

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE  
HOUARI BOUMEDIENE USTHB / ALGER  
FACULTE DE PHYSIQUE



THESE  
Présentée pour l'obtention du diplôme de Doctorat d'Etat  
en : PHYSIQUE  
Spécialité : Physique des Matériaux

Par **HADJARAB BOUALEM**

Thème :

**CARACTERISATION DE SOLUTIONS SOLIDES  
SEMI-CONDUCTRICES ( $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{PbO}_{3-\delta}$  et  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ ).**

Soutenue publiquement le : 07/06/2007, devant le Jury composé de :

**M. BENDAOUD Mohamed**, Professeur (USTHB).....Président  
**M. KADI-HANIFI Mouhyddine**, Professeur (USTHB).....Directeur de thèse  
**M. CHOUCHAOUI Ahmed**, Professeur (USTHB).....Examineur  
**M. BOUGUELIA Aissa**, Professeur (USTHB). .... Examineur  
**M. BOUABDALLAH Mabrouk**, Professeur (ENP).....Examineur  
**M. TRARI Mohamed**, Professeur (USTHB) . .... Examineur  
**M. BELDJOUDI Nadir**, Maitre de Conférences (USTHB).....Examineur

## **Remerciements**

Je tiens tout d'abord à remercier le Professeur Monsieur KADI-HANIFI Mouhyddine pour m'avoir accueilli dans son équipe de recherches et pour toute la confiance qu'il m'a témoignée durant ce travail de thèse.

Ce travail a été mené au sein du Laboratoire S.V.E.R de la Faculté de Chimie de l'U.S.T. H.B. Je remercie vivement Monsieur le Professeur A. Aider de m'avoir permis d'y accéder.

J'aimerais exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur Trari Mohamed qui a Co-encadré cette thèse avec une présence et un soutien permanents. Je tiens à lui adresser un remerciement tout particulier, aussi bien pour son infaillible disponibilité que pour l'enthousiasme qu'il a su me communiquer. Son soutien constant, du point de vue scientifique et moral a grandement contribué à l'aboutissement de ce travail.

Je remercie Monsieur le Professeur Bendaoud Mohamed Doyen de la Faculté de Physique qui me fait l'honneur de présider ce jury.

Je remercie Monsieur CHOUCHAOUI Ahmed Professeur à la Faculté de Physique d'avoir bien voulu accepter de juger mon travail.

Je remercie Monsieur BOUGUELIA Aissa Professeur à la faculté de chimie d'avoir accepté d'examiner mon travail et de faire partie du jury.

Monsieur BOUABDALLAH Mabrouk Professeur a l'E.N.P à accepter d'examiner ce travail. Je suis très touché de sa participation et lui prie de recevoir le témoignage de ma respectueuse considération.

Je remercie M. Beldjoudi Nadir Maître de Conférence à la Faculté de Physique d'avoir répondu aimablement afin de juger ce travail en participant au jury de thèse.

## **SOMMAIRE**

|                            |   |
|----------------------------|---|
| INTRODUCTION GENERALE..... | 5 |
| REFERENCES .....           | 8 |

### **CHAPITRE I : PARTIE THEORIQUE**

|                                                                          |    |
|--------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.1/ Introduction .....                                                  | 9  |
| 1.2/ Principe de la structure en bandes.....                             | 11 |
| 1.3/ Transport des porteurs de charges.....                              | 12 |
| 1.4/ La transition métal- isolant .....                                  | 14 |
| 1.5/ Conduction par saut à portée variable (variable range hopping)..... | 16 |
| 1.6/ Approche de la conductivité à partir du modèle du polaron.....      | 17 |
| 1.7/ La structure pérovskite.....                                        | 19 |
| 1.8/ Conductivité électrique.....                                        | 21 |
| 1.9/ Principe de mesure de $\sigma$ .....                                | 21 |
| 1.10/ Pouvoir thermoélectrique (effet Seebeck).....                      | 22 |
| 1.11/ Propriétés optiques : Etude du spectre en transmission.....        | 22 |
| 1.12/ Mesure de susceptibilité magnétique : Principe de la méthode.....  | 24 |
| REFERENCES .....                                                         | 26 |

### **CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE**

|                                          |    |
|------------------------------------------|----|
| 2.1 / Préparation des échantillons.....  | 28 |
| 2.1.1 / Produits de départ.....          | 28 |
| 2.1.2 / Synthèse des matériaux.....      | 28 |
| 2.1.3 / Mise en forme des pastilles..... | 30 |

|                                                               |    |
|---------------------------------------------------------------|----|
| 2.2 / Techniques expérimentales.....                          | 30 |
| 2.2.1 /Analyse radio cristallographique.....                  | 30 |
| 2.2.2 /Analyse chimique : Détermination du taux de Plomb..... | 30 |
| 2.2.3 / Spectroscopie Infrarouge IR.....                      | 31 |
| 2.2.4 / Mesure de la conductivité électrique.....             | 31 |
| 2.2.5 / Mesure du pouvoir thermoélectrique.....               | 32 |
| 2.2.6 / Mesure de la transmission optique.....                | 33 |
| 2.2.7 / Mesure de susceptibilité magnétique.....              | 33 |
| REFERENCES.....                                               | 34 |

### CHAPITRE III : SOLUTION SOLIDE $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{PbO}_{3-\delta}$

|                                                                                |    |
|--------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.1/ Etude de la phase $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{PbO}_{3-\delta}$ ..... | 35 |
| 3.1.1/ Propriétés magnétiques.....                                             | 36 |
| 3.1.2/ Propriétés électriques.....                                             | 37 |
| 3.1.2a/ Etude a basse température.....                                         | 39 |
| 3.1.2b/ Etude a haute température.....                                         | 42 |
| 3.2/ Etude de la pérovskite $\text{SrPbO}_{3-\delta}$ .....                    | 46 |
| 3.2.1/ Caractérisation.....                                                    | 46 |
| 3.2.2/ Etude magnétique.....                                                   | 50 |
| 3.2.3/ Spectrophotométrie infrarouge ( IR).....                                | 51 |
| 3.2.4/ Propriétés optiques.....                                                | 52 |
| 3.2.5/ Propriétés de transport.....                                            | 55 |
| REFERENCES .....                                                               | 63 |

### CHAPITRE IV : SOLUTION SOLIDE $\text{BaPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$

|                                                                       |    |
|-----------------------------------------------------------------------|----|
| 4.1/ Etude de la phase $\text{BaPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ ..... | 65 |
| 4.1.1/ Propriétés optiques .....                                      | 67 |
| 4.1.2/ Propriétés électriques.....                                    | 69 |
| 4.2 / Stannate $\text{BaSnO}_{3-\delta}$ dopé au Lanthane.....        | 73 |
| 4.2.1 / Caractérisation.....                                          | 73 |
| 4.2.2 / Propriétés Magnétiques.....                                   | 76 |

|                                    |    |
|------------------------------------|----|
| 4.2.3 / Propriétés optiques.....   | 78 |
| 4.2.4/ Propriétés électriques..... | 79 |
| REFERENCES .....                   | 86 |

## **CONCLUSION**

|                 |    |
|-----------------|----|
| Conclusion..... | 87 |
|-----------------|----|

## **Introduction générale :**

Depuis la découverte de la supraconductivité dans les oxydes (autres que ceux de cuivre) comme le système Ba (Pb, Bi) O<sub>3</sub> [1], de nombreuses études sur les valences mixtes ont suscité l'intérêt des scientifiques et une attention particulière était accordée aux valences N/(N-2) [2.3].

Les pérovskites ABO<sub>3</sub> où A indique un alcalino-terreux et B un métal lourd de post transition (Pb, Sn) pour leur utilisation dans la conversion d'énergie chimique en lumière électrique [4], comme capteurs ou résistances chimiques [5] ont été relativement peu étudiées au vu de leur propriétés intéressantes contrairement aux composés du titane.

Le plomb montre une valence deux fois moindre que la valence du groupe (IVB) avec une configuration d'état fondamental ns<sup>2</sup>. La paire d'électrons résulte de la coordination déformée du polyèdre [6], la déformation surgit comme une conséquence de la stéréochimie des seules paires actives et ceci ne peut pas convenir pour des oxydes ayant une conductivité de type métallique.

On n'a jamais observé le Pb<sup>3+</sup> et de même Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> existe en caractérisant la phase discrète entre PbO et PbO<sub>2</sub>. Les ions Pb<sup>2+</sup> sont situés d'une façon importante dans les polyèdres déformés lesquels alternent avec les octaèdres Pb<sup>4+</sup>. Les distances Pb<sup>2+</sup>-O chutent de trois courtes longueurs s'étendant entre 0.231 et 0.244 nm et de trois plus longues (0.264→0.300 nm) [7].

Dans APbO<sub>3</sub> le sommet de la bande de valence (VB) se compose principalement de niveaux O:2p avec un caractère de liaison considérant que la bande de conduction (CB) est constituée par les niveaux Pb: 6s/O:2p séparés par une bande interdite variable E<sub>g</sub> s'étendant de l'état métallique comme le comportement de (BaPbO<sub>3</sub>) à un état isolant (CaPbO<sub>3</sub>). En effet, l'inclinaison des octaèdres de PbO<sub>6</sub> résulte en un rétrécissement des bandes électroniques et en conséquence à une augmentation de E<sub>g</sub>.

Les propriétés diélectriques ont été étudiées très tôt [8] et indiquent une transition de phase à hautes températures. Lorsque le lanthane est substitué sur les sites Sr, le mécanisme de compensation se produit où les atomes de plomb subissent un changement de valence Pb<sup>4+</sup>→Pb<sup>2+</sup> et une transition métal -isolant se produit.

Les propriétés électroniques de la pérovskite ABO<sub>3</sub> sont généralement dominées par les niveaux des ions A et B. Cependant, considérant que les propriétés de SrPbO<sub>3</sub> sont peu

connues, peu de travaux concernant le système  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{PbO}_3$  ont été rapportés dans la littérature excepté l'étude sur la supraconductivité cachée obtenue sous hautes pressions [9] et où les propriétés physiques détaillées n'ont pas été étudiées.

Notre étude traite de la synthèse et des propriétés électroniques de  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{PbO}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.15$ ). La solution pleine montre une large étendue de la substitution tout en maintenant la structure de base de la pérovskite et, les critères de neutralité électrique et de facteur de tolérance ( $t$ ) semblent être satisfaits.

Le système est intéressant à étudier en raison de la solubilité élevée de lanthane jusqu'à 0.15 comparé à leurs homologues stannates (0.02) [10]. Tous les échantillons présentent une conductivité de type métallique à l'exception de  $\text{SrPbO}_3$ . Les résultats sont discutés dans la limite des propriétés chimiques connues.

Dans cette perspective, une attention particulière a été portée aux états de valence dans  $\text{SrBO}_{3-\delta}$  déficient en oxygène avec la seule paire stéréo chimiquement inactive pour les métaux lourds B, où B indique un élément du groupe IVA du tableau périodique. L'existence de valences mixtes  $N / (N - 2)$  permet le changement de propriétés physiques.

$\text{SrBO}_3$  peut facilement perdre l'oxygène, un phénomène bien connu dans la chimie d'oxydes pérovskites et rutilés, et ceci impliquerait une semi-conductivité de type-n par l'intermédiaire d'un équilibre de charge. D'ailleurs,  $\text{SrBO}_3$  est connu pour être parmi les candidats principaux pour les sondes chimiques, détecteurs d'humidité et électrodes pour les batteries légères solaires.

Les propriétés de transport de la pérovskite déficiente en oxygène  $\text{SrPbO}_{3-\delta}$  avec valence de plomb mixte ont été étudiées jusqu'à 4.2 K. La petite valeur  $\delta$  (0.059), déterminée à partir de l'iodométrie, est due à la seule paire inerte  $\text{Pb}^{2+}$  qui n'apprécie pas la coordination octaédrique régulière malgré le comportement collectif d'électrons.

L'oxyde montre une susceptibilité magnétique variant avec la température conforme aux électrons itinérants. Le signe des porteurs genre polarons est celui d'une conductivité de type-n provenant de la charge d'équilibre due à l'extraction de l'oxygène.

La variation thermique de la conductivité et le pouvoir thermoélectrique indique l'existence d'un gap d'énergie. La conduction se produit par hopping (saut) de polarons en conformité avec la faible énergie d'activation. La transition isolant - métal semble être de type d'Anderson, résultant du désordre des lacunes d'oxygène.

A basse température, le mécanisme de conduction change en un domaine variable de saut ou variable range hopping (VRH). En revanche, à haute température tous les composés

ont une activité thermique d'électrons délocalisés et tendent vers un comportement métallique. Une comparaison avec  $\text{SrSnO}_3$  sera rapportée.

Les stannates de terre alcaline  $\text{ASnO}_3$  exhibent une grande variété de propriétés électroniques et sont dominés à la fois par l'oxygène et les niveaux-A; ils ont été matière à discussion au sujet de la synthèse, des propriétés cristallographiques et du rapport propriétés - structures [11].

En outre,  $\text{ASnO}_3$  forme une famille de pérovskites pour les capteurs d'humidité [12] et les dispositifs diélectriques stables en raison du faible coefficient de température du constant diélectrique dans une vaste étendue de température [13]. Ces oxydes ont pu être employés pour obtenir des condensateurs avec des permittivités élevées et de faibles pertes dues à l'insuffisance anionique et à la faible mobilité de l'oxygène.

La substitution de l'étain au plomb dans la solution solide  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$  allant jusqu'à  $x = 0.4$  laisse apparaître, à partir mesures électriques, une transition métal-isolant.

Cette thèse traite aussi des propriétés optiques et de transport de  $\text{BaSnO}_3$  dopé en Lanthane. Les résultats sont comparés à ceux de l'oxyde déficient en oxygène disponible dans notre laboratoire.

La transition métal- isolant semble être de type d'Anderson, résultant du désordre chimique de la position aléatoire du lanthane. La position du bord de mobilité relative au niveau  $E_F$  de Fermi serait variable d'une manière continue, par dopage.

Le transport dans la région des états localisés près du bord de mobilité à de basses températures a été décrit en utilisant les équations de hopping [14]. La dépendance non linéaire de la conductivité, indique que le transport dans la région des états localisés à de basses températures se produit par l'intermédiaire de saut à portée variable (VRH) comme démontré par le tracé de  $\ln \sigma$  fonction de  $T^{-0.25}$  en accord avec le modèle de Mott.

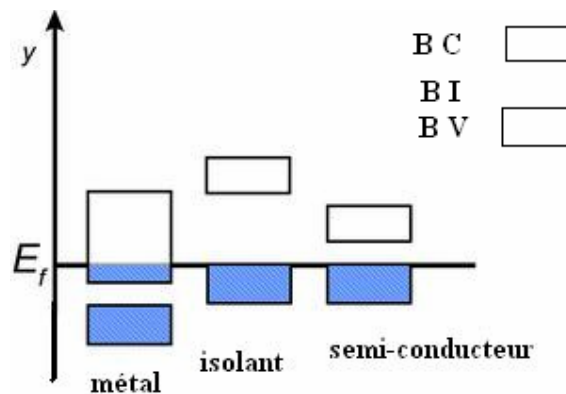
## **Références:**

- [1] A.W. Sleight, J.L. Gilson, P.E. Bierstedt, Solid State Commun. 17 (1975) 27.
- [2] Y.J. Shin, J.P. Doumerc, P. Dordor, M. Pouchard, P. Hagenmuller, J. Phys. Chem. Solids 54 (1) (1993) 25.
- [3] R. Bezzenger, R. Schollhorn, Mater. Res. Bull. 30 (12) (1995) 1488.
- [4] P.K. Bajpai, K. Ratre, M. Pastor, T.P. Sinha, Bull. Mater. Sci. 26 (5) (2003) 461.
- [5] O.M. Parkach, K.D. Mandal, C.C. Cristopher, M.S. Sartry, D. Kumar, J. Mater. Sci. Lett. 13 (1994) 1616.
- [6] F.A. Cotton, G. Wilkinson, G.A. Murillo, M. Bochman, Advanced Inorganic Chemistry, sixth ed., John Wiley and Sons, Inc., (1999).
- [7] A.F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, fourth ed., Oxford University Press, 1975.
- [8] K.L. Keester, W.B. White, J. Solid State Chem. 2 (1970) 68.
- [9] V.A. Drozd, A.M. Gabovich, M. Pekala, S.A. Nedilko, P. Gierlowski, J. Alloys Compd. 367 (2004) 246.
- [10] M. Trari, J.P. Doumerc, P. Dordor, M. Pouchard, G. Behr, G. Krabbes, J. Phys. Chem. Solids 55 (11) (1994) 1239.
- [11] W, Lu and H, Schmidt, J. Eur. Ceram. Soc. 25 (2005) 919,
- [12] P, Singh, O, Parkash and D, Kumar, Solid State Ion. 176( 2005) 2167,
- [13] X. Chu, Mater. Sci. Eng. B 106( 2004) 305.
- [14] A.J. Heeger, Phys. Scr. 102( 2002) 30.

## CHAPITRE 1 : PARTIE THEORIQUE

### 1.1/ Introduction :

La physique du solide nous permet de classer les matériaux en fonction de leur structure électronique, selon le remplissage de leurs bandes de valence et de conduction (**Fig. 1**).



**Fig. 1** Structure de bandes : schémas représentant des bandes d'énergie d'un métal, d'un semi-conducteur et d'un isolant.

✓ Les **matériaux métalliques** sont caractérisés par une structure électronique, où seulement une partie des électrons du réseau ont une énergie suffisante leur permettant de se libérer des forces d'interactions avec le réseau. Ces électrons libres sont responsables de la conduction dans les métaux, leur niveau d'énergie se trouve dans la bande de conduction. Ils sont de bons conducteurs électriques ( $\rho < 10^{-6} \Omega m$ ).

✓ Les **matériaux semi-conducteurs** sont caractérisés par l'existence d'un domaine d'énergies interdites entre les bandes de valence et de conduction.

Un matériau semi-conducteur se caractérise par sa structure de bande. La bande de valence correspond à la bande d'énergie la plus élevée entièrement remplie d'électrons. La bande de conduction est définie comme le premier niveau énergétique au dessus de la bande

de valence où accèdent les électrons excités. L'énergie minimale nécessaire à un électron excité pour passer de la bande de valence à la bande de conduction s'appelle l'énergie de « gap »  $E_g$ , ou largeur de bande interdite. Pour un semi-conducteur parfait à  $T = 0\text{ K}$ , la bande de conduction est entièrement vide.

En réalité, les matériaux semi-conducteurs sont dopés soit naturellement à cause d'un certain nombre d'imperfections (impuretés, vacances, atomes interstitiels, dislocations) au cours de leur élaboration, soit intentionnellement. Le dopage consiste à introduire des électrons supplémentaires par substitution d'atomes. On distingue des semi-conducteurs intrinsèques et extrinsèques.

- Les semi-conducteurs intrinsèques : Ils sont très purs et présentent un réseau cristallin périodique avec un taux d'impuretés très faible. A très basse température leur comportement est similaire à celui d'un isolant. La contribution des impuretés présentes dans le cristal aux propriétés électroniques est négligeable, les électrons de la bande de conduction proviennent uniquement de la bande de valence. Cependant leur conductivité augmente avec la température.

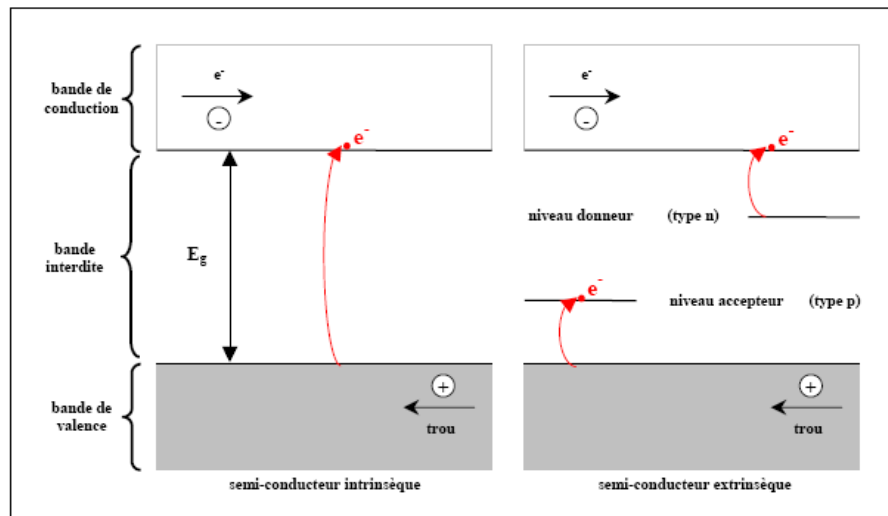
- Les semi-conducteurs extrinsèques : Ce sont des semi-conducteurs dopés avec des impuretés spécifiques, ce qui engendre une modification sensible du comportement de la conductivité (de type n et de type p).

- Type n : Ils sont dopés avec des impuretés en faible concentration par rapport aux autres atomes du cristal. Ces impuretés « donneuses » fournissent des électrons supplémentaires au système. A l'atome d'impureté (dopage) est associé un niveau d'énergie se situant juste en dessous de bande de conduction appelé donneur (**Fig. 2**). Un électron de ce niveau passe facilement dans bande de conduction sous l'effet de l'agitation thermique, et fera augmenter la conduction. La majorité des impuretés sont ionisées à la température ambiante ; en augmentant le dopage la conductivité sera de type n.

- Type p : Ils sont dopés avec des impuretés « accepteurs » en faible concentration par rapport aux autres atomes du cristal. Si l'impureté introduite ne peut saturer toutes les liaisons, l'électron doit être pris dans une liaison voisine, provenant de la bande de valence où il laisse par conséquent un trou. A cette impureté introduite (ne peut saturer toutes les liaisons) est associé un niveau d'énergie situé juste au dessus de la bande de valence. Ce niveau est appelé niveau accepteur (**Fig. 2**). A basse température, ce niveau est occupé par un trou.

Lorsque la température augmente, des électrons provenant de la bande de valence occupent ce niveau laissant dans celle-ci des trous ; la conductivité devenant alors de type p lorsqu'on augmente le dopage.

✓ Les **isolants** ( $\rho > 10^{10} \Omega \cdot m$ ) : Les électrons dans leur totalité sont fortement liés aux atomes du cristal. Les charges présentes dans le matériau sont alors des trous dans la bande de valence et des électrons dans la bande de conduction. L'énergie nécessaire pour les libérer est très élevée, en regard à celle fournie pour élever la température du matériau. Ils ont une mobilité nulle. Un isolant parfait serait un matériau qui ne présenterait strictement aucune conduction dans un champ appliqué constant.



**Fig . 2** Schéma des bandes d'énergie électronique de semi-conducteurs intrinsèques et extrinsèques.

## 1.2/ Principe de la structure en bandes :

Les propriétés des semi-conducteurs proviennent de leur structure électronique. Les éléments de type IV (Pb, Sn ,...) possèdent une structure électronique de type (s<sup>2</sup>, p<sup>2</sup>), et peuvent former des orbitales  $\sigma$  et  $\pi$  liantes et anti liantes. Lorsque ces atomes forment un réseau cristallin, l'énergie des orbitales liantes tend à diminuer, alors que celle des orbitales anti-liantes augmente (en fonction de la distance interatomique). En parallèle, les niveaux

d'énergie correspondant aux orbitales tendent à s'étaler autour d'un niveau moyen, un phénomène dû à l'interaction des orbitales ; on parle alors de bandes d'énergie plutôt que de niveaux. La bande correspondant à l'étalement de l'orbitale  $\sigma$  anti liante est appelée bande de conduction ; la bande correspondant à l'étalement de l'orbitale  $\pi$  liante est appelée bande de valence.

Tant que l'énergie de la bande de conduction est inférieure ou comparable à celle de la bande de valence, des électrons peuvent circuler librement dans le cristal : le solide est conducteur. Si, en revanche, l'énergie de la bande de valence devient inférieure à celle de la bande de conduction (lorsque les dimensions de la maille cristalline diminuent), les électrons vont peupler tous les niveaux liants : le solide devient isolant au zéro absolu. La différence d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence est appelée gap du matériau.

Si le gap est très important ( $> 200 \text{ kT}$ ), quasiment aucun électron ne peuple la bande de valence à température ambiante : le matériau est isolant. Si, en revanche, le gap est de l'ordre de quelques eV, la bande de valence contient quelques électrons thermiquement activés qui suffisent à assurer une conduction minimale : le matériau est dit semi-conducteur.

### **1.3/ Transport des porteurs de charges :**

Les électrons de la bande de conduction des métaux et des semi-conducteurs bougent comme des électrons libres à travers des états délocalisés. Le transport de charges y est limité par les vibrations du réseau qui augmentent avec la température et qui provoquent la diffusion des porteurs.

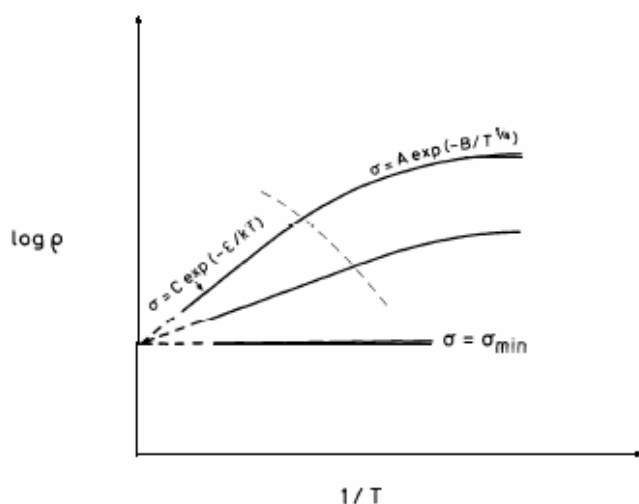
On est en présence en général de deux types de transport de charges : le transport en bandes et le transport par saut (hopping). On retrouve le transport en bandes pour des métaux, qui ont une conductivité non nulle au zéro absolu de température.

En raison des bandes d'énergie, les porteurs de charge se déplacent librement, sauf lorsqu'on assiste à de la diffusion par les phonons ou les impuretés. Après cette diffusion, la direction de propagation des porteurs de charge est aléatoire.

Dans le transport en bandes, les phonons sont une source de résistance et la conductivité décroît lorsque la température croît, car la diffusion (scattering) par les phonons devient plus intense.

Dans le transport par saut, les porteurs de charge se déplacent par effet tunnel entre les états localisés dans le gap. Ce mécanisme permet aux porteurs de charge de se mouvoir dans tout le matériau, en sautant d'un site à un autre. Comme les porteurs de charge sont localisés, une contribution énergétique extérieure est nécessaire pour chaque transition. Cette énergie externe existe dans les matériaux sous forme de phonons à des températures non nulles. Au zéro absolu, la conductivité est nulle pour le transport par sauts. A des températures plus élevées, les électrons peuvent sauter d'un état localisé à un autre par absorption de phonons, qui sont dès lors une source de conductivité électrique. La conductivité par saut (hopping) augmente avec la température puisque les phonons deviennent plus nombreux. La probabilité qu'un porteur de charge saute d'un site à un autre dépend de la distance entre ces deux sites et de la différence d'énergie entre les deux sites.

Suivant l'évolution de la conductivité électrique en fonction de la position relative du niveau de Fermi ( $E_F$ ) et du seuil de mobilité ( $E_C$ ), on observe des comportements différents selon que  $E_F$  est inférieur ou supérieur à  $E_C$ . La conductivité  $\sigma$  dépend de la température lorsque  $E_F < E_C$ . Elle s'exprime par :  $\sigma = \sigma_{\min} \exp [-(E_C - E_F)/kT]$  à haute température et par :  $\sigma = \sigma_0 A \exp (-B/T^{1/4})$  à basse température. Enfin, la conductivité est indépendante de la température à condition que  $T$  ne soit pas trop élevée et que  $E_F > E_C$  (**Fig. 3**).



**Fig. 3** Tracé de  $\log$  (résistivité) fonction de  $1/T$  pour un système dans lequel la densité de l'électron peut être modifiée, de sorte que le changement de signe de  $\epsilon$  ( $= E_C - E_F$ ) donne une transition métal- isolant de type Anderson.

$\sigma_{\min}$  « minimum de conductivité métallique » est la plus petite valeur que peut atteindre la conductivité avant que ne soit observé un processus activé. Elle est estimée à environ  $0.05 \frac{e^2}{\hbar a}$ , où  $a$  représente la distance séparant deux atomes,  $e$  la Charge de l'électron et  $\hbar$  la constante de Planck divisée par  $2\pi$

L'existence d'une conductivité métallique minimum est fondée sur le concept d'Ioffe et Regel [1] qui postule que le libre parcours moyen d'un électron ne peut être inférieur à sa longueur d'onde.

#### **1.4/ La transition métal-isolant :**

Selon la théorie des bandes un réseau cristallin avec un électron par atome conduit à un comportement métallique étant donné que la bande est à moitié remplie. Cela n'est plus le cas quand les électrons occupent des sites trop espacés, leur localisation sur leur site correspond à un état d'isolant.

Considérant  $V$  l'énergie cinétique des électrons égalant l'intégrale de transfert due à la localisation des électrons et  $U$  l'énergie de corrélation due au déplacement des électrons avec création d'un site vide en raison de la répulsion coulombienne entre les électrons occupant le même site, pour  $U \gg V$  on obtient un état isolant et pour  $U \ll V$  l'approximation des bandes reste valable et le système devient métallique.

La transition métal-isolant du premier ordre due au potentiel coulombien à longue portée est prévue pour  $U \approx V$ . Une telle transition a été introduite par Mott [2] pour un système avec un réseau régulier d'atomes, elle résulte de la compétition entre l'énergie cinétique des électrons tendant à les délocaliser et l'énergie de corrélation électronique, minimisée quand les électrons s'évitent au maximum. Cette transition est caractérisée par une discontinuité de la conductivité électrique à température nulle variant de  $\sigma_{\min} \approx 0.03 \frac{e^2}{\hbar a}$  ( $a$  étant la distance interatomique) du côté métallique à  $\sigma = 0$  du côté isolant.

Pour un système désordonné, selon Anderson [3], une transition métal-isolant serait possible même en l'absence d'interaction électron-électron. Le désordre proviendrait des défauts dans le réseau cristallin, en supposant que le système désordonné est obtenu par la variation de l'énergie potentielle de chaque site, dans un réseau régulier (Fig. 4).

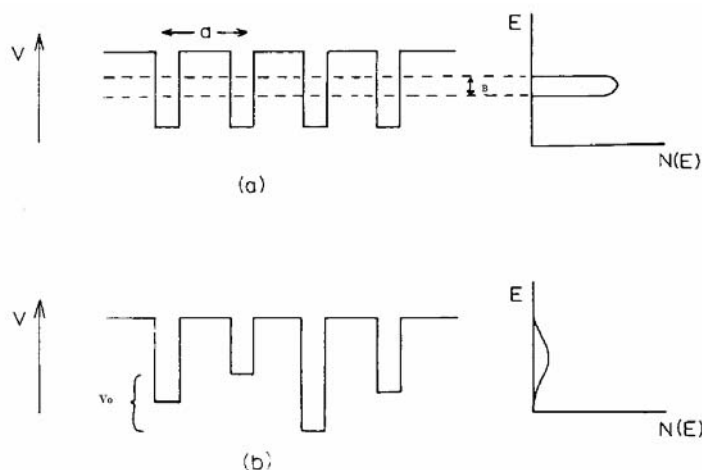
A cause des fortes fluctuations  $V_0$  du potentiel d'un site à l'autre, les électrons environnants auront des énergies très différentes et vont donc interagir très faiblement entre-

eux ; les électrons situés au centre (là où la densité d'état est plus grande) par contre vont interagir fortement, et ont donc plus de chance d'être délocalisés que les électrons de bord de bande.

Dans un réseau périodique, les atomes se comportent pour le porteur de charge comme des puits de potentiel périodiques de profondeur fixe (**Fig . 4 a**), ce qui conduit à une bande d'énergie étroite de largeur  $B=2ZI$  ou  $Z$  : nombre de coordinance et  $I$  : intégrale d'échange.

Anderson a étudié l'effet du désordre en considérant une rangée cristalline où les potentiels atomiques varieraient aléatoirement (**Fig . 4 b**). Il a montré que la localisation d'une fonction d'onde ne pouvait avoir lieu que si l'amplitude  $V_0$  de l'onde est assez forte.

Il résulte de ce modèle des fluctuations sur l'amplitude et la phase de la fonction d'onde qui décrit l'électron, lors du passage d'un puits à un autre. Lorsque le rapport  $V_0/B$  ( $V_0$  est l'amplitude de la fluctuation du potentiel et  $B$  est la largeur de la bande d'état concernée) croît, les fluctuations deviennent plus importantes. La fonction d'onde prise au niveau de chaque puits sera perturbée par les autres puits. Une localisation apparaît avec blocage de la conductivité à la température du zéro absolu et une activation thermique, à haute température. Le transport électronique à température finie met en jeu un mécanisme de saut (hopping) ou une excitation thermique des porteurs situés au niveau de Fermi vers des états délocalisés de plus haute énergie.



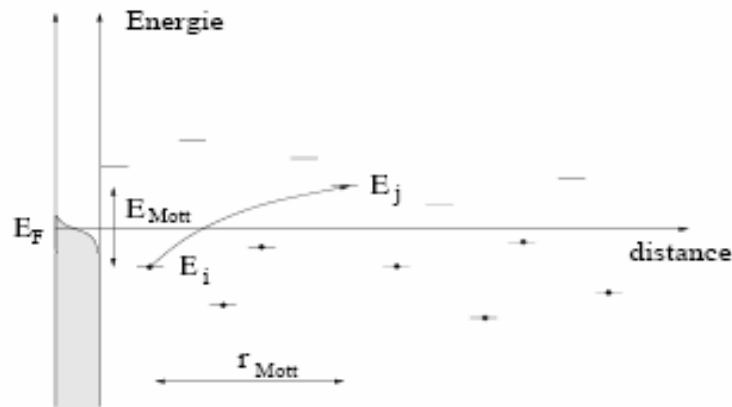
**Fig . 4** a) puits de potentiel pour un réseau périodique, b) puits de potentiel pour un réseau d'Anderson. Les densités sont également représentées.

### 1.5/ Conduction par saut à portée variable (variable range hopping) :

Dans un semi-conducteur dopé, à très basse température, la conductivité électrique dépend de la densité d'états proche de l'énergie de Fermi.

Pour des concentrations d'impuretés en-dessous de la transition métal-isolant, les porteurs sont localisés sur les sites dopés et le transport de charge se fait par sauts. Les sauts sont définis comme le transfert inélastique par effet tunnel d'un électron entre deux états électroniques localisés en différents endroits.

C'est un processus tunnel activé thermiquement, qui peut se produire sur un domaine de distances entre sites dopés : ce processus est connu sous le nom de "Variable Range Hopping" (VRH) et aboutit à une dépendance de la conductivité plus lente que la dépendance exponentielle en  $1/T$  [4, 5]. Mott a étudié le déplacement des électrons entre les sites en présence d'un champ électrique faible et de la température. Un électron ne peut se déplacer d'un site à l'autre que s'il échange de l'énergie avec les phonons. Cet échange peut se manifester soit par l'absorption d'un phonon, soit par une émission d'énergie par l'électron. Le déplacement en distance se fait par effet tunnel résultant du recouvrement des fonctions d'ondes [6,7]. A basse température, les électrons effectuent des sauts tunnel entre sites de plus en plus éloignés dans l'espace mais proches en énergie (**Fig .5**).



**Fig . 5** Conduction par saut tunnel

Ce comportement minimise l'énergie associée à chaque saut. En stipulant une densité d'états non nulle au niveau de Fermi, il démontre que la conductivité observée suit une loi moins divergente qu'une exponentielle simple  $\sigma(T) \approx \sigma_0 \exp[-(T_0/T)^m]$  où la prédiction pour  $m$  est de  $1/4$ .

Selon Anderson, lorsque le potentiel dans lequel se déplace un électron de conduction devient trop désordonné, par rapport à celui du cristal parfait, le mouvement de l'électron n'est plus libre, il ne peut s'effectuer que par sauts thermiquement activés.

Un tel électron peut se déplacer suffisamment loin par effet tunnel pour trouver un autre site (piège) ayant presque la même énergie. Les états électroniques correspondent à ces défauts localisés au sens d'Anderson : un électron dont l'énergie est légèrement inférieure au niveau de Fermi aura toujours besoin d'une certaine énergie d'activation pour sauter dans un état se trouvant juste au-dessus du niveau de Fermi.

On peut concevoir que plus il va sauter loin, et plus il aura de chance de trouver un état ayant pratiquement la même énergie que lui. La conductivité varie alors comme  $\exp(-B/T^{1/4})$  pour un matériau à trois dimensions. Ce mode de conduction constitue le mécanisme prédominant à basses températures.

## **1.6/ Approche de la conductivité à partir du modèle du polaron :**

Le concept polaronique a été introduit par Landau dans les années 1930 [8]. Il a été repris plus tard par Austin et Mott [9]. Le problème a été abordé à partir d'une étude quantique qui traduit l'interaction entre une charge donnée  $q$  et les vibrations optiques longitudinales du réseau.

L'interaction charge-déformation est appelée polaron. Celui-ci est une entité localisée due à l'étendue spatiale limitée de la déformation. Un polaron correspond donc à l'introduction d'un état électronique localisé à l'intérieur de la bande interdite.

On dit qu'il y a polaron lorsque l'électron, ou le trou positif, déforme son environnement immédiat en abaissant son énergie potentielle. Il se piège alors lui-même sur son propre site et ne peut se déplacer qu'en empruntant une certaine énergie d'activation  $w$  ;  $w$  intervient dans l'expression de la conductivité électrique, mais pas dans celle du pouvoir thermoélectrique, ce qui expliquerait la différence entre  $E_\sigma$  et  $E_g$ .

L'électron non-apparié vient occuper le niveau le plus bas ce qui confère au polaron un spin demi-entier ( $S=1/2$ ).

Pour rappel, « le spin » de l'électron correspond à la rotation de l'électron sur lui-même, ce qui engendre également un moment magnétique. La valeur du spin peut prendre deux valeurs déterminées  $+1/2$  ou  $-1/2$  qui sont associées au moment cinétique de l'électron.

La quasi-particule formée par la charge en mouvement et les charges de polarisation qui l'entourent dans un rayon  $r_p$  forme le polaron. Le rayon  $r_p$  dépend de la force de couplage.

Dans les oxydes des métaux, Fröhlich [10] a montré que  $r_p$  peut être d'un ordre de grandeur inférieur à la distance interatomique. Austin et Mott [9] ont utilisé cette approximation pour décrire la conduction dans les métaux de transition.

Dans ce cas, les sites polaroniques sont localisés dans les régions centrées autour des points du réseau. On conçoit qu'un polaron soit affecté d'une masse effective  $m^*$  nettement supérieure à la masse de l'électron libre et que son mouvement soit très dépendant du rayon  $r_p$ .

On distingue de ce fait deux types de situations :

✓ **Petit polaron** :

C'est le cas où l'interaction électron- phonon est forte, la région perturbée autour de la charge est du même ordre de grandeur que la distance interatomique.

Les fluctuations thermiques font que le polaron se déplace dans le cristal par « sauts » d'une position à une autre. Sa masse effective est très grande. L'énergie cinétique de l'électron localisé dans son puits de potentiel est faible.

Lorsqu'un électron se déplace dans une bande, la polarisation ionique est trop lente pour le suivre directement et cette énergie ne peut le stabiliser.

Par contre, comme l'énergie gagnée par une délocalisation dans une bande est de l'ordre de la demi-largeur ( $W/2$ ) de celle-ci [11], si  $E_{pol}$  devient plus grande que  $W/2$  la localisation du porteur sera favorisée.

C'est ce que l'on appelle un "small polaron". Une forte interaction électrons-phonons est donc nécessaire à l'apparition de polarons. Celle-ci se traduit par une bande de conduction relativement étroite. Le plus souvent, les déplacements de ces "small-polaron" ont lieu via des sauts activés thermiquement. Il est à noter que dans le cas où la mince bande polaronique est corrélée au caractère magnétique des porteurs (on appelle cela un spin-polaron), il peut s'en

suivre un élargissement de la bande de conduction sous l'application d'un champ magnétique et donc une augmentation de la conductivité.

✓ **Large polaron** :

Si la région de perturbation autour de l'électron est d'un ordre de grandeur supérieur au paramètre de maille ( $W$  est grand), il peut néanmoins exister un autre type de polaron, appelé "large polaron".

Dans ce cas, l'interaction électron-phonon est faible. Ce polaron est bien plus étendu qu'un petit polaron et bien qu'il ne localise pas les porteurs, il influence fortement leurs masses et leurs mobilités [12].

Dans les isolants, la plupart des polarons sont des petits polarons. Ils possèdent une masse effective très élevée.

A basse température, la conduction s'effectue par mécanisme de bande et par effet tunnel. Le polaron n'est pas une charge piégée, il est mobile.

Le niveau de la bande polaronique n'existe pas intrinsèquement dans le matériau, à la différence d'une lacune, d'une impureté ou d'un dopant. Dans le cas du polaron, c'est la présence de l'électron qui crée le niveau énergétique.

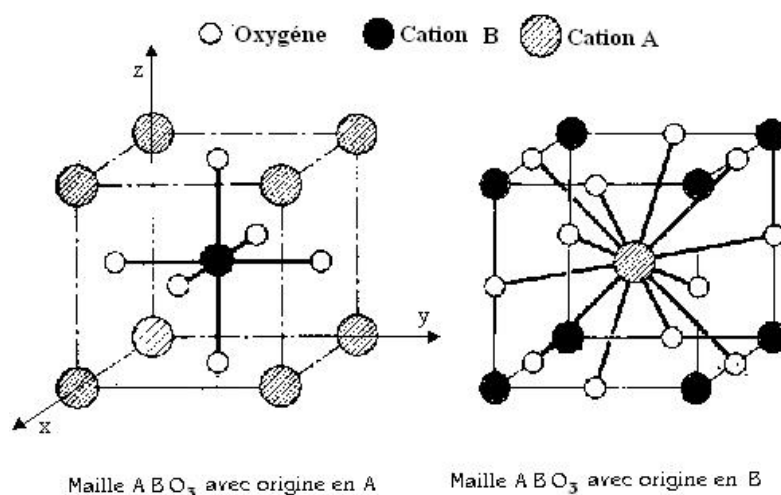
## **1.7/ La structure pérovskite :**

Les matériaux de structure pérovskite de formule générale  $ABO_3$  ont été et font toujours l'objet de nombreuses études de par la diversité des compositions chimiques, l'étendue de leurs propriétés physiques et leurs nombreuses applications industrielles. Cette famille structurale est extrêmement importante en termes de diversité de composition et d'abondance puisqu'il est estimé que plus de 50% du volume terrestre est composé de minéraux pérovskites.

La structure pérovskite est la structure adoptée par le minéralogiste russe L. A. Perovski depuis la découverte de l'oxyde mixte  $CaTiO_3$ . Dans cette structure, la coordinance des atomes A est 12 : ils sont sur un site à environnement cubique d'oxygène. La coordinance des atomes B est 6 : ils sont sur un site à environnement octaédrique d'oxygène. Ainsi, la structure pérovskite est constituée par des octaèdres  $BO_6$  liés par les sommets le long des trois

axes cristallographiques, les atomes A étant placés dans les sites laissés vacants par les octaèdres.

La pérovskite idéale (« aristotype » selon la terminologie de Megaw) est cubique simple et appartient au groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$ . Elle peut se représenter de différentes manières selon le cation que l'on choisit comme origine. Deux types de représentation sont schématisés sur la (Fig. 6). Le cation A possède un grand rayon alors que B est un cation de rayon plus faible ; O est l'ion oxygène.



**Fig. 6** Représentation d'une structure pérovskite.

Selon la grandeur relative des rayons ioniques de A et de B, la structure peut se distordre légèrement et perdre la symétrie cubique.

Les critères géométriques d'existence de ce type de structure doivent satisfaire à la valeur du facteur de tolérance  $t$  de GOLDSCHMIDT [13] défini par la relation :

$$R_A + R_O = t \sqrt{2} (R_B + R_O), \text{ où } R_A, R_B, \text{ et } R_O \text{ sont les rayons des ions A, B, O.}$$

Suivant les valeurs de  $t$ , on observe des structures cubiques plus ou moins distordues :

- ✓  $1 > t > 0,95$  structure cubique ( $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{SrZrO}_3$ ,  $\text{SrSnO}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$ ,  $\text{LaMnO}_3$ )
- ✓  $0,95 > t > 0,9$  distorsion quadratique ( $\text{RbTaO}_3$ ,  $\text{KNbO}_3$ )
- ✓  $0,9 > t > 0,8$  distorsion orthorhombique ( $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{GdFeO}_3$ )
- ✓  $t > 1$  distorsion quadratique ( $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{NaNbO}_3$ ,  $\text{KNbO}_3$ )

Une pérovskite idéale cubique peut se transformer en autre structure cristalline avec la distorsion de l'octaèdre  $\text{BO}_6$  qui donne des structures très proches de la pérovskite idéale. Les octaèdres  $\text{BO}_6$  sont alors inclinés par rapport aux axes cristallographiques et peuvent s'ordonner de façon périodique. Une autre conséquence de ces distorsions de la maille cubique est une modulation de l'angle B-O-B, qui vaut  $180^\circ$  dans le cas  $t = 1$  et diminue jusqu'à  $156^\circ$  environ pour  $t \approx 0.75$ , limite de stabilité de la structure pérovskite [14, 15].

En plus des dissymétries structurales, les pérovskites peuvent s'éloigner de la structure idéale en présentant des défauts structuraux ioniques et électroniques, ce qui est à l'origine d'un grand nombre de propriétés [16,17] : conduction (isolant, conduction ionique, semi conduction électronique ou supraconduction [18], piézo- et ferroélectricité [19], ferromagnétisme et magnéto résistivité [20] et catalyse de réactions à moyennes et hautes températures [21].

### **1.8/ Conductivité électrique :**

Le mouvement des électrons dans un réseau cristallin est désordonné. Pour qu'un courant électrique puisse apparaître, il faut que le mouvement des électrons soit ordonné ; ce qui peut survenir sous l'influence d'un champ électrique, d'un gradient de température ou d'un éclairage non uniforme.

Si nous créons à l'intérieur d'un corps métallique un champ électrique d'intensité  $E$ , le mouvement des électrons soumis à ce champ sera accéléré. L'application du champ électrique ordonne le mouvement des électrons et fait apparaître un courant électrique. La densité de courant  $J$  est proportionnelle à l'intensité du champ électrique :  $J = \sigma E$

La conductivité  $\sigma$  se définit à partir de la densité de courant  $J$  et du champ électrique par la relation :  $\sigma = n e \mu$ .

La conductivité  $\sigma$  dépend de la concentration en charges  $n$  et de leur mobilité  $\mu$ .

### **1.9/ Principe de mesure de $\sigma$ :**

Considérons un échantillon homogène (de forme cylindrique), traversé par un courant  $I$  constant injecté grâce à deux électrodes appliquées sur les faces de l'échantillon. En

mesurant la variation de potentiel entre deux surfaces équipotentiellees distantes de  $\Delta l$ , la loi d'Ohm relie la résistance  $\Delta R$  du conducteur à  $\Delta l$  suivant la relation:

$$\sigma = (\Delta R^{-1}) (\Delta l / S), \quad \text{où } \Delta R = \Delta V / I$$

En considérant constantes la surface  $S$  de l'échantillon et la distance  $\Delta l$  séparant les deux surfaces équipotentiellees constantes, mesurer la conductivité électrique, revient à mesurer la résistance  $\Delta R$  d'où :

$$\sigma = A / \Delta R, \text{ avec } A = \text{cte.}$$

### **1.10/ Pouvoir thermoélectrique (effet Seebeck) :**

L'existence d'une différence de température  $\Delta T$  entre la zone chaude et la zone froide, provoque aux bornes d'un conducteur une force électromotrice  $\Delta V$ , telle que :

$$\Delta V = S \Delta T \quad \text{où } S \text{ est le coefficient de Seebeck.}$$

Le signe de la différence de potentiel entre la zone chaude et la zone froide est directement relié au signe des porteurs de charge. Quand les porteurs sont des  $e^-$  (conduction de type n), la différence de potentiel est positive, celle-ci devient négative quand les porteurs de charge sont des trous (conduction de type p).

Cependant, la notation inverse est utilisée conventionnellement. Aussi dans notre cas nous affecterons les valeurs négatives aux valeurs du pouvoir thermoélectrique caractéristique d'une conduction par les électrons.

### **1.11/ Propriétés optiques : Etude du spectre en transmission :**

Un matériau est caractérisé du point de vue optique [22] par son indice complexe  $n^* = n + ik$  ( $n$  : indice de réfraction ;  $k$  : coefficient d'extinction) ou par sa constante diélectrique complexe  $\epsilon^* = \epsilon_1 + i\epsilon_2 = (n + ik)^2 \rightarrow \epsilon_1 = n^2 - k^2$  et  $\epsilon_2 = 2nk$ .

On définit également le coefficient d'absorption  $\alpha$  du matériau par :  $\alpha = 4\pi k / \lambda = \omega \epsilon_2 / cn$  où  $k$  = coefficient d'extinction ;  $n$  = indice de réfraction ;  $\lambda$  = longueur d'onde ;  $\omega$  = fréquence de l'onde ;  $c$  = célérité de la lumière. Pour des matériaux isolants ou semi-conducteurs, la

mesure de  $\alpha$  (ou  $\varepsilon_2$ ) en fonction de l'énergie  $h\nu$  des photons incidents, permet de déterminer la largeur de la bande interdite (gap) et permet éventuellement de donner les niveaux d'énergie des impuretés dans la bande interdite.

Dans le cas des semi-conducteurs cristallins, les transitions électroniques peuvent se produire à vecteur d'onde constant (transitions directes), ou avec une probabilité plus faible à vecteur d'onde variable (transitions indirectes) avec la participation d'un phonon.

### ✓ **Transitions directes (ou verticales) :**

Le niveau le plus bas de la bande de conduction (BC) est à la même valeur de  $k$  que le niveau le plus haut de la bande de valence (BV). Une transition optique (verticale) a lieu sans changement significatif de  $k$ , car le photon absorbé a un très petit vecteur d'onde (**Fig . 7**).

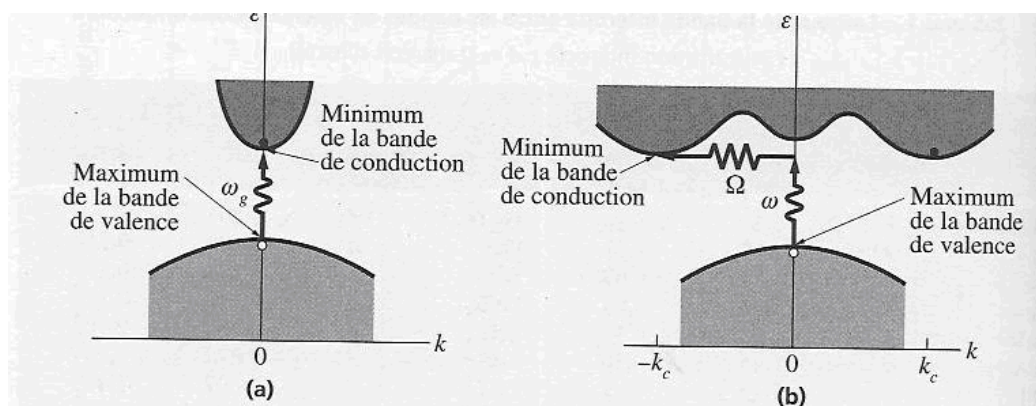
L'énergie nécessaire à une transition électronique entre BV et BC peut être fournie par un photon d'énergie égale à la hauteur de la transition,  $h\nu = \Delta E$  ce qui correspond à un photon de longueur d'onde :  $\lambda = c / \nu = hc / \Delta E$ , (ou  $h = c^{\text{te}}$  de Planck).

Seuls les photons d'énergie supérieure à la largeur de la bande interdite pourront induire la transition d'un électron. La lumière est fortement absorbée par le semi-conducteur au dessous d'une longueur d'onde limite  $\lambda_0$  (nm) = 1240 /  $\Delta E_g$  (eV). Le coefficient d'absorption  $\alpha$  s'exprime en fonction de l'énergie des photons incidents par la relation :  $\alpha(h\nu) \sim (h\nu - E_g)^n / h\nu$ , où  $E_g$  est l'énergie correspondant à la bande interdite et  $n = 1/2$  ou  $3/2$  selon que la transition est permise ou non.

### ✓ **Transitions indirectes :**

Pour certains semi-conducteurs il arrive que le maximum de la BV ne coïncide pas avec le minimum de la BC. L'énergie nécessaire pour effectuer une transition du sommet de la BV au bas de la BC est inférieure à celle nécessaire pour effectuer une transition directe. Ce processus ne conserve pas le vecteur d'onde ( $\vec{k}$ ), l'absorption ou l'émission d'un photon (excitation thermique du réseau cristallin). La transition indirecte fait intervenir un photon et un phonon car les extrema des bandes de valence et de conduction sont extrêmement éloignés dans l'espace  $k$ . Le seuil d'énergie pour le processus indirect est plus grand que le vrai trou d'énergie.

L'expression de  $\alpha$  en fonction de  $h\nu$  du photon incident est approximée dans ce cas par la relation :  $\alpha(h\nu) \sim (\alpha_e(h\nu) + \alpha_a(h\nu)) / h\nu$ , ou :  $\alpha_e(h\nu) = (h\nu - E_g - E_p)^2 / 1 - \exp(-E_p / kT)$  correspond à l'émission d'un phonon d'énergie  $E_p$ , et  $\alpha_a(h\nu) = (h\nu - E_g + E_p)^2 / \exp(E_p / kT - 1)$  correspond à l'absorption d'un phonon.



**Fig. 7** Transitions directes (a) et indirectes (b) correspondant à une absorption intrinsèque de la lumière [ 23].

- a) Le seuil de fréquence  $\omega_g$  pour l'absorption par transition directe détermine la bande interdite  $E_g = h \omega_g$ .
- b) Le seuil d'absorption pour la transition indirecte entre les extremums des bandes est à  $h\omega = E_g + h\Omega$ , ou  $\Omega$  est la fréquence d'un phonon émis.

### 1.12/ Mesure de susceptibilité magnétique : Principe de la méthode :

Une substance  $m$ , de susceptibilité magnétique  $\chi$  dans un champ magnétique  $H$  acquiert une aimantation  $\overline{M}$  telle que :  $\overline{M} = \chi \overline{H}$

Dans le cas ou le champ  $\overline{H}$  est supposé rigoureusement uniforme, la substance ne sera soumise à aucune force d'origine magnétique. Dans le cas contraire, le champ  $\overline{H}$  présente un gradient  $dH/dz$  dans la direction  $z$ , l'échantillon sera alors soumis dans cette direction à une force d'intensité :

$$F = m \chi H (dH/dz)$$

La susceptibilité magnétique sera alors déduite de la mesure de cette force. La mesure directe de cette force est difficile, à cause de la détermination du produit :  $A = H dH/dz$

Si les conditions expérimentales étaient rigoureusement reproductibles (constante de l'entrefer de l'électro-aimant, de la vitesse de déplacement des pôles, l'intensité du courant d'aimantation...), on pourrait alors définir avec une haute précision les variations de  $A$  en fonction du déplacement  $z$ . La mesure de la force  $F$  sera effectuée lorsque le produit passe par un maximum.

## **Références:**

- [1] A. F. Ioffe and A. R. Regel, Progr. Semiconductors 4, 237(1960).
- [2] N.F. Mott, « Metal insulator Transitions » (Taylor and Francis LTD, London) (1974)
- [3] P. W. Anderson, Phys. Rev. 124, p.41 (1958)
- [4] B.I. Shklovskii et A.L. Efros, Electronic Properties of Doped Semiconductors. Springer, New-York, (1984).
- [5] N.F. Mott and E.A. Davis. Electronic Processes in Non-Crystalline Materials, Oxford (1979).
- [6] N.F. Mott, J.Non-Crystal. Solids 1, p.1 (1968).
- [7] N.F. Mott, Philos. Mag. 19, 835 (1969).
- [8] L. Landau et E.Lifchitz Electrodynamique des milieux continus. Editions MIR (1969).
- [9] I.G. Austin and N.F.Mott,"Polarons in crystalline and non-crystalline Materials», Advances in Physics, Vol 18, N°71, (1969).
- [10] H. Fröhlich, Polarons and Excitons, in C. C. Kuper, G. D. Whitfield ( Ed, Oliver and Boyd, Edinburgh and London, pp 1-32 (1962).
- [11] P. A. Cox, Transition metal Oxides, Clarendon Press, Oxford, (1995).
- [12] S. N. Mott and A. S. Alexandrov, Polarons and bipolarons, World Scientific, (1995).
- [13] V.M.Goldschmidt, Geochemistry (Oxford University Press) (1958).
- [14] J.M.D. Coey, M. Viret, et S. von Molnar, Adv. in Phys. 48, 167 (1999).
- [15] A.P. Ramirez, J. Phys. Cond. Mat. 9,8171(1997).
- [16] A.S. Bhalla, R.Guo and R.Roy, The perovskite structure - a review of its role in ceramic science and technology, Materials Research Innovations. 4, 1, 3-26 (2000).
- [17] N.Ramadass, ABO<sub>3</sub>-type oxides-their structure and properties-a bird's eye view, Material Science and Engineering. 36, 2, 231-239 (1978).
- [18] D. M.Smyth, Defects and structural changes in perovskite systems: from insulators to superconductors, Cryst. Latt. Def. Amorph. Mater.18, 1-3, 355-375 (1989).
- [19] S.Jiang, D.Zhou, S. Gong and W. Lu, Study of piezoelectric ceramic materials for high-temperature and high-frequency applications, Sensors and Actuators A.69, 1-4(1998).

- [20] J.Inoue and S.Maekawa, Giant magneto resistance in layered Mn oxides, Mater. Sci. Eng. B, 31, 1-2, 193-197 (1995).
- [21] P. J. Gellings and H. J. M. Bouwmeester, Ion and mixed conducting oxides as catalysts, Catal. Today, 12, 1-105 (1992).
- [22] J.I.Pankove, Optical Processes in semiconductors. Prentice Hall, New Jersey (1971).
- [23] C. Kittel, physique de l'état solide, Dunod (1998).

## **CHAPITRE 2 : PARTIE EXPERIMENTALE**

### **2.1 / Préparation des échantillons :**

#### **2.1.1 / Produits de départ :**

Tous les produits de départ utilisés dans la préparation de nos échantillons ont été préalablement déshydratés.

✓  $\text{SrCO}_3$  : le carbonate de strontium (Prolabo, pureté > 99.9%) est déshydraté pendant 3 heures à  $250^\circ \text{C}$ .

✓  $\text{La}_2\text{O}_3$  : l'oxyde de lanthane (Merck, pureté > 99%) est préalablement recuit à l'air à  $800^\circ \text{C}$  pendant 6 heures pour éviter toute hydratation et carbonation.

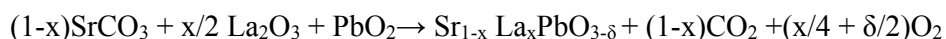
✓  $\text{BaCO}_3$  : le carbonate de baryum (Merck, pureté > 99%) est séché à l'air à  $300^\circ \text{C}$  pendant 4 heures.

✓  $\text{SnO}_2$  : oxyde d'étain est initialement chauffé à l'air à  $400^\circ \text{C}$  pendant 3 heures.

✓  $\text{PbO}_2$  : oxyde de plomb (Merck ; 99.9%)

#### **2.1.2 / Synthèse des matériaux :**

• A partir d'un mélange en proportions stœchiométriques à l'état solide de  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  et de  $\text{SrO}$  ; ces deux derniers ont été mis au four pendant 2 heures à  $900^\circ \text{C}$ . La phase  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{PbO}_{3-\delta}$  ( $0.0 < x < 0.15$ ), où  $x$  représente le taux de substitution du  $\text{Sr}^{2+}$  en  $\text{La}^{2+}$ , est obtenue selon la réaction :



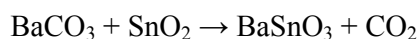
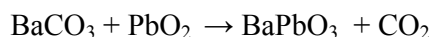
Les mélanges de poudres obtenues sont intimement broyés dans un mortier en agate avant de subir un traitement thermique par palier :  $700^\circ \text{C}$  pendant 6 heures puis  $800^\circ \text{C}$  pendant 6 heures. Les produits obtenus sont très homogènes et de couleur brune.

•  $\text{SrPbO}_{3-\delta}$  de grande pureté a été préparé par la réaction à l'état solide des quantités stœchiométriques de  $\text{PbO}_2$  et  $\text{SrCO}_3$  secs tous les deux de pureté > 99.5%. Le mélange a été homogénéisé dans un mortier d'agate et calciné à l'air à  $850^\circ \text{C}$  avec une étape isotherme de 6 h à  $600^\circ \text{C}$  pour éviter la perte de  $\text{PbO}_2$  par volatilisation. Ensuite l'échantillon est remoulu, granulé au-dessous de 2 kbar et finalement aggloméré à  $940^\circ \text{C}$ .

- Pour des buts comparatifs,  $\text{SrSnO}_3$  a été synthétisé à partir d'un préchauffage de  $\text{SnO}_2$  et  $\text{SrCO}_3$  à  $1200^\circ\text{C}$  suivi d'une trempe à l'air; ceci a servi au produit de départ à d'avantage de traitement de chaleur pour préparer  $\text{SrSnO}_{3-\delta}$ .

La réduction a été réalisée en frittant les pastilles à  $1000^\circ\text{C}$  dans un tube de silice dans lequel on fait le vide. Malgré que le processus a été considérablement accéléré sous vide dynamique ( $< 1 \text{ mbar}$ ), nous n'avons pas réussi à obtenir un grand déficit en oxygène.

- La préparation de la phase  $\text{BaSn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{O}_3$  a été effectuée à partir de la réaction à l'état solide d'un mélange de  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{PbO}_2$  et  $\text{SnO}_2$  selon le schéma réactionnel :



Après un mixage dans un mortier et un recuit à  $900^\circ\text{C}$  pendant 3 heures, les produits subissent un nouveau broyage au mortier. Les phases sont alors obtenues selon la formule brute :

$$(1-x) \text{BaPbO}_3 + x\text{BaSnO}_3 \rightarrow \text{BaSn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{O}_3$$

Toutes ces phases se présentent sous forme de poudre bien cristallisée de couleur noire caractéristique du plomb.

- La solution solide limitée  $\text{Ba}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{SnO}_3$  a été préparée par une réaction à l'état solide selon une méthode modifiée et adoptée précédemment [1].

Les quantités appropriées de  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{SnO}_2$  déshydratées et  $\text{SnO}$  ont été homogénéisées dans un mortier d'agate, pressées à froid pour donner des pastilles et calcinées à  $1040^\circ\text{C}$  pendant 48 heures. Ensuite elles ont été remoulues et réchauffées durant 36 heures pour réaliser un oxyde bien cristallisé.

La poudre a été soumise à un traitement thermique sous écoulement d'argon pur. Cet argon passe d'abord dans un tube d'alumine avec des fibres fines de Fe chauffées à  $400^\circ\text{C}$ . Une telle purification abaisse la pression partielle de l'oxygène  $P_{\text{O}_2}$  à  $10^{-10}$  atmosphères, nécessaire pour obtenir la phase.

$\text{SnO}$  a été préparé par hydrolyse du chlorure d'étain (II) à l'oxyde d'étain hydraté (II) avec déshydratation ultérieure;  $\text{La}_2\text{O}_3$  a été séché et  $\text{CO}_2$  a été enlevé en chauffant la poudre à  $900^\circ\text{C}$  tandis que  $\text{BaO}$  a été chauffé à  $800^\circ\text{C}$  juste avant utilisation.

- $\text{BaSnO}_3$  a été synthétisé par chauffage à l'air de pastilles pressées contenant le mélange équimolaire de  $\text{BaCO}_3$  et  $\text{SnO}_2$  à  $1200^\circ\text{C}$ . Le procédé a été répété jusqu'à la réaction complète. Le stannate déficient  $\text{BaSnO}_{3-\delta}$  a été réalisé par chauffage de  $\text{BaSnO}_3$  à  $900^\circ\text{C}$  sous vide.

## **2.1.3 / Mise en forme des pastilles :**

Les techniques d'étude des propriétés électriques (conductivité, pouvoir thermoélectrique..) ainsi que des caractéristiques  $I = f(V)$  nécessitent en fait que les matériaux soient mis sous forme de pastilles compactées (pastilles frittées).

Les poudres ainsi obtenues sont à nouveau finement broyées et sont pressées sous forme de pastilles cylindriques :  $\Phi = 1,3 \text{ cm}$ , épaisseur  $\approx 2 \text{ mm}$  sous une pression uni axiale de  $200\text{MPa}$ . Les conditions de frittage des pastilles ainsi pressées sont les suivantes :

- ✓ - Température de frittage :  $800^\circ\text{C}$ .
- ✓ - Durée de traitement : 3 heures suivi d'une trempe à l'air.
- ✓ - Atmosphère de travail : air.

## **2.2 / Techniques expérimentales :**

### **2.2.1 / Analyse radio cristallographique :**

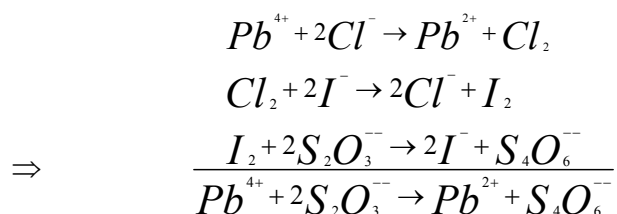
L'identification de toutes les phases obtenues a été effectuée par diffraction X sur poudre en utilisant un rayonnement  $\text{K}_\alpha$  d'une anticathode de cuivre.

### **2.2.2 / Analyse chimique : Détermination du taux de Plomb**

La détermination du taux de non-stœchiométrie en oxygène  $\delta$  découle directement de l'analyse chimique du taux de plomb  $\text{Pb}^{4+}$  dans les phases  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{PbO}_{3-\delta}$ .

L'analyse chimique du taux de plomb tétravalent en supposant une formulation du type  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Pb}_{1-x/2}^{4+}\text{Pb}_{x/2}^{2+}\text{O}_{3-\delta}$  est réalisée, sous atmosphère inerte (azote), par un dosage iodométrique, grâce à une solution de thiosulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $0,01\text{N}$ ).

Pour cela, une masse  $m$  du produit à analyser est dissoute dans HCl en présence d'un excès d'iodure de potassium solide. Il est à noter que l'iodure de potassium doit être ajouté avant l'acide chlorhydrique pour éviter de réduire  $Pb^{4+}$  par  $Cl^-$ . L'iode formé est dosé rapidement à l'aide de  $(Na_2 S_2O_3, 0.01N)$  en présence d'un indicateur de fin de réaction l'amidon, selon les réactions de base suivantes :



Afin de mieux apprécier le point d'équivalence, l'indicateur coloré doit être ajouté juste avant le virage.

### 2.2.3 / Spectroscopie Infrarouge IR :

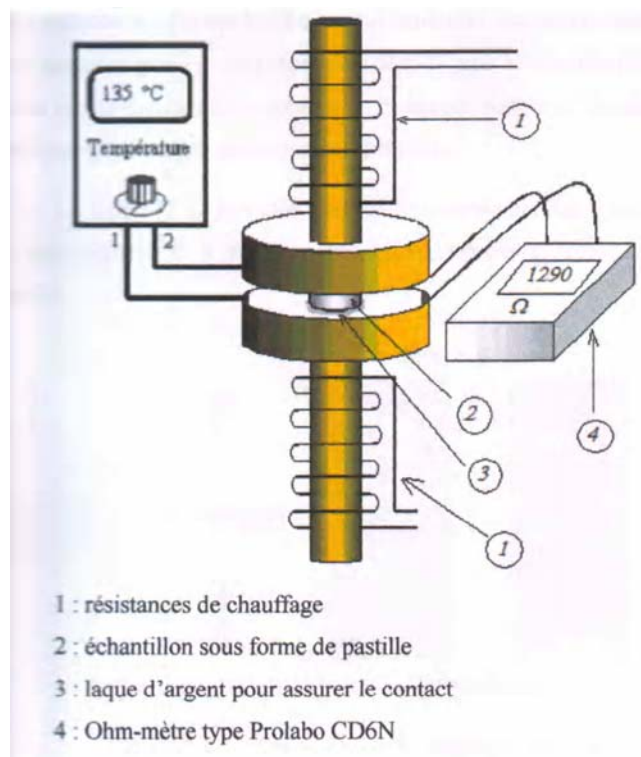
Les spectres IR ont été enregistrés à température ambiante à l'aide d'un spectromètre BRUKER (type Vector 22) dans le domaine  $450-4400\text{ cm}^{-1}$

### 2.2.4 / Mesure de la conductivité électrique :

Les mesures de conductivité électrique sont déduites à partir de mesure de résistance de l'échantillon. Les mesures à basses températures ont été effectuées au laboratoire de chimie du solide du C.N.R.S à l'université de BORDEAUX.1 par M. Trari.

Les mesures de résistances à haute température sur pastilles frittées sont relevées à l'aide d'un dispositif mis au point au laboratoire. Un conductimètre type Prolabo-CD6N permet de relever la valeur de la résistance selon la méthode des deux pointes alignées.

La température des deux pointes variant de 300 à 700 K est connue au moyen d'un thermocouple (Chromel/Alumel) type K, un thermomètre digital Eirelec L T D assurant la lecture. L'appareil de mesure est représenté à la (Fig . 8).



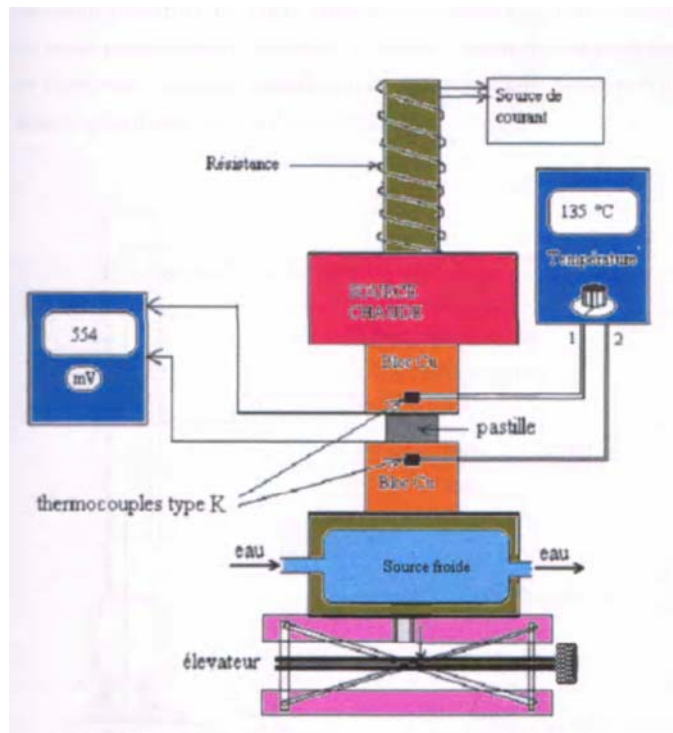
**Fig. 8** Dispositif de mesure des résistances [ 2 ].

### 2.2.5 / Mesure du pouvoir thermoélectrique :

Les mesures du coefficient de Seebeck à basses températures ont été effectuées au laboratoire de chimie du solide du C.N.R.S à l'université de BORDEAUX.1 par M. Trari.

Les mesures du coefficient de Seebeck ont été effectuées sur des pastilles identiques à celle utilisées en conductivité. Le dispositif de mesure utilisé pour les mesures à hautes températures est représenté par la (Fig. 9).

La pastille est insérée entre deux électrodes en cuivre. L'électrode supérieure ( $T_c$ ) est chauffée par une résistance électrique, alors que l'électrode inférieure ( $T_f$ ) est maintenue grâce à une circulation d'eau froide à une température plus basse. La différence de potentielle ( $\Delta V$ ) ainsi créée entre les deux électrodes est relevée à l'aide d'un millivoltmètre TACUSSEL Electronique (ARIES 20000) alors que la température mesurée au moyen de deux thermocouples type K (Chromel/Alumel) est relevée à l'aide d'un thermomètre digital Eirelec L T D.



**Fig. 9** Dispositif de mesure du pouvoir thermoélectrique [2].

### 2.2.6 / Mesure de la transmission optique :

La mesure des paramètres optiques du semi-conducteur sont indispensables pour déterminer le gap optique. La mesure s'effectue à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre VARIAN type Cary 500. La lumière monochromatique s'étend de 250 à 2000 nm.

### 2.2.7 / Mesure de susceptibilité magnétique :

Les mesures de la susceptibilité magnétique ont été effectuées au laboratoire de chimie du solide du C.N.R.S à l'université de BORDEAUX.1 par M. Trari.

### **Référence :**

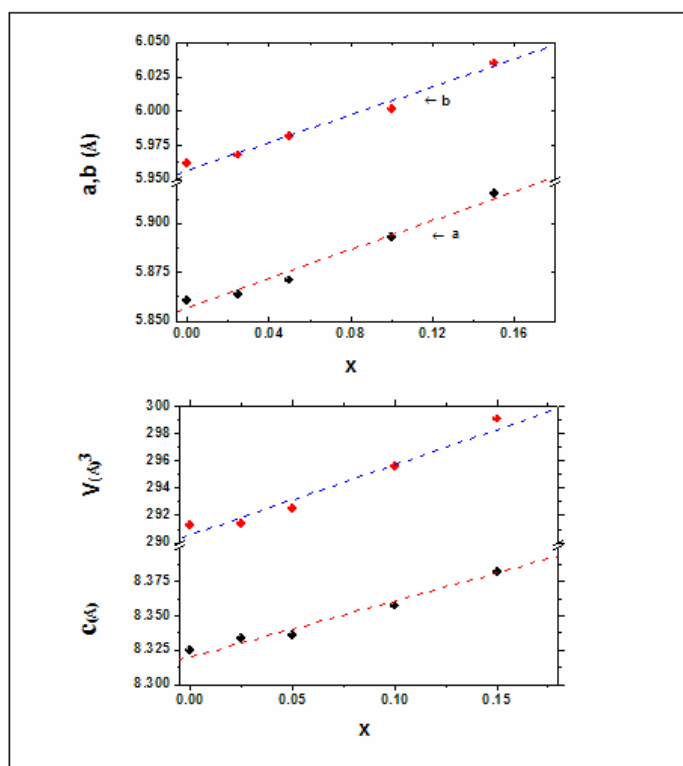
- [1] M. Trari M, J. P. Doumerc, P. Dordor, M. Pouchard, G. Behr and G. Krabbes, J. Phys. Chem. Solides 55 1239 (1994).
- [2] S. Saadi, Thèse de Magister (2005).

## CHAPITRE 3 : SOLUTION SOLIDE $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{PbO}_{3-\delta}$

### 3.1/ Etude de la phase $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{PbO}_{3-\delta}$

Le système à valences mixtes  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{PbO}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 15$ ) a été préparé par réaction à l'état solide à 900 °C. Toutes les solutions cristallisent dans une structure pérovskite distordue et ont été soigneusement examinées par analyse chimique et diffraction X. Les valeurs du facteur de tolérance  $t$  calculées pour la solution solide  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{PbO}_{3-\delta}$  (avec  $0 \leq x \leq 0.15$ ), portées au **tableau 1** sont comprises entre 0.906 et 0.923, entraînant une distorsion de type orthorhombique (Groupe d'espace: Pbnm :  $a < b < c$ ).

Les constantes de réseau augmentent de façon monotone et de manière isotrope avec le taux de substitution  $x$  suivant la loi de Vegard (**Fig. 10**). Au delà de  $x = 0.15$ , la phase secondaire a été confirmée par diffraction X et les paramètres ne changent pas de manière significative, ceci indique que  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{PbO}_{3-\delta}$  est une solution saturée partout pour la composition  $0 \leq x \leq 0.15$  où la phase limite  $\text{Sr}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{PbO}_{3-\delta}$  coexiste avec le système  $4\text{PbO}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ .



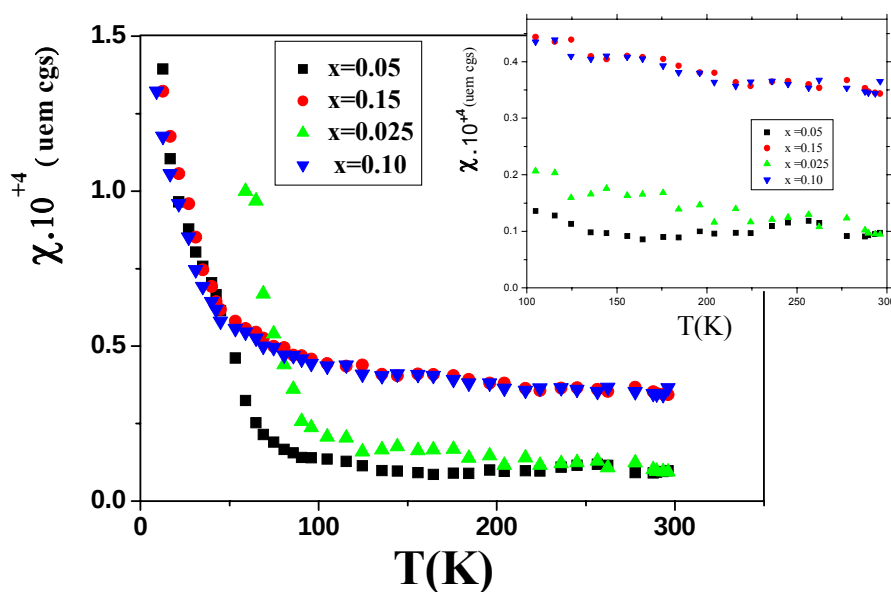
**Fig. 10** Evolution des paramètres cristallins  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et du volume avec le taux de substitution  $x$  dans  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{PbO}_3$ .

La solution limite  $\text{Sr}_{0,85}\text{La}_{0,15}\text{PbO}_{3-\delta}$  coexiste avec la phase  $4\text{SrO}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ . La solubilité de  $\text{La}^{3+}$  dans les sites Sr est aisément comprise en termes de rayons ioniques ( $\text{Sr}^{2+}$ , 0.1180 nm) et ( $\text{La}^{3+}$ , 0.1030 nm) dans les sites octaédriques [1]. Malgré que  $\text{La}^{3+}$  soit plus petit que  $\text{Sr}^{2+}$  l'expansion du volume de maille entraîne une augmentation simultanée de tous les paramètres attribuée à l'apparition des ions  $\text{Pb}^{2+}$ . L'équilibre électrique vient également du départ de l'oxygène et impliquerait une réduction simultanée du plomb ( $\text{Pb}^{4+/2+}$ ). Ce résultat peut être attribué à l'augmentation du rayon ionique des atomes de plomb de charge formelle +2 par effet de compensation de charge :  $2\text{Sr}^{2+} + \text{Pb}^{4+} \rightarrow 2\text{La}^{3+} + \text{Pb}^{2+}$

Le déficit en oxygène  $\delta$  change avec la teneur en lanthane (tableau 1) et aucun ordre à grande distance n'a été décelé par diffraction X.

### 3.1.1/ Propriétés magnétiques :

Les variations thermiques de la susceptibilité magnétique  $\chi(T)$ , corrigée du diamagnétisme des noyaux d'ions pour  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{PbO}_{3-\delta}$  sont montrées en (Fig. 11) ; pour des températures comprises entre 4 et 300 K.



**Fig. 11** Variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour la phase  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{PbO}_{3-\delta}$ .

$\chi$  (T) est sensiblement indépendante de la température à 70 K avec une petite valeur positive augmentant avec la teneur en lanthane. Au-dessous de 70 K il y a un net redressement qui est probablement due aux impuretés paramagnétiques localisés.

Une évaluation de la contribution du paramagnétisme des électrons de conduction supposant une bande parabolique est donnée par [2] :

$$\chi = (4m^* \mu_B^2 / h^2 3^{1/3}) n_T^{2/3} [1 - m_0^2 / 3m^{*2}]$$
, où  $m_0$ ,  $m^*$  et  $n_T$  sont respectivement la masse au repos, la masse effective de l'électron et la densité électronique obtenue pour une valeur de x dans  $Sr_{1-x}La_xPbO_{3-\delta}$ .

La concentration en porteurs  $n_T$  est en fait deux fois la concentration du plomb bivalent. En prenant n comme la somme du taux x de substitution et en supposant que chaque atome de lanthane donne un électron en plus de ceux qui viennent du déficit en oxygène  $\delta$ , une masse effective moyenne  $m^* \sim 9 m_0$  a été déduite.

De telles grandes valeurs de  $m^*$  sont accentuées à la fois par la corrélation électron-électron et électron-phonon et le faible hopping des polarons.

### 3.1.2/ Propriétés électriques :

Les mesures thermiques de la résistivité électrique  $\rho$  de la solution solide  $Sr_{1-x}La_xPbO_{3-\delta}$  ont été effectuées entre 4K et 700 K.

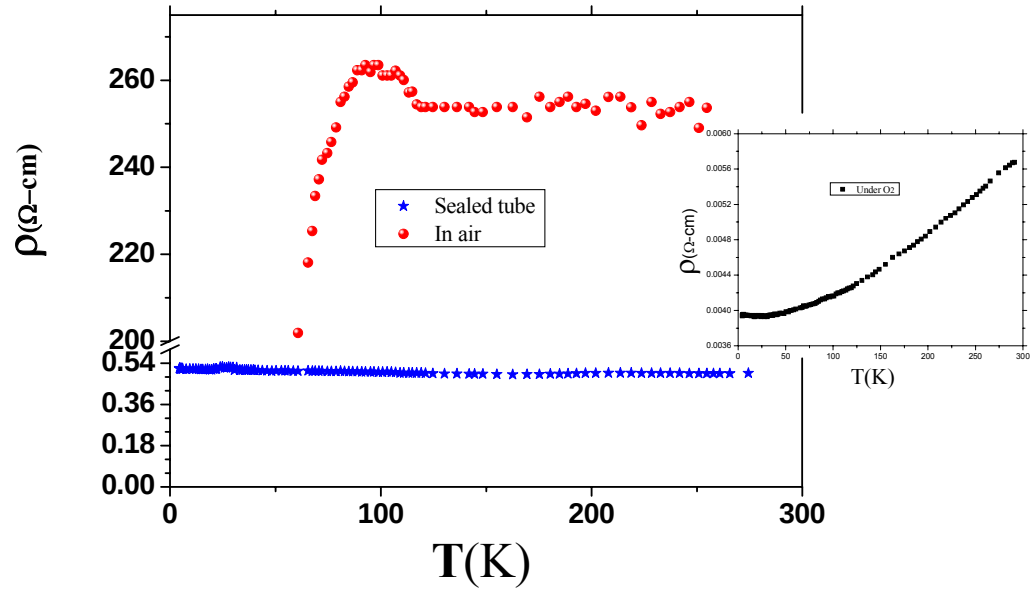
Les pérovskites de valences mixtes avec des emplacements octaédriques équivalents appartiennent à la classe II dans la classification de Day et Robin [3] avec formation de polarons. Dans beaucoup de composés du  $Pb^{2+}$ , la stéréochimie suggère fortement que la paire d'électrons inerte est en activité et non confinée à l'orbitale 6s.

Les propriétés électriques des pérovskites sont modifiées par dopage par des ions non isolants et/ou par l'écart de la stœchiométrie (insuffisance de l'oxygène) et impliquerait une semi conductivité de type n.

Il convient de noter que la concentration des électrons venant des lacunes d'oxygène pourrait être incluse dans la concentration globale et être du même ordre grandeur que celle venant de la substitution du lanthane (Tableau 1).

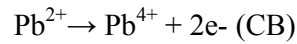
Cette caractéristique a été corroborée par le fait que la résistivité pour la phase  $Sr_{0,9}La_{0,1}PbO_{3-\delta}$  (Fig. 12) dépend des conditions de préparation (différentes pressions

partielles de l'oxygène) et les résultats ont révélé diverses valeurs de  $\rho$  attribuées à différentes valeurs de  $\delta$  [4].



**Fig. 12** *Evolution thermique de la résistivité électrique de  $Sr_{0.9}La_{0.1}PbO_{3-\delta}$  synthétisée sous différentes pression partielles d'oxygène.*

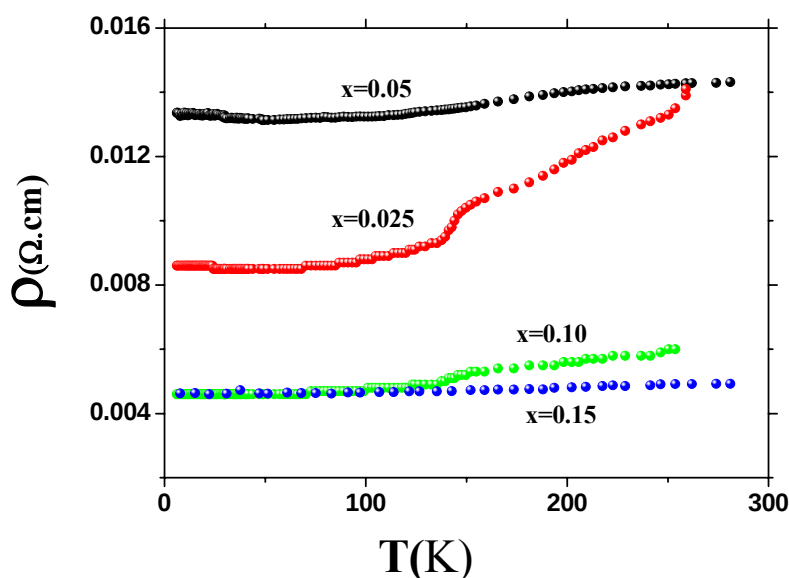
Pour les pérovskites oxydes à valences mixtes avec habituellement des coordinations octaédriques, à la fois des propriétés métalliques ou des polarons avec une énergie d'activation très basse sont prévus. La substitution du strontium par le lanthane introduit des électrons supplémentaires et décale le niveau de Fermi  $E_F$  vers des valeurs élevées. La conductivité électronique nécessite la génération d'électrons dégénérés où les électrons libérés résultent principalement de l'ionisation spontanée:



Un trait caractéristique saisissant de nos échantillons est la basse résistivité à 4.2 K et en interprétant pour un libre parcours moyen  $l$  l'approche limite d'Ioffe Regel, ceci doit provoquer un coefficient de hall indépendant de la température, situation semblable à celle observée sur le système  $SrPb_{1-x}Sb_xO_{3-\delta}$  [5].

### 3.1.2a/ Etude à basse température :

La variation thermique de la résistivité  $\rho$  (T) pour les différentes phases (**Fig. 13**) est presque indépendante de la température, variant sensiblement avec le taux de substitution x en lanthane.



**Fig. 13** Variation thermique de la résistivité électrique de  $Sr_{1-x}La_xPbO_{3-\delta}$ .

Elle est caractérisée par une énergie d'activation  $\Delta E$  proche de zéro dans la plupart des quelques cas conformément à la conduction dont le mécanisme est par hopping de petits polarons.

On s'attend à ce que le petit polaron se produise quand le porteur de charge se déplace suffisamment lentement pour rester sur la position atomique pendant un certain temps pour permettre aux ions environnants de l'effleurer et de s'accoutumer à sa présence.

Le saut (hopping) d'électron se produit dans les emplacements octaédriques entre les valences mixtes  $Pb^{2+}$  et  $Pb^{4+}$  par le sommet commun des octaédres.

Les courbes  $\rho(T)$  illustrent clairement une conductivité de type métallique ( $d\rho/dT > 0$ ), mis en évidence par le fait que  $\rho$  tend vers une valeur finie quand  $T$  tend vers zéro, traduisant ainsi une transition isolant-métal, excepté pour  $SrPbO_3$  qui montre un comportement semi-conducteur.

A mesure que la densité du dopage augmente, la largeur de la bande d'impureté dans le gap est élargie et fusionne avec la bande de conduction. Par conséquent, les électrons deviennent délocalisés avec une conductivité  $\sigma$  presque indépendante de la température.

Comme des porteurs sont introduits par substitution de strontium et/ou le départ de l'oxygène, la susceptibilité magnétique  $\chi$  décroît et le degré de la distorsion orthorhombique s'abaisse par la diminution du paramètre  $b$ .

Le comportement non-linéaire de  $\log \rho$  fonction de  $T^{-1}$  aux basses températures indique un "variable range hopping" (VRH) comme démontré dans le tracé de  $\log \rho$  fonction de  $T^{-1/4}$  [6]. Une localisation d'Anderson résulte de la distribution aléatoire des emplacements du lanthane. Les atomes d'impuretés du lanthane qui produisent les électrons supplémentaires provoqueront en même temps une fluctuation dans le potentiel qui tend à localiser les électrons. Cependant, de telles valeurs de  $\rho$  restent faibles par rapport aux métaux normaux.

Le pouvoir thermoélectrique  $S$  est tout à fait représentatif pour la caractérisation de la quantité de lanthane substituée dans le réseau-hôte.

La faible conductivité thermique de nos échantillons rend possible l'utilisation d'assez larges gradients de températures et par conséquent de descendre à 5 K.

La variation thermique de  $S$  est donnée en (Fig. 14).  $S$  varie de la même manière en tant que celui des stannates dopés en lanthane (Ba, La)  $\text{SnO}_3$  [7].

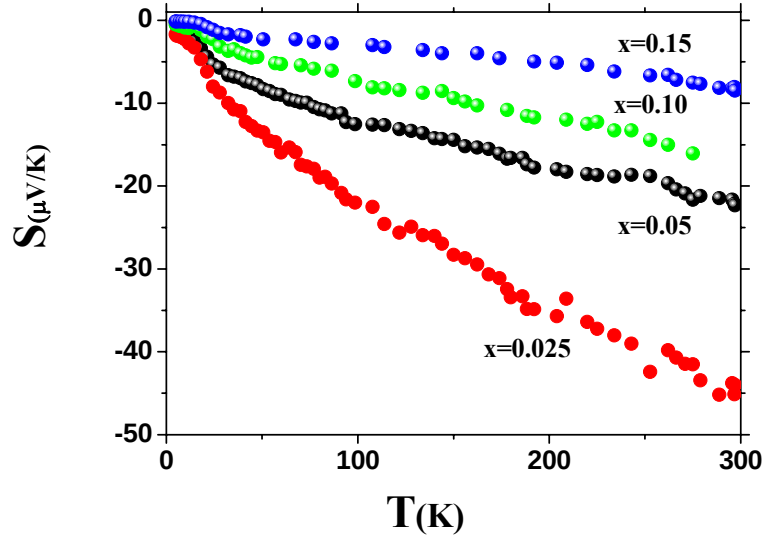
Les valeurs négatives et petites pour toutes les compositions prouvent que les porteurs de charge sont les électrons avec une grande concentration en porteurs  $n$ .

Le pouvoir thermoélectrique décroît en valeur absolue avec le taux de substitution  $x$  en lanthane. L'augmentation linéaire de  $|S|$  avec la température indique une mobilité d'électrons  $\mu$ , thermiquement activée avec une concentration  $n$  presque constante.

En effet,  $\Delta E$  est si petit que toutes les charges issues des donneurs peu profonds sont ionisées et les électrons migrent vers la bande de conduction quelque soit la température.

Ceci implique que  $\Delta E$  est dû aux impuretés plutôt que  $E_g$ . En conséquence la diminution de  $\rho$  avec la température vient seulement de l'augmentation de la mobilité et  $\sigma$  et  $\mu$  suivent presque la même loi.

La mobilité des porteurs  $\mu$  est plus faible dans les céramiques que dans les cristaux simples. Elle est à la fois limitée par des états de défaut et abaissée par l'aspect aléatoire des positions du lanthane.  $\mu$  peut être calculée de la formule connue ( $\rho^{-1} = n_T e \mu$ ) et les valeurs de  $\mu_{300K}$  sont reportées dans le tableau 2.



**Fig . 14** Evolution thermique du pouvoir thermoélectrique de  $Sr_{1-x}La_xPbO_{3-\delta}$ .

En raison de la semi-conductivité dégénérée,  $n_T$  est indépendant de la température et  $\mu_{4k}$  ne change pas considérablement, le rapport moyen  $\mu_{300K} / \mu_{4k}$  est  $\sim 1.2$ .

Le tracé  $S(T)$  est typique d'une densité d'état finie au niveau de Fermi  $E_F$ . Dans une telle situation  $S$  est donné par la formule de Mott [8]:

$$S = (\pi^2 k^2 T / 3e) (\partial \ln \sigma(E) / \partial E)_{E=E_F},$$

où  $\sigma$  représente la conductivité électrique que le métal aurait si l'énergie  $E_F$  de Fermi était égale à  $E$ . En supposant que la conductivité se comporte comme  $\sigma(E) = \text{const. } E^\xi$ ,  $S$  est donné par :

$$S = \{\pi^2 K^2 T / 3 e E_F\} \xi$$

Pour que le transfert de charge puisse avoir lieu par le mécanisme de saut (hopping) il est nécessaire que les deux cations soient dans un environnement géométrique semblable.

Dans le cas du titane, les rayons ioniques de  $Ti^{4+}$  (0.064 nm) et de  $Ti^{3+}$  (0.067 nm) [1] sont similaires et tous les deux apprécient la coordination octaédrique ce qui n'est pas le cas pour le plomb.  $Pb^{2+}$  possède une seule paire d'électrons, paire stéréochimique inerte  $6s^2$  et n'apprécie pas facilement la coordination octaédrique régulière. Pour  $Pb^{4+}$  le prochain ion inférieur  $Pb^{2+}$  a un rayon ionique  $\sim 0.110$  nm avec une seule paire  $6s^2$  qui a l'effet de produire des polyèdres irréguliers. Le transfert de charge est assez rapide pour dissimuler ce phénomène comme cela semble se produire dans certains conducteurs oxydes [6].

Les mesures électriques montrent nettement que les électrons introduits par la substitution du lanthane au strontium ne sont pas localisés. La variation de la résistivité avec la température peut être attribuée aux électrons dispersés par les ions  $\text{La}^{3+}$ . En effet, l'augmentation en valeur absolue du pouvoir thermoélectrique montre bien que ces électrons ne sont pas piégés, corroborant ainsi leur caractère itinérant.

La substitution du strontium divalent par le lanthane trivalent affecte de façon significative la bande de conduction, issue du recouvrement des orbitales 2p de l'oxygène et 6s du plomb. La présence d'un lanthane plus électropositif par rapport au strontium favorisera un degré élevé de covalence pour la liaison Pb-O avec une diminution des longueurs de liaison, ceci aurait l'effet de favoriser la basse coordination et de favoriser l'octaèdre irrégulier. Comme le lanthane est substitué graduellement au strontium, la largeur de la bande de conduction du Pb: 6s/O: 2p originale augmente tandis que celle de la bande de valence formée principalement de l'orbitale O:2p reste presque constante en dépit des valeurs de x.

Le fait que  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{PbO}_{3-\delta}$  reste orthorhombique comme l'oxyde parent indique que la paire inerte est délocalisée et les électrons passent dans la bande de conduction émanant de l'orbitale Pb: 6s/O: 2p. Avec une mobilité des électrons  $\mu \sim 0.5 \text{ cm}^2 / \text{V.s}$  et  $m^* = 9$ , nous estimons  $l$  de la formule classique  $l = \mu (3 kTm^*)^{1/2} q^{-1} \approx 0.1 \text{ nm}$ , une valeur d'un ordre de grandeur deux fois inférieure, ce qui suppose une distribution aléatoire des atomes de lanthane (tableau 2).

La transition semble être de type Anderson [9] résultant du désordre attribué à l'emplacement aléatoire des positions du lanthane. La substitution de lanthane était nécessaire pour provoquer une conductivité dégénérée.

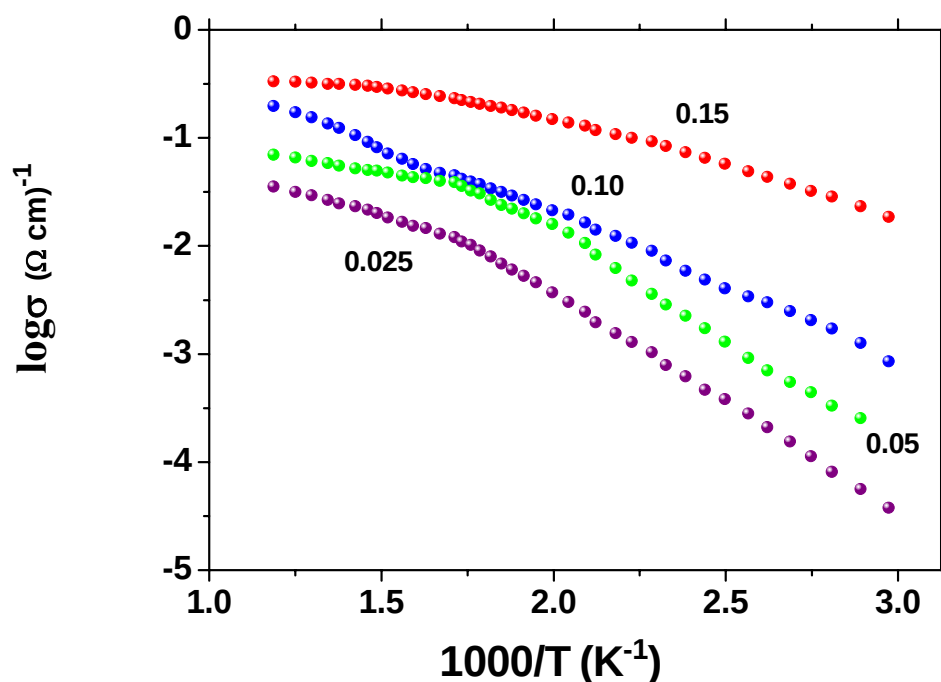
Pour  $x = 0.1$ , la conductivité expérimentale  $\sigma_{300\text{K}}$  ( $166 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) est d'un ordre de grandeur inférieure à celle obtenue à partir de la relation  $\sigma_{\text{min}} = 0.05e^2 / h l$  ( $1200 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) comme exprimé explicitement par Mott et Davis [10]. La séparation moyenne entre les positions de La établie pour être à 9 nm en supposant une distribution aléatoire (tableau 1), a une valeur évaluée plus petite que le libre parcours moyen prévu pour les électrons ambulants.

### 3.1.2b/ Etude à haute température :

La (Fig. 15) rassemble les résultats relatifs à l'évolution de la conductivité  $\sigma$  des phases  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{PbO}_{3-\delta}$  avec la température. Pour chaque composition le logarithme de la conductivité

varie linéairement avec l'inverse de la température selon une loi de type Arrhenius :  
 $\sigma = \sigma_0 \exp (- \Delta E/KT)$ .

Une telle loi implique un caractère semi-conducteur. Nous déduisons l'énergie d'activation  $\Delta E$  de la pente des courbes obtenues.



**Fig. 15** Variation du logarithme de la conductivité avec l'inverse de la température.

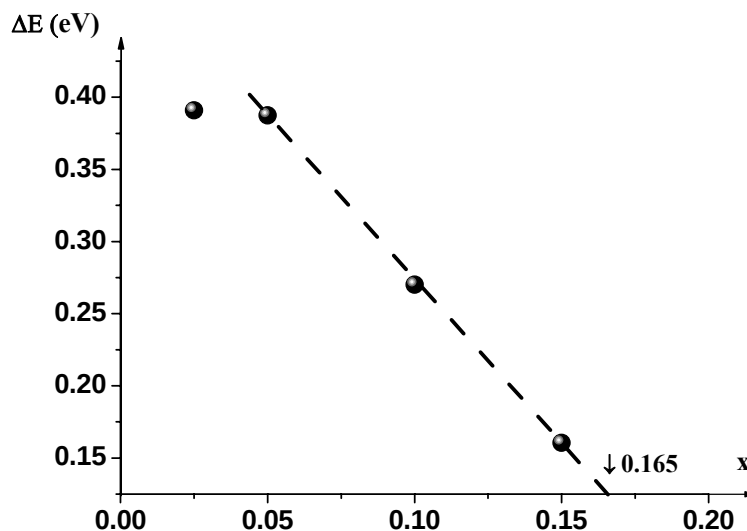
Les énergies d'activation diminuent de manière sensiblement linéaire (**Fig. 16**). Elles s'écrivent :

$$\Delta E = - ax + b.$$

A l'aide de cette relation, nous avons calculé la valeur de x pour laquelle s'annule  $\Delta E$ . Cette valeur  $x = 0.165$ , correspondrait à une conduction de type métallique, elle ne diffère pas sensiblement de la valeur limite  $x = 0.15$  qui répond au maximum d'insertion au sein de la phase.

En partant du fait qu'une phase de caractère métallique peut comporter à l'état pulvérulent une conduction croissant avec la température par suite de la présence d'une faible

énergie d'activation due en fait à l'existence de joints de grains [11], cela implique que la conduction devient métallique dès lors que  $x$  est suffisamment élevé.



**Fig. 16** Variation des énergies d'activation en fonction du taux d'insertion.

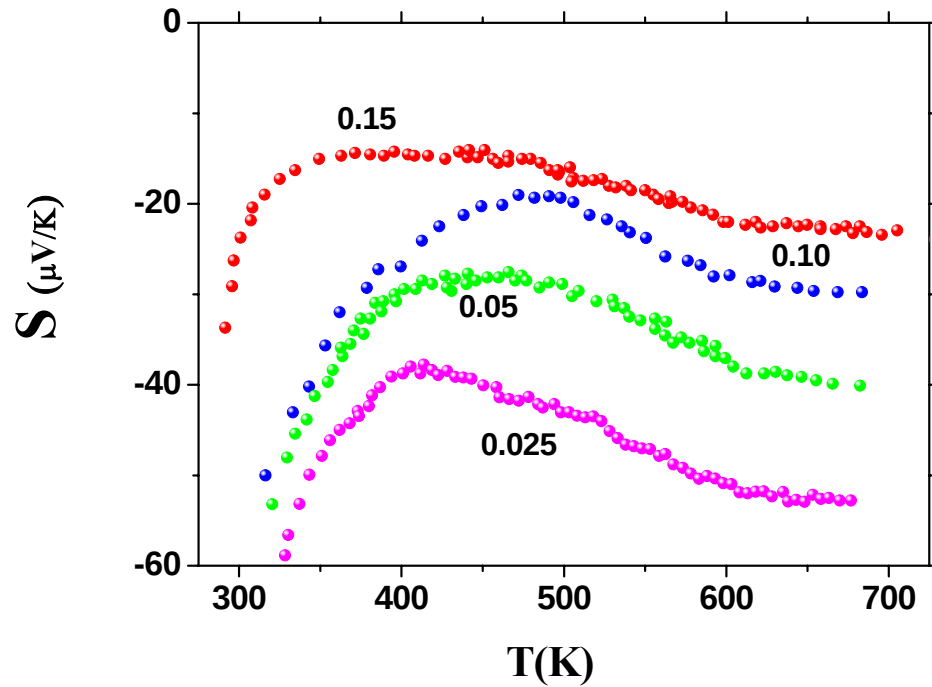
Pour mettre en évidence une éventuelle activation thermique du nombre de porteurs, du niveau de Fermi au seuil de mobilité, nous avons réalisé des mesures de pouvoir thermoélectrique à haute température. Les résultats sont donnés sur la (Fig. 17). La valeur négative de  $S$  implique que pour les phases les porteurs de charge sont des électrons et la conductivité est donc de type n.

Les échantillons ont un pouvoir thermoélectrique qui tend asymptotiquement vers une valeur constante à haute température.

Entre 300 et 450 K,  $|S|$  décroît à température croissante ce qui suppose une activation thermique du nombre de porteurs à travers le gap. La conduction a donc lieu par excitation des porteurs au-dessus du seuil de mobilité  $E_C$ . Ce mécanisme entraîne une variation du pouvoir thermoélectrique de la forme :

$$|S| = [k/e] [(E_C - E_F)/kT]$$

Pour  $T > 450$  K,  $|S|$  croît avec la température et tend vers une valeur constante, nous interprétons cela en termes de hopping entre porteurs localisés dans des états de la bande de conduction situés au-dessus de  $E_C$ .



**Fig. 17** Variation du pouvoir thermoélectrique pour la phase  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{PbO}_{3-\delta}$  à haute température.

Mott a souligné que dans tout mécanisme de hopping les électrons responsables de la conduction sont ceux dont l'énergie est proche de celle du niveau de Fermi ; seuls les électrons distribués dans une bande d'énergie de largeur  $kT$  au voisinage d' $E_F$  ont donc une probabilité de saut.

La limite entre les deux domaines de température précédemment définis dépendra de l'importance relative de l'agitation thermique  $kT$  et de l'énergie de Fermi  $E_F$ .

La température de passage d'un mécanisme à un autre est essentiellement fonction du niveau de Fermi laquelle est liée à la composition.

| x     | t     | d <sub>exp.</sub><br>(g cm <sup>-3</sup> ) | d <sub>calc.</sub> | δ     | n <sub>La</sub> | n <sub>T</sub><br>10 <sup>20</sup> (cm <sup>-3</sup> ) | n <sub>O</sub> |
|-------|-------|--------------------------------------------|--------------------|-------|-----------------|--------------------------------------------------------|----------------|
| 0     | 0.923 | 7.44                                       | 7.81               | 0.059 | -               | 15.52                                                  | 15.52          |
| 0.025 | 0.921 | 7.45                                       | 7.84               | 0.061 | 3.26            | 19.99                                                  | 19.25          |
| 0.05  | 0.917 | 7.46                                       | 7.85               | 0.057 | 6.5             | 14.72                                                  | 21.22          |
| 0.10  | 0.912 | 7.49                                       | 7.82               | 0.052 | 13              | 13.48                                                  | 26.48          |
| 0.15  | 0.906 | 7.48                                       | 7.78               | 0.056 | 19.3            | 14.40                                                  | 33.70          |

**Tableau 1:** Paramètres physiques du système Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>PbO<sub>3-δ</sub> (0 ≤ x ≤ 0.15)

n<sub>La</sub> : concentration d'électrons provenant de l'insertion du lanthane

n<sub>O</sub> : concentration d'électrons provenant de l'extraction de l'oxygène

n<sub>T</sub> : concentration totale d'électrons

| x     | σ <sub>300K</sub><br>(Ω-cm) <sup>-1</sup> | l<br>(nm) | σ <sub>min</sub><br>(Ω-cm) <sup>-1</sup> | μ <sub>300K</sub><br>cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup> |
|-------|-------------------------------------------|-----------|------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| 0.025 | 176.1                                     | 1.45      | 50.18                                    | 0.572                                                                  |
| 0.05  | 69.9                                      | 1.15      | 63.15                                    | 0.206                                                                  |
| 0.10  | 166.6                                     | 0.92      | 79.6                                     | 0.393                                                                  |
| 0.15  | 204.1                                     | 0.80      | 90.8                                     | 0.378                                                                  |

**Tableau 2:** Propriétés physiques du système Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>PbO<sub>3-δ</sub> (0 ≤ x ≤ 0.15)

## 3.2/ Etude de la pérovskite SrPbO<sub>3-δ</sub> :

### 3.2.1/ Caractérisation :

SrPbO<sub>3</sub> noir-brun a été caractérisé par une grande variété de techniques, et a été un sujet de polémique. Il y a toujours une ambiguïté dans la détermination des propriétés de transport [12].

SrPbO<sub>3-δ</sub> est semi-conducteur de type n à bande d'espace étroite cristallisant dans une structure pérovskite distordue orthorhombique avec le groupe d'espace probable (Pbnm) [1]

L'oxyde montre un petit domaine d'oxygène déficitaire et est classé comme semi-conducteur à bande d'interdite étroite en raison de sa bande de conduction bidimensionnelle à moitié pleine. Son comportement semi-conducteur est attribué au caractère électropositif du strontium [12] et à la constance de l'énergie de l'orbitale  $O^{2-}:2p$  de la bande de valence.

Cependant, la petite bande interdite peut être expliquée par une inclinaison des octaèdres  $PbO_6$  ayant pour résultat la déstabilisation de l'anti-liaison  $\sigma^*$  de la bande de conduction.

Les propriétés de transport sont modifiées par l'introduction des lacunes d'oxygène et les électrons sont censés se déplacer dans une bande de conduction étroite de caractère  $Pb:6s / O:2p$  avec une masse effective près de la masse libre de l'électron.

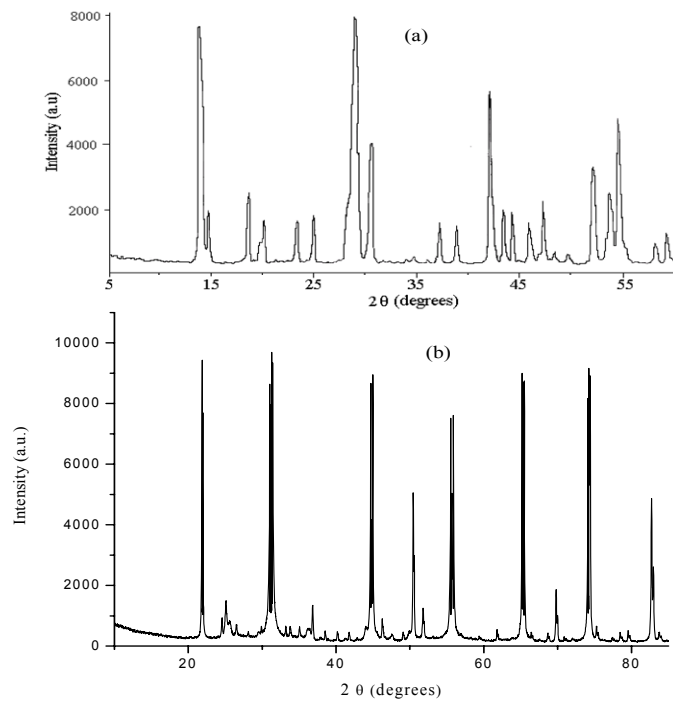
Ceci permet une comparaison des propriétés physiques avec  $SrSnO_3$  [13]. Tandis que  $SrPbO_3$  montre une conductivité de type-n comme synthétisée,  $SrSnO_3$  peut être rendu de type-n par chauffage sous atmosphère réductrice modérée (vide) ou en le dopant de cations non-isolants sur les sous réseaux électroniquement actifs [14].

La plus grande covalence de la liaison  $Pb-O$  augmente le recouvrement de  $Pb:6s-O:2p$  et en conséquence élève l'anti-liaison  $\sigma^*$  avec la formation d'un gap différent.

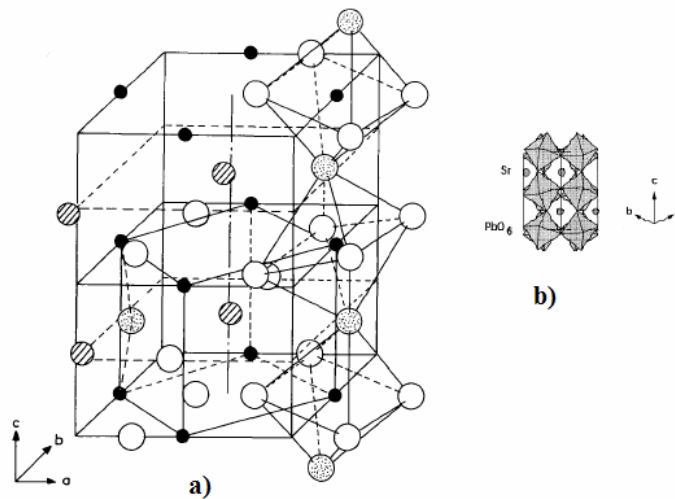
Cependant, la structure pérovskite est isotrope et la grande inclinaison des octaèdres de  $PbO_6$  autour de l'axe principal affaiblit la liaison chimique et abaisse la bande  $\sigma^*$  en ce qui concerne la pérovskite cubique  $SrSnO_3$  ayant pour résultat un petit gap.

Les diagrammes de diffraction X de  $SrPbO_3$  et de  $SrSnO_3$  représentés sur la (Fig. 18) sont ceux de monophasés et les confirment respectivement dans les groupes d'espace  $Pbnm$  et  $Inbm$ . Les constantes de réseau sont rassemblées dans le tableau 3 avec les propriétés physiques principales. D'un point de vue cristallographique,  $SrPbO_3$  a la structure pérovskite type  $GdFeO_3$  (Fig. 19 a), et le réseau tridimensionnel des octaèdres  $Pb-O$  forme une bande de conduction large de caractère  $Pb: 6s-O:2p$ .

Le passage du composé  $Pb$  vers  $Sn$  entraîne une contraction des constantes de réseau et une diminution du facteur de tolérance  $t$  portant la symétrie respectivement d'orthorhombique à cubique. Ceci implique une diminution du volume de cellule unité  $V / Z$  de 0.0726 à 0.0661  $nm^3$  par l'intermédiaire de la substitution. Ce comportement est attribué au plus petit rayon ionique de  $Sn^{4+}$  (0,069 nm) par rapport à  $Pb^{4+}$  (0,0775 nm) dans la coordinance six [1] pour la même charge nucléaire,  $Z$  étant le nombre de poids de formule par cellule unité (tableau 3).



**Fig. 18** Spectres de diffraction-X de  $\text{SrPbO}_3$  (a) et  $\text{SrSnO}_3$  (b).



**Fig. 19** a) Structure orthorhombique (b) Les octaèdres  $\text{PbO}_6$  sont montrés [15].

La concentration  $n$  dans le solide a pu être augmentée par l'alliage et une transition discontinue d'isolant à l'état métallique se produirait.

L'état moyen d'oxydation du plomb, déterminé par titration iodométrique, s'est avéré être de 3.88 correspondant aux valeurs de  $\delta$  et  $n$  respectivement de 0.059 et de  $1.55 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ .

L'oxyde appartient à la classe II dans la classification de Day et Robin [3] où les états de valences mixtes sont basés sur l'existence du transfert d'électrons activés entre les sites octaédriques équivalents.

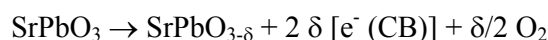
La combinaison de la polarisation ionique de l'oxygène environnant octaédrique autour de la charge excessive mène à de petites unités polaroniques. Les électrons fournis dans le réseau par l'extraction de l'oxygène sont principalement responsables des propriétés de transport. L'attraction d'un électron par les ions positifs est écrantée par d'autres électrons et la concentration critique  $n_c$  pour l'état métallique est donnée par le critère de Mott [8]:

$$n_c a_0^{1/3} \sim 0.25, \quad a_0 = 0.053 \varepsilon m_0/m^*$$

$a_0$  étant le rayon efficace de Bohr,  $\varepsilon$  est la constante diélectrique,  $m_0$  et  $m^*$  sont respectivement la masse au repos d'électron et la masse effective.

La distance inter-cation, égale au paramètre  $a$  (0.5851) est plus grande que la longueur critique ( $d_{\text{Pb-Pb}} = 0.3500 \text{ nm}$ ) requise pour le début de l'état métallique.

Les électrons libres résultent des lacunes d'oxygène actives qui associent les niveaux d'énergie électroniques situés près du bas de la bande de conduction et impliqueraient une réduction concomitante du  $\text{Pb}^{4+}$  :



Les paramètres de cellules restent quelque peu constants malgré la désoxygénation, un comportement attribué à la génération du plomb bivalent lors de la réduction de  $\text{Pb}^{2+}$  (0.119 nm). Il a été suggéré qu'une substitution partielle du  $\text{Sr}^{2+}$  par  $\text{Pb}^{2+}$  semble probable dans la structure du cristal [16].

La valeur de  $\delta$  ( $\sim 0.06$ ) est relativement grande.  $\text{Pb}^{2+}$  a une taille trop grande pour entrer dans l'emplacement octaédrique et possède une seule paire inerte  $6s^2$  d'électrons qui a

l'effet de produire des polyèdres de coordinations irrégulières. Le déficit en oxygène est relativement grand et la paire inerte  $ns^2$  du métal qui réduit Pb a l'effet de produire des polyèdres irréguliers.

La valeur de  $\delta$  prévoit une densité de dopage  $N_d$  de  $1.55 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$  sur la base que chaque oxygène extrait produit deux électrons.

Cependant le fait que  $\text{SrPbO}_{3-\delta}$  reste orthorhombique, l'oxyde parent indique que la paire stéréochimique  $6s^2$  est délocalisée dans la bande de conduction de caractère de Pb:6s.

Dans les pérovskites, la conductivité a la même origine dans les spécimens déficients et dopés. La configuration d'électron devrait être perturbée par la substitution des atomes étrangers ayant différentes structures électroniques.

Dans la solution solide  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{SnO}_{3-\delta}$ , le lanthane pénètre  $\text{SrSnO}_3$  comme  $\text{La}^{3+}$  ( $d^{10}$ ) sur les sites Sr. La neutralité de charge exige la génération de deux électrons ( $5s^2:\text{Sn}^{2+}$ ).

En conséquence, la valeur de  $n$  pour  $\text{SrSnO}_{3-\delta}$  peut être évaluée par l'interpolation de la courbe d'étalonnage  $\rho$  en fonction de la composition  $\text{La}^{3+}$  par la relation  $\rho = (n e \mu_e)^{-1}$  en supposant que chaque lanthane substitué cède un électron par unité de formule [17],  $e$  étant la charge de l'électron.  $n$  est en fait deux fois la concentration de  $\text{Sn}^{2+}$  et a été déduit de  $d_{\text{exp}}$  ( $6.09 \text{ g cm}^{-3}$ ). Une valeur de  $2.88 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  a été trouvée qui correspond effectivement à  $\delta$  de  $9 \times 10^{-3}$ .

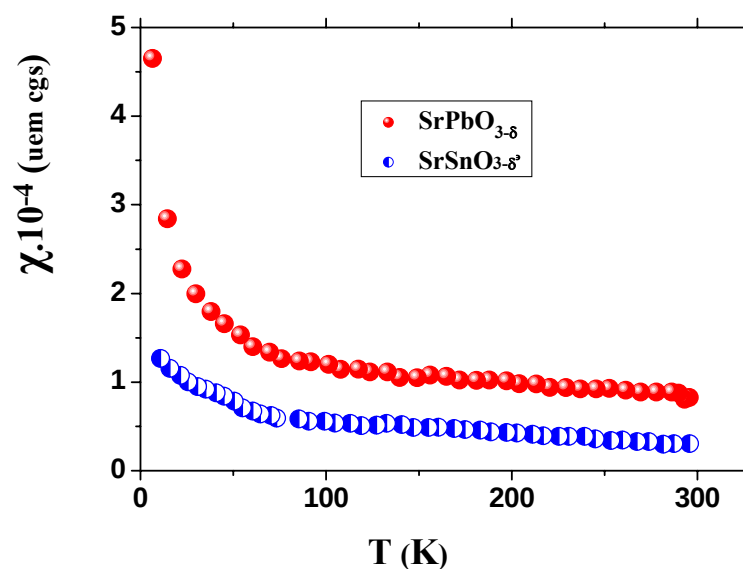
### 3.2.2/ Etude magnétique :

La susceptibilité magnétique  $\chi$  s'est avérée positive et légèrement dépendante de la température dans l'étendue 20-300 K (**Fig. 20**) conforme aux électrons itinérants.

En-dessous de 20 K il y a une reprise pointue qui pourrait être due aux centres paramagnétiques localisés d'électrons.  $\chi_{\text{spin}}$  est du même ordre de grandeur que la contribution du diamagnétisme d'ions et est conforme à l'existence d'électrons collectifs.

Cependant, il est difficile d'extraire la partie de la susceptibilité due aux électrons itinérants; les faibles susceptibilités impliquent une délocalisation des électrons de  $ns^2$ .

Une valeur de  $m^* \sim 1.5 m_0$  pour  $\text{SrPbO}_{3-\delta}$  est déduite. Elle est accentuée par la corrélation électron-électron prévue par la faible densité de dopage et le saut (hopping) de polarons.

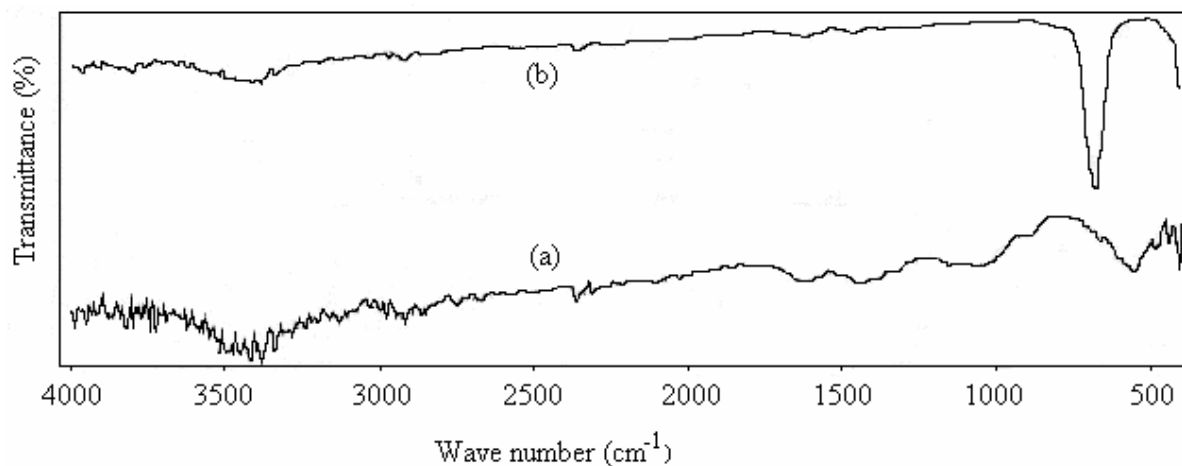


**Fig .20** Variations thermiques de la susceptibilité magnétique de  $\text{SrPbO}_{3-\delta}$  et  $\text{SrSnO}_{3-\delta}$ .

### 3.2.3/ Spectrophotométrie infrarouge ( IR ) :

Les bandes d'absorption IR des oxydes inorganiques dans l'étendue  $100\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations activées optiquement. Nous avons essayé d'interpréter les spectres de lumière des données obtenues avec ceux rapportés dans la littérature [18,19].

La **Figure 21** prouve que les spectres IR sont essentiellement sans caractéristiques de  $1000$  jusqu'à  $4000\text{ cm}^{-1}$ .



**Fig . 21** Spectres IR de  $\text{SrPbO}_3$  (a) et  $\text{SrSnO}_3$  (b).

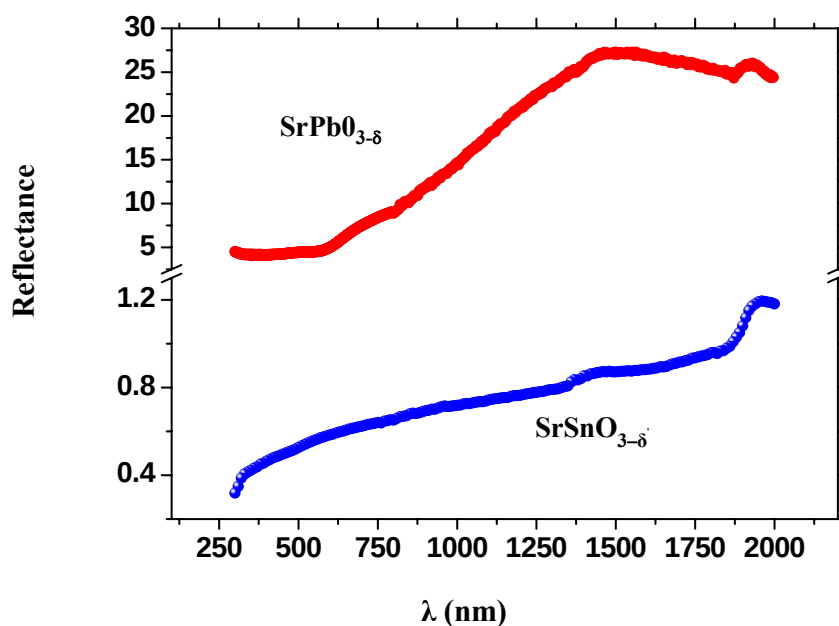
Il y a un étirage vibratoire lié à la liaison Sr-O dans les deux spectres dont les fréquences augmentent de 564 à 672  $\text{cm}^{-1}$  respectivement pour les composés Pb et Sn, menant à une augmentation de la longueur de la liaison B-O et en conséquence à une liaison plus faible pour  $\text{SrPbO}_3$ . Le pic d'absorption située à 1630  $\text{cm}^{-1}$ , davantage prononcé pour l'oxyde de plomb, est probablement dû à l'adsorption de l'eau en manipulant l'échantillon à l'air.

### 3.2.4/ Propriétés optiques :

Sur la **Figure 22** sont représentés les spectres de reflectance diffuse des deux oxydes.  $\text{SrPbO}_3$  montre une absorption dans la région visible se prolongeant vers le bas à 1500 nm et les larges épaulements expliquent la couleur brun foncé.

Les données ne fournissent pas une limite d'absorption nette pour laquelle sont prévues les transitions indirectes. Au lieu de cela, on observe une augmentation progressive continue d'absorption optique avec la diminution de la longueur d'onde.

L'énergie  $E_g$  a été estimée en utilisant la longueur d'onde du bord d'absorption de l'intersection de la partie inclinée avec l'horizontale, une valeur  $\sim 1.82$  eV a été déduite. Une étude détaillée [20] a révélé une transition optique à 1.76 eV.

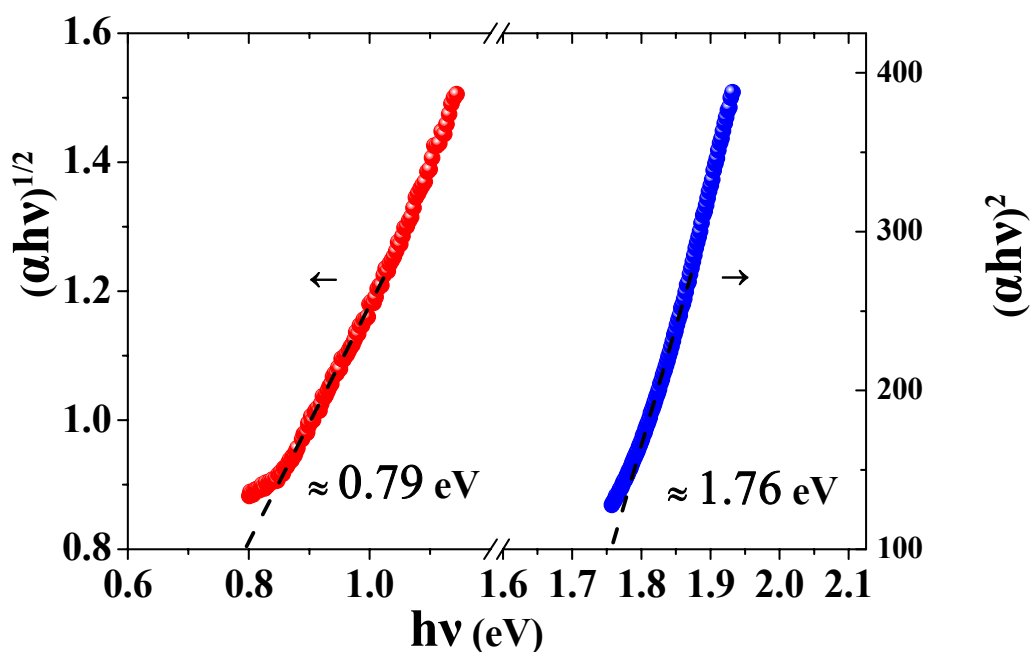


**Fig. 22** Spectres de reflectance diffuse de  $\text{SrPbO}_{3-\delta}$  et  $\text{SrSnO}_{3-\delta}$ .

La détermination de la largeur de la bande interdite  $E_g$  et la nature des transitions optiques peut se faire en utilisant l'équation [21] :  $(\alpha h\nu)^n = A (E_g - h\nu)$ ,

$h\nu$  : énergie de photon,  $A$  : une constante, et  $\alpha$  : coefficient d'absorption optique.

Le coefficient  $n$  est égal à 2 et à 0.5 respectivement pour la transition directe et indirecte. La détermination de la largeur de bande interdite  $E_g$  a été effectuée par le tracé de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$ , la valeur déduite est de 1.76 eV ( Fig. .23). Le tracé de  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  en fonction de  $h\nu$  fait intervenir une transition indirecte à 0.79 eV (Fig. . 23 ).



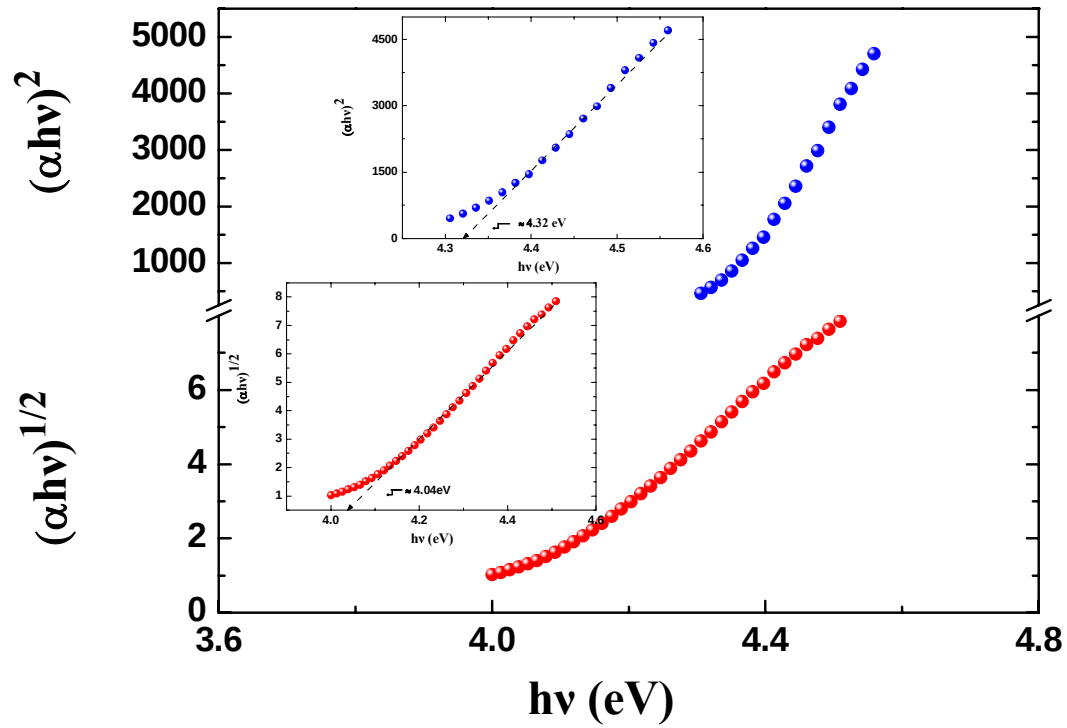
**Fig .23** Transitions optiques directe et indirecte de  $\text{SrPbO}_{3-\delta}$ .

Lors de la réduction le matériau devient un semi-conducteur et une large absorption apparaît qui augmente vers la région visible. Les lacunes de l'oxygène et les défauts d'états aux niveaux d'énergie dans la bande interdite sont responsables des transitions optiques (étalement de bande). La bande de conduction peut être considérée comme le résultat d'un mélange d'orbitales de Pb : 6s/ O:2p.

Malgré la petite différence des négativités d'électron entre le plomb et l'oxygène qui renforcerait théoriquement la liaison chimique, un recourbement des entités Pb-O-Pb avec un angle de  $146^\circ$  est interprété par un petit chevauchement et une covalence plus faible.

L'inclinaison des octaèdres de  $\text{PbO}_6$  autour de l'axe principal de la pérovskite idéale, égale à  $22^\circ$  serait responsable de l'abaissement du gap optique.

En revanche,  $\text{SrSnO}_3$  pur est transparent dans la région visible et jusqu'à  $\sim 300$  nm. Dans le cas d'une transition directe [17] une valeur de  $E_g = 4.32$  eV a été déduite du tracé  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ , ( Fig . 24 ). Une valeur proche de celle-ci a été déterminée par d'autres auteurs (4,27 eV) [22], alors que la transition indirecte se produit à 4.04 eV, valeur déduite du graphe  $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ , ( Fig . 24 ).

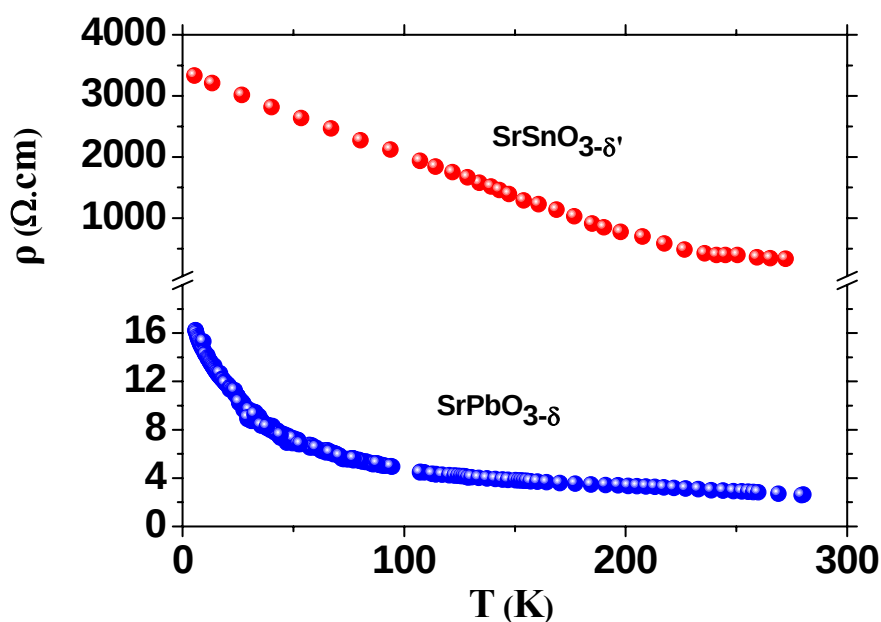


**Fig. 24** Transitions optiques directe et indirecte de  $\text{SrSnO}_{3-\delta}$ .

$\text{SrSnO}_3$  cristallise dans une structure cubique avec un angle Sn-O-Sn égal à  $180^\circ$ , ceci mène à une bande de conduction anti-liante moins stable ayant pour résultat un large gap  $E_g$ .

### 3.2.5/ Propriétés de transport :

Pour un métal, la résistivité  $\rho$  tend vers une valeur finie quand  $T$  approche de 0. La variation thermique de  $\rho$  illustre un comportement semi-conducteur ( $d\rho / dT < 0$ ) pour les deux matériaux (Fig. 25) et ceci est en contradiction avec les résultats rapportés précédemment par d'autres auteurs [6]. Ces auteurs ont montré une transition métal - SC à  $\sim 130$  K avec l'augmentation de la température ce qui ne se produit pas dans notre cas.



**Fig. 25** Evolution thermique de la résistivité entre 4 et 300 K.

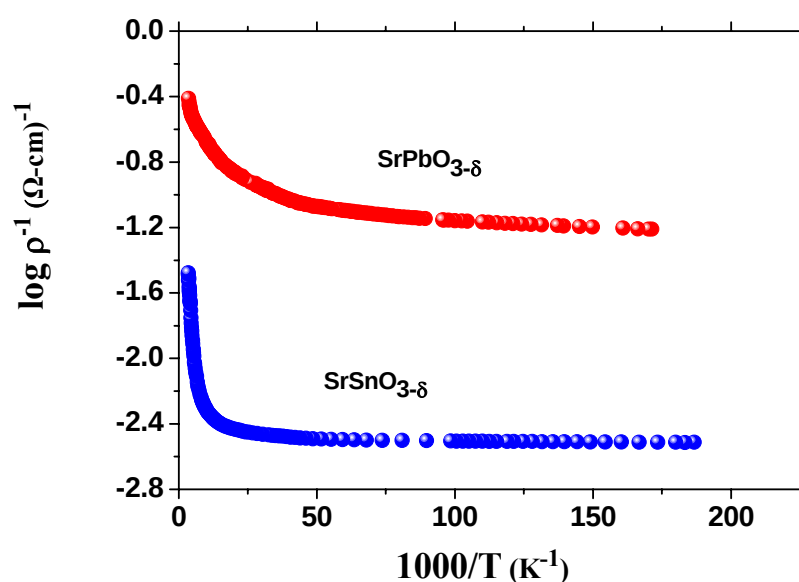
Les propriétés électriques dans les pérovskites sont fortement corrélées avec le déficit en oxygène et la discussion des propriétés de transport est basée sur le hopping thermoactive entre les valences mixtes.

La conductivité de type n est attribuée aux lacunes d'oxygène par l'intermédiaire du mécanisme de compensation de charge où les atomes de plomb subissent un changement de valence :  $\text{Pb}^{4+} \rightarrow \text{Pb}^{2+}$ .

Le plomb est adapté dans un état de valence mixte dans les emplacements équivalents selon les exigences de la neutralité de charge.

Dans le but d'estimer l'énergie d'activation, nous avons tracé le logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température (**Fig. 26**). Au dessus d'une température  $T_M$  **tableau 3**, les tracés suivent une loi de type Arrhenius.

Les ions  $Pb^{2+}$  et  $Pb^{4+}$  sont distribués dans les sites octaédriques partageant des coins, et les électrons peuvent migrer facilement entre  $Pb^{2+/4+}$ . Par conséquent  $SrPbO_{3-\delta}$  est considéré comme devant être un bon conducteur avec une petite énergie d'activation  $\Delta E$  **tableau 3**.



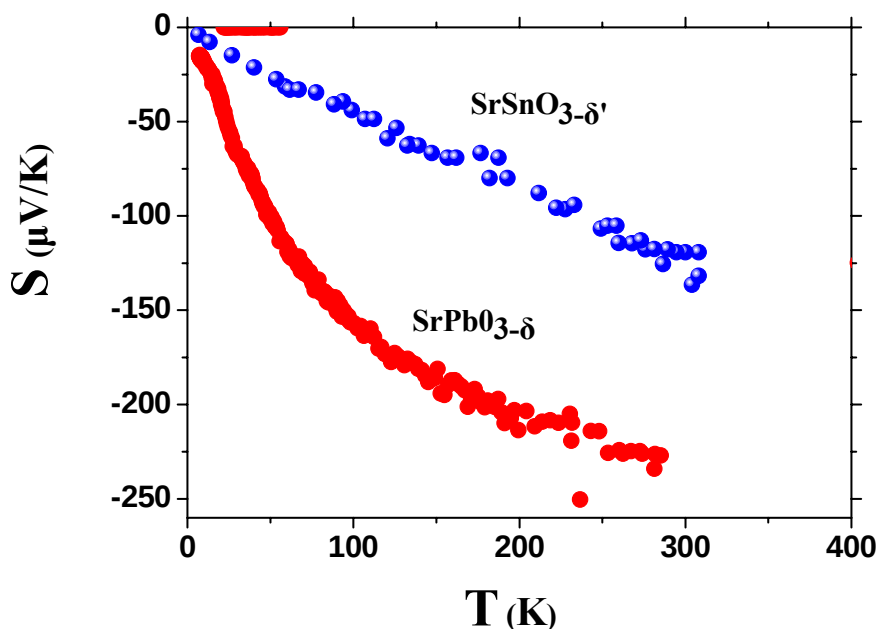
**Fig. 26** Variation du logarithme de la conductivité en fonction de  $1000/T$ .

Le composé est au bord de la transition isolant-métal et les queues de bande sont davantage prononcées à la localisation par l'intermédiaire de la mobilité de bord. La même remarque tient pour  $SrSnO_{3-\delta}$ . La variation de la pente du tracé de  $\log \rho^{-1}$  fonction de  $T^{-1}$  est due aux vibrations du réseau qui affectent l'électron dispersif quand  $T$  augmente et la variation de la résistivité avec la température peut être attribuée à l'électron dispersif par des lacunes d'oxygène. La dépendance en température du pouvoir thermoélectrique  $S$  est représentée sur la (**Fig. 27**).

L'augmentation linéaire de  $|S|$  indique une mobilité des électrons  $\mu$  ( $= 1/\rho n e$ ) qui est thermiquement activée et un nombre constant de porteurs.

Dans les deux cas, le mécanisme de conduction devrait être dominé par des électrons. Le fait que  $S$  demeure négatif et beaucoup plus grand pour  $\text{SrSnO}_{3-\delta'}$ , indique une densité des porteurs plus faible, [tableau 1](#). En outre, pour  $\text{SrPbO}_{3-\delta}$  la valeur de  $\Delta E$  (5meV) est si petite que tous les donneurs sont ionisés pour  $T > 60$  K, et la concentration  $n$  atteint sa valeur maximale dans ce domaine de température.

L'ordre de grandeur de  $\rho$  et  $S$  suggère que le mécanisme de conduction se produit principalement par saut de polarons conformément aux faibles valeurs de  $\Delta E$ .



*Fig. 27 Evolution thermique du pouvoir thermoélectrique  $S$ .*

Les différences avec d'autres auteurs [23] peuvent être attribuées aux divers teneurs en oxygène quand l'oxyde est refroidi sous différentes conditions.

Les données thermoélectriques combinées à la conductivité électrique permettent une compréhension du mécanisme de conduction.

La variation thermique de  $\sigma$  montre clairement un comportement de semi-conducteur non dégénéré dans le sens que  $\sigma$  augmente avec l'augmentation de  $T$  avec un coefficient positif de la température  $d\sigma/dT$  de  $+0.001 (\Omega \text{ cm K})^{-1}$  et tend à une valeur finie  $\{3.7 (\Omega \text{ cm})^{-1}\}$  quand  $T$  approche 0 K.

Les joints de grain dans les matériaux poly cristallins forment des barrières de potentiel contre le hopping des électrons mais ont seulement une faible influence sur le pouvoir thermoélectrique qui peut correspondre probablement directement aux propriétés en volume. Les électrons collectifs sont attribués à l'excitation du bord de mobilité dans les états localisés. Dans ce cas, la relation du pouvoir thermoélectrique  $S$  donné par [8] est valable quand  $E_F$  chute au-dessus du bord de mobilité et pour les systèmes dans lesquels la concentration de dopage, située dans une bande large ( $B \gg kT$ ), ne change pas de manière significative.

Le processus de conduction devrait être pourtant dominé par des électrons puisque  $S$  est négatif. L'augmentation linéaire de  $|S|$  avec  $T$  indique que la mobilité des électrons est thermiquement activée.

Autour de 25 K, le comportement thermique n'est plus linéaire; une chute accentuée censée être attribuée à un phonon drag.  $S(T)$  décroît avec  $T$  impliquant une concentration d'électrons presque constante et une densité finie des états au niveau  $E_F$  de Fermi. Ainsi on peut supposer que les électrons sont thermiquement activés à travers un gap.

L'augmentation de  $\sigma$  avec la température devrait par conséquent venir d'un accroissement thermique de la mobilité  $\mu$ . Un tel comportement est conforme car dans l'étendue (80-270 K),  $\sigma(T)$  suit une loi de type d'Arrhenius avec une énergie d'activation  $\Delta E = 5 \text{ meV}$ .

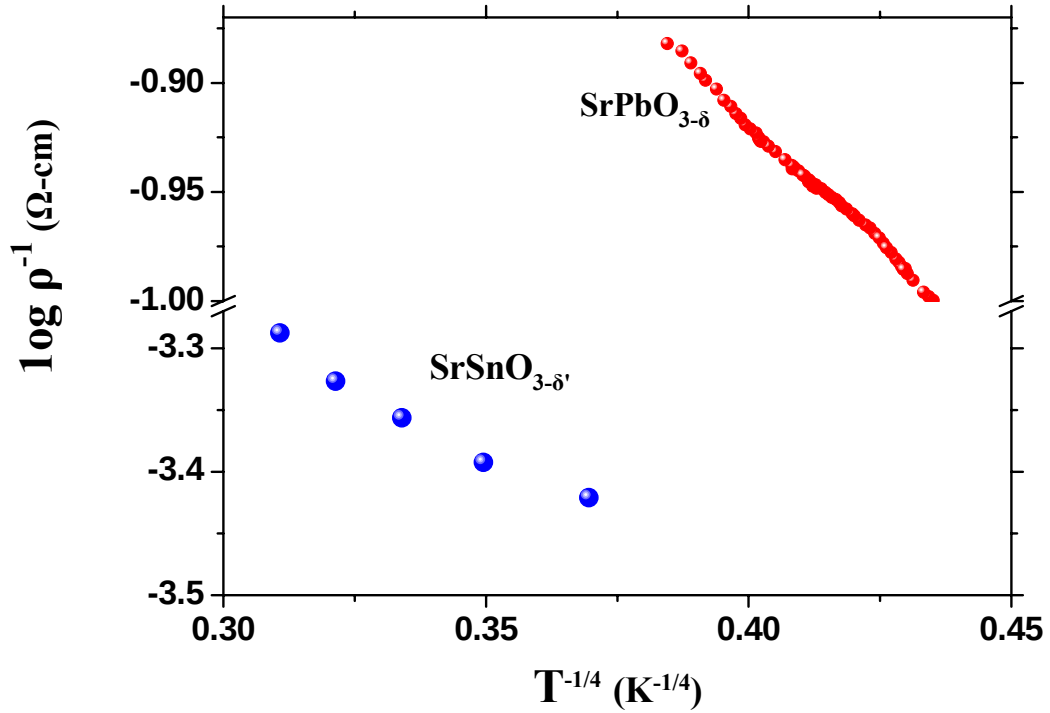
L'absence de la dépendance linéaire de  $\ln \rho^{-1}$  fonction de  $T^{-1}$  à basse température résulte du VRH.

L'existence d'une contribution de polarons mène à une conductivité assistée par phonons pour  $T > \theta_D / 4$  provoquant un accroissement de masse.  $\theta_D$  étant la température de Debye.

En effet,  $S$  ne suit pas exactement la tendance prévue en raison de l'interaction électron - phonon laquelle mène à une augmentation de la masse effective  $m^*$ , ce qui apparaît généralement en-dessous de 50 K.

Le fort argument d'un VRH assisté par phonons dans le système actuel corroboré par la localisation d'Anderson est basé sur le potentiel aléatoire dû aux lacunes d'oxygènes distribuées d'une façon désordonnées dans le réseau cristallin.

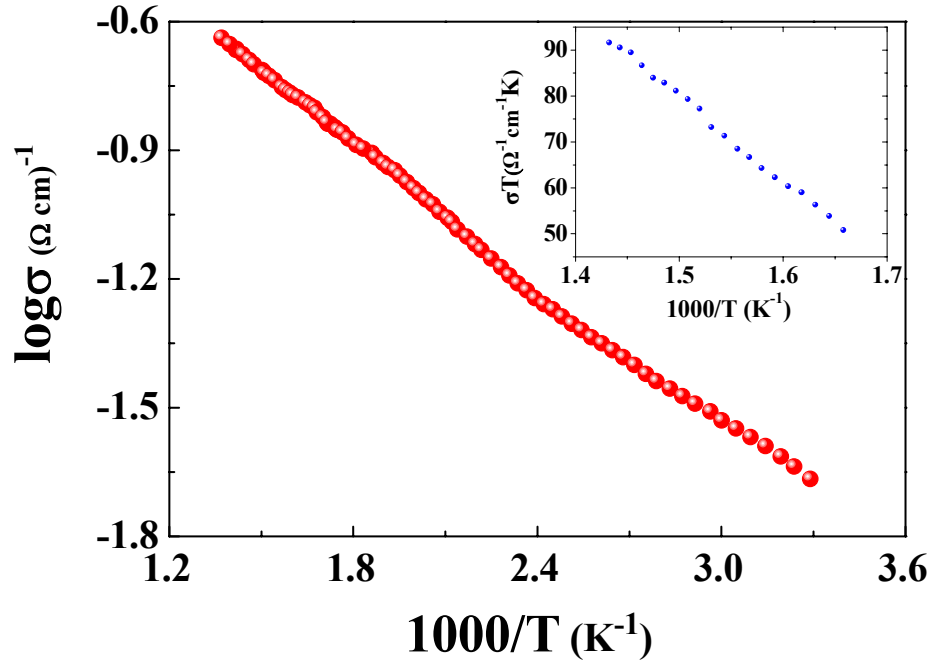
Mott [8] a montré que le hopping aux sites les plus proches, qui suit la loi type d'Arrhenius, se transforme au-dessous de  $T_M$  en VRH selon  $\ln \rho^{-1} \propto T^{-4}$  (Fig. 28).



**Fig . 28** Variable range hopping à basse température

A hautes températures (300-750 K), la variation thermique de  $\sigma(T)$  devrait résulter d'une activation thermique de la concentration d'électron indiquant que les niveaux situés au niveau de Fermi sont localisés.

$\sigma$  suit une loi de type d'Arrhenius  $\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E/kT)$ , (Fig. 29) et une valeur  $\Delta E$  de 0.11 eV a été trouvée.



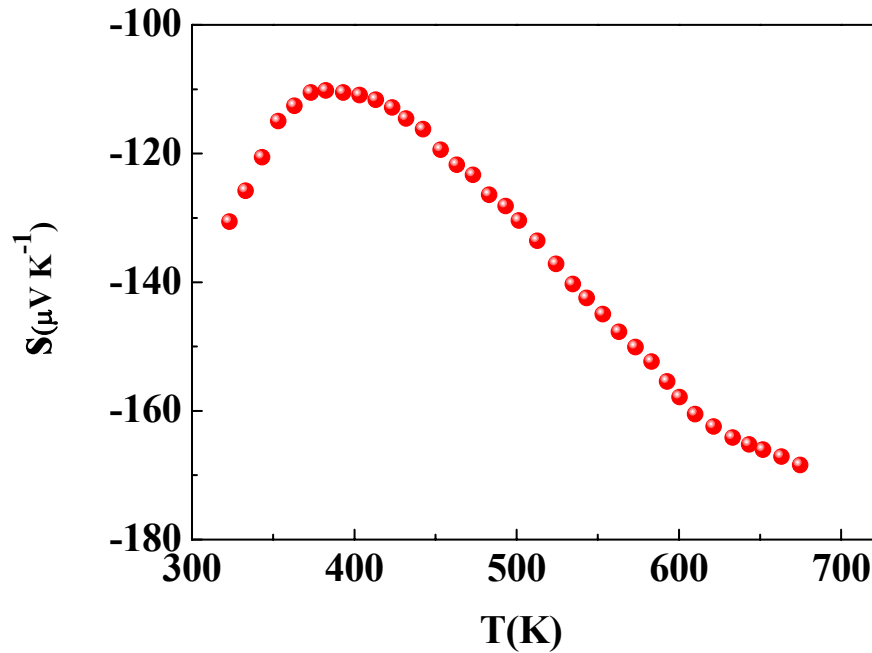
**Fig . 29** Variation du logarithme de la conductivité en fonction de  $1000/T$  pour  $\text{SrPbO}_{3-\delta}$  a haute température. En insert  $\sigma T$  fonction de  $1000/T$ .

L'énergie d'activation  $\Delta E$  étant la somme d'énergie nécessaire à produire des électrons et celle nécessaire à leur hopping. Ainsi à température ambiante, la majorité des électrons sont localisées. En conséquence les donneurs sont ionisés pour des températures excédant 1200 K même pour des valeurs basses de  $m^*$  en vertu de la statistique de Boltzmann.

Les données de conductivité ont été bien ajustées par un modèle de petit polaron:  $\sigma T \propto \sigma_H \exp\{-\Delta E_H/kT\}$  dans l'étendue 600-700 K (**insert, Fig . 29**),  $\sigma_H$  étant une constante. Le caractère ionique produit une polarisation locale autour des électrons libres avec formation de petit polaron qui peut être prévue pour se former quand l'électron se déplace lentement afin de s'attarder à une position atomique particulière et permettre aux ions du même rang de s'ajuster a sa présence. Le petit polaron a une concentration élevée et une faible mobilité et se comporte comme une particule lourde avec un libre parcours moyen fini car il pourrait prévoir une faible conductivité. La faible mobilité ( $\mu \sim 0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ), calculée à partir de la formule ( $\sigma = \mu e N_D$ ) mène à un accroissement de la masse effective  $m^*$  et a un faible rayon de Bohr de donneur. Il est utile de remarquer que cette valeur est plus grande dans le

stannate homologue  $\text{SrSnO}_3$  malgré une covalence plus forte de la liaison Sn-O avec un angle Sn-O-Sn égal à  $180^\circ$ , ceci est dû à une plus basse conductivité ( $3 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ ) [13].

$S(T)$  montre une forte dépendance avec la température avec un maximum marqué à  $\sim 380 \text{ K}$  ( $\sim -110 \mu\text{V K}^{-1}$ ) conforme à une semi-conductivité non dégénérée, un comportement attribué à une diminution de la concentration  $N_D$  (Fig. 30).



**Fig. 30** Evolution thermique du pouvoir thermoélectrique de  $\text{SrPbO}_{3-\delta}$  à haute température.

Ceci implique une transition de mécanisme de hopping à une conduction régie par activation au bord de mobilité [24]. La diminution de  $S$  au delà  $\sim 440 \text{ K}$  est attribuée à une génération thermique des électrons par ionisation d'impuretés (processus extrinsèque) ou à une activation thermique de la mobilité.

Elle correspond au cas où seulement un hopping d'électrons est permis sur un site donné, dans ce cas  $S$  est donné par la formule de Heikes [25] :

$$S = \frac{k}{e} \left\{ \frac{\Delta E}{kT} + B \right\} = \left( -\frac{k}{e} \right) \ln \left( \frac{1-c}{c} \right),$$

où  $B$  est un terme cinétique qui peut être négligé quand  $E_g > 4 kT$ , le rapport  $c=n/N$  est la concentration en électron et le nombre de sites disponibles assimilés aux sites octaédriques.

Avec l'augmentation de la température, quelques électrons devraient être excités dans la bande de conduction, ainsi  $\sigma$  baisse et  $S$  peut augmenter.

Quand  $\delta$  augmente dans  $\text{SrPbO}_{3-\delta}$ , la bande d'impureté se divise telle que la bande inférieure se remplit et la bande supérieure se vide, phénomène dû à la corrélation et à la répulsion interatomique. Une énergie attractive est exigée pour surmonter la répulsion électrostatique et le hopping entre les états dans le gap de coulomb  $S$  qui reste presque constant avec la température.

**Tableau 3:** Propriétés physiques expérimentales des pérovskites  $\text{SrPbO}_3$  et  $\text{SrSnO}_3$ .

| Oxydes           | couleur       | Symétrie                                   | $d_{\text{exp.}}$<br>( $\text{gcm}^{-3}$ ) | Constante<br>de réseau<br>(nm)                  | Z | t    | $n \times 10^{20}$<br>( $\text{cm}^{-3}$ ) | $\rho_{300\text{K}}^{-1}$<br>( $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ ) | $\Delta E$<br>(meV) | $E_g$<br>(eV) | $T_M$<br>(K) |
|------------------|---------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|-------------------------------------------------|---|------|--------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|---------------------|---------------|--------------|
| $\text{SrPbO}_3$ | Brun<br>fonce | Orthorhombique<br>SG : $\text{Pbnm}$       | 7.44                                       | $a=0.5851(6)$<br>$b=0.5968(9)$<br>$c=0.8324(4)$ | 4 | 0.92 | 15.52                                      | 0.4                                                         | 5                   | 1.82          | ~55          |
| $\text{SrSnO}_3$ | Blanc         | Cubique<br>SG : $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ | 6.09                                       | $a=0.4042(8)$                                   | 1 | 0.96 | 2.88                                       | $3 \times 10^{-3}$                                          | 51                  | 3.25          | ~140         |

## **Référence :**

- [1] R.D. Shannon, Acta Crystallogr. A32 (1976) 751
- [2] A.H. Wilson, The Theory of Metals, second ed., Cambridge University Press, (1965).
- [3] P. Day and R. Robin, Adv. Inorg. Chem. 10 (1966) 247.
- [4] B. Hadjarab, S. Bassaid, A. Bouguelia and M. Trari, Physica C 439 (2006) 67.
- [5] M. Itoh, T. Sawada, I.S. Kim, Y. Inaguma and T. Nakamura, Physica C 204 (1992) 194.
- [6] M.V. Lobanov, E.M. Kopnin, D. Xenikos, A.Ju. Grippa, E.V. Antipov, J.J. Capponi, M. Marezio, J.P. Julien and J.L. Tholence, Mater. Res. Bull. 32 (8) (1997) 983.
- [7] M. Trari, Ph.D. Thesis, Bordeaux, (1994).
- [8] N.F. Mott, Metal-Insulator Transition, Taylor and Francis, London,(1974).
- [9] P.W. Anderson, Phys. Rev. 109 (1958) 1492; P.W. Anderson, Phys. Rev. (1977) 983.
- [10] N.F. Mott and E.A. Davis, Electronic Processes in Non-Crystalline Materials, Clarendon Press, Oxford,(1979).
- [11] A. Casalot and P. Hagenmuller, J. Phys. Chem. Solids 30 ( 1969) 1341.
- [12] V.A. Drozd, T. Ekino, A. M. Gabovich, M. Pekala, R. A. Ribeiro, A. D. Shevchenko and V. M. Uvarov, J. Phys: Condens. Matter. 17 (2005) 7407.
- [13] B. Hadjarab, A. Bouguelia, M. Kadi-Hanifi and M. Trari, J. Phys.: Condens. Mater. 18 (2006) 8551.
- [14] O. M. Parkash, K. D. Mandal, C. C. Christopher, M. S. Sastry and D.Kumar, Bull.Mater.Sci.17 (1994) 253.
- [15] A. Yamamoto, T. Ono, T. Tatsuki, T. Tamura and S. Tajima, Mat. Res. Bull. 34 ( 1999) 1935.
- [16] K. L. Keester and W. B. White, J.Solid State Chem.
- [17] B. Hadjarab, A. Bouguelia and M. Trari, J. Phys. Chem. Solids. In press.
- [18] R. A. Nyquist and R. D. Kagel, Infrared Spectra of Inorganic Compounds (New York: Academic Press ) 128 (1971) 108.
- [19] A. M. Azad, M. Hashim, S. Baptist, A. Badri and A.Ul. Haq, J.Mater. Science. 35 (2000) 5475.
- [20] B. Hadjarab, S. Saadi, A. Bouguelia and M. Trari, Phys. Stat. Solidi (a), (2007) 1-12.
- [21] M. A. Butler, J. Appl. Phys. 48 (1977) 1914.
- [22] T. Endo, T. Masuda, H. Takizawa and M. Shimada, J. Mater. Sci. Lett. 11 (1992) 1330.

- [23] V.A. Drozd, A. M. Gabovich, M. Pekala, V. N. Boychuk, D. P. Moiseev and S. A. Nedilko, J. Alloys. Compounds 346 (2002) 17.
- [24] I. P. Zvyagin, Sov. Phys. Semicond., 20 (8), (1986) 959-959.
- [25] R.R. Heikes, Transition Metal Compounds, E.R. Schatz ~ Gordon and Breach, New York, (1963) 1.

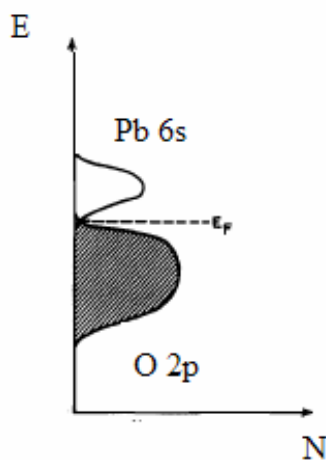
## CHAPITRE 4 : SOLUTION SOLIDE $\text{BaPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$

### 4.1/ Etude de la phase $\text{BaPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$

$\text{BaPbO}_3$  est un matériau utile dans beaucoup d'applications, telles les électrodes en céramique [1], les pâtes conductrices, anticorrosion [2] les colorants, [3], les résistances frittées [4] etc...

Le composé  $\text{BaPbO}_3$ , de couleur noire, cristallise dans la structure type pérovskite. Il a un comportement métallique ; sa forte conductivité est due à l'interpénétration de l'orbitale  $\text{Sp}\sigma$ , qui est issue du recouvrement de l'orbitale 2p de l'oxygène, et 6s du plomb au niveau de Fermi [5].

Un diagramme schématique de niveau d'énergie pour  $\text{BaPbO}_3$  est montré dans la **Fig. 31**. La liaison plomb-oxygène est fortement covalente. Par conséquent, la bande de l'oxygène 2p a le caractère considérable du plomb et la bande du plomb 6s a le caractère considérable de l'oxygène [6].



**Fig. 31** Diagramme schématique de niveau d'énergie pour  $\text{BaPbO}_3$

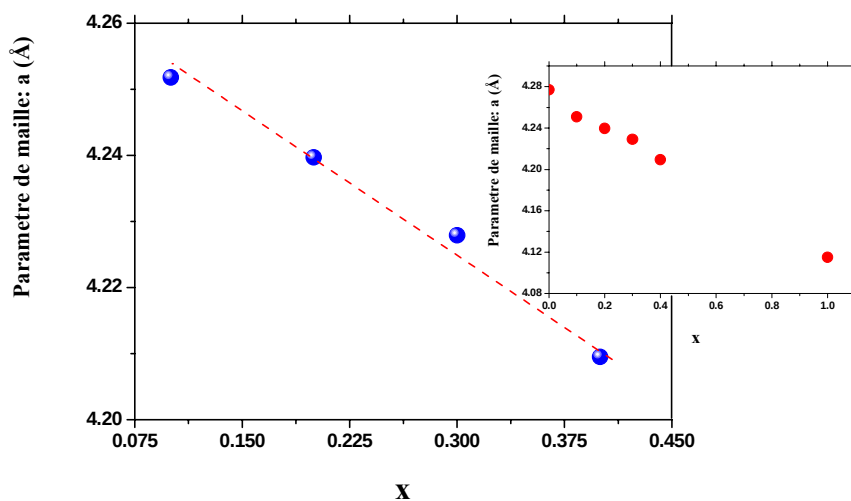
Bien que la structure de  $\text{BaPbO}_3$ , ait été rapportée par plusieurs auteurs, les résultats restent source de conflit. Synthétisé pour la première fois par Hoppe et Blinne [7] qui ont rapporté que la symétrie de réseau est cubique. Shannon et Bierstedt [8] qui ont assigné la symétrie orthorhombique et un groupe d'espace  $\text{Pbnm}$  qui est identique à  $\text{GdFeO}_3$ . Thornton

et Jacobson [9] ont effectué une analyse structurale par diffraction de neutrons à 4.2 K et ont rapporté le groupe d'espace Imma.

La constante de réseau  $a = 4.2770 \text{ \AA}$  (pour un facteur de tolérance  $t = 0.9785$ ) obtenue est en accord avec celle observée par d'autres auteurs [7, 10,11].

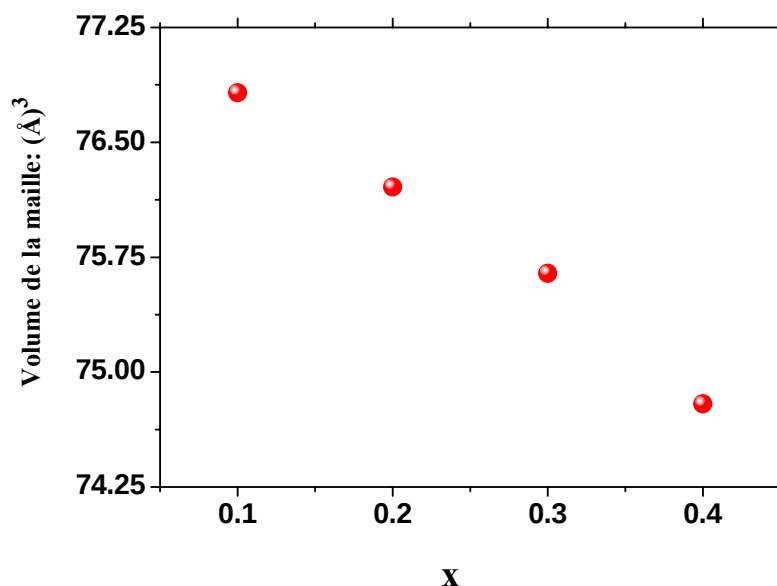
La solution solide  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$  a été synthétisée par réaction à l'état solide. Toutes les solutions cristallisent dans une structure pérovskite cubique et ont été caractérisées par diffraction X. Les valeurs du facteur de tolérance  $t$  calculées pour la solution solide  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$  (avec  $0.1 \leq x \leq 0.4$ ), portées sur le **tableau 4** sont comprises entre 0.9824 et 0.9941.

Les paramètres de maille varient de façon linéaire avec le taux de substitution  $x$  suivant la loi de Vegard. Au delà de  $x = 0.4$ , un système biphasé apparaît ou la solution limite  $\text{BaPb}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{O}_3$  coexiste avec le composé limite  $\text{BaSnO}_3$  comme le montre l'insert de la (**Fig. 32**), ou les paramètres des limites de la solution solide sont représentés ( $x = 0$  pour le parent  $\text{BaPbO}_3$  et  $x = 1$  pour  $\text{BaSnO}_3$ ).

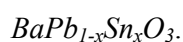


**Fig. 32** Evolution du paramètre cristallin  $a$  avec le taux de substitution  $x$  dans  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ . En insert les limites de la solution solide sont représentés ( $x = 0$  pour le parent  $\text{BaPbO}_3$  et  $x = 1$  pour  $\text{BaSnO}_3$ ).

La substitution du plomb par l'étain entraîne une diminution du volume (**Fig. 33**), un comportement attribué au plus petit rayon ionique de  $\text{Sn}^{4+}$  (0.069 nm) par rapport à  $\text{Pb}^{4+}$  (0.0775 nm) dans la coordination six.



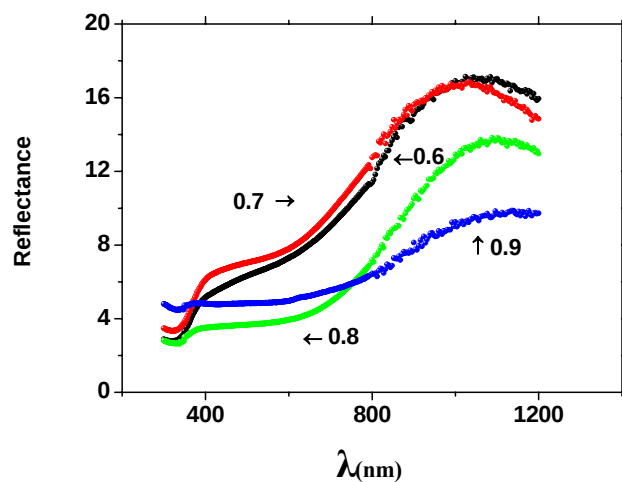
**Fig. 33** Evolution du volume de cellule unité avec le taux de substitution  $x$  dans



#### 4.1.1/ Propriétés optiques :

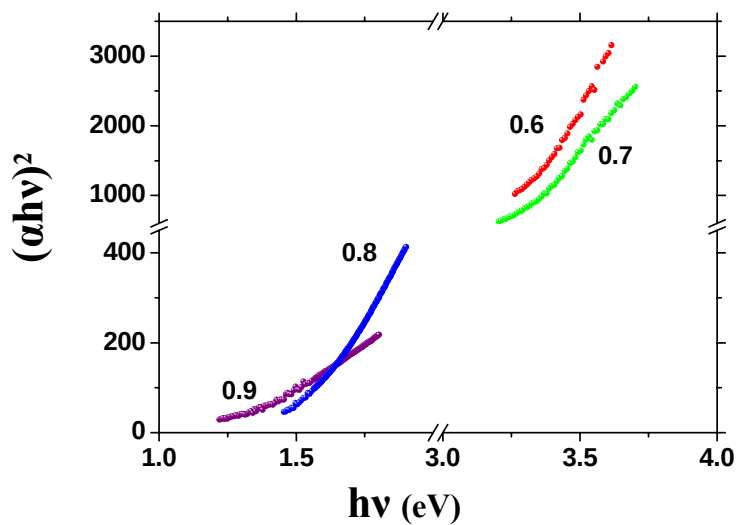
Le spectre de réflexion diffuse de la solution solide  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$  sous forme de poudre (**Fig. 34**) a été enregistré entre 200 et 1400 nm.

On observe un déplacement du seuil d'absorption de l'UV vers le visible, lorsque  $x$  diminue.



**Fig. 34** Spectre de réflectance diffuse de  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ .

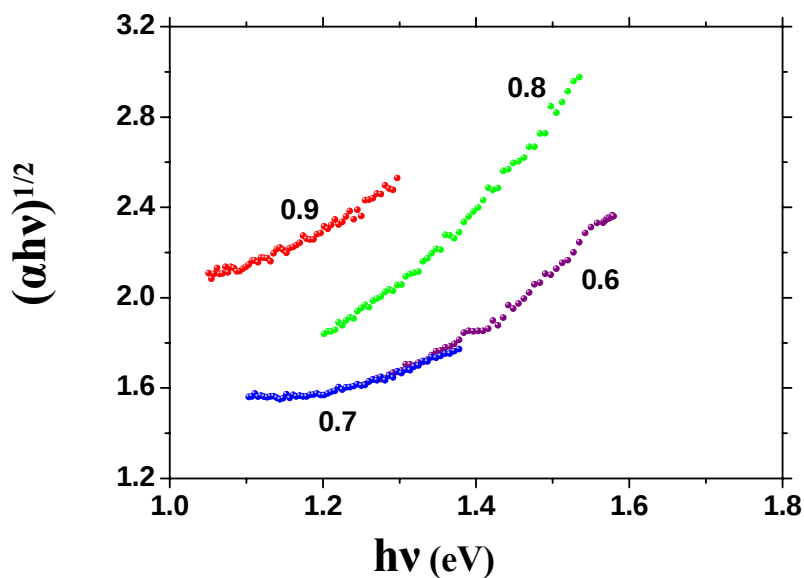
La détermination de la largeur de la bande interdite  $E_g$  a été effectuée par le tracé de  $(\alpha h\nu)^2$  fonction de  $h\nu$  (**Fig .35**), les valeurs du gap sont reportés sur le **tableau 4**.



**Fig. 35** Transitions optiques directes de  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ .

Le tracé de  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  fonction de  $h\nu$  (**Fig . 36** ), fait intervenir une transition indirecte où les valeurs du gap sont reportés sur le **tableau 4** .

Les valeurs font ressortir une augmentation du gap lorsque la substitution du plomb par l'étain, augmente.

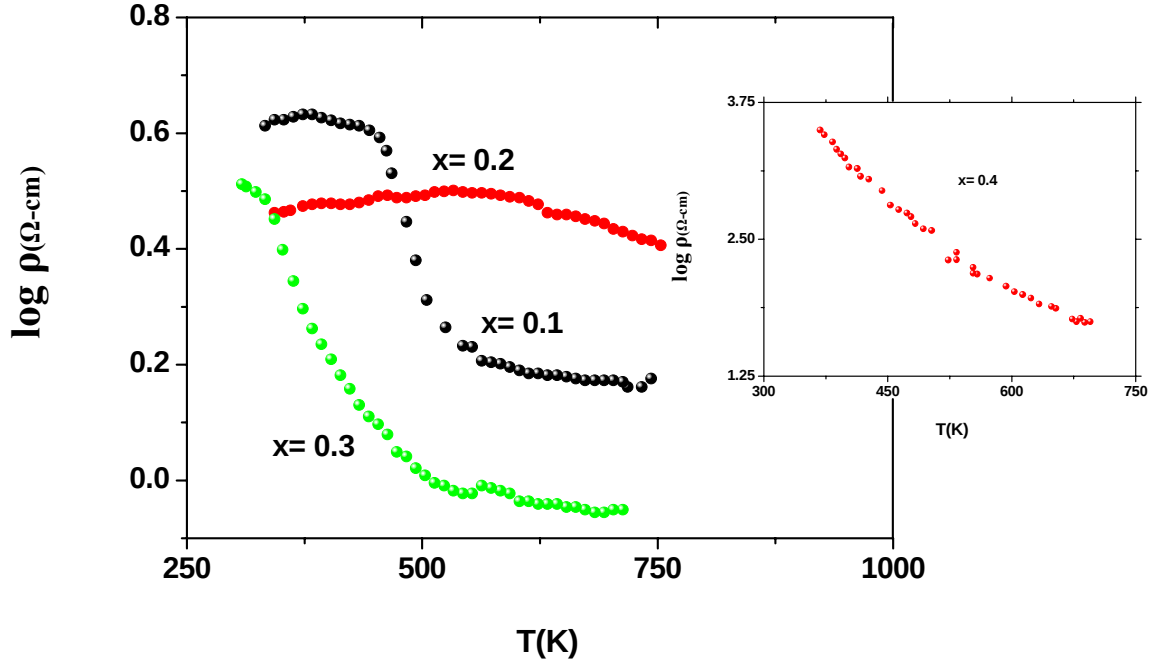


**Fig. 36** Transitions optiques indirectes de  $BaPb_{1-x}Sn_xO_3$  .

#### 4.1.2/ Propriétés électriques :

La substitution de l'étain au plomb dans la solution solide  $BaPb_{1-x}Sn_xO_3$  laisse apparaître, à partir des mesures électriques, une transition métal-isolant.

Le logarithme de la résistivité  $\rho$  en fonction de  $T$  est représenté sur la (**Fig . 37**).



**Fig .37** Evolution thermique de la résistivité de  $BaPb_{1-x}Sn_xO_3$  .

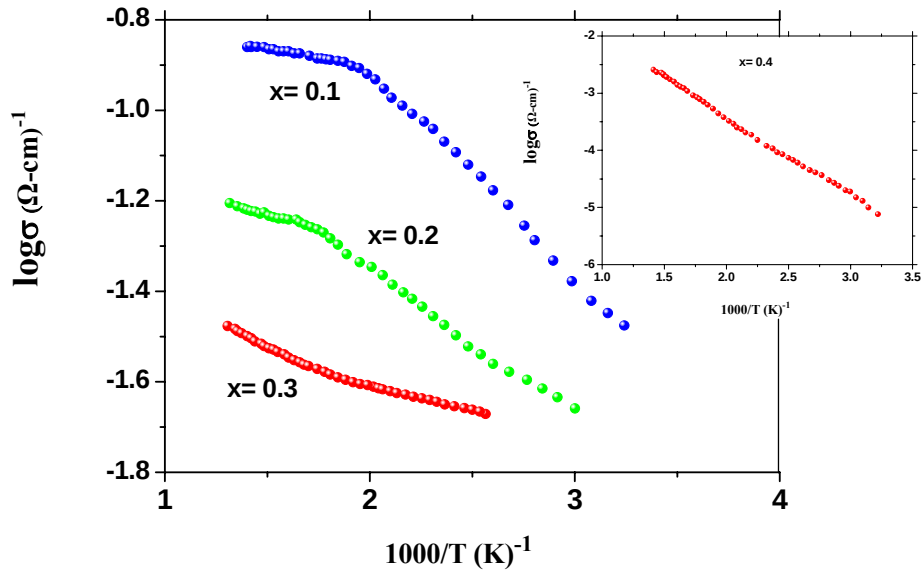
A mesure que  $x$  augmente le comportement a basse température change de l'état métallique pour  $x < 0.4$  {  $\rho$  ( $T \rightarrow 0$  K) tend à une valeur finie } à l'état isolant pour  $x > 0.4$  {  $\rho$  ( $T \rightarrow 0$  K)  $\rightarrow \infty$  }.

Une transition métal-isolant est observée a  $x \approx 0.4$  et au-dessus de cette valeur la conductivité est activée thermiquement dans toute l'étendue de température.

La **Figure. 38** montre l'évolution de la conductivité  $\sigma$  des phases  $BaPb_{1-x}Sn_xO_3$  avec la température.

Pour chaque composition le logarithme de la conductivité varie linéairement avec l'inverse de la température selon une loi de type Arrhenius :  $\sigma = \sigma_0 \exp (- \Delta E/KT)$ .

Nous déduisons l'énergie d'activation  $\Delta E$  de la pente des courbes obtenues. Les valeurs sont rapportées sur le **tableau 4**.



**Fig. 38** Variation du logarithme de la conductivité électrique de  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$  en fonction de  $1000/T$ .

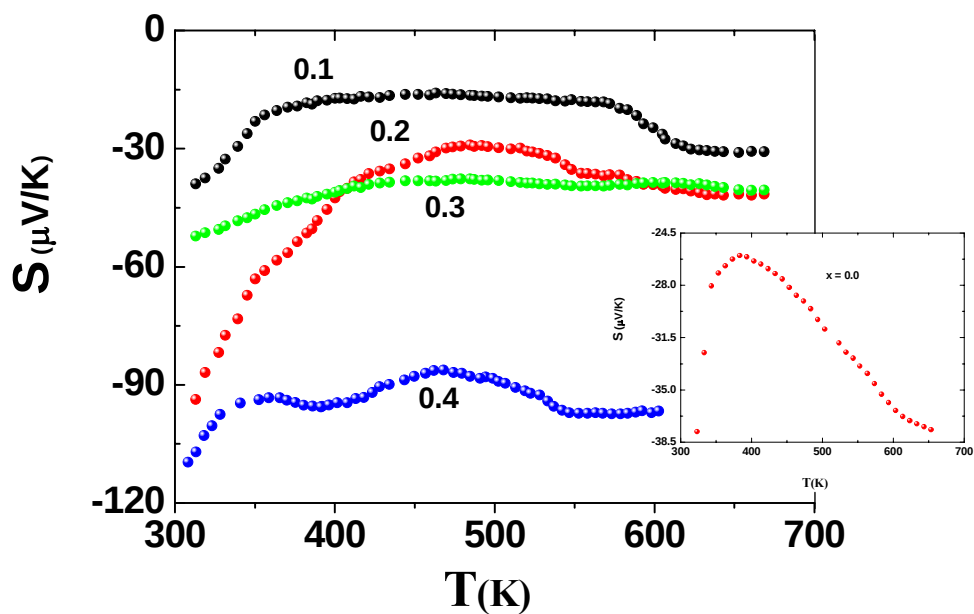
Comme prévu par les mesures optiques, les valeurs font ressortir une augmentation des énergies d'activation  $\Delta E$  en fonction de la substitution du plomb par l'étain. Les porteurs de charge sont produits par un recouvrement des orbitales Pb: 6s-O: 2p.

La **Figure 39** représente les courbes de la variation du pouvoir thermoélectrique  $S$  en fonction de la température de la solution solide  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ . Le coefficient de Seebeck  $S$  est négatif pour toutes les phases étudiées, confirmant ainsi la nature des porteurs de charges.  $|S|$  croît avec le taux de substitution  $x$  en étain. La valeur négative de  $S$  indique que le mécanisme de conduction se produit principalement par hopping d'électrons.

Le comportement de  $\text{BaPbO}_3$  a été déjà discuté sur la base du modèle semi-métal. Les porteurs de charge sont produits par un recouvrement des orbitales Pb : 6s-O: 2p.

La variation thermique du pouvoir thermoélectrique  $S$  ne montre pas l'existence d'un gap d'énergie et ne suggère pas une densité des états finie. La transition isolant- métal se produit quand la concentration d'électrons tend vers zéro avec la disparition du chevauchement de bande quand le niveau de Fermi croise le bord de mobilité près de l'orbitale 6s du plomb ceci pourrait expliquer la légère variation de  $S$  pour  $x = 0.4$ , cette

composition est probablement du côté isolant sur la transition comme suggéré par la courbe en insert de la ( Fig . 39 ).



**Fig . 39** Variation du pouvoir thermoélectrique en fonction de la température de  $BaPb_{1-x}Sn_xO_3$ .

**Tableau 4:** Propriétés physiques expérimentales du système  $BaPb_{1-x}Sn_xO_3$  ( $0.1 \leq x \leq 0.4$ ).

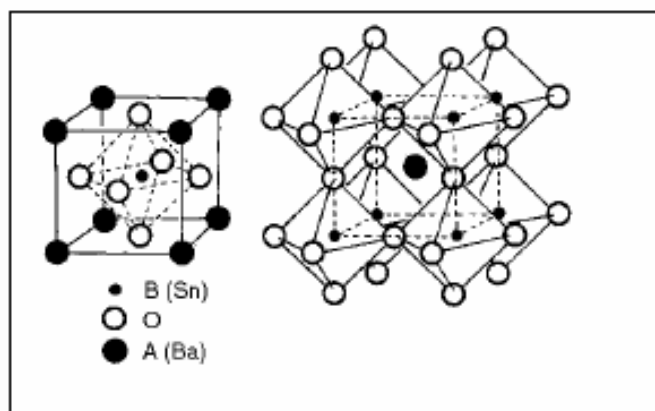
| x   | a(Å)   | $d_{calc}$ (gcm <sup>-3</sup> ) | t      | $\Delta E$ (eV) | $E_g$ (eV)<br>Trans directe | $E_g$ (eV)<br>Trans indirecte |
|-----|--------|---------------------------------|--------|-----------------|-----------------------------|-------------------------------|
| 0.1 | 4.2510 | 8.2838                          | 0.9824 | 0.017           | 1.30                        | 1.08                          |
| 0.2 | 4.2397 | 8.1676                          | 0.9862 | 0.052           | 1.51                        | 1.31                          |
| 0.3 | 4.2292 | 8.0491                          | 0.9901 | 0.088           | 3.25                        | 1.25                          |
| 0.4 | 4.2095 | 7.9352                          | 0.9941 | 0.25            | 3.30                        | 1.30                          |

## 4.2 / Stannate $\text{BaSnO}_{3-\delta}$ dopé au Lanthane :

### 4.2.1 / Caractérisation :

$\text{BaSnO}_3$  est un semi-conducteur (SC) à large bande d'espace dans laquelle la bande de valence (VB) se composant de l'orbitale  $\text{O}^{2-} 2p$  est séparée de la bande de conduction (CB) anti liante  $\sigma^*$  de  $\text{Sn} : 5s / \text{O}^{2-} : 2p$  hybridé par un gap optique plus grand que 3 eV [12] éliminant tout mécanisme de conduction intrinsèque.

Cet oxyde a une structure compacte qui ne peut incorporer l'espèce anionique et est habituellement de type-n. Cristallisant dans une structure pérovskite non déformée (Fig. 40), il est jaune, transparent au-dessus de la totalité du spectre visible et conduit faiblement.



**Fig. 40** Structure pérovskite de  $\text{BaSnO}_3$ .

Toutefois une transition métal-isolant se produisant a été déjà déterminée [13]. Cet oxyde (SC) peut être de type-n en dopant des cations non isolants sur les sites Ba ou Sn [14].

$\text{BaSnO}_3$  a été rendu conducteur à partir de dopage d'une terre rare le lanthane sur le sous-réseau baryum en ramenant une petite fraction de  $\text{Sn}^{4+}$  en  $\text{Sn}^{2+}$  et l'extraction d'oxygène en chauffant sous atmosphère d'air libre.

Cela implique la modulation de la composition du cristal le long de la structure. Dans cet arrangement de bande, on s'attendrait à ce que l'oxygène déficient de  $\text{BaSnO}_{3-\delta}$  donne des électrons à la BC.

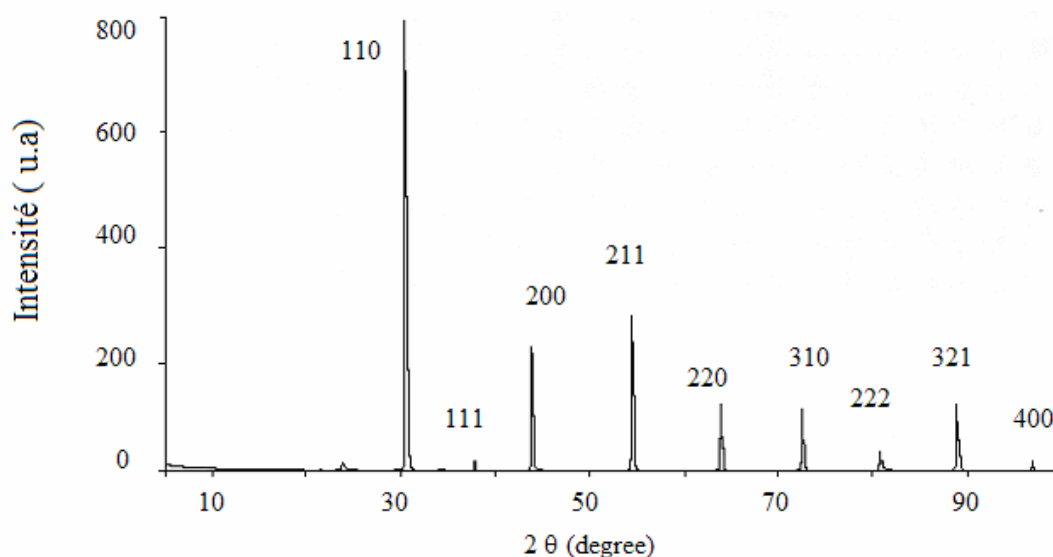
Ceci peut être réalisé à travers la solution solide  $Ba_{1-x}La_xSnO_3$  pour laquelle on a une phase mixte pour  $x > 0.02$ , un comportement aisément compris dans la limite de la seule paire de cations  $Sn^{2+}$ .

La solution solide  $Ba_{1-x}La_xSnO_3$  représente un système à valence compensée et un dopage aussi faible que 0.1% de  $La^{3+}$  pourrait modifier de manière significative les propriétés de transport. La composition limite  $Ba_{0.98}La_{0.02}SnO_{3-\delta}$  se comporte en tant que semi-conducteur de type n avec une structure pérovskite cubique.

$Ba_{0.98}La_{0.02}SnO_{3-\delta}$  synthétisé a une couleur bleu-clair et cristallise dans un système cubique comme l'oxyde  $BaSnO_3$  apparenté lequel montre une couleur jaunâtre pâle.

L'échantillon est monophasé, homogène comme le montre le diagramme de diffraction X qui révèle une structure cubique et prouve que seulement un peu de lanthane remplace le baryum dans  $Ba_{1-x}La_xSnO_3$  (**Fig. 41**).

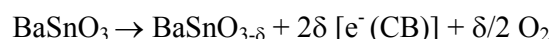
Pour  $x > 0.02$ , le système est biphasé ou le pyrochlore  $La_2Sn_2O_7$  existe comme impureté. De tels résultats sont en contradiction avec d'autres auteurs [15], où le système  $x = 0.05$  a été rapporté.



**Fig. 41** *Diffractogramme de poudre obtenu pour  $Ba_{0.98}La_{0.02}SnO_{3-\delta}$ .*

Dans notre cas, ni le paramètre  $a$  ni la conductivité électrique ne changent au delà de  $x = 0.02$ , c'est évidemment un domaine biphasé où la solution solide est présente en sa composition limite.

Les conditions de réflexion du diagramme de RX sont conformes au groupe d'espace Pm3m. Pour le composé déficient, la réaction suivante se produit:



Les paramètres de réseau  $a$  sont portés sur le (tableau 1) ainsi que les propriétés physiques principales. Pour  $\text{Ba}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{SnO}_{3-\delta}$  la constante de réseau ( $a = 0.41165 \text{ nm}$ ) est en parfait accord avec celle observée par d'autres auteurs [16].

La substitution du lanthane sur le sous-réseau baryum a comme conséquence une légère expansion de la cellule d'unité (0.08 %) bien que le rayon ionique de  $\text{La}^{3+}$  (0.136 nm) soit plus petit que celui du  $\text{Ba}^{2+}$  (0.161 nm) dans la coordinance 12 [17].

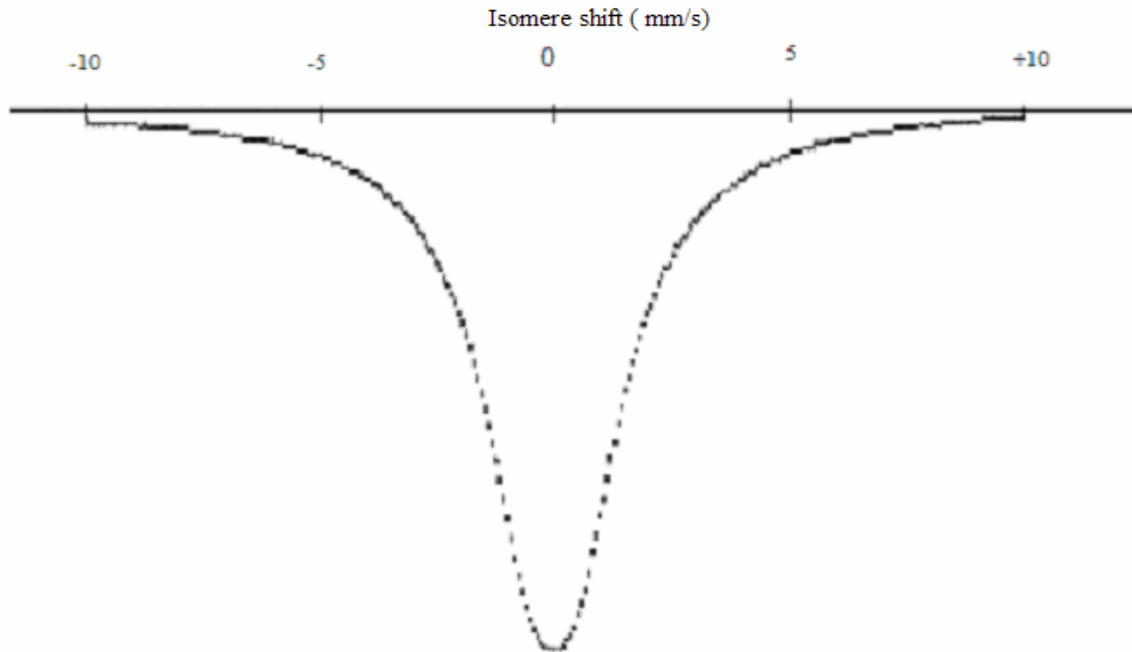
La réduction partielle de  $\text{Sn}^{4+}$  ( $r_{\text{Sn}^{4+}} = 0.069 \text{ nm}$ ) à  $\text{Sn}^{2+}$  ( $r_{\text{Sn}^{2+}} = 0.112 \text{ nm}$ ) dans les sites octaédriques induite par la substitution de lanthane pour garder l'électro neutralité est responsable de cette évolution.

La même remarque tient pour  $\text{BaSnO}_{3-\delta}$ , un comportement attribué à l'extraction de l'oxygène avec la réduction concomitante de  $\text{Sn}^{4+}$  dans  $\text{Sn}^{2+}$ .

La substitution de  $\text{La}^{3+}$  sur le site Ba produit un SC de type-n par l'intermédiaire d'un mécanisme de compensation de charge où chaque ion  $\text{Sn}^{2+}$  est substitué par deux  $\text{La}^{3+}$ . Les mesures électriques montrent que les électrons présentés sont délocalisés.

Une localisation électronique donnerait lieu à la formation d'ions  $\text{Sn}^{2+}$  or les électrons introduits par les lacunes ne sont pas localisés. L'absence de  $\text{Sn}^{2+}$  localisé a été confirmée par la résonance Mössbauer (Fig. 42) [18].

En effet, un seul pic correspondant à l'ion  $\text{Sn}^{4+}$  est observé avec un déplacement chimique égal à celui de  $\text{SnO}_2$ . Par conséquent la charge divalente de l'étain est formelle.



**Fig. 42** Spectroscopie de Mössbauer de  $Ba_{0.98}La_{0.02}SnO_{3-\delta}$  à la température ambiante [18].

#### 4.2.2 / Propriétés Magnétiques :

La **Figure 43** donne la variation thermique de la susceptibilité magnétique  $\chi(T)$ . Lorsque  $T$  augmente la susceptibilité tend vers une faible valeur constante de l'ordre de  $1.7 \times 10^{-5} \text{ emu cgs mol}^{-1}$ , avec  $d\chi/dT$  égal à  $-1.4 \times 10^{-8} \text{ emu cgs mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  confirmant ainsi le paramagnétisme des électrons de conduction.

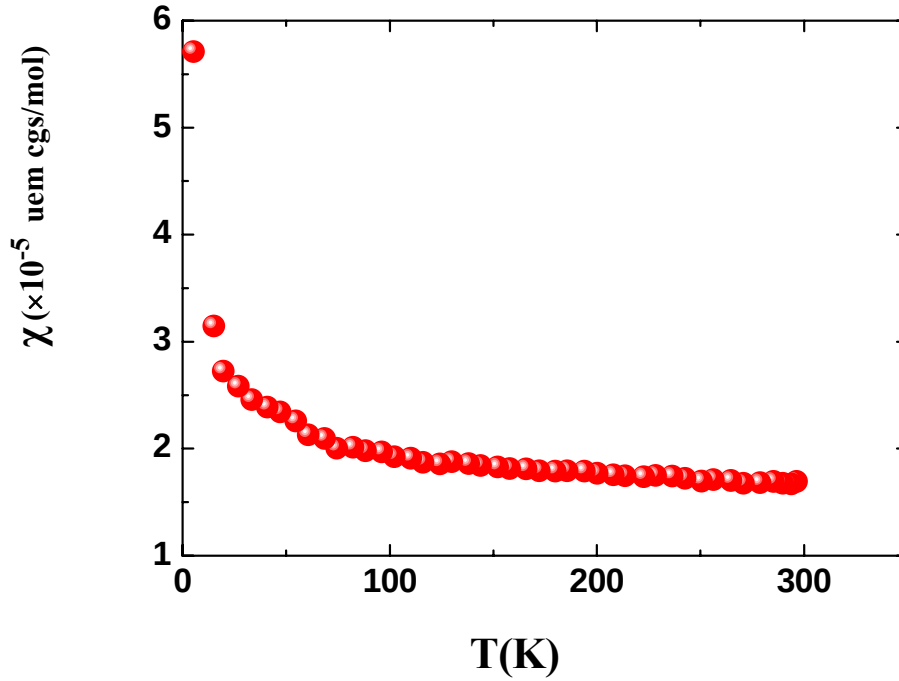
L'augmentation de  $\chi(T)$  en deçà de 70 K peut être attribuée à l'existence d'impuretés paramagnétiques localisées ; une étude par RPE a montré qu'il s'agit d'ions  $Fe^{3+}$  provenant de carbonate de baryum utilisé comme produit de départ.

La faible susceptibilité magnétique indépendante de la température, l'absence de signal RPE et la semi conductivité observée semble pencher vers une hypothèse normale de fermion plutôt qu'un boson sans spin.

Le paramagnétisme des électrons de conduction  $\chi$  est estimé par la relation de Mott [21] :

$$\chi(T) = 1.88 \cdot 10^{-6} (M / \rho)^{2/3} x^{1/3}$$

ou,  $M$  est la masse molaire et  $\rho$  la masse volumique de la substance.



**Fig . 43** Variation thermique de la susceptibilité magnétique.

La contribution des électrons de conduction est donnée par la relation [19] :

$$\chi(T) = \{4m^*\mu_B^2 h^{-2}\} \{3n^2\}^{1/3} [1 - m_0^2 / 3m^{*2}]$$

$m^*$  étant la masse effective,  $m_0$  la masse de l'électron au repos,  $n$  la concentration totale d'électron et  $\mu_B$  le magnéton de Bohr.

En utilisant  $d_{exp}$ , le taux de lanthane dopé (2%) prévoit une densité  $N_{La}$  d'électrons de  $2.83 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  **tableau 5**.

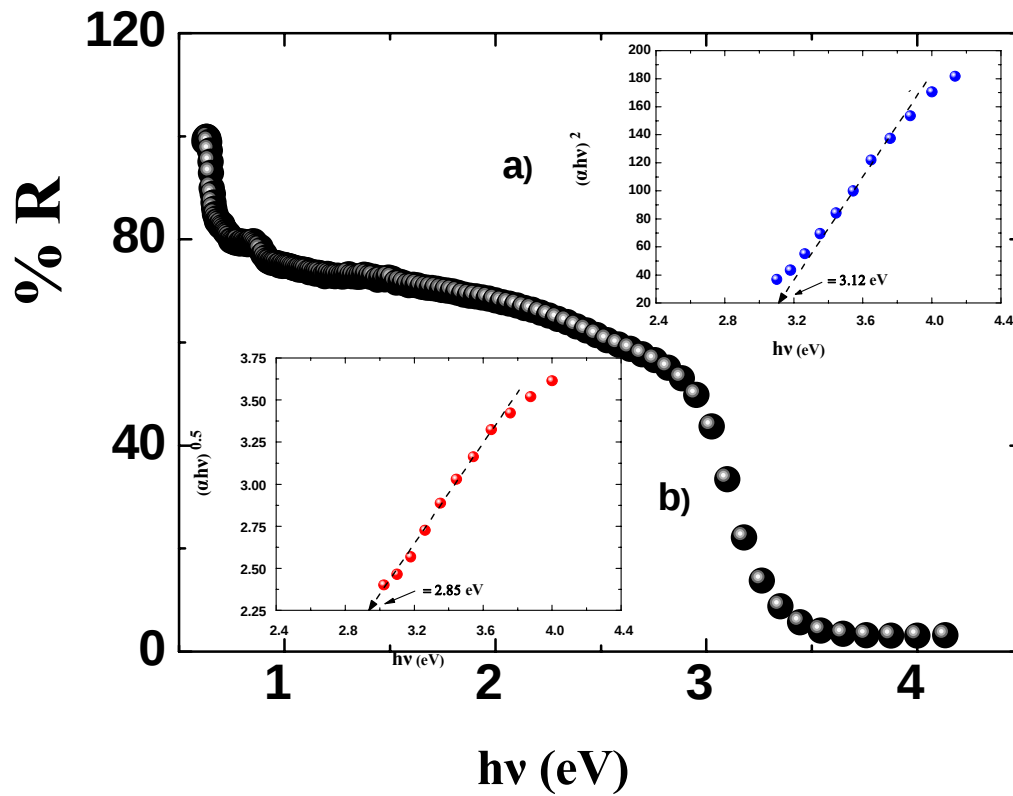
La masse effective  $m^*$  calculée ( $3.9 m_0$ ) est augmentée par la corrélation électronique, prévue pour la basse densité d'électron ou le saut (hopping) des petits polarons ou par les deux effets.

#### 4.2.3 / Propriétés optiques :

Le spectre de réflectance diffuse de  $\text{BaSnO}_3$  a été enregistré entre 300 et 2000 nm. Il présente une limite d'absorption bien définie qui est prévue par la transition directe (**Fig . 44**).

Les courbes  $(\alpha h\nu)^p$  fonction de  $h\nu$  devrait être linéaire [ 20] et le tracé le plus linéaire a été obtenue avec  $p = 2$  indiquant une transition directe optique  $E_g$  à 3.12 eV (**insert a Fig . 44**), une valeur près de celle citée par d'autres [ 12].

L'autre transition indirecte permise ( $p = 0.5$ ) se produit à 2.85 eV (**insert b Fig . 44**).



**Fig . 44** Spectre de réflectance diffuse. En insert : a) Transition optique directe.  
b) Transition optique indirecte.

#### 4.2.4/ Propriétés électriques :

La conductivité électrique et le pouvoir thermoélectrique du poly-cristallin  $\text{Ba}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{SnO}_{3-\delta}$  préparé sous atmosphère d' $\text{O}_2$  libre, ont été mesurés entre 4.2 et 300 K.

La conductivité dans le SC est régie par la quantité de dopant et la facilité de transfert de l'électron entre les sites équivalents implique une formation de polarons.

Le polaron [13] est basé sur l'existence de sites équivalents et une mobilité d'électrons activée. Dans les oxydes, la concentration n d'électrons pourrait être changée par l'alliage et une transition discontinue d'isolant à métallique se produirait. On devrait l'observer pour  $n^{1/3}a_H = 0.25$  [21] parce que l'attraction d'un électron par les ions positifs est écrantée par d'autres électrons,  $a_H$  étant le rayon de Bohr du donneur.

Dans l'état métallique, la conductivité à la température nulle tend vers une valeur finie comme  $T \rightarrow 0$  :  $\sigma(T) = \sigma_0 + \theta(T)$  où  $\theta(T)$  est fonction de l'interaction électron-électron et de la contribution localisée de la conductivité.

L'insuffisance de substitution du lanthane change rigoureusement la conductivité et une diminution de l'état d'oxydation du Sn se produit pour maintenir la neutralité de charge.

Une caractéristique remarquable des propriétés de transport est la conductivité élevée  $\sigma$  de la plupart des échantillons à 300 K excepté pour  $\text{BaSnO}_3$  pur ( $\sigma_{300\text{K}} < 10^{-6} \Omega^{-1}\text{-cm}^{-1}$ ), **tableau 5**.

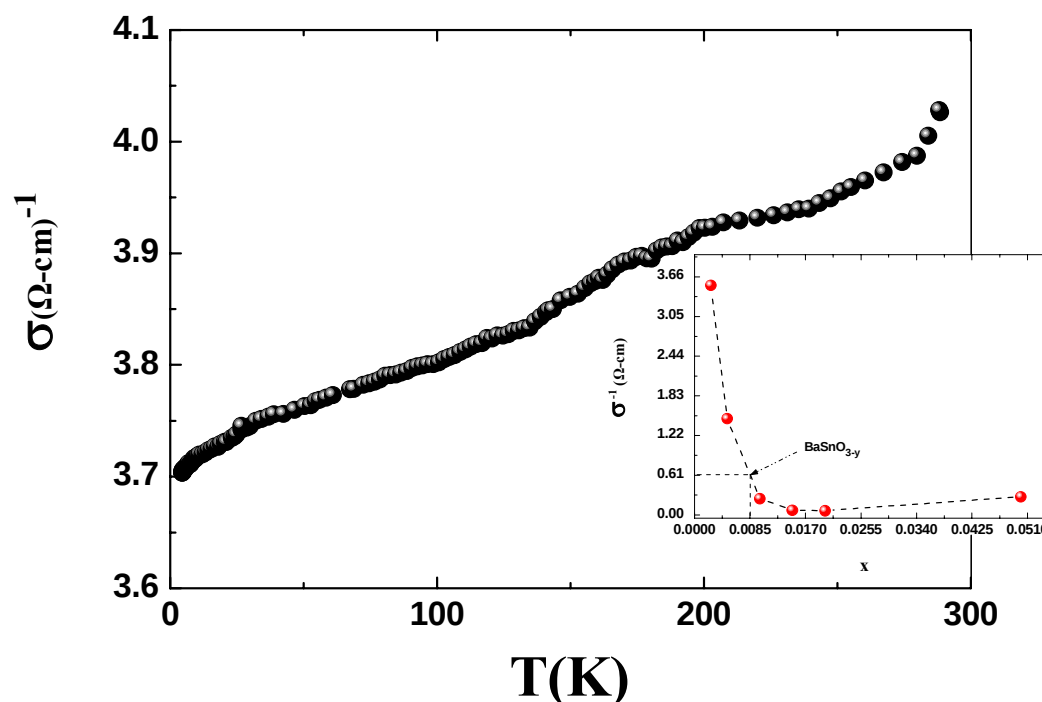
La conductivité minimum  $\sigma_{\min}$  donnée par la formule de Mott  $\{\sigma = 72.9/d \text{ (nm)}\}$  prévue dans la dépendance métallique de la température est  $\sim 65 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

Une telle valeur est seize fois plus grande que celle que nous observons ( $\sigma_{300\text{K}} = 4 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) et mène à une surestimation des porteurs libres en ce qui concerne ceux qui viennent de la stœchiométrie du lanthane sur la base que chaque lanthane apporte un électron additionnel.

Ainsi, on peut conclure que les porteurs venant des lacunes d'oxygène  $N_O (= n - N_{\text{La}})$  sont inclus dans des porteurs globaux et sont légèrement dominants ( $4.41 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ).

La variation thermique de  $\sigma$  illustrée sur la (**Fig. 45**) montre clairement un comportement de semi conducteur dégénéré dans le sens que  $\sigma$  augmente légèrement avec l'augmentation de la température avec un coefficient de température positif  $d\sigma/dT$  de  $+0.001 (\Omega\text{cm K})^{-1}$  et tend vers une valeur finie  $\{3.7 (\Omega \text{ cm})^{-1}\}$  lorsque  $T$  tend à 0 K.

L'oxyde se comporte en tant que SC dégénéré bien que la valeur de  $\sigma_{300\text{ K}}$  demeure basse pour un métal classique.



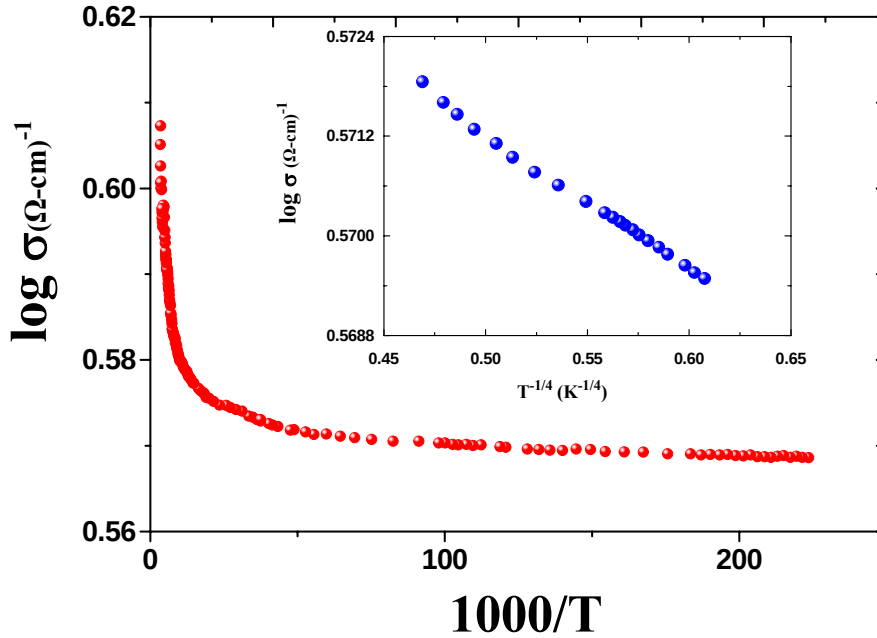
**Fig . 45** Variation thermique de la conductivité dans  $\text{Ba}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{SnO}_{3-\delta}$

En insert : la dépendance de la conductivité de la solution solide  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{SnO}_{3-\delta}$  avec la teneur en lanthane.

Afin d'estimer l'énergie d'activation, nous avons tracé le logarithme de la conductivité en fonction de  $1000/T$  (**Fig . 46**). L'évolution thermique de la conductivité entre 160 et 290 K suit une loi de type Arrhenius :  $\sigma = \sigma_0 \exp \{-E_\sigma/kT\}$  avec une énergie d'activation  $\Delta E = 1.04$  meV. Par conséquent tous les électrons provenant de tels donneurs peu profonds seront dans la bande de conduction pour des températures  $T > 12$  K.

La conductivité  $\sigma$  de  $\text{Ba}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{SnO}_{3-\delta}$  évolue d'une façon non constante avec la température. La variation de  $\log \sigma$  fonction de  $1/T$  montre que la conductivité est thermiquement activée. La diminution progressive de la pente ( $d\log\sigma/dT$ ) indique un

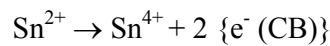
changement de comportement variant de type d'Arrhenius à un "variable range hopping".



**Fig. 46** Variation thermique du logarithme de la conductivité de  $Ba_{0.98}La_{0.02}SnO_{3-\delta}$  en fonction de  $1000/T$ . En insert : Variable range hopping à basse température.

Un tel comportement résulte du petit saut (hopping) de polaron impliquant la mobilité thermiquement activée et une densité indépendante de la température; les électrons ont été capturés comme étant délocalisés des états  $Sn^{2+}$  formant les niveaux donneurs.

La conduction provient de la diffusion des électrons itinérants dans les états localisés  $Sn^{2+}$  avec une enthalpie de saut nulle. Le comportement comme dégénéré est dû au lanthane donneur et aux lacunes d'oxygène dont les états électroniques se situent dans un voisinage très proche de la BC, dans les deux cas les électrons libres résultent de l'ionisation:



La transition isolant- métal se produisant à de basses températures semble être de type d'Anderson résultant du désordre chimique du lanthane et des lacunes aléatoires de l'oxygène. Les deux effets produisent un champ moyen avec une assez grande valeur  $V_O$  en

ce qui concerne l'orbitale étroite Sn-5s. Il en résulte un départ de la périodicité potentielle menant à une résistivité indépendante de la température résiduelle à basses températures.

Les électrons sont localisés à  $E_F$  avec une densité d'état finie et une petite dispersion d'énergie. Dans ce cas, il est préférable pour les électrons de se mouvoir sur des sites au-delà des plus proches voisins, ainsi la valeur de saut moyenne dépasse la distance entre les sites, et la conductivité est du type VRH.

Cela peut se produire selon la loi  $\sigma = \sigma_0 \exp \{-(T_0/T)^{1/v}\}$ ,  $v$  peut être 2 ou 4 selon que l'interaction électrostatique est forte ou faible. On observe le mécanisme de VRH dans l'étendue 7-20 K (**Insert Fig . 46**).

A la température ambiante, l'énergie thermique doit être assez élevée pour permettre l'excitation d'électrons aux états étendus au-dessus du bord de mobilité. Cependant, malgré une conduction métallique, la conductivité est typique des faibles métaux. Le hopping se produit entre les états de valences mixtes  $\text{Sn}^{2+/4+}$  situés dans les coins communs octaédriques. Pour une densité élevée de dopage, la conductivité électrique est presque indépendante de la température, la bande d'impureté devient large et chevauche avec la BC.

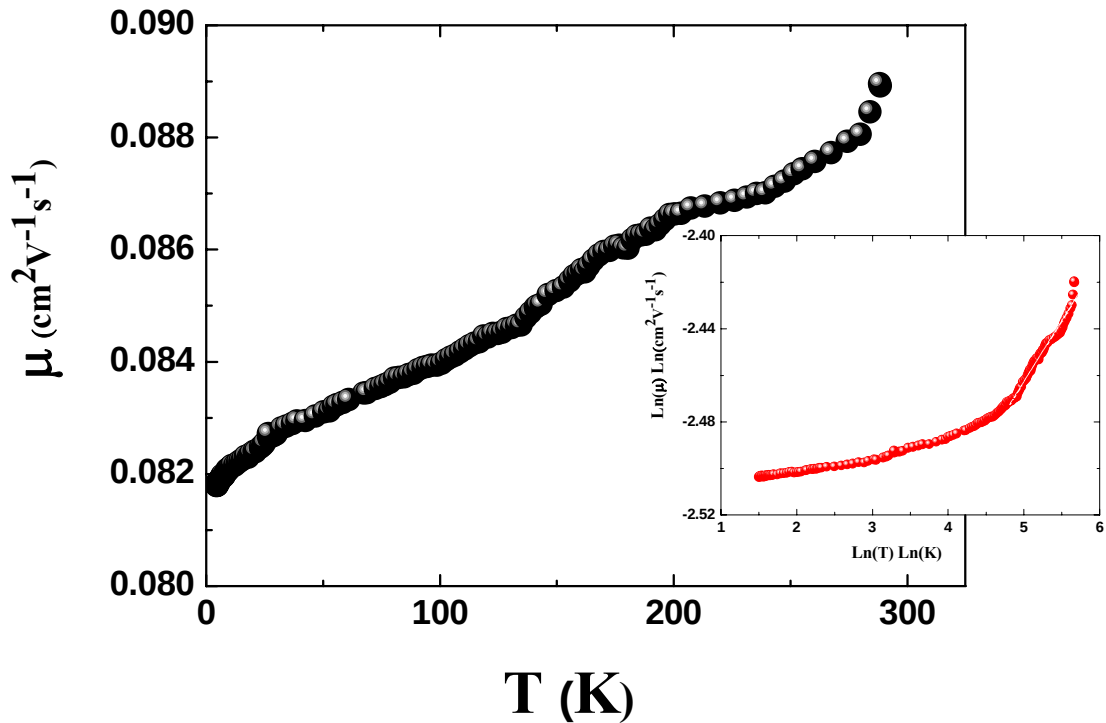
Alors que la densité de dopage diminue, la largeur de la bande d'impureté formée dans la bande interdite par des états comme électron donneur est réduite jusqu'à ce qu'elle devienne de l'ordre de grandeur du potentiel électrique de fluctuation, ainsi les électrons supplémentaires deviennent localisés. On peut prévoir cela si la solution solide hypothétique est prolongée, les niveaux correspondants donneront une large bande qui se prolonge et se dédouble avec l'augmentation de  $x$  dû à l'effet de corrélation. La mobilité des électrons  $\mu_{300K}$  calculée à partir de la relation :  $\sigma = n e \mu$  est de l'ordre de  $0.1 \text{ cm}^2 (\text{V}\cdot\text{s})^{-1}$ .

Comme déjà mentionné, la densité  $n$  atteint sa valeur maximale pour les températures  $T$  excédant 12K et par conséquent l'augmentation de  $\sigma$  est attribuée seulement à une augmentation de  $\mu$  (**Fig. 47**).

D'un autre côté,  $\mu$  ne suit pas une loi de puissance graduelle ( $T \propto T^{-r}$ ),  $r$  se trouve entre 2.7 et 3.2, et n'est pas compatible avec un modèle polaire dispersif [22].

Ceci suggère que les électrons n'agissent pas l'un sur l'autre principalement avec les modes acoustiques de phonon par l'intermédiaire d'un processus de phonon.

Un tel résultat est corroboré par le tracé de  $\ln \mu = f(\ln T)$  qui s'avère linéaire dans diverses étendues de températures mais avec des pentes différentes de  $r$  (**insert, Fig . 47**) à l'exclusion de la mobilité limitée du phonon.



**Fig. 47** Evolution thermique de la mobilité  $\mu$  de  $Ba_{0.98}La_{0.02}SnO_{3-\delta}$ . En insert le tracé de  $\ln \mu = f(\ln T)$ .

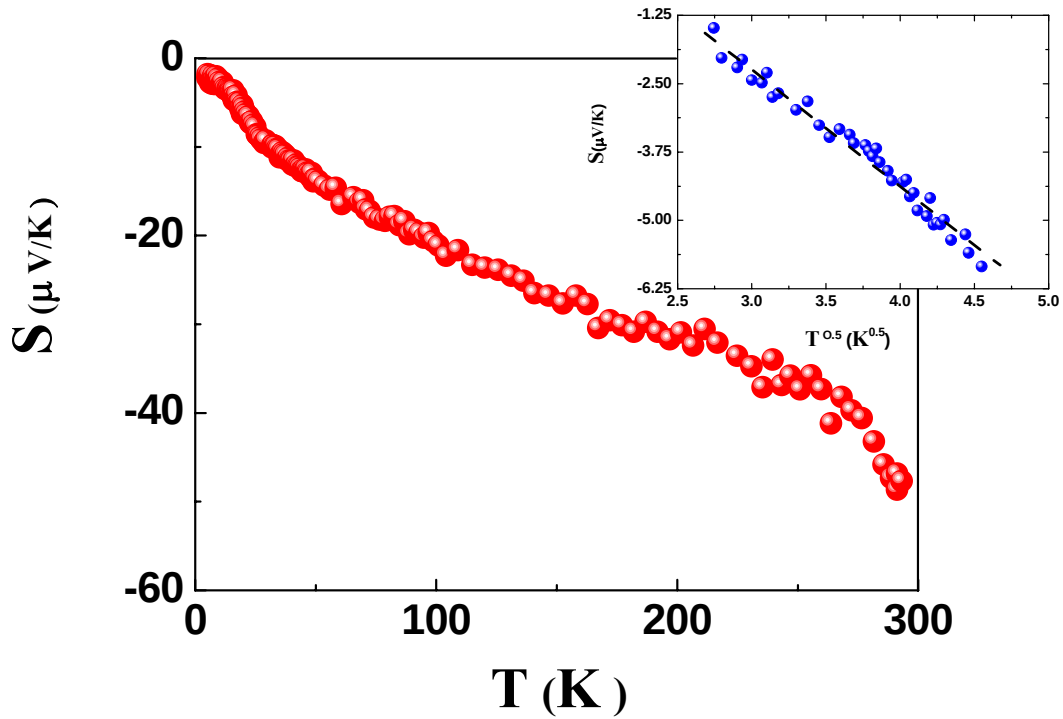
Pour élucider le mécanisme de conduction, le pouvoir thermoélectrique  $S$  a été mesuré jusqu' à 4.2 K.

Le signe de  $S$  correspond au signe des porteurs de charge.  $S$  demeure négatif et relativement faible dans l'étendue de température entière indiquant que les porteurs dominants sont des électrons.

La substitution du baryum par le lanthane et le déficit en oxygène mène à la formation d'électrons supplémentaires.

Les électrons se déplacent par saut aidé par phonon d'un site localisé à un autre; on observe un tel comportement pour  $T > 205$  K impliquant un piégeage automatique.

L'augmentation presque linéaire de  $|S|$  avec  $T$  (**Fig. 48**) indique que la mobilité  $\mu$  est thermiquement activée et une densité  $n$  constante correspondant à une densité d'état finie.



**Fig . 48** Pouvoir thermoélectrique  $S$  de  $\text{Ba}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{SnO}_{3-\delta}$ . En insert la variation thermique de  $S = f(T^{0.5})$ .

La substitution de lanthane et l'oxygène extrait agissent comme des donneurs où tous les atomes sont ionisés. Dans ce cas  $S$  est donné par [23]:

$$S = (\pi^2 k^2 T / 3e) E_F$$

Cette relation est valable seulement quand  $E_F$  chute au-dessus du bord de mobilité et pour les systèmes dans lesquels la concentration des porteurs, située dans une large bande ( $B \gg kT$ ), ne change pas de manière significative.

Aux basses températures le tracé de  $S(T)$  n'est pas vraiment linéaire; une chute prononcée censée être associée à un phonon drag, est observée près de 25 K. Cette non linéarité tend à augmenter la masse effective.

| matériaux                                                             | couleur    | a<br>(nm) | d <sub>exp.</sub><br>(g/cm <sup>3</sup> ) | S <sub>300K</sub><br>(μVK <sup>-1</sup> ) | σ <sub>300K</sub><br>(Ω-cm) <sup>-1</sup> | ΔE<br>(meV) | n×10 <sup>20</sup> <sup>A</sup><br>(e <sup>-</sup> cm <sup>-3</sup> ) | l<br>(nm) | E <sub>g</sub><br>(eV)                 |
|-----------------------------------------------------------------------|------------|-----------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------|-----------------------------------------------------------------------|-----------|----------------------------------------|
| BaSnO <sub>3</sub>                                                    | Blanc      | 0.41153   | 7.1150                                    | -                                         | > 10 <sup>-6</sup>                        | -           | -                                                                     | -         | 3.23<br>[13]                           |
| Ba <sub>0.98</sub> La <sub>0.02</sub> SnO <sub>3</sub> <sup>B</sup>   | bleu-clair | 0.41178   | 7.0960                                    | ≈ - 45                                    | 14.5                                      | 0.05        | 2.70                                                                  | 1.5       | 2.85<br>[13]                           |
| Ba <sub>0.98</sub> La <sub>0.02</sub> SnO <sub>3-δ</sub> <sup>C</sup> | bleu-clair | 0.41165   | 7.1529                                    | ≈ - 48                                    | 4.03                                      | 1.03        | 2.83 <sup>A</sup>                                                     | 1.1       | 3.12 <sup>d</sup><br>2.85 <sup>i</sup> |
| BaSnO <sub>3-y</sub>                                                  | gris       | 0.41172   | 6.9409                                    | ≈ - 350                                   | 1.63                                      | 1.60        | 1.17 <sup>G</sup>                                                     | 2.0       | 2.87 <sup>d</sup><br>2.56 <sup>i</sup> |

<sup>A</sup>) Calculé sur la prétention que chaque La rapporte un électron,

<sup>B</sup>) préparé dans le tube de silice fermé,

<sup>C</sup>) préparé sous écoulement d'argon ultra pur,

<sup>d</sup>) transition directe,

<sup>i</sup>) transition indirecte,

<sup>G</sup>) la valeur pour BaSnO<sub>3-y</sub> peut être déterminé par interpolation du calibrage du tracé de  $\sigma$  fonction de la composition en La<sup>3+</sup> dans le système Ba<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>SnO<sub>3</sub> (insert Fig : 45) sur la supposition que chaque La rapporte un électron par unité de formule [ $\sigma = ne\mu$ ]. On a trouvé une valeur de x de 0,0085 qui correspond formellement à une valeur de y de 0,0085.

**Tableau 5 : Caractéristiques principales étudiées du stannate de baryum.**

## **Référence :**

- [1] M.KUWABARA, J. Mater. Sci. Lett. 8(1989) 411.
- [2] S. NOMURA, Jap. J. Appl. Phys. Suppl., 24(2) (1985) 736.
- [3] E. S. GUREVICH, Lakokrasoch. Mater. Ikh Primen., 3 (1972) 22.
- [4] T. NITTA, H. TAKI, and K. NAGASE, Japan. AppL, 17 (1964) 3.
- [5] V. V. Bogatko and Yu. N. Venevtsev, Sov. Phys. Solid State 22 (1980)705 .
- [6] A.W. Sleight, J. L. Gillson and P.E. Bierstedt, Solid State Comm. 17( 1975) 27.
- [7] R. Hoppe and K. Blinne, Z. Anorg. Allg. Chem. 293 (1958) 251.
- [8] R.D. Shannon and P.E. Bierstedt, J. Am. Ceram. Soc. 53 (1970) 653.
- [9] G. Thornton and A.J. Jacobson, Mat. Res. Bull. 11 (1976) 837.
- [10] T. NITTA, K. NAGASE, S. HAYAKAWA, and Y. IIDA, J. Am. Ceram. Soc. 48 (1965) 642.
- [11] O. Muller and R. Roy, The Major Ternary Structural Families, Springer, New York-Heidelberg-Berlin, (1974).
- [12] X. Chu, Mater. Sci. Eng. B 106 (2004) 305.
- [13] M. Trari, PhD Thesis, University Bordeaux I (1994).
- [14] M. Trari, J. P. Doumerc, P. Dordor, M. Pouchard, G. Behr and G. Krabbes, J. Phys. Chem. Solids 55 (1994) 1239.
- [15] S. Upadhyay, O. Parkash and D. Kumar, J. Phys. D: Appl. Phys. 37 (2004).
- [16] J. Cerda, J. Arbiol, R. Diaz, G. Dezanneau and J.R. Morante, Materials Letters 56 (2002) 131.
- [17] R. D. Shannon, Acta Cryst. A 32 (1976) 751.
- [18] B. Hadjarab, A. Bouguelia and M. Trari, soumis a J. Phys. D: Appl. Phys.
- [19] A.H. Wilson, The Theory of Metals, (Cambridge: University Press, England,) 2<sup>nd</sup>, 155 (1953) 168 .
- [20] J. I. Pankove, Optical Processes in Semiconductors ( New York: Dover Publication) (1971).
- [21] N. F. Mott, Metal- Insulator Transitions, ( London : Taylor & Francis )(1992) 2nd edn.
- [22] H.P. R. Frederikse, W. R. Thurber and R. Hosler, Phys. Rev. 134(1964) A442
- [23] N. F. Mott and H. Jones, The Theory of the Properties of Metals and Alloys (Clarendon Press ) (1971).

## **Conclusion :**

La solution solide  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{PbO}_{3-\delta}$  a été préparée à l'air par réaction directe. La diffraction X a confirmé l'existence de pérovskites orthorhombiques monophasées jusqu'à  $x = 0.15$  au-delà duquel le système devient biphasé. La grande solubilité du lanthane peut être comprise dans la limite de délocalisation de la paire inerte  $6s^2$  d'électrons du Pb et la proximité des rayons ioniques de lanthane et de strontium en coordinance 12.

La susceptibilité magnétique est peu sensible à la température et inclut à la fois un paramagnétisme dû à la contribution des électrons itinérants et d'un diamagnétisme limite. Elle donne une masse effective d'environ 9.

L'étude nous a permis de mettre en évidence une transition métal- isolant où le système mène rigoureusement à une diminution de la résistivité électrique. La transition semble être de type d'Anderson résultant du désordre attribué à l'emplacement aléatoire du lanthane. La substitution de lanthane était nécessaire pour provoquer une conductivité dégénérée et tous les échantillons exhibent une conductivité métallique de type-n avec une densité de porteur variant avec la température.

Cependant, les valeurs des résistivités restent encore assez grandes pour le métal classique suggérant un grand désordre en accord avec la transition d'Anderson.

Le composé  $\text{SrPbO}_{3-\delta}$  est un semi-conducteur de type n à bande interdite étroite cristallisant dans une structure pérovskite distordue. Les données électriques suggèrent que la conduction se produit par saut d'électrons entre les états de valences mixtes du plomb adaptés dans les octaèdres partageant des coins.

La faible susceptibilité magnétique positive indépendante de la température consiste en un comportement itinérant d'électrons et une masse effective approchant la masse au repos de l'électron.

L'hybridation faible de la liaison Pb-O, due à l'inclinaison des octaèdres de  $\text{PbO}_6$ , abaisse l'énergie de la bande de conduction anti-liante entraînant ainsi un faible gap optique  $E_g$  d'une valeur de 1.76 eV avec une transition directe.

La conductivité électrique change avec la température mais d'une façon non monotone. Aux températures élevées, l'évolution thermique de la conductivité suit une loi de type Arrhenius avec une énergie d'activation de 0.11 eV attribuée aux états de valence mixtes du plomb ( $\text{Pb}^{4+/2+}$ ).

Le signe du pouvoir thermoélectrique  $S$  est négatif confirmant ainsi que les porteurs mobiles sont des électrons, attribués à l'extraction de l'oxygène avec la réduction concomitante du plomb. Le hopping d'électron se produit entre les états électroniques semblables avec une mobilité des électrons thermiquement activés  $\mu \sim 10^{-2} \text{ m}^2/\text{Vs}$ .

La variation  $S(T)$  suggère une densité d'états finie au niveau de Fermi. La conduction se produit entre les états localisés à proximité du bord de mobilité. Aux environs de 50 K, le pouvoir thermoélectrique dévie du comportement linéaire impliquant un effet de phonon drag. A de basses températures, le mécanisme de conduction change en un "variable range hopping" où  $\ln \rho^{-1}$  est proportionnel à  $T^{-1/4}$  en accord avec le modèle de Mott.

Le comportement de  $\text{BaPbO}_3$  a été déjà discuté sur la base du modèle semi-métal. Les porteurs de charge sont produits par un recouvrement des orbitales Pb: 6s-O:2p.

La solution solide  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$  a été synthétisée par réaction à l'état solide. Toutes les solutions cristallisent dans une structure pérovskite cubique et ont été caractérisées par diffraction X.

La substitution de l'étain au plomb dans la solution solide  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$  allant jusqu'à  $x = 0.4$  laisse apparaître, à partir des mesures électriques, une transition métal-isolant.

Le pouvoir thermoélectrique  $S$  est négatif pour toutes les phases étudiées, confirmant ainsi la nature des porteurs de charges. La valeur négative de  $S$  et la décroissance monotone pour le corps pur ( $\text{BaPbO}_3$ ) indique que le mécanisme de conduction se produit principalement par hopping d'électrons.

Une attention particulière a été portée à la composition limite  $\text{Ba}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{SnO}_{3-\delta}$  qui se comporte comme un semi-conducteur de type de n avec une structure pérovskite cubique.

La transition optique est de nature directe avec une valeur de 3.1 eV. La susceptibilité magnétique et la conductivité électrique, légèrement indépendantes de la température présentent respectivement une masse effective d'environ  $3.9 m_0$  et une valeur très faible de  $\Delta E$ . On suggère que le matériau a une conductivité de polaron. La concentration des porteurs mesurée, supposant que chaque Lanthane donne un électron, est plus élevée que celle prévue sur la base de 0.02 e<sup>-</sup>/f.u. impliquant que les porteurs dus aux lacunes d'oxygène sont inclus avec une tendance prédominante dans toute la concentration.

Du côté isolant le transport d'électron se produit par VRH et la localisation peut résulter de la distribution aléatoire des sites de Lanthane et des lacunes d'oxygène. Aux basses températures  $S(T)$  s'écarte du tracé linéaire impliquant un effet de phonon drag.