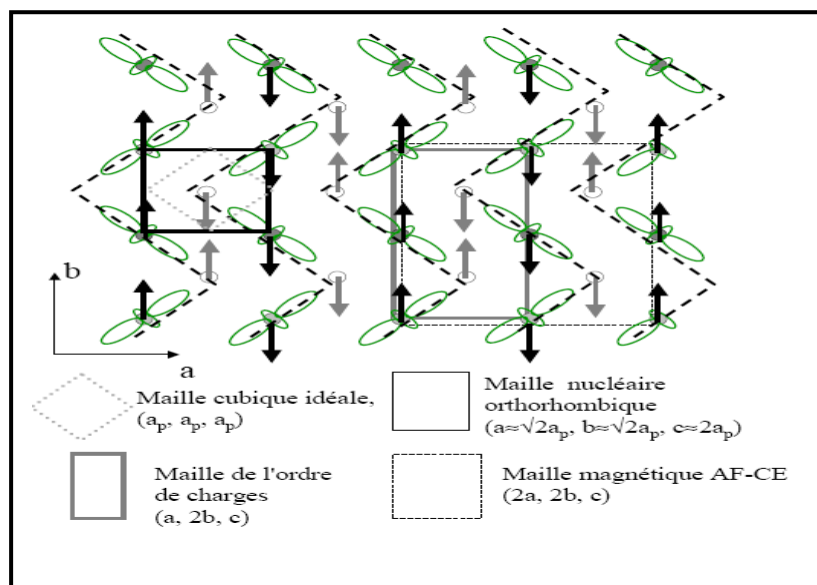
*Figure 1.10: Structure d'ordre de charges pour le composé  $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ , présentant deux types d'octaèdres associés aux cations  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$ .*

Cette structure ayant une symétrie  $P2_1/m$ . Elle est caractérisée par le dédoublement de l'axe a par rapport à la structure existant au-dessus de  $T_{\text{CO}}$  et de symétrie Pnma. Les octaèdres  $\text{MnO}_6$  associés aux ions  $\text{Mn}^{4+}$  ne présentent pas de distorsion significative, avec des distances dans le plan équatorial de 1,915 Å. Les octaèdres associés aux ions  $\text{Mn}^{3+}$ , quant à eux, présentent deux distances différentes dans le plan équatorial, 1,92 Å et 2,07 Å entraînant une distorsion de l'octaèdre associée à l'effet Jahn-Teller.

Ces différentes études mettent en évidence un antiferromagnétisme [36], représenté sur la *figure 1.10*. Cette structure magnétique est caractérisée par des chaînes en zig-zag ferromagnétiques couplées antiferromagnétiquement dans le plan (a, b), ces mêmes plans étant couplés antiferromagnétiquement selon l'axe c. La structure magnétique se caractérise par un dédoublement des paramètres a et b, tenant compte d'une alternance des ions  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$ . Cette alternance permet de considérer deux sous-réseaux magnétiques indépendants

dont le premier sous-réseau, correspondant aux ions  $Mn^{3+}$ , se caractérise par des lignes ferromagnétiques selon l'axe  $b$ , empilées d'une façon antiferromagnétique.

La *figure 1.11* représente aussi le modèle d'ordre orbitaire proposé par Goodenough, caractérisé par les lobes des orbitales  $dz^2$  selon les chaînes ferromagnétiques en zig-zag. On retrouve dans ces représentations les couplages magnétiques évoqués plus haut.



*Figure 1.11: Structure magnétique de type CE, d'après Goodenough [34].*

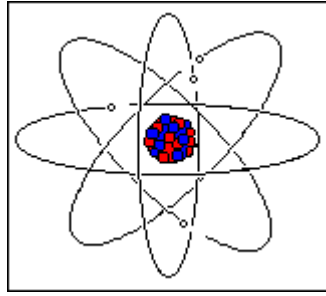
### III. Propriétés magnétiques de pérovskites

#### III. 1. Généralités

Les propriétés magnétiques des matériaux proviennent des courants électriques existant à l'échelle microscopique en leur sein. Il existe donc :

- Le mouvement orbital : c'est le mouvement des électrons autour de noyau.
- Le mouvement de spin : c'est le mouvement de rotation de lui même.





*Figure I.12: Mouvement des électrons.*

- *l'électron (blanc)* : particule portant une charge négative, tournant autour du noyau.
- *le proton (rouge)* : particule portant une charge positive, située dans le noyau, pesant environ 1850 fois la masse de l'électron.
- *le neutron (bleu)* : particule sans charge, située dans le noyau, pesant la même masse que le proton.

### **III. 2. Les différentes classes de matériaux :**

#### **III. 2. 1. Généralité**

A l'état libre, un atome est magnétique s'il est porteur de moment magnétique permanent représenté par un vecteur de module constant. Tous les matériaux sont formés d'un ensemble d'atome qui peuvent être soit magnétique soit non magnétique. Dans le cas de l'ensemble magnétique la direction et parfois le module des moments magnétiques peuvent dépendre de l'environnement particulier du chaque atome (nature et position des atomes voisins, température et champ magnétique appliqué). Ces moments magnétiques peuvent s'aligner en appliquant un champ magnétique qui produit une aimantation  $M$  proportionnelle au champ d'induction  $H$ .

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

Où  $\chi$  désigne le coefficient de proportionnalité appelé susceptibilité magnétique.

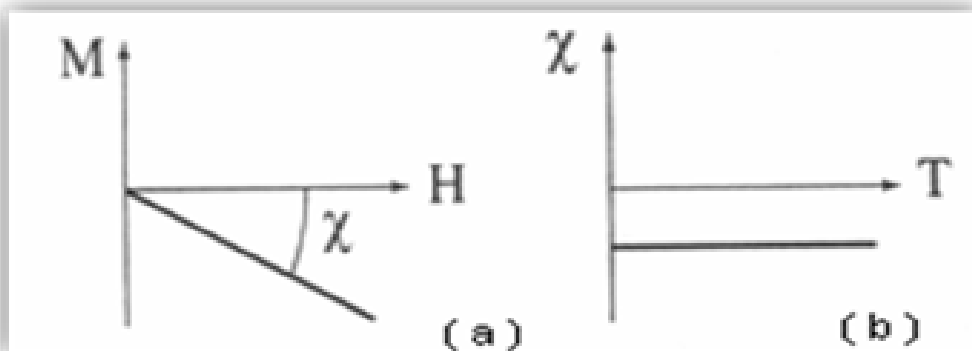
Dans le cas des matériaux anisotropes, l'aimantation peut s'écrire sous la forme

$$M_i = \sum_j \chi_{ij} H_j$$

Où la susceptibilité magnétique est un tenseur symétrique d'ordre deux. Ainsi, selon le signe et la valeur de  $\chi$ , on distingue différents types de magnétisme.

### III. 2. 2. Le diamagnétisme.

Si  $\chi < 0$ , on parle de diamagnétisme. L'intensité de l'aimantation induite est dans la direction opposée au champ inducteur. Les lignes de champ H ne pénètrent pas dans un matériau diamagnétique parfait. La perméabilité est donc nulle. Tous les corps présentent un phénomène de diamagnétisme parce que son origine provient de la déformation des orbites électroniques des atomes sous l'action d'un champ extérieur *figure I.13*. Ce phénomène est réversible puisque le champ extérieur disparaît, l'action disparaît. Exemple Le quartz c'est matériaux diamagnétique.



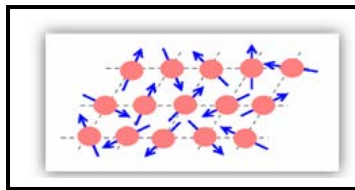
*Figure I.13 : Variation de l'aimantation en fonction du champ (a), la susceptibilité diamagnétique est négative et indépendante de la température (b)*

### III. 2. 3. Paramagnétisme :

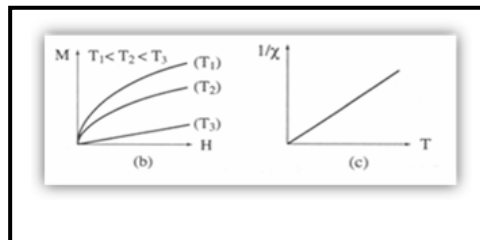
Une substance paramagnétique est toute substance qui contient des atomes magnétiques dont les moments sont désordonnés dans toutes les directions à cause de leur agitation thermique (*Figure I.14*).

Par définition, tous les matériaux qui ne sont pas diamagnétiques sont paramagnétiques, c'est-à-dire  $\chi > 0$ . Dans un matériau paramagnétique, les atomes ont un moment magnétique non

nul, et désordonné dans toutes les directions à cause de leur agitation thermique . Sous l'action d'un champ extérieur, ces moments magnétiques s'orientent et augmentent le champ H appliqué. Comme pour le diamagnétisme, il s'agit d'un phénomène faible et temporaire. Contrairement au diamagnétisme, la réponse d'un matériau paramagnétique vise à renforcer l'action du champ H extérieur. Notons que ce phénomène diminue avec l'augmentation de la température puisque l'agitation thermique désoriente les dipôles magnétiques élémentaires. Les argiles contenant du fer sont paramagnétiques. En absence du champ magnétique, les moments magnétiques sont disposés au hasard et se compensent en moyenne de telle sorte que l'aimantation totale soit nulle. Ce dernier est non nul si on applique un champ magnétique **B** qui devient de plus en plus importante vers les très basses températures. (*Figure I.15. (b)*)



*Figure I.14 : moments magnétiques complètement désordonnés en absence du champ.*



*Figure I.15. (b) : aimantation en fonction du champ pour différentes températures ; (c) l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température [55].*

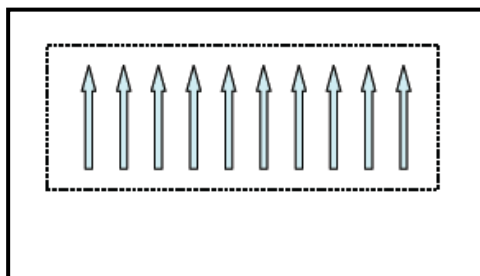
### III. 2. 3. Le ferromagnétisme.

Dans un composé ferromagnétique, l'intégrale d'échange est positive ( $\theta_p$  est positive), ce qui conduit à un couplage parallèle des moments magnétiques (*Figure I.16*). Il s'ensuit un alignement des moments magnétiques à l'échelle microscopique et l'apparition d'une

aimantation spontanée microscopique sans champ magnétique appliqué. Dans un matériau ferromagnétique coexistent trois types d'interactions : les interactions d'échange, les interactions avec le réseau et les interactions dipolaires magnétiques. L'impossibilité de satisfaire à la fois les exigences associées à toutes les interactions conduit à l'établissement d'une structure en domaines des moments magnétiques. La configuration ainsi obtenue résulte d'un compromis, et peut, de ce fait, être aisément perturbée (Du Tremolet de Lacheisserie, 1999). L'état auquel aboutit le compromis dans le cas des systèmes de grande taille est celui qui a été suggéré par P. Weiss : la matière ferromagnétique se décompose en domaines élémentaires au sein desquels l'aimantation est orientée selon une direction de facile aimantation.

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

Pour le ferromagnétisme, la susceptibilité magnétique  $\chi$  est très élevée de l'ordre  $10^5$  ampères par mètre et varie avec  $H$ . Par conséquent l'aimantation spontanée est très élevée. Dans les substances ferromagnétiques, les moments magnétiques des atomes voisins sont parallèles entre eux (*Figure I.16*)

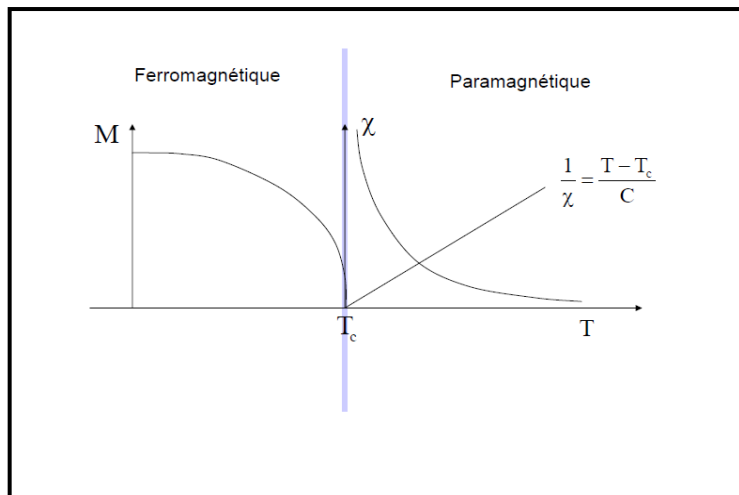


*Figure I.16 : Couplage parallèle des moments magnétiques dans un domaine ferromagnétique. Il existe une aimantation microscopique spontanée sans champ magnétique appliquée.*

La susceptibilité magnétique des substances ferromagnétiques est donnée par la loi de Curie-

Weiss :  $\chi = \frac{C}{T - \theta_p}$  avec  $\theta_p$  est la température critique appelée température de Curie.

Au-delà de la température de Curie  $\theta_p$  le corps perd toute organisation magnétique et devient paramagnétique [53-56].



**Figure 1.17** : représentation schématique d'un ordre de spin dans la matière Ferro

### III. 2. 4. Le ferrimagnétisme

Un matériau ferrimagnétique est un matériau qui possède deux sous-réseaux qui n'ont pas la même aimantation. Les moments de spins des atomes peuvent être opposés ; le moment résultant étant positif, ou négatif (**Figure 1.18**)

Pour les substances ferrimagnétiques les moments sont parallèles de sens inverse et d'intensité différente. [53] [54] [55]

Si les moments magnétiques d'une substance sont antiparallèles dans un domaine particulier du matériau et de grandeurs différentes, le moment magnétique total est différent de zéro. La substance est alors appelée ferrimagnétique. Il peut y avoir:

1. Un nombre égal de sous réseaux cristallins de directions opposées mais l'alignement magnétique d'un sous-ensemble peut être plus fort que l'autre. C'est le cas de la magnétite, la titan magnétite et les oxydes de fer ou fer et titane.

2. Le nombre de sous réseaux cristallins d'une direction est plus important que le nombre dans l'autre direction. C'est le cas de la pyrrhotite.

Le ferrimagnétisme disparaît si on dépasse une certaine température, appelée température de Curie.

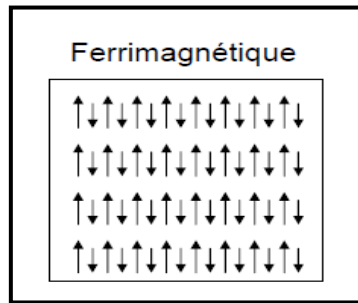


Figure I.18: Réseau de spin d'un matériau ferrimagnétique

Sur la courbe de la *figure I.19* représentant la susceptibilité en fonction de la température.

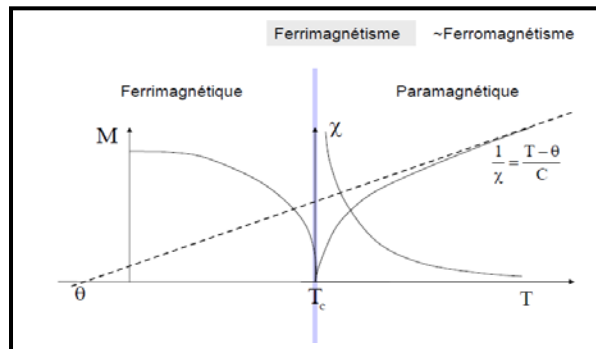
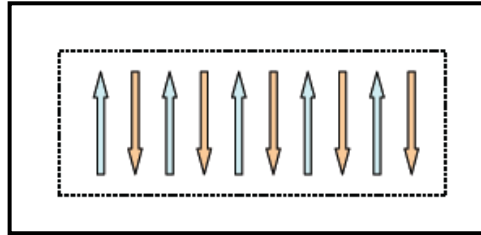


Figure I.19 : Variation de  $\frac{1}{\chi}$  en fonction de la température.

### III. 2. 5. Antiferromagnétisme :

Dans un composé antiferromagnétique, l'intégrale d'échange est négative ( $\theta_p$  est négative), conduisant à un couplage antiparallèle des moments magnétiques de deux sous-réseaux (*Figure I.20*). L'alternance du sens des moments des sous-réseaux engendre un moment résultant nul et il n'y a pas d'aimantation spontanée en l'absence de champ appliqué.

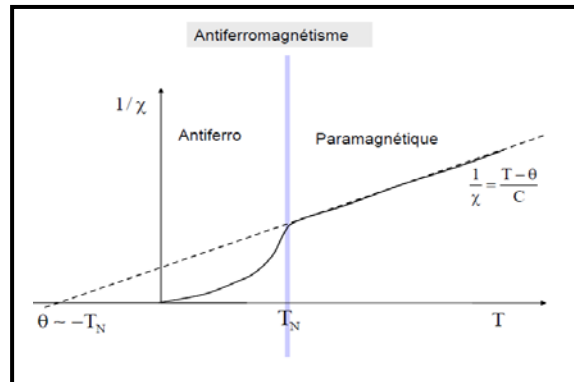
Dans les substances antiferromagnétiques, les moments des atomes sont fortement liés avec un couplage particulier caractérisé par arrangement antiparallèle.



**Figure I.20 :** Couplage antiparallèle des moments magnétiques de deux sous-réseaux dans un domaine antiferromagnétique. L'aimantation microscopique est nulle sans champ magnétique appliqué.

L'expression de la susceptibilité magnétique des composés antiferromagnétiques est donnée par la loi de Néel :  $\chi = \frac{C}{T + T_N}$  avec  $T_N$  est la température de transition, appelée température de Néel. (Figure I.21). Lorsque la température augmente la susceptibilité magnétique diminue jusqu'à la température de Néel  $T_N$ . Pour  $T > T_N$ , le composé devient paramagnétique.

[53-55]



**Figure I.21 :** Variation de  $\frac{1}{\chi}$  en fonction de la température.

Les différentes formes de magnétisme de quelques matériaux sont récapitulées dans le tableau suivant:

Tableau récapitulatif

| type                | $\chi=f(M)$ | $\chi=f(T)$ | hystérésis | matériau             | $\chi$            |
|---------------------|-------------|-------------|------------|----------------------|-------------------|
| diamagnétique       | NON         | NON         | NON        | eau                  | $-0,910^{-5}$     |
| paramagnétique      | NON         | OUI         | NON        | aluminium            | $2 \cdot 10^{-5}$ |
| ferromagnétique     | OUI         | OUI         | OUI        | fer                  | 3000              |
| antiferromagnétique | OUI         | OUI         | OUI        | chrome               | $\sim 10^{-2}$    |
| ferrimagnétique     | OUI         | OUI         | OUI        | Ferrite<br>$Fe_3O_4$ | $\sim 1000$       |

### IV. la phase de Griffiths dans la région paramagnétique

Les premiers, qui ont observé que le comportement de la susceptibilité magnétique dévie progressivement de la loi de Curie-Weiss avec l'augmentation de désordre ( $\sigma^2$ ) sont Rodriguez-Martinez et Attfield [57, 58]. Dans la même période, des mesures par spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE) effectuées par Oseroff *et al.* [59] montrent la coexistence d'un signal *ferromagnétique* et d'un signal *paramagnétique* au dessus de  $T_c$ . Ces auteurs ont mis en évidence la présence des interactions à courte distance et la formation des clusters de spin au dessus de  $T_c$ . Toutes ces observations supportent l'idée que le désordre gelé peut induire à des inhomogénéités nanométriques dans les manganites au dessus de  $T_c$  [60, 61]. Cependant le problème de la susceptibilité magnétique n'est pas si simple, plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer l'anomalie observée dans la susceptibilité à haute température.

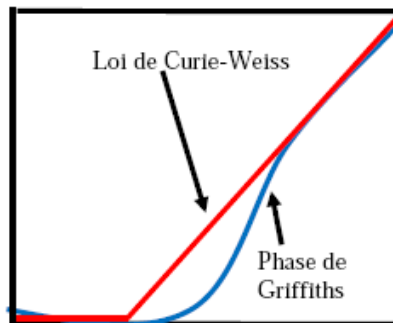
La notion de préformation des clusters *ferromagnétique* à une certaine température bien définie au dessus de la température d'ordre ( $T_c$ ) ressort également des descriptions théoriques de systèmes magnétiques dopés.

✚ Le modèle développé par Dagotto *et al.* [62, 63] et Burgy *et al.* [61] où ils ont montré que le désordre pour une transition du premier ordre (transition d'un état ferromagnétique métallique(FMM) à un état ordre de charge (OC) antiferromagnétique isolant (AFMI) résulte d'une **SP** magnétique au dessous d'une température caractéristique  $T^*$ , largement supérieur à de  $T_c$  (figure 1.19),  $T^*$  désigne ici la température de formation des clusters *ferromagnétique* qui dépend du désordre dans la phase *paramagnétique*.



✚ Le modèle de Griffiths a été proposé [64] pour expliquer les effets de la distribution aléatoire des spins sur l'aimantation d'un matériau *ferromagnétique* d'Ising dilué. La phase de Griffiths traduit, tout simplement, l'existence d'un ordre à courte portée des clusters *ferromagnétique* dans une matrice *paramagnétique* dans la région  $T_C^{Rand} \leq T \leq T_G$  ou  $T^{Rand}$  est la température d'ordre *ferromagnétique* dépendant du désordre et  $T_G$  est la température de transition pure ( $T_G$ : température caractéristique de Griffiths; température pour laquelle les clusters *ferromagnétique* commencent à se nucléés).

Griffiths remarque que la formation des clusters *ferromagnétique* dans la phase *paramagnétique* provoque un ralentissement de  $\chi(T)$  et donc une déviation de la loi de Curie-Weiss (Figure 1.22). Ces dernières années, la phase de Griffiths (GP) a connu un regain d'intérêt dans les systèmes d'électrons fortement corrélés. Par exemple, la GP a été évoqué pour expliquer le comportement non-liquide de Fermi dans les métaux dopés à fermions lourds à proximité d'un point critique quantique [65]. Le modèle de Griffiths est considéré comme applicable aux manganites tant que le désordre gelé induit par le dopage est analogue à la dilution aléatoire.



**Figure 1.22 :** Variation de la susceptibilité magnétique. En rouge comportement typique de la susceptibilité suivant la loi de Curie-Weiss. En bleue phase comportement typique de la susceptibilité suivant le modèle de Griffiths.

Le modèle de Griffiths a été utilisé pour la première fois en 2002 par Salamon *et al.* [66] pour analyser les données magnétiques et la chaleur spécifique des composés manganites  $\text{La}_{0,7}(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr})_{0,3}\text{MnO}_3$  près de  $T_C$ . Récemment, l'utilisation des techniques, comme la spectroscopie RPE [67-69] et la mesure de la susceptibilité magnétique [64-74], a permis de

mettre en évidence les caractéristiques de l'existence de la phase de Griffiths. La singularité de Griffiths est caractérisée par la coexistence d'un signal de résonance ferromagnétique (FM) et paramagnétique (PM) au dessus de la température d'ordre magnétique  $T_c$  et par la déviation de la loi de Curie- Weiss, qui sont identifiées comme le domaine de l'existence de la phase de Griffiths. Plusieurs études ont montré l'importance du désordre *corrélé* à la création et à l'amélioration de cette singularité [75-77]. Pour les manganites, il y a un accord, que la nucléation de cette phase est liée de façon catégorique à la présence de désordre gelé [66, 67,71-73,77].

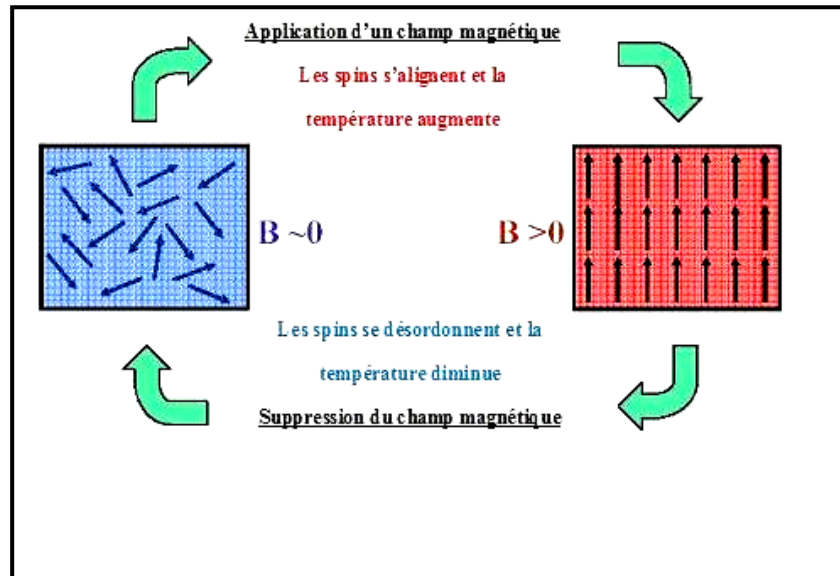
Dans plusieurs rapports, il a été mentionné que l'effet magnétocalorique colossale (CMR) doit être traité dans le cadre de la singularité de Griffith [66, 67, 72]. D'autres travaux [74] indiquent que la phase de Griffiths n'est pas nécessaire pour la magnétorésistance colossale (CMR) en montrant que des contraintes structurales peuvent être une approche alternative pour observer la magnétorésistance colossale (CMR). Jiang *et al.* [73] ont également signalé que la présence de la phase Griffiths pour la magnétorésistance colossale (CMR) n'est pas requise pour les manganites. Toutefois, la relation entre la phase de Griffiths et la magnétorésistance colossale (CMR) dans les manganites fait l'objet de discussions et d'études en cours.

### ***V. La Réfrigération magnétique.***

#### ***V. 1. Principe de la réfrigération magnétique :***

L'effet magnétocalorique (EMC) est défini comme étant le réchauffement ou le refroidissement de certains matériaux magnétiques sous l'application ou la suppression d'un champ magnétique extérieur. Cet effet est appelé la démagnétisation magnétique. L'entropie totale d'un matériau magnétique est la somme de l'entropie du réseau  $S_r$ , de l'entropie électronique ( $S_e$ ) et de l'entropie magnétique ( $S_M$ ). Dans la plus part des cas, l'entropie électronique et celle du réseau sont indépendantes du champ magnétique  $H$ . Par contre l'entropie magnétique dépend essentiellement de  $H$ . En effet l'application d'un champ magnétique a tendance à aligner les moments magnétiques. Étant donné que l'entropie totale des spins et du réseau reste constante (l'entropie électronique est négligeable devant l'entropie magnétique et celle du réseau), l'entropie se déplace du système de spins au réseau. Il en

résulte une diminution de l'entropie magnétique  $S_M$  et par conséquent une augmentation de l'entropie du réseau entraîne ainsi une production de chaleur. La quantité de chaleur produite ( $Q_1$ ) est évacuée par l'intermédiaire d'un fluide qui est généralement de l'eau.



**Figure I.23** : Principe de la réfrigération magnétique

Dans le cas contraire, quand le champ appliqué est enlevé de l'échantillon magnétique, les moments magnétiques tendent à devenir désordonnés et l'entropie magnétique  $S_M$  augmente ainsi. Une quantité de chaleur ( $Q_2$ ) sera pompée du réseau ce qui entraîne un refroidissement du matériau (*figure I.23*). Plusieurs études ont montré que dans le cas des réfrigérateurs magnétiques travaillant avec le gadolinium, on obtient un rendement de l'ordre de 60% d'un cycle de Carnot idéal [78, 79]. Notons à ce propos, que ce rendement est supérieur à celui obtenu dans le cas de la réfrigération conventionnelle (<40%). Ce meilleur rendement est attribué à la plus faible quantité d'énergie perdue et à la réduction de l'émission de  $\text{CO}_2$  pendant un cycle de réfrigération, d'où l'avantage de la réfrigération magnétique.

En se basant sur la loi de Curie-Weiss pour le ferromagnétisme, une importante variation de l'entropie magnétique  $\Delta S_m$  est attendue à la température de Curie  $T_C$ , où un matériau magnétocalorique subit une transition continue entre deux états magnétiques différents.

### V- 2- Effet de la magnéto-calorie :

Au voisinage de la température de Curie, un matériau ferromagnétique, soumis à un champ magnétique externe  $H$ , subit une transition de phase de second ordre. Le potentiel thermodynamique peut être décrit par la relation [80]:

$$\Phi = \Phi_0 + a M^2 + b M^4 - MH \quad (1)$$

où  $M = M_s + M_i$  est l'aimantation par unité de masse mesurée expérimentalement.  $M_s$  et  $M_i$  sont respectivement l'aimantation spontanée et l'aimantation induite par l'application d'un champ extérieur, alors que  $a$  et  $b$  sont des cts fonction de la pression et de la température.

A partir de la condition d'équilibre  $d\Phi/dM = 0$ , nous obtenons l'équation (2) décrivant l'aimantation au voisinage de la température de Curie [81]:

$$\alpha M + \beta M^3 = H \quad (2)$$

Les paramètres thermodynamiques  $\alpha$  et  $\beta$  dépendent de la pression  $P$  et de la température  $T$ . Les variations de  $\alpha$  et  $\beta$  en fonction de la température peuvent être connues en traçant les données expérimentales suivant l'équation (3):

$$H/M = \alpha + \beta M^2 \quad (3)$$

La température de Curie peut être aussi déduite des courbes  $H/M = f(M^2)$

En utilisant le critère de Banerjee [82], nous pouvons déterminer la nature de la transition magnétique. Les pentes des courbes  $H/M$  en fonction de  $M^2$  peuvent nous renseigner si la transition magnétique est du premier ordre (pente négative) ou du second ordre (pente positive) (*Figure .I.24*).

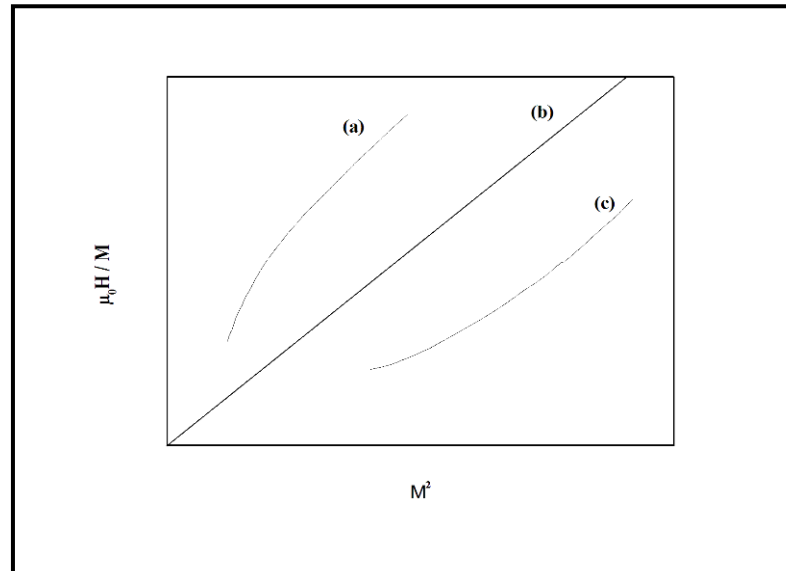
Le paramètre  $\alpha$  peut être déterminé par un ajustement linéaire des courbes  $H/M = f(M^2)$ .

Au voisinage de la température de transition magnétique, qui est la température de Curie, le coefficient  $\alpha$  peut être développé sous la forme [81]:

$$\alpha = \alpha'(T - T_C)$$

où  $\alpha$  est négatif pour  $T < T_C$ , égal à zéro pour  $T = T_C$  et positif pour  $T > T_C$ .

La variation du paramètre  $\alpha$  en fonction de la température permet de déterminer la température de Curie avec précision correspondant à l'intersection de la courbe avec l'axe des abscisses.

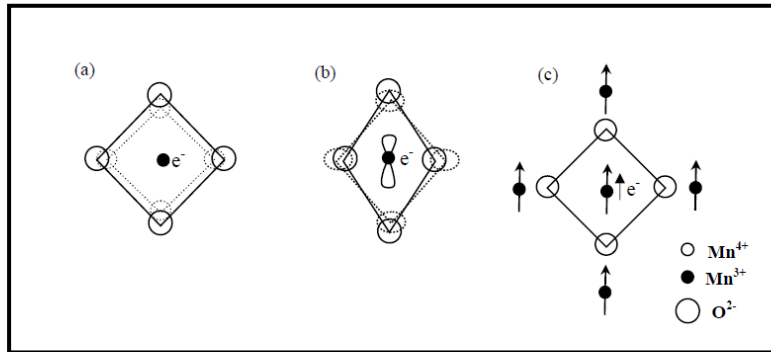


**Figure 1.24 :** Courbe typique de la variation de  $H/M$  en fonction de  $M^2$  pour un matériau ferromagnétique : (a)  $T > T_C$ , (b)  $T = T_C$  et (c)  $T < T_C$  où  $T_C$  est la température de transition [82]

### VI. Propriétés et mécanismes de transport dans la phase paramagnétique.

Dans la phase paramagnétique isolant **PMI**, il semble désormais clair que la présence du désordre magnétique (apparaît lorsque la température augmente et se rapproche de  $T_C$ ) et non-magnétique (par exemple: la substitution par différentes ions avec différents rayons ioniques sur le site A, effet Jahn-Teller...) conduit à une localisation des porteurs de charge via le mécanisme de localisation de Anderson [83]. Par ce mécanisme de localisation, les ions  $Mn^{3+}$  et  $Mn^{4+}$  deviennent discernables. Ce qui donne lieu à la formation de polarons diélectriques (le volume de l'octaèdre  $MnO_6$  dépend de la répulsion coulombienne entre les ions Mn et O et donc de la valence de l'ion Mn, 3+ ou 4+) et de polarons Jahn-Teller (la forme de l'octaèdre  $MnO_6$  dépend de la valence des ions Mn car l'ion  $Mn^{3+}$  est sensible à la distorsion Jahn-Teller alors que l'ion  $Mn^{4+}$  ne l'est pas) (voir **Figure 1.25**). Ces deux effets

combinés induisent une importante variété d'environnements pour les électrons  $e_g$ , ce qui augmente le désordre non-magnétique et la tendance à la localisation.



**Figure 1.25 :** Représentations schématiques de (a) petit polaron diélectrique, (b) polaron Jahn-Teller et (c) polaron magnétique (spin).

Cependant, le mécanisme de conduction dans la phase *paramagnétique* n'est pas bien compris. Les propriétés de transport électrique du matériau dépendent de la bande de conduction, par exemple  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  présente relativement une grande largeur de bande ce qui conduit à une phase paramagnétique métallique (**PMM**), alors que pour les composés à faible largeur de bande comme  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , conduit généralement à un état paramagnétique isolant (**PMI**). Il y a trois mécanismes possibles de la conduction dans la phase *paramagnétique* et chaque modèle est pris en charge par des preuves expérimentales.

### **VI.1. Modèle d'activation thermique.**

Les porteurs de charges sont excités thermiquement de la bande de valence à la bande de conduction à travers la bande interdite et donc la résistivité est considérée comme un processus thermiquement activé. Jonker et Van Santen [84] ont mesuré la résistivité électrique des composés  $\text{La}(\text{Ca},\text{Sr},\text{Ba})\text{MnO}_3$ . Ils ont remarqué que la courbe  $\text{Log}(\rho)$  en fonction de  $1/T$  montre une dépendance linéaire montrant un comportement thermiquement activé donnée par la relation :

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right)$$

où  $E_a$  est l'énergie d'activation et  $\rho_0$  est la résistivité quand la température tend vers l'infini. Ce mécanisme est observé dans plusieurs travaux pour des composés avec  $x \approx 0,3$ , où l'énergie d'activation  $E_a$  est généralement voisine de 0,1 eV [85- 87].

✚ *Modèle adiabatique de saut de petit polarons entre plus proche voisin.*

Les électrons *eg* par exemple, dans l'état *paramagnétique* sont supposés avoir une distorsion du réseau auquel sont associés (c'est à dire qu'ils forment un polaron) et la conduction électrique se fait par le mouvement de ces polarons. Dans ce modèle, les distorsions du réseau sont d'une taille similaire à une maille élémentaire, et les polarons se déplacent d'une distance  $a$  entre les sites les plus proches voisins. Si le polaron saute avec une fréquence beaucoup plus rapide que les vibrations du réseau, on parle de la limite adiabatique. Le comportement suivant a également été suggéré [88-90]:

$$\rho(T) = \rho_0 T \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right)$$

✚ *Transport par saut à distance variable (Variable Range Hopping) (VRH)*

D'autres groupes ont constaté que le mécanisme de transport par saut à portée variable (**VRH**) décrit mieux le transport électronique [91, 92]. Ce modèle à été proposé par Mott pour décrire le transport à basse température quand les états électroniques sont localisés à proximité de l'énergie de Fermi [93]:

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}$$

Ou  $T_0 = 18 / [k_B N(E_F) \xi^3]$  est une température caractéristique,  $N(E_F)$  est la densité de nombre d'états au niveau de Fermi et  $\xi$  est la longueur de localisation. Pour ce modèle la longueur de localisation  $\xi$  des porteurs de charges doit être comparable à la distance Mn-O.

## VII. Structure bicouche

### VII.1. Aperçu historique

La structure de type  $K_2NiF_4$  a été décrite pour la première fois par Baltz et Plieth en 1955 comme un empilement de couches pérovskites séparées par des couches de type NaCl. Les couches pérovskites distantes d'environ 6 Å sont décalées de  $\frac{a+b}{2}$  les unes par rapport

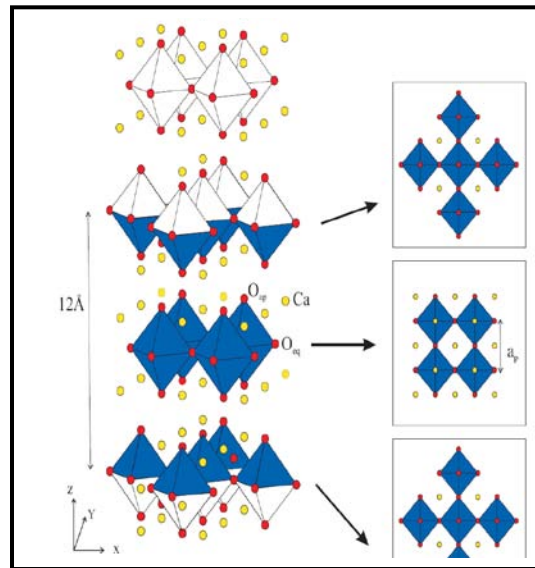
aux autres [94]. Cette structure cristallise en général dans le groupe d'espace  $I 4/m m m$  (Figure 1-4).

En 1957, au cours d'investigations faites sur les composés  $K_2NiF_4$ , Ruddlesden et Popper ont pu isoler plusieurs composés à savoir :  $Sr_2TiO_4$ ,  $SrLaAlO_4$  et  $Ca_2MnO_4$ . Ils ont aussi confirmé la cristallisation de ces composés dans le même groupe d'espace indiqué précédemment [95]. Quant aux paramètres de mailles du composé  $Ca_2MnO_4$ , à température ambiante, ils sont estimés à  $a = a_p = 3,67 \text{ \AA}$  et  $c = 12,08 \text{ \AA}$  (Figure 1.26). Les travaux sur ces composés se sont poursuivis et particulièrement par Cox et Schirane. Ils sont arrivés, via la mesure de la susceptibilité en fonction de la température, à mettre en évidence la présence d'une phase d'antiferromagnétisme bidimensionnelle en dessous de 200 K et d'antiferromagnétisme tridimensionnelle en dessous de  $T_N = 114K$  [96].

En 1971, A. Daoudi et G. Le Flem ont pu préparer des solutions solides de formule générale  $Ca_{2-x}Ln_xMnO_4$  ( $Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$ ) dérivant tous du composé  $Ca_2MnO_4$  par substitution couplée de  $(Ca^{2+} + Mn^{4+})$  par  $(Ln^{3+} + Mn^{3+})$  [97]. Les études radio cristallographiques prouvent que ces solutions solides cristallisent dans le système orthorhombique à l'exception de celle contenant le Praséodyme Pr qui cristallise dans le système quadratique. En plus l'introduction des cations  $Ln^{3+}$  et  $Mn^{3+}$  affecte la symétrie de la maille qui subit progressivement une distorsion orthorhombique.

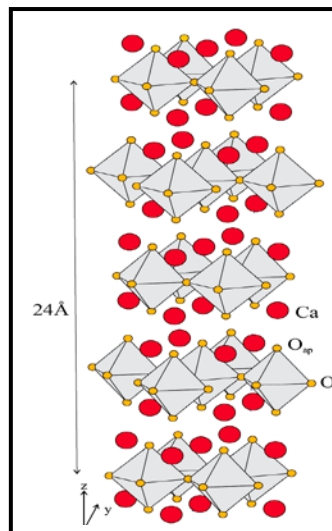
En 1977, A. Benabad et A. Daoudi ont réussi à introduire dans le réseau cristallin de la phase  $MLaMnO_4$  ( $M = Sr, Ba$ ) des ions  $Mn^{4+}$  grâce, à la substitution couplée de  $(La^{3+} + Mn^{3+})$  par  $(M^{2+} + Mn^{4+})$  entraînant ainsi la formation d'une phase solide  $M_{1+x}La_{1-x}MnO_4$  [98]. L'examen du rapport  $\frac{c}{a}$  montre qu'il varie en sens inverse avec le taux en ions  $Mn^{4+}$ . Cependant il faut noter que cette décroissance est beaucoup plus modérée dans le cas du Ba que dans celui de Sr. Quant au volume élémentaire de la maille, il décroît chaque fois que la substitution fractionnelle augmente pour la phase  $Sr_{1+x}La_{1-x}MnO_4$  alors qu'il demeure constant pour la phase  $Ba_{1+x}La_{1-x}MnO_4$ .





**Figure I.26 :** Structure  $I4/m m m$  présentée selon l'axe d'empilement  $z$  du composé  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ .

En 1993, un autre groupe d'espace a été suggéré pour le composé  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  [99]. En effet des raies supplémentaires sur le diagramme de diffraction des rayons X ont montré un dédoublement du paramètre  $c$  suite à une rotation des octaèdres. L'indexation se fait donc dans le groupe d'espace  $I4_1/a c d$  et les paramètres de mailles sont estimés à  $a = a_p = 5,183 \text{ Å}$  et  $c = 24,117 \text{ Å}$  (Figure I.27).



**Figure I.27 :** Structure  $C m c a$  présentée selon l'axe d'empilement  $y$  du composé  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ .

### Conclusion

Les nombreuses études réalisées sur les manganites permettent de conclure que la plupart des composés étudiés de type pérovskite de formule  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  cristallisent dans des structures déformées orthorhombiques ou rhomboédriques. Ces distorsions cristallographiques peuvent être expliquées par la variation de rayon moyen des cations occupant le site A et par des phénomènes d'ordre électronique comme l'effet Jahn-Teller.

Les propriétés magnétiques de ces oxydes sont très sensibles à la déformation cristallographique et à la compétition entre deux types d'interactions entre les ions manganèses : l'interaction ferromagnétique du double échange et l'interaction antiferromagnétique de super-échange, selon les proportions d'ions  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$  dans le système. Il existe aussi d'autres facteurs d'effets non négligeables sur les propriétés des pérovskites telles que la méthode de préparation, l'utilisation de (différents précurseurs), la température, la durée de recuit et la différence de taille des éléments occupants les différents sites ...

Dans le cadre de ce travail, nous avons étudiée une autre famille dérivée de pérovskite à savoir la famille Ruddlesden et Popper (R-P) dont la quelle on a les même phénomènes que les pérovskites.

La méthode de préparation et les techniques expérimentales sont décrites dans le chapitre suivant.

### *Références Bibliographiques*

- [1] R. Von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schltz and K. Samwer, Phys. Rev. Lett., **71**, (1993) 2331.
- [2] A. Zouari, C. Boudaya and E. Dhahri, Phys. Stat. Sol.(a), 188(3) (2001) 1177.
- [3] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido and Y. Tokura, Phys. Rev., B **51** (1995)14103.
- [4] J. Inoue, and S. Maekawa, Phys. Rev. Lett., **74** (1995) 3407.
- [5] K.Cherif, J.Dhahri, E.Dhahri, M.Oumezzine and H.Vincent, J.of solid state chem., **163** (2002) 466.
- [6] M.T. Tlili, N. Chihaoui, M. Bejar, E. Dhahri, M.A. Valente, E.K. Hlil, J. Alloys Compd. 509 (2011) 6447.
- [7] A. Daoudi, G. Le Flem, J. Solid State Chem. 5 (1972) 57.
- [8] J. Takahashi, N. Kamegashira, Mater. Res. Bull. 28 (1993) 451.
- [9] J. Takahashi, T. Kikuchi, H. Satoh, N. Kamegashira, J. Alloys Compds. 192 (1993) 96.
- [10] E. Dhahri, K. Guidara, A. Cheikhrouhou, J. C. Joubert, and J. Pierre, Phase. Trans., **66**, 99 (1998).
- [11] J. M. DE Teresa, M. R. Ibarra, J. Garcia, J. Blasco, C. Ritter, P. A. Algarabel, C. Marquina, and A. Del Moral, Phys. Rev. Lett., **76** (1996) 3392.
- [12] H. L Ju, C. Kwon, Q. Li, R. L. Greene, and T. Venkatesan, Appl. Phys. Lett., **65**, 2108 (1994).
- [13] C. Zener, Physical Review, **82** (1951) 403.
- [14] M. Ziese, Rep. Prog. Phys. 65 (2002) 143.
- [15] K. S. Shankar, S. Kar, A. K. Raychaudhuri, G. N. Subbanna. Appl. Phys. Lett. 84 6 (2003), 993.
- [16] L. Laroussi, C. Boudaya, E. Dhahri, A. Cheikh-Rouhou, J. C. Joubert. Phase trans. 70 (1999) 29.
- [17] X. Yuan, Y. Baoxin, H. Weiping Chen, C. Wang. J. Mat. Sciences and Engineering B. 117 (2005) 93.
- [18] V. M Goldschmidt. Verteilungs Gesetze du Elementen (VII, VIII) (1927)1928.
- [19] H. A. Jahn, E. Teller. Proc. Roy. Soc of (London) A. 161 (1937) 220.

- [20] V. Goldschmidt. *Geochemistry*. Oxford University Press (1958).
- [21] E. Dhahri, K. Guidara, A. Cheikhrouhou, J. C. Joubert, J. Phys. Condens. Matter. 10 (1998) 7485.
- [22] S. Geller. *J. Chemical Physics*. 24 (1956) 1019.
- [23] S. Geller, E. A. Wood. *Acta Crystallographica*. 9 (1956) 563.
- [24] S. Geller. *Acta Crystallographica* . 10 (1956) 243.
- [25] T. Negas, R. S. Roth. *J. Solid. State. Chem*. 3 (1971) 323.
- [26] B. L. Chamberland, A. W. Sleight, J. F. Weither. *J. Solid. State. Chem*. 1 (1970) 506.
- [27] M. Verelst, N. Rangavittal, C. N. R. Rao, A. Rousset, *J. Solid State Chem.*, 104, (1993)74.
- [28] H. A. Jahn, *Proc. Roy. Soc. A*161(1937) 220
- [29] C. Zener, *Phys. Rev.* 81(4) (1951) 440.
- [30] C. Zener, *Phys. Rev.* 82(3) (1951) 403.
- [31] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* 79(2) (1950) 350.
- [32] P. W. Anderson and H. Hasegawa, *Phys. Rev.* 100(2) (1955) 675.
- [33] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* 115(1) (1959) 2.
- [34] J. B. Goodenough, *Phys. Rev.* 100(2) (1955) 564.
- [35] J. B. Goodenough, A. Wold, R. Arnott and N. Menyuk, *Phys. Rev.* 124(2) (1961) 373.
- [36] E. O. Wollan and W. C. Koehler, *Phys. Rev.* 100(2) (1955) 545.
- [37] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* 79 (1950) 350
- [38] G. B. Goodenough, *Phys. Rev.* 98 (1955) 391
- [39] G. B. Goodenough, *Phys. Rev.* 100 (1955) 564
- [40] J. Kanamori, *J. Phys. Chem. Solids*, 10 (1959) 87-98,
- [41] E. O. Wollan et W. C. Koehler, *Phys. Rev.* 100 (1955) 545
- [42] C. Zener. *Phys. Rev.* 81(4) (1951) 440.
- [43] C. Zener. *Phys. Rev.* 82 3 (1951) 403.
- [44] P. G. de Gennes. *Phys. Rev.* 118 1 (1959) 141.
- [45] K. Kubo et al. *J. Phys. Soc. Jpn* 33 (1972) 21.
- [46] C. W. Searle et al. *Can. J. Phys* 47 (1969) 2023.
- [47] Z. Jiráček, S. Krupicka, Z. Simsa, M. Dlouhá and S. Vratilav, *J. Magn. Magn. Mater.* 53 (1985) 153.

- [48] M. Murakami, H. Kawada, H. Kawata, M. Tanaka, T. Arima, Y. Moritomo and Y. Tokura, *Phys. Rev. Letters* 80(9) (1998) 1932.
- [49] J. Q. Li, Y. Matsui, T. Kimura and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* 57(6) (1998) R3205.
- [50] T. Nagai, T. Kimura, A. Yamazaki, T. Asaka, K. Kimoto, Y. Tokura and Y. Matsui, *Phys. Rev. B* 65(060405(R)) (2002) 1.
- [51] C. N. R. Rao, A. Arulraj, A. K. Cheetham and B. Raveau, *J. Phys.: Condens. Matter* 12 (2000) 83.
- [52] A. P. Ramirez, *J. Phys.: Condens. Matter* 9 (1997) 8171.
- [53] P. Georges « Introduction à l'étude du magnétisme », Université de Paris. École Supérieure d'Électricité, (1966).
- [54] T.L. Etienne *Magnétisme, Tome I: Fondements*, Collection Grenoble sciences, (1999) 92 – 94.
- [55] R. Pierre Curie: deux couples radioactifs. *Les génies de la science*, novembre (2001-2002) 11.
- [56] J. B. Goodenough, K. H. Hellwege, O. Magnetic and Other Properties of Magnetic Compounds, Landholdt-Bornstein, new series, group III. A Springer Berlin, (1970) Vol.4
- [57] L. M. Rodriguez-Martinez et J. P. Attfield, *Phys. Rev. B* 54 (1996) R15622.
- [58] L.M. Rodriguez-Martinez and J.P. Attfield, *Phy. Rev. B* 58 (1998) 2426.
- [59] S.B. Oseroff, M. Torikachvili, J. Singley, S. Ali, S.-W. Cheong et S. Schultz, *Phys. Rev. B* 53 (1996) 6521.
- [60] D. Akahoshi, M. Uchida, Y. Tomioka, T. Arima, Y. Matsui et Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* 90 (2003) 177203.
- [61] J. Burgy, M. Mayr, V. Martin-Mayor, A. Moreo et E. Dagotto, *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001) 277202.
- [62] E. Dagotto, T. Hotta et A. Moreo, *Physics Reports.* 344 (2001) 1.
- [63] E. Dagotto, *Nanoscale Phase separation and Colossal Magnetoresistance* (Berlin: Springer, 2002).
- [64] R. B. Griffiths, *Phys. Rev. Lett.* 23 (1969) 17.
- [65] A.H. Castro Neto, G. Castilla, B.A. Jones, *Phys. Rev. Lett.* 81, 3531 (1998); M.C. Andrade et al., *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998) 5620.

- [66] M. B. Salamon, P. Lin et S. H. Chun, *Phys. Rev. Lett.* 88, 197203 (2002); M. B. Salamon et S. H. Chun, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 014411.
- [67] J. Deisenhofer, D. Braak, H.-A. Krug von Nidda, J. Hemberger, R.M. Eremina, V.A. Ivanshin, A.M. Balbashov, G. Jug, A. Loidl, T. Kimura et Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005) 257202.
- [68] V.A. Ivanshin, J. Deisenhofer, H.-A. Krug von Nidda et A. Loidl, *J. Magn. Mater.* 310 (2007)1966.
- [69] S. Savitha Pillai et P.N. Santhosh, *Solid state sciences* 10 (2008)1620.
- [70] A. K. Pramanik et A. Banerjee, *Phys. Rev. B* 81 (2010) 024431.
- [71] W. Jiang, X.Z. Zhou, G. Williams, Y. Mukovskii et R. Privezentsev, *J. Phys.: Condens. Matter* 21, 415603 (2009); W. Jiang, X. Z. Zhou, G. Williams, R. Privezentsev et Y. Mukovskii, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 214433.
- [72] W. Jiang, X. Z. Zhou, G. Williams, Y. Mukovskii et K. Glazyrin, *Phys. Rev. B* 77 (2008) 064424.
- [73] W. Jiang, X. Z. Zhou, G. Williams, Y. Mukovskii et K. Glazyrin, *Phys. Rev. Lett.* 99 (2007) 177203.
- [74] P. Tong, B. Kim, D. Kwon, T. Qian, Sung-Ik Lee, S-W. Cheong et Bog G. Kim, *Phys. Rev. B* 77 (2008) 184432.
- [75] R. Shankar et G. Murthy, *Phys. Rev. B* 36 (1987) 536.
- [76] T. Vojta, *J. Phys. A :Math.Gen.* 36 (2003) 10921.
- [77] G. Bouzerar et O. Cépas, *Phys. Rev. B* 76 (2007) 020401.
- [78] J. Kanamori. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 10 (1959) 87-98.
- [79] R.Kajimoto, H. Yoshizawa, Y. Tomioka and Y.Tokura, *Phys.Rev .B*.66 (2006)180402.
- [80] E. Bruck, O. Tegus, D.T.Thanh and K.H.J. Buschow, *J. Magn. Mat.* 310 (2) (2007) 2793.
- [81] H.D. Landau and E.M. Lifchitz, *Physique satatistique première partie*, (édition Mir, 984).
- [82] S.K. Banerjee, *Phys. Lett.* 12 (1964) 16.
- [83] P.W. Anderson, *Phys. Rev.* **109** (1958) 1492.
- [84] J.H. van Santen et G.H. Jonker, *Physica.* **16** (1950) 559.

- [85] R.M. Kusters, D.A. Singleton, D.A. Keen, R. McGreevy et W. Hayes, *Physica. B* **155** (1989) 362.
- [86] G. C. Xiong *et al.* *Sol. State Commun.* **97** (1996) 599.
- [87] M. F. Hundley *et al.*, *App. Phys. Lett.* **67** (1995) 860.
- [88] G. J. Snyder, R. Hiskes, S. Di Carolis, M.R. Beasley et T.H. Geballe, *Phys. Rev. B* **53** (1996)14434.
- [89] G. Jakob, W. Westerburg, F. Martin et H. Adrian, *Phys. Rev. B*, **58** (1998)14966.
- [90] S. Savitha Pillai et al. *J.Phys. :Condens.Matter.* 19 (2007) 496221.
- [91] M. Viret, L. Ranno et J. Coey, *Phys. Rev. B* 55 (1997) 8067.
- [92] J. M. De Teresa et al. *Phys. Rev. B* 54 (1996) 1187.
- [93] N. F. Mott, “Metal-Insulator transitions” Taylor and Francis, London, (1974).
- [94] Z. BALTZ. *Electrochemistry*, 59 (1955) 545.
- [95] S.N. Ruddlesden and Popper. New compounds of the  $K_2NiF_4$  type. *Acta Crystallographica*, 10 (1957) 583.
- [96] D. E. Cox and G. Shirane. Neutron diffraction study of magnetic ordering in  $Ca_2MnO_4$ . *Physical Review*, 188(2) (1969)188.
- [97] A. Daoudi et G. Le Flem. *Journal of Solid State Chemistry* 5 (1972)57-61.
- [98] A. Benabad et A. Daoudi. *Journal of Solid State Chemistry* 22 (1977)121-126.
- [99] J. Takahashi and Kamegashira. X-ray structural study of calcium manganese oxide by Rietveld analysis at high temperatures ( $Ca_2MnO_4$ ). *Materials researches Bulletin*, 28 (1993) 565-573.

*Chapitre II:*  
*Technique expérimentale*

*Sommaire*

|  |        |
|--|--------|
| Introduction   | 48     |
| 1) Méthodes de préparation.....  | 48     |
| La méthode solide solide.....  | 48     |
| 2) Analyse chimique.....   | 50     |
| 3) Méthodes de caractérisation .....   | 52     |
| 3-1) Diffraction des rayons X.....   | 52     |
| 3-2) Microscopie électronique à balayage .                                   | ....56 |
| 3-3) Spectroscopie infrarouge. .. ..   | 59     |
| 3-4) Lemagnétomètre de Foner.....  | 62     |
| - - Magnétomètres BS1 et BS2.....  | 63     |
| 3-4-2) Etude de l'aimantation à basse température (phénomène spin glass..... | 65     |
| 5) Mesure de transport : résistivité.....                                    | 66     |



### *Introduction*

Ce chapitre présente dans une première partie la méthode d'élaboration des échantillons. Tous nos échantillons ont été élaborés au laboratoire de Physique Appliqué à la Faculté des Sciences de Sfax.

L'élaboration des échantillons constitue l'une des étapes les plus importantes de notre travail. En effet, l'obtention de phases pures est la base de toute caractérisation physique. La seconde partie est une description de l'ensemble des techniques utilisées tout au long de ce travail de thèse, à savoir les magnétomètres, la diffraction des RX la microscopie électronique à balayage, l'analyse radiocristallographie et la caractérisation par spectrométrie infrarouge.

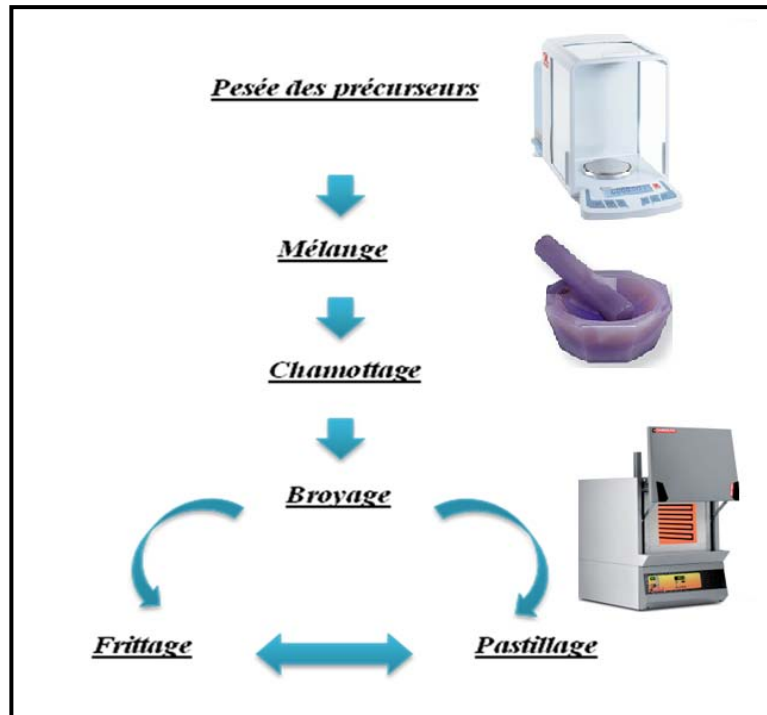
#### *1) Méthodes de préparation :*

Toutes les méthodes chimiques connues pour la synthèse des céramiques peuvent être appliquées pour la préparation des oxydes magnétiques. En effet, parmi les méthodes les plus connues pour la synthèse des oxydes magnétiques à structure pérovskite est la méthode de la chimie douce basée sur les réactions liquide-solide (cristallisation, coprécipitation et complexation), la méthode du flux, la méthode sol-gel, la mécanosynthèse et la méthode céramique basée sur les réactions solide-solide.

Nous nous sommes intéressés, dans notre étude, à la dernière méthode pour préparer nos échantillons.

#### *La méthode solide solide*

C'est une méthode physique courante d'élaboration des céramiques qui consiste en une réaction à l'état solide d'un mélange stœchiométrique de très haute pureté (99,99%), des éléments précurseurs sous formes d'oxydes et de carbonates et dont les principales étapes sont présentées dans la *figure II.1*.



*Figure II.1 : les étapes de préparation*

### *Chamottage :*

Après pesée, les divers constituants sont intimement mélangés puis broyés dans un mortier en agate en milieu sec (le broyage peut se faire également en milieu humide). Le mélange obtenu est ensuite soumis à la température 700°C pendant 48 heures. Cette opération est appelée chamottage. Cette étape permet de décomposer les hydroxydes et les carbonates. Sans cette étape, les gaz de décomposition se dégageraient pendant le frittage et pourraient ainsi influencer défavorablement la microstructure de la céramique. D'autre part, au cours du chamottage, la réaction entre les constituants se produit partiellement. Le mélange est ensuite pesé pour vérifier les pertes de masse au cours de cette opération.

### *Broyage :*

Le broyage conduit à l'obtention de grains très fins. Il peut être effectué en même temps que le mélange et peut se faire en milieu sec ou humide. La porosité intra-granulaire est largement minimisée. Les grains sont réduits par broyage. Cette opération conduit à des grains dont la taille moyenne est voisine de 1µm.

### *Frittage :*

La poudre est ensuite pressée sous forme de pastille de diamètre = 12 mm et d'épaisseur d'environ 1 à 2 mm, sous une pression de 2,5 bars. Ces pastilles sont traitées dans un four à

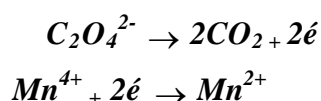
des températures élevées et suffisantes pour la formation d'un système monophasé. Les échantillons polycristallins auxquels nous nous sommes intéressés ont été élaborés à partir de constituants dont la pureté est supérieure à que 99 %. Tous les essais de synthèse ont eu lieu dans des creusets en platine afin d'éviter toute contamination ou formation de phase supplémentaire due à l'interaction avec le creuset. De plus, ce type de creuset est résistant à haute température. Les températures des traitements thermiques sont inférieures aux températures de fusion des mélanges et sont notablement différentes suivant les composés. Les échantillons préparés sont contrôlés par diffractométrie RX et par analyse thermomagnétique pour vérifier le caractère monophasé de ces échantillons.

### 2) Analyse chimique :

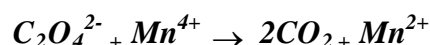
Dans le but de vérifier les taux de  $Mn^{4+}$  et  $Mn^{3+}$  dans les matériaux synthétisés, nous avons procédé à un dosage redox. Le principe de la méthode est le suivant :

On pèse 50 mg d'oxyde de manganèse à analyser et 100 mg d'acide oxalique bihydraté ( $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ ), puis on ajoute 11,2 ml d'acide sulfurique concentré. On laisse l'ensemble sous agitation magnétique jusqu'à la dissolution totale de l'oxyde.

La réduction de manganèse  $Mn^{4+}$  en  $Mn^{2+}$  par l'acide oxalique se fait selon la réaction suivante :

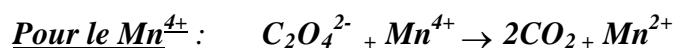


On a donc :

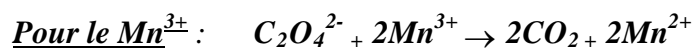


On suppose que les manganites obtenus représentent des phases pures donc le manganèse se trouve seulement dans deux états de valence ( $Mn^{3+}$  et  $Mn^{4+}$ ).

Nous avons donc les deux réactions suivantes :



Une mole de  $Mn^{4+}$  réagit avec une mole de  $C_2O_4^{2-}$ .



Deux moles de  $Mn^{3+}$  réagissent avec une mole de  $C_2O_4^{2-}$ .

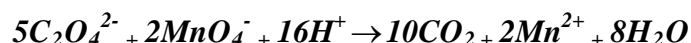
Donc le nombre de moles de  $C_2O_4^{2-}$  qui réagissent avec le manganite est :

(I) :  $2n(C_2O_4^{2-}) = 2n(Mn^{4+}) + n(Mn^{3+})$

L'excès d'acide oxalique est dosé par le permanganate de potassium ( $\text{KMnO}_4$ ) de concentration  $C(\text{KMnO}_4) = \frac{m(\text{KMnO}_4)}{M(\text{KMnO}_4)} = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$

Avec  $m(\text{KMnO}_4)$ , la masse de permanganate de potassium égale à 0,316 g qui a été dissoute dans 100 ml d'eau distillée, et  $M(\text{KMnO}_4)$  la masse molaire de permanganate de potassium.

La réaction de dosage est la suivante :



Avec :  $n(\text{MnO}_4^-) = n(\text{KMnO}_4) = C(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)$  avec  $V(\text{KMnO}_4)$  est le volume de permanganate au virage.

$$n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})_{\text{excès}} = \frac{5}{2} n(\text{MnO}_4^-).$$

$$n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})_{\text{réagit}} = n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})_{\text{initial}} - n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})_{\text{excès}}.$$

$$\text{avec } n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})_{\text{initial}} = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O})} = 7,9323 \cdot 10^{-4} \text{ mole.}$$

$m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O})$  = masse d'acide oxalique qui est égale à 100 mg.

$M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O})$  = masse molaire d'acide oxalique qui est égale à 126,0658 g/mol.

D'autre part, pour les manganites de formule générale :  $\text{LaMnO}_3$ , le nombre de moles de manganèse est égal au nombre de moles d'oxyde.

$$(2) : \quad n(\text{Mn}^{4+}) + n(\text{Mn}^{3+}) = n(\text{Mn}) = n(\text{oxyde}) = \frac{m(\text{oxyde})}{M(\text{oxyde})}.$$

$m(\text{oxyde})$  : masse d'oxyde à doser qui est égale à 50 mg.

$M(\text{oxyde})$  : masse molaire d'oxyde qui est égale à 216,94805 g.mol<sup>-1</sup>

$$(1) - (2) : \quad n(\text{Mn}^{4+}) = 2n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) - n(\text{Mn}).$$

$$\text{Mn}^{4+} = \frac{n(\text{Mn}^{4+})}{n(\text{Mn})} 100.$$

$$\text{Mn}^{3+} = \frac{n(\text{Mn}^{3+})}{n(\text{Mn})} 100.$$

### 3) Méthodes de caractérisation :

#### 3-1) Diffraction des rayons X

A la suite de la découverte des rayons X par Röntgen en 1895, les premières applications ont été orientés vers l'étude des cristaux car on espérait mettre en évidence les atomes constitutifs des molécules et confirmerait à la fois la justesse du nombre d'Avogadro. En 1912, le physicien Laüe détermine grâce à un réseau cristallin la longueur d'onde de rayons X. Il devint donc possible de faire l'inverse, c'est-à-dire de déterminer les distances entre les atomes grâce à ces mêmes rayons.

La méthode générale consiste à irradier l'échantillon par des rayons X et regarder l'intensité qui est diffusé selon différentes orientations dans l'espace. L'échantillon est une poudre homogène. Quant à la source des rayons X, elle est formée d'un tube sous vide associé à un dispositif (filtre + monochromateur) permettant la sélection d'une seule longueur d'onde.

Une fois les rayons X arrivent sur la poudre, ils seront diffracté, par les atomes de la cible et interféré entre eux :

- Si ces ondes arrivent en opposition de phase, leurs effets se compensent.

L'interférence est destructive. Elle se traduit dans le diffractogramme par la ligne du fond du signal.

- Si ces ondes arrivent en phase, leurs effets s'ajoutent : l'interférence est constructive. Elle se traduit par un pic dans le diffractogramme. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives peuvent être déterminées par la formule dite loi de Bragg.

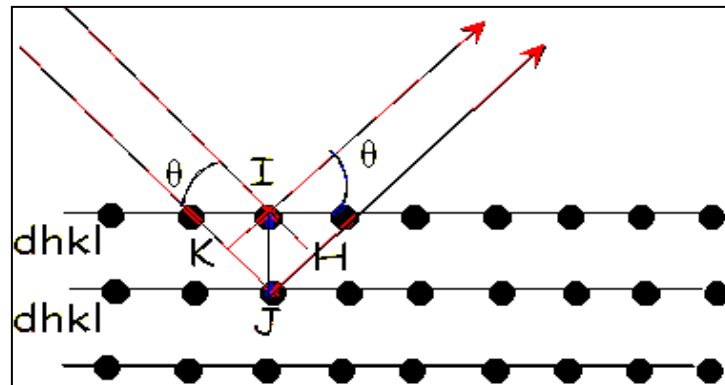
$$2d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$$

***d*** : Distance interréticulaire, c'est-à-dire entre deux plans cristallographiques,

***θ*** : Angle de déviation,

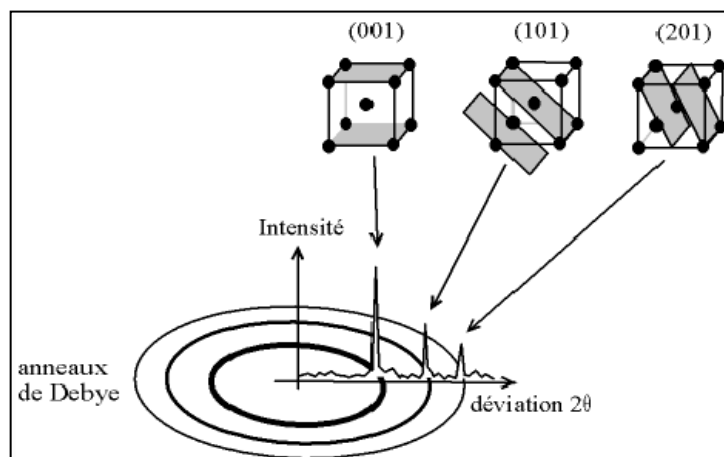
***n*** : Ordre de réflexion,

***λ*** : Longueur d'onde des rayons X.



**Figure II.2:** Diffraction des rayons X sur plans réticulaires

Chaque composé cristallin donne cependant un diagramme qui constitue une sorte de signature dont l'analyse constitue un puissant moyen d'identification. Comme les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller  $\{hkl\}$ , on peut indexer les pics de diffraction selon ces indices.



**Figure II.3:** Indexation des pics de diffraction

L'appareil renferme essentiellement trois parties : le tube de rayon X, le porte échantillon et le capteur. Les rayons X sont produits lors de l'impact des électrons accélérés par un champ électrique sur une cible appelée anode. Dans les meilleurs cas, 1% de l'énergie incidente est transformée en rayons X et les 99% restants se transforment en chaleur, ce qui exige l'installation d'un système de refroidissement adéquat. A la sortie du tube, les rayons X sont canalisés par une fente pour éviter que le capteur prend en considération les rayons non

diffractions. Assujetti à tourner autour de l'échantillon irradié par un faisceau divergent, le capteur balaye un angle dont la mesure varie entre 0 et 180°. Les enregistrements obtenus sont des graphiques où l'intensité du rayonnement mesurée est portée en fonction de sa position ( $\theta$  ou  $2\theta$ ) et ce ci selon le type de diffractomètre à poudres utilisé : «  $\theta - \theta$  » et «  $\theta - 2\theta$  ».

- Diffractomètre : «  $\theta - \theta$  » : le porte échantillon est généralement horizontale mais nécessairement immobile. Le tube et le détecteur bougent symétriquement dans le même angle.
- Diffractomètre : «  $\theta - 2\theta$  » dans cette configuration, le tube émetteur des rayons X est maintenu fixe alors que le porte échantillon et le détecteur tournent dans le même sens. Néanmoins, quand le premier tourne d'un angle  $\theta$ , le seconde tourne d'un angle de mesure  $2\theta$ .

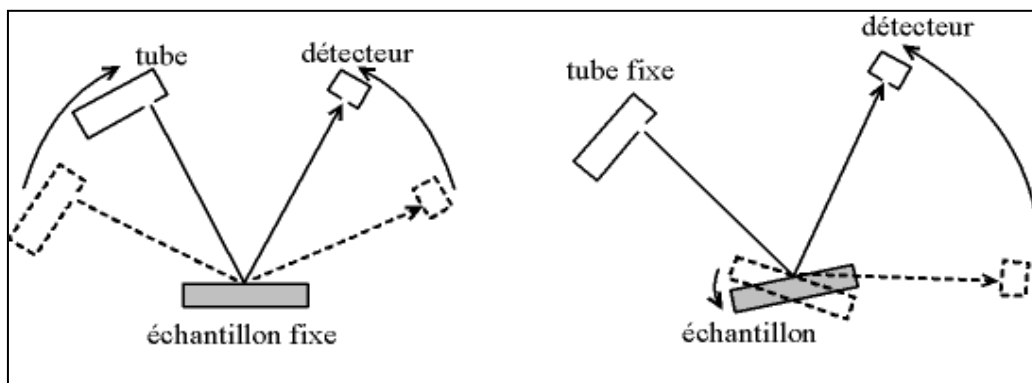


Figure II.4: Montage  $\theta$ - $\theta$  et  $\theta$ - $2\theta$

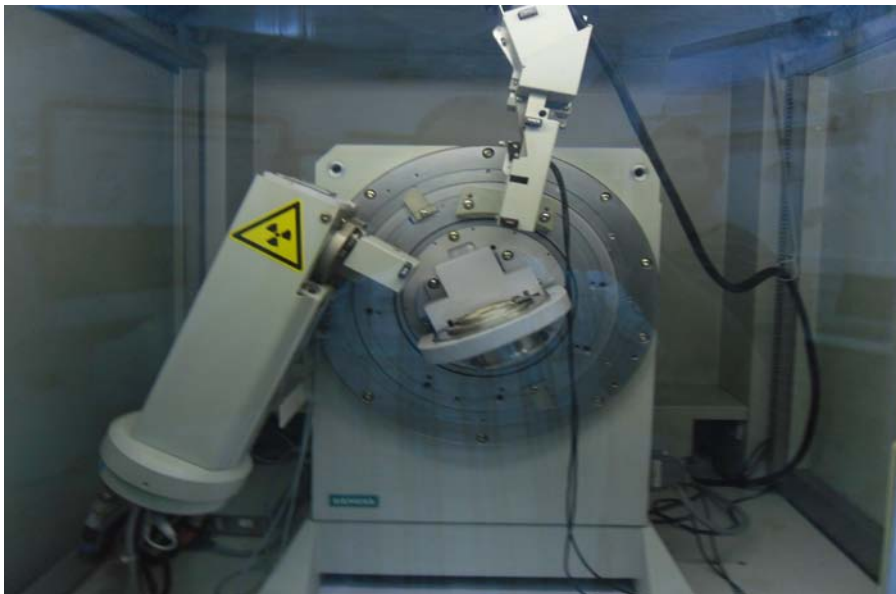
Les rayons X sont surtout connus du grand public pour l'imagerie médicale : radiographie et tomographie (*scanner*). Cependant, outre le fait qu'ils traversent facilement la matière, les rayons X ont d'autres propriétés intéressantes. Ils interagissent de manière particulière avec la matière. Ceci permet de faire l'analyse chimique.

Pour identifier les phases présentes dans les matériaux préparés ainsi que la présence éventuelle d'impuretés, des diagrammes de diffraction X sur poudre ont été systématiquement réalisés. Les dispositifs expérimentaux utilisés sont des diffractomètres à

poudre  $\theta$ - $2\theta$  dotés d'une anode de cuivre ou de cobalt. La méthode consiste à envoyer un rayonnement monochromatique et à mesurer l'intensité des rayons diffractés pour différentes positions de l'ensemble détecteur – échantillons. La direction du faisceau diffracté dans l'espace est définie par la loi de Bragg :  $2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$  tel que :

- $d_{hkl}$  : distance entre les plans réticulaires associée à une famille de plan (h, k, l),
- $\theta$  : angle entre le rayon incident et le plan (hkl),
- $\lambda$  : longueur d'onde incidente,
- n : ordre d'interférence.

Nous avons utilisé deux types de diffractomètres, à transmission et à réflexion. Les diffractomètres en transmission sont équipés de monochromateur avant permettant la sélection de la longueur d'onde. La collecte des intensités se fait au moyen d'un détecteur linéaire à gaz dont l'ouverture est de  $8^\circ$ . L'avantage de la diffraction en transmission par rapport au montage dit Bragg-Brentano est qu'elle nécessite une faible quantité de poudre.



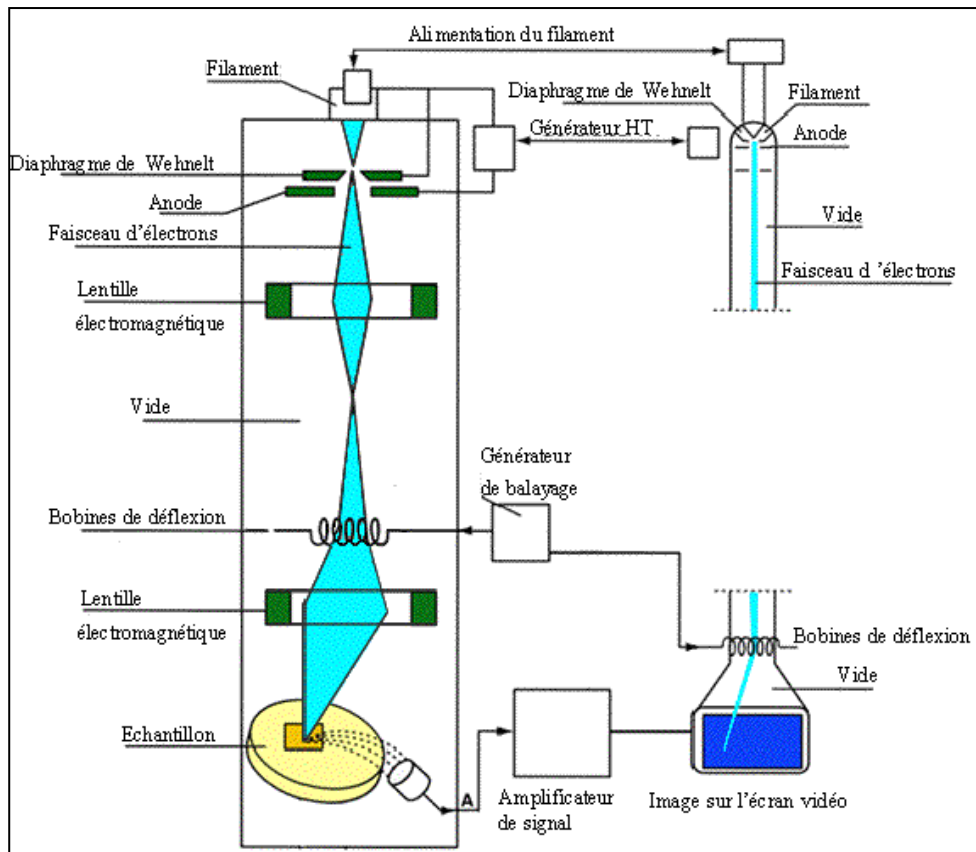
**Figure II.5:** Diffractomètre en réflexion Siemens D5000 pour les rayons X.

### 3-2) Microscopie électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage que nous avons utilisé est un philips xl 20. Une représentation schématique est donnée sur la **figure II.6**. Cet appareil est équipé d'un système

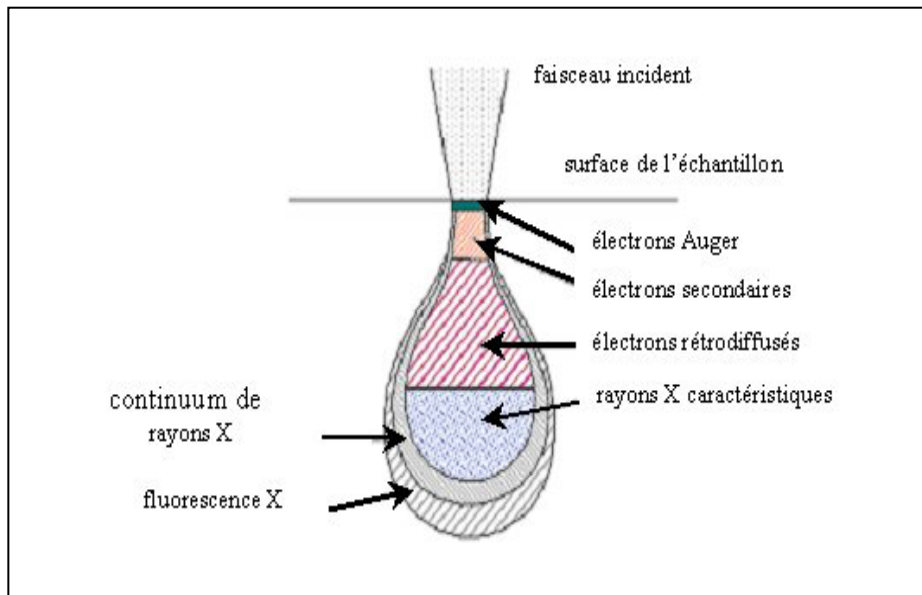


d'analyse en composition par spectroscopie en dispersion de l'énergie des rayons X (E.D.X.).  
[1, 2]

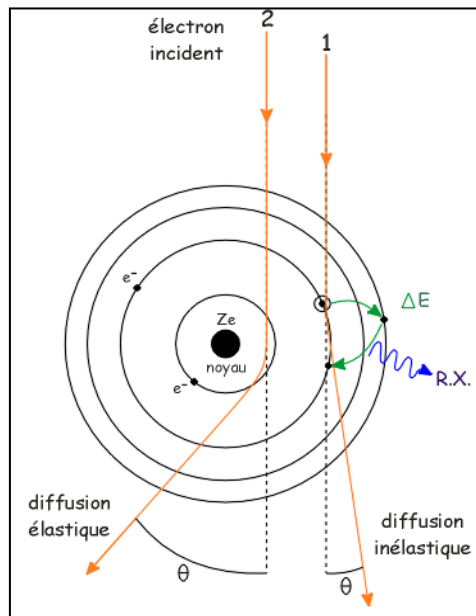


**Figure II.6:** Schéma du M.E.B.

Le principe de cette technique est d'envoyer un faisceau d'électrons d'énergie comprise entre 5 et 30 KeV sur l'échantillon à traiter (**Figure II.7**). Le choc des électrons avec la matière provoque l'éjection d'électrons secondaires (chocs inélastiques), d'électrons rétrodiffusés (chocs élastiques) et de photons X dont l'énergie est caractéristique de l'atome dont ils sont issus. Ce sont ces photons qui permettent de faire l'analyse chimique.



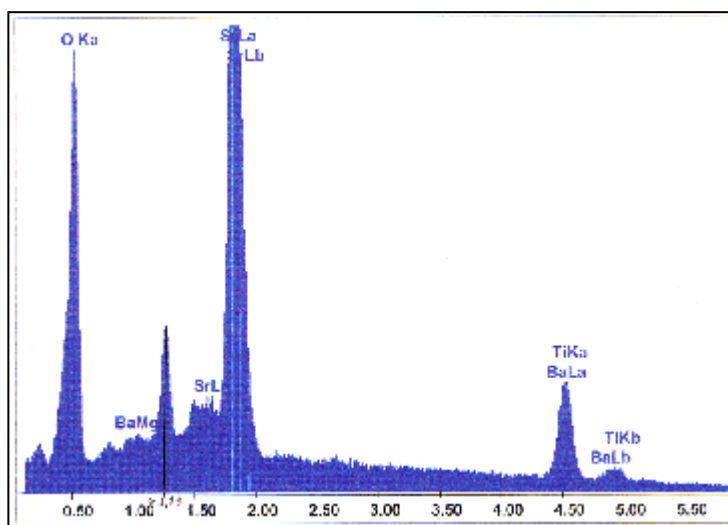
*Figure II.7: Poire de diffusion.*



*Figure II.8: Interaction entre le faisceau d'électrons et la surface de l'échantillon.*

En effet, l'énergie des électrons incidents est dans la gamme d'énergie des électrons occupant les niveaux des atomes correspondant aux raies K, L et M. Lors du choc, certains atomes de l'échantillon perdent un électron et se trouvent alors dans un état excité. Lorsqu'un électron libre vient occuper la place vacante, il y a émission d'un photon X. Lorsqu'un photon X

atteint le capteur, un certain nombre de paire électron-trou est créé proportionnellement à l'énergie du photon. Comme la diode est polarisée, cette charge est évacuée dans un préamplificateur qui permet d'estimer l'énergie incidente du photon suivant la charge mesurée. Un système de discrimination permet cependant d'éviter le comptage de 2 photons simultanément. La sensibilité de cette mesure est limitée par le bruit thermique de la diode. Ainsi, celle-ci et le préamplificateur sont maintenus à la température de l'azote liquide (77 K). Par ailleurs, pour éviter la contamination de la surface du capteur, la diode est constamment maintenue sous vide et isolée de la colonne électronique par une fenêtre de béryllium, ce qui limite par ailleurs la détection des photons de faible énergie correspondant aux atomes légers ( $Z < 11$ ). Après la mesure de quelques milliers de photons, il est possible de construire un spectre représentant le nombre de photons comptabilisés dans chaque bande d'énergie de 130 eV comprise entre 0 keV et l'énergie incidente des électrons (typiquement 5 à 30 keV) (*Figure II.9*).



*Figure II.9: Exemple de spectre obtenu par analyse par E.D.X.*

A partir de ces graphes, il est possible de faire l'analyse chimique quantitative sous certaines conditions qui nécessitent l'emploi de logiciels spécialisés permettant l'exploitation de lois physiques complexes et semi-empiriques.

### 3-3) Spectroscopie infrarouge

Bien que la spectroscopie FTIR soit utilisée depuis 1964 et que les spectrophotomètres soient devenus des instruments très performants, les méthodes de préparation d'échantillons posent encore certains soucis. La préparation d'échantillons exige de prendre en compte l'intervalle optique d'étude (en  $\text{cm}^{-1}$ ).

La méthode de préparation consiste à mélanger 0.5 mg d'échantillon avec un excès de KBr 100 mg (grade FTIR - Alfa Johnson Mathey). Le mélange est ensuite comprimé sous forte pression afin de former une pastille translucide.

Le choix du bromure de potassium est lié à son large intervalle de transmission ( $43\,500\text{ cm}^{-1}$ -  $400\text{ cm}^{-1}$ ). L'ensemble des bandes observées dans un spectre infrarouge, permet d'aider l'expérimentateur à identifier les fonctions à partir des tables de référence.

Le dispositif infrarouge utilisé est schématisé sur la *figure II-10*.



*Figure II.10. Schéma du dispositif de spectromètre infrarouge à transformé de fourrier de marque "Bruker" modèle "Vertex 70 v".*

La spectroscopie vibrationnelle à savoir la Spectroscopie d'absorption I.R. est très performante pour l'exploration des niveaux d'énergie des vibrations moléculaires. Elle permet d'étudier la dynamique des transitions de phase dans les solides ainsi que de préciser la symétrie des sites et d'éliminer le caractère statique de certains éléments de symétrie introduit par la cristallographie.

Une étude par spectroscopie infrarouge consiste donc à déterminer les modes de vibrations du groupement organique. L'appareil utilisé est un spectromètre à transformé de fourrier de marque "Brucker" modèle "Vertex 70 v". de précision  $2 \text{ cm}^{-1}$ . La *figure II.11* présente le schéma principal de cette technique. Le domaine spectral s'étend entre 4000 et  $400 \text{ cm}^{-1}$ . Les faisceaux traversent une pastille contenant 5% de l'échantillon et 95% de KBr. Le KBr est utilisé comme matrice, il n'absorbe pas les radiations dans la zone de balayage ( $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ ). Les pastilles ont été préparées selon la technique de HANNAH et SWINEHART, qui consiste à broyer le produit seul, puis lui ajouter le bromure de potassium, le mélange obtenu est homogénéisé puis comprimé.

Les radiations transmises se transforment en un signal électrique au niveau du détecteur et génèrent un spectre acquisitionné sur ordinateur où il est traité par un logiciel IR JWSTDA 32.

### *Principe*

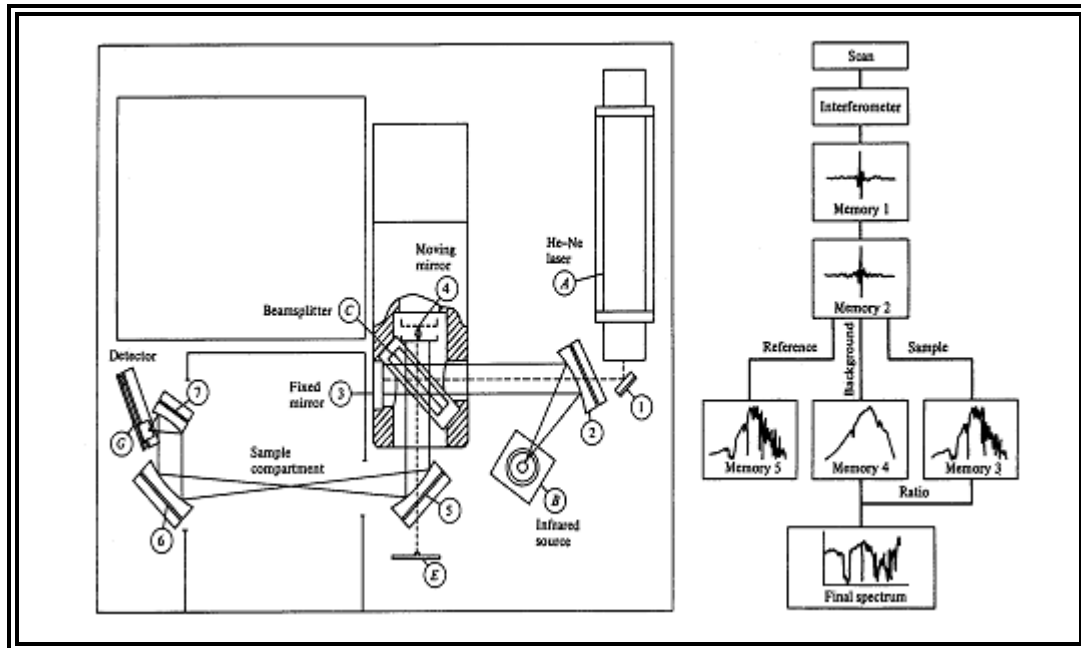
Lorsqu'un faisceau de radiation monochromatique de fréquence  $\nu$  traverse un milieu donné, les molécules constituant ce milieu peuvent absorber une quantité du rayonnement. En effet, les radiations infrarouges de fréquence (nombres d'ondes) comprises entre 4000 et  $400 \text{ cm}^{-1}$  sont absorbées par une molécule en tant qu'énergie de vibration moléculaire. Ces absorptions sont alors quantifiées; la fréquence d'oscillation dépend des masses des atomes et de la force du lien (*Figure II.12*).

Les constituants d'une substance (atomes, ions) vibrent autour de leurs positions d'équilibres, absorbent une partie de l'énergie électromagnétique à la suite de la résonance. Cette absorption aura lieu si l'énergie du photon  $h\nu$  est égale à la différence d'énergie correspondante à une transition possible entre un état initial de la molécule d'énergie  $E_i$  et un état excité d'énergie  $E_F$  tel que :

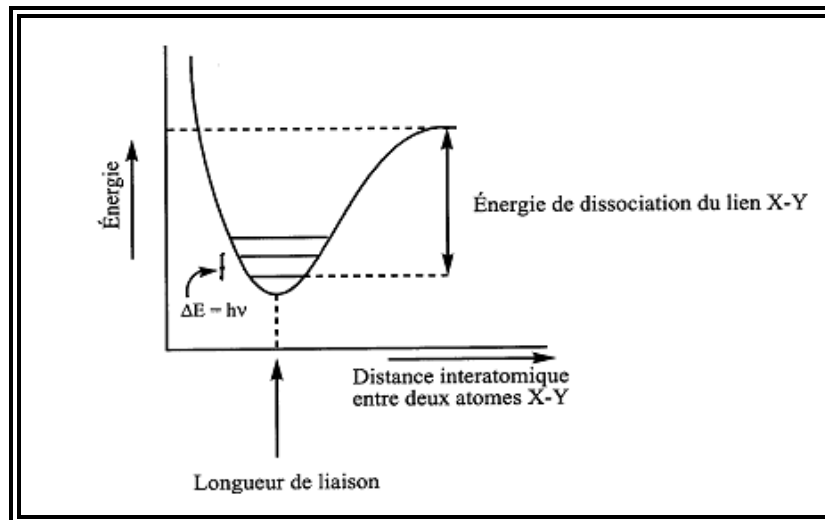
$$E_F - E_i = h\nu ; h \text{ étant la constante de Plank}$$

Cet état excité ne dure qu'une fraction de seconde. Le retour à l'état fondamental se fait par libération de l'énergie absorbée.

Le spectre d'un rayonnement infrarouge nous permettons de préciser les fréquences propres des oscillations et de déterminer les types de liaisons entre atomes, ions et groupements fonctionnels.



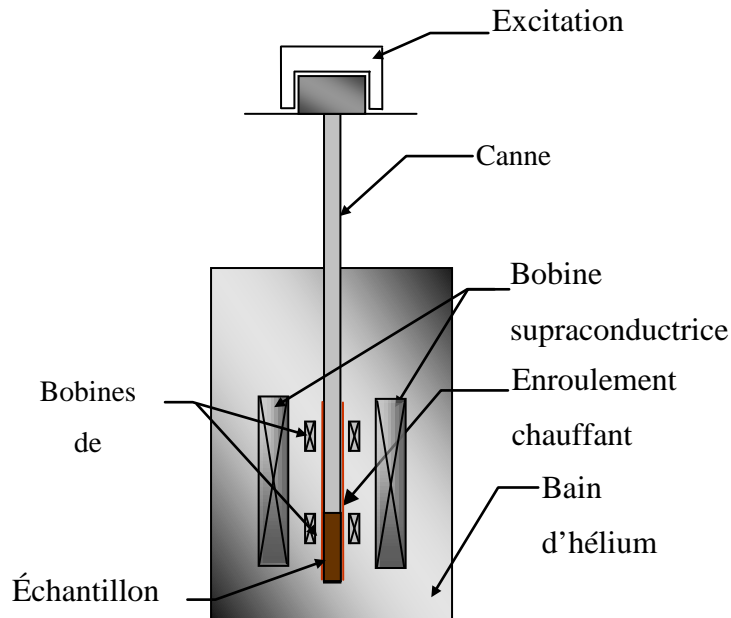
*Figure II.11: Schéma du principe d'un spectromètre IR à Transformée de Fourier (FT-IR)*



*Figure II.12: Transition possible*

### 3-4) Le magnétomètre de Foner

L'appareil qui permet de mesurer l'aimantation à basses températures est un magnétomètre de type Foner [3].



*Figure II.13: Schéma du principe du magnétomètre de Foner*

Le principe de cet appareil est représenté sur la *Figure II.13*. L'échantillon en poudre est placé dans une capsule en plexiglas solidaire d'une canne en carbone. Cette tige est animée d'un mouvement vertical rectiligne (selon l'axe de la bobine) sinusoïdale et de faible amplitude.

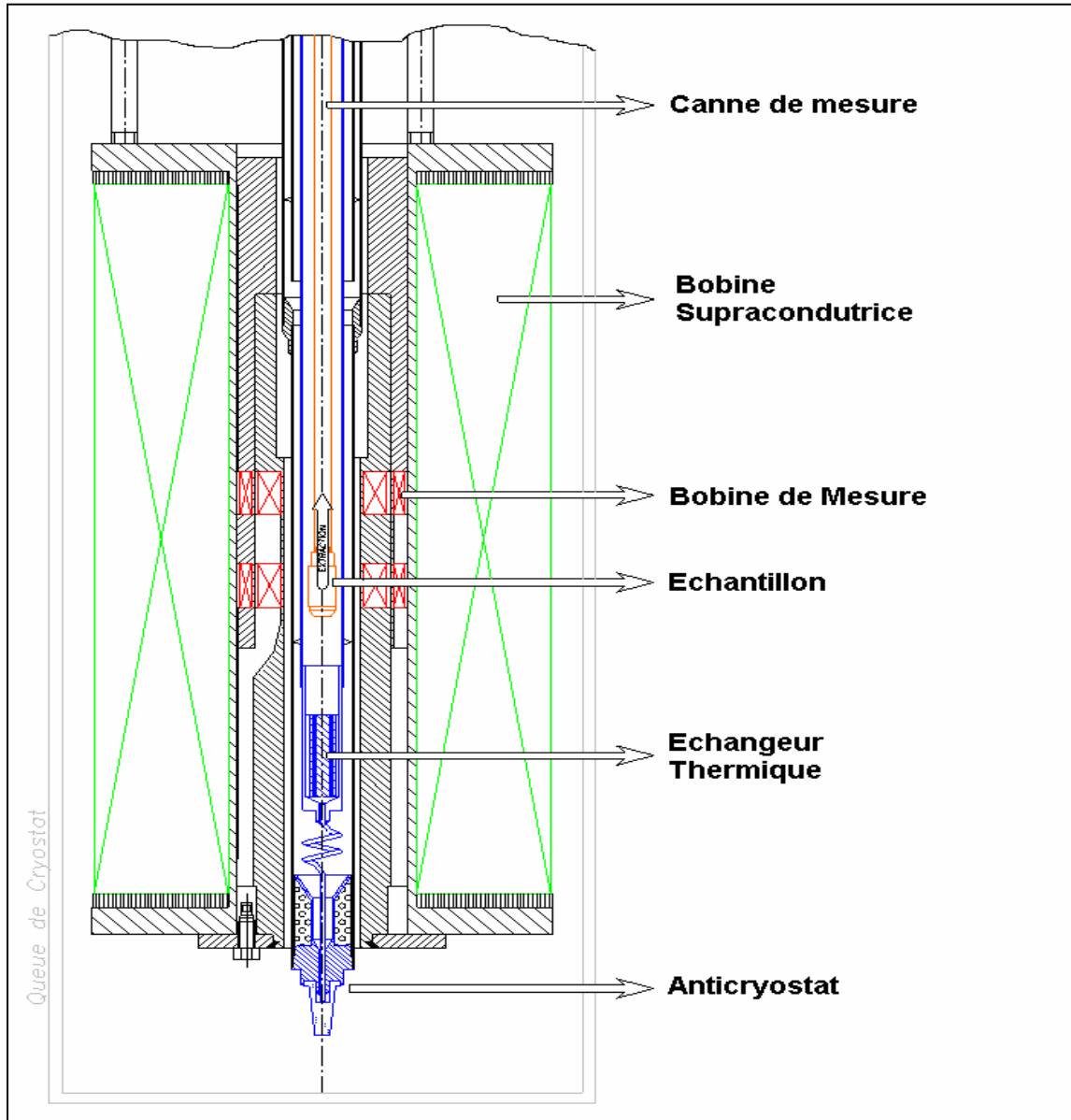
L'échantillon est en même temps soumis à un champ magnétique vertical, allant jusqu'à 8T, produit par une bobine supraconductrice. La mesure consiste à détecter la variation du flux engendrée par le déplacement de l'échantillon entre deux bobines de mesure montées en opposition. La variation du flux induit une force électromotrice  $e = -d\Phi/dt$  qui est intégrée sur tout le déplacement de l'échantillon. Si on assimile l'échantillon à un dipôle magnétique, la variation du flux obtenue est proportionnelle à son moment magnétique. La gamme de température accessible s'étend de 2 K jusqu'à 300 K. La variation de température se fait par

flux d'hélium gazeux dans l'échangeur thermique. Le déplacement de l'échantillon se fait par vérin électropneumatique. La partie inférieure de la tige d'extraction et le porte échantillon sont constitués d'un matériau non magnétique. La sensibilité d'un tel montage est grande de l'ordre de  $10^{-3}$  uem (unité électromagnétique).

### *3-4-1) Magnétomètres BS1 et BS2*

Les mesures d'aimantation  $M(H, T)$ , ont été réalisées à l'aide des magnétomètres BS1 et BS2 de l'Institut Néel. Ces magnétomètres, peuvent être également utilisés pour la détermination de l'anisotropie et de la susceptibilité magnétique. Ces deux instruments sont automatisés à l'aide d'un système informatique qui permet d'enregistrer les données numériques pour chacune des mesures successives. Les deux magnétomètres ont le même principe de fonctionnement. Il s'agit de mesurer l'aimantation par extraction durant laquelle l'échantillon se déplace dans un champ magnétique homogène entre deux bobines de détection montées en série opposition. Le champ magnétique est produit par une bobine supraconductrice en Nb-Ti permettant par exemple d'atteindre 10 T pour BS2. La mesure consiste donc à détecter la variation du flux magnétique engendré par un brusque déplacement de l'échantillon parallèlement au champ magnétique présent entre les bobines. Cette variation de flux induit une force électromotrice qui est intégrée sur tout le déplacement de l'échantillon. En assimilant l'échantillon à un dipôle magnétique, la variation du flux obtenue  $\Delta\Phi$  est proportionnelle au moment magnétique par unité massique de l'échantillon. La sensibilité d'une telle mesure est meilleure que  $3 \cdot 10^{-7}$  A.m<sup>2</sup>. Les magnétomètres BS1 et BS2 sont utilisés respectivement pour des mesures magnétiques à hautes et basses températures. Avec BS2, on peut faire des mesures d'aimantation entre 2 et 300 K et la température de l'échantillon est régulée grâce à la circulation d'hélium gazeux contrôlé en température. Le principe de magnétomètre de mesure BS1 et BS2 est présenté sur la *figure II.14*. Les performances des deux magnétomètres sont présentées dans le *tableau II.1*.





*Figure II.14:* Schéma du magnétomètre de mesure d'aimantation par extraction axiale.

*Tableau II.1 : Les performances des deux magnétomètres BS1 et BS2.*

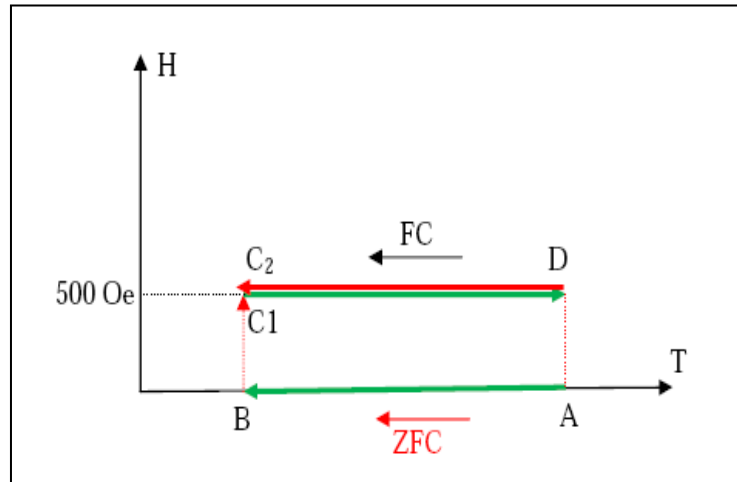
| Types de magnétomètres | Paramètres       | Performances   |
|------------------------|------------------|--|
| <b>BS1</b>             | Résolution       | $10^{-7}$ A.m <sup>2</sup> (suivant l'axe z)<br>$5.10^{-7}$ A.m <sup>2</sup> (suivant les axes x, y) |
|                        | Température      | De 300 à 900 K   |
|                        | Champ magnétique | $\pm 7$ T  |
|                        | Incrément        | $10^{-2}$ T  |
| <b>BS2</b>             | Résolution       | $10^{-7}$ A.m <sup>2</sup>   |
|                        | Température      | De 5 à 300 K   |
|                        | Champ magnétique | $\pm 11$ T   |
|                        | Incrément        | $10^{-3}$ T  |

3-4-2) Etude de l'aimantation à basse température (phénomène spin glass).

La mesure de l'aimantation en fonction de la température  $M(T)$  a été effectuée suivant les procédures dites *Field-Cooled* (FC) et *Zero-field-cooled* (ZFC) à faible champ magnétique. Le domaine de température exploré est de 5K à 300K (**Figure II.15**) :

- **Courbe Zéro Field Cooled (ZFC)**: l'échantillon est refroidi de l'état A ( $T = 300$  K) à l'état B ( $T = 5$  K) à champ magnétique nul (Zero Field Cooling). Ensuite, un champ faible, égale à 500 Oe, est appliqué pour amener le système à un nouvel état  $C_1$  peu différent de l'état B. Le moment magnétique de l'échantillon est mesuré en augmentant la température à partir de l'état  $C_1$ .

- **Courbe Field Cooled (FC)** : l'échantillon est refroidi de l'état  $D$  ( $T = 300$  K) à  $C_2$  ( $T = 5$  K) sous le même champ magnétique précédent. Le moment magnétique de l'échantillon est mesuré en augmentant la température toujours sous  $H = 500$  Oe.



**Figure II.15:** Définition du cycle de mesures thermomagnétiques: refroidissement à champ nul

(ZFC) ( $A \rightarrow B$ ), application du champ  $H=500$ Oe ( $B \rightarrow C1$ ), refroidissement sous champ (FC)

( $D \rightarrow C2$ ). les mesure de  $M(T)$ -ZFC et  $M(T)$ -FC sont effectués pendant la remontée en température

### 3-5) Mesure de transport : résistivité

Les études électriques ont été effectuées à partir des mesures de la résistivité en fonction de la température en champ magnétique terrestre.

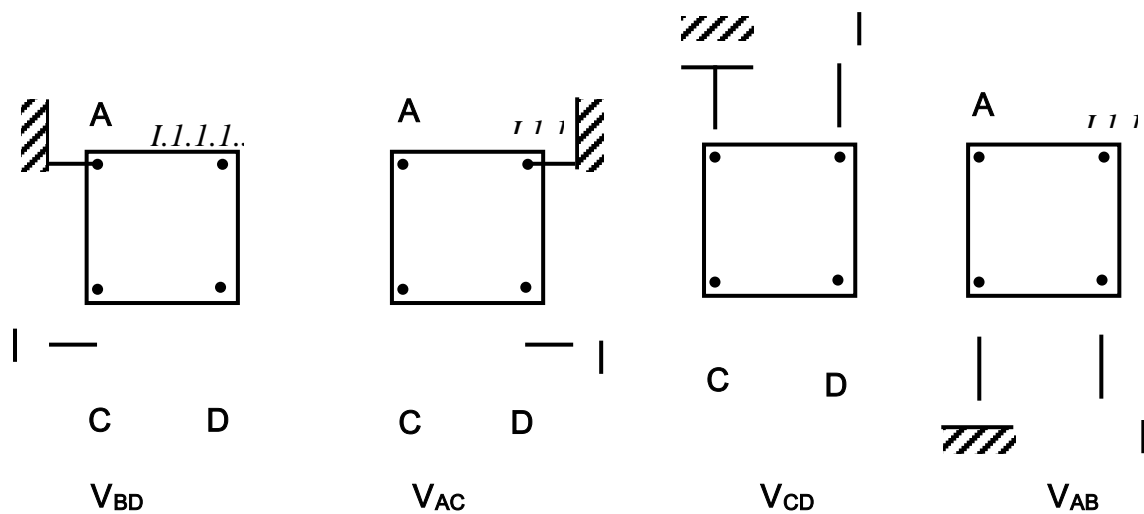
Ces mesures ont été effectuées par la méthode des quatre pointes de types Van der Pauw [4]. Les quatre pointes conductrices sont disposées en carré (pour les mesures réalisées au **PPMS**) ou en ligne (pour celles effectuées au *Laboratoire MCBT institut Néel CNRS Grenoble*)

#### ✚ Mesures réalisées au PPMS :

La mesure de résistivité s'effectue par la méthode des 4 fils afin de s'affranchir des résistances de contact. L'échantillon est parcouru par une courante alternative basse fréquence (80 Hz).

Pour les mesures de résistivité, la géométrie classique est rectangulaire avec alignement des quatre contacts dans la longueur de l'échantillon. Le courant est injecté entre les deux contacts extrêmes et la tension est mesurée entre les deux contacts intermédiaires.

Il est également possible de mesurer, avec une géométrie carrée, la résistivité de l'échantillon, en opérant suivant quatre configurations illustrées sur la [Figure II.16](#) ci dessous.



*Figure II.16: Géométrie carré à 4 contacts.*

### **Conclusion.**

Dans ce chapitre, nous avons présenté les méthodes d'élaboration ainsi que les différents dispositifs expérimentaux utilisés tout au long de l'étude des matériaux synthétisés. Les méthodes d'élaboration ont été numérisées dans une première partie. Nous avons développé dans la deuxième partie, les méthodes de caractérisation.

### *Références Bibliographiques*

[1] W. D. Yang, Y. H. Chang, S. H. Huang. J. European Ceramic Society. 25 (2005) 3611.

[2] X. M. Lui, G. D. Tang, X. Zhao, L. H. Lui, D. L. Hou, C. F. Pan, X. F. Nie, C. Q. Jin. J. Magnetism and Magnetic Materials. 277 (2004)118.

[3] S.Foner Rev. Sci. Intr. 30 (1959)548.

[4] L. J. Van Der Pauw, A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape Philips Res. Repts., 13(1958)1.

**Chapitre III:**

**Effet de la substitution du Calcium par le Samarium sur les propriétés physico-chimique**

**Sommaire**

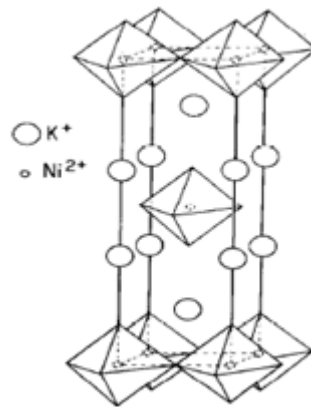
|   |    |
|---|----|
| Introduction.....   | 70 |
| I Elaboration et Etude de composée $Ca_{2-x}$                           |    |
| $Sm_xMnO_4$ .....   | 71 |
| 1°) Elaboration des composés $Ca_{2-x} Sm_xMnO_4$ .....                 | 71 |
| 2°) Analyse chimique.....   | 72 |
| 3) Caractérisations par microscopie électronique à balayage.....        | 73 |
| 4) Diffraction des RX à température ambiante.....                       | 75 |
| 5) Caractérisation magnétique.....                                      | 80 |
| a) Etude de l'aimantation en fonction de température.....               | 80 |
| b) Etude magnétique à base température (FC et ZFC).....                 | 84 |
| c) Etude magnétique à haute température (variation susceptibilité)..... | 86 |
| 6) Etude des propriétés électriques.....                                | 89 |
| Conclusion.....   | 94 |

**Introduction:**

### Chapitre III: Effet de la substitution du Calcium par le Samarium sur les propriétés physico-chimique

---

Les oxydes de valence mixtes, de formule générale  $A_xLn_{1-x}MnO_3$  avec ( $A = Ca, Ba, Sr, Cd$ ) et ( $Ln = La, Nd, Pr...$ ), ont attiré une attention importante à cause des propriétés physiques intéressantes telles que la magnétorésistance colossale (CMR), le ferromagnétisme avec conduction métallique et l'ordre de charge [1-6] (*Chapitre I*). L'étude magnétique ( $K_2NiF_4$ ), se justifie par l'existence de couches bidimensionnelles de structure pérovskite *Figure. III.1*. Il existe au sein d'un réseau  $K_2NiF_4$  deux types de couplages magnétiques: des interactions intraplanaires, très fortes, entre cations situés à l'intérieur des couches et des interactions interplanaires entre couches pérovskite successives. On a observé dans la famille  $K_2NiF_4$  un comportement purement bidimensionnel du au fait que les interactions entre couches semblent négligeables à coté des couplages intraplanaires [7].



*Fig. III-1 : Structure  $K_2NiF_4$*

Les premières études sur les solutions solides  $Ca_{2-x}Ln_xMnO_4$  ( $Ln =$  terre rare) ont été effectuées par Daoudi et Le Flem pour  $Ln = Pr, Nd, Sm$  et  $Gd$  [8] et par Chaumont et al. [7] pour  $Ln = Y$ . Ces études ont montré que ces matériaux  $Ca_{2-x}Ln_xMnO_4$  présentent des transitions de phases suivant la terre rare. Généralement, la substitution du Calcium par un des terre rare montre une transition de la phase de tétragonale vers la phase orthorhombique. En fait pour  $Ln = Y$  la transition s'effectue lorsque  $x = 0,3$  alors que pour  $Ln = Pr-Gd$  la transition apparait à  $x = 0,5$  [8-9]. Des études antérieures sur  $Ca_{2-x}Sm_xMnO_4$  ont montré des transitions structurales  $0,3 < x < 0,5$  [10].

### Chapitre III: Effet de la substitution du Calcium par le Samarium sur les propriétés physico-chimique

---

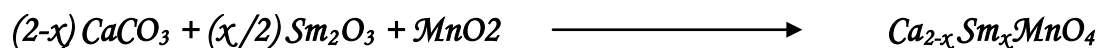
Dans ce chapitre, nous avons repris l'étude de  $Ca_{2-x}Sm_xMnO_4$  pour montrer l'influence de la substitution du Ca par Sm sur les propriétés structurales, magnétiques et électriques dans ces composés en bicouches à base de calcium pour  $0,1 \leq x \leq 0,4$ .

#### *I. Elaboration et Etude des composés $Ca_{2-x}Sm_xMnO_4$ .*

##### *1 : Elaboration des composés $Ca_{2-x}Sm_xMnO_4$ .*

Les composés  $Ca_{2-x}Sm_xMnO_4$  où  $x$  allant de 0,1 à 0,4 ont été élaborés en utilisant la méthode céramique décrite dans le *chapitre II*. Les précurseurs utilisés pour l'élaboration de ces matériaux sont les oxydes de calcium  $Ca_2O_3$  et l'oxyde de manganèse  $MnO_2$  ainsi que l'oxyde de samarium  $Sm_2O_3$  avec des puretés supérieures à 99,9%. Ces oxydes sont déshydratés à 300 K pendant 4 heures.

La première étape de l'élaboration consiste à la pesée des précurseurs dans les proportions stœchiométriques désirées. Ces précurseurs sont initialement broyés pendant 30 minutes pour avoir un mélange homogène. Les poudres obtenues sont par la suite placées dans des nacelles en alumine et portées à des températures allant de 700°C à 1100°C. Cette étape, appelée chamottage, permet d'une part la décomposition et le dégagement des gaz ( $O_2$  et  $CO_2$ ) et d'autre part la formation partielle de la phase désirée selon la réaction suivante :



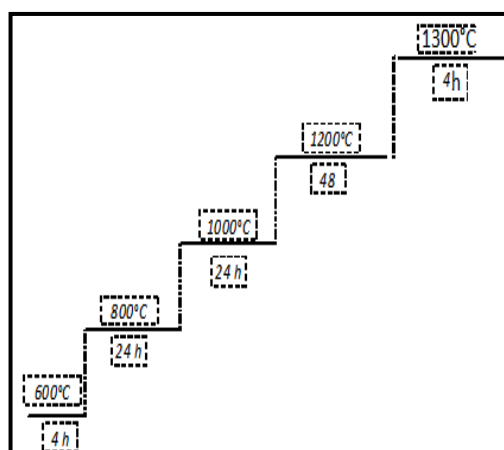
Les poudres sont à nouveau broyées pendant 30 minutes pour réduire la taille des grains, homogénéiser le produit et minimiser la porosité inter-granulaire.

La dernière étape est le frittage. Elle consiste à porter les poudres pastillées, dans des creusets en alumine ou en platine, à des températures de 1300°C [10] pendant une durée de recuit suffisante pour la formation et la croissance des grains.

Après le recuit final à 1300°C, un recuit à 800°C sous flux d'oxygène est nécessaire pour assurer la stœchiométrie en oxygène.



### Chapitre III: Effet de la substitution du Calcium par le Samarium sur les propriétés physico-chimique

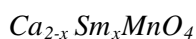


*Figure III-2 : Schéma du traitement thermique*

#### 2°) Analyse chimique :

Pour s'assurer de la stœchiométrie des matériaux élaborés, nous avons procédé à des analyses chimiques par dosage volumétrique [8]. Cette technique consiste à déterminer les taux de  $Mn^{4+}$  et  $Mn^{3+}$  dans nos composés. Le principe de cette analyse chimique décrit dans le *chapitre II* : Le dosage volumétrique par le permanganate de potassium  $KMnO_4$ , permet de déterminer le volume d'équivalence de permanganate au virage. Cette technique nous a permis de vérifier les taux de  $Mn^{4+}$  et  $Mn^{3+}$  présents dans nos composés *tableau. III.1*. ce qui nous permet de déduire les taux de  $Ca^{2+}$  et  $Sm^{3+}$  en se basant sur la neutralité électrique de composé.

*Tableau. III.1: Résultats du dosage volumétrique des ions manganites dans les composées*



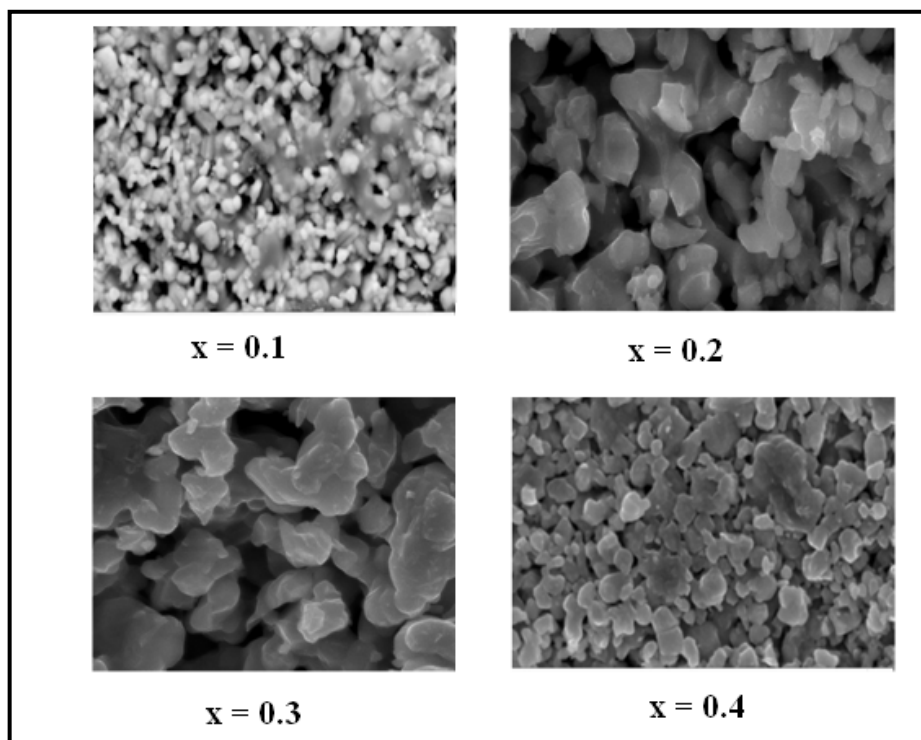
| <i>Taux théorique</i> |                   |                   | <i>Taux expérimental</i> |                   |
|-----------------------|-------------------|-------------------|--------------------------|-------------------|
| x                     | %Mn <sup>4+</sup> | %Mn <sup>3+</sup> | %Mn <sup>4+</sup>        | %Mn <sup>3+</sup> |
| 0,1                   | 90                | 10                | 90,29                    | 9,70              |
| 0,2                   | 80                | 20                | 81,85                    | 18,14             |
| 0,3                   | 70                | 30                | 69,71                    | 30,27             |
| 0,4                   | 60                | 40                | 59,2                     | 40,8              |

L'analyse chimique montre que les taux expérimentaux sont en bon accord avec les taux théoriques. Cette analyse a été effectuée par Daoudi [10] pour les composés  $Ca_{2-x}Ln_xMnO_4$  ( $Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$ ) et a trouvé presque les mêmes écarts.

#### 3) Caractérisations par microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique qui est fréquemment utilisée [11, 12]. Elle est équipée d'une microanalyse X qui permet de déterminer la composition chimique des poudres.

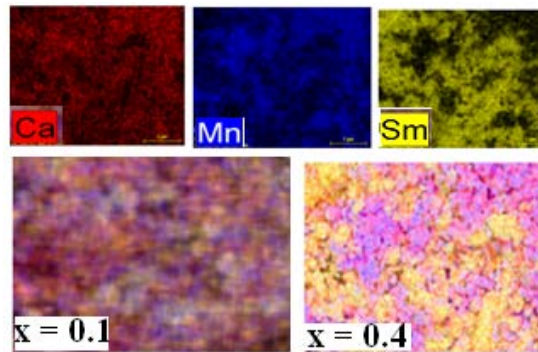
Le MEB dont le principe de fonctionnement a été décrit dans le *chapitre II* nous a permis de voir l'évolution de la microstructure de nos échantillons en fonction de taux de substitution. Les photos MEB en mode d'électrons rétrodiffusés (BSE) obtenus grâce à cette technique sont représentées sur la *Figure. III.3*. Les paramètres caractéristiques de la microstructure sont la taille moyenne des grains, la compacité et la porosité.



*Figure. III.3 : Photos obtenues par MEB des composés  $Ca_{2-x}Sm_xMnO_4$  ( $0,1 < x < 0,4$ ) avec grandissement  $2\mu m$ .*

### Chapitre III: Effet de la substitution du Calcium par le Samarium sur les propriétés physico-chimique

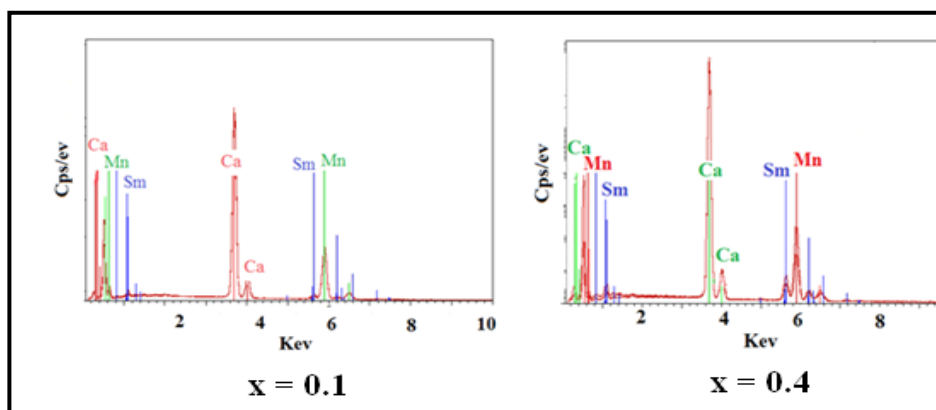
En augmentant le taux de Sm on constate que la taille des grains augmente, puisque le rayon de  $Mn^{3+}$  est supérieur au rayon de  $Mn^{4+}$ . La distribution des éléments, effectuée par EDS montre que Ca et Sm sont distribués de façon homogène, alors que la distribution du manganèse est fortement hétérogène *Figure. III.4.*



*Figure III.4:* distribution des éléments Ca, Sm et Mn effectué par EDS pour  $Ca_{1,9}Sm_{0,1}MnO_4$

Une analyse chimique par microanalyse *Figure.III.5* a été effectuée pour les différents échantillons sans quantification de l'oxygène. Les spectres obtenus par la microanalyse sont représentés sur la *Figure.III.5.*

On remarque la présence de tous les éléments chimiques introduit au cours de l'élaboration, ils sont donc tous non volatils à 1300 K.



*Figure.III.5* Spectre obtenu par analyse par E.D.X. pour les  $Ca_{2-x}Sm_xMnO_4$  ( $x=0,1; 0,2;0,3; 0,4$ )

### Chapitre III: Effet de la substitution du Calcium par le Samarium sur les propriétés physico-chimique

Cette analyse nous permet de déduire globalement la formule des composés C'est une méthode pour vérifier si on a trempé dans les noms des échantillons lors de préparation.

**Tableau III.2:** Résultats d'analyse chimique par E. D. X pour  $Ca_{2-x}Sm_xMnO_4$  ( $x=0,1; 0,2;0,3; 0,4$ ).

| X/% en masse des éléments chimiques | 0,1   | 0,2   | 0,3   | 0,4   |
|-------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Ca                                  | 65,57 | 63,25 | 61,58 | 55,53 |
| Mn                                  | 32,02 | 32,89 | 33,35 | 33,51 |
| Sm                                  | 2,41  | 3,86  | 5,07  | 10,96 |

**Tableau III.3 :** La formule théorique et la formule déduite par le microscope électronique à balayage.

| X   | Formule théorique       | Formule expérimental               |
|-----|-------------------------|------------------------------------|
| 0,1 | $Ca_{1,9}Sm_{0,1}MnO_4$ | $Ca_{1,96}Sm_{0,072}Mn_{0,96}O_4$  |
| 0,2 | $Ca_{1,8}Sm_{0,2}MnO_4$ | $Ca_{1,84}Sm_{0,152}Mn_{1,005}O_4$ |
| 0,3 | $Ca_{1,7}Sm_{0,3}MnO_4$ | $Ca_{1,72}Sm_{0,28}MnO_4$          |
| 0,4 | $Ca_{1,6}Sm_{0,4}MnO_4$ | $Ca_{1,66}Sm_{0,32}Mn_{1,005}O_4$  |

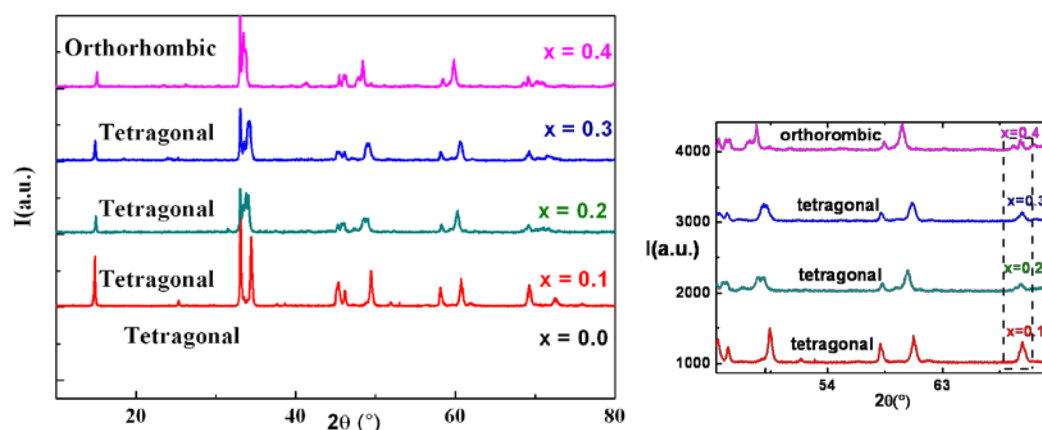
#### 4) Diffraction des RX à température ambiante

Les échantillons élaborés ont été caractérisés par diffraction des rayons X en utilisant un diffractomètre Siemens D5000 équipé d'une anticathode de cuivre ( $\lambda_{Cu\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA}$ ) et d'un monochromateur arrière en graphite. L'enregistrement des diagrammes des rayons X sur poudre a été effectué à la température ambiante dans un domaine angulaire variant de  $10^\circ$  à  $80^\circ$  avec un temps d'enregistrement de 20 secondes par pas de  $0,02^\circ$ .

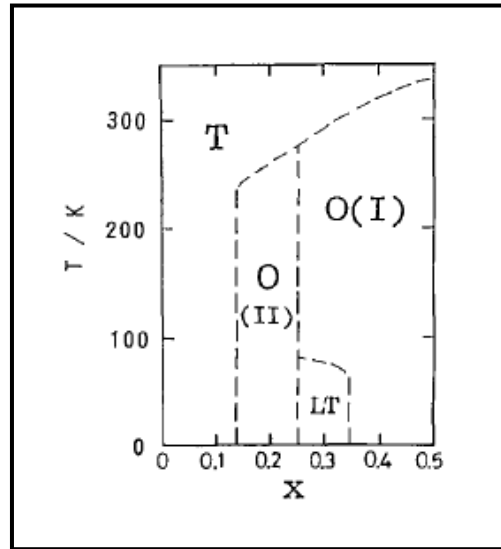
La **figure III.6** présente les diffractogrammes enregistrés à température ambiante sur les poudres de  $Ca_{-x}Sm_xMnO_4$  préparés à  $1300^\circ\text{C}$  et dopés avec différentes concentrations de samarium. Sur cette figure, on observe que le  $Ca_{-x}Sm_xMnO_4$  cristallise dans la phase tétragonale à des concentrations inférieures ou égale à 30% de samarium. Cette phase est pure. En effet, les structures tétragonales et quadratiques de  $Ca_{-x}Sm_xMnO_4$  étant très

proches, et par conséquent il est difficile de les différencier par leurs diffractogrammes. Lorsque 30% de samarium a été ajouté, le matériau présente une structure polycristalline avec la présence des deux phases tétraogonales et quadratiques mais avec des proportions différentes. La phase tétraogonale étant majoritaire. Vers 40 %  $\text{Sm}^{3+}$  ajouté, le pic situé à  $2\theta \approx 45.44^\circ$  observé dans la phase tétraogonale, s'éclate et un dédoublement de raies est observé vers  $2\theta \approx 34.547^\circ$  sur le diffractogramme.

Les diffractogrammes des rayons X représentés sur la *figure III.6* montrent que la phase quadratique pourrait être stabilisée à un taux supérieur à 30% en  $\text{Sm}^{3+}$ . Cette stabilisation de la phase quadratique résulte de la différence entre la taille des ions calcium et celle des ions terres rares. En effet, comme il a déjà été observé par Daoudi à la température ambiante [8], la (*figure III.7*) montre les différents types de transition que se soit en fonction des dopages et en fonction de la température.

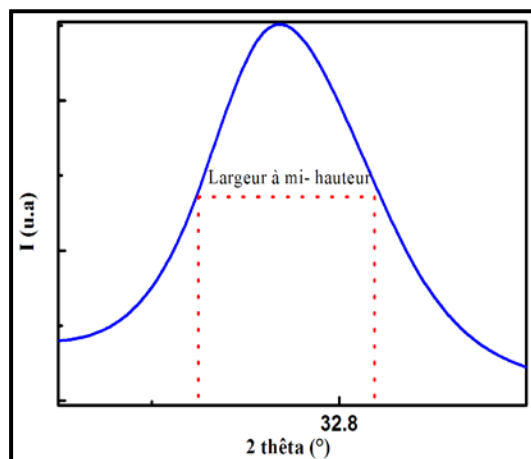


*Figure III.6: Diffractogramme des RX, enregistrés à 300 K, sur les poudres de  $\text{Ca}_{2-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_4$  préparés à 1300 °C et dopés à différentes concentrations en  $\text{Sm}^{3+}$*



**Figure III.7.** Diagramme de phase des solutions solides  $Ca_{2-x}Sm_xMnO_4$ .  $T$  et  $LT$  sont des phases tétraogonales à hautes et basses températures.  $O(I)$  et  $O(II)$  correspondent à la phase orthorhombique avec une distorsion le long de  $[110]$  et  $[100]$ .

✚ Détermination de la taille des grains par la méthode de Scherrer.



**Figure III.8:** Largeur à mi-hauteur du pic le plus intense

### Chapitre III: Effet de la substitution du Calcium par le Samarium sur les propriétés physico-chimique

---

La microscopie électronique à balayage ne donne qu'une valeur grossière très approximative de la taille des grains. Pour bien connaître la taille des cristallites, nous pouvons calculer la taille moyenne  $D_{sc}$  des grains en mesurant la largeur à mi-hauteur du pic de Bragg d'intensité maximale [13] à partir des données de diffraction des rayons X qui doit être traité dans la partie suivante en utilisant la formule de Scherrer [14] indiquée ci-dessous:

$$D_{sc} = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} .$$

Avec :

- $\lambda$ : longueur d'onde du rayonnement X utilisé.
- $\theta$ : l'angle de diffraction du pic le plus intense.
- $\beta$ : largeur à mi-hauteur exprimée en radians de la (figure III.8)

Les résultats du calcul de la taille des grains des différents échantillons obtenus par la méthode de Scherrer et par le MEB sont donnés dans le **Tableau III.4**:

**Tableau III.4 :** Valeurs des différents paramètres angulaires permettant le calcul de la taille des grains par la formule de Scherrer.

| X   | $2\theta_{\min}$ (°) | $2\theta_{\max}$ (°) | $2\theta$ (°) | $\beta$ (rad)( $10^{-3}$ ) | $D_{sc}$ (nm) | $D_{MEB}$ ( $\mu\text{m}$ ) |
|-----|----------------------|----------------------|---------------|----------------------------|---------------|-----------------------------|
| 0,1 | 33,23                | 33,81                | 33,43         | 0,68                       | 24,4          | 51,2                        |
| 0,2 | 32,79                | 33,46                | 33,11         | 0,67                       | 24,7          | 56,7                        |
| 0,3 | 32,81                | 33,39                | 33,08         | 0,58                       | 28,5          | 67,8                        |
| 0,4 | 32,75                | 33,25                | 33,05         | 0,5                        | 33,0          | 72,4                        |

Les dimensions des grains observées par le MEB sont plus grandes que celles calculées par la formule de Scherrer, ceci indique que chaque grain observé par le MEB est constitué de plusieurs cristallites. La formule de Scherrer, reste actuellement la plus utilisée [15-16] pour extraire les paramètres microstructuraux à partir des pics de diffraction mais ne donne qu'une

### Chapitre III: Effet de la substitution du Calcium par le Samarium sur les propriétés physico-chimique

---

information partielle. Dans cette relation, l'élargissement de la raie caractérisé par la largeur à mi-hauteur est lié à un effet de taille des domaines de diffraction cohérente (taille de cristallite). On peut estimer que la taille des grains cristallins formant nos composés augmente au fur et à mesure que le taux de substitution  $x$  augmente, cela peut être interprété par réduction de  $Mn^{4+}$  qui a un rayon ionique très faible par rapport à  $Mn^{3+}$  ( $r_{Mn^{3+}}=0,70 \text{ \AA}$ ,  $r_{Mn^{4+}}=0,52 \text{ \AA}$ ) menant à un effet de taille bien marqué.

#### ✓ Calcul du facteur de tolérance

Le facteur de tolérance  $t$  de Goldschmidt [17], déjà mentionné dans le premier chapitre, nous permet de vérifier l'existence des structures pérovskites et le degré de distorsion de la structure des composés  $Ca_{2-x}Sm_xMnO_4$  par rapport à la structure cubique idéale. Ce facteur de tolérance est donnée par:

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

Avec  $r_A, r_B$  et  $r_O$  les rayons ioniques associés respectivement aux cations A, B et à l'oxygène. Pour  $t = 1$ , la structure pérovskite est cubique idéale [18].

Les valeurs arithmétiques des rayons ioniques d'ions occupant respectivement les sites A, B et O sont calculés comme suit :

- $r_O = r(O^{2-}) = 1,32 \text{ \AA}$ .
- $r_B = x r_{(Mn^{3+})} + (1-x) r_{(Mn^{4+})}$
- $r_A = 0,5(x r_{(Sm^{3+})} + (2-x) r_{(Ca^{2+})})$

Avec:  $r_{(Sm^{3+})} = 1,13 \text{ \AA}$ ;  $r_{(Ca^{2+})} = 1,18 \text{ \AA}$ ;  $r_{(O^{2-})} = 1,41 \text{ \AA}$ ;  $r_{(Mn^{4+})} = 0,52 \text{ \AA}$ ;  $r_{(Mn^{3+})} = 0,70 \text{ \AA}$  [19]. Dans ce cadre, Tokura et al [20] proposent un classement des structures en fonction de  $t$ , représenté dans le *tableau III-3* :



### Chapitre III: Effet de la substitution du Calcium par le Samarium sur les propriétés physico-chimique

**Tableau III-3 :** Classement des structures en fonction de la valeur de facteur de tolérance selon Tokura et al [21].

| t              | Structure      |
|----------------|----------------|
| 1              | Cubique        |
| $0,96 < t < 1$ | Rhomboédrique  |
| $t < 0,96$     | Orthorhombique |

Pour nos composés  $Ca_{2-x}Sm_xMnO_4$  la valeur de t est inférieure à 0,93 montrant ainsi la concordance orthorhombique de nos échantillons comme montre le tableau.

**Tableau III-4:** Les rayons ioniques d'ions occupant respectivement les sites A, B et les facteurs de tolérance

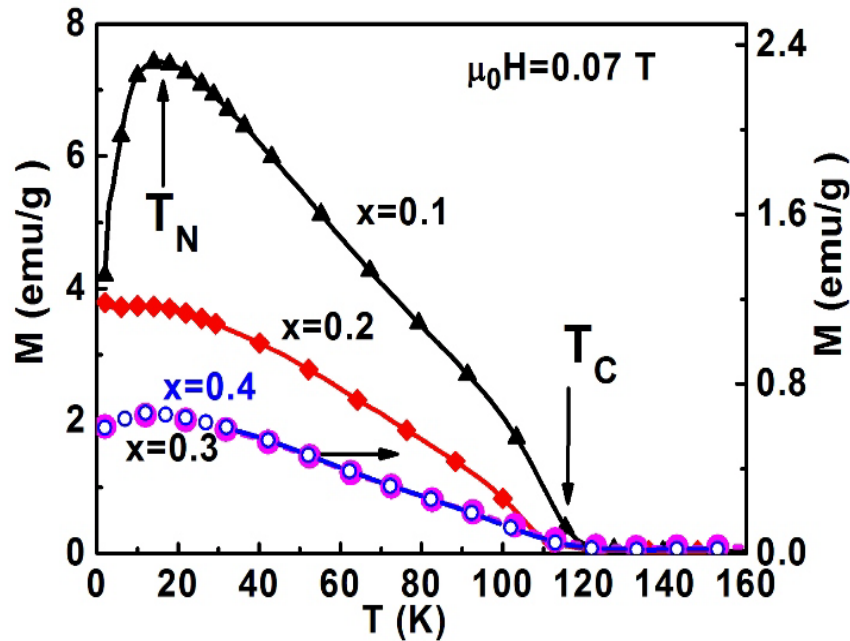
| $Ca_{2-x}Sm_xMnO_4$ | $r_A(A)$ | $r_B(A)$ | t    |
|---------------------|----------|----------|------|
| $X = 0,1$           | 1,177    | 0,538    | 0,93 |
| $X = 0,2$           | 1,175    | 0,564    | 0,92 |
| $X = 0,3$           | 1,172    | 0,581    | 0,91 |
| $X = 0,4$           | 1,170    | 0,598    | 0,90 |

#### 5) Caractérisation magnétique

##### 5.a) Etude de l'aimantation en fonction de la température

Les mesures de l'aimantation (M) en fonction de la température (T) des composés

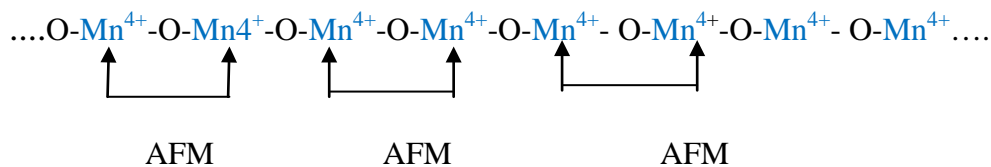
$Ca_{2-x}Sm_xMnO_4$  ( $x=0,1; 0,2; 0,3; 0,4$ ) ont été effectuées à l'aide d'un magnétomètre BS<sub>2</sub> à l'Institut Néel (CNRS Grenoble). La (figure III.9) représente la variation de l'aimantation en fonction de la température mesurée sous un champ magnétique  $\mu_0H$  égal à 0,07 T.



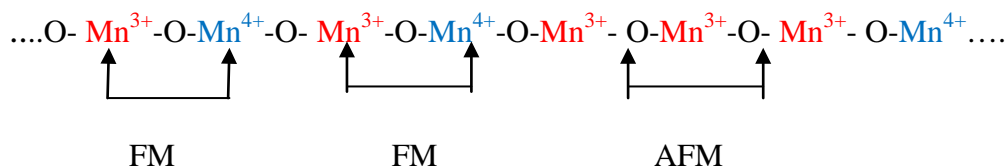
**Figure III.9:** Variation de l'aimantation en fonction de la température, pour un champ magnétique  $\mu_0 H = 0,7 \text{ T}$ , des composés  $\text{Ca}_{2-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_4$  ( $x=0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,4$ ).

Ces courbes montrent que tous les échantillons présentent une transition magnétique d'un état ferromagnétique au-dessous de la température de Curie  $T_C$  à un état paramagnétique, au-dessus de  $T_C$ . D'autre part, il est à noter que l'aimantation diminue en augmentant le taux de samarium. En effet, le composé de départ  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  contient uniquement des ions  $\text{Mn}^{4+}$  et seules les interactions antiferromagnétiques à travers  $\text{Mn}^{4+}\text{-O- Mn}^{4+}$  peuvent exister. Par conséquent que l'aimantation quasi-nulle pour le composé non substitué  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  [22].

*Avant la substitution*



*Après la substitution*



### Chapitre III: Effet de la substitution du Calcium par le Samarium sur les propriétés physico-chimique

La substitution de calcium (divalent) par le samarium (trivalent) dans les composés  $Ca_{2-x}^{2+}Sm_x^{3+}Mn_x^{3+}Mn_{1-x}^{4+}O_4^{2-}$  entraîne la réduction des ions  $Mn^{4+}$  en  $Mn^{3+}$  ce qui favorise l'apparition des interactions de double échange et assure un comportement ferromagnétique à basses températures. L'augmentation de taux de substitution de Sm fait augmenter le nombre d'ions  $Mn^{3+}$ . Ceci a pour conséquence d'affaiblir le mécanisme ferromagnétique de double échange entre les ions  $Mn^{3+}$  et  $Mn^{4+}$  et d'accroître le mécanisme antiferromagnétique de super échange entre les ions  $Mn^{3+}$ , ainsi une diminution de l'aimantation en fonction du taux de substitution sera notée il est aussi à noter la présence d'une anomalie pour  $x=0,4$  ayant donné que l'augmentation de l'aimantation pour ce dopage s'explique par la transition de phase trouvé dans le diffractogramme RX confirmé par les travaux de Daoudi [8]. On peut déterminer cette transition à partir des courbes de  $dM/dT$  (figure. III.10), aussi en utilisant la méthode des tangentes (intersection de la tangente au point d'inflexion de la courbe avec son asymptote horizontale) (figure. III.10) et finalement par la variation de l'inverse de la susceptibilité. Les valeurs de  $T_C$  obtenue pour les différentes substitutions sont regroupées dans le tableau. III.5.

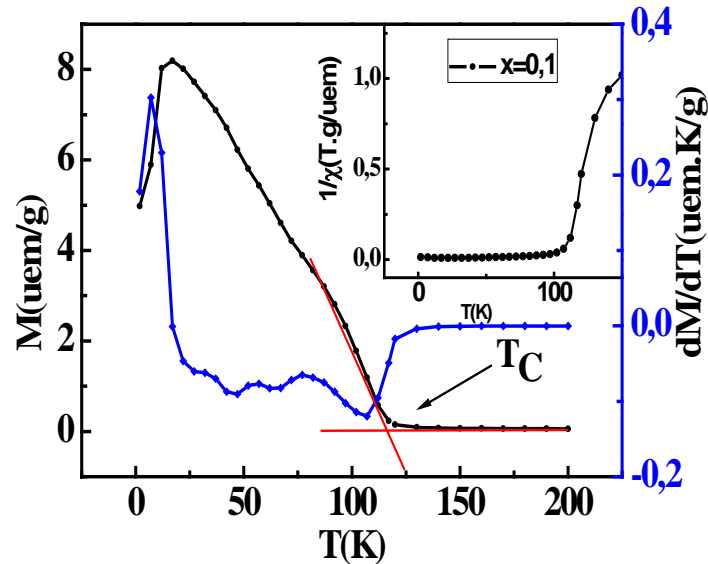
Il est à remarqué que les valeurs des moments effectifs expérimentale et théorique sont proches. Comme mentionné dans le tableau se dessous. Il est à remarquer que les valeurs des moments effectifs expérimentaux et théoriques sont très proche et augmente lorsque le taux de substitution augmente.

**Tableau. III.5.** variation des paramètres magnétique en fonction de taux de substitution

| x   | $T_C$ (K) | $T_N$ (K) | $\theta_p$ (K) | C (uemTKmol <sup>-1</sup> ) | $\mu_{eff}^{exp} (\mu_B)$ | $\mu_{eff}^{the} (\mu_B)$ |
|-----|-----------|-----------|----------------|-----------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 0,1 | 112       | 7         | 112            | 0,1692                      | 3,61                      | 4,07                      |
| 0,2 | 105       | 12        | 104            | 0,1701                      | 3,62                      | 4,26                      |
| 0,3 | 104       | 36        | 103            | 0,183                       | 3,82                      | 4,45                      |
| 0,4 | 54        | 49        | 49             | 0,19                        | 3,89                      | 4,62                      |

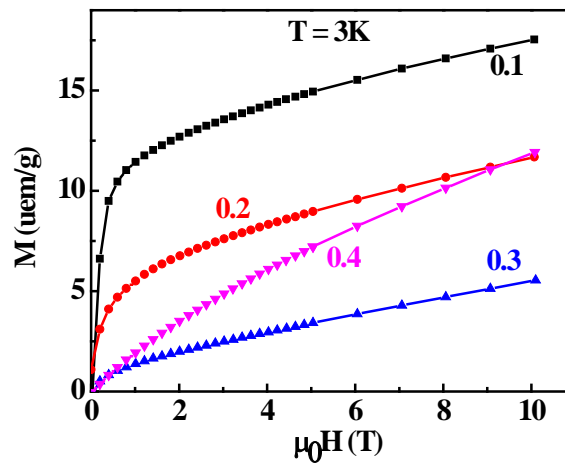
Pour le composé  $Ca_{1,9}Sm_{0,1}MnO_4$  ( $x = 0,10$ ), la température de Curie  $T_C$  est de l'ordre de 112 K. En augmentant le taux de substitution  $x$ , nous remarquons que  $T_C$  diminue. Les courbes de  $dM/dT$  (T) montrent aussi la présence d'un petit pic à une température  $T = 7$  K. Ce dernier est attribué à la transition de Néel ; étant donné que le matériau passe d'un état

antiferromagnétique vers un état ferromagnétique. Plus favorisé lorsque le taux de substitution augmente.



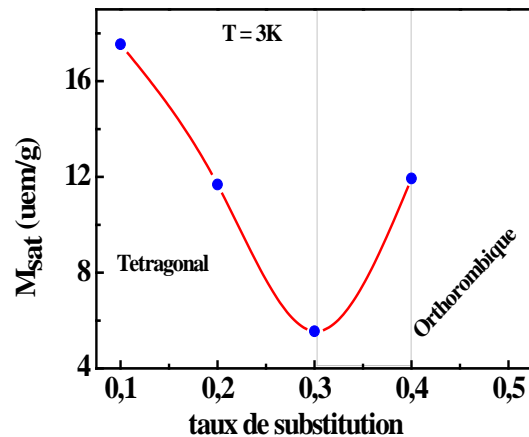
**Figure. III.10:** Variation de la dérivée de l'aimantation ( $dM/dT$ ) et de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température, du composé  $Ca_{1,9}Sm_{0,1}MnO_4$ .

De plus, et comme la montre La (**Figure. III.11**) la saturation n'est pas atteinte même pour un champ de 10T à 3 K. Il est aussi à noter que la transition structurale déjà mentionné précédemment pouvait être la cause du comportement particulier pour  $x = 0,4$ .



**Figure. III.11:** Variation du moment magnétique en fonction du champ magnétique appliquée à  $T=3K$  pour  $Ca_{2-x}Sm_xMnO_4$

D'autre part, la variation de l'aimantation de saturation en fonction du taux de substitution en samarium, confirme bien la diminution puis l'augmentation de l'aimantation. Les résultats des rayons X et celle de Daoudi [10] car les phases tétragonal et orthorhombique sont situés de part et d'autre de  $x=0,3$  (Fig. III-12)



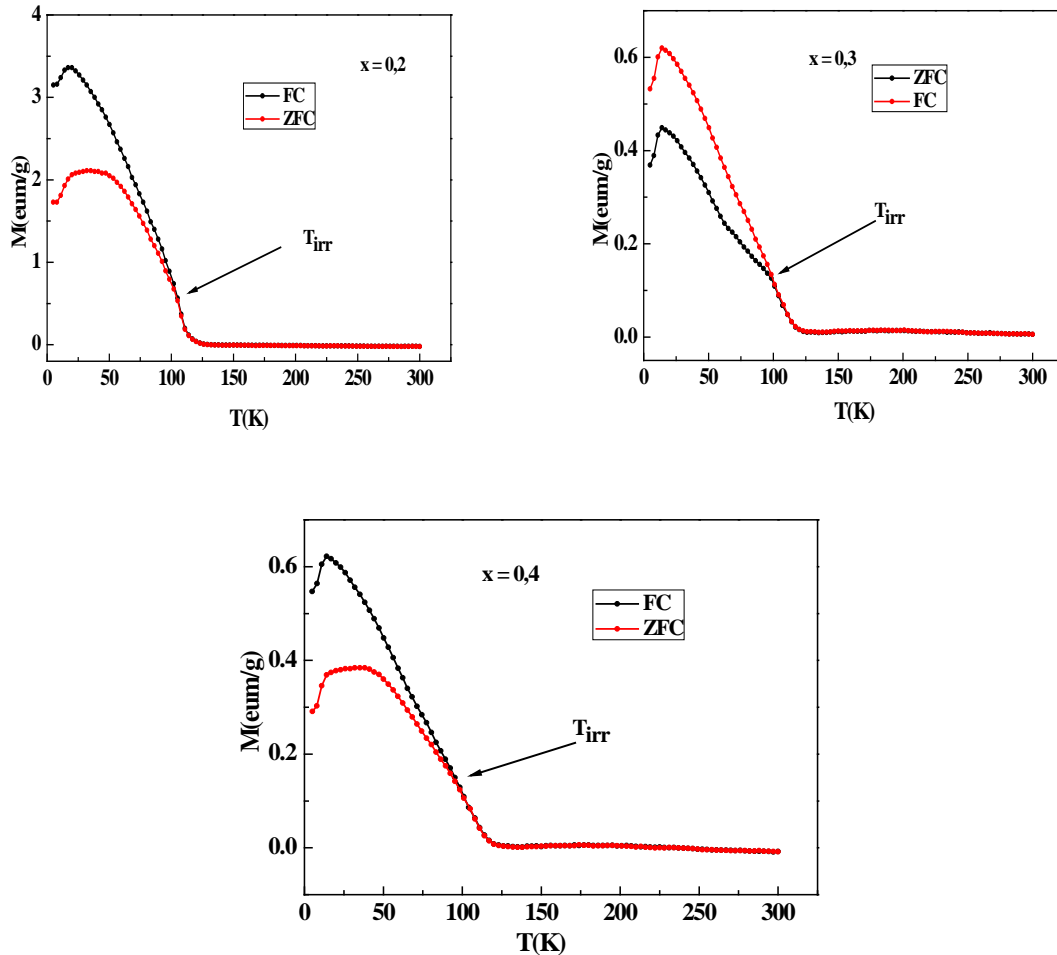
**Figure. III.12:** Variation du moment magnétique en fonction du taux de substitution pour  $\text{Ca}_{2-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_4$

#### 5.6) Etude de l'aimantation à basse température FC et ZFC (phénomène spin glass).

Les mesures de FC et ZFC permettent de déduire les propriétés de relaxation superparamagnétique, la température d'irréversibilité et la température de blocage. Cependant des particularités peuvent provenir des phénomènes dépendant du processus expérimental et de l'échantillon à savoir l'anisotropie, distribution volumique, l'effet d'interaction et l'arrangement des particules.

- ✚ ZFC- La mesure s'effectue en augmentant la température de l'échantillon préalablement refroidi à champ nul.
- ✚ FC- La mesure s'effectue en augmentant la température de l'échantillon préalablement refroidi sous champ  $\mu_0 H = 0,05\text{T}$ .

La **figure. III.11** présente les résultats obtenus en mode ZFC et FC de la variation de l'aimantation pour différents taux du dopage.



**Figure.II.11 :** variation thermique de l'aimantation  $M(T)$ -ZFC et  $M(T)$ -FC pour les composés  $Ca_{2-x}Sm_xMnO_4$  avec  $x = 0,20; 0,30$  et  $0,40$  sous un champ magnétique de  $0,05T$ .

Pour les très basses températures ( $T \ll T_C$ ), on remarque une forte irréversibilité de l'aimantation entre les courbes en mode FC et ZFC indiquant un comportement de type «spin-glass» [22-23] dont l'ordre ferromagnétique simple à longue distance est absent. Cette Pour diminution de l'aimantation (ZFC) à basse température disparaît avec l'augmentation de champ appliquée et elle disparaît pour un champ de  $0,05 T$  (Figure. III.13). discuter ces résultats, les différents effets de substitution du samarium doivent être pris en considération, notamment:

- i) La réduction du rapport  $Mn^{4+}/Mn^{3+}$  qui conduit à une réduction de la concentration des porteurs.
- ii) La modification de la structure de la maille due à la variation de rayon ionique dans le site A.

La réduction du nombre des ions  $Mn^{4+}$  en augmentant le taux de  $Sm^{3+}$  diminue les interactions du double échange ferromagnétique. De ce fait les interactions du super échange entre les ions  $Mn^{3+}$  commencent à dominer les échanges magnétiques, bien que, dans la plus part des manganites le super échange est antiferromagnétique.

Goodenough et all [23] expliquent ces résultats par un couplage des modes vibrationnels de Jahn-Teller de la configuration des électrons  $e_g$  dans ces composés comme une source du super échange ferromagnétique de  $Mn^{3+}$ . Au contraire, la distorsion statique coopérative de Jahn-Teller, comme dans  $LnMnO_3$  avec la symétrie orthorhombique, conduit à un ordre de type antiferromagnétique entre moments magnétiques des ions  $Mn^{3+}$  [24]. Puisque nos échantillons de  $Ca_{2-x}Sm_xMnO_4$  ( $x = 0,20 ; 0,30$  et  $0,40$ ) cristallisent dans la maille orthorhombique, les interactions du super échange  $Mn^{3+}-O-Mn^{4+}$  sont supposés antiferromagnétiques. Cela est confirmé par les résultats des échantillons qui montrent clairement un comportement antiferromagnétique très important pour 40% de substitution.

L'indication de la présence des interactions antiferromagnétiques est claire dans la courbe d'aimantation en fonction de la température en mode ZFC. Cela suggère que les interactions de super échange des ions  $Mn^{3+}$  sont présentes. Les fortes inhomogénéités à l'échelle atomique pourraient causer une augmentation locale supplémentaire de la distorsion de la maille et par suite une variation du signe du super échange. Généralement le comportement de type «spin-glass» est en effet du à l'existence d'interactions d'échange ferromagnétiques et antiferromagnétiques, ou purement antiferromagnétiques distribuées de façon aléatoire, rendant ainsi l'établissement à basse température d'un ordre magnétique de longue portée impossible. La compétition entre les interactions ferromagnétiques et anti-ferromagnétiques, est donc à l'origine du comportement «spin-glass».

#### *5.c) Etude de l'aimantation à haute température (variation de la susceptibilité).*

Dans la région paramagnétique, la variation de l'inverse de susceptibilité suit la loi de Curie Weiss. La modélisation cette loi dans le domaine paramagnétique permet de déduire la

### Chapitre III: Effet de la substitution du Calcium par le Samarium sur les propriétés physico-chimique

constante de Curie et la température paramagnétique. Le moment magnétique effectif  $\mu_{eff}$  est estimé à partir de la valeur de la constante de Curie (C) :

$$\mu_{eff} = \sqrt{\frac{3K_B C}{N}} \mu_B$$

La valeur théorique du moment porté par un atome magnétique peut être aussi calculée en utilisant la formule général :  $\mu_{eff} = g\sqrt{J(J+1)}$

avec  $J = L+S$ , L: le moment cinétique total.

L : le moment cinétique orbital

s : le moment cinétique de spins

g : le facteur de Landé.

Dans le cas des métaux de transition (couches  $nd^x$ ) et en particulier d'un ion de manganèse, l'expression du moment effectif aura l'expression suivant :

$$\mu_{eff} = g\sqrt{S(S+1)} \text{ avec } g = 2$$

**Tableau III-6:** Les valeurs calculées de S et  $\mu_{eff}$  pour les ions  $Mn^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$  et  $Sm^{3+}$ .

| ion       | Configuration électronique | s   | $\mu_{eff}$ ( $\mu_B$ ) |
|-----------|----------------------------|-----|-------------------------|
| $Mn^{4+}$ | $4s^2 3d^3$                | 3/2 | 3,87                    |
| $Mn^{3+}$ | $4s^2 3d^4$                | 2   | 4,9                     |
| $Sm^{3+}$ | $6s^0 4f^5$                | 5/2 | 2,66                    |

Pour les terres rares (couches  $nf^x$ ),  $g = 0.9$ , les valeurs de l'expression du moment effectif correspondantes sont obtenues à partir de la formule  $\mu_{eff} = g\sqrt{J(J+1)}$  avec  $J = |L - S|$  Dans le cas de Sm, la valeur de moment effectif donné dans le [tableau III-6](#).



### Chapitre III: Effet de la substitution du Calcium par le Samarium sur les propriétés physico-chimique

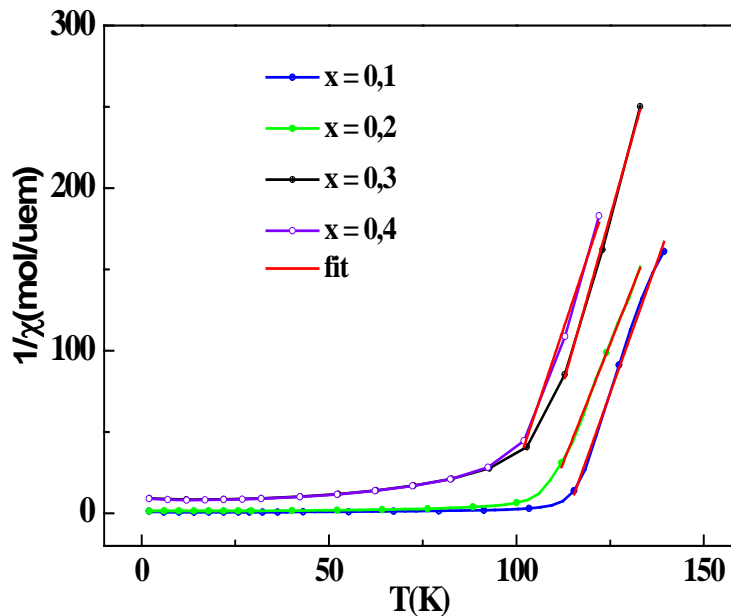
Par conséquent, les valeurs du moment effectif théorique total pour les différents composés sont obtenues en utilisant la formule suivante :

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{\sum_i n_i (\mu_{\text{eff}}(i))^2} \mu_B$$

Dans notre cas, le moment effectif s'écrit :

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{n_{\text{Mn}^{3+}} \mu_{\text{eff}}^2(\text{Mn}^{3+}) + n_{\text{Mn}^{4+}} \mu_{\text{eff}}^2(\text{Mn}^{4+}) + n_{\text{Sm}^{3+}} \mu_{\text{eff}}^2(\text{Sm}^{3+})}$$

Le **tableau III.5** regroupe les valeurs des températures de Curie ( $T_C$ ,  $\theta_P$ ), les constantes de Curie,  $\mu_{\text{eff}}$  (exp), qui ont été extraites dans le domaine paramagnétique en ajustant les données avec une loi de Curie-Weiss des courbes  $1/\chi = f(T)$  (**fig III-14**).



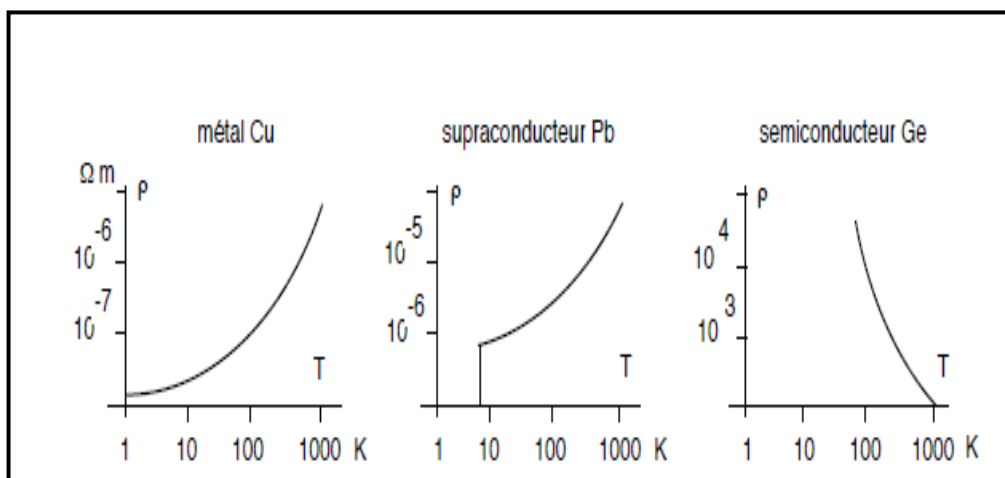
**Figure III.14 :** variation de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température pour différent taux de substitutions de samarium

Ces résultats montrent que la température de Curie Weiss diminue lorsque le taux de substitution augmente. De plus, la valeur positive de  $\theta_P$  prouve que les interactions sont ferromagnétiques. La différence observée entre  $\mu_{\text{eff}}$  (exp) et  $\mu_{\text{eff}}$  (cal) est due à l'existence

d'une partie un pourcentage d'interactions antiferromagnétiques entre les ions  $Mn^{3+}$ - $Mn^{3+}$  et  $Mn^{4+}$ - $Mn^{4+}$  qui n'ont pas été pris en compte lors du calcul de  $\mu_{eff}$ .

### 6) Etude des propriétés électriques

Pour un métal pur, la résistivité peut varier d'un facteur  $10^5$  de 0K à la température ambiante. La **Figure III.15** donne trois exemples de dépendance de la résistivité en fonction de la température.



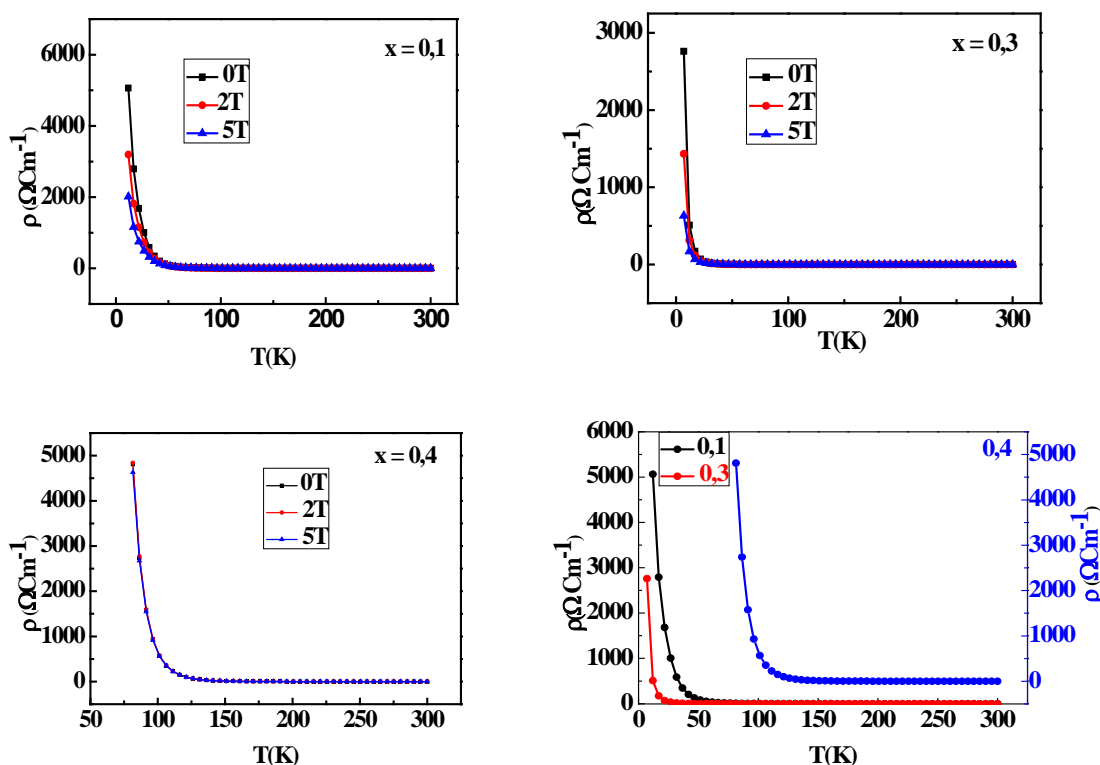
**Figure III.15:** Résistivité en fonction de la température  $T$  pour le cuivre, le plomb et le Germanium

Pour tout conducteur métallique, la résistivité croît avec la température  $T$ . Par contre, elle décroît quand  $T$  augmente dans les semi-conducteurs. Un certain nombre de matériaux deviennent *supraconducteurs* lorsqu'ils sont refroidis au dessous d'une température critique  $T_c$  (propre à chaque matériau); leur résistance s'annule brusquement lorsque leur température  $T$  est inférieure à  $T_c$ .

Les mesures de résistivité en fonction de la température ont été effectuées par la méthode des «4 pointes» : deux contacts servent à l'injection du courant et les deux autres servent à la mesure de la tension. Ces mesures ont été effectuées à différents champs magnétiques en faisant varier la température du 50 K et 325 K au Laboratoire MCBT (CNRS de Grenoble).

Les résultats des variations thermiques de la résistivité pour nos échantillons  $Ca_{2-x}Sm_xMnO_4$  ( $0,1 \leq x \leq 0,4$ ) sont représentés sur la **figure III.16**.

On remarque que les matériaux étudiés présentent un comportement semi conducteur quelque soit la température. Ainsi, l'application d'un champ magnétique n'a pas d'effet remarquable sur le comportement semi-conducteur.



**Figure III.16:** Variation thermique de la résistivité dans le régime paramagnétique des échantillons  $Ca_{2-x}Sm_xMnO_4$  avec  $0.1 \leq x \leq 0.4$ .

Une tentative de modélisation des résultats expérimentaux a été réalisée et schématisé sur la **figure III-17** en utilisant les 4 modèles suivant.

- i)  $\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right)$       modèle pure
- ii)  $\rho(T) = \rho_0 T \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right)$       modèle adiabatique
- iii)  $\rho(T) = \rho_0 T^{1/2} \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right)$       modèle bipolaire

### Chapitre III: Effet de la substitution du Calcium par le Samarium sur les propriétés physico-chimique

$$\text{iv) } \rho(T) = \rho_0 T^{3/2} \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad \text{modèle non adiabatique}$$

où  $E_a$  et  $K_B$  désigne respectivement l'énergie d'activation du gap et la constante de Boltzmann [25]. La modélisation basée sur ces quatre lois donne des résultats proches de nos mesures.

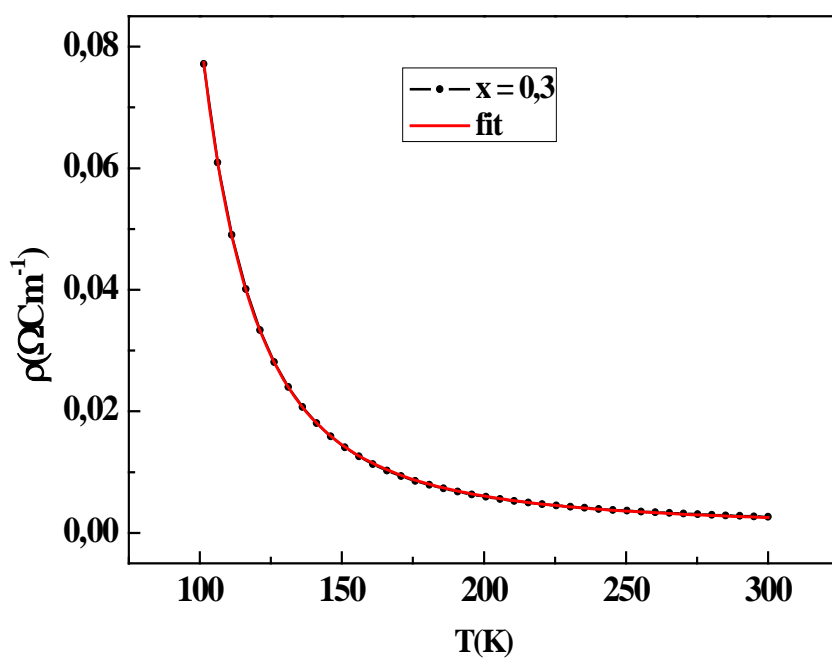
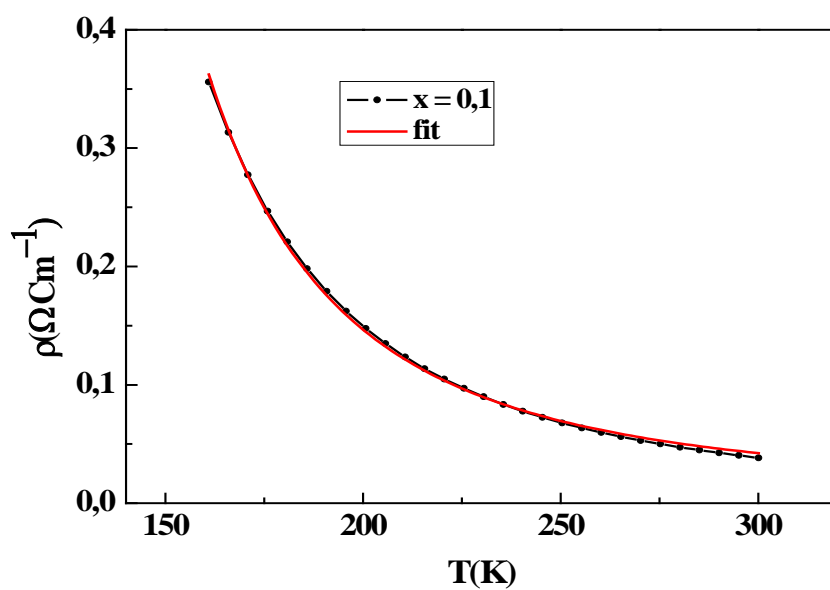
En se basant sur l'erreur ( $R = 3.25 \cdot 10^{-8}$ ), le première modèle décrit mieux nos mesures *figure III. 17*.

Par conséquent les valeurs de l'énergie d'activation ainsi la constante  $\rho_0$  pour les différents échantillons en se basant sur le modèle non adiabatique ont été déduite comme le montre *tableau.III.6*.

On remarque que l'énergie d'activation suit une loi parabolique avec le taux de substitution  $x$  dont la valeur minimal se situe à  $x= 0,3$  *Figure III 18*. Ce comportement est globalement similaire à celui obtenu dans l'étude magnétique ( $x = 0,3$ ) où les phases tétragonale et orthorhombique se situe en deça et au delà de cette valeur. Ce changement de structure est alors la cause de l'augmentation de cette énergie  $E_a$ .

*Tableau.III.6* : les résultats du fit pour  $Ca_{2-x}Sm_xMnO_4$

| x   | $\rho$ ( $\Omega \text{ Cm}^{-1}$ ) | $E_a$ (eV) |
|-----|-------------------------------------|------------|
| 0,1 | 0,00352                             | 0,0643     |
| 0,3 | $4,438 \cdot 10^{-4}$               | 0,045      |
| 0,4 | $1,17 \cdot 10^{-4}$                | 0,116      |



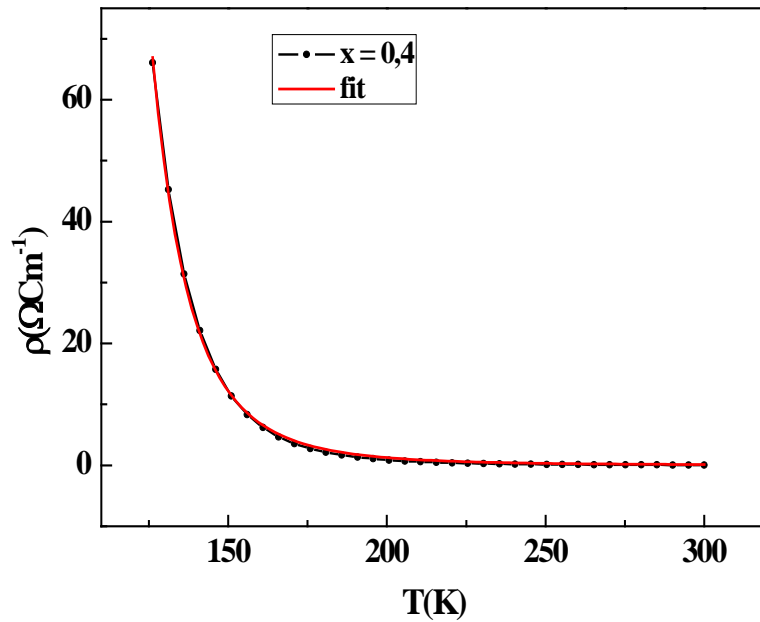


Figure III.17 : Variations de  $(\rho)$  en fonction de température de  $\text{Ca}_{2-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_4$  avec modélisation par le modèle non adiabatique.

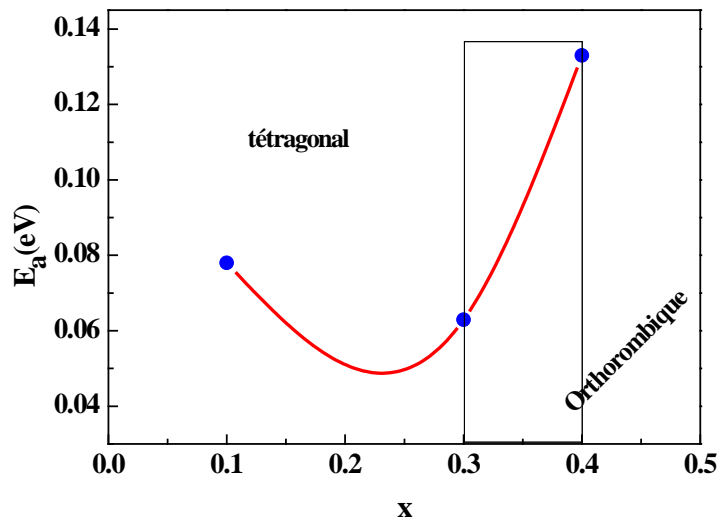


Figure III.18 : variation de l'énergie d'activation en fonction de taux de substitution.

#### *Conclusion.*

Nous avons étudié dans ce chapitre l'effet de la substitution de calcium par le samarium sur les propriétés structurales, magnétiques et électrique des composés  $\text{Ca}_{2-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_4$  avec ( $0,1 \leq x \leq 0,4$ ). L'étude par diffraction des rayons X de ces matériaux synthétisés montre que tous les échantillons cristallisent dans la structure tétragonal alors que le système orthorhombique se manifeste pour  $x > 0,4$ .

Les mesures magnétiques ont montré que la substitution du calcium par le samarium affaiblit le magnétisme et abaisse la température de la transition ferro- paramagnétique. La diminution de la température de Curie n'est pas liée seulement à un effet de volume mais surtout à la nature des interactions d'échange. Ceci est du à la coexistence d'une compétition entre les interactions ferromagnétiques  $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Mn}^{4+}$  d'une part et des interactions antiferromagnétiques  $\text{Mn}^{4+}\text{-O-Mn}^{4+}$  et  $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Mn}^{3+}$ . D'autre C'est la signature de phénomène spin Glass qui a été prouvé par les mesures de ZFC/FC.

Le comportement électrique obéit au modèle non adiabatique. La variation de l'énergie d'activation pourrait être expliquée par la transition structurale aux alentours de  $x = 0,3$ .

***Références Bibliographiques***

- [1] C.N.R.Rao, B Raveau (Eds.), Colossal Magnetoresistance, Charge ordering and Related Properties of Manganese Oxides, World Scientific, Singapore, 1998.
- [2] A.Dhahri, J.Dhahri, S.Zemni, M.Oumezzine, M.Said, H.Vincent, J.Alloys Compd 450 (2008) 12–17.
- [3] E.Dagotto, N.J.Phys.7 (2005) 67.
- [4] M.Pattabirama, Ramakrishna Adepub, Nikhil Pratap Singh, R.Venkatesh, S. Angappane, N.Ramaa, G.Rangarajan, J.Alloys Compd.452 (2008) 230–233.
- [5] X.K.Hua, M.H.Xub, Z.S.Wang, S.Y.Zhang, Q.Wua, P.Z Si, Solid State Commun. 149 (2009) 243–246.
- [6] N.Dhahri, A.Dhahri, K.Cherif, J.Dhahri, H.Belmabrouk, E.Dhahri J.Alloys and Compd 507 (2010) 405–409.
- [7] C.Chaumont, A.Daoudi, G.Le Flem, P.Hagenmuller, J. Solid State Chem.14 (1975) 335.
- [8] A.Daoudi, G. Le Flem, J. Solid State Chem. 5 (1972) 57.
- [9] J.Takahashi, N.Kamegashira, Mater.Res.Bull. 28 (1993) 451.
- [10] J Takahashi, T Kikuchi, H.Satoh, N.Kamegashira, J.Alloys Compds.192 (1993) 96.
- [11] L.M.Rodriguez-Martinez. J.P.Attfield.Phys.Rev.B.54 (1996), 15622.
- [12] S.Jim, Mac Cormach,T.H. Tiefel J.Appl Phys.76 (1995), 10.
- [13] A.Guinier, in: X. Dunod (Ed.), Theorie et Technique de la Radiocristallographie, 3rd ed, 1964, p. 462.
- [14] Z.Q. Li, E.Y.Jiang, S.W.Ren, D.L. Hou, P. Wu, H.L.Bai, Phys.Status Solidi A 195 (2) (2003) 429–433.
- [15] N.Mtiraoui, A.Dhahri, M.Oumezzine, J.Dhahri, E.Dhahri Journal of Magnetism and Magnetic Materials 323 (2011) 2831–2836
- [16] N.Dhahri, A. Dhahri, K.Cherif, J.Dhahri, H.Belmabrouk, E.Dhahri Journal of Alloys and Compounds 507 (2010) 405–409.
- [17] V.Goldschmidt, Geochemistry.Oxford University Press (1958).
- [18] F.Demay, A.Maignan. J.Solid.State. Chem. 124 (1996), 385.



- [19] R.D Schannon. Acta Cryst. A 32 (1976), 751.
- [20] Y. Tokura and Y. Tomioka. J Magnetism and Magnetic Materials. 200 (1999), 1.
- [21] M.T. Tlili, M Bejar, E. Dhahri, M.A. Valente, L.C. Cost and E.K. Hlil, the Open Surface Science Journal, 2009, 1, 54-58.
- [22] M. Itoh, I. Natori, S. Kubota, and K. Motya, J. Phys. Soc. Jpn. 63, 1486 (1994)
- [23] J.B. Goodenough, A. Wold, R. J. Arnett, N. Menyuk, Phys Rev. 124, 373 (1961)
- [24] J.B.B.A. Elemans, B. Van Laar, K. R. Van der Veen, B.O. Loopstra, J. Solid State Chem. 3, 238 (1971)
- [25] M. Hervieu, C. Martin, A. Barnabé, A. Maignan, R. Mahendiran, V. Hardy, Solid State Sciences 3, 391 (2001).

## Chapitre IV :

### Etude des propriétés physico-chimique du composé $Sr_{1,5}Nd_{0,5}MnO_4$

#### *Sommaire*

|  |     |
|--|-----|
| <i>Introduction</i> .....  | 98  |
| <i>I. Elaboration et caractérisation de</i>  |     |
| <i><math>Sr_{1,5}Nd_{0,5}MnO_4</math></i> .....  | 99  |
| <i>1°) Elaboration</i> .....   | 99  |
| <i>2°) Analyse chimique</i> .....  | 99  |
| <i>3°) Caractérisations morphologiques</i> .....   | 100 |
| <i>4°) Caractérisations cristallographiques</i> .....  | 101 |
| <i>5°) Analyse infrarouge</i> .....  | 102 |
| <i>6°) Caractérisations magnétiques</i> .....  | 103 |
| <i>6. a Variation de l'aimantation en fonction de la température</i> .....                                     | 103 |
| <i>6. b Etude de l'aimantation à basse température (phénomène spin glass)</i> .....                            | 104 |
| <i>6. c Etude de l'aimantation à haute température (variation de la susceptibilité)</i> .....                  | 105 |
| <i>6.d Etude de la réversibilité par la variation de l'aimantation en fonction de champs magnétique</i> .....  | 110 |
| <i>6.e Etude des propriétés magnétiques sous champs magnétiques appliqués à différentes températures</i> ..... | 112 |
| <i>6.f Etude de l'isotherme critique</i> .....   | 114 |
| <i>6.g L'effet magnétocalorique (EMC)</i> .....  | 119 |
| <i>i) Approche thermodynamique</i> .....   | 119 |
| <i>ii) Détermination de l'effet magnétocalorique</i> .....   | 121 |
| <i>7°) Etude des propriétés électriques</i> .....  | 125 |
| <i>Conclusions</i> .....   | 128 |

### *Introduction:*

Dans ce chapitre, nous présentons l'étude des propriétés physico chimique en s'appuyant sur les études structurales, infrarouges, microscopes, électroniques à balayage, magnétiques et électriques pour le composé  $\text{Sr}_{1,5}\text{Nd}_{0,5}\text{MnO}_4$ .

Le composé mère  $\text{Sr}_2\text{MnO}_4$  de cet échantillon appartient à la famille R-P des manganites. En effet,  $\text{Sr}_2\text{MnO}_4$  ne contenant que les ions  $\text{Mn}^{4+}$ , cristallise dans la structure de type  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  [1,2] (*chapitre 1*). La substitution des ions  $\text{Sr}^{2+}$  par l'élément terre rare  $\text{RE}^{3+} = \text{La}^{3+}$  ou  $\text{Nd}^{3+}$  dans le composé  $\text{Sr}_{2-x}\text{RE}_x\text{MnO}_4$  fournit des diverses propriétés. Les métaux de transition 3d ont attiré beaucoup d'attention en raison de leurs propriétés physiques inhabituelles, comme la magnétorésistance colossale [3], l'effet magnétocalorique [4], la supraconductivité [5], l'état de verre de spin [6] la séparation des phases [7], ordre orbitale et ordre de charge. A basse température, certains matériaux magnétiques, tels que  $\text{Nd}_{1-x}\text{Ni}_x\text{CoO}_3$  [8],  $(\text{Nd, La})_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$  [9] et  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$  [10], ont révélé l'absence d'un ordre avec plus de propriétés ferromagnétiques (FM) ou antiferromagnétiques (AFM). D'autre part, beaucoup de matériaux magnétiques s'écartent de la loi de Curie-Weiss dans la gamme paramagnétique, à des températures élevées et présente de nombreuses singularités intéressantes. Par exemple, dans les composés  $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  [11],  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  [12] et  $\text{Pr}_{0,6}\text{Y}_{0,1}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  [13], l'inverse de susceptibilité présente une allure non linéaire à une température plus élevée que la température de Curie  $T_C$ . Un comportement similaire a été observé par Griffiths et al. [14, 15]. Dans la plus part des cas, pour un matériau ferromagnétique dilué, on essaye de proposer un modèle pour l'interpréter. Selon ce modèle, les matériaux magnétiques sont des systèmes où le désordre est gelé dont les quels des clusters FM sont distribués au hasard dans la région paramagnétique (PM) lorsque la température diminue jusqu'au point critique. De tels systèmes présenteraient beaucoup de comportements inhabituels pour la susceptibilité, la magnéto résistivité, la capacité thermique etc.... [6,16-19].

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés cristallographiques, magnétiques et électriques du matériau, polycristallin  $\text{Sr}_{1,5}\text{Nd}_{0,5}\text{MnO}_4$ .

### I. *Elaboration et caractérisation de $Sr_{1,5}Nd_{0,5}MnO_4$ .*

#### 1\*) *Elaboration:*

Le composé  $Sr_{1,5}Nd_{0,5}MnO_4$  a été synthétisé par la méthode solide -solide, comme décrit dans le chapitre des techniques expérimentales. Les précurseurs utilisés sont :

- L'oxyde de strontium SrO ;
- L'oxyde de manganèse  $MnO_2$  ;
- L'oxyde de Néodyme  $Nd_2O_3$ ;

Selon le schéma réactionnel suivant on obtient notre composé :



La pureté des précurseurs utilisés est supérieure ou égale à 99,9%. Ces précurseurs, intimement mélangés dans un mortier en agate selon la stœchiométrie désirée, sont broyés pendant 30 minutes pour obtenir un mélange homogène. Ensuite, ils sont placés dans des creusets en platine et sont mises au four à 700°C pendant 48 heures. Le matériau préparé est ensuite porté à une température de 1000°C entrecoupé par plusieurs cycles de broyage et de recuit. Cette étape permet de réduire la taille des grains et d'homogénéiser le produit des poudres obtenues qui sont mises sous la forme de pastilles de faible épaisseur et placées dans le four à une température de 1300°C pendant 24h.

Pour bien estimer et justifier la température finale de recuit, une série d'expérience a été réalisées à des températures variant de 1200 à 1300°C. Elle montre qu'au dessous de 1300°C, le matériau synthétisé présente sous une seule phase. L'échantillon est enfin refroidi à la température ambiante par une trempe rapide dans l'air étant donné que cette opération [20] a un effet considérable sur les propriétés physiques des matériaux élaborés, (température de transition, comportement ferromagnétique, comportement métallique...).

#### 2\*) *Analyses chimiques :*

Afin de s'assurer de la stœchiométrie de l'échantillon, nous avons effectué un dosage redox pour déterminer le degré d'oxydation du manganèse contenu dans l'oxyde [21].

Ce dosage a été réalisé au *Laboratoire de Physique Appliqué de la Faculté des Sciences de Sfax*. Le dosage volumétrique par le permanganate de potassium  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ , permet de déterminer le volume d'équivalence de permanganate au virage. (*Chapitre II paragraphe 2*).

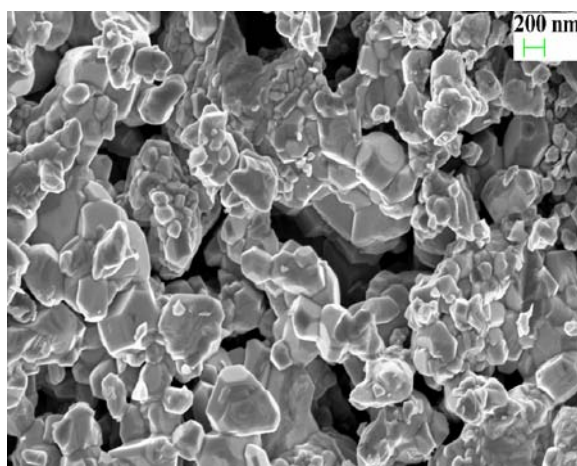
**Tableau VI. 1** : Résultats du dosage manganimétrie de l'échantillon  $\text{Sr}_{1,5}\text{Nd}_{0,5}\text{MnO}_4$ .

| ion              | Théorique | Expérimental | Ecart |
|------------------|-----------|--------------|-------|
| $\text{Mn}^{4+}$ | 50        | 49,47        | 0,96% |
| $\text{Mn}^{3+}$ | 50        | 50,53        |       |

Les résultats du dosage, donnés dans le *tableau VI.1* montre la concordance entre les taux expérimental et théorique car l'écart relatif ne dépasse pas 1%. En utilisant l'équation de neutralité, nous pourrions déduire les taux de  $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{Nd}^{3+}$  qui sont 1,495 et 0,505 respectivement.

### 3\*) *Caractérisations morphologique* :

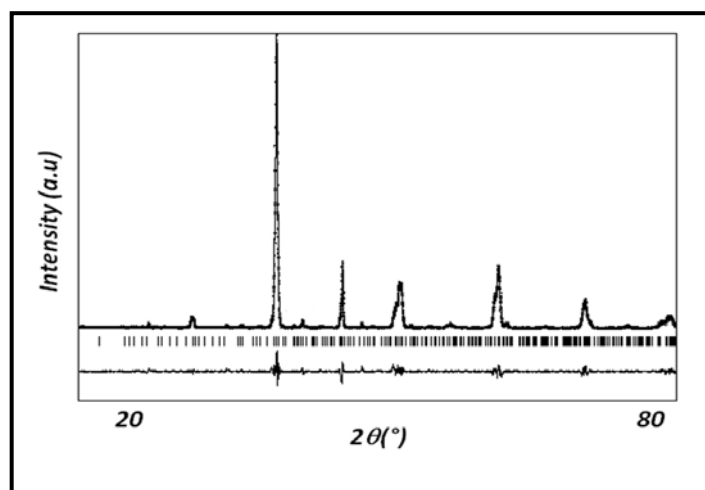
La morphologie et la taille des grains cristallins des composés  $\text{Sr}_{1,5}\text{Nd}_{0,5}\text{MnO}_4$  ont été observées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) (*Figure. IV.1*). Ces images montrent l'apparition d'une seule phase avec une couleur uniforme. La taille de grain est de l'ordre de 131nm.



**Figure. IV.1.** Photos obtenues par MEB de composé  $\text{Sr}_{1,5}\text{Nd}_{0,5}\text{MnO}_4$ .

4\*) *Caractérisations cristallographiques :*

Le diffractogramme des rayons X a été réalisé à la température ambiante à l'aide d'un diffractomètre à poudre de type PHYLIPS équipé d'une anticathode de cuivre ( $\lambda_{\text{Cu}\alpha 1} = 1,5406\text{Å}$ ) et d'un monochromateur arrière en graphite. Les paramètres d'acquisition adoptés sont : un pas de 0,02 en  $2\theta$ , un temps de comptage de 18 secondes par pas, et pour une gamme angulaire allant de  $10^\circ$  à  $80^\circ$  en  $2\theta$ . La *figure. IV.2* montre l'affinement de diagramme de composé  $\text{Sr}_{1,5}\text{Nd}_{0,5}\text{MnO}_4$ . Le diagramme de diffraction obtenu présente des raies assez fines ce qui traduit une bonne cristallisation des matériaux. D'autre part, l'affinement de ce spectre par le logiciel Jana [23] révèle la présence d'une seule phase associée à la structure tétragonale de groupe d'espace Pmmm.



*Figure. IV.2 :* Diffractogramme RX, les positions de Bragg des composés  $\text{Sr}_{1,5}\text{Nd}_{0,5}\text{MnO}_4$  Ce diagramme a été réalisé à la température ambiante.

La *Figure. IV.2* représente le diffractogramme expérimental, calculé (affiné), la différence entre les deux, ainsi que les positions de raies de Bragg. D'autre part, ce diffractogramme montre l'absence d'une deuxième phase ce qui signifie que cet échantillon est monophasé. Les résultats d'affinement sont regroupés dans le *Tableau .IV.2*.

*Tableau .IV.2 :* Paramètres structuraux du composé  $\text{Sr}_{1,5}\text{Nd}_{0,5}\text{MnO}_4$ .

| Space group | $a$ (Å) | $b$ (Å) | $c$ (Å) | $V$ (Å) <sup>3</sup> | $\chi^2$ | Rp    | Rwp   |
|-------------|---------|---------|---------|----------------------|----------|-------|-------|
| P mmm       | 5,41    | 5,41    | 21,64   | 633,24               | 1,44     | 13,20 | 20,33 |

À partir des données de diffraction des rayons X, nous pouvons aussi calculer la taille moyenne  $D_{\text{SC}}$  des grains en utilisant la formule de Scherrer [24] : (*chapitre I*)

Dans le tableau.1, nous regroupons les tailles moyennes des grains obtenues à partir de par la formule de Scherrer ( $D_{\text{sc}}$ ) et par le MEB ( $D_{\text{MEB}}$ ).

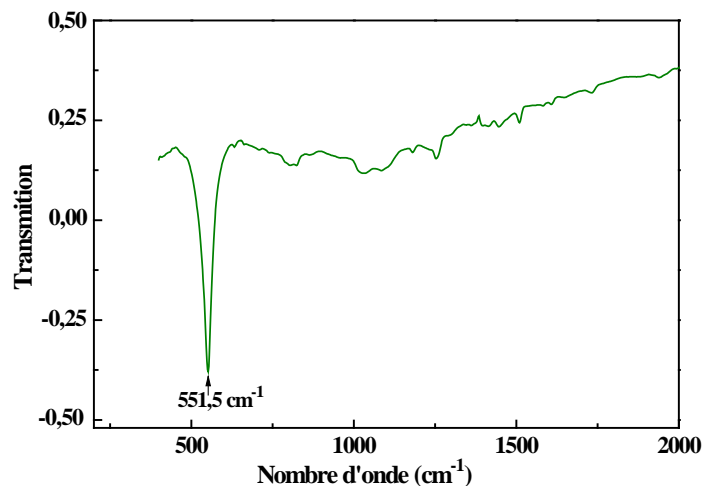
*Tableau .IV.3 : Tailles moyennes des grains obtenues*

| Echantillons                                 | $D_{\text{MEB}}$ (nm) | $D_{\text{SC}}$ (nm) |
|--|-----------------------|----------------------|
| $\text{Sr}_{1,5}\text{Nd}_{0,5}\text{MnO}_4$ | 131                   | 59,82                |

Il est à signaler que les grains obtenus sont à l'échelle nanométrique. De plus les dimensions des grains observées par le MEB sont plus grandes que celles calculées par la formule de Scherrer, ceci indique que chaque grain observé par le MEB est constitué de plusieurs cristallites.

### 5) Analyse infrarouge :

L'analyse par spectroscopie infrarouge (*Figure. IV.4*) montre la présence d'un seul pic de vibration à  $551,5 \text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la vibration de la liaison Mn-O [25] séparant deux couches pérovskites voisines [2].

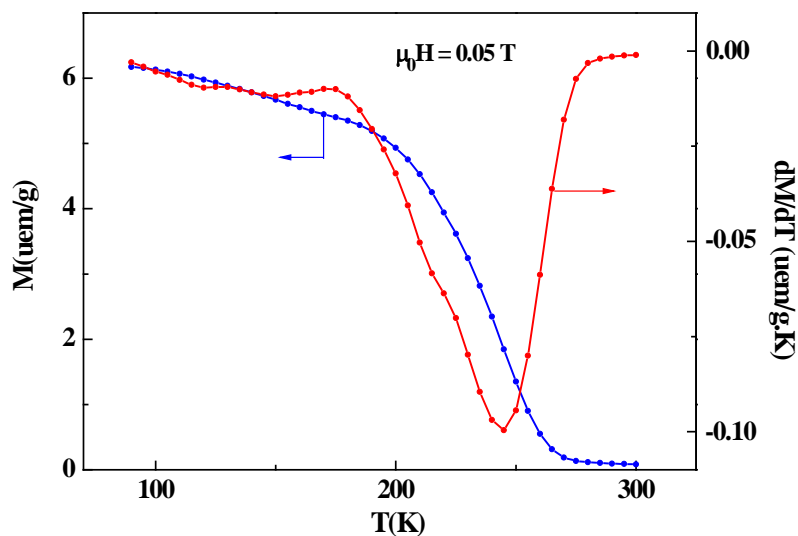


*Figure. IV.4 : Spectre infrarouge de  $\text{Sr}_{1,5}\text{Nd}_{0,5}\text{MnO}_4$ .*

6\*) *Caractérisations magnétiques :*

6. a : *Variation de l'aimantation en fonction de la température*

Les mesures d'aimantation  $M$  en fonction de la température  $T$  a été réalisée sous un champ de 0,05 T à l'aide d'un magnétomètre de type Foner au *Laboratoire Louis Néel CNRS de Grenoble* (décrit dans le deuxième chapitre). La courbe  $M(T)$  de l'échantillon  $\text{Sr}_{1,5}\text{Nd}_{0,5}\text{MnO}_4$  est représenté sur la *figure. IV.5*.



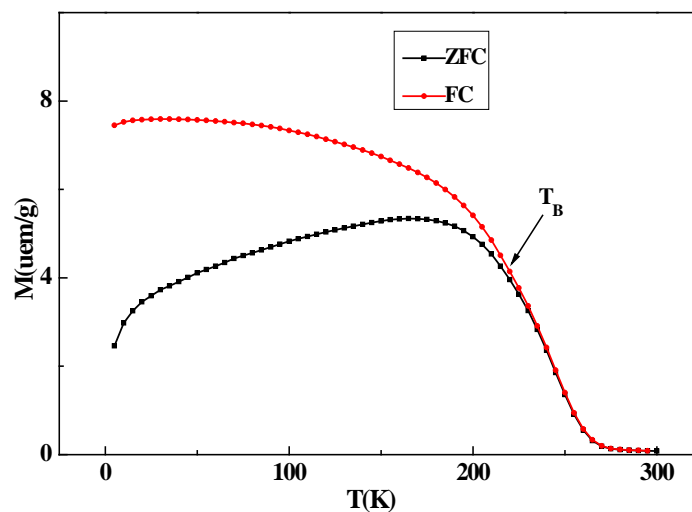
**Figure. IV.5 :** *Variation de l'aimantation en fonction de la température de composé  $\text{Sr}_{1,5}\text{Nd}_{0,5}\text{MnO}_4$  mesurée sous un champ magnétique de 0,05 T.*

Le composé  $\text{Sr}_{1,5}\text{Nd}_{0,5}\text{MnO}_4$  présente une seule transition magnétique d'un état ferromagnétique (FM) à basse température à un état paramagnétique (PM) à haute température. Cette transition se fait à la température de Curie  $T_C$  égale à 245K déduite à partir de la variation de  $dM/dT$  en fonction de  $T(K)$  (*Figure IV.5*). Suivant la neutralité électrique, le composé  $\text{Sr}_{1,5}^{2+}\text{Nd}_{0,5}^{3+}\text{Mn}_{0,5}^{4+}\text{Mn}_{0,5}^{3+}\text{O}_4^{2-}$  contient (0,5) ions  $\text{Mn}^{3+}$  et (0,5) ions  $\text{Mn}^{4+}$  par unité formulaire. Ainsi, le composé  $\text{Sr}_{1,5}\text{Nd}_{0,5}\text{MnO}_4$  présente un rapport  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  égale à 1 pour lequel le mécanisme de double échange est maximal. Cela se traduit par un caractère ferromagnétique important et un transfert très facile d'électrons entre les ions  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$  à travers les ions d'oxygène.



### 6. 6 : Etude de l'aimantation à basse température (phénomène *spin glass*).

Les courbes  $M(T)$ -ZFC et  $M(T)$ -FC comportent une partie commune, pour les hautes températures, dans laquelle les variations de l'aimantation avec la température sont superposées et réversibles; c'est-à-dire le chauffage et le refroidissement n'a pas d'influence sur l'aimantation. Par contre, à basses températures, le comportement est irréversible avec une grande divergence entre  $M(T)$ -ZFC et FC. La température correspondante à la séparation entre  $M(T)$ -ZFC et FC est appelée température d'irréversibilité thermomagnétique ou bien température de blocage, notée  $T_{irr}$  ou  $T_B$  (**Figure IV.7**), qui est environ égale à ( $\sim 220$  K), l'irréversibilité entre  $M(T)$ -ZFC et FC peut être due au piégeage des parois de domaines à bas champ comme il a été observé pour d'autres manganites [26]. De plus, la courbe ZFC montre une pointe claire à basse température ( $T_{pointe} = 35$  K). C'est une température en dessous de laquelle la direction de l'aimantation des particules est figée. Le comportement magnétique à basse température ( $T < T_{pointe}$ ) est en général de type verre de spin « *spin glass* » des moments magnétiques gelés. Puisque, la courbe ZFC, diminue progressivement, il est donc difficile de voir la pointe qui décrit le maximum dans  $M(T)$ -ZFC.



**Figure IV.7 :** Variation thermique de l'aimantation  $M(T)$ -ZFC et  $M(T)$ -FC pour l'échantillon  $\text{Sr}_{1,5}\text{Nd}_{0,5}\text{MnO}_4$  à un champ magnétique de  $0,5T$ .

Pour un matériau ferromagnétique donné, il y a une ou plusieurs directions préférentielles de magnétisation, pour lesquelles l'énergie magnétique totale est minimale. Ces directions définissent l'anisotropie magnéto-cristalline du système, qui provient de

l'accouplement spin-orbite et se traduit par le blocage des moments magnétiques par le champ du cristal [27]. Par conséquent, un matériau ferromagnétique se déplace plus facilement dans certaines directions cristallographiques appelées direction de facile aimantation (par opposition à des directions d'aimantations dures) qui dépend de la symétrie du cristal (cubique, hexagonale, etc...). L'énergie, associée à l'anisotropie magnéto-cristallin, se trouve en fonction des constantes d'anisotropie (K1, K2, etc. ...). Ces constantes dépendent de la nature des matériaux et du temps de l'activation thermique de l'aimantation qui est donné par une loi d'Arrhenius [28]:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E_a}{k_B T}\right) \quad \text{IV.2}$$

Où:

- $\Delta E_a$  est la barrière d'énergie d'anisotropie pour le champ appliqué défini comme suit:

$\Delta E_a = KV$  avec  $K=25k_B T$  [29],  $k_B$  est la constante de Boltzman,  $T_B$  est la température de blocage de l'échantillon,  $V$  est le volume d'une particule unique;

- $\tau$  est le temps de relaxation de l'ordre de  $(10^9 - 10^{13})$  s.

L'énergie d'anisotropie calculée et la constante d'anisotropie sont données dans le [tableau IV.4](#).

**Tableau .IV.4 :** *variation des paramètres magnétiques.*

| T <sub>C</sub> (K) | T <sub>G</sub> (K) | θ <sub>p</sub> (K) | μ <sub>eff</sub> <sup>exp</sup> (μ <sub>B</sub> ) | μ <sub>eff</sub> <sup>the</sup> (μ <sub>B</sub> ) | ΔE <sub>a</sub> (eV) | K (erg.Cm <sup>-1</sup> ) |
|--------------------|--------------------|--------------------|---|---|----------------------|---------------------------|
| 245                | 275                | 230                | 5,42  | 5,95  | 0,759                | 4438.10 <sup>5</sup>      |

**6. c : Etude de l'aimantation à haute température (variation de la susceptibilité).**

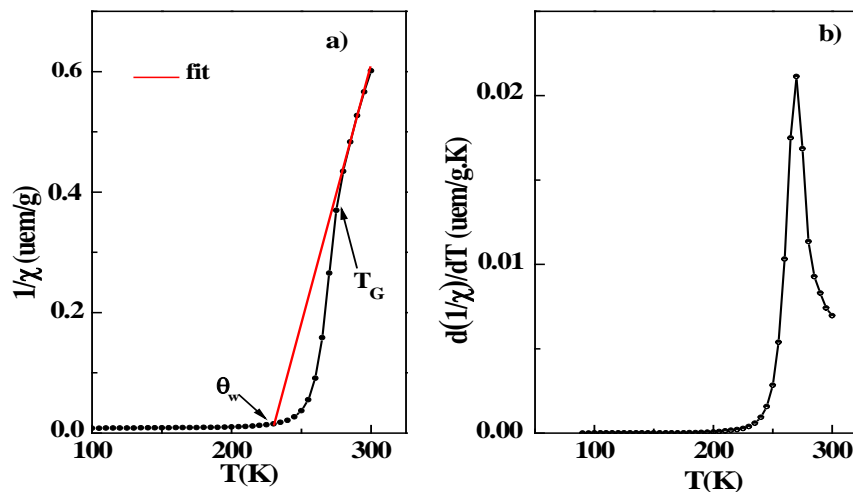
La modélisation par une loi de Curie-Weiss de la susceptibilité dans le domaine paramagnétique permet d'extraire la constante de Curie et la température paramagnétique. Le moment magnétique effectif  $\mu_{eff}$  est estimé à partir de la valeur de la constante de Curie (C)

**(Chapitre III)**

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{3K_B C}{N}} \mu_B \quad \text{IV.3}$$

L'inverse de la susceptibilité magnétique déterminée à partir de  $(M/H)^{-1}$ , suit la loi de Curie Weiss à haute température ( $T > T_G$ ) ce qui a permis de déduire  $\mu_{\text{eff}}^{\text{exp}}$  et  $\theta_w$ . Les valeurs théoriques de  $\mu_{\text{eff}}^{\text{the}}$  ont été calculées suivant l'Eq. (IV.14). L'inverse de la susceptibilité,  $1/\chi$ , présente une variation linéaire avec la température pour une gamme comprise entre 275–300 K. Une déviation à loi du Curie Weiss apparaît à  $1,19T_C$ . La déviation à la loi de Curie Weiss signale généralement le début de la formation des corrélations ferromagnétiques à courte distance pour  $T > T_C$ . La valeur obtenue pour  $\theta_w$  est inférieure à celles de  $T_C$ . La différence entre  $\theta_w$  et  $T_C$  ( $T_C > \theta_w$ ) dépend de la substance et elle est associée à la présence d'un ordre à courte portée légèrement au dessus de  $T_C$ , qui peut être relié à la présence d'une inhomogénéité magnétique. Dans notre cas, la valeur du moment magnétique expérimentale est très proche de celle estimée (tableau II.4).

Il est aussi à remarquer l'existence de phase de Griffiths caractérisé par un point d'inflexion. A fin de déterminer avec précision la température de Griffiths nous avons tracé la courbe de  $(1/\chi)/dT$  en fonction de la température représenté sur la figure. IV-8b [31].



**Figure IV.8:** a) L'inverse de la susceptibilité magnétique pour un champ magnétique fort de l'ordre de 5000 Oe. Les traits contenus représentent le fit suivant la loi de Curie-Weiss.

b) variation de dérivé de l'inverse de la susceptibilité magnétique pour un champ magnétique fort de l'ordre de 5000 Oe.



### *Notion de la phase de Griffiths*

Griffiths [31] a considéré dans des travaux un problème de percolation pour l'étude des systèmes *ferromagnétiques* d'Ising dilué c'est-à-dire les interactions de force  $J$  entre spins ne sont plus uniformes, mais elles sont elles mêmes aléatoires. De point de vue phénomène physique, l'introduction de cet aléa dans le modèle permet de rendre compte des effets de désordre observés dans les matériaux *ferromagnétiques*. Elle permet également de rendre compte des propriétés ferromagnétiques des matériaux non-homogènes. Dans le modèle de Griffiths seulement une fraction des sites du réseau est occupée avec des atomes magnétiques (avec spins). Les autres sont laissés vides ou remplis par des atomes non magnétiques (sans spins). Ainsi, les interactions d'échange de liens entre plus proche voisin avec une force  $J$  (spin voisin) et 0 (sans spins) sont réparti aléatoirement. Dans la région de température  $T_C(p) < T < T_G$ , le système existe dans la phase de Griffiths qui ne présente ni un comportement *paramagnétique* pure ni un ordre *ferromagnétique* à longue-distance. Dans cette région de température, les interactions entre spins ne suffisent pas d'établir une aimantation spontanée. Bien que le système ne présente pas d'aimantation spontanée, il existe des régions distribuées spatialement dépourvues de désordre qui forme des clusters de taille finie ayant une corrélation de spins *ferromagnétique* dont les températures de transition locale sont plus élevées que  $T_C$ .

En se basant sur le papier original de Griffiths [31] et les travaux antérieurs [32-36], on peut résumer les caractéristiques qui mettent en évidence la présence de la singularité de Griffiths par:

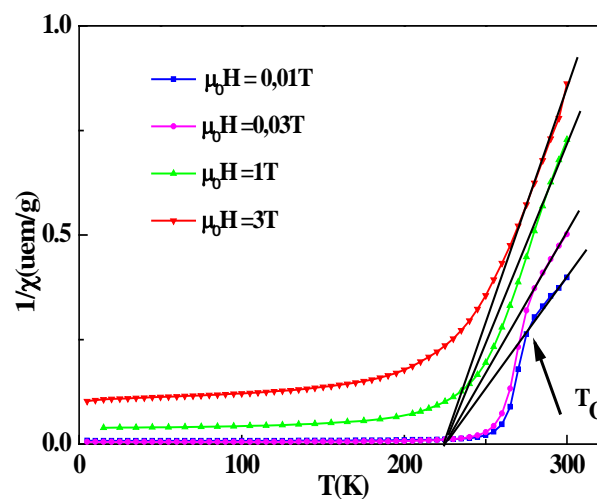
- i)* la susceptibilité  $\chi^{-1}$  s'écarte de la loi CW à  $T_G$  (quand  $T \rightarrow T_C$ );
- ii)* cette déviation s'amplifie pour des champs faibles en raison de la contribution des clusters *ferromagnétiques*;
- iii)* la déviation est supprimée pour des champs magnétiques appliqués élevés suite à la polarisation des spins en dehors des clusters ou dans le terme que le signal *FM* est masqué par l'augmentation du background *paramagnétique* comme il a été déjà proposé par Deisenhofer *et al* [37] dans les manganites;
- iv)* la caractéristique de base de la phase de Griffiths, consiste à l'existence des clusters de taille finie avec une corrélation de spins *ferromagnétique* pour  $T_C(p) < T < T_G$ .

Toutefois, le système dans sa totalité ne développe pas un ordre à longue distance et l'aimantation spontanée ( $M_S$ ) est égale à zéro.



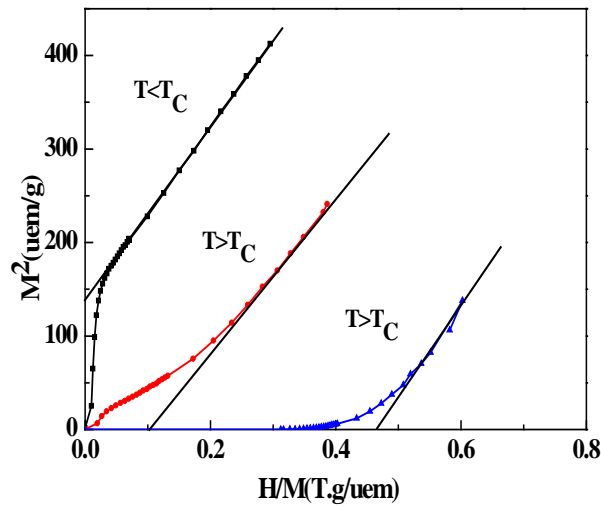
*Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité*

Dans les hautes températures et sous un champ faible de 0,01T,  $\chi^{-1}$  varie linéairement avec  $T$  indiquant un comportement de *Curie Weiss*. Cependant, avec la diminution de  $T$ , une déviation de courbure vers le bas est bien observée au dessus de  $T_C$  indiquant un comportement non analytique de l'aimantation. La forme de la courbure est une première caractéristique de la singularité de Griffiths (*i*). Pour mieux mettre en évidence l'existence d'une telle phase, nous avons mesuré la susceptibilité magnétique pour un champ élevé égale à 3T (**Figure IV.9**). Nous constatons qu'un champ magnétique élevé supprime la déviation de la courbe  $\chi^{-1}$  à  $T_C$ . Cette suppression est une signature typique de la phase de Griffiths qui a été également observée dans divers autres systèmes (*iii*).



**Figure IV.9:** Variation thermique de  $1/\chi$  sous des différents champs. Les lignes continues sont les fits à loi de Curie-Weiss. Les flèches indiquent la température de Griffiths  $T_G$ .

Nous avons représenté sur la **Figure IV.10** les courbe  $M^2$  en fonction de  $H/M$  appelées les tracés d'Arrott [38]. L'intersection de l'extrapolation à haut champ de ces tracés avec la partie positive de l'axe  $M^2$  donne l'aimantation spontanée  $M_S$ . Il est clair d'après la **Figure IV.10** qu'il n'y a pas de  $M_S$  pour  $T > T_C$  (*iv*). Ainsi les **Figure IV.8, 9 et 10** montrent sans ambiguïté l'existence de la phase de Griffiths pour le composé  $\text{Sr}_{1,5}\text{Nd}_{0,5}\text{MnO}_4$  et pour  $T > T_C$ .



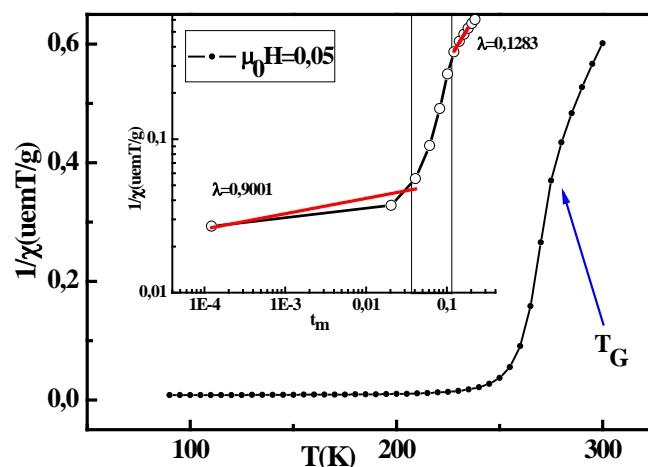
**Figure IV.11:** Tracés d'Arrott pour  $M^2(\mu_0H)$  à différentes  $T$  de part et d'autre de  $T_c$ . Les lignes contenues correspondent au fit à champ élevé pour la détermination de l'aimantation spontanée,  $M_s$ .

La singularité de Griffiths est caractérisée par une susceptibilité magnétique avec un exposant ( $\lambda$ ) inférieur à l'unité [31, 36], obtenue à partir de la relation suivante:

$$\chi^{-1} \propto (T - T_c^{Rand})^{1-\lambda}, 0 \leq \lambda \leq 1 \quad \text{IV.4}$$

Ou  $T_c^{Rand}$  est la température critique d'un état *ferromagnétique* aléatoire (dépend du désordre).

La forme de cette loi de puissance montre clairement la dépression de  $\chi^{-1}$

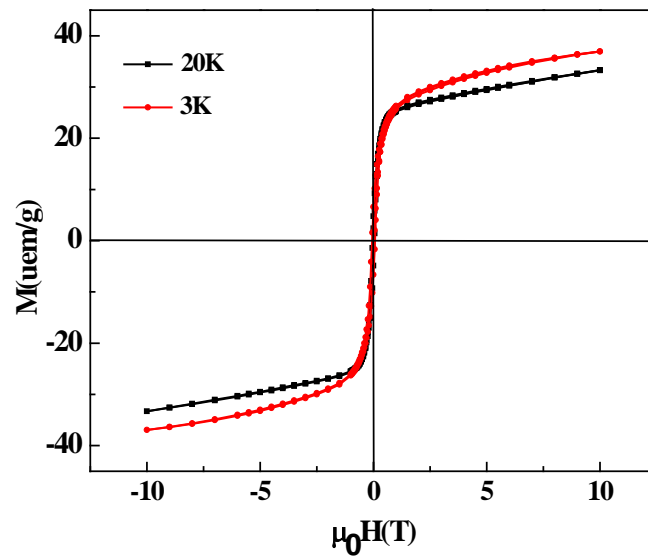


**Figure IV.11 :** Variation thermique de  $1/\chi$  sous un champ de  $0.05T$ : Les lignes continues sont les fits à loi de Curie-Weiss. Les flèches indiquent la température de Griffiths  $T_G$ . A l'intérieur nous avons utilisé une échelle double logarithmique, les essais de la loi de puissance Eq. (IV.16) avec la température réduite  $t_m = (T - T_C^{Rand})/T_C^{Rand}$  et l'estimation de l'exposant  $\lambda$  correspondant.

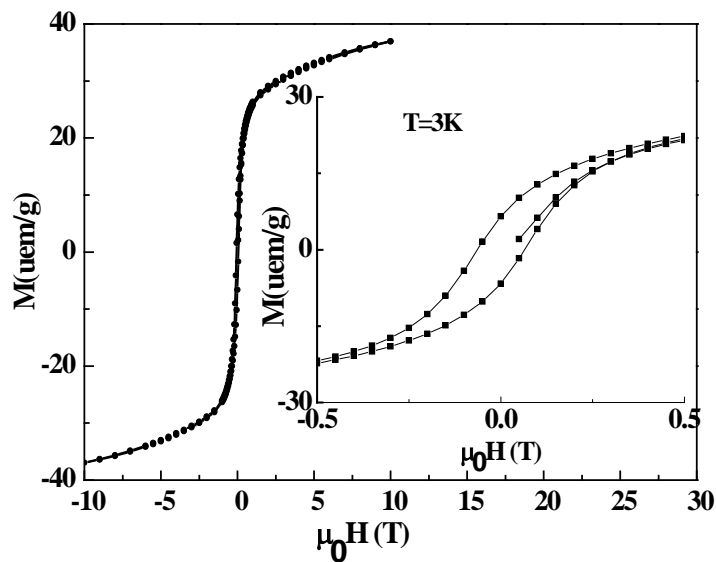
La phase de Griffiths est caractérisée par la présence des clusters ferromagnétiques de "taille finie" dans la matrice paramagnétique au dessus de  $T_C$  où la susceptibilité s'écarte du comportement Curie Weiss et le fit de l'Eq. (IV.4) donne une valeur finie de  $\lambda_{GP}$  (entre 0 et 1). Bien qu'un critère spécifique existe pour déterminer la température de Griffiths,  $T_G$ , c'est à dire le début de la déviation du comportement de Curie-Weiss [31, 32, 33, 35, 37], le choix de  $T_C^{Rand}$  est difficile à déterminer d'une façon précise. Ici, pour déterminer  $\lambda$  et  $T_C^{Rand}$ , nous avons dans le régime de tracé  $\chi^{-1}$  sur une échelle double logarithmique ( $\log_{10}$ - $\log_{10}$ ) et nous avons déduit à la fois  $\lambda_{GP}$  et température inférieure à sa valeur de Curie-Weiss, due à la formation des grandes régions  $\lambda_{PM}$  suivant l'Eq. (IV.4) respectivement dans le régime de la phase de Griffiths et de l'état (clusters) corrélées [39]. Cette loi de puissance semble être comme une forme modifiée de la paramagnétique. Les valeurs de  $\lambda_{GP}$ ,  $\lambda_{PM}$ ,  $T_C^{Rand}$  et  $T_G$  sont reportées dans le tableau IV.4. La loi du Curie Weiss où l'exposant  $\lambda$  signifie la déviation par rapport au comportement Curie Weiss, dans la région paramagnétique pure où  $\lambda$  devrait être égale à zéro, valeur trouvée de  $\lambda_{GP}$  indique que la singularité de la phase de Griffiths est raisonnablement importante, impliquent une augmentation des clusters ferromagnétiques.

#### 6.d) Etude de la réversibilité par la variation de l'aimantation en fonction de champs magnétique

L'étude de la variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique pour notre matériau (Figure IV-12) montre que l'aimantation de saturation diminue lorsque la température augmente.



*Figure IV.12: Cycle d'hystérésis pour  $T=3\text{K}$  et  $T=20\text{K}$*



*Figure IV.13: cycle d'hystérésis pour  $T= 3\text{K}$ .*

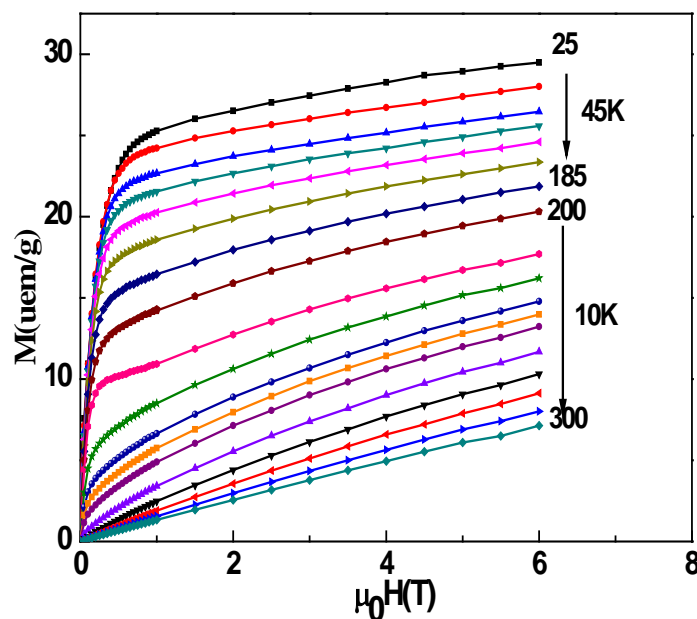
L'analyse de la *Figure IV.13* présente une hystérésis claire. En effet, la boucle d'hystérésis montre l'existence d'un champ coercitif  $H_c$  (0,06T) et une aimantation rémanente modérée  $M_r$  (7,45 emu  $\text{g}^{-1}$ ), en plus d'une composante d'aimantation qui n'atteint pas la



saturation même pour un champ magnétique élevé. Une faible hystérésis est observée pour  $T=20\text{ K}$  (température inférieure à  $T_G$ ) et que les valeurs de  $H_c$  et  $M_r$  sont très faibles.

### 6.e) Etude des propriétés magnétiques sous champs magnétiques appliqués à différentes températures :

Comme l'étude des variations thermiques de l'aimantation sous faible champ magnétique (0,05T) a montré que l'échantillon  $\text{Sr}_{1,5}\text{Nd}_{0,5}\text{MnO}_4$  présente une transition magnétique en fonction de la température, il est alors intéressant de préciser la nature de l'ordre magnétique à basses températures. Nous avons alors effectué des mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué à diverses températures. Ainsi les isothermes représentant l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué, sont représentées sur *Figure IV.14*.



*Figure IV.14:* Variations de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué dans la Gamme de température 25 -300 K pour l'échantillon  $\text{Sr}_{1,5}\text{Nd}_{0,5}\text{MnO}_4$ .

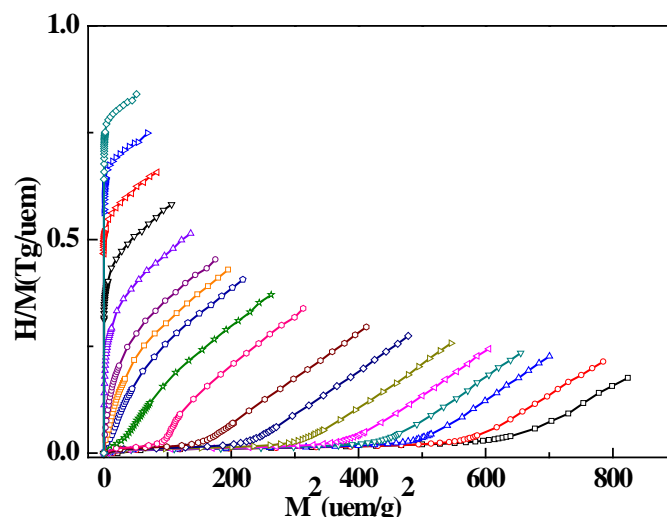
Ces isothermes montrent bien que l'échantillon étudié présente un comportement ferromagnétique à basse température. En effet:

✚ Pour  $T < T_c$ , l'aimantation augmente progressivement sous champ magnétique faible. Nous remarquons que la saturation n'est pas atteinte même pour des champs magnétiques

suffisamment élevés au voisinage 10T et à températures faibles de l'ordre de 3K. Ceci peut être expliqué par l'existence des clusters antiferromagnétiques qui empêche la saturation. Lorsque la température augmente, les courbes d'aimantation ont la même allure, mais l'aimantation spontanée  $M_{sp}(T)$  diminue en raison de l'agitation thermique.

L'aimantation à saturation augmente lorsque la température décroît. Ce résultat confirme bien le comportement ferromagnétique de notre échantillon à basses températures. La valeur de l'aimantation spontanée déterminée expérimentalement à partir des courbes  $M(H)$  pour le composé  $\text{Sr}_{1,5}\text{Nd}_{0,5}\text{MnO}_4$  est de  $3,1\mu_B.\text{mol}^{-1}$  à la température de 10 K. Cette valeur est de même ordre de grandeur que la valeur théorique de l'aimantation en supposant un alignement total des spins des ions manganèse donnée par:  $M_{sp}(\text{Th}) = [3(1-x)+4(x)] = 3,4\mu_B.\text{mol}^{-1}$  où  $x$  est le taux de  $\text{Mn}^{4+}$ , égale à 0,5.

Pour  $T > T_c$ , la substance est paramagnétique et les courbes de  $M = f(T)$  deviennent de plus en plus linéaires. Dans le but de déterminer avec précision la température de Curie, nous avons porté sur la **Figure IV.15** les isothermes d'Arrott donnant  $M^2$  en fonction de  $\mu_0 H/M$  pour les différentes températures. La température de Curie  $T_c$  est donnée par l'isotherme  $M^2 = f(H/M)$  passant par l'origine. Cette température est égale à 245K. Il est à noter que les incréments, de la température sont 25 et 10 respectivement en deçà et en delà de 200K.



**Figure IV.15 :** variation des arotts  $\mu_0 H/M$  en fonction de  $M^2$

### 6.f) Etude de l'isotherme critique.

Les mesures de l'aimantation en fonction du champ ont été faites pour des champs allant jusqu'à 10 T dans le domaine de température 3 – 300 K (*figure IV.14*). La difficulté d'atteindre la saturation magnétique dans ce matériau peut être attribuée, à la fois à l'anisotropie locale aléatoire et à la compétition entre les interactions ferromagnétiques et antiferromagnétiques.

Dans le cas de l'anisotropie locale, les métaux de terres rares comme Dy, Tb, Sm etc., ont un fort couplage spin-orbite. Une autre possibilité, c'est l'existence de clusters ferromagnétiques et antiferromagnétiques. Dans ce contexte, il est intéressant de rappeler les études faites par Thorburn et al [40] sur les manganites cristallins. Ils ont obtenu des courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique, montrant une difficulté de saturation caractéristique de la présence de clusters antiferromagnétiques, alors qu'un comportement d'une structure ferromagnétique a été caractérisé.

L'exposant critique décrivant la variation de l'aimantation en fonction du champ pour  $T = T_C$  peut être obtenu à partir du diagramme  $\text{Ln}(M) = f(\text{Ln}(H))$ . Généralement les isothermes pour  $T < T_C$  sont convexes alors que celles pour  $T > T_C$  sont concaves. Un comportement similaire des courbes de la *Figure IV.16* a été déjà observé dans certains systèmes semi-désordonnés [41]. Nous pouvons ainsi déterminer la température de transition et d'autres paramètres comme l'exposant critique  $\delta$  par interpolation des pentes des parties linéaires pour les isothermes proches de  $T_C$  [42].

La valeur obtenue est  $T_C = 245\text{K}$  en bon accord avec les valeurs trouvées par d'autres méthodes comme la méthode de  $dM/dT$  mais elle diffère par la valeur de  $\theta_w$  trouvée par la variation de l'inverse de la susceptibilité.

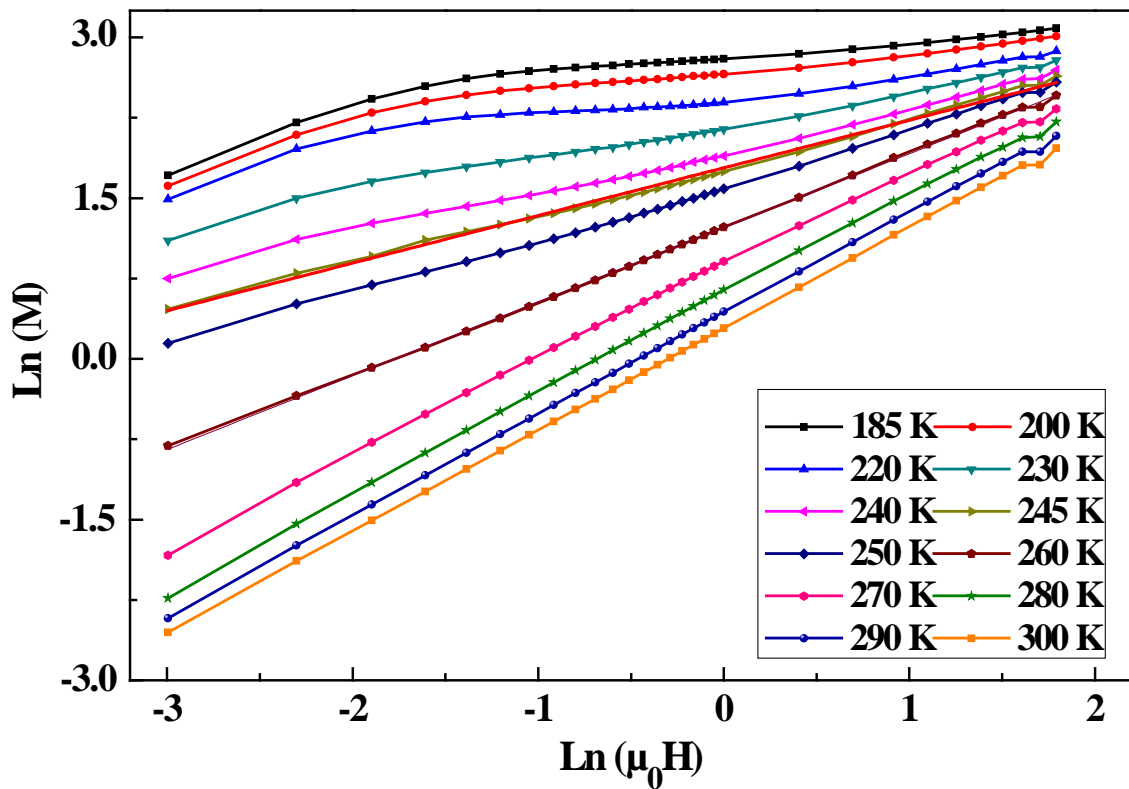


Figure IV.16 : Détermination de l'exposant critique  $T_c$  à partir de l'isotherme critique.

✚ Calcul des paramètres de l'anisotropie locale aléatoire

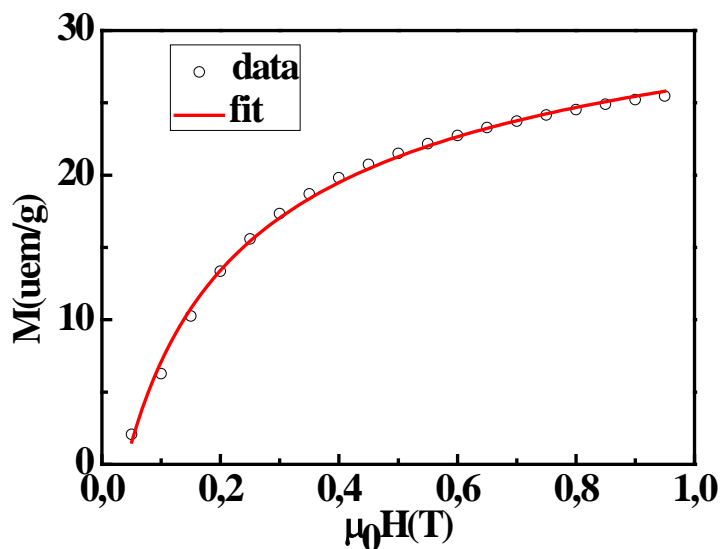
R. Becker et W. Doring [43] ont montré que pour des polycristaux arrangés aléatoirement, la variation de l'aimantation à l'approche de la saturation respectait une loi en  $(H)^{-2}$  Brown [44] montre ensuite que l'interaction de l'aimantation avec une source ponctuelle, linéaire ou plane de spins fixes donne respectivement des contributions en  $(H)^{-1/2}$  ou en  $(H)^{-2}$  à la loi d'aimantation. S. Chikazumi [45] note que la loi en  $(H)^{-1/2}$  pour des sources localisées doit être changée en  $(H)^{-2}$  à champ élevé. Le modèle de Chudnovsky s'appuie sur un concept phénoménologique et permet de calculer l'anisotropie locale aléatoire des systèmes ferromagnétiques. Le modèle préconise surtout une linéarisation en  $(H)^{-1/2}$  dans les systèmes à faible anisotropie, et une exploitation de la pente de la droite pour déduire des informations sur la structure magnétique. Dans un système amorphe ferromagnétique, le modèle de Chudnovsky [46-48] suppose l'existence d'un état verre de spin corrélé (CSM) et que les clusters qui composent le système, sont des entités identiques de rayon  $R_a$ , ayant une anisotropie locale aléatoire. Sous l'effet d'un champ magnétique, l'état verre de spin corrélé

se transforme en un état ferromagnétique à axes oscillants. Ce modèle a été étendu à l'étude des systèmes ferrimagnétiques amorphes [49].

Le modèle de Kronmuller utilise un développement général en  $(H)^{-1/2}$ ,  $(H)^{-1}$  et en  $(H)^{-2}$  pour décrire la courbe  $M(H)$  [50-56]. L'anisotropie locale aléatoire est due à l'interaction de couplage du moment du spin de l'électron et de son moment orbital. Les terres rares présentent, en général, une anisotropie importante sauf que ces éléments sont dans un état où, le moment orbital est nul ( $L = 0$ ). Un ordre local à courte distance subsiste dans lequel nous pouvons définir une anisotropie locale dans un petit domaine ou cluster. Chaque cluster est défini, du point de vue structural, par un groupement d'atomes de différentes tailles. Du point de vue magnétique, chaque cluster est caractérisé par un axe d'anisotropie d'orientation aléatoire. La combinaison des modèles de Kronmuller et de Chudnovsky (KC), décrivant la variation de l'aimantation en fonction du champ permet de calculer les paramètres caractéristiques de l'anisotropie locale aléatoire dans ce système. Nous avons ajusté les paramètres  $a_i$  de manière à reproduire la variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué  $H$  donnant des courbes en ligne continue les plus proches possible des points expérimentaux.

$$M(H) = M_0 \left( 1 - \frac{a_{1/2}}{\sqrt{H}} - \frac{a_1}{H} - \frac{a_2}{H^2} \right) + \chi_{hf} H \quad \text{IV.5}$$

Mais, à cause d'un nombre important de valeurs des coefficients et leurs complexités, la procédure d'ajustement donne des résultats physiquement inacceptables et la courbe expérimentale peut être ajustée avec plus d'une combinaison de coefficients. Avec un ajustement direct quelques coefficients deviennent négatifs sans signification physique. Le terme de la susceptibilité à champs fort est très petit, et peut être négligé dans l'intervalle de mesure. Nous avons réalisé les ajustements des points expérimentaux de l'isotherme à 3 K à l'aide de l'équation de  $M(H)$  pour un champ magnétique variable de 0 à 10T. Le terme  $a_1$  ne présentant aucune influence sur l'ajustement de la courbe, sa variation n'avait aucun sens physique.



**Figure IV.17** : Ajustement de l'aimantation expérimentale en fonction du champ magnétique pour le composé  $\text{Sr}_{1,5}\text{Nd}_{0,5}\text{MnO}_4$  à 3 K.

L'introduction d'un terme  $H_U$  tenant compte d'un champ lié à l'anisotropie cohérente, a grandement facilité le lissage des mesures expérimentales. Sans ce terme nous ne parviendrions peut être pas à cette fin. L'expression utilisée pour décrire l'approche à la saturation est :

$$M(H) = M_0 \left( 1 - \frac{a_{1/2}}{\sqrt{H + H_U + H_{ex}}} - \frac{a_2}{(H + H_U + H_{ex})^2} \right) \quad \text{IV.6}$$

Les paramètres trouvés sont regroupés dans le tableau 3.

**Tableau .IV.5** : Les Valeurs des paramètres déduites du modèle de Kronmuller

| T(K) | $M_0$ (uem/g) | $a_{1/2}$ (T) | $a_2$ (T)     | $H_{ex} + H_U$ (T) |
|------|---------------|---------------|---------------|--------------------|
| 3    | 39,25         | 0,352         | $9,5510^{-4}$ | 0,09754            |

Les facteurs  $a_{1/2}$  et  $a_2$  sont liés au champ d'anisotropie  $H_r$  et au champ d'échange par les relations [46-48] :

$$a_{1/2} = \frac{H_r^2}{15H_{ex}^{3/2}} \quad \text{IV.7}$$

$$a_2 = \frac{H_r^2}{15} = \frac{1}{15} \left( \frac{2K_L}{M_0} \right)^2 \quad \text{IV.8}$$

$$H_{ex} = \left( \frac{a_2}{a_{1/2}} \right)^{3/2} = \frac{2A}{M_0 R_a^2} \quad \text{IV.9}$$

ou  $K_L$  est l'anisotropie locale aléatoire.

A partir des paramètres donnés dans le *Tableau .IV.5*, on peut évaluer  $H_{ex}$ ,  $H_r$  et  $K_L$ . Leurs valeurs sont répertoriées dans le tableau *Tableau .IV.6*

*Tableau .IV.6: valeurs de la constante d'anisotropie, du champ d'échange et du champ d'anisotropie*

| $H_{ex}$ (T) | $H_r$ (T) | $K_L$ (erg.Cm <sup>-3</sup> ) ( uem T/g) |
|--------------|-----------|--|
| 0,0194       | 0,119     | 2,393                                    |

Connaissant les valeurs de  $H_{ex}$  et  $A$ , il est possible de déterminer le paramètre structural  $R_a$  à partir du modèle de Chudnovsky, en utilisant l'équation suivante:

$$R_a = \left( \frac{2A}{M_0 H_{ex}} \right)^{1/2} \quad \text{IV.10}$$

Ce qui donne pour  $R_a$  une valeur de 34 Å. Les directions d'anisotropie sont distribuées aléatoirement sur une distance égale à  $R_a$  ou règne un ordre à courte distance.

Comme  $H_r > H_{ex}$ , la longueur de corrélation ferromagnétique coïncide avec  $R_a$ . Le paramètre  $\lambda$  permettant de distinguer entre le système à faible ou à forte anisotropie peut être calculé à partir de la formule :

$$\lambda = \left( \frac{2}{15} \right)^{1/2} \left( \frac{H_r}{H_{ex}} \right) \quad \text{IV.11}$$

La valeur de  $\lambda$  obtenue est égale à 2,23 montrant ainsi que ce système est à forte anisotropie aléatoire.

6.g) L'effet magnétocalorique (EMC)

i) Approche thermodynamique

Pour analyser l'EMC, il est utile de rappeler les propriétés thermodynamiques d'un système plongé dans un champ magnétique [57, 58]. En effet, le potentiel thermodynamique adaptée à la description d'un tel système est l'enthalpie libre de Gibbs  $G$ , donné par:

$$G(P, H, T) = U + P \cdot V - \mu_0 M \cdot H - T \cdot S \quad \text{IV.12}$$

où  $U$  est l'énergie interne;

$P$ ,  $H$  et  $T$  sont les variables intensives: pression, champ magnétique et température;

$V$ ,  $M$  et  $S$  sont les variables extensives: volume, aimantation et entropie ;

$\mu_0$  est la perméabilité magnétique du vide.

La différentielle totale de  $G$  a pour expression :

$$dG(P, H, T) = dU + PdV - \mu_0 HdM - TdS + VdP - \mu_0 MdH - SdT \quad \text{IV.12a}$$

Si l'on considère  $P$ ,  $H$  et  $T$  comme variable d'état, l'équation (IV.12a) se réduit à :

$$dG(P, H, T) = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{H,T} dP + \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,H} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial H} \right)_{P,T} dH \quad \text{IV.12b}$$

En identifiant les équations (IV.12a) et (IV.12b), on retrouve d'une part la variation d'énergie interne donnée par le premier principe de la thermodynamique :

$$dU = TdS + \mu_0 HdM - PdV \quad \text{IV.13}$$

D'autre part,  $dG$  qui se réduit à :

$$dG(P, H, T) = VdP - \mu_0 MdH - SdT \quad \text{IV.14}$$

En identifiant maintenant l'expression (IV.13) à l'expression (IV.14), on obtient les équations d'état suivantes :

$$V = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{H,T} \quad \text{IV.15}$$

$$\mu_0 M = - \left( \frac{\partial G}{\partial H} \right)_{P,T} \quad \text{IV.16}$$

$$S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,H} \quad \text{IV.17}$$

En dérivant ces expressions, on en déduit les relations dites de Maxwell. Par exemple, avec les équations IV.29 et IV.30 :



$$\mu_0 \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,H} = - \frac{\partial}{\partial T} \left( \left( \frac{\partial G}{\partial H} \right)_{P,T} \right)_{P,H} = - \frac{\partial}{\partial H} \left( \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,H} \right)_{P,T} = \left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_{P,T} \quad \text{IV.18}$$

$$\mu_0 \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,H} = \left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_{P,T} \quad \text{IV.19}$$

Grâce à cette équation, la variation d'entropie associée à **EMC** à pression et à température constante correspondant à  $\Delta S$  de la **Figure IV.18** peut être déterminée:

$$\int_{H_1}^{H_2} \mu_0 \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,H} dH = \int_{H_1}^{H_2} \left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_{P,T} dH = \Delta S(T, H_1 \rightarrow H_2) \quad \text{IV.20}$$

$$\Delta S(T, H_1 \rightarrow H_2) = \int_{H_1}^{H_2} \mu_0 \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,H} dH \quad \text{IV.21}$$

Cette variation d'entropie est souvent appelée variation d'entropie magnétique  $\Delta S_m$ . Cela se justifie dans le cas où l'application du champ magnétique change uniquement l'ordre magnétique du matériau.

De plus, la valeur de  $|\Delta S_M|$  donne accès à un autre critère important pour la sélection de matériaux magnéto-caloriques: la capacité de réfrigération ou encore la puissance froide relative (**Relative Cooling Power** que l'on notera **RCP**). Elle correspond à la quantité de chaleur qui peut être transférée de la source chaude à la source froide d'un réfrigérateur qui est définie, pour un champ magnétique donné, selon la relation:

$$\text{RCP} = -\Delta S_M^{\max} \cdot \delta T^{\text{FWHM}} \quad \text{IV.22}$$

où  $\Delta S_M^{\max}$  est la valeur maximale de la variation d'entropie magnétique et  $\delta T^{\text{FWHM}}$  la largeur maximale à mi-hauteur du pic de  $\Delta S_M$  correspondant (**Figure IV.18**).

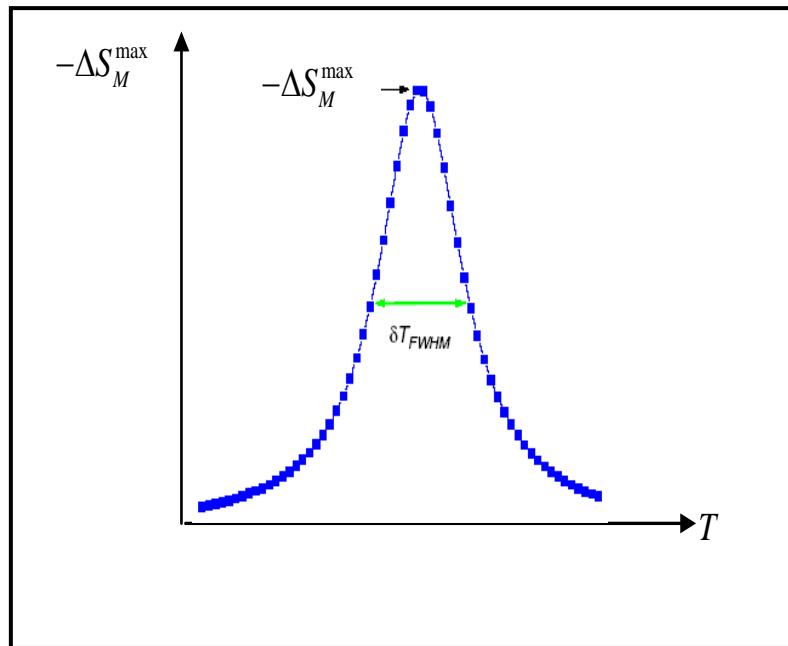


Figure IV.18 : schéma représentatif pour le calcul de la puissance froide relative RCP

ii) Détermination de l'effet magnétocalorique

L'EMC peut être déterminé expérimentalement de manière directe ou indirecte par mesure calorimétrique ou mesure magnétique.



Mesure magnétique

Grâce aux mesures expérimentales de l'aimantation du matériau en fonction de la température et du champ magnétique, il est possible d'obtenir la valeur de  $\Delta S_M$ , à différents champs et températures, après intégration numérique de l'Eq. IV.34 selon la formule :

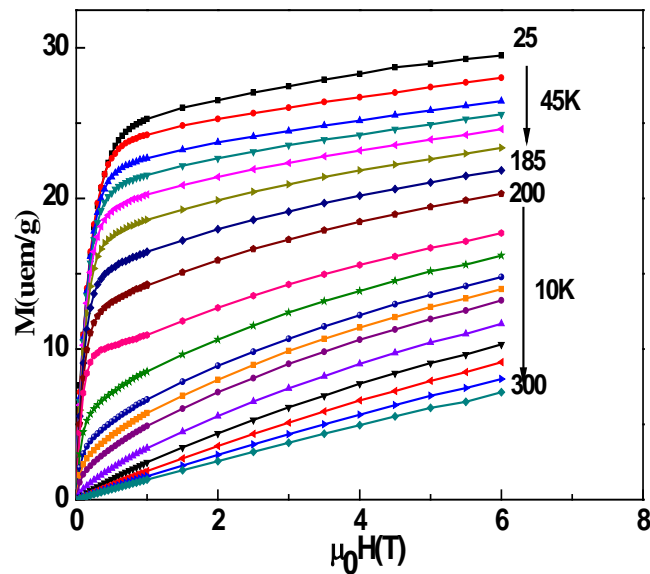
$$\Delta S_M \left( \frac{T_1 + T_2}{2} \right) = \frac{1}{T_2 - T_1} \left[ \int_0^{\mu_0 H} M(T_2, \mu_0 H) \mu_0 H - \int_0^{\mu_0 H} M(T_1, \mu_0 H) \mu_0 H \right] \quad \text{IV.23}$$

C'est la méthode la plus commode et la plus utilisée pour obtenir rapidement les performances magnétocaloriques du composé réfrigérant. L'erreur sur le calcul de  $\Delta S_M$  dépend de celle des mesures de l'aimantation, de la température, et du champ magnétique.

Leur accumulation mène à une gamme d'erreurs relatives comprises entre 3 et 10% [59], qui deviennent plus importante pour les faibles valeurs de  $\Delta S_M$ .

Pour évaluer l'EMC, nous avons déterminé la variation de l'entropie magnétique,  $\Delta S_M$ , grâce aux mesures des courbes d'aimantation isothermes. En effet:

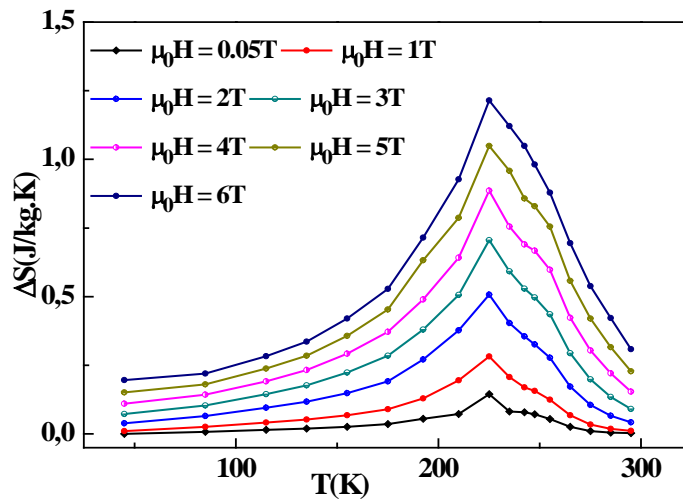
La *Figure IV.19* présente les courbes d'aimantation isothermes mesurées pour des températures autour de  $T_C$  sous champs magnétiques de 0 à 6 T.



*Figure IV.19* : Courbes d'aimantation isothermes mesurées autour de  $T_C$  pour  $Sr_{1,5}Nd_{0,5}MnO_4$

La *Figure IV.20* représente la variation thermique de  $\Delta S_M$  sous différentes variations du champ magnétique allant de 0 jusqu'à 6 T. Les courbes  $\Delta S_M(T)$  présentent un maximum qui correspond parfaitement avec la température de Curie ( $T_{pic} \sim 245$  K).

Les valeurs  $\Delta S_M$  sont données dans le *Tableau IV.7*. Cependant, Elles sont faibles par rapport aux autres manganites, indiquant des faibles fluctuations d'ordre magnétique autour de la température de transitions. En effet, il a été reconnu que ce matériau est parmi les manganites qui présentent un faible EMC [60].



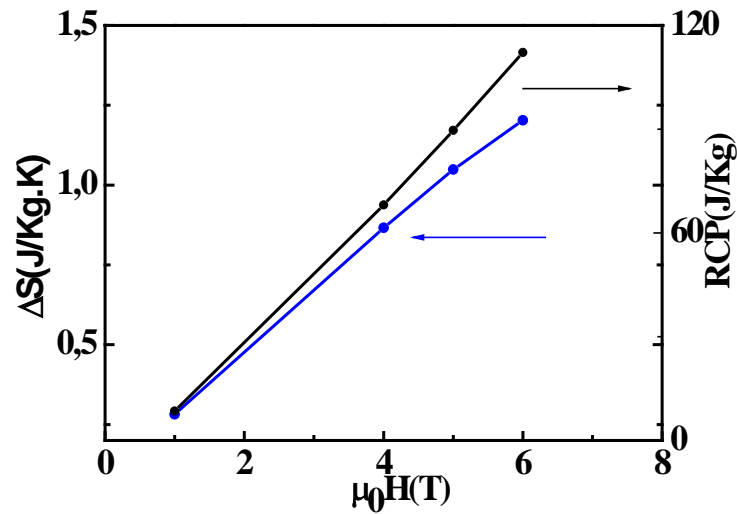
**Figure IV.20 :** Variation de l'entropie magnétique en fonction de la température et du champ magnétique

On obtient une largeur à mi-hauteur  $\delta T_{FWHM} \approx 100$  K pour un champ de 6T. Cela signifie physiquement un dégagement de chaleur sur une gamme de température plus large. Afin de la calculer, nous avons réuni le produit de la valeur maximale de la variation de l'entropie magnétique,  $\Delta S_{\max}^M$  avec la largeur à mi-hauteur,  $\delta T_{FWHM}$ , du pic correspondant selon l'Eq. (IV.35). La puissance froide relative, *RCP*, indique la quantité de chaleur qui peut être transférée de la source chaude à la source froide d'un réfrigérateur.

**Tableau .IV.7:** variation de  $\Delta S$  (J/Kg. K) et *RCP* en fonction de  $\mu_0 H$  (T).

| $\mu_0 H(T)$ | $\Delta S(J/Kg.K)$ | <i>RCP</i> (J/Kg) |
|--------------|--------------------|-------------------|
| 1            | 0,282              | 8,486             |
| 4            | 0,886              | 68,117            |
| 5            | 1,0487             | 89,692            |
| 6            | 1,2025             | 112,2             |

On constate que les valeurs de *RCP* évoluent d'une façon remarquable entre les champs.



**Figure IV.21 :** Variation en fonction du champ de  $\Delta S_{\max}^M$  et du paramètre RCP

À partir de la variation de  $\Delta S_{\max}^M$  en fonction de champs (**Figure IV.21**), on peut déterminer à quel modèle obéit ce matériaux par un simple fit de l'équation suivante :

$$\Delta S_M \propto (H \mu_0)^n \quad \text{IV.24}$$

Les valeurs de n théorique peuvent être déterminées en appliquant la relation suivante :

$$n = 1 + (1/\delta)(1 - (1/\beta)) \quad \text{IV.25}$$

Avec  $\delta$  et  $\beta$  les exposants critiques.

Dans le **Tableau .IV.8** nous avons rassemblé les valeurs des exposants critiques prédits par les modèles d'Heisenberg, Ising, et champ moyen. [61]

**Tableau .IV.8 :** valeurs des exposants critiques prédits pour différents modèles.

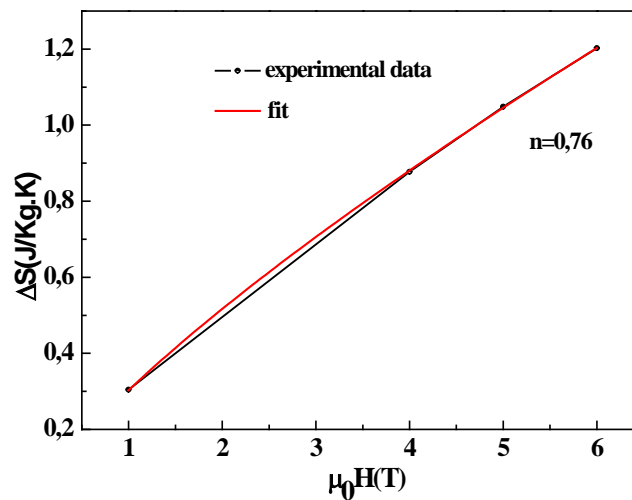
| Modèles                | d | $\beta$ | $\gamma$ | $\delta$ |
|------------------------|---|---------|----------|----------|
| Théorie du champ moyen |   | 0,5     | 1        | 3        |
| Ising                  | 2 | 0,125   | 1,75     | 15       |
| Ising                  | 3 | 0,325   | 1,241    | 4,82     |
| Heisenberg             | 3 | 0,365   | 1,336    | 4,80     |

Les résultats théoriques et l'expérimentale de n sont donnés dans le **Tableau .IV.9**.

**Tableau .IV.9 :** Les valeurs théoriques et expérimental de n

| model | Champ moyen | 3D Heisenberg | Ising 2D | Ising 3D | expérimentale |
|-------|-------------|---------------|----------|----------|---------------|
| n     | 0,66        | 0,65          | 0,53     | 0,569    | 0,76          |

Ce matériau obéit alors au modèle de champs moyen puisque la valeur expérimentale est très proche de la valeur théorique calculée par ce modèle.

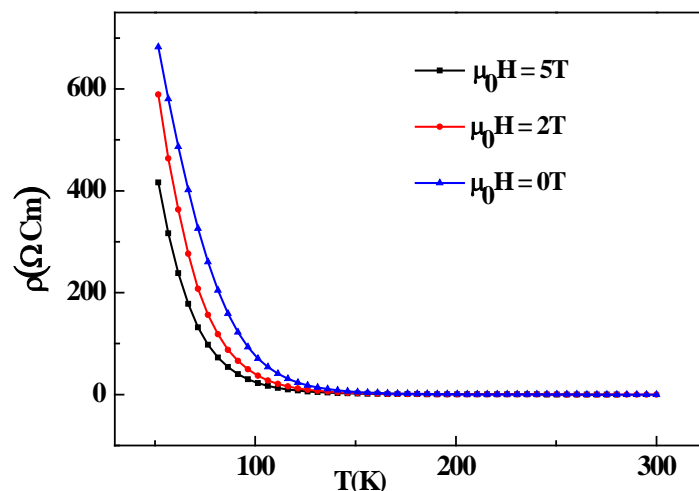


**Figure IV.21** : Variations de  $\Delta S$  en fonction de  $\mu_0 H$  pour le composé  $\text{Sr}_{1,5}\text{Nd}_{0,5}\text{MnO}_4$ .

### 7) Etude des propriétés électriques:

Dans le but de compléter l'étude des propriétés physiques de ce composé substitué, nous avons effectué des mesures électriques en fonction de la température pour différents champs.

Les mesures de résistivité en fonction de la température ont été effectuées par la méthode des «4 pointes» : deux contacts servent à l'injection du courant et les deux autres servent à la mesure de la tension. Ces mesures ont été effectuées sous différents champs magnétiques et dans la gamme de température 50 K à 325 K au *Laboratoire MCBT à l'institut Néel CNRS Grenoble*. Les résultats obtenus sont représentés sur la **Figure IV.22**. Elle montre bien que la résistivité diminue lorsque le champ appliqué augmente. Cette variation s'explique par le phénomène d'augmentation des spins alignés dans la même direction que le champ appliqué. Par conséquent il favorise le phénomène de conduction qui est inversement proportionnelle à la résistivité.



**Figure IV.22 :** Variations de  $(\rho)$  en fonction de  $T$  dans le régime paramagnétique de l'échantillon  $\text{Sr}_{1,5}\text{Nd}_{0,5}\text{MnO}_4$  pour différents champs.

Les mesures de la résistivité en fonction de la température montrent que ce dernier présente un comportement semi-conducteur dans toute la gamme de température 50 – 300 K. La transition d'ordre magnétique observée dans cet échantillon lorsque la température diminue n'est pas accompagnée d'une transition au niveau du comportement électrique.

En ce qui concerne la dépendance en température de la résistivité dans la phase semi-conductrice, différentes modélisations des propriétés de transport ont été proposées. Rappelons que les variations thermiques de la résistivité ont été décrites par différentes lois

(Chapitre I).

|    |   |             |              |
|----|---|-------------|--------------|
| i. | $\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right)$ | modèle pure | <b>IV.26</b> |
|----|---|-------------|--------------|

|     |   |                    |              |
|-----|---|--------------------|--------------|
| ii. | $\rho(T) = \rho_0 T \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right)$ | modèle adiabatique | <b>IV.27</b> |
|-----|---|--------------------|--------------|

|      |   |                  |              |
|------|---|------------------|--------------|
| iii. | $\rho(T) = \rho_0 T^{1/2} \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right)$ | modèle bipolaire | <b>IV.28</b> |
|------|---|------------------|--------------|

|     |   |                        |              |
|-----|---|------------------------|--------------|
| iv. | $\rho(T) = \rho_0 T^{3/2} \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right)$ | modèle non adiabatique | <b>IV.29</b> |
|-----|---|------------------------|--------------|

où  $E_a$  et  $K_B$  désignent respectivement l'énergie d'activation du gap et la constante de Boltzmann [62]. Les quatre lois décrivent bien les résultats de nos mesures dans la phase semi-conductrice. Il est difficile d'opter la loi convenable à ce matériau. Pour trancher, on se base alors sur l'erreur de chaque modèle. Cependant, c'est la première loi qui donne le meilleur coefficient de corrélation le plus important, pour cela, nous avons décrit nos mesures en utilisant la première loi. A partir de la courbe  $\rho = f(T)$  (Figure IV.23), nous avons déduit les valeurs de l'énergie d'activation ainsi la constante  $\rho_0$  pour les différents modèles. En se basant sur cette loi et en appliquant un fit par zone, on peut tracer la variation de l'énergie d'activation en fonction de la température (Figure IV.24). On a remarqué que l'énergie d'activation augmente lorsque la température s'élève (Figure IV.24).

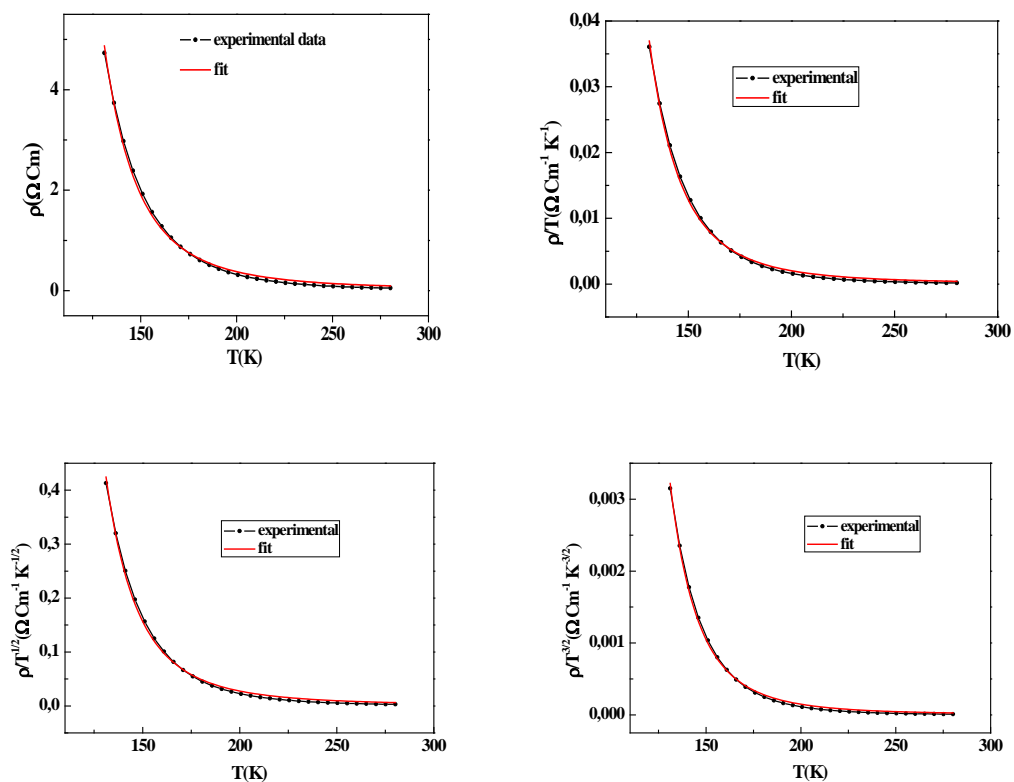


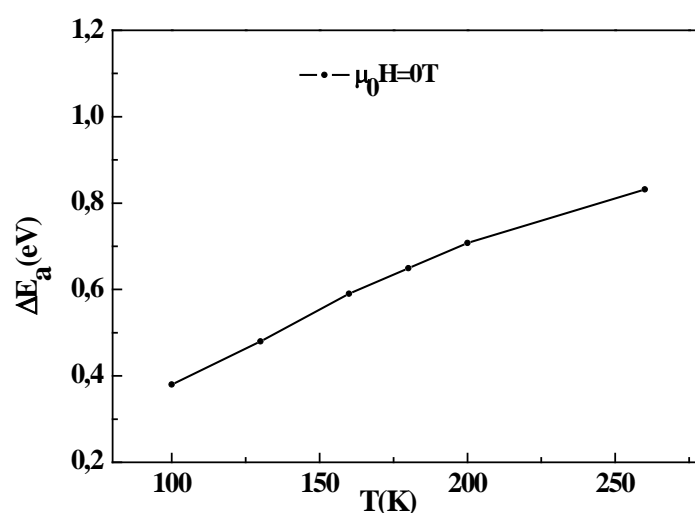
Figure IV.23 : Variations thermiques de la résistivité

Tableau IV.10 : Les résultats de fit pour les quatre modèles



Regroupe les résultats de fit pour les quatre modèle pour  $Sr_{1,5}Nd_{0,5}MnO_4$ .

| Le modèle       | $\rho_0$ ( $\Omega \text{ Cm}^{-1}$ ) | $E_a$ (eV) |
|-----------------|---------------------------------------|------------|
| Le modèle (i)   | 0,00289                               | 0,084      |
| Le modèle (ii)  | $8,096 \cdot 10^{-6}$                 | 0,095      |
| Le modèle (iii) | $1,525 \cdot 10^{-4}$                 | 0,089      |
| Le modèle (iv)  | $4,318 \cdot 10^{-7}$                 | 0,1008     |



**Figure IV.24 :** Variation de l'énergie d'activation en fonction de température pour un champ nul.

### Conclusion :

Nous avons étudié dans ce chapitre les propriétés structurales, magnétiques et électriques des composés  $Sr_{1,5}Nd_{0,5}MnO_4$ .

Dans une première partie, nous avons exposé brièvement la méthode d'élaboration de composé  $Sr_{1,5}Nd_{0,5}MnO_4$  que nous avons utilisé. A l'aide de la microscopie électronique, nous avons déterminé la taille approximative des grains.

Ce composé présente une seule phase correspondant à la phase principale  $\text{Sr}_{1,5}\text{Nd}_{0,5}\text{MnO}_4$  qui cristallise dans le système tétragonale avec le groupe d'espace Pmmm.

Ensuite, une étude magnétique nous a approuvée l'existence de :

- ◆ une transition de phase paramagnétique-ferromagnétique, déduite à partir de la variation de l'aimantation en fonction de la température.
- ◆ Le phénomène de spin glass obtenu en se basant sur la variation de  $M(T)$ -ZFC et FC.
- ◆ une phase de Griffiths remarqué en se basant sur variation de l'inverse de la susceptibilité en fonction de température à faible champs magnétique prouve l'existence. Cette phase disparaît vers 3 T.
- ◆ Une forte anisotropie.
- ◆ Une obéissance du matériau au champ moyen remarqué à partir de la variation de l'entropie en fonction de champs magnétique.

Finalement, les mesures électriques ont montré que :

- ◆ Ce composé présente un comportement semi-conducteur dans toute la gamme de température 50 – 200 K.
- ◆ La résistivité augmente lorsque le champ diminue.

Le composé  $\text{Sr}_{1,5}\text{Nd}_{0,5}\text{MnO}_4$  obéit au modèle non adiabatique.

***Références Bibliographiques***

- [1] J. Bouloux, J. Soubeyroux, G. Flem, P. Hagenguller, J. Solid State Chem. 38 (1981) 34.
- [2] S.N. Ruddlesden, P. Popper, Acta Crystallogr. 10 (1957) 538.
- [3] N. Abdelmoula , E. Dhahri, N. Fourati, L. Reversat J.Alloys Compd 365 (2004) 25–30
- [4] S. Othmani, R. Blel, M. Bejar, M. Sajieddine, E. Dhahri, E.K. Hlil, Solid State Commun. 149 (2009) 969.
- [5] L. Laroussi, E. Dhahri, C. Boudaya, A. Cheikh-Rouhou, Annales de Chimie Science des Matériaux, 23 (1998) 221.
- [6] M.T. Tlili, M. Bejar, E. Dhahri, M. Sajieddine, M.A. Valente, E.K. Hlil, Materials Characterization 6 2 (2011) 243.
- [7] M.T. Tlili, N. Chihaoui, M. Bejar, E. Dhahri, M.A. Valente, E.K. Hlil, J. Alloys Compd. 509 (2011) 6447.
- [8] J. Blasco, J. Garcia, F.J. Lazaro and M.G. Proietti, J. Magn. Magn. Mater. 140 (1995) 1441813.
- [9] J. Park, S. Lee and Park J-G 2000 Phys. Rev. B 62 13848.
- [10] Y. Moritomo, K .Higashi, K. Matsuda and A .Nakamura 1997 Phys. Rev. B 55 R14725.
- [11] H M. Ibrahim, O A. Yassin, P F. de Chatel and S N. Bhatia 2005 Solid State Commun. 134 695.
- [12] J. Deisenhofer, D. Braak, H-K A. rug von Nidda, J . Hemberger, RM .Eremina, V A. Ivanshin, AM. Balbashov, G. Jug, A .Loidl, Kimura T and Tokura Y 2005 Phys. Rev. Lett. 95 257202.
- [13] N .Rama, M S .Ramachandra Rao, V .Sankaranarayanan, P .Majewski, S .Gepreags, Opel M and Gross R 2004 Phys. Rev. B 70 224424.
- [14] R .Griffiths B 1969 Phys. Rev. Lett. 23 17.
- [15] A. Bray J 1987 Phys. Rev. Lett. 59 586.
- [16] M B. Salamon, P. Lin and S H. Chun 2002 Phys. Rev. Lett. 88 197203.
- [17] M B. Salamon and S H. Chun 2003 Phys. Rev. B 68 014411.
- [18] J Q. Li and S L. Yuan 2005 Solid State Commun. 134 295.
- [19] N.Rama, M. Opel, V. Sankaranarayanan, R. Gross, S B. Ogale, T. Venkatesan and Rao M. Ramachandra S 2005 J. Appl. Phys. 97 10H713.
- [20] W. Boujelben, A. Cheikh-Rouhou, M. Ellouze, J. C. Joubert, Phase Transitions 71 (2000)127.

- [21] A. Daoudi et G. Le Flem *Journal of solid state chemistry* 5 (1972) 57-61
- [22] H. Chou, C. B. Wu and, S. G. Hsu Department of Physics and Center for Nanoscience and Nanotechnology, National Sun Yat-Sen University, Kaohsiung 804, (2006) Taiwan.
- [23] Crystallographic computing system Jana 2006 Cookbook.
- [24] R.A. Young, the Rietveld Method, Oxford University Press, New York, 1993.
- [25] Feng, Q., Yanagisawa, K., Yamasaki, N., *J. Por.Mat.*, 5 (1998) 153.
- [26] B.D. Cullity. *Introduction to Magnetic Material*. Addison-Wesley, New York, 1972.
- [27] B.D. Cullity. *Introduction to Magnetic Material*. Addison-Wesley, New York, 1972.
- [28] J. L. Dormann, D. Fiorani, and E. Tronc. *Adv. Chem. Phys.*, 98, p. 283–494, 1997.
- [29] THÈSE (Céline PORTEMONT) Étude de l'anisotropie d'échange dans des agrégats de cobalt Nanométriques.
- [30] Michel CYROT et al «Magnétisme Tome-I» Grenoble Sciences, p 263 (1999)
- [31] R. B. Griffiths, *Phys. Rev. Lett.* **23** (1969) 17.
- [32] A. J. Bray et M.A. Moore, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **15L**(1982) 765.
- [33] J. Burgy, M. Mayr, V. Martin-Mayor, A. Moreo et E. Doggotto, *Phys. Rev. Lett.* **87**, (2001) 277202.
- [34] M.B. Salamon, P. lin et S.H. Chun, *Phys. Rev. Lett.* **88** (2002)197203.
- [35] J. Deisenhofer, D. Braak, H.-A. Krug von Nidda, J. Hemberger, R.M. Eremina, V.A. Ivanshin, A.M. Balbashov, G. Jug, A. Loidl, T. Kimura et Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005) 257202.
- [36] W. Jiang, X.Z. Zhou, G. Williams, Y. Mukovskii et K. Glazyrin, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 177203 (2007); W. Jiang, X.Z. Zhou, G. Williams, Y. Mukovskii et K. Glazyrin, *Phys. Rev. B* **76** (2007) 092404; W. Jiang, X.Z. Zhou, G. Williams, Y. Mukovskii et K. Glazyrin, *Phys. Rev. B* **77** (2008) 064424.
- [37] H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst* **2**(1965) 65.
- [38] A. Arrott, *Phys. Rev.* **108** (1957)1394.
- [39] J. M. De Teresa, M. R. Ibarra, P. A. Algarabel, C. Ritter, C. Marquina, J. Blasco, J. García, A. del Moral et Z. Arnold, *Nature* **386** (1997) 256.
- [40] W.C. Thorburn, J. Legvold and F.H. Spedding, *Phys. Rev.* 140 (1958) 1298.
- [41] A. Belayachi, J. L. Dormann and M. Nogues, *J. Phys. Condens. Matter* 10 (1998) 1599.
- [42] E. Loudghiri, K Roky, A. Hassini, A. Belayachi et H. Lassri, *Physica B* 353 (2004) 53.
- [43] R. Becker and W. Doring, *Ferromagnetismus* (Springer, Berlin, 1939).

- [44] W. F. Brown, J. Phys. Rev. 58 (1940) 736.
- [45] S. Chikazumi, Physics of magnetism (Wiley, New York, 1964).
- [46] E.M. Chudnovsky, W.M. Saslow and R.A. Serota, Phys. Rev. B 33 (1986) 251.
- [47] E.M. Chudnovsky, J. Appl. Phys. 64 (1988) 5770.
- [48] E.M. Chudnovsky, J. Magn. Magn. Mater. 79 (1989) 127.
- [49] H. Lassri, A. Itri, R. Krishnan, J. Voiron, Physica B. 239 (1997) 278.
- [50] H. Kronmuller, Atomic Energy Rev. Suppl. 1 (1981) 255.
- [51] H. Grimm and H. Kronmuller, Phys. Stat. Sol. B 117 (1983) 663.
- [52] P. Garoch and A.P. Malozemoff, Phys. Rev. B 29 (1984) 226.
- [53] H. Kronmuller, IEEE Trans. Magn. 15 (1979) 1218.
- [54] H. Kronmuller, V.A. Ignatchenko, and A. Forkl, J. Magn. Magn. Mater. 134 (1994) 68.
- [55] C.D. Graham and M.R.J. Gibbs, IEEE Trans. Magn. 29 (1993) 3457.
- [56] A. Neuweiler, B. Hofmann, and H. Kronmuller, J. Magn. Magn. Mater. 153 (1996) 28.
- [57] A. M. Tishin: Hand Book of Magnetic Material. Vol.12, Ed. Buschow K. H. J., North Holland, Amsterdam, 1999.
- [58] . Tishin et Y. I. Spichkin: The magetocaloric effect and its applications. IOP 2003.
- [59] V. K. Pecharsky et K.A. Gschneidner Jr, J. App. Phys. 90 (2001) 4614.
- [60] M. H. Phan, S. C. Yu, J. Magn. Magn. Mater. 308 (2007) 325.
- [61] H. E. Stanley, Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena, Oxford University Press, London, 1971.
- [62] M. Hervieu, C. Martin, A. Barnabé, A. Maignan, R. Mahendiran, V. Hardy, Solid State Sciences 3 (2001) 391.

## CHAPITRE V :

### Propriété structurale et magnétique de [C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>] ClCoCl<sub>4</sub>

#### Sommaire

|   |     |
|---|-----|
| Introduction.....   | 134 |
| I- Caractéristiques des métaux .....  | 134 |
| II- Environnements de métaux.....   | 135 |
| II-1- Coordination tétraédrique.....  | 136 |
| II-2- Environnement octaédrique.....  | 138 |
| II-2-1- Réseau anionique à zéro dimension (0D).....   | 139 |
| II-2-2- Composés hybrides à réseau anionique 1D.....  | 139 |
| II-2-3- Composés hybrides à réseau anionique 2D.....  | 141 |
| II-2-4- Composés hybrides à réseau anionique 3D.....  | 142 |
| II-3-Composés à environnements mixtes.....  | 144 |
| II- Caractéristiques de la benzidine : chaîne organique.....  | 145 |
| III-Etude des composés de type R <sub>n</sub> MX <sub>3</sub> (n=1,2,3,4), RMX <sub>4</sub> -et RMX <sub>5</sub> .....  | 146 |
| III-1- Famille des composés de type RMX <sub>3</sub> .....  | 6   |
| III-2- Famille des composés de type RMX <sub>5</sub> .....  | 147 |
| III-3- Etude structurale des composés de type RMX <sub>5</sub> .....  | 149 |
| III-4-Préparation chimique.....   | 149 |
| IV- Méthodes et résultats d'analyse.....  | 150 |
| IV.1- Etude structurale du composé [C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> CuCl <sub>4</sub> ..... | 154 |
| IV.3 Propriétés magnétiques .....   | 158 |
| Conclusion.....   | 166 |

### ***Introduction :***

Les études réalisées sur les composés organométalliques à base d'halogène montrent que l'environnement du métal dans ces composés peut être tétraédrique, octaédrique, bipyramidale triangulaire ou pyramidale à base carré. Ceci nous a conduit à classer dans cette étude bibliographique ces composés suivant le type de coordination du métal.

Dans ce chapitre, nous avons essayé de présenter les caractéristiques des métaux et leurs environnements ainsi que celles de la benzidine et d'étudier les composés très récents appartenants au groupes de formule R<sub>n</sub>MX<sub>3</sub> (n = 1, 2, 3, 4...), RMX<sub>4</sub> et RMX<sub>5</sub>.

### ***I- Caractéristiques des métaux***

Les métaux sont situés à gauche et en bas du tableau périodique. Ils ont tendance à perdre leurs électrons de valence (peu nombreux sur la couche de valence) pour donner des cations et former des liaisons ioniques avec des non-métaux. Ils conduisent bien la chaleur, reflètent bien la lumière et sont tous des solides à température ordinaire sauf le mercure (Hg).

Les éléments de transition, en particulier, sont caractérisés par une configuration électronique incomplète de la sous couche de valence d. Tous ces éléments ont certaines propriétés communes. Ce sont des métaux durs et ont une température de fusion élevée. Les dernières études faites sur ces éléments montrent que les composés à base de ces métaux sont utilisables dans la réduction de la taille des composantes électroniques et de l'évolution de leurs capacités pour le stockage d'information. Ces composés présentent des potentialités essentielles dans le dressage d'information par voie optique et /ou thermique.

Dans cette mémoire, le métal utilisé est le cobalt. Cet élément chimique est de symbole Co, de numéro atomique 27, de groupe 09, de période 4 et de Bloc d. Sa masse volumique est 8.9 g cm<sup>-3</sup>. Sa couleur est blanc argenté, reflet gris. Il a une configuration électronique [Ar] 3d<sup>7</sup>4s<sup>2</sup>. Ce dernier possède une structure cristalline hexagonale compacte et un état ordinaire solide.

C'est un métal moyennement réactif qui se combine avec l'oxygène et d'autres non métaux; son état d'oxydation le plus connu est +2. Ses ions Co<sup>2+</sup> possèdent la couche électronique externe incomplète. Ils se caractérisent par un caractère très dur en tant qu'ions accepteurs. En effet, leur coordination est toujours tétraédrique, c'est le cas

contraire pour les ions cadmium Cd<sup>2+</sup> ou mercure Hg<sup>2+</sup>. Ce caractère devient de plus en plus mou et le degré de covalence augmente puisque tous ces ions possèdent la symétrie sphérique. Par conséquent, la configuration de ces ions est déterminée par des effets électrostatiques et surtout des facteurs géométriques.

Le cobalt est classé comme "cancérogène " par le Centre international de recherche sur le cancer car il provoque cette maladie lorsqu'il est introduit dans un muscle ou sous la peau, Par contre il ne semble pas être cancérogène lorsqu'il est inhalé par des animaux exposés via l'air, la nourriture ou l'eau. Ce risque pourrait augmenter s'il s'agit de nanoparticules. Chez l'homme l'exposition au cobalt peut induire des affections pulmonaires. Par contre, on n'a pas toutefois noté d'affections cardiaques chez les anémiques et femmes enceintes ayant été médicamentés au cobalt, mais des anomalies fœtales sont provoquées chez des animaux exposés en laboratoire à des taux élevés de cobalt lors de la grossesse.

La principale utilisation du cobalt se trouve dans, les alliages des prothèses dentaires, les aimants et les bandes d'enregistrement magnétique dans les médias.

Il est aussi important d'utiliser comme additif alimentaire pour les animaux d'élevage, principalement les ruminants (bovins, ovins et caprins) et les lapins, pour permettre la production par leur flore digestive de la vitamine B<sub>12</sub>.

## ***II- Environnements des métaux***

Les matériaux hybrides organiques-inorganiques présentent une grande variété de point de vue structures et compositions chimiques des parties organiques et inorganiques. Ces matériaux peuvent être classer selon divers critères à savoir la nature des atomes formant la partie inorganique, la nature et la longueur de la chaîne organique, la dimensionnalité,...

Les structures des composés hybrides organiques-inorganiques présentent plusieurs stœchiométries tel que (R-NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>MX<sub>4</sub>, (NH<sub>3</sub>-R-NH<sub>3</sub>) MX<sub>4</sub>, (Figure I-1). Les parties inorganiques sont formées, généralement, d'octaèdres MX<sub>6</sub> et/ou de tétraèdres MX<sub>4</sub>. Le cation M est un métal divalent ou trivalent qui peut adopter une coordination octaédrique ou tétraédrique. Les métaux largement utilisés dans la littérature sont Mn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> ....



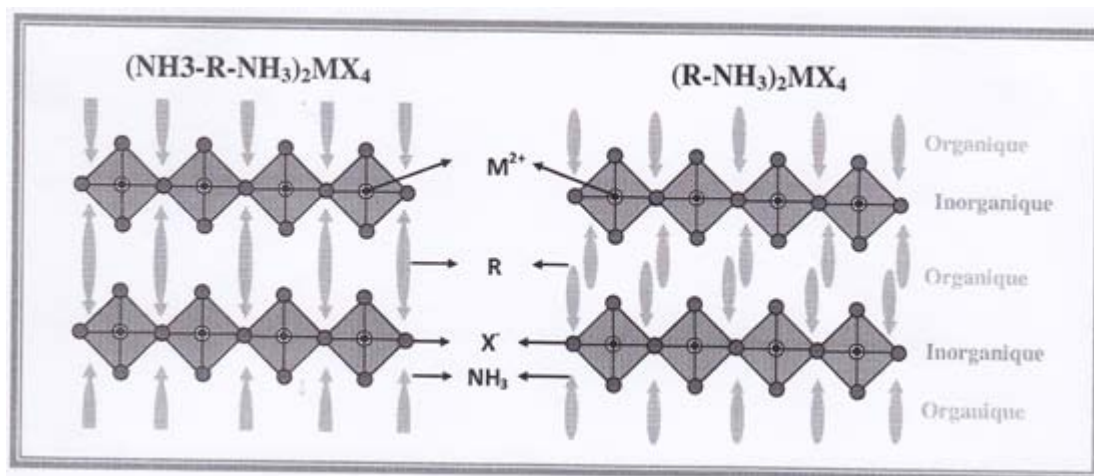


Figure V-1 : Exemple de groupements organiques séparant les parties inorganiques.

### II-1- Coordination tétraédrique

Les composés de types  $A_xMX_4$  (A est un cation organique, M est un métal de transition et X est un halogène) présentent des structures en feuillets décrites par l'empilement de couches organiques et inorganiques ou organiques-inorganiques. Dans ces structures, le métal présente un environnement tétraédrique. Ces tétraèdres sont toujours isolés.

Généralement la cohésion entre les cations organiques et les anions est assurée par des liaisons hydrogène (pour la majorité des composés d'ammoniums). La cohésion entre les cations est due à l'interaction de type Vander Waals (cas des ammoniums quaternaires) ou à faible interaction existant entre noyaux aromatiques par exemple ([tableau V-1](#)).

Dans la majorité des composés, l'anion tétraédrique présente des caractéristiques géométriques comparables à celles du tétraèdre régulier. En effet, l'angle : X-M-X est de l'ordre  $(109,47 \pm 10)$ . L'angle X-M-X le plus grand est observé dans le tétraèdre  $MCl_4$  du composé  $C_{13}H_{18}N_2OPtCl_4$  [ ].

Les tétraèdres  $MX_4$  peuvent se combiné en dimères pour former des anions  $M_2X_6$ . Les deux tétraèdres de l'anion partagent une arête. Dans tous les composés renferment l'anion  $M_2X_6$ , les tétraèdres sont fortement distordus et l'angle X-M-X peut varier de  $162,49 (3)^\circ$  à  $85,46 (3)^\circ$  pour le cas du composé  $C_{24}H_{24}N_2OCu_2Cl_6$  [ ]. Dans le tableau (V-2) sont rassemblés les angles minimaux et maximaux entre métal et halogène de certains composés.

**Chapitre V : Etude des propriétés structurales, magnétiques et électroniques de  
[C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>] ClCoCl<sub>4</sub>**

**Tableau V-1 :** Données radiocristallographiques de quelques composés hybrides ainsi que le type de liaisons.

| Formule   | Paramètres de la maille |                          |                        | G.E                | Types de liaisons | Réf |
|---|-------------------------|--------------------------|------------------------|--------------------|-------------------|-----|
|   | a (Å)                   | b (Å)                    | c (Å)                  |                    |                   |     |
|   | $\alpha$ (°)            | $\beta$ (°)              | $\gamma$ (°)           |                    |                   |     |
| C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> CdBr <sub>4</sub>                              | 8,553(1)<br>90          | 15,010(1)<br>101,058 (7) | 14,609(2)<br>90        | C <sub>C</sub>     | $\pi$ - $\pi$     | [ ] |
| C <sub>42</sub> H <sub>76</sub> N <sub>2</sub> CdCl <sub>4</sub>                              | 17,823(4)<br>90         | 8,468(7)<br>98,52(3)     | 31,777(6)<br>90        | P2 <sub>1</sub> /c | L.V               | [ ] |
| C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> Cl <sub>6</sub>                | 8,184(3)<br>108,48(2)   | 9,097(3)<br>97,74(3)     | 12,847(4)<br>98,2(3)   | P $\bar{1}$        | L.H               | [ ] |
| C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> CuCl <sub>4</sub>                              | 7,601(3)<br>87,02(5)    | 8,748(5)<br>82,68(4)     | 15,953(12)<br>70,42(3) | P $\bar{1}$        | $\pi$ - $\pi$     | [ ] |
| C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> OPtCl <sub>4</sub>                             | 8,583(2)<br>90          | 19,986(6)<br>106,11(1)   | 10,304(3)<br>90        | P2 <sub>1</sub> /n | L.H               | [ ] |
| C <sub>44</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Zn <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> | 8,788(4)<br>90          | 18,726(1)<br>102,59(1)   | 13,369(7)<br>90        | P2 <sub>1</sub> /n | L.C               | [ ] |
| C <sub>28</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> S <sub>16</sub> HgCl <sub>6</sub>              | 11,528(2)<br>90         | 24,413(3)<br>101,205(3)  | 8,920(1)<br>90         | P2 <sub>1</sub> /c | L.C               | [ ] |
| C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub> Co <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> | 8,154(1)<br>78,1(1)     | 10,018(1)<br>85,7(1)     | 13,946(1)<br>87,21(1)  | P $\bar{1}$        | L.H               | [ ] |

L.H : liaison hydrogène, L.V : liaison Vander Waals, L.C : liaison covalente.

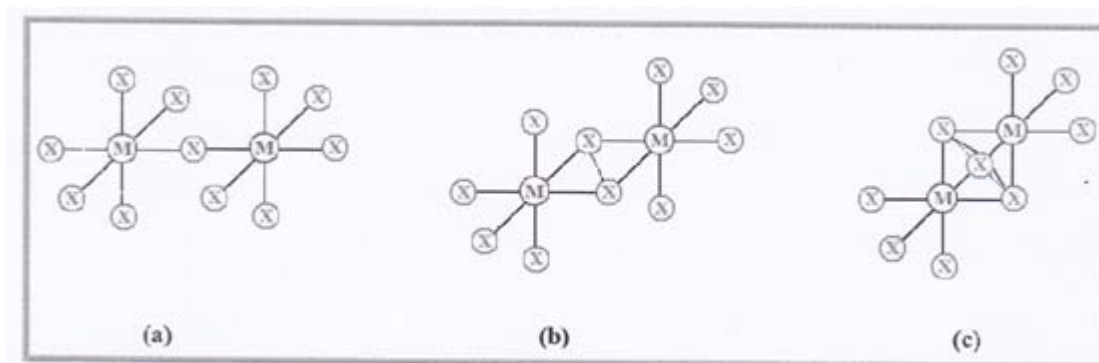
**Tableau V-2:** Angles minimaux et maximaux entre métal et halogène de certains composés.

| Nom du composé  | (X-M-X) max | (X-M-X) min | Réf |
|---|-------------|-------------|-----|
| C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> CdBr <sub>4</sub>                              | 113,46(6)   | 103,69(4)   | [ ] |
| C <sub>42</sub> H <sub>76</sub> N <sub>2</sub> CdCl <sub>4</sub>                              | 113,4(1)    | 105,6(1)    | [ ] |
| C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> CuCl <sub>4</sub>                              | 132,86(7)   | 99,04(4)    | [ ] |
| C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> CuCl <sub>4</sub>                              | 139,86(7)   | 96,78(6)    | [ ] |
| C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> OPtCl <sub>4</sub>                             | 179,0(9)    | 88,7(8)     | [ ] |
| C <sub>28</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> S <sub>16</sub> HgCl <sub>6</sub>              | 132,28(11)  | 86,81(8)    | [ ] |
| C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub> Co <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> | 133,07(5)   | 89,19(4)    | [ ] |
| C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> Cl <sub>6</sub>                | 147,4(2)    | 94,6(2)     | [ ] |
| C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> OCu <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>               | 162,49(3)   | 85,46(3)    | [ ] |

### II-2- Coordination octaédrique

Les matériaux hybrides à anions octaédriques sont très nombreux dans la littérature. Les octaèdres peuvent être isolés, partagent des sommets, des arêtes ou des faces. Par conséquent le réseau anionique de ces matériaux présente plusieurs dimensions : 0D, 1D, 2D et 3D.

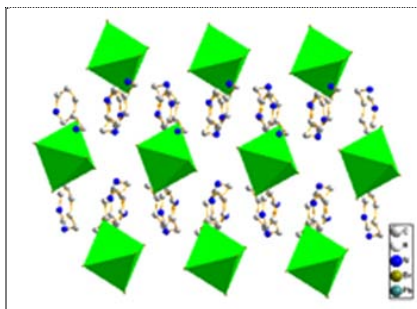
La géométrie de l'anion octaédrique est en relation étroite avec la dimensionnalité du réseau anionique. Habituellement, ces différentes configurations sont dites sommets communs (a), arêtes communes (b) et faces communes (c), respectivement. La **figure V-2** représente un schéma simplifié de ces trois configurations possibles pour les octaèdres MX<sub>6</sub>.



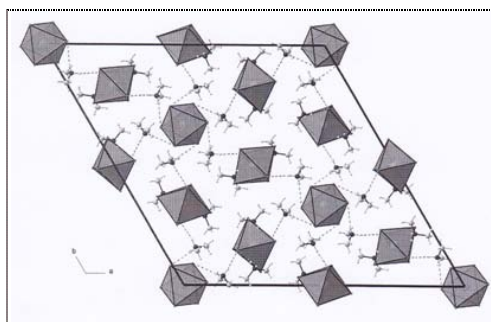
**Figure V-2 :** Des octaèdres MX<sub>6</sub> en configuration de (a) sommets communs, (b) arêtes communes et (c) faces communes.

II-2-1- Réseau anionique à zéro dimension (0D)

Une étude bibliographique récente, montre qu'il existe plusieurs structures formées par des octaèdres isolés.



Chaines octaédriques parallèles et de même formes  
([C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>]<sub>2</sub>PbBr<sub>6</sub>) [1].



Chaines octaédriques à différent formes  
(C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>N)BiI<sub>6</sub> [1].

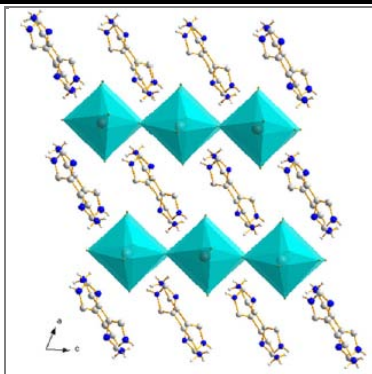
**Figure V-3** : Exemples de composés à réseau anionique 0D.

Dans ces chaînes, les octaèdres MX<sub>6</sub> peuvent partager des sommets, des arêtes ou des faces, afin d'établir plusieurs types de chaînes (**Figure V-3**).

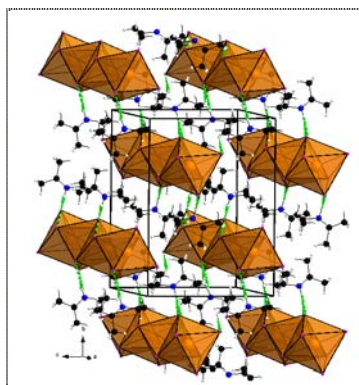
II-2-2- Composés hybrides à réseau anionique 1D

Dans le réseau inorganique des matériaux à structures unidimensionnelles, les octaèdres [MX<sub>6</sub>] forment plusieurs types de chaînes. Dans ces chaînes, les octaèdres MX<sub>6</sub> peuvent partager des sommets (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N<sub>3</sub>)PbBr<sub>4</sub> [1]. Les couches sont formées par des octaèdres distordus qui partagent entre eux leurs sommets formant des cavités à l'intérieur desquels sont logés les cations [C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> ou des faces C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>NH<sub>2</sub>PbI<sub>3</sub> [1] où les octaèdres [PbI<sub>6</sub>] forment des chaînes unidimensionnelles infinies en partageant des faces

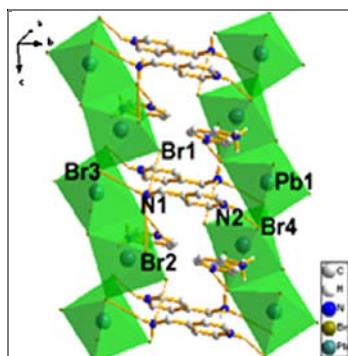
triangulaires et des arrêtes (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>)PbBr<sub>4</sub> [1 ], les octaèdres forment des chaînes infinies partagent à la fois deux sommets et une arrête *figure V-4*.



Chaines octaédriques partagent entre eux des sommets [1 ].



Chaines octaédriques partagent des faces triangulaires [1 ].



Chaines octaédriques partagent à la fois deux sommets et une arrête [1 ].

**Figure V-4** : Exemples Composés hybrides à réseau anionique 1D.

II-2-3- Composés hybrides à réseau anionique 2D

Les matériaux hybrides de formules générales:  $(\text{NH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NH}_3)\text{MX}_4$ ,  $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{MX}_4$ ,... possèdent une structure bidimensionnelle de type pérovskite. En effet les octaèdres  $[\text{MX}_6]$  forment des feuillets infinis en mettant quatre sommets en commun. Ces feuillets inorganiques semi-conducteurs sont en alternance avec les cations organiques amines. Les groupements  $\text{NH}_3$  terminaux des chaînes organiques viennent se loger dans les cavités vides entre les octaèdres en assurant des liaisons hydrogène avec les halogènes  $\text{N-H}\cdots\text{X}$ . Les feuillets pérovskites d'octaèdres  $[\text{MX}_6]$  sont en alternance:

- soit avec une monocouche d'un cation organique diamine  $(\text{NH}_3\text{-R-NH}_3)^{2+}$ , tel que la molécule organique couvre tout l'espace entre deux couches inorganiques adjacentes et interagit avec ces dernières par les groupements ammoniums qui se trouvent à ses extrémités [1 ,1 ].

- soit avec une double couche d'un cation organique monoamine  $(\text{R-NH}_3)^+$ , tel que les groupes organiques R sont étendus dans l'espace inter couches et interagissent entre eux en assurant les liaisons inter feuillets, ces interactions peuvent inclure : les liaisons hydrogène ou des interactions de Vander Waals [1 - ].

Les feuillets inorganique peuvent contenir plusieurs couches d'octaèdres  $[\text{MX}_6]$ , ces couches sont connectées entre eux par les halogènes occupant les sites latéraux dans l'octaèdre, on parle ici de monocouches, bicouches, ou tricouches (figure V-5).

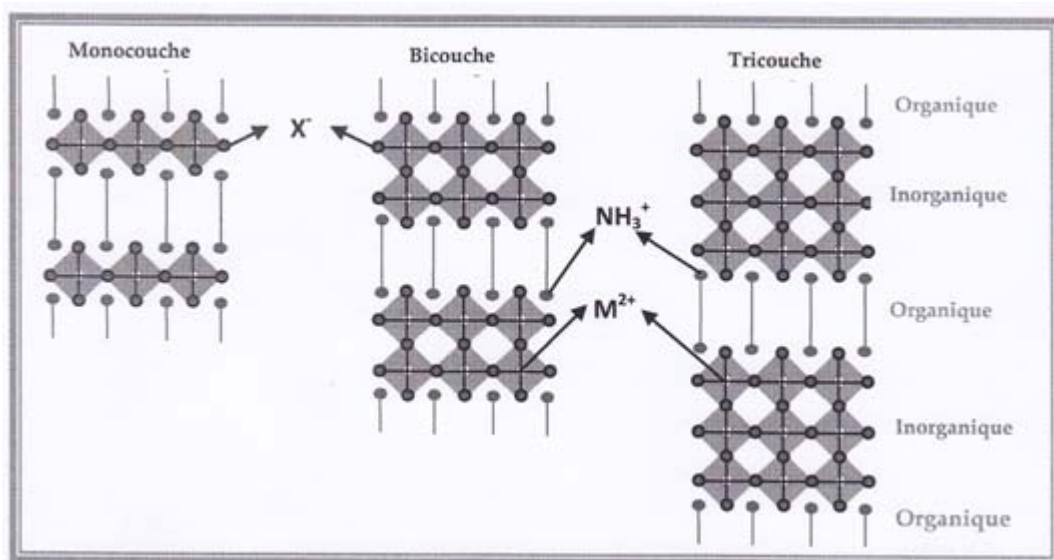


Figure V-5 : La structure en couche des matériaux hybrides de types pérovskites.

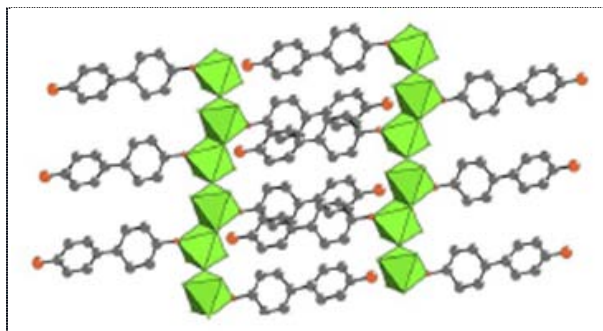
Généralement les octaèdres qui forment le ruban sont distordus, ceci est dû à plusieurs effets tels que la participation de la molécule de solvant à la coordination du métal, la différence entre la coordination des atomes de chlore et à la liaison hydrogène. La partie anionique de certains composés se présente sous forme de ruban qui est construit par la répétition d'unité répétitive formée par quatre octaèdres dont chacun partage une arête avec son voisin. La molécule du solvant participe à la coordination du métal en occupant le sommet non partagé de l'octaèdre tel que le composé (CH<sub>3</sub>-NH-CH<sub>3</sub>) Cd<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub>. H<sub>2</sub>O [ ]. Les chaînes anioniques de certains composés tel que [NH<sub>2</sub> (C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>) NH<sub>3</sub>]<sub>2</sub> Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [ ] qui est construit par la répétition d'unité répétitive formée d'octaèdres MoO<sub>5</sub>N dont chacun partage une arête et un sommet avec son voisin, (*figure V-6*). La partie inorganique d'autres composés est constituée de chaînes sous formes de zigzag entre lesquelles s'intercalent deux entités cationiques tel que le cas du composé [NH<sub>2</sub>C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>NH<sub>3</sub>]<sub>2</sub> Mo<sub>5</sub>O<sub>16</sub> [ ] où les couches anioniques ont une arête commune. D'autres matériaux sont attachés par des sommets formant des plans parallèles tel que H<sub>3</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>4</sub> [ ] (*figure V-6*).

#### *II-2-4- Composés hybrides à réseau anionique 3D*

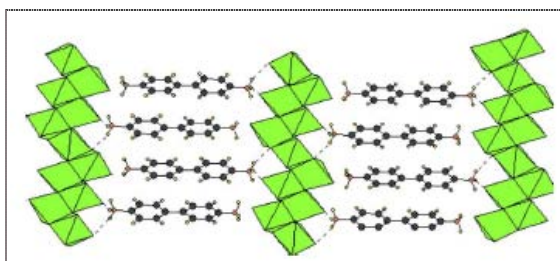
Ce sont des composés hybrides qui cristallisent dans des structures du types pérovskites tridimensionnelles, on peut citer : C<sub>5</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>TlCl<sub>5</sub> [ ], C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>NCuBr<sub>2</sub> [ ], (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NHCdCl<sub>3</sub> [ ], ... L'étude du composé C<sub>5</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>TlCl<sub>5</sub> [2] montre une chaîne infinie des octaèdres [TlCl<sub>6</sub>]<sup>3n-</sup> liés entre eux par deux sommets formant une chaîne en Zigzag dans la direction de l'axe (a). Les cations diammoniums [NH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>NH<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> sont situés entre les chaînes d'octaèdres.

D'autres composés partagent une face entre eux. En effet, une étude structurale de (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NHCdCl<sub>3</sub> [ ] montre que l'environnement des atomes de cadmium est octaédriques faiblement distordu. Chaque atome est entouré par six atomes de chlores, Les angles Cl-Cd-Cl sont compris entre 83,8° et 180°, légèrement différents aux valeurs idéales (90 et 180°). Les octaèdres de CdCl<sub>6</sub> partagent entre eux une face contenant trois atomes de chlores donnant naissance à des chaînes infinies, isolés de formule (CdCl<sub>3</sub>)<sup>n-</sup> (*figure V-7*). La structure de ce composé est stabilisée par des forces électrostatiques entre les différentes chaînes.

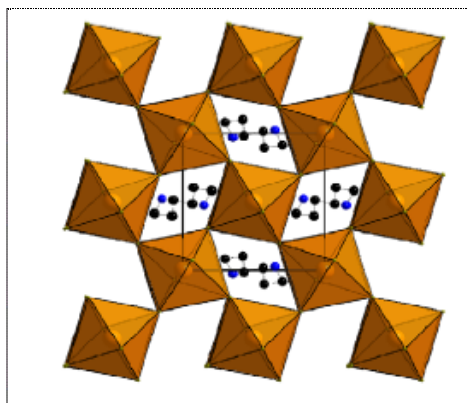




Chaines octaédriques partageant entre eux un sommet et une arête [ ].



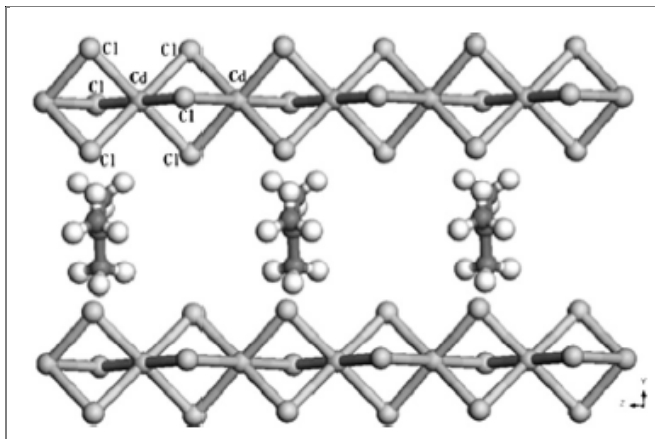
Chaines octaédriques partageant entre eux une arête [ ].



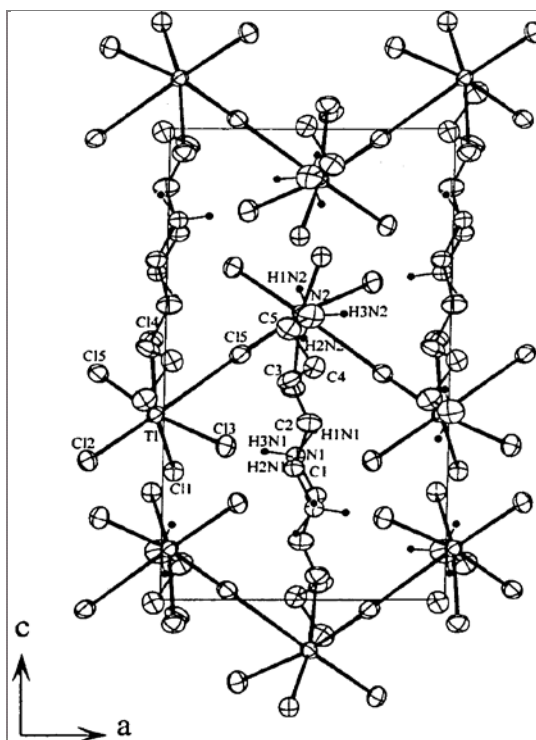
Chaines octaédriques attachées par leurs sommets [ ].

**Figure V-6** : Exemples de composés hybrides à réseau anionique 2D.





Chaines octaédriques partagent entre eux une face [2 ].



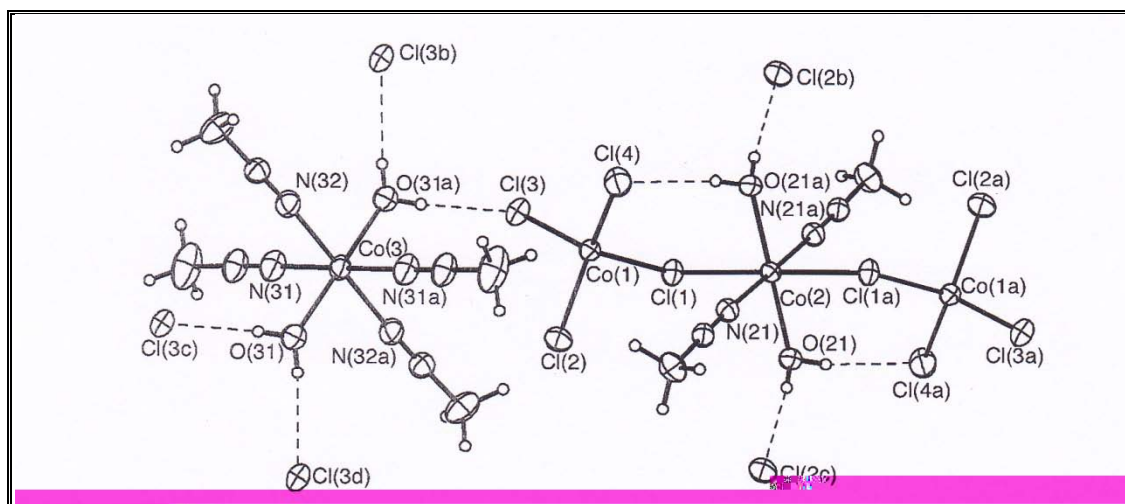
Chaines octaédriques partagent entre eux deux sommets [2 ].

**Figure V-7** : Exemples de composés hybrides à réseau anionique 3D.

### II-3- Composés à environnements mixtes (tétraédriques et octaédriques)

Les matériaux à structures mixtes sont rares dans la bibliographie malgré leurs propriétés intéressants, tels que C<sub>48</sub>H<sub>40</sub>PtSb<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> [2 ], C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Co<sub>4</sub>Cl<sub>8</sub> [2 ]...

La cohésion entre les tétraèdres et les octaèdres peut être assurée soit par des liaisons hydrogène, soit liés par leurs sommets. La *figure V-8* présente un exemple de structure mixte (tétraédrique et octaédrique).



**Figure V-8** : Exemple d'une structure Mixte : tétraédriques-octaédriques

C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Co<sub>4</sub>Cl<sub>8</sub> [2 ].

## II- Caractéristiques de la benzidine : chaîne organique

La benzidine est une amine aromatique primaire dont la formule moléculaire est C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>. Parmi les synonymes de la benzidine, notons la 4,4'-bianiline, la 4,4'-biphényldiamine, le 4,4'-diaminodiphényle et la 4,4'-diphénylènediamine. A la température ambiante, la benzidine est blanche ou rougeâtre et se présente sous forme de cristaux, de poudre ou des feuillets. Elle a une pression de vapeur de  $6,6 \times 10^{-2}$  Pa à 25 °C et une solubilité dans l'eau de 500 mg/L à 25 °C. Sa fabrication commerciale passe par la réduction alcaline du nitrobenzène. On utilise principalement cette molécule organique comme composé intermédiaire pour la fabrication des colorants et des pigments. On peut également l'utiliser pour l'analyse de divers cations et anions inorganiques dans diverses analyses organiques ainsi que pour le dosage du sang en médecine clinique et légale et comme colorant en microscopie.

Sa pénétration dans l'environnement se fait à partir de toute étape de la production de l'entreposage, du transport, de l'utilisation et de l'élimination de la benzidine elle-même ou de substances qui en contiennent (par exemple des colorants et des pigments) ou peut-être aussi par le transport atmosphérique ou par voie d'eau de benzidine.

Le 4,4'-diaminodiphényle (benzidine) a été utilisé d'après la littérature uniquement dans la synthèse et l'étude structurale de deux composés à base de l'élément molybdène [1].

### **III- Etude des composés de type $R_nMX_3$ ( $n=1, 2, 3, 4 \dots$ ), $RMX_4$ et $RMX_5$**

Une étude bibliographique sur les composés halogénés des métaux divalents ou trivalents avec différents cations organiques montre plusieurs types d'environnements du métal utilisé. Ceci nous a conduits à classer ces halogénométallates organiques en trois familles.

Dans cette partie, nous nous intéressons à la description des structures cristallines des composés ayant la formule  $R_nMX_3$ ,  $RMX_4$  et  $RMX_5$ .

#### **III-1- Famille des composés de type $RMX_3$ :**

- Les composés de type  $R_1MX_3$  : ces composés se polymérisent, donnant naissance à des bipyramides triangulaires [2 - 4], formant des chaînes infinies unidimensionnelles orientées suivant un axe bien déterminé de la maille. Au sein d'une bipyramide triangulaire, les distances des liaisons équilatérales sont plus faibles que celles des liaisons axiales. Ce type de composé peut cristalliser en donnant naissance à une coordination tétraédrique [5] ou octaédrique [6] du métal.

- Les composés de type  $R_2MX_3$  : ces complexes possèdent deux types de structures : des bipyramides triangulaires isolés [7 - 9] et des dimères octaédriques (isolés) qui partagent entre eux deux sommets [10].

- Les composés de type  $R_3MX_3$  : les études réalisées sur ce type de composé montrent que la coordination du métal est octaédrique [11].

- Les composés de type  $R_4MX_3$  : dans cette famille l'environnement du métal est aussi octaédrique [12].

#### **III-2- Famille des composés de type $RMX_5$**

Dans ce type de composés, les groupements  $[MX_5]^{2-}$  présentent les arrangements atomiques suivants :

- Tétraédrique si l'un des atomes de l'halogène est libre (entité anionique de la forme  $([MX_4] \cdot X)$  [13, 14, 15];

- Pyramidale à base carrée [16];

- Bipyramidale triangulaire [17];

- Octaédrique [ ].

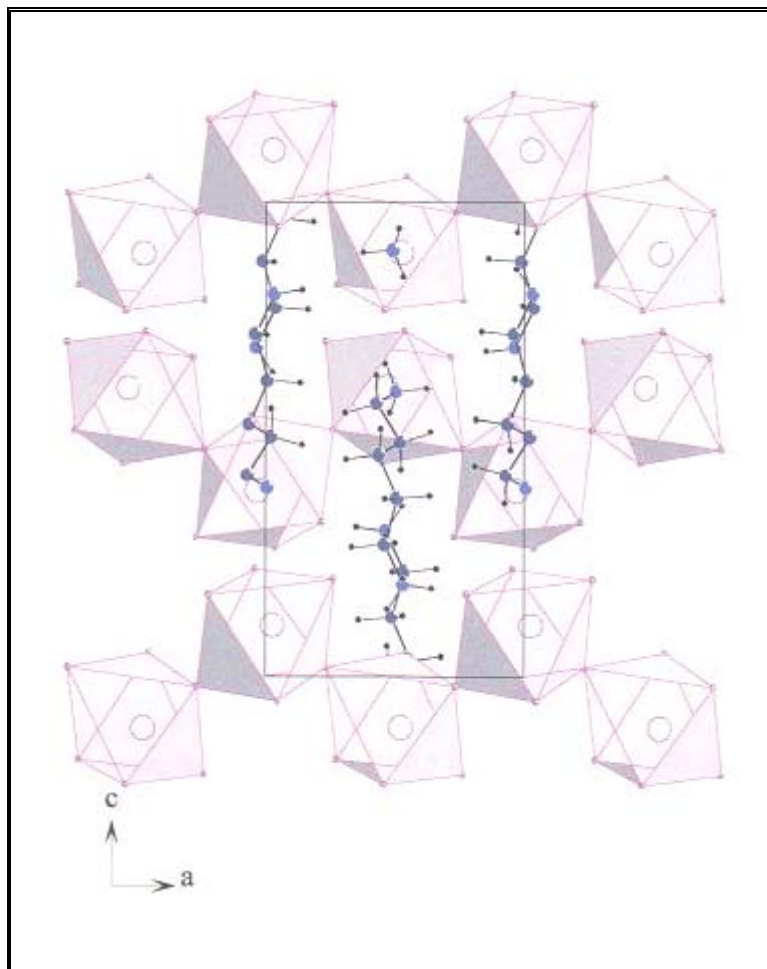
### III-3- Etude structurale des composés de type RMX<sub>5</sub>

#### ✚ Etude structurale du composé [NH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>NH<sub>3</sub>] TlCl<sub>5</sub>

Ce composé cristallise dans le système orthorhombique avec un groupe d'espace P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>.

**La figure V-9** représente une projection de la structure du composé [NH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>NH<sub>3</sub>] TlCl<sub>5</sub> dans le plan (a, c). L'étude de cette dernière montre une chaîne infinie des octaèdres [TlCl<sub>6</sub>]<sub>n</sub><sup>3n-</sup> liés entre eux par deux sommets formant une chaîne en Zigzag dans la direction de l'axe (a). Les cations diamoniiums [NH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>NH<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> sont situés entre les chaînes octaèdres. La cohésion de l'édifice cristallin est assurée par des liaisons hydrogène N-H ...Cl. Les distances Tl-Cl varient de 2,461(3) à 3,182(3) Å et quatre liaisons Tl-Cl sont équivalentes de l'ordre de 2,5 Å. Ces valeurs sont inférieures à la somme des rayons de Vander Waals des atomes de thallium et de chlore (3 Å selon Pauling). Les deux autres sont plus longues de l'ordre de 2,7Å et 3,2 Å. Ces longues distances sont dues à l'établissement de fortes liaisons par ponts hydrogènes entre les atomes de chlore et les atomes d'hydrogène des azotes terminaux du groupement organique (**figure V.9**).

Les valeurs des angles des liaisons Cl-Tl-Cl varient de 84,74(1) à 115,28(1). Dans le cation organique [NH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>NH<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>, les liaisons C-N des bouts de la chaîne valent 1,44 Å et les quatre liaisons C-C sont comprises entre 1,490(2) et 1,539(2) Å. Les angles N-C-C et C-C-C prennent des valeurs très proches comprises entre 110,7(11) et 114,3(1) °.



**Figure V.9 :** structure du composé  $[NH_3(CH_2)_5NH_3]TlCl_5$  [ ]

Il y a un intérêt continu dans la chimie des amines en raison de leur capacité à interagir avec des cations métalliques et les deux espèces anioniques [ - ]. Des complexes de métaux de transition d'amines ont été synthétisés afin d'étudier la façon dont les groupes fonctionnels affectent leur géométrie de coordination et les propriétés chimiques [ , ]. Ce complexe est devenu très important. Il possède diverses structures tridimensionnelles et fascinantes doués des propriétés magnétiques intéressantes [ - ]. Ils trouvent des applications dans différents domaines tels que la catalyse et la chimie bio-inorganique [ ]. Les complexes métalliques d'amines sont également testés dans la médecine, la radio immunothérapie [ - ], le diagnostic de cancer et le traitement de la tumeur [ ]. L'un des groupes les mieux étudiés de halogénure de métaux de transition complexes, à la fois en solution et à l'état solide, sont les complexes d'halogénures de cobalts (II). Des amines ne forment pas des produits d'addition avec du

chlorure de cobalt (II) même dans des réactions où les amines eux-mêmes sont protonés [ 61].

Les composés [Co (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NO)<sub>6</sub>] X<sub>2</sub> (X =ClO<sub>4</sub>-BF<sub>4</sub>-NO<sub>3</sub>-I-) et Cs<sub>2</sub>CoCl<sub>4</sub>, se sont de bons exemples de S= ½ et qui ont un comportement antiferromagnétique [ 2- 8]. Nous rapportons ici la synthèse et l'étude structurale et magnétique de cette nouvelle famille. Les propriétés magnétiques pour cette famille est étudiées en détail en fonction de la température et du champ magnétique. Certains modèles théoriques ont été développés pour calculer l'anisotropie aléatoire [69- 2]. En outre, dans ce travail, nous avons étudié les propriétés magnétiques et électroniques du composé [C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>] ClCoCl<sub>4</sub>. Cette dernière est effectuée par des calculs ab initio basés sur le code approprié Wen 2K et la méthode FLAPW.

### **III.4.Préparation chimique**

La méthode utilisée pour la préparation des cristaux est dite « méthode par voie chimique douce ou humide » basée sur un mélange des réactifs dissous dans des solvants appropriés.

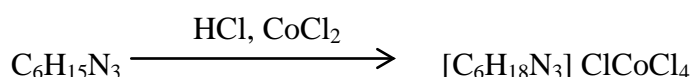
✚ Réactifs de commerce utilisés

- Amine organique [C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>]: - 1,4-bis (3-aminopropyl) piperazine (pureté 99% ; FLUKA) ;
- Chlorure de cobalt (II) CoCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O: poudre (pureté 98% ; FLUKA)
- Solvants (eau, alcool, acétone).
- Acide chlorhydrique (37%) ;

✚ Méthode d'élaboration et d'analyse du matériau.

Le composé [C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>] ClCoCl<sub>4</sub> a été préparé à partir d'une solution aqueuse de 2-amino-4-méthylpyridine et de di-chlorure de cobalt (II) dans les proportions molaires 2:1. Ces réactifs sont dissous dans un volume minimum d'acide chlorhydrique dilué (1M) puis abandonnée à la température ambiante. Dans quelques jours, des cristaux bleus de forme prismatiques de différentes tailles apparaissent. Ces derniers sont triés du mélange et séchés puis stockés dans un récipient étanche afin de réaliser les études prévues.

La réaction mise en jeu est la suivante:



Pour analyser cet échantillon, il faut tout d'abord vérifier sa bonne cristallisation par diffraction des rayons X sur le monocristal. Ensuite nous avons étudié les propriétés magnétiques et finalement effectuée par la méthode FLAPW [ 3] des calculs DFT en utilisant l'approximation de densité locale avec des fonctions d'onde. La fonction de base occupée à l'intérieur de chaque sphère atomique est une dilatation linéaire de la solution radiale d'un potentiel sphérique multiplié par des harmoniques sphériques.

Dans la région interstitielle, la fonction d'onde a été prise comme une extension d'ondes planes. Les électrons de cœur et de valence ont été décrits par des fonctions d'onde atomiques qui ont été résolus en utilisant la partie relativiste actuelle sphérique. Ces calculs ont été effectués par FLAPW avec les paramètres de la structure cristalline obtenus à partir de nos mesures de rayons X.

#### ***IV: Méthodes et résultats d'analyses***

Les matériaux halogénés obtenus sous forme de cristaux transparents présentent un intérêt important dans leurs applications.

##### ***IV.1- Etude structurale du composé [C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>]<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub>***

###### *Conditions d'enregistrement et de résolution de la structure*

La collecte des données a été effectuée sur un monocristal de forme prismatique de dimension : (0,04 x 0,06 x 0,08) mm<sup>3</sup>.

2524 réflexions ont été mesurées dans un domaine angulaire  $\theta$  variant de 6,75 à 27,96° et les intervalles des indices de Miller hkl (h :3 → 12; k :0 → 20 et l : -13 → 12).

Les conditions de la collecte et de traitement de données sont regroupées dans le [tableau V.3](#). Les corrections de Lorentz et de polarisation ont été effectuées. La correction d'absorption a été menée au moyen de la méthode SADABS [ 4].

La structure a été résolue dans le groupe d'espace *C* 2/c en utilisant la méthode directe au moyen du programme SHELX-S 97 [ 5]. Une solution renferme les positions de l'atome de cobalt, les deux atomes de chlorures et un atome d'azote est proposée.

L'affinement de cette structure est réalisé en utilisant le programme SHELX-L 97 [ 5].

## Chapitre V : Etude des propriétés structurales, magnétiques et électroniques de [C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>] ClCoCl<sub>4</sub>

**Table V.3 :** Données relatives aux conditions expérimentales de la collecte et à l'affinement de la structure.

### Données radio cristallographique

|  |  |
|--|--|
| formule chimique:                        | [C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> ] ClCoCl <sub>4</sub> |
| masse molaire (g. mol <sup>-1</sup> )    | 371.41   |
| Dimensions du cristal (mm <sup>3</sup> ) | 0.04 x 0.06 x 0.08   |
| Couleur/forme                            | bleu/prismatique   |
| système cristallin                       | Monoclinique   |
| Groupe d'espace                          | P2 <sub>1</sub>  |
| Paramètre de la maille                   | $a = 7.2113 \text{ \AA}$   |
|  | $b = 12.4844 \text{ \AA}$  |
|  | $c = 8.0554 \text{ \AA}$   |
|  | $\beta = 97.274^\circ$   |
|  | $V = 719.38 \text{ \AA}^3$   |
|  | $Z = 2$  |

### Collecte des données

|                                   |   |
|-----------------------------------|---|
| Température                       | 293 K   |
| Radiation : $\lambda(\text{\AA})$ | Ag K $\alpha$ ( $\lambda = 0.56087 \text{ \AA}$ ) |
| Monochromateur                    | Graphite plate                                    |
| Variation de $\theta(^\circ)$     | 6.75-27.96°                                       |
| Variation de h, k, l              | 3/12,0/20,-13/12                                  |
| Réflexions mesurées               | 2524  |

### Détermination de la structure

|  |                                |
|--|--------------------------------|
| Correction d'absorption                | SADABS                         |
| Résolution de structure                | Méthode direct                 |
| Affinement de structure                | SHELXS-86                      |
|  | SHELXS-97                      |
| Réflexions observées                   | 2524                           |
| [ $F_o > 2\sigma(F_o)$ ]               | $F^2$                          |
| Affinement basé sur                    | 137                            |
| Paramètre affinées                     |                                |
| GOOF                                   | 1.018                          |
| R/Rw                                   | 0.0361/0.0639                  |
| R,Rw(Tous les réflexions)              | 0.0603/0.0701                  |
| $\Delta\rho$ (max)/ $\Delta\rho$ (min) | 0.001/0.307e $\text{\AA}^{-3}$ |

L'examen des séries de différence Fourier a permis de déterminer les positions atomiques de tous les atomes anisotropes de carbone ainsi que l'atome d'azote. Les coefficients d'agitations thermiques ont été déterminés pour tous les atomes. Les positions atomiques des atomes d'hydrogène sont fixées géométriquement. Les facteurs de réliabilité non pondéré et pondéré atteints sont respectivement : R= 0,0603 et Rw = 0,0701. Les positions atomiques finales et les coefficients d'agitations thermiques équivalents sont rapportés dans le [tableau IV-1](#). Les facteurs d'agitations anisotropes sont consignés dans le [tableau V-4](#).



**Chapitre V : Etude des propriétés structurales, magnétiques et électroniques de  
[C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>] ClCoCl<sub>4</sub>**

---

**Table V.4 :** Positions atomiques et  $U_{eq}$  dans le composé [C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>] ClCoCl<sub>4</sub>.

| ATOMS | X/a         | Y/b         | Z/c         | $U_{eq}$    |
|-------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Co1   | 0,54648(4)  | 0,00846(4)  | 0,59347(6)  | 0,02718(11) |
| Cl1   | 0,55051(9)  | -0,17385(7) | 0,61031(12) | 0,03207(18) |
| Cl2   | 0,47392(10) | 0,04411(8)  | 0,31605(13) | 0,03697(19) |
| Cl3   | 0,33440(10) | 0,07886(9)  | 0,74629(13) | 0,0413(2)   |
| Cl4   | 0,82396(8)  | 0,08039(8)  | 0,69991(11) | 0,03323(17) |
| Cl5   | 1,05016(14) | 0,34607(10) | 0,79781(14) | 0,0452(2)   |
| C1    | 0,5851(4)   | 0,3069(4)   | -0,0262(5)  | 0,0360(8)   |
| C2    | 0,6974(3)   | 0,2186(3)   | 0,0659(4)   | 0,0297(7)   |
| C3    | 1,0147(4)   | 0,1403(3)   | 0,1450(5)   | 0,0329(7)   |
| C4    | 0,9994(4)   | 0,1148(3)   | 0,3251(5)   | 0,0340(7)   |
| C5    | 0,9546(4)   | 0,3061(4)   | 0,3811(5)   | 0,0343(8)   |
| C6    | 0,9675(4)   | 0,3306(3)   | 0,2008(5)   | 0,0311(6)   |
| N1    | 0,5939(5)   | 0,3027(4)   | -0,2080(5)  | 0,0445(8)   |
| N2    | 0,9054(3)   | 0,2388(3)   | 0,0879(3)   | 0,0250(5)   |
| N3    | 1,0621(3)   | 0,2069(3)   | 0,4357(4)   | 0,0317(6)   |

**Table V.5 :** Les différentes liaisons et angles établie dans la structure du composé [C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>] ClCoCl<sub>4</sub>.

**CoCl<sub>4</sub>**

les distances (Å)

|          |            |
|----------|------------|
| Co - Cl1 | 2,2800(9)  |
| Co - Cl2 | 2,2737(11) |
| Co - Cl3 | 2,2591(9)  |
| Co - Cl4 | 2,2607(8)  |

les angles

|                |           |
|----------------|-----------|
| Cl2 - Co - Cl1 | 104,69(4) |
| Cl3 - Co - Cl2 | 111,84(4) |
| Cl3 - Co - Cl1 | 111,12(4) |
| Cl4 - Co - Cl1 | 111,71(4) |
| Cl4 - Co - Cl2 | 112,18(3) |
| Cl3 - Co - Cl4 | 105,46(4) |

**groupe Organique**

les distances (Å)

|         |          |
|---------|----------|
| C1 - C2 | 1,506(5) |
| C3 - C4 | 1,503(6) |
| C5 - C6 | 1,499(5) |
| C1 - N1 | 1,475(6) |
| C2 - N2 | 1,509(3) |
| C3 - N2 | 1,501(5) |
| C4 - N3 | 1,489(6) |
| C5 - N3 | 1,498(5) |
| C6 - N2 | 1,496(5) |

les angles (°)

|              |          |
|--------------|----------|
| C1 - C2 - N2 | 113,6(3) |
| N1 - C1 - C2 | 112,0(3) |
| C3 - N2 - C2 | 112,0(3) |
| N2 - C3 - C4 | 111,7(3) |
| N3 - C4 - C3 | 111,1(3) |
| N3 - C5 - C6 | 111,1(3) |
| N2 - C6 - C5 | 112,4(3) |
| C4 - N3 - C5 | 110,8(3) |
| C6 - N2 - C3 | 109,7(3) |
| C6 - N2 - C2 | 114,6(2) |

Les liaisons hydrogène

|                           | D-H (Å) | H...A (Å) | D..A (Å) | D-H...A (Å) |
|---------------------------|---------|-----------|----------|-------------|
| N3-H3A...Cl1 <sup>a</sup> | 0,900   | 2,396     | 3,229    | 153,94      |
| N3-H3B...Cl4              | 0,900   | 2,569     | 3,301    | 138,95      |
| N3-H3B...Cl5              | 0,900   | 2,824     | 3,406    | 123,60      |
| N3-H3B...Cl3 <sup>b</sup> | 0,900   | 2,855     | 3,380    | 118,68      |
| N2-H2A...Cl5 <sup>c</sup> | 0,910   | 2,130     | 2,994    | 158,21      |
| N1-H1A...Cl2 <sup>d</sup> | 0,890   | 2,396     | 3,158    | 143,66      |
| N1-H1A...Cl1 <sup>d</sup> | 0,890   | 2,846     | 3,289    | 112,37      |
| N1-H1B...Cl3 <sup>e</sup> | 0,890   | 2,537     | 3,357    | 153,59      |
| N1-H1B...Cl4 <sup>e</sup> | 0,890   | 2,882     | 3,364    | 115,68      |
| N1-H1C...Cl5 <sup>e</sup> | 0,890   | 2,463     | 3,329    | 164,42      |

<sup>a</sup> Code de symétrie = -x+2, y+1/2, -z+1 <sup>b</sup> Code de symétrie = x+1, y, z

<sup>c</sup> Code de symétrie = x, y, z-1

<sup>d</sup> Code de symétrie = -x+1, y+1/2, z

<sup>e</sup> Code de symétrie = x, y, z-1

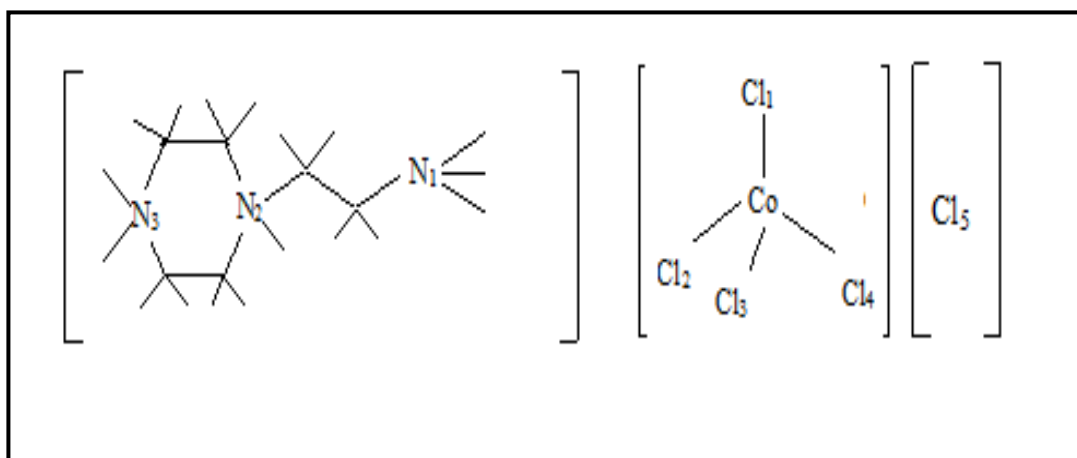
**VI.2 : Description de la structure**

L'arrangement atomique de ce composé ([C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>] ClCoCl<sub>4</sub>) *figures V.10* peut être décrit par une alternance de couches organiques et inorganiques selon le plan [a,b] *figure V.11*.

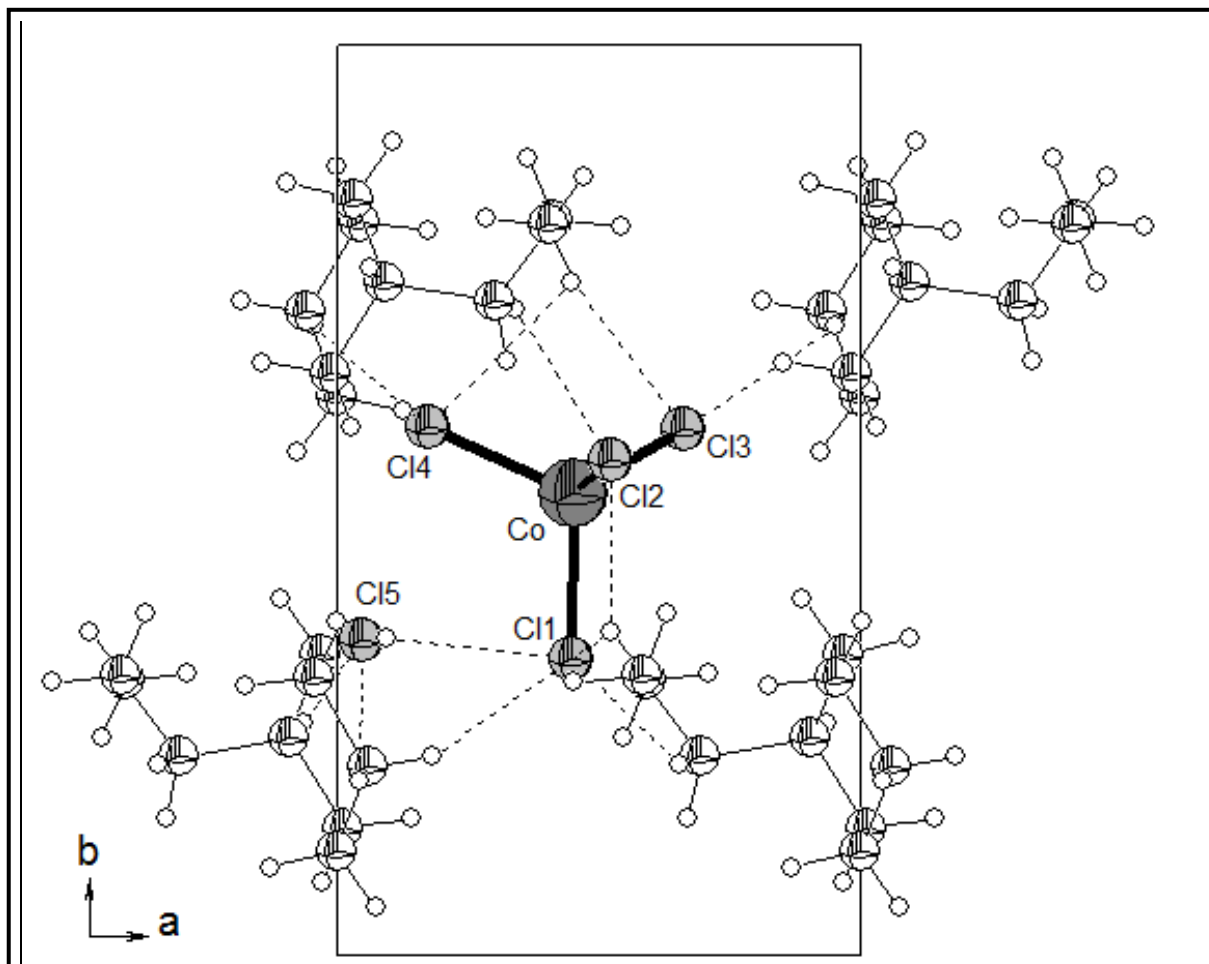
## Chapitre V : Etude des propriétés structurales, magnétiques et électroniques de $[C_6H_{18}N_3] ClCoCl_4$

Une couche anionique est observée à  $x=0.5$ . Cette couche est formée par des tétraèdres de  $CoCl_4^{2-}$  isolés. La couche organique est formée de deux feuillets de cations  $[C_6H_{18}N_3]^{3+}$ . Les cations sont disposés en chaînes infiniment parallèles à la direction [011] (*figure V.II*). Dans chaque feuillet, les cations organiques orientent leurs atomes d'azote (N1, N2 et N3) vers la couche inorganique voisine à fin d'établir des liaisons d'hydrogène pour assurer la cohésion entre les couches organiques et inorganiques. Chaque cation établit une liaison bifurcate à travers l'atome d'hydrogène de l'atome d'azote du groupement pyridine avec deux atomes de chlorures équivalents du même tétraèdre. Les deux atomes d'hydrogène du groupement  $NH_2$  relient les deux tétraèdres  $CoCl_4$  voisins. Cette disposition est en concordance avec les composés organiques rapportées à la bibliographie [ 6, 7].

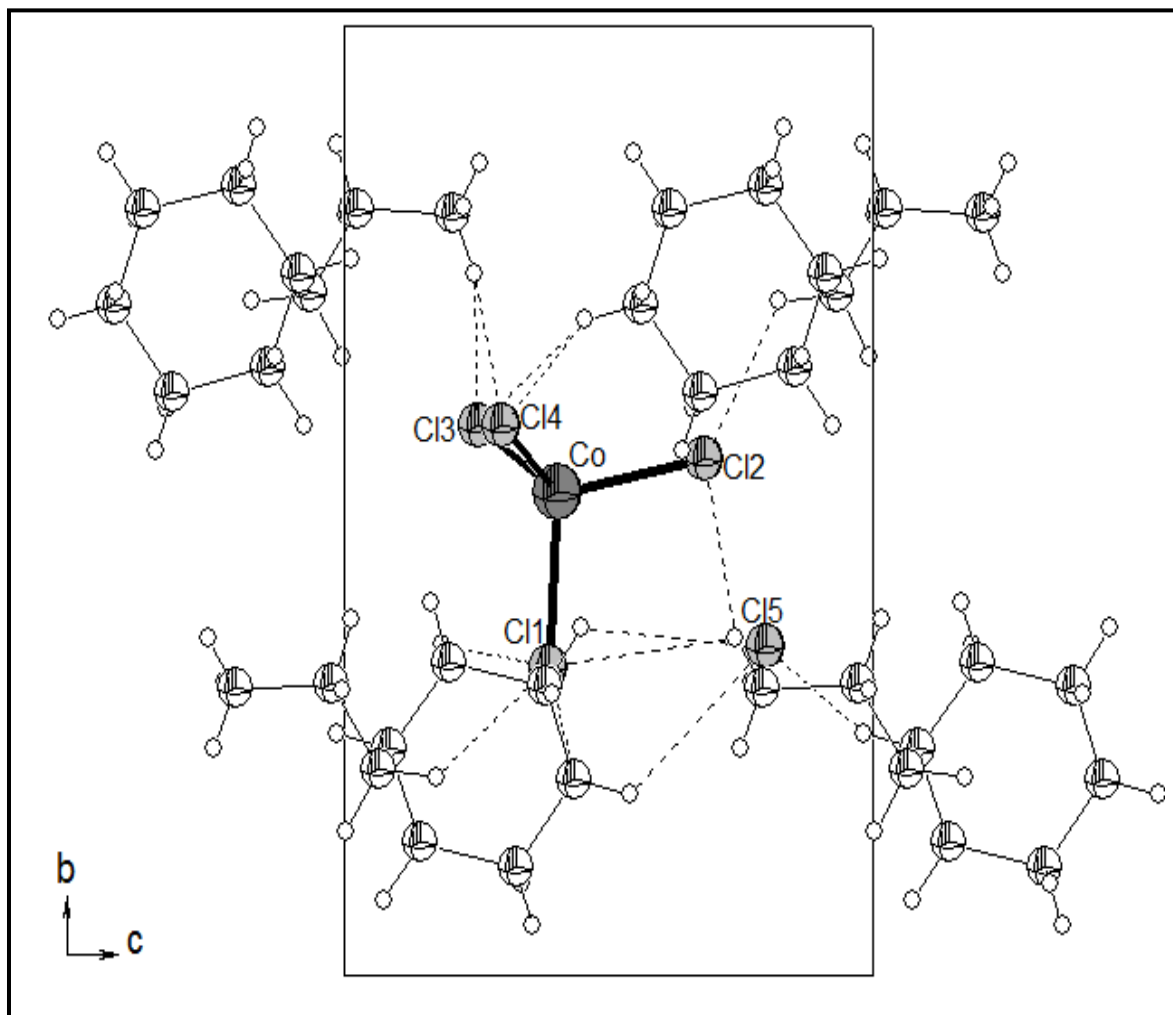
Dans cette structure, on remarque que chaque cation se situe entre quatre tétraèdres anioniques (*figure V.12*).



*Figure V.10:* La structure chimique de  $[C_6H_{18}N_3] ClCoCl_4$ .



*Figure. V.11:* Projection de la structure [C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>] ClCoCl<sub>4</sub> dans le plan (a, b)



**Figure. V.12:** Illustration d'une partie du réseau de liaisons hydrogène dans la structure de [C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>] ClCoCl<sub>4</sub>.

✚ Géométrie de l'anion CoCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>

L'arrangement peut être décrit comme un arrangement d'atomes de chlore avec un atome de cobalt placé au centre de gravité du tétraèdre [CoCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>. Les angles entre le cobalt et les différents atomes de chlore qui constituent le tétraèdre sont compris entre

## Chapitre V : Etude des propriétés structurales, magnétiques et électroniques de [C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>] ClCoCl<sub>4</sub>

104,69 (4)<sup>o</sup> et 112,18 (3)<sup>o</sup>. La valeur moyenne des angles Cl-Co-Cl est de l'ordre de 111,99<sup>o</sup> proche de la valeur 109,47<sup>o</sup> d'un tétraèdre régulier.

L'environnement du cobalt, dans ce composé, est caractérisé par quatre liaisons Co-Cl dont les distances sont comprises entre 2,2591 (6) et 2,2800 (6) Å, la moyenne des distances entre cobalt et chlore est égale à 2,2686 Å, les tétraèdres CoCl<sub>4</sub> sont très distordus. Ces valeurs sont comparables avec les distances et les angles trouvées dans des composés contenant des anions CoCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> [ 8-79]. Les distances et les angles des liaisons décrivant ces groupements tétraédriques sont consignés dans le *tableau V-6*.

Généralement, les longueurs de liaison de Co-Cl et les angles Cl-Co-Cl dans l'anion [CoCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> ne sont pas égaux entre eux, mais varient en fonction de l'environnement autour des atomes de chlore. Les différences dans les longueurs de liaison Co-Cl corrélerent avec le nombre de liaisons hydrogènes accepté par l'atome de chlore Cl: les liaisons Co-Cl1 et Co-Cl3 sont évidemment plus longue que les liaisons Co-Cl2 et Co-Cl4. Les valeurs des indices de distorsion des différents angles et liaisons dans les tétraèdres [CoCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> sont donnée par le tableau V.6.

**Table V.6 :** Distances interatomiques (Å) et angles de liaisons (°) dans le tétraèdre CoCl<sub>4</sub>

| Liaison | Indice de distorsion des liaisons |
|---------|-----------------------------------|
| Co-Cl1  | 1,2562 10 <sup>-3</sup>           |
| Co-Cl2  | 5,62 10 <sup>-4</sup>             |
| Co-Cl3  | 1,046 10 <sup>-3</sup>            |
| Co-Cl4  | 8,70 10 <sup>-4</sup>             |

| Les angles | Indice de distorsion des angles |
|------------|---------------------------------|
| Cl2-Co-Cl1 | 0,010                           |
| Cl3-Co-Cl1 | 2,232 10 <sup>-4</sup>          |
| Cl3-Co-Cl1 | 1,294 10 <sup>-3</sup>          |
| Cl4-Co-Cl1 | 4,16 10 <sup>-4</sup>           |
| Cl4-Co-Cl2 | 2,82 10 <sup>-4</sup>           |
| Cl3-Co-Cl4 | 9,71 10 <sup>-3</sup>           |

Avec:

$$ID(Co-Cl) = \sum_{i=1}^{n_1} \frac{|d_i - d_m|}{n_1 d_m}; \quad ID(Cl-Co-Cl) = \sum_{i=1}^{n_2} \frac{|a_i - a_m|}{n_2 a_m}$$

où  $d$  = distance Co-Cl,  $a$  = angle Cl-Co-Cl,  $m$  = valeur moyenne, et  $n_1$  et  $n_2$  valent 4 et 6 pour le tétraèdre.

✚ *Géométrie et coordination de cation [C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>*

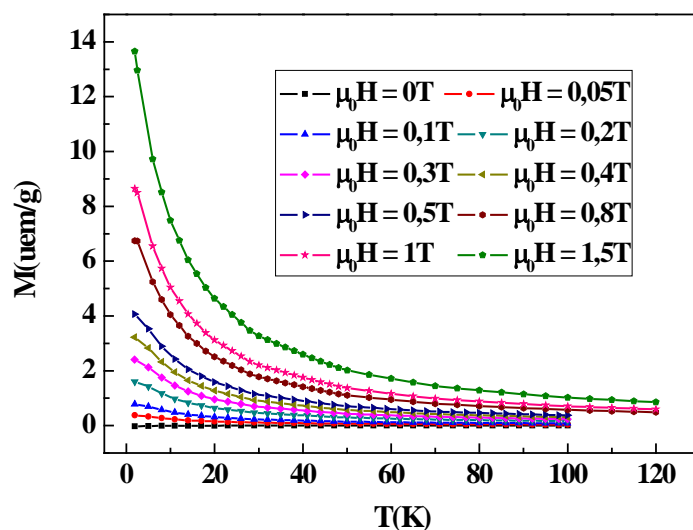
Le groupement organique est situé dans le plan (b, c) (*Figure. V. 12*). Le *Tableau V.5* présente les principales caractéristiques géométriques des cations [C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>. Les longueurs C-N obligataires varient de 1,475 (6) à 1,501 (5) Å. Les longueurs des liaisons C-C varient de 1,499 (5) à 1,506 (5) Å. elles sont en accord avec ce qui se trouve dans les composés apparentés [ 0]. Les entités [C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>, [CoCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> et Cl<sup>-</sup> sont liées entre eux par des liaisons hydrogènes, ce qui donne lieu à une construction en trois dimensions de la structure.

*Les liaisons hydrogène*

La *figure. V.12* montre les différentes liaisons hydrogènes (N-H...Cl) établies entre les cations et les anions. D'une couche organique-inorganique à une autre, la cohésion est aussi assurée par des ponts N-H...Cl. Chaque cation établit trois liaisons hydrogène avec les deux couches observées de part et d'autre de sa propre couche.

**IV.3 : Propriétés magnétiques**

Les mesures de l'aimantation (M) en fonction de la température (T) de composé [C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>] ClCoCl<sub>4</sub> pour différents champs magnétiques  $\mu_0 H$  ont été effectuées comme le montre (*figure IV.13*).



**Figure IV.13** : Variation de l'aimantation en fonction de la température, pour différents champs magnétiques.

Cette courbe montre que l'échantillon présente une seule transition magnétique. Il faut noter que l'aimantation diminue lorsque le champ magnétique diminue. La variation de  $dM/dT$  en fonction de température ainsi que la variation de  $\chi T$  sont insuffisantes pour la détermination de la transition magnétique. Par contre la variation de l'inverse la susceptibilité en fonction de la température permet de déterminer cette transition. En se basant sur la théorie de Curie Weiss, on détermine la transition magnétique  $\theta_p$  et la constante de Curie Weiss. La variation de  $\chi^{-1}$  et  $\chi T$  en fonction de la température sont indiquées dans **figure IV.14**.

Un comportement magnétique similaire a été observé pour les divers champs comme le montre l'exemple où  $\mu_0 H = 0,5 T$ . En effet la variation de l'inverse de la susceptibilité est une variation linéaire dans toute la gamme de température, et par conséquent la loi de Curie Weiss est applicable. Par définition la susceptibilité magnétique est la dérivée de

l'aimantation par rapport au champ magnétique  $\chi = \frac{\partial M}{\partial H}$  (**Chapitre(III)**). Dans un cas

plus particulier d'un ion de cobalt, dans lesquels le moment angulaire est bloqué,  $g = 2$ , et l'expression du moment effectif se réduit à :  $\mu_{eff} = g\sqrt{S(S+1)}$  le calcul donne:

$$Co^{2+} \quad 3d^7 \quad S = 5/2 \quad \mu_{eff} (Co^{2+}) = 5,91 \mu_B$$

Les résultats trouvés que se soit les températures de transition, les constantes de Curie Weiss et les moments magnétiques effectifs sont numérisés dans le tableau suivant.

**Tableau .V.7** : Variation de  $\theta_p$ ,  $C$  et du moment effectif expérimental en fonction du champ magnétique.

| $\mu_0 H$ (T) | $\theta_p$ (K) | C (uem/g.K) | $\mu_{eff}^{exp}$ |
|---------------|----------------|-------------|-------------------|
| 0,05          | -10,137        | 91,743      | 5,190             |
| 0,1           | -8,359         | 87,719      | 5,082             |
| 0,2           | -7,356         | 86,956      | 5,060             |
| 0,3           | -6,592         | 84,033      | 4,974             |
| 0,4           | -5,796         | 81,300      | 4,893             |
| 0,5           | -5,188         | 78,741      | 4,810             |
| 0,8           | -4,342         | 75,757      | 4,720             |
| 1             | -3,814         | 74,074      | 4,670             |
| 1,5           | -3,049         | 71,42       | 4,586             |



Les valeurs trouvés de  $\theta_p$  sont négatif ce qui indique les interactions entre les spins sont antiferromagnétiques. Les valeurs de  $\theta_p$  diminuent en valeur absolue lorsque le champ magnétique appliqué augmente et par conséquent donc on se rapproche du comportement ferromagnétique. D'autre part la constante de curie Weiss, ainsi que le moment magnétique effectif diminue lorsque le champ augmente. La diminution du moment magnétique effectif est due aux couplages spin-orbite [57].

Pour les champs forts, on remarque que la valeur théorique du moment magnétique effectif est légèrement plus élevée que les valeurs expérimentales. Par contre, Pour les champs faibles, ils sont presque égaux étant donné que le couplage spin-orbite est négligeable. Dans ces conditions on note qu'un champ faible de l'ordre de 0,05T est suffisant d'orienter les spins dans la même direction.

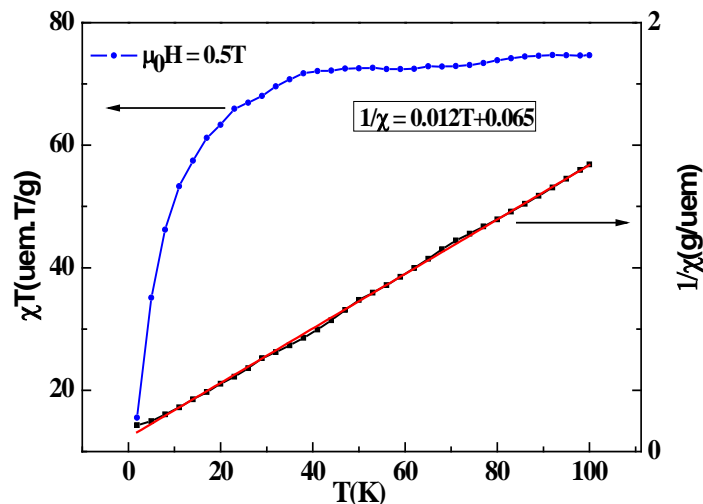


Figure IV.14 : variation de l'inverse de la susceptibilité et de  $\chi T$  en fonction de la température.

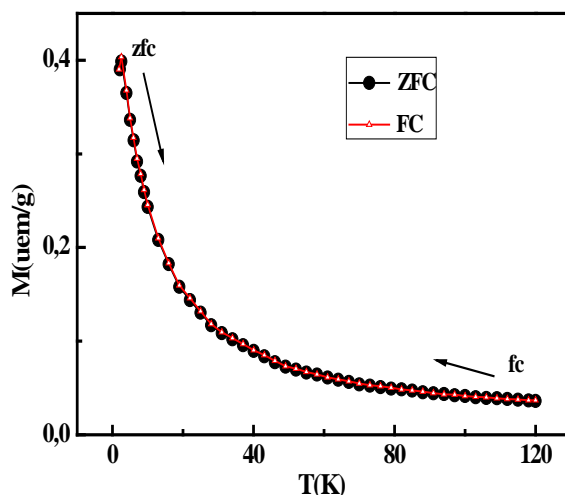
La mesure de l'aimantation en fonction de la température  $M(T)$  a été effectuée suivant les procédures dites *Field-Cooled* (FC) et *Zero-field-cooled* (ZFC) à faible champ magnétique. Le domaine de température exploré est de 2K à 100K.

Les cycles de ces mesures sont donnés comme suit :

- ◆ • **Courbe Zéro Field Cooled (ZFC)**: l'échantillon est refroidi à champ magnétique nul (Zero Field Cooling). Le moment magnétique de l'échantillon est mesuré en augmentant la température à champs 0,05T.

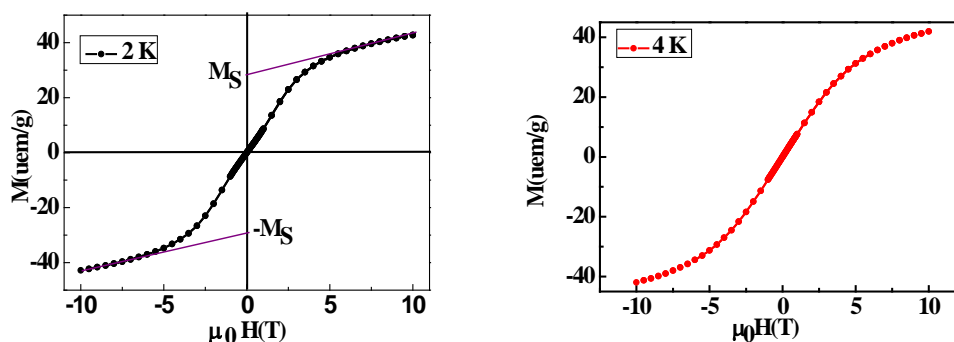
◆ • *Courbe Field Cooled (FC)* : l'échantillon est refroidi sous le même champ magnétique (0,05T) (*Field Cooling*). Le moment magnétique de l'échantillon est mesuré en augmentant la température toujours sous  $H = 0,05T$  (*Chapitre III*).

Les résultats de cette étude sont schématisés sur la *figure V-15*. Elle montre que ce complexe est réversible car les courbes de chauffage et de refroidissement sont superposées.



*Figure V.15* : variation de l'aimantation  $M(T)$ -ZFC et  $M(T)$ -FC Pour le complexe  $[C_6H_{18}N_3] ClCoCl_4$  à un champ magnétique de 0,05T.

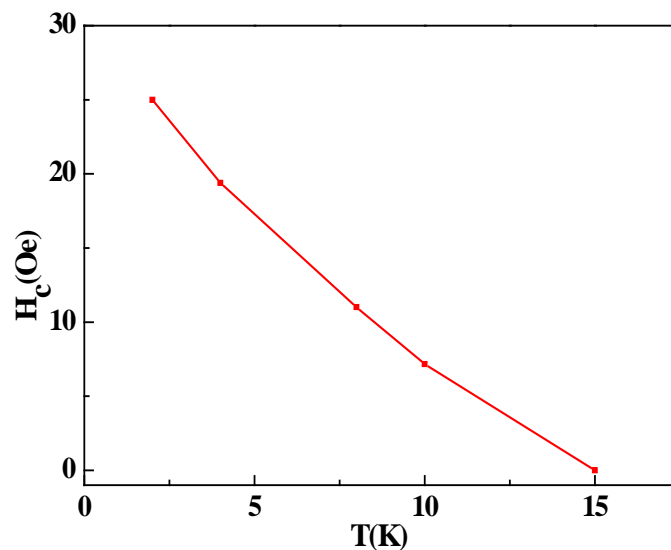
Un comportement hystérétique a été aussi remarqué comme montre les mesures des isothermes de la *figure V.16*.



*Figure IV.16* : Cycle d'hystérésis du complexe  $[C_6H_{18}N_3] ClCoCl_4$  à 2 K.

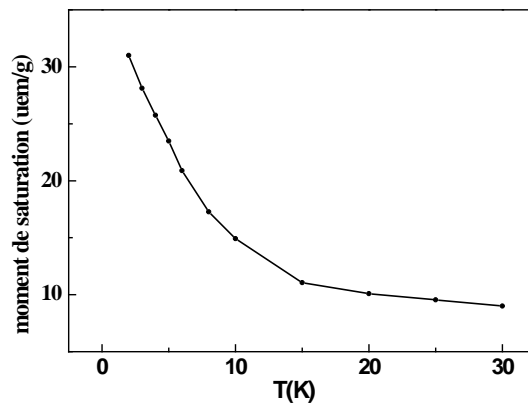
Cette hystérésis montre la présence d'un faible phénomène antiferromagnétique à basse température. D'autre part, dans la partie centrale de l'hystérésis, on peut voir une boucle d'hystérésis avec une aimantation à saturation ( $M_s = 31 \text{ uem / g}$ ), une aimantation

rémanente ( $M_r = 0,2$  uem / g) et un champ coercitivité ( $H_C = 25$  Oe), tandis que pour la température 4K,  $M_s = 28$  uem / g,  $M_r = 0,12$  uem / g et  $H_C = 19,39$  Oe. Pour ces deux températures on a une boucle d'hystérésis. Ces résultats confirment le faible couplage antiferromagnétique à basse température. De plus la *figure IV.9* montre que le champ coercitif  $H_C$  de composé [C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>] ClCoCl<sub>4</sub>, diminue lorsque la température augmente. Par conséquent, le couplage antiferromagnétique disparaît à environ 15K. La valeur maximale de  $H_C$  ne dépasse pas 10mT. Donc ce composé est classé parmi les matériaux doux qui servent de guide aux flux magnétique (transformateurs ou moteurs) ou un détecteur de champ de très faible intensité.

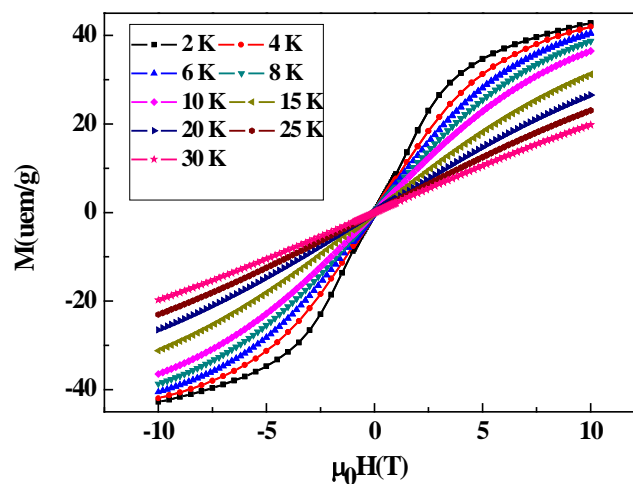


*Figure IV.17 : La variation de  $H_C$  en fonction*

La courbe  $M_s(T)$  révèle un comportement similaire à celui de la  $M(T)$  (*figure IV.18*). Les moments de saturation augmentent lorsque la température diminue, ceci peut être expliqué par la diminution de l'agitation thermique qui s'oppose à l'ordre des moments magnétiques.



*Figure IV.18* : variation de moment de saturation en fonction de la température, de composé [C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>] ClCoCl<sub>4</sub>

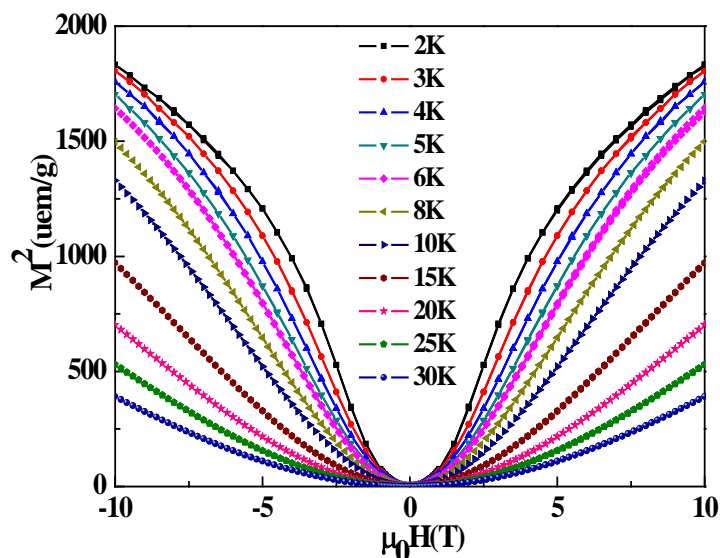


*Figure IV.19* : variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué pour différente température.

La variation de M en fonction de T montre le passage du comportement antiferromagnétique vers le paramagnétique.

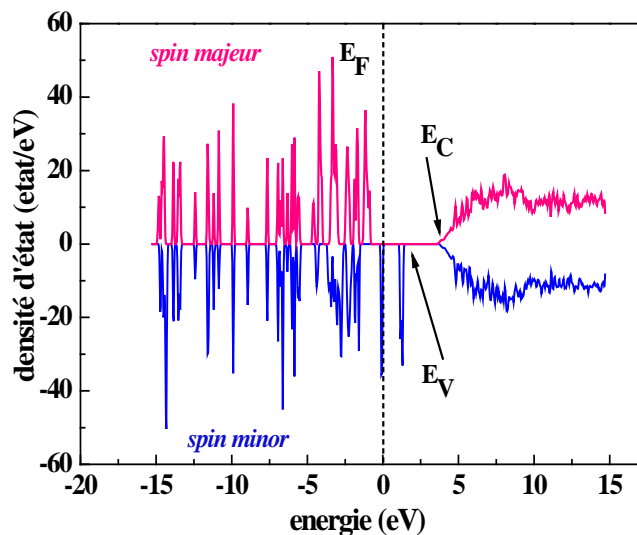
En se basant sur la variation de M en fonction de  $\mu_0H$ , on peut tracer la variation de  $M^2$  en fonction de  $\mu_0H$ .

Un tel comportement est également confirmé par la variation  $M^2$  en fonction de  $\mu_0H$  *Figure IV.20*. En effet la bonne symétrie de ces courbes indique la parfaite réversibilité magnétique du composé [C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>] ClCoCl<sub>4</sub>.



*Figure IV.20* : Variation de  $M^2$  en fonction de  $\mu_0 H$

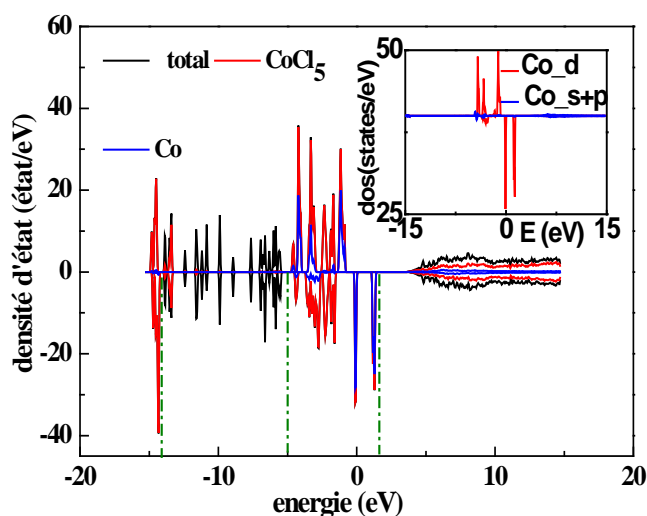
Pour étudier les structures électroniques et magnétiques de composé  $[C_6H_{18}N_3] ClCoCl_4$ . On a fait appel aux calculs ab initio, basé sur la méthode FLAPW, les résultats de calculs sont représentés dans le *Figure IV.21*.



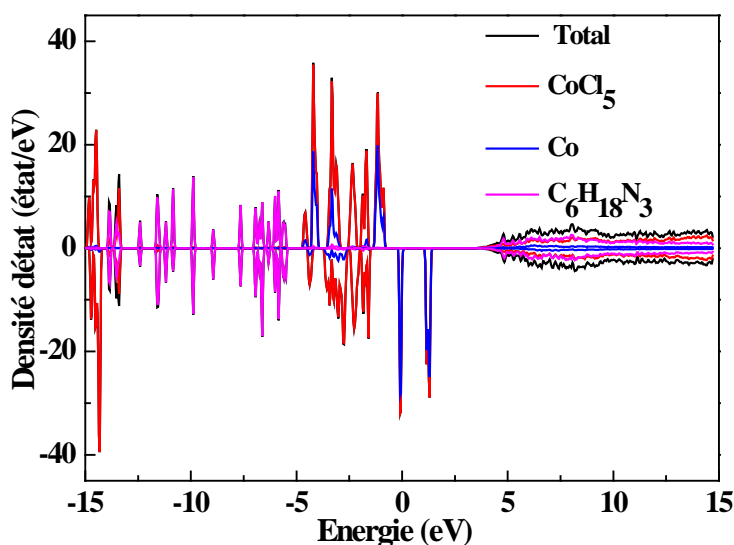
*Figure IV.21* : La densité totale d'états électroniques de composé  
 $[C_6H_{18}N_3] ClCoCl_4$

Ces états d'énergie prouvent que le système est isolant en raison de la présence de l'écart de  $E_c - E_v = 4,5$  eV au-dessus du niveau de l'énergie Fermi ( $E_F$ ) prise comme référence. Les deux bandes de spins majeurs et mineurs ne sont pas symétriques par

rapport à l'axe de l'énergie qui souligne l'état magnétique. Les Etats occupés proche du niveau de Fermi proviennent principalement des contributions de bande Co (3D) que nous pouvons observer (*figure IV.22*). La densité d'état d'énergie, (*figure IV.22*) révèle que les densités d'états de bande dans la gamme de 0-2 eV proviennent entièrement des états électroniques de groupe CoCl<sub>5</sub>. Environ 90% de ces états d'électrons devrait être liée à des bandes des atomes de Co. En outre, près de 100% des états de Co dans cette région sont les états d voir encadré de la (*figure IV.23*).



*Figure IV.22 : densité d'état total de la [C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>] Cl CoCl<sub>4</sub> et CoCl<sub>5</sub>; inset densité d'état total de s + p et d de Co.*



*Figure IV.23 : densité d'état total de la [C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>] Cl CoCl<sub>4</sub>, Co Cl<sub>5</sub>.*

La densité des états de valence pour les énergies  $E < -5$  eV sont la conséquence des contributions de [C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>]. Par contre le groupe CoCl<sub>5</sub> trouve leur origine dans la gamme [-5 eV, 0 eV] proche du niveau de Fermi prouve que la contribution CoCl<sub>5</sub> est métallique, (*figure IV.23*). Les groupes [C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>] pour lesquels la contribution est loin du niveau de Fermi montrent un caractère non métallique. Ce composé également susceptible d'avoir une structure moléculaire.

### **Conclusion**

Les résultats présentés dans ce chapitre s'inscrivent dans le cadre d'une étude consacrée à la recherche de nouveaux matériaux d'halogénure de cobalt (II) organiques doués de propriétés physiques intéressantes.

Diverses techniques expérimentales (diffraction des rayons X et étude magnétique) ont été utilisées.

Ce travail a permis d'élaborer un nouveau matériau d'halogénure de cobalt (II) organique appartenant à la famille [CoX<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>.

L'étude de ce composé a mis en évidence les faits suivants :

- Le [C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>] CoCl<sub>5</sub>, 2H<sub>2</sub>O cristallise dans le système monoclinique dans le groupe d'espace non centrosymétrique P2<sub>1</sub>.
- L'étude structurale du composé [C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>] CoCl<sub>5</sub> révèle que les polyèdres de coordination du cobalt sont des tétraèdres CoCl<sub>4</sub>.
- L'inverse de la susceptibilité magnétique à des températures comprises entre 2-100K suit la loi de curie Weiss.

Le composé [C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>] CoCl<sub>5</sub> présente un comportement antiferromagnétique à basse température.

Les mesures d'isothermes à basse température montrent une faible hystérésis, qui a été confirmé par le petit champ coercitif se trouvant à basse température.

Les calculs de structure électronique montre que [C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>] ClCoCl<sub>4</sub> est considéré comme un cristal moléculaire. Il est magnétique et isolant.

*Références bibliographiques*

- [ ] Y. C. Kao, J. D. Chen; Struct. Chem. 15 (2004) 269.
- [ ] O. V. Koval'chukova, A. I. Stash, S. B. Strashanova, B.E.Zaitsev; Russ. J. Coord. Chem. 35 (2009) 66.
- [ ] F. Neve, O. Francescangeli, A. Crisini; Inorg. Chem. Acta 338 (2002) 51.
- [ ] H. Place, B. Scott, R. D. Willett; Inorg. Chem. Acta 319 (2001) 43.
- [ ] S. F. Hadad, M. A. AlDamen, R. D. Willett; Inorg. Chim. Acta 359 (2006) 424.
- [ ] J. E. Fiscus, S. Shotwell, R. C. Layland, R. E. Hipp, M. D. Smith; Chem. Crystallogr. 35 (2005) 903.
- [ ] N. Chen, W. Lu, Q. Y. Zhu, J. Gu, X. M. Lin, J. Dai; Struct. Chem. 19 (2008) 219.
- [ ] R. Kapoor, A. Kataria, P. Kapoor; Trans. Met. Chem. 29 (2004) 425.
- [ ] R. Bhattacharya, M. S. Ray, R. Dey, L. Righi, G. Bocelli, A. Ghosh; Polyhedron 21 (2001) 2561.
- [1 ] Y. Li, G. Zheng, C. Lin, J. Lin; Sol. Sta. Sciences 9 (2007) 855.
- [1 ] T. Dammak, N. Fourati, H. Boughzala, A. Mlayah, Y. Abid, J. Lumin. 127 (2007) 404.
- [1 ] Y. Li, G. Zhnhang, J. Lin, Sol. St. Chem. 180 (2007) 173.
- [1 ] S. J. Jung, R. Z. Yin, E. J. Oh, U. I. Cho, K. H. Kim, C. H. Yo; Bull. Korean Chem. Soc. 22 (2001) 703.
- [1 ] M. Amami, R. Zouari, A. Ben Salah, H. Burzlaff; Acta Cryst. E58 (2002) 357.
- [ ] Y. Li, C. Lin, G. Zheng, J. Lina; Sol. Sta. Chem. 180 (2007) 172.
- [ ] K. Shibuya, M. Koshimizu, Y. Takeoka, K. Asai; Phys. Research B 194 (2002) 207.
- [ ] D. G. Billing; Acta Cryst. 58 (2002) 669.
- [ ] A. Thorn, R. D. Willett, B. Twamley; Cryst. Growth Des. 6 (2006) 1134.
- [ ] S. Uperti, A. Ramanan; Inorg. Chem. Acta 358 (2005) 1241.
- [ ] T. Ishira, J. Takahashi, T. Goto; Sol. St. Comm. 69 (1989) 933.
- [ ] M. Abdi, F. Zouari, S. Chaabouni, A. Ben Salah; J. Chem. Cristallogr. 33 (2003) 839.
- [ ] A. V. Pavlyuk, V. V. Kinzhibalo, T. Lis, M. G. Mys'kiv; Russ. J. Coord. Chem. 33 (2007) 501.
- [2 ] K. Ma, J. Xu, P. Zhang, L. Wang, T. Song; Sol. St. Sciences 8 (2006) 1473.
- [2 ] V. V. Sharutin, V. S. Senchurin, O. A. Fastovets, A. P. Pakusina, O. K. Sharutura; Russ. J. Coord. Chem. 34 (2008) 367.



- [2 ] G. R. Willey, D. R. Aris, W. Errington; *Trans. Met. Chem.* 25 (2000) 534.
- [ ] S. Uperti et A. Ramanan, *J of Inorganica Chimica Acta*, 358 (2005) 1241.
- [ ] Y. Li, C. Lin, G. Zhnhang, J. Lin. *J of Solid State Chemistry*, 180 (2007) 173.
- [ ] S. E. Jeffes, R. W. H. Small, I. J. Worrall. *J of Acta Cryst.*, C39, (1983) 1628.
- [ ] A. Boardman, R. W. H. Small, I. J. Worrall, *J of Acta Cryst*, C395 (1983) 433.
- [ ] R. Kefi, C. Ben Nasr, F. Lelefebre, A. Durif, *J of Inorganica Chimica Acta*, 358 (2005) 4075.
- [ ] k. Ma, J.Xu, P. Zhang, Y. Wang, L. Wang, T. Song, *J of Solid State Sciences*, 8 (2006) 1473.
- [ ] T. G. Spiro, *J of Inorg. Chem.*, (1965) 1290.
- [ ] R. Bruce, P. I. Ittycheriah, *J of Acta Cryst.* C50 (1983) 433.
- [ ] P. J. Wheathey, *J of Chem. Soc.* (1964) 3718.
- [ ] W. J. Baxter, G. Gafner, *J of Inorganica Chem*, 11 (1) (1972), 176.
- [ ] M. R. Bremejo, A. Castneiras, M. I. Fernandez, M. Gomez, *J of Acta cryst*, C47 (1991) 1406.
- [ ] S. E. Jeffs, R. W. H. Small, I. J. Worall, *J of Acta Cryst*, C40 (1984) 1824.
- [ ] A. Linden, A. Petridis, B. D. Jannes, *J of Helvetica Chimica Acta*, 86 (2003) 711.
- [ ] A. Linden, A. J. Margaret, M. B. Millikan, L. M. Kivilighon, A. Petridis, B. D. Jannes, *J of Inorganica Chimica Acta*, 284 (1999) 215.
- [ ] A. Linden, P. Alexender, B. D. James, *J of Inorganica Chimica Acta*, 332 (2002) 61.
- [ ] A. J. Margaret, A. C. Jason, A. Linden, B. D. James, J. Liesegang, V. Zuzich, *can. J of Chem.*, 74 (1996) 1490.
- [ ] M. Abdi, F. Zouari, S. Chaabouni, A. Ben Salah, *J of Chem. Crystallo*, 33 (11) (2003) 1983.
- [ ] .A. Biandi, E. Garcia-Erpana, K. Bowman-James, *Supramolecular Chemistry of Anions*, Wiley-VCH, New York, 1997.
- [ ] J.S. Bradshaw, *Aza-crown Macrocycles*, Wiley, New York, 1993.
- [ ] R.M. Izatt, J.S. Bradshaw, S.A. Nielson, J.D. Lamp, J.J. Christensen, D. Sen, *Chem. Rev.* 85 (1985) 27.
- [ ] R.W. Hay, J.M. Armstrong, M.M. Hassan, *Transition Met. Chem.* 17 (1992) 270.
- [ ] M.P. Suh, W. Shin, S.G. Kang, M.S. Lah, T.M. Chung, *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 1602.
- [ ] T.B. Lu, H. Xiang, X-Y Li, Z-w. Mao, L-N. Ji, *Inorg. Chem. Commun.*, 3 (2000) 597.
- [ ] M.P. Suh, S.G. Kang, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 2544.

- [ ] Z. Kou, S. Gao, B-Q. Ma, D-Z. Liao, Chem. Commun., (2000) 1309.
- [ ] Calacio, J.M. Dominguez-Vera, M. Ghazi, R. Kiveka, F. Lioret, J.M. Moreno, H. Stoeckl-Evans, Chem. Commun., (1999) 987
- [ ] M. Ciampolini, N. Nardi, B. Vantacoli, M. Micheloni, Coord. Chem. Rev., 120 (1992) 223.
- [ ] B. Konig, M. Botta, H. Zieg, P.G. Jones, I.J. Dix, Chem. Soc. Chem. Commun., (1996) 471.
- [ ] M. Shionoya, R. Kimura, Y. Iitaka, J. Am. Chem. Soc., 112 (1990) 9237 and references therein.
- [ ] S. Aime, M. Bppta, S.G. Crich, G.B. Gieberzana, G. Jommi, R. Pagliarin, M. Sisti, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1995) 1885.
- [ ] T.J. Norman, D. Parker, F.C. Smith, D.J. King, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1995) 1879.
- [ ] N. Guo, Y.-H. Lin, G.-F. Zeng, S.-Q. Xi, Acta Cryst. C48, (1992) 542–543.
- [ ] U. Geiser, R. D. Willett, R. M. Gaura, Acta Cryst. C40, (1984) 1346–1349.
- [ ] L. J. Barbour, L. R. MacGillvray, Atwood, J. L. Supramol, Chem. 7, (1996) 167–169.
- [ ] A. L. Gillon, G. R. Lewis, A. G. Orpen, S. Rotter, J. Starbuck, X.-M. Wang, Y. Rodriguez-Martin, C. J. Ruiz-Perez, Chem. Soc. Dalton Trans. pp, (2000) 3897–3905.
- [ ] S. Haddad, A. Vji, R. D. Willett, J. Chem. Crystallogr. 33, (2003) 245–251.
- [ 2 ] H.A. Algra, L.J. de Jongh, W.J. Huiskamp and R.L. Carlin, Physica 83B (1976) 71.
- [ 3 ] J. Bartolome, H.A. A&a, L.J. de Jongh and R.L. Carlin, Physica 94B (1978) 60.
- [ 4 ] A. van der Bilt, K.O. Jounge, R.L. Carlin and L.J. de Jongh Phys. Rev. B24 (1981) 445.
- [ 5 ] J.N. McElearney, S. Merchant, G.E. Shankle and R.L. Carlin, J. Chem. Phys. 66 (1977) 450.
- [ 6 ] H.A. Algra, L.J. de Jongh, H.W.J. Blote, W.J. Huiskamp and R.L. Carlin, Physica 82B (1976) 239.
- [ 7 ] J.J. Smit and L.J. de Jongh, Physica 97B (1979) 224.
- [ 8 ] P.M. Duxbury, J. Oitmaa, M.N. Barber, A. van der Bilt, K.O. Jounge and R.L. Carlin, Phys. Rev. 24B (1981) 5149.
- [ 69 ] E.M. Chudnovsky and R.A. Serota, J. Phys. C 16 (1983) 4181.
- [ 0 ] E.M. Chudnovsky, W.M. Saslow and R. A. Serota, Phys. Rev. B 33 (1986) 251.
- [ 1 ] E.M. Chudnovsky, J. Appl. Phys. 64 (1988) 5770.
- [ 2 ] E.M. Chudnovsky, J. Magn. Magn. Mater. 79 (1989) 127.
- [ 3 ] P. Blaha, K. Schwartz, P. Sorantin, S.B. Trikey, Comput. Phys. Common. 59 (1990) 399.

- [ 4] G. Sheldirck; G. M. Program SADABS, University of Gottingen Germany, (2001).
- [ 5] L. J. Farrugia ; J. Appl. Cryst. 32 (1999) 837.
- [ 6] S. F. Hadad, M. A. AlDamen, R. D. Willett; Inorg. Chim. Acta 359 (2006) 424.
- [ 7] T. J. Coffey, C. P. Landee, W. T. Robinson, M. M. Turnbull, M. Winn, F. M. Woodward; Inorg. Chim. Acta 303 (2000) 54.
- [ 8] S. R. Jebas, T. Balasubramanian, M. E. Light, Acta Cryst. E62, (2006) m1818–m1819.
- [79] H. Zhang, L. Fang, R. Yuan, Acta Cryst. E61, (2005) m677–m678.
- [ 0] H.-M. Guo, H.-Q. Li, G.-L. Zhao, S. W. Ng, Acta Cryst. E64, (2008) m415.
- [ 1] I. Baccar, F. Issaoui, F. Zouari, M. Hussein, E. Dhahri, M.A. Valente Sol Sta Commus 150 (2010) 2005–2010.

## Conclusion Générale

Dans ce travail, nous avons procédé à l'élaboration et à la caractérisation cristallographique, morphologique et magnétique d'oxyde de manganèse à valence mixte. Ces composés étudiés, sont des oxydes magnétiques qui contiennent des ions manganèses sous différents états de valence ( $Mn^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$ ). Les ions de manganèses sont localisés en sites octaédriques, les interactions entre ces ions sont à l'origine des comportements magnétiques observés.

Dans ce voie, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés physiques et chimique de la substitution du calcium par le samarium, dans le composé  $Ca_{2-x}Sm_xMnO_4$ ,  $Sr_{1.5}Nd_{0.5}MnO_4$  et sur d'autre composé hybride telle que  $[C_6H_{18}N_3] ClCoCl_4$ .

Le composé  $Ca_{2-x}Sm_xMnO_4$  avec  $0,1 \leq x \leq 0,4$  ont été préparées par la méthode solide-solide basée sur la technique de frittage et par voie sèches respectivement. L'élaboration de ces matériaux a constitué l'une des étapes les plus importantes de notre travail puisque les propriétés physiques de ces matériaux dépendent fortement des conditions d'élaboration (frittage, recuit...).

Les mesures présentées dans ce manuscrit ont été réalisées au Laboratoire de Physique Appliqué à la Faculté des Sciences de Sfax et au Laboratoire Louis Néel de Grenoble.

Nous avons étudié dans un premier temps, les propriétés structurales des pérovskites, et les distorsions (orthorhombique et quadratique) possibles relatives à cette structure. Nous avons évoqué les origines de ces distorsions en expliquant le mécanisme de quelques effets (effet de la taille, effet du champ cristallin, effet Jhan-Teller). Nous avons rappelé également quelques généralités sur les matériaux magnétiques et les différents types de magnétisme ainsi que les transitions de phase.

L'étude structurale du composé  $Ca_{2-x}Sm_xMnO_4$  a permis de mettre en évidence une transition structurale de la phase tétragonale (pour  $x < 0,3$ ) à la phase orthorhombique (pour  $x = 0,4$ ). Une estimation des tailles des grains a été effectuée à l'aide de deux méthodes (le M.E.B. et la méthode de Scherrer).

Ces composés sont ferromagnétiques à basses températures. La substitution du calcium par le samarium réduit également la température de Curie. De plus le samarium affaiblit le ferromagnétisme dans les composés substitué. D'autre part l'étude de l'aimantation en mode

## Conclusion générale

---

ZFC-FC a permis de mettre en évidence un phénomène verre de spin caractérisé par une température de blocage  $T_B$ , une énergie d'anisotropie  $E_a$  et une constante d'anisotropie  $K$ .

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'étude du composé  $Sr_{1,5}Nd_{0,5}MnO_4$ . Ce composé cristallise dans la structure tétragonale avec un groupe d'espace  $Pmmm$ . L'étude magnétique nous a permis de déterminer la température de transition magnétique. En effet il est ferromagnétique à basses températures. La variation de l'inverse de la susceptibilité montre l'existence de phase de Griffiths qui disparaît pour des champs forts. L'étude de l'aimantation en mode FC-ZFC a permis de mettre en évidence un phénomène verre de spin caractérisé par une température de blocage  $T_B$ , une énergie d'anisotropie  $E_a$  et une constante d'anisotropie  $K$ . Ainsi que l'étude de l'aimantation en fonction de champs nous permet de déterminer les paramètres d'anisotropie locale.

Une étude électrique relative aux variations thermiques de la résistivité électrique à différents champs magnétique pour les différents composés montre que tous les composés de la série  $Sm$  avec  $0,1 \leq x \leq 0,4$  et le composé  $Sr_{1,5}Nd_{0,5}MnO_4$  sont semi-conducteurs dans toute la gamme de température  $50 - 325$  K.

La dernière partie de notre travail a été consacrée à l'étude d'une nouvelle famille des hybrides de formule  $RMX_5$ . En effet une élaboration de l'échantillon  $[C_6H_{18}N_3]ClCoCl_4$  et une étude structurale par diffraction du rayon X sur monocristal ont été réalisées. Cette technique montre que ce matériau cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace non centrosymétrique  $P2_1$ . L'étude magnétique nous a permis de déterminer la température de transition magnétique en se basant sur la variation de l'inverse de la susceptibilité. En fait les valeurs trouvées de  $\theta_p$  sont négatives ce qui prouve que le matériau est antiferromagnétique à basse température. Le calcul de la densité d'état basé sur le programme Win2K a montré que ce matériau est isolant.

Notre travail peut être poursuivi en réalisant des caractérisations par diffraction des neutrons afin de pouvoir déterminer les interactions magnétiques entre les ions  $Mn^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$  d'une part et des mesures diélectriques d'autre part vu que ces matériaux se sont des semi-conducteurs. Ce travail peut être également poursuivi en effectuant éventuellement la substitution du  $Sr$  par  $Nd$  pour différents taux de substitution autre que  $x = 0,5$ . Il serait également intéressant d'effectuer des études biologiques sur les composés hybrides.