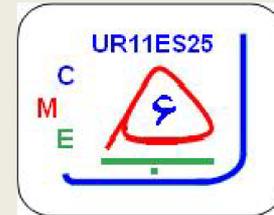


Université de Tunis El Manar



Unité de Recherche « Chimie des Matériaux et de l'Environnement »

UR11ES25



---

# Structural phase transition, dielectric properties and vibrational study of rare earth stannate perovskite type oxides $\text{Sr}_{1-x}\text{Er}_x\text{SnO}_3$

---

S. OUNI<sup>a</sup>, S. NOURI<sup>a</sup>, J. ROHLICEK<sup>b</sup>, H. KHEMAKHEM & R. BEN HASSEN<sup>a</sup>

<sup>a</sup> *Unité de Recherche de Chimie des Matériaux et de l'environnement, ISSBAT, Université de Tunis El Manar 9, Avenue Dr. Zoheir Safi, 1006 Tunis, Tunisia*

<sup>b</sup> *Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Cukrovarnicka 10 Praha 6, Czech Republic*



**Faculté des sciences de Sfax  
Université de Sfax**



**INSAT, Université de Carthage**



**Institut de Physique, Académie  
des Sciences de la République  
tchèque**



**Unité de recherche de Chimie des Matériaux  
et de l'environnement, Université  
de Tunis El Manar**



**Mlle Samia OUNI**  
**Etudiante en Thèse**

# Plan

- ☐ Introduction générale
- ☐ Étude bibliographique
- ☐ Synthèse et caractérisation de  $\text{Sr}_{1-x}\text{Er}_x\text{SnO}_3$
- ☐ Conclusion
- ☐ Perspectives

# Introduction générale

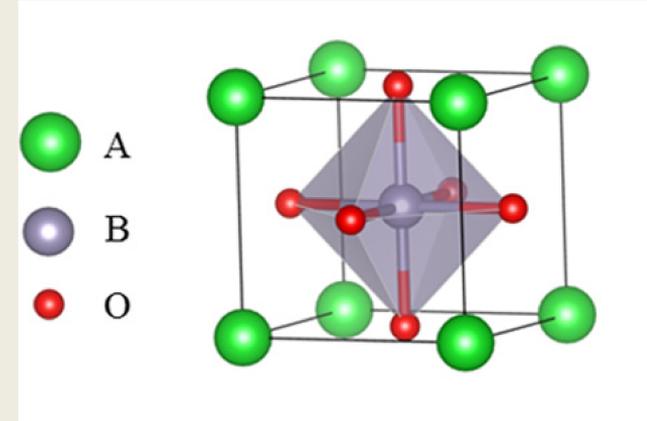
✿ Les pérovskites présentent une grande variété de propriétés :

➤ **Electriques:** Conducteurs, isolants, les supraconducteurs

➤ **Magnétique:** Ferro, antiferro, diamagnétique

➤ **Diélectrique:** Ferroélectricité, ...

Beaucoup de propriétés sont sensibles aux influences extérieures: **Température**, **pression**, **contrainte**, **Champs appliqués** ...



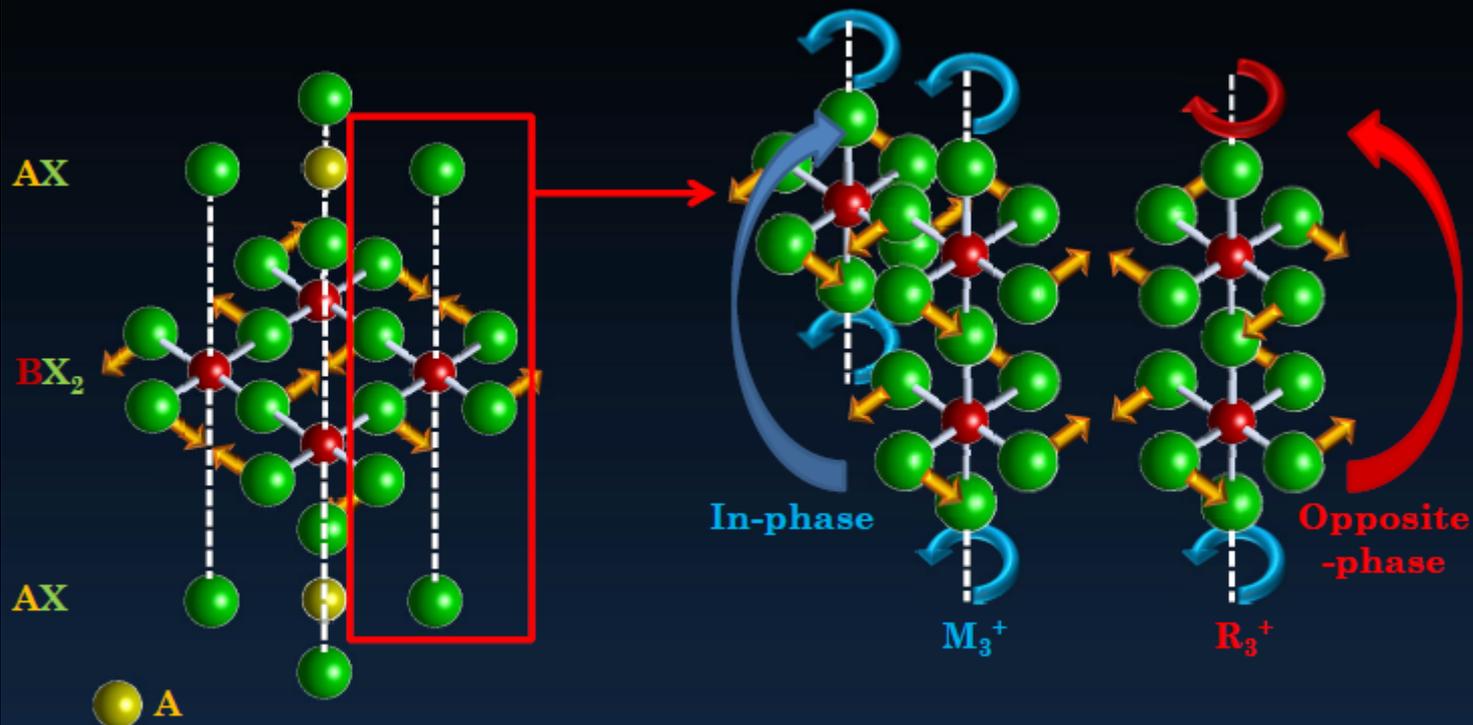
Les changements sont largement liés aux transitions de phase structurelles!

La pérovskite simple  $ABX_3$  présente une structure cubique  $Pm\bar{3}m$

Trois principaux types de distorsion:

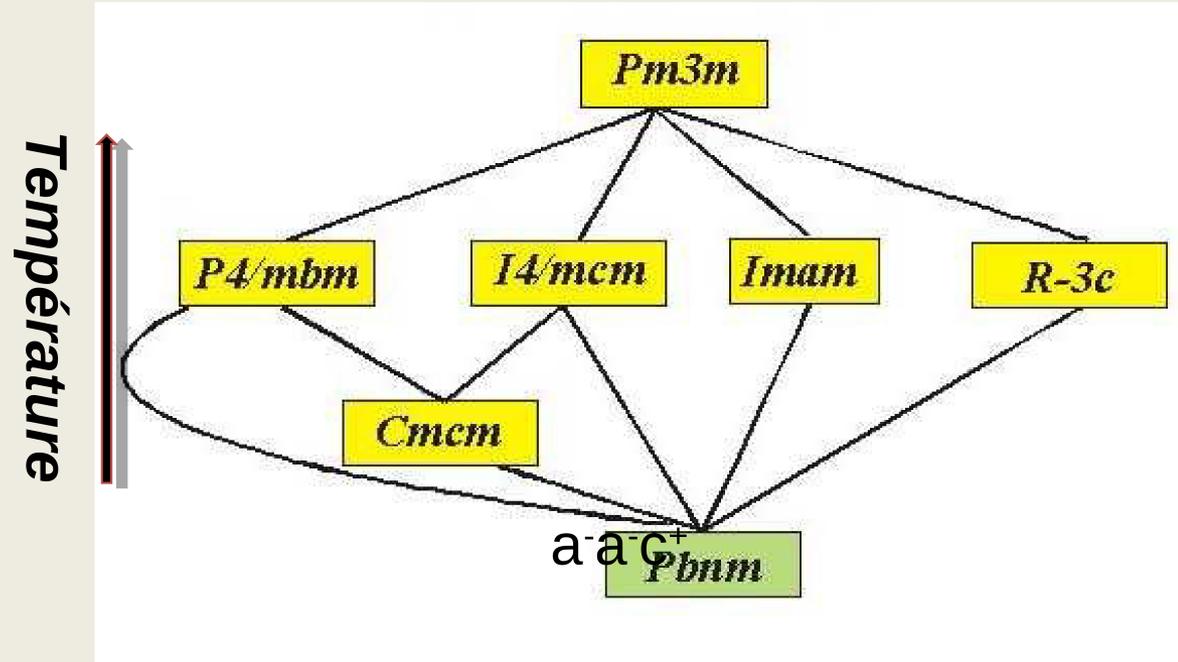
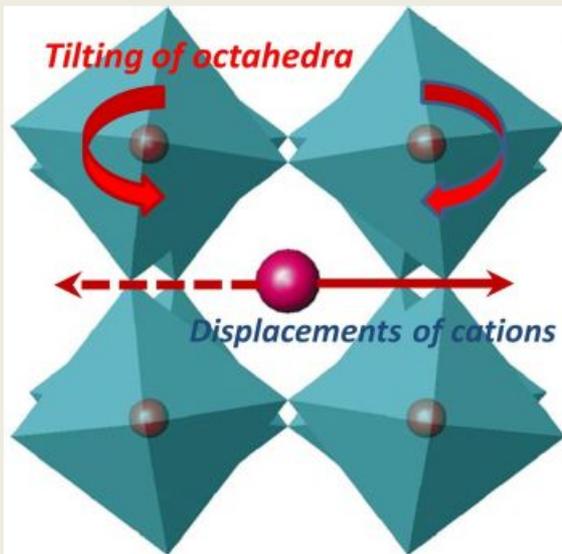
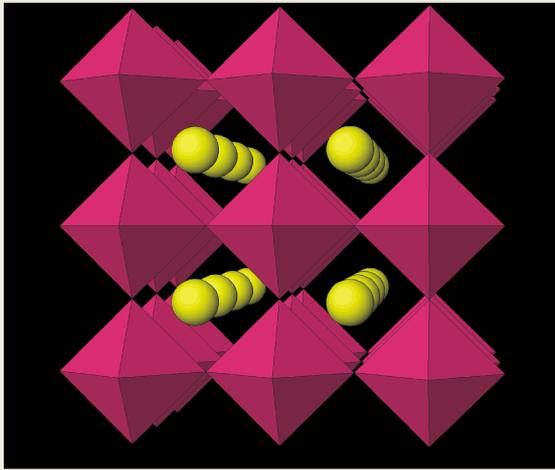
- **Effet Jahn-Teller dans  $BX_6$  octaèdres**      effet électronique
- **Distorsions ferroélectriques**      effet électronique
- **Inclinaison des octaèdres  $BX_6$**       effet stérique

Perovskite structure is formed of alternating **AX** and **BX<sub>2</sub>** planes



Tilting is associated with the rotation of **BX<sub>6</sub>** octahedra

Two triply degenerate modes associated to them



**Glazer's rule**

# Pourquoi le choix de $\text{SrSnO}_3$ ?

I.  $\text{Sn}^{4+}$  est de taille faible (=  $\text{Ti}^{4+}$ )  
Possibilité de polarisation spontanée

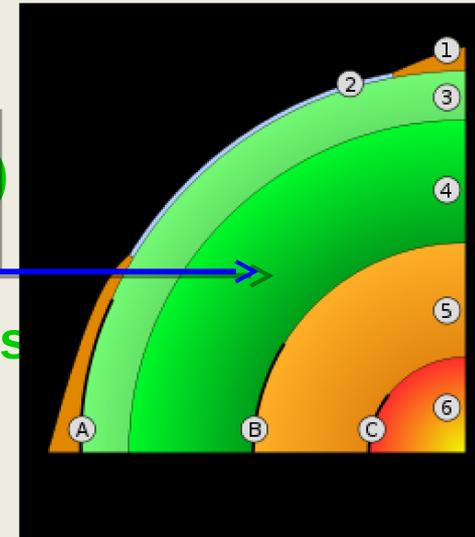
II. L'absence d'effet Jahn-Teller et de distorsion électronique pour  $\text{Sn}^{4+}$

Bon exemple de l'évolution d'une structure pérovskite représentant une inclinaison octaédrique.

➤ III. Bon analogue de  $\text{MgSiO}_3$ , l'enstatite  
(principal constituant du manteau inférieur de la Terre)

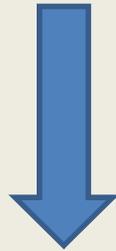
Enquêtes détaillées sur  $\text{MgSiO}_3$  difficiles:  
(instabilité à températures et pressions ambiantes)

$\text{SrSnO}_3$  peut fournir des informations utiles sur les transformations structurelles dans  $\text{MgSiO}_3$



# Pourquoi le choix de $\text{SrSnO}_3$ ?

Les Stannates  $\text{ASnO}_3$  ( $A = \text{Ba}, \text{Sr}$ ) sont parmi les rares oxydes pérovskites qui présentent une super conductivité électronique malgré leurs larges gaps optiques.



- ✿ A oxyde transparent conducteur, TCO, dispositifs optoélectroniques (écran plat et photovoltaïque)

# Etudes bibliographiques

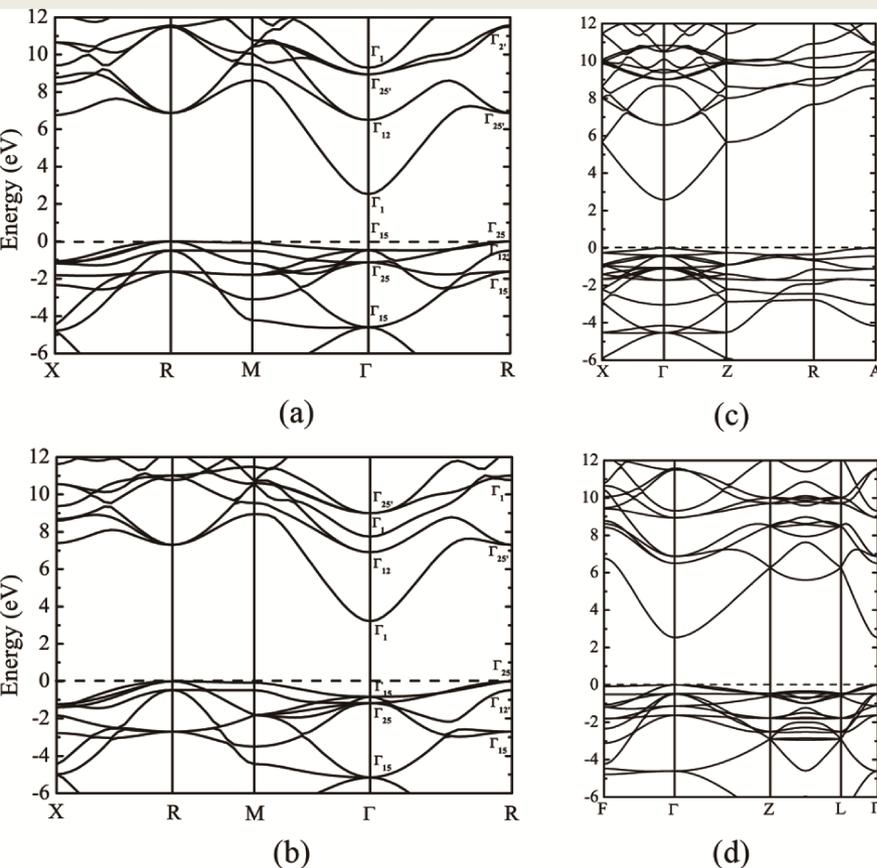


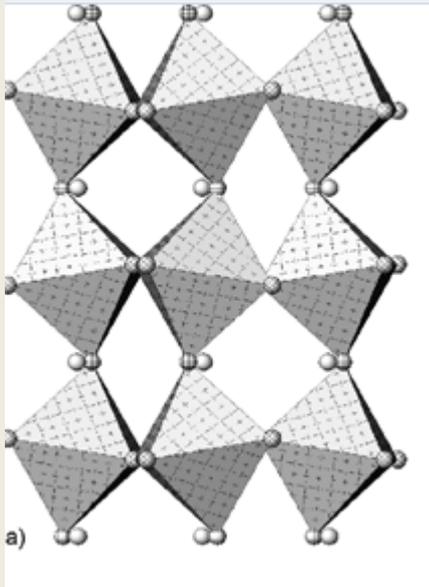
FIG. 3. Band structure for: (a) the cubic BaSnO<sub>3</sub>, (b) the cubic SrSnO<sub>3</sub>, (c) the distorted\_M BaSnO<sub>3</sub>, and (d) the distorted\_R BaSnO<sub>3</sub> by the HSE06 functional.

Ce calcul a montré que le gap optique et la BC du composé ASnO<sub>3</sub> pourrait être ajustée en remplaçant le cation sur le site A ou B, et la masse effective des électrons peut diminuer lorsque la BC possède un caractère de type s résultant des hybridations A-O ou B-O. BaSnO<sub>3</sub>, SrSnO<sub>3</sub> et leurs solutions solides sont des candidats prometteurs pour les oxydes conducteurs transparents.

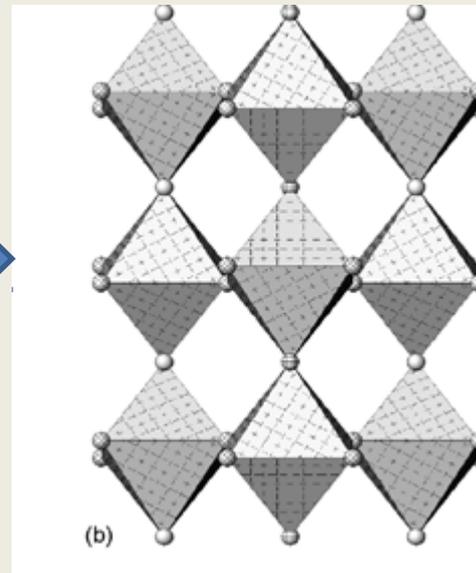
De plus, Ils ont montré que ASnO<sub>3</sub> (A= Ba, Sr) peuvent être facilement dopés par des ions terre rare Tr/A (+ / 0) créant ainsi de nouveaux niveaux donneurs dans la structure de bande.

# SrSnO<sub>3</sub>

T = 636°C  
est continue



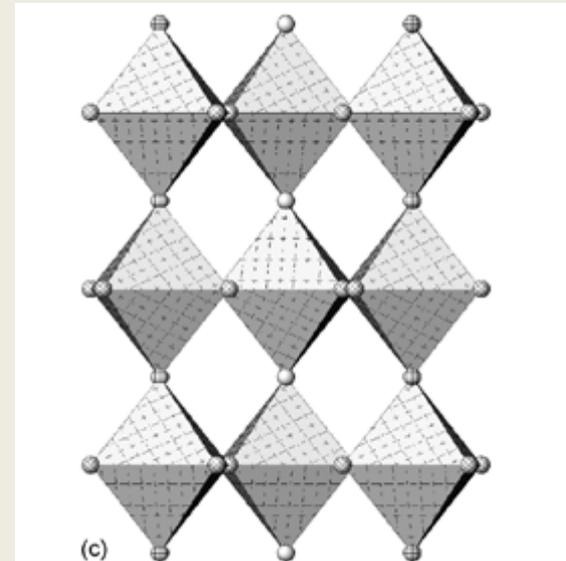
(a) Phase Pnma,



(b) Phase Imam



T = 800°C  
est de premier ordre

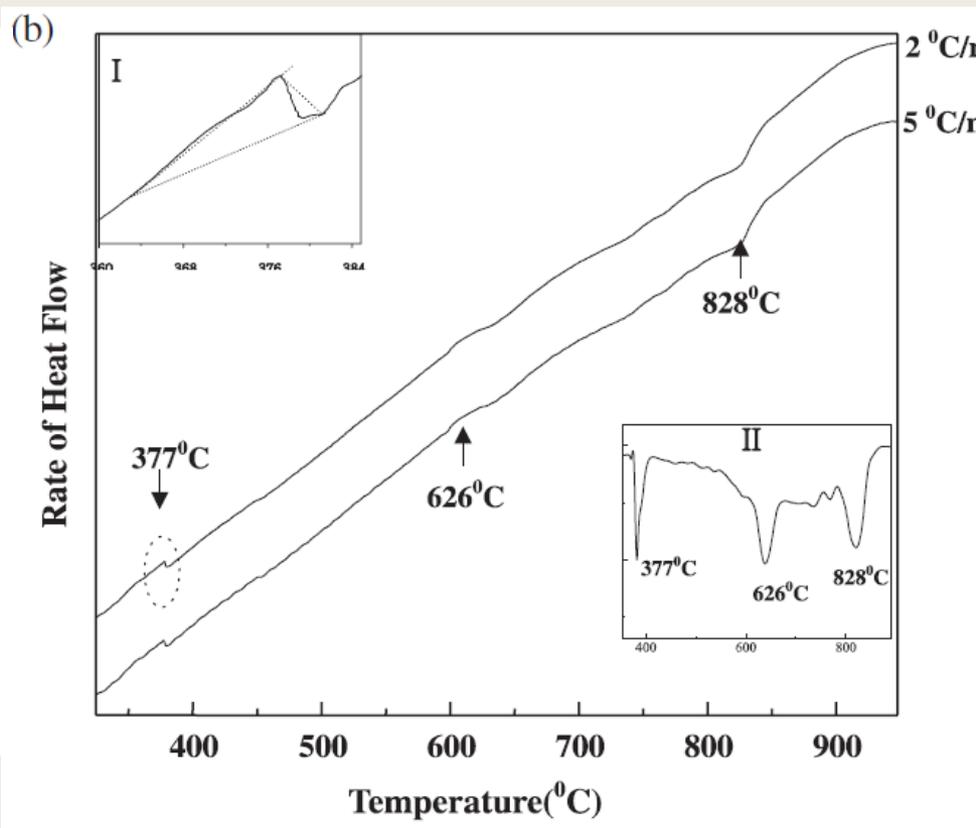
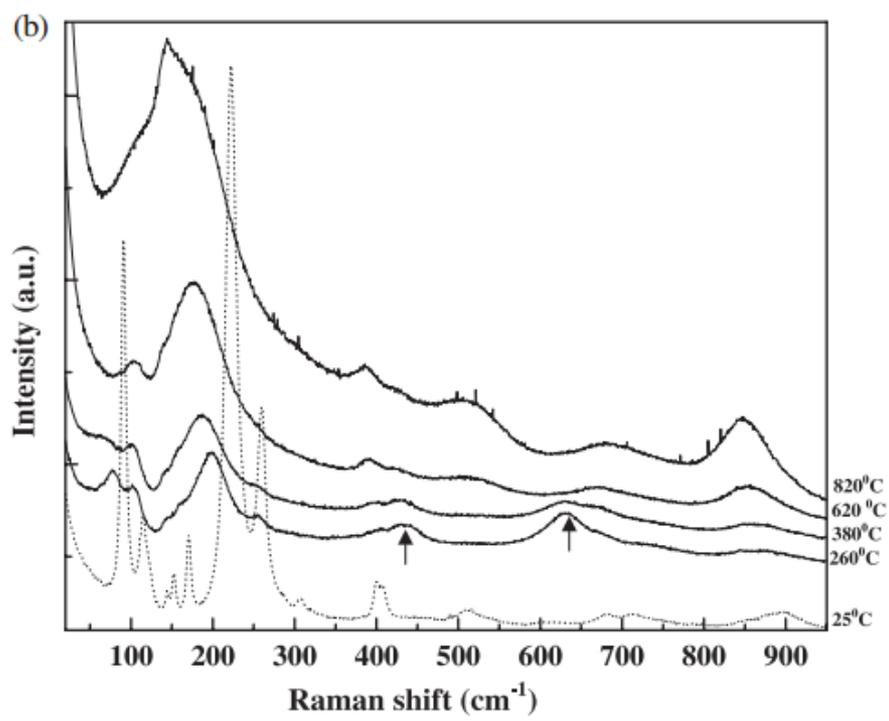


(c) Phase P4/mcm

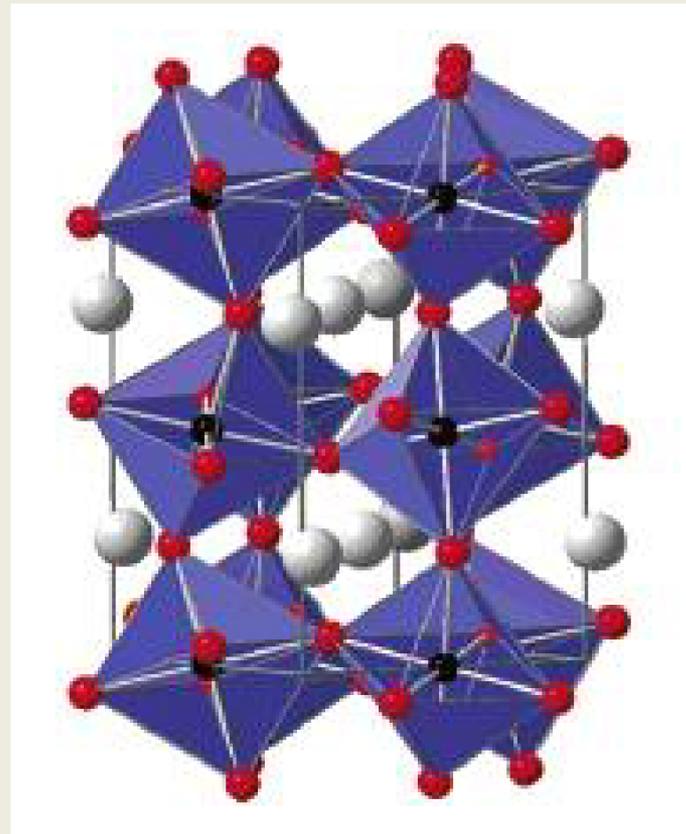
# Deux autres transitions:

1) transition continu ou quasi continu type ordre-désordre de l'orthorhombique (pseudo-tétraгонаle) à une structure orthorhombique en chauffant SrSnO<sub>3</sub> à 377°C

2) une autre transition discontinue près de 260°C.



# ASnO<sub>3</sub>



**En raison des potentialités de ces derniers composés et dans le but de découvrir un matériau plus performant, nos efforts de recherche se sont bien concentrés sur les composés SrSnO<sub>3</sub> substitués à Er.**



## Recherche de modèle structural

La stabilité de la structure orthorhombique des composés substitués  $\text{Sr}_{1-x}\text{Er}_x\text{SnO}_{3-\delta}$  ( $x = 0; 0,01; 0,03$ ) type perovskite est bien confirmée par ce calcul selon la relation de ***Goldschmidt***:

$$t = \frac{(1 - x)r_{\text{Sr}^{2+}} + xr_{\text{Er}^{3+}} + r_{\text{O}^{2-}}}{\sqrt{2} (r_{\text{Sn}^{4+}} + r_{\text{O}^{2-}})}$$

$$0,955 \leq t \leq 0,968$$

# Méthode de Synthèse

## ➤ Préparation de Sol



( $\text{SnCl}_2 + \text{Er}_2\text{O}_3 + \text{SrCO}_3$   
+  $\text{HCl}$ ) + acide  
citrique + éthylène  
glycole

Gélification

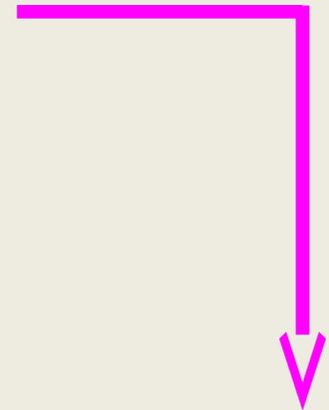


Chauffage ( $\sim 100^\circ\text{C}$ )



Gel

Pyrolyse



Broyage

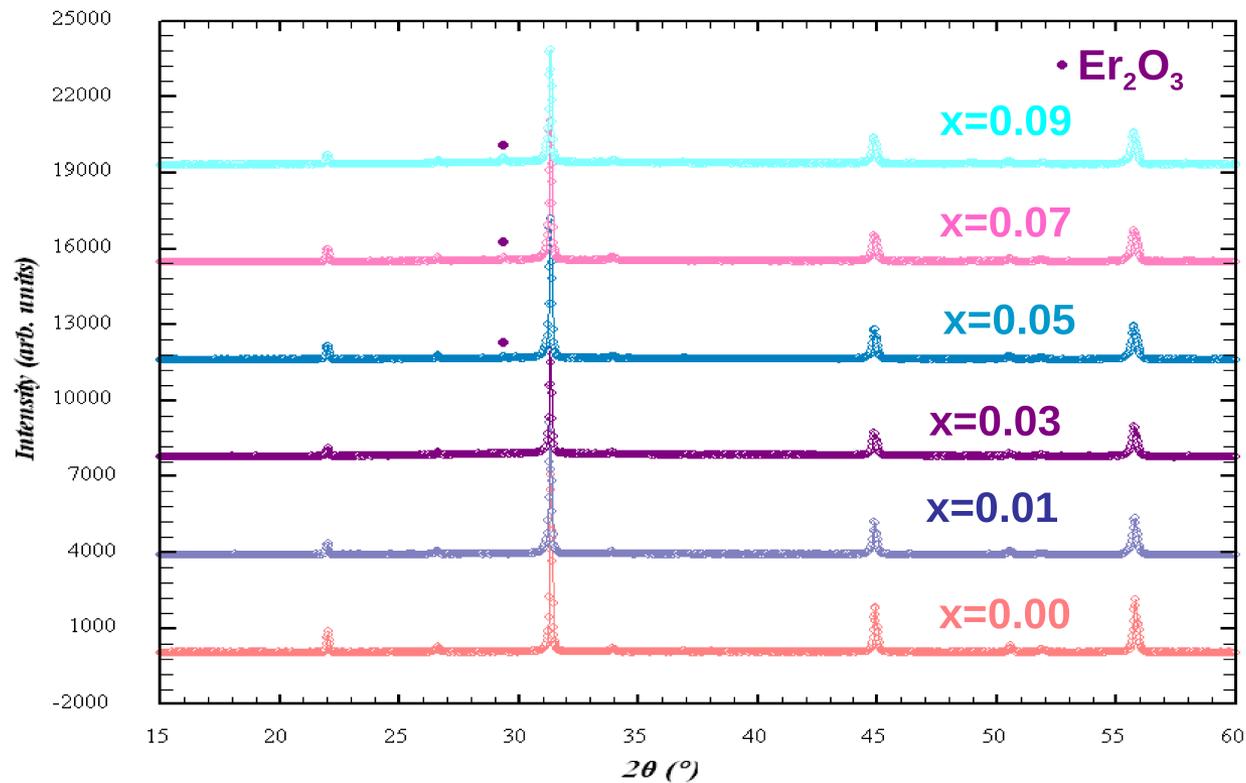
Frittage



Pastille

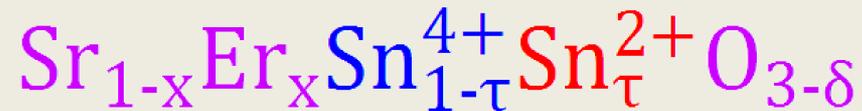


# Analyse qualitative: $\text{Sr}_{1-x}\text{Er}_x\text{SnO}_3$



# Dosage iodométrique

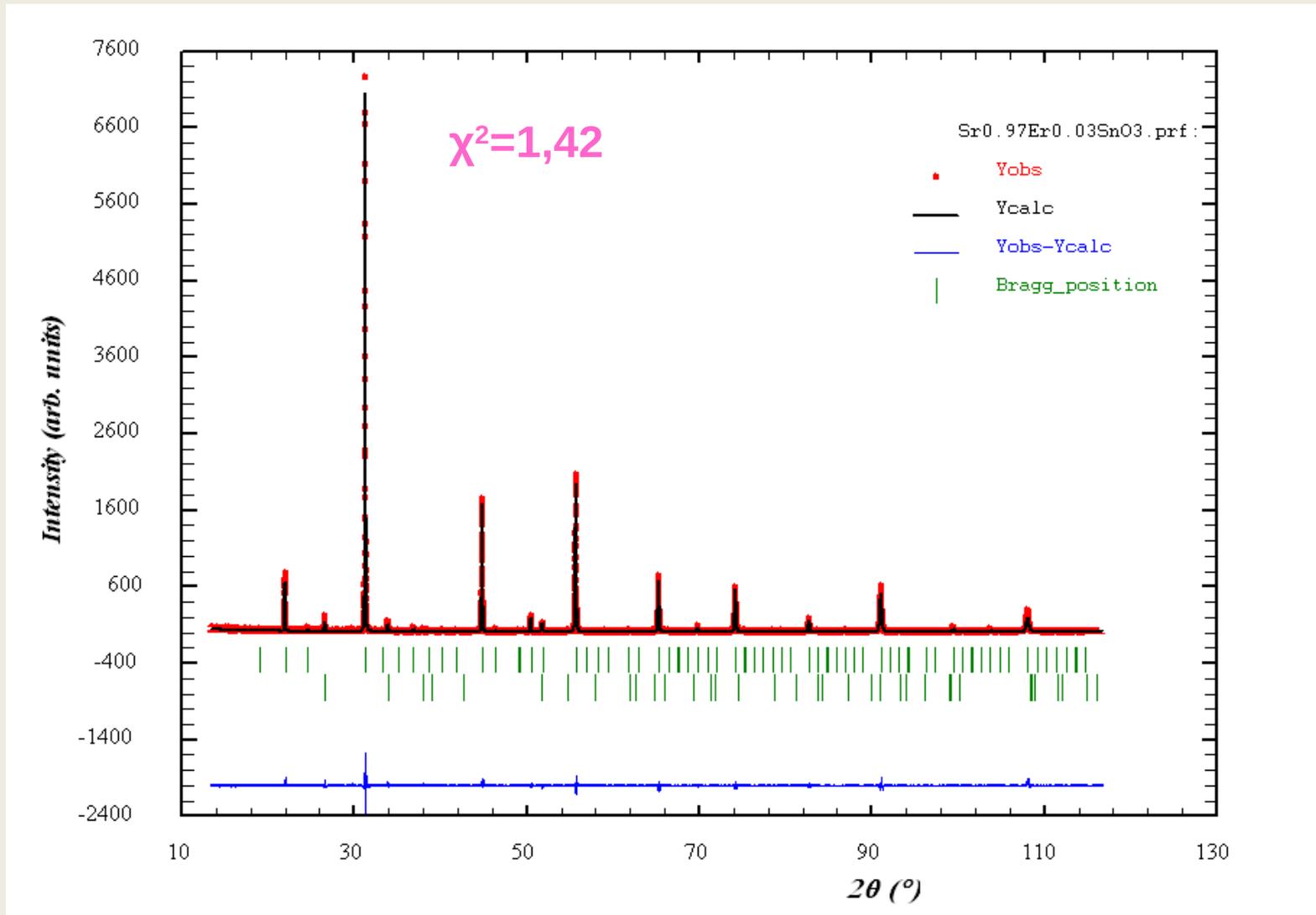
La non-stoechiométrie en oxygène  $\delta$  est directement liée  
:aux cations  $\text{Sn}^{2+}$  présent dans la formule



Pour  $x=0,01$  et  $0,03$ ; nous avons trouvés que le déficit  
.en oxygène:  $\delta = 0,06$  et  $0,24$  respectivement

# Affinement structural

- L'affinement structurale de ces composés a été exécuté en utilisant la méthode de Rietveld.
- En tenant compte du meilleur affinement obtenu en « profile matching » les paramètres structuraux suivants sont affinés :
  - ❖ Le facteur d'échelle
  - ❖ Les coordonnées atomiques
  - ❖ Les paramètres d'orientation préférentielles
  - ❖ Les facteurs d'agitation thermiques isotropes



***Diffractogrammes de poudre de  $\text{Sr}_{0.97}\text{Er}_{0.03}\text{SnO}_3$  après affinement par Fullprof***



# *International Centre for Diffraction Data*

Certificate awarded to

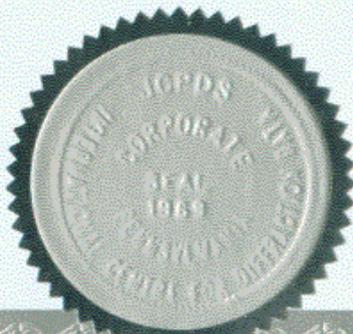
*Prof. Rached Ben Hassen*

in recognition of the significant contribution of 1 pattern to the

*Powder Diffraction File—Release 2011*

A handwritten signature in black ink, appearing to be "Joseph", is written over a horizontal line.

Editor-in-Chief



A handwritten signature in black ink, appearing to be "Lisa Lasso", is written over a horizontal line.

Editorial Coordinator

# Étude structurale



## ❖ Structure orthorhombique

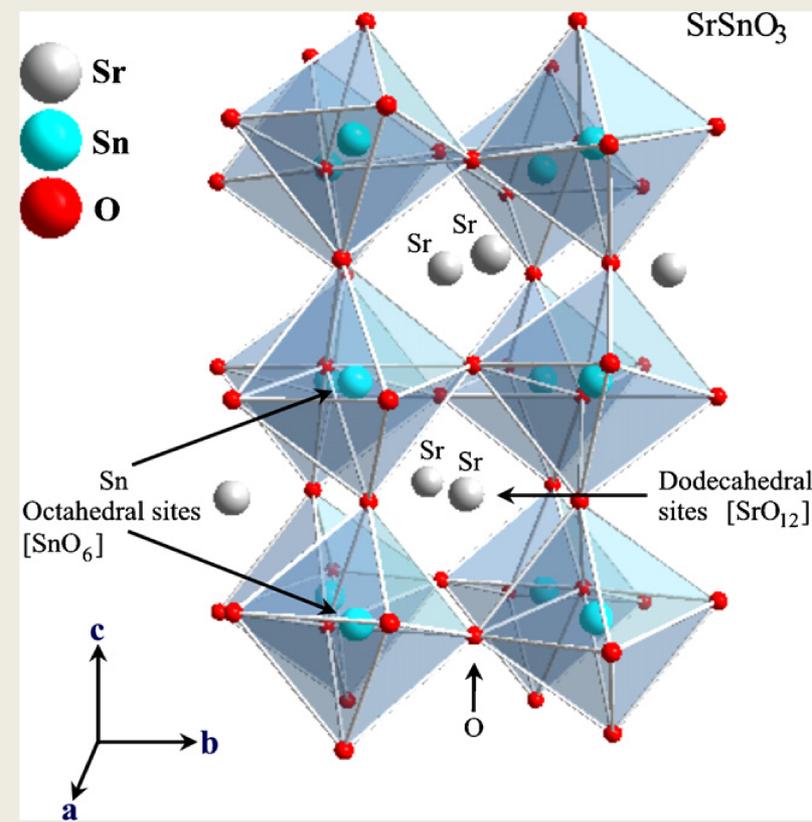
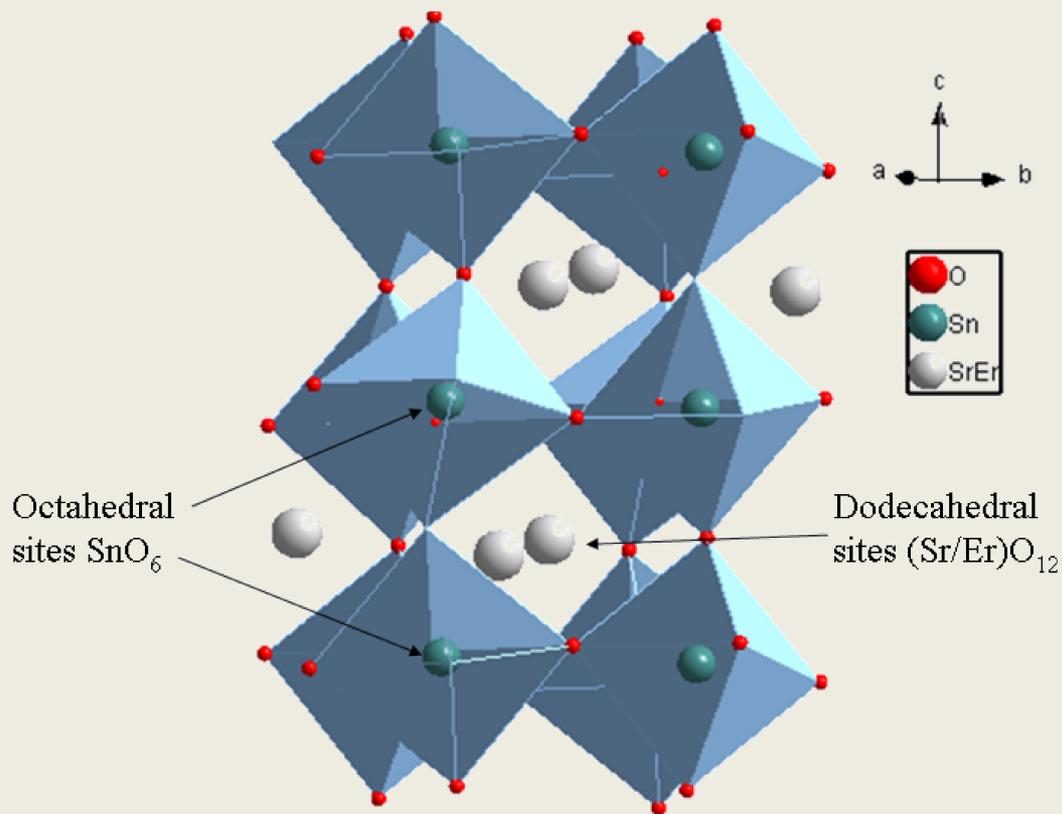
$$a=5,7152(13)\text{\AA}$$

$$b=5,7092(12)\text{\AA}$$

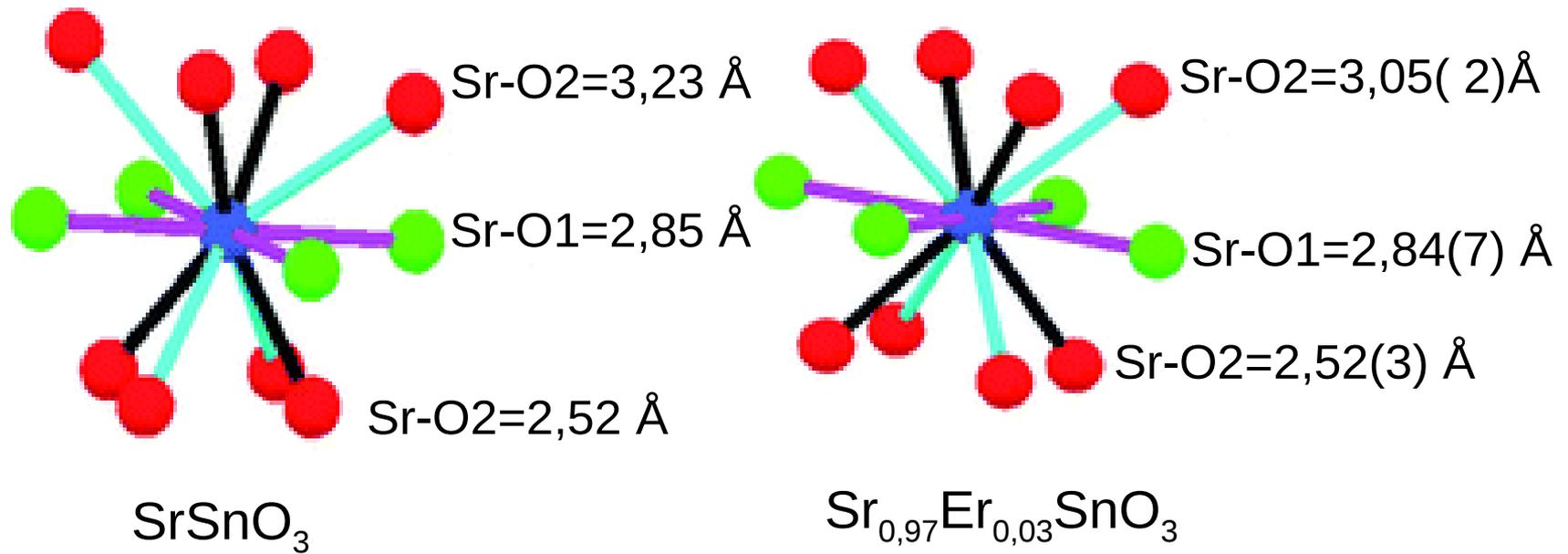
$$c=8,0710(16)\text{\AA}$$

## ❖ Groupe d'espace P b n m

<b>Composition</b>	<b>x=0.00</b>	<b>x=0.01</b>	<b>x=0.03</b>
<b>a (Å)</b>	<b>5.7042(2)</b>	<b>5.7130(4)</b>	<b>5.7152(13)</b>
<b>b (Å)</b>	<b>5.7113(2)</b>	<b>5.7031(4)</b>	<b>5.7092(11)</b>
<b>c (Å)</b>	<b>8.0647(3)</b>	<b>8.0631(6)</b>	<b>8.0710(16)</b>
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	<b>262.738(17)</b>	<b>262.76(3)</b>	<b>263.348(10)</b>
<b>R<sub>p</sub>(%)</b>	<b>13.8</b>	<b>21.8</b>	<b>14.7</b>
<b>R<sub>wp</sub>(%)</b>	<b>15.6</b>	<b>20.6</b>	<b>23.3</b>
<b>R<sub>B</sub>(%)</b>	<b>2.32</b>	<b>4.28</b>	<b>4.39</b>
<b>R<sub>exp</sub>(%)</b>	<b>13.4</b>	<b>15.3</b>	<b>19.6</b>
<b>χ<sup>2</sup></b>	<b>1.71</b>	<b>1.8</b>	<b>1.42</b>



<b>Composition x</b>	<b>x= 0.00</b>	<b>x = 0.03</b>
Sn – O1 (Å)	2x2.036	2x2.050(4)
Sn – O1 – Sn (°)	<b>152.91</b>	159.482(1)
Sn – O2 (Å)	2x1.889 2x2.192	2x2.024(1) 2x2.079(1)
Sn – O2 – Sn (°)	<b>161.04</b>	159.8(28)

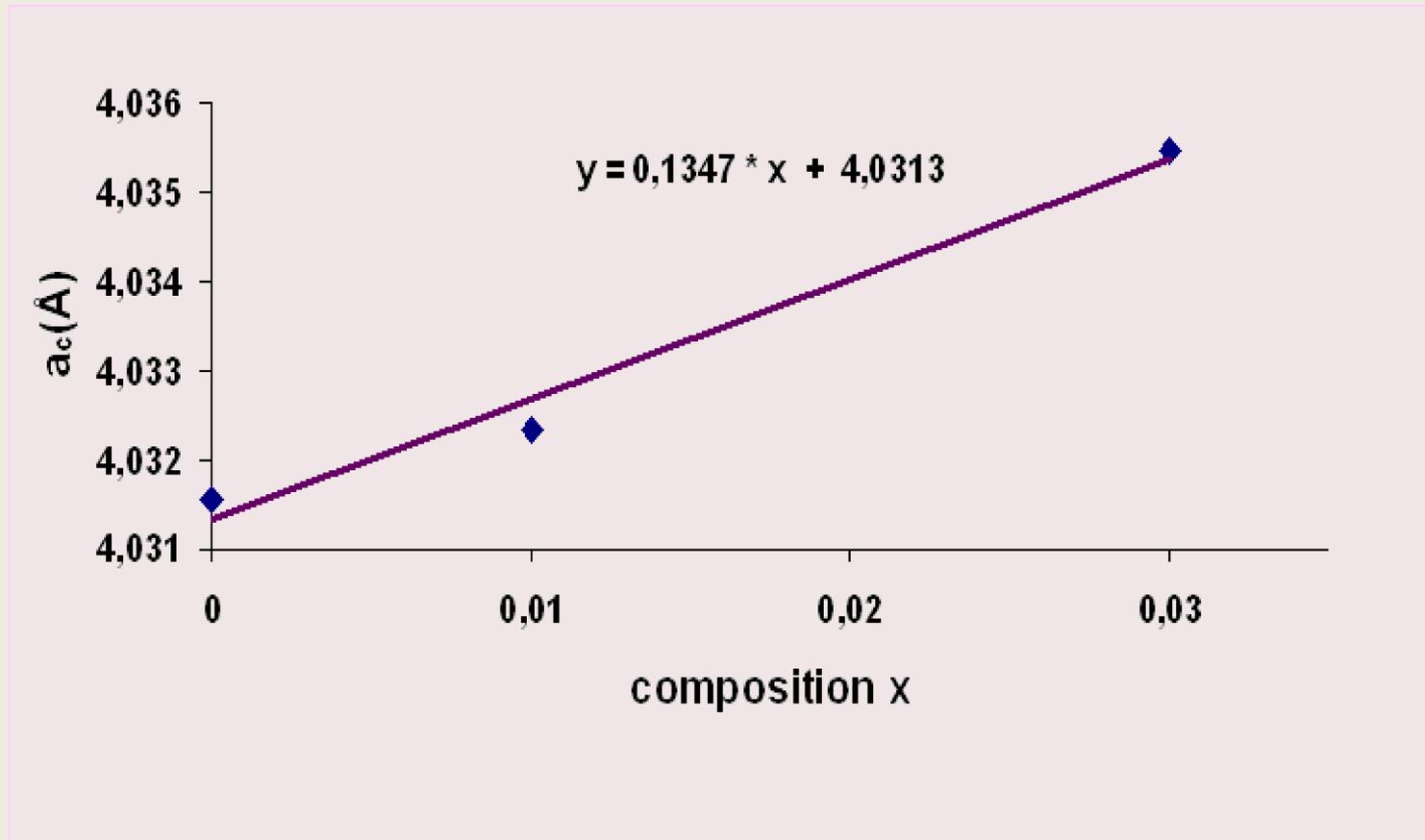


les longueurs des liaisons Sr-O1 de géométrie plan carré autour de Sr2 + demeurent inchangées avec l'intégration de l'Er<sup>3+</sup> dans le réseau.

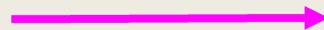
les longueurs Sr-O2 courtes restent inchangées alors que celles longues diminuent avec le taux dopage dans le réseau SrSnO<sub>3</sub>.

**Cela explique l'irrégularité observée dans la variation des paramètres de maille de SrSnO<sub>3</sub>.**

# Loi de Vegard

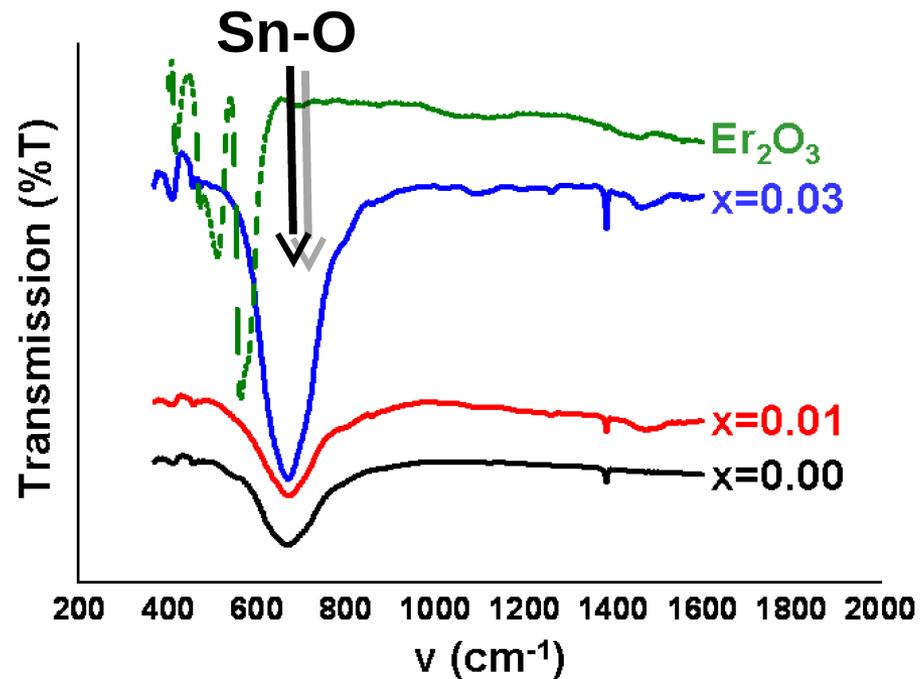


Structure cubique  
( $a_c; a_c; a_c$ )



Structure orthorhombique  
( $\sqrt{2} a_c; \sqrt{2} a_c; 2a_c$ )

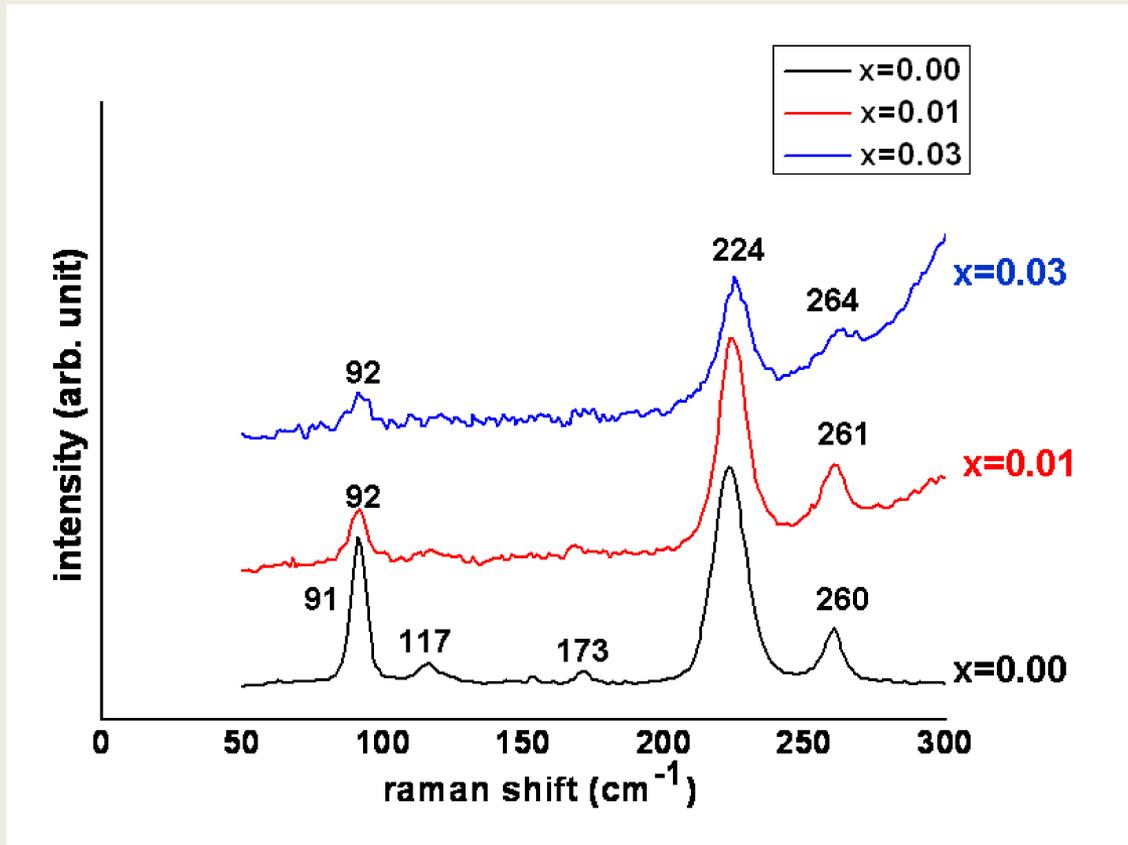
# Spectroscopie Infra rouge



# Spectroscopie Raman

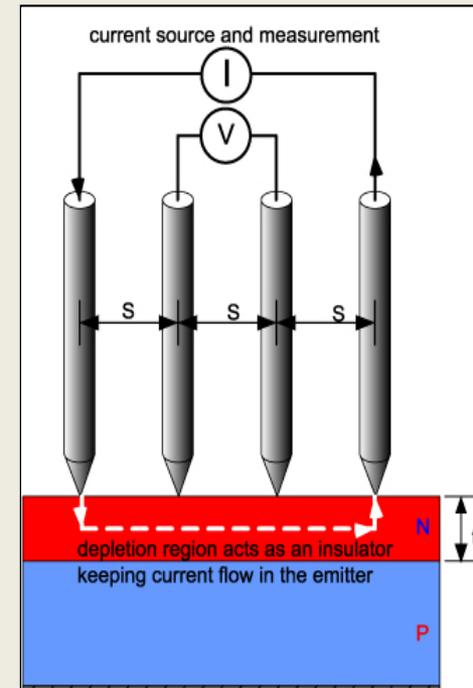
Les modes actifs pour cette structure Pbnm sont  $\Gamma_{\text{Raman}} = 7A_g + 5B_{1g} + 7B_{2g} + 5B_{3g}$ . Ceux-ci peuvent être classés en deux modes symétriques et quatre asymétriques d'élongation de l'octaédre, quatre modes de déformation, et six modes de libration des octaèdres.

Les huit autres modes sont associés au cations strontium / erbium..

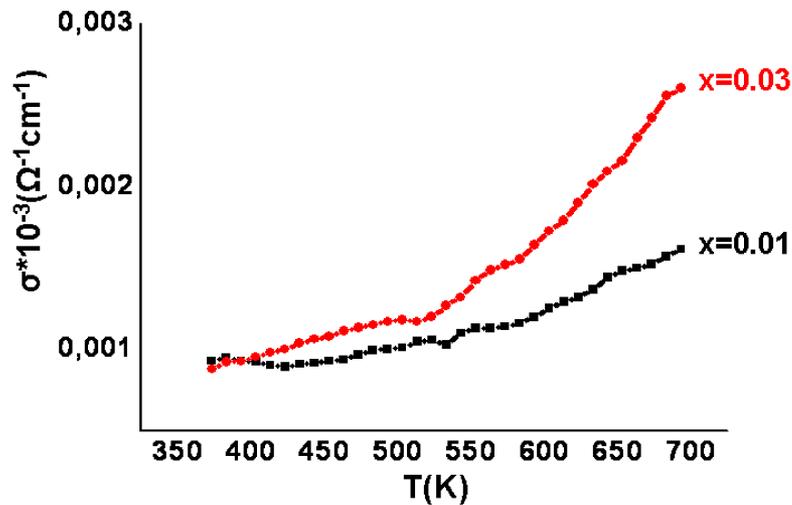


la largeur à mi-hauteur (10-16 cm<sup>-1</sup> FWHH) du pic à 224cm<sup>-1</sup> augmente avec l'augmentation de la teneur en Er

# Propriétés électriques



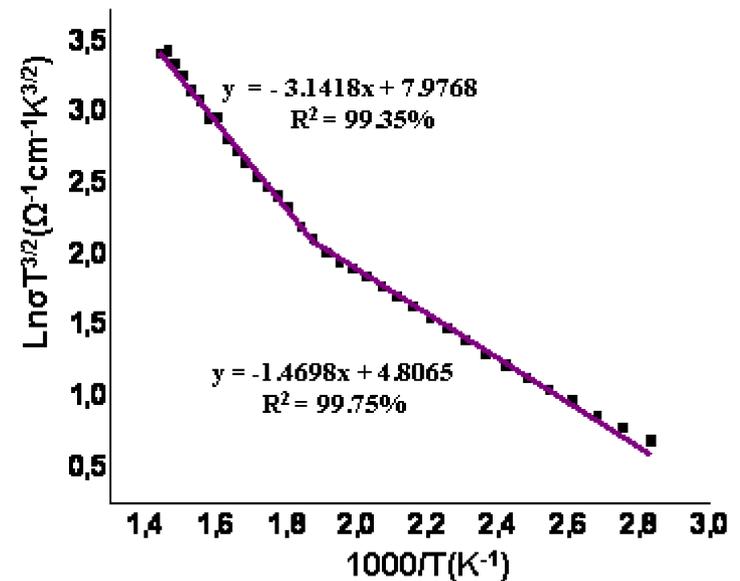
$$R = 4,5324 \times V / I_{xe}$$



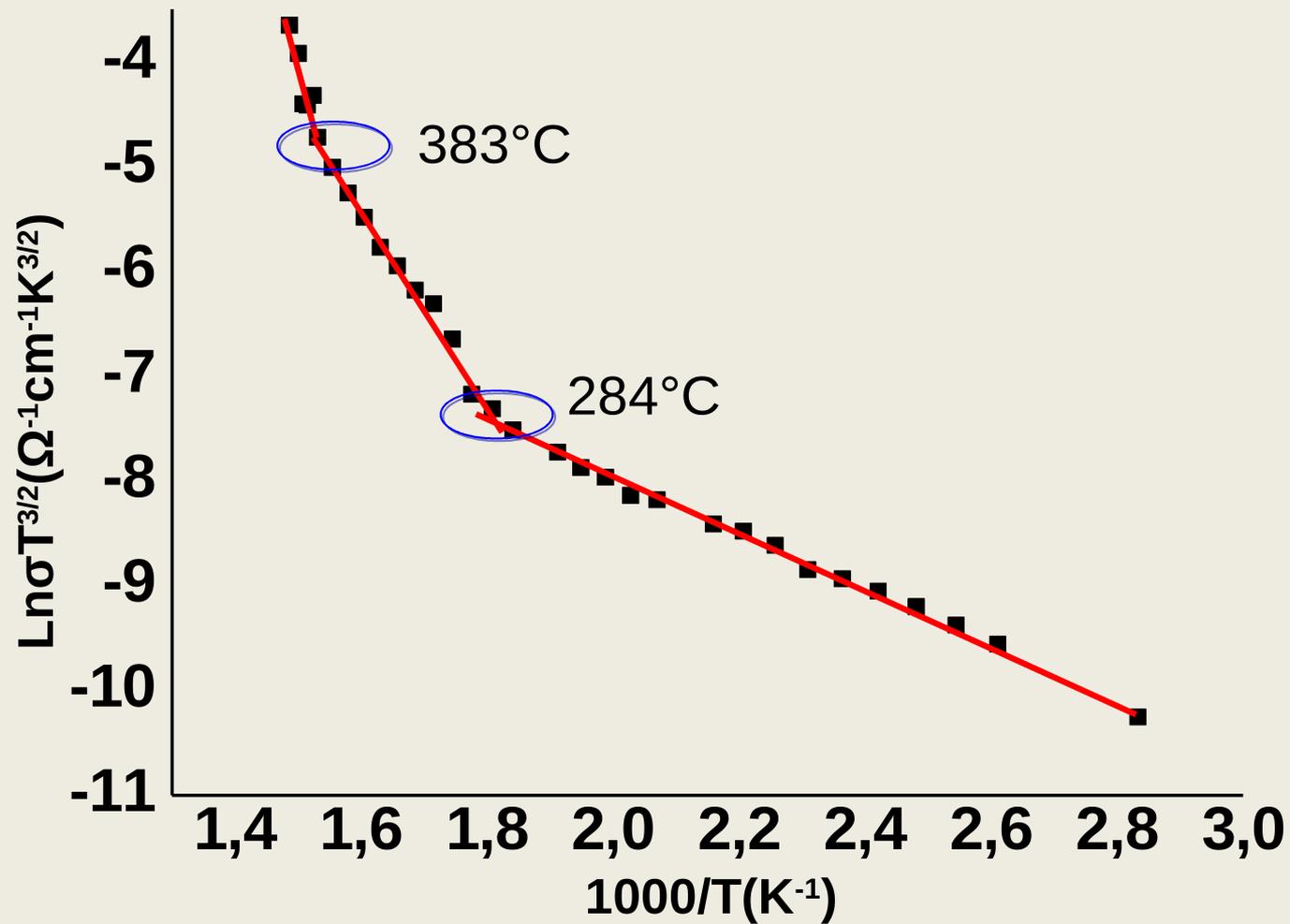
**Ces composés possèdent un comportement semi-conducteur**

**Non adiabatique small polaron**

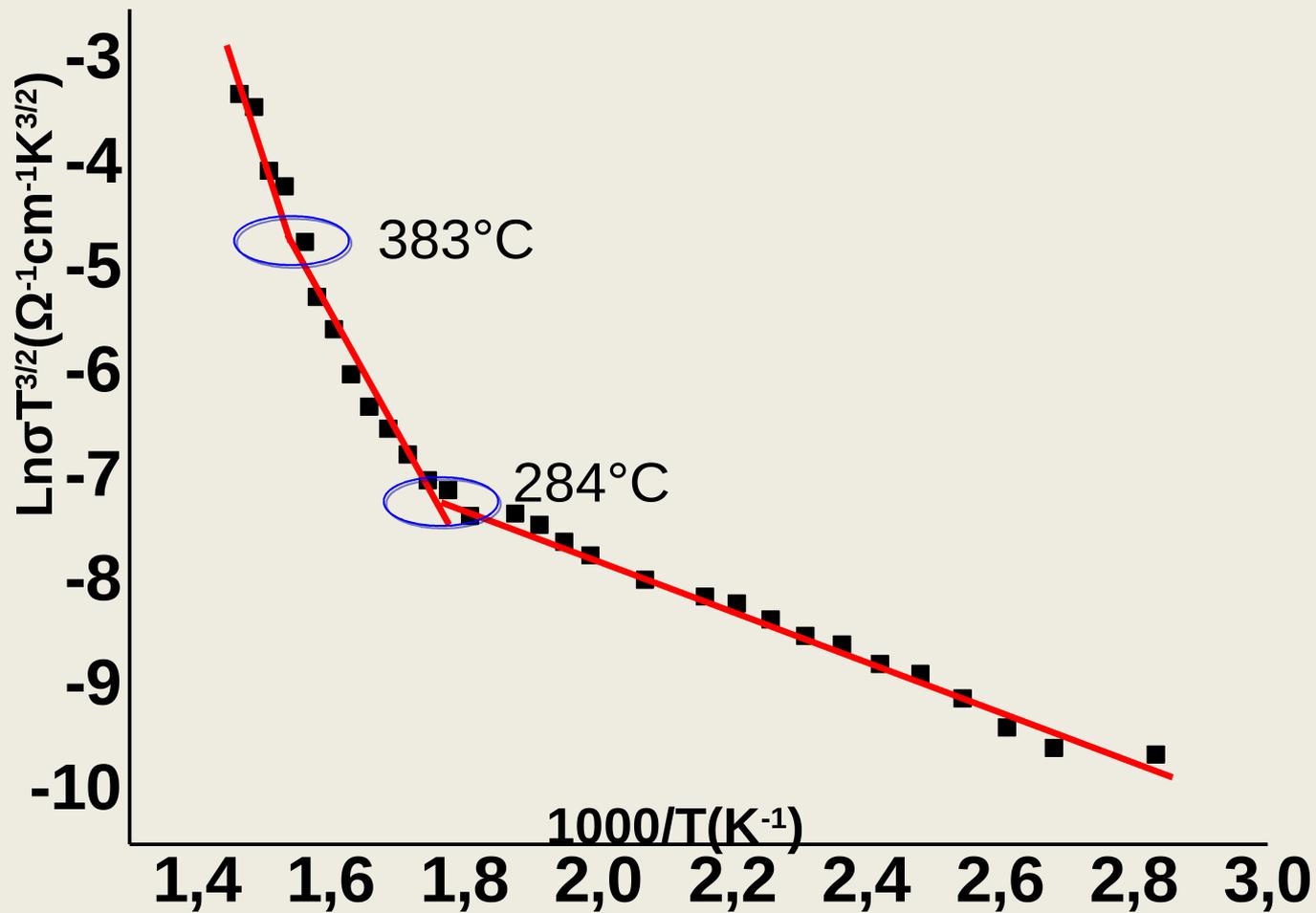
$$\sigma = \sigma_0 T^{-\alpha} \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right)$$



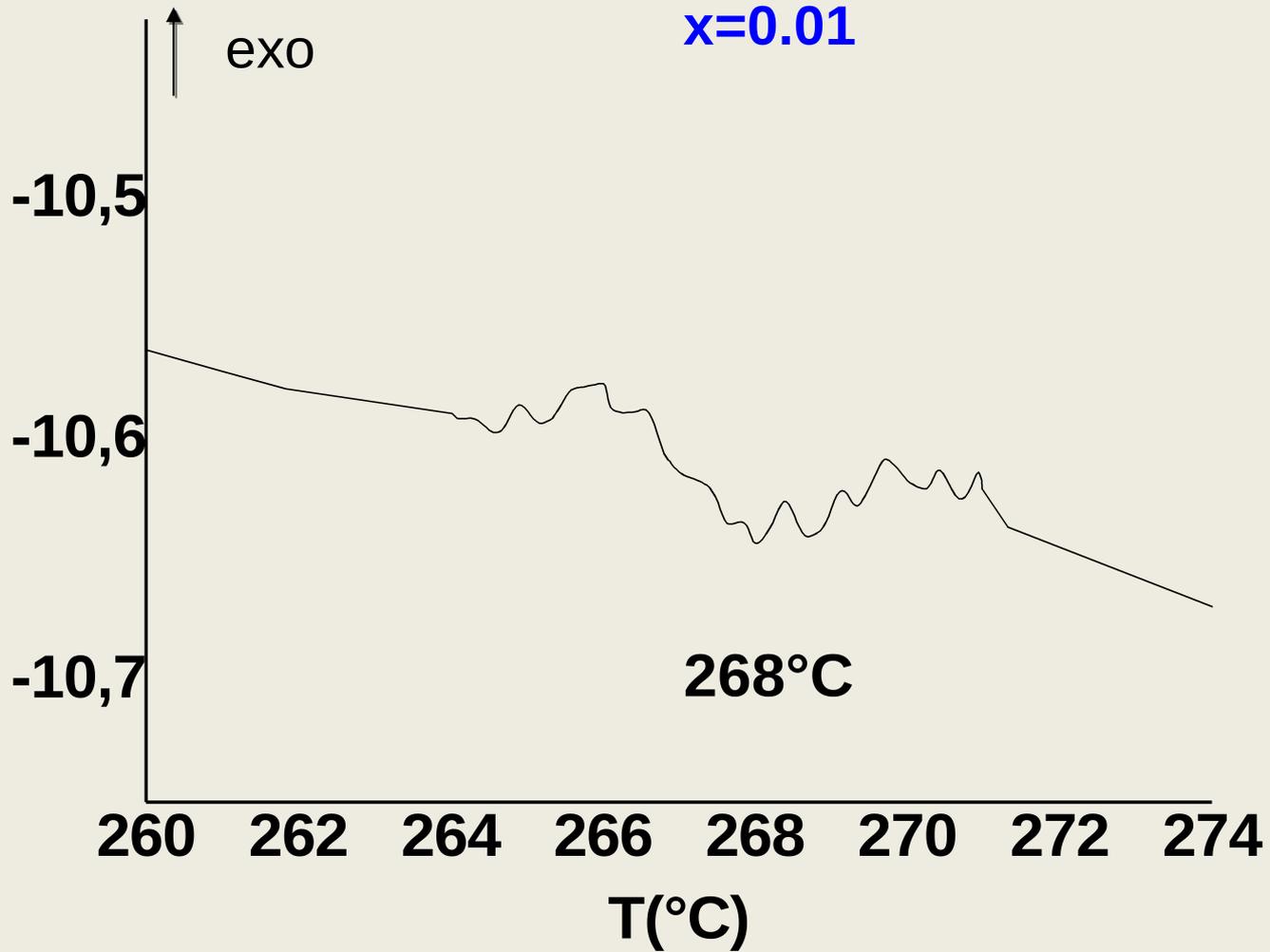
$x=0.01$

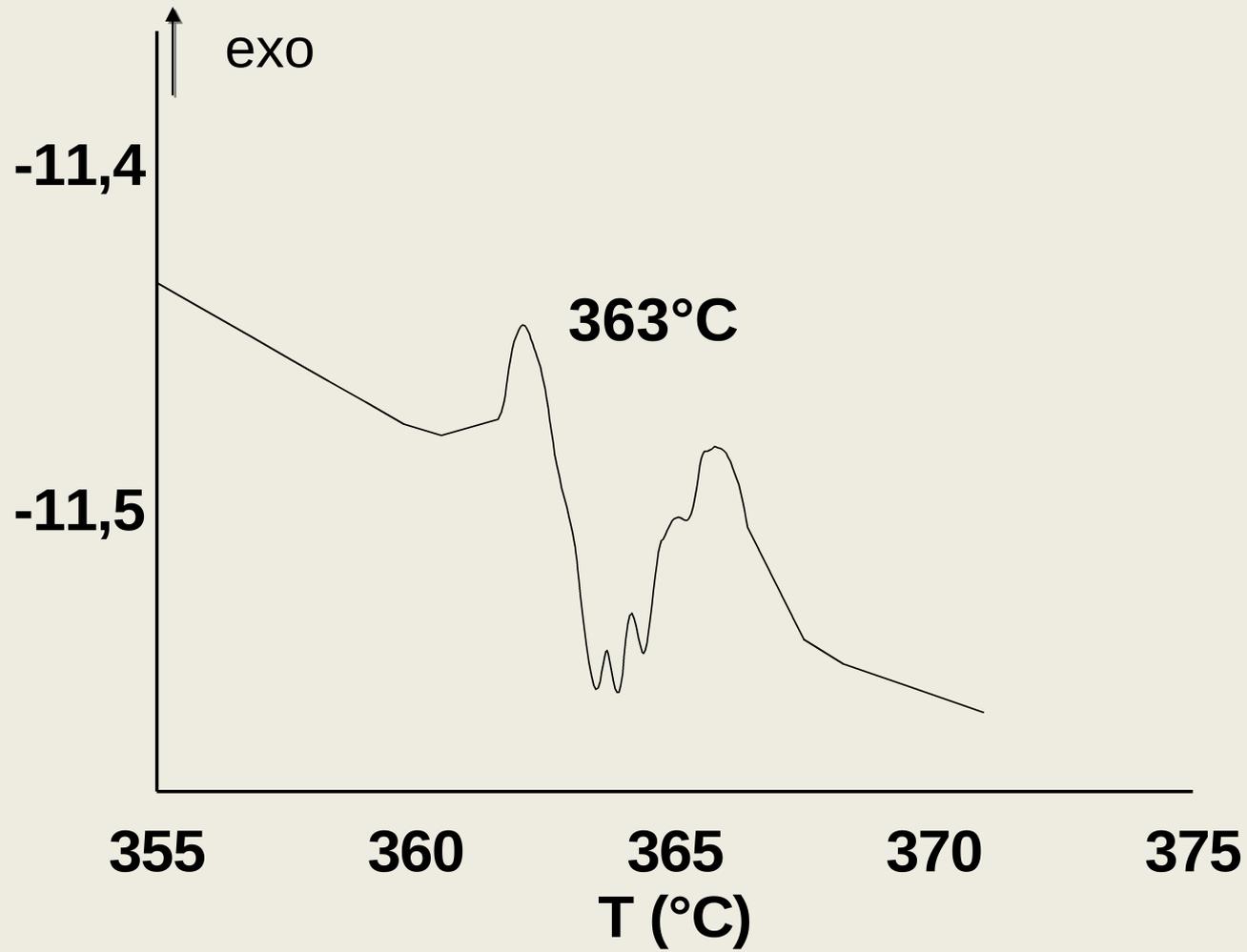


$x=0.03$

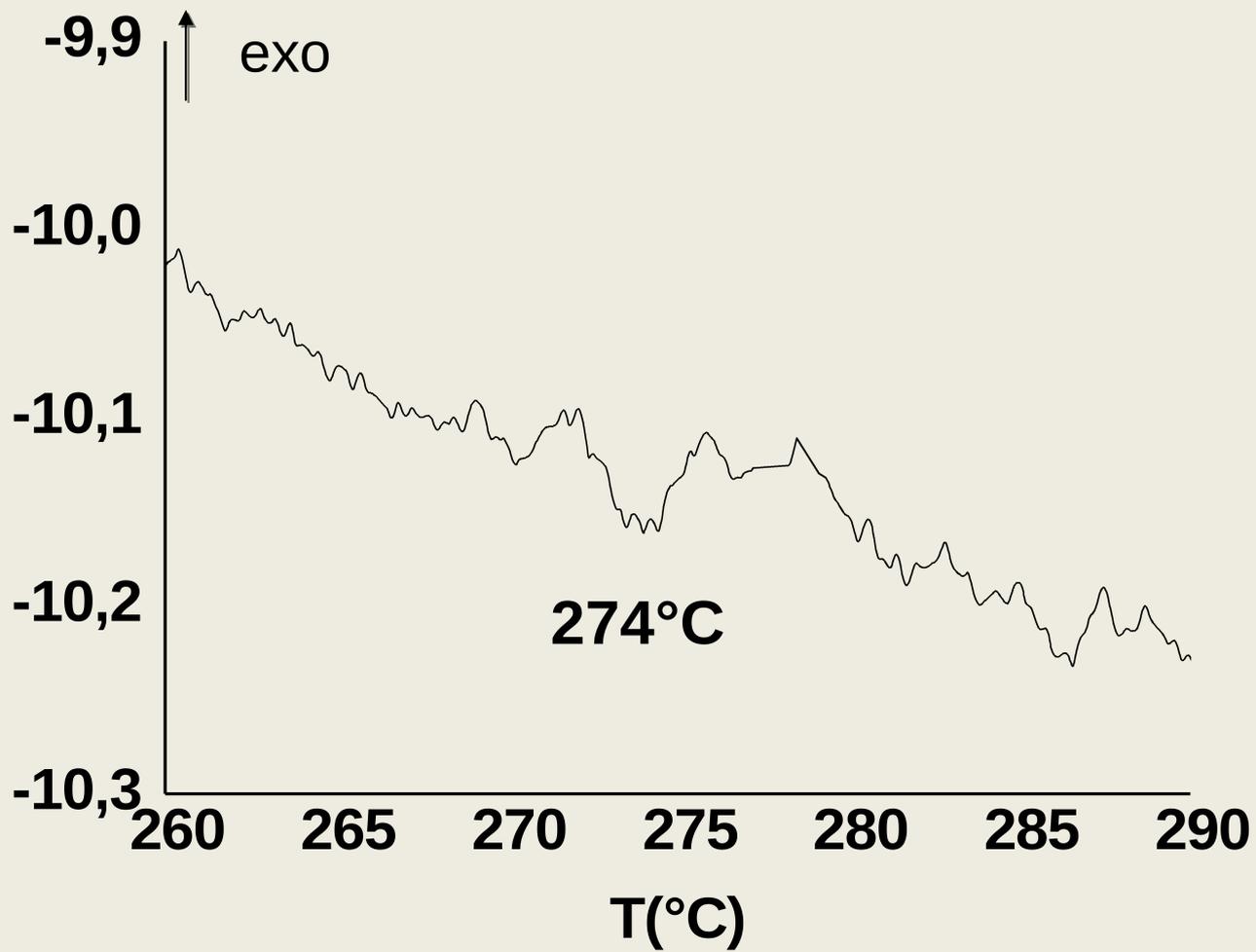


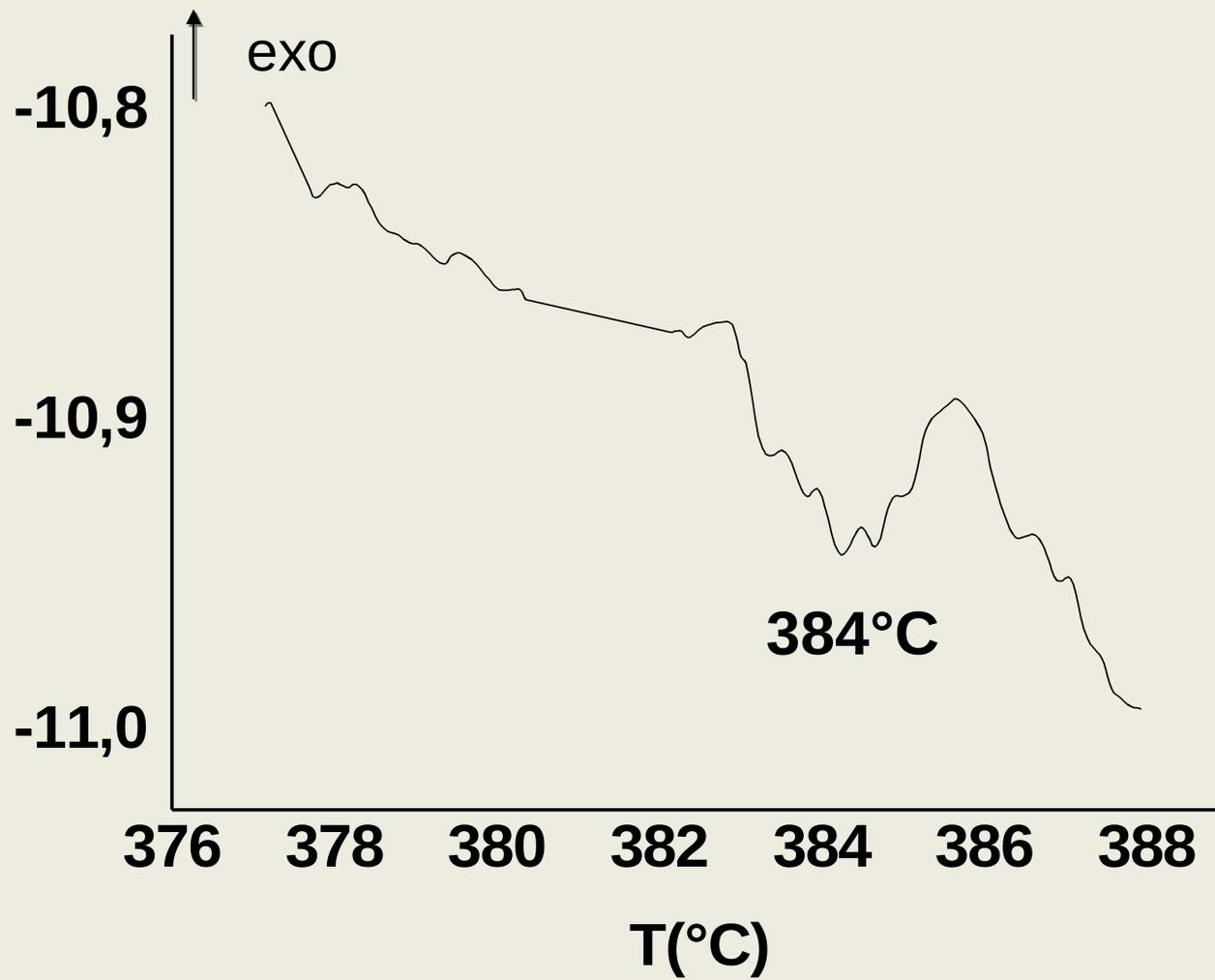
# Analyse thermique



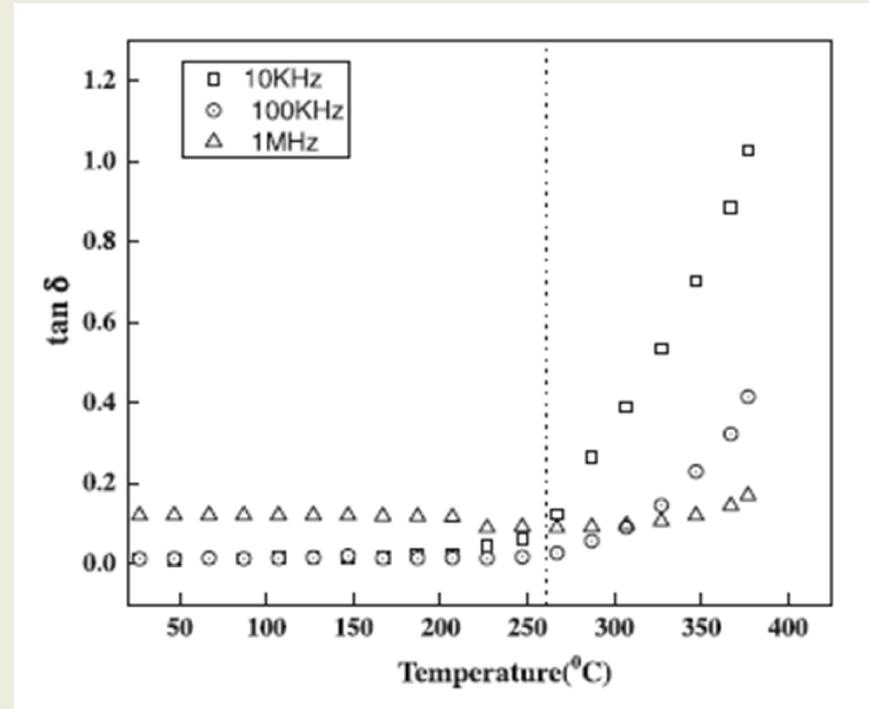
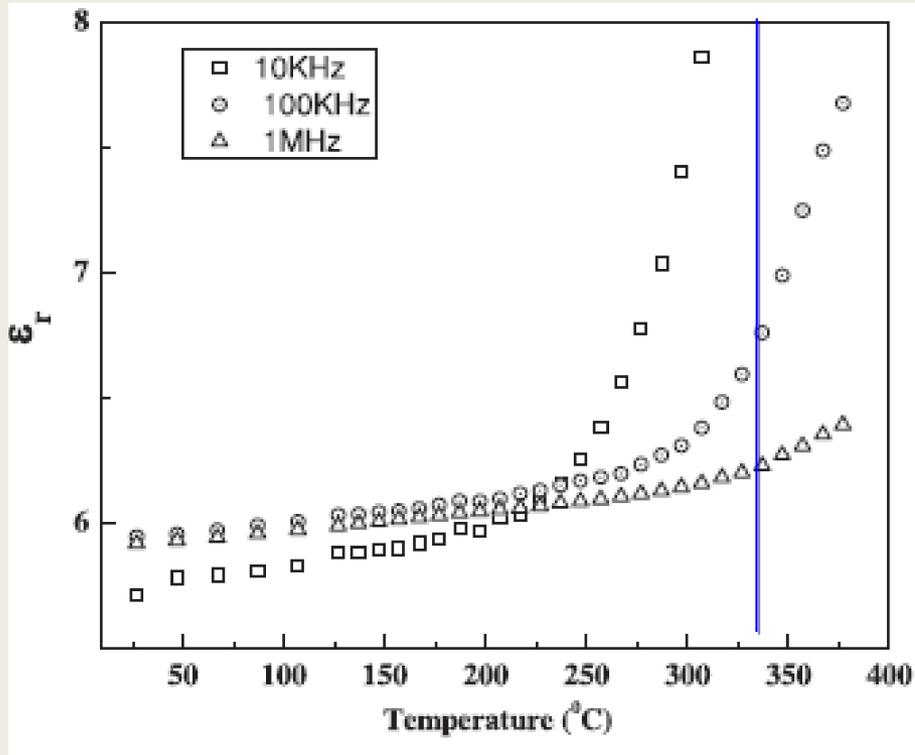


**x=0.03**





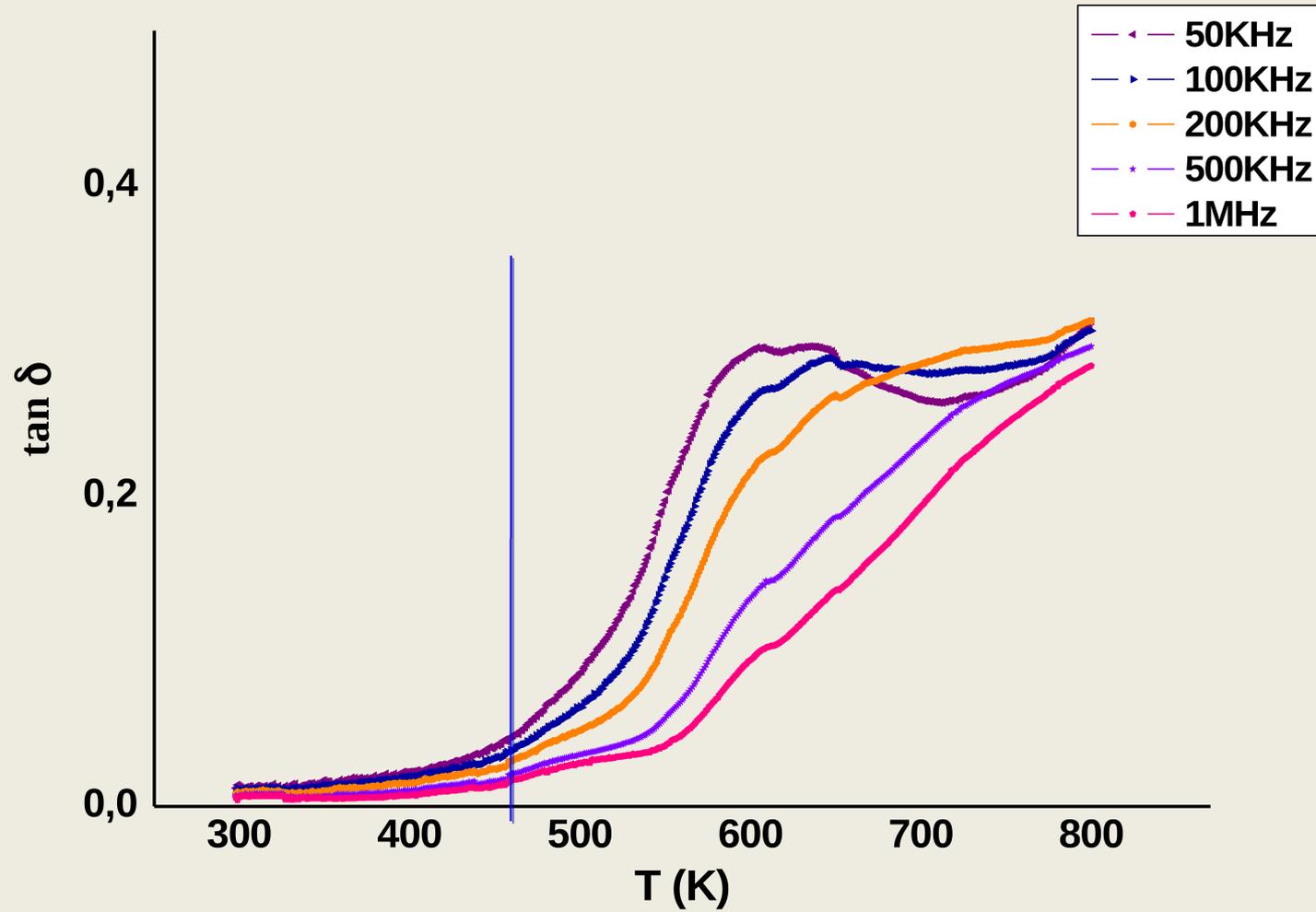
# Mesures diélectriques



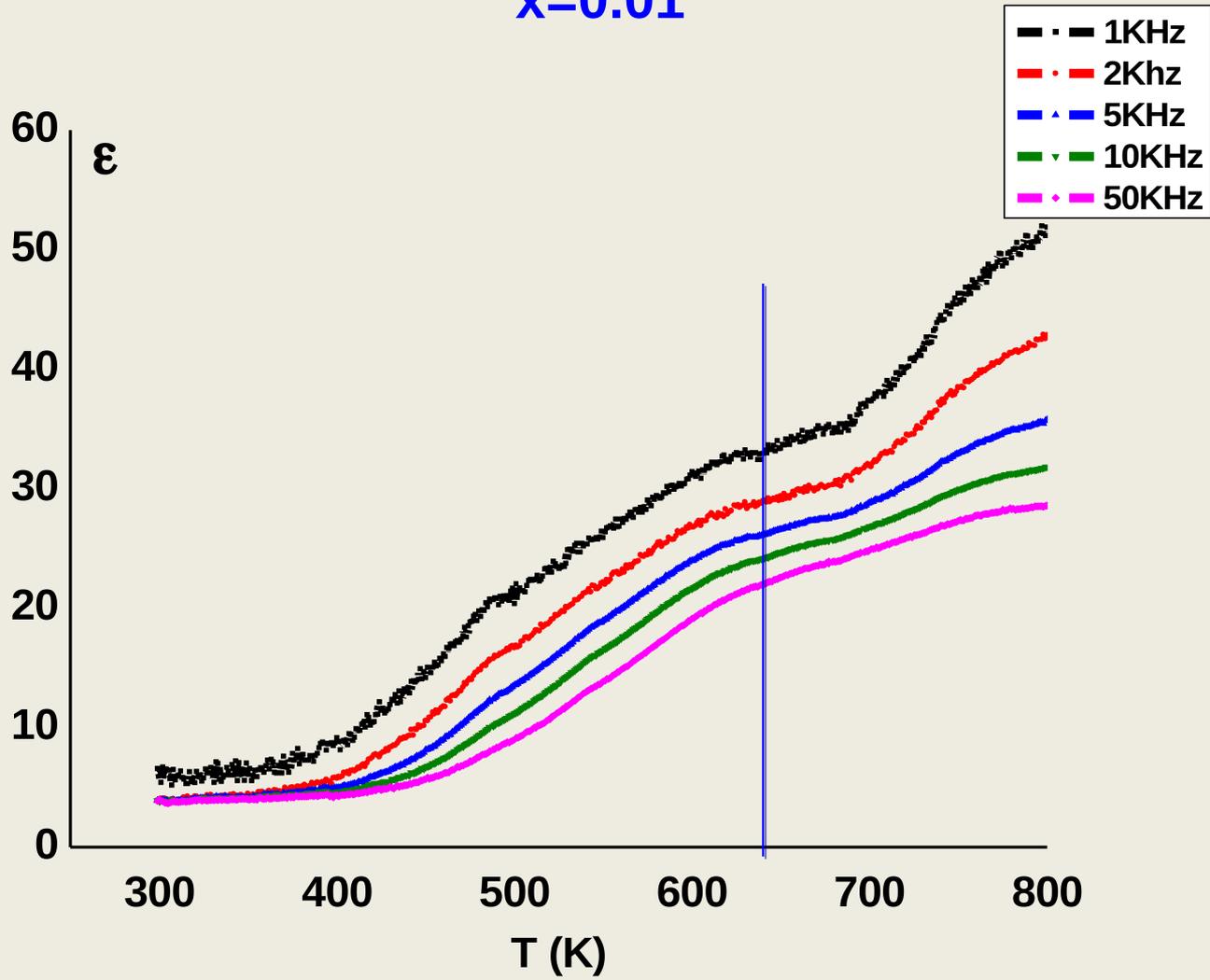
Manoj K Singh<sup>1</sup>, Naba K Karan<sup>1</sup>, Ram S Katiyar<sup>1</sup>, J F Scott<sup>2</sup> and H M Jang<sup>3</sup>, *J. Phys.: Condens. Matter* **20** (2008) 055210 (5pp)

*New phase transitions in ceramic SrSnO<sub>3</sub>: Raman scattering analysis and differential thermal analysis*

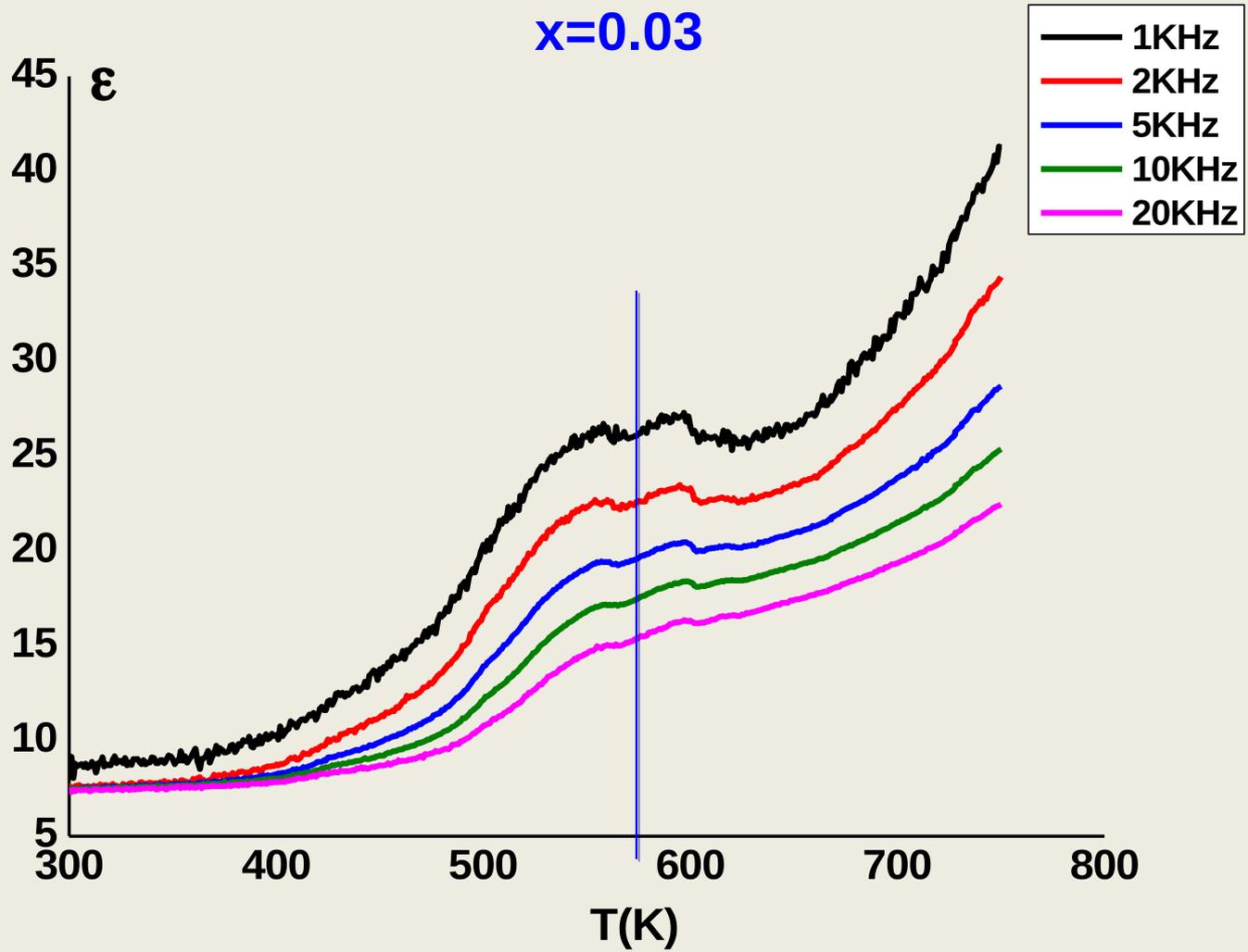
**x=0.01**



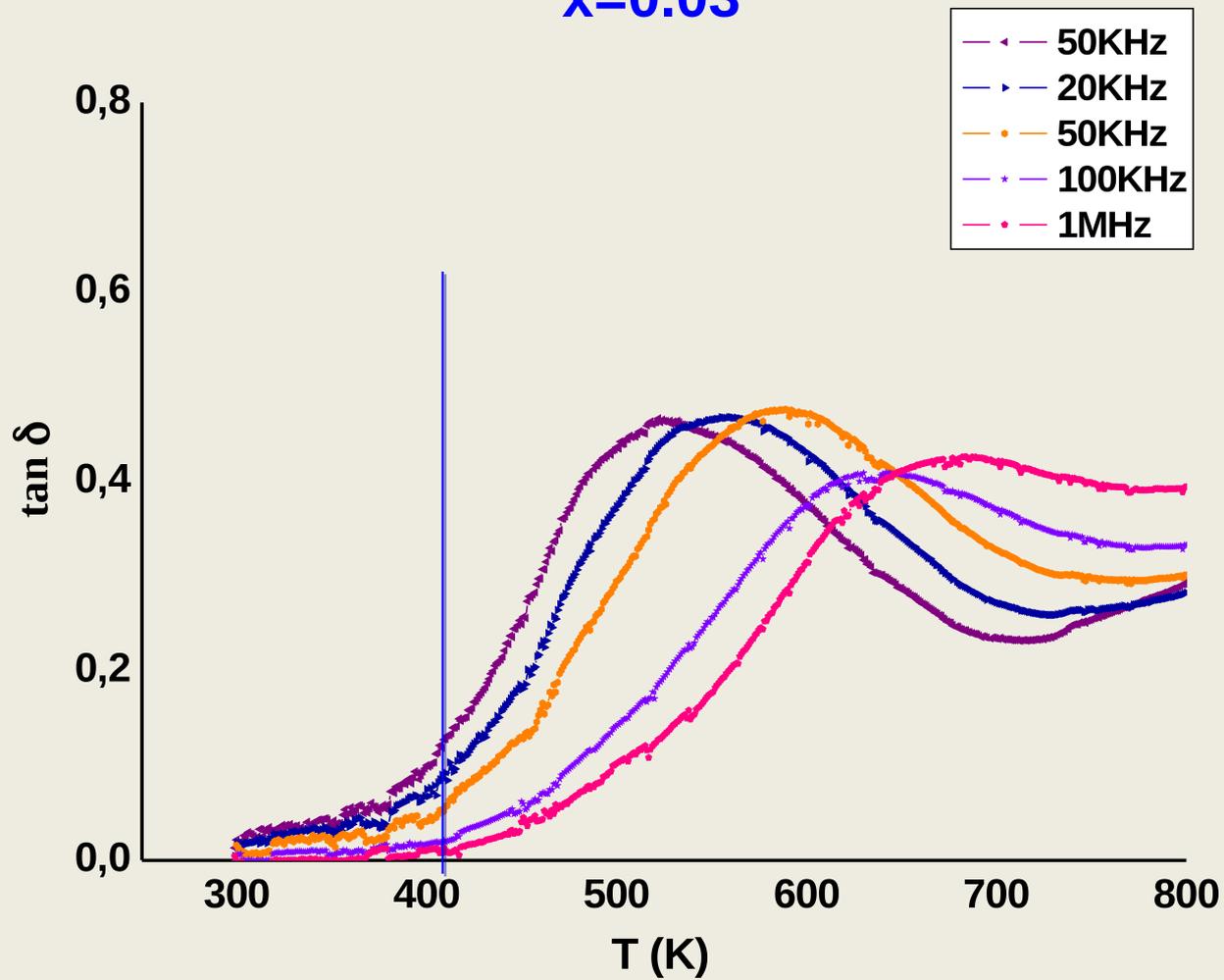
$x=0.01$



$x=0.03$



**x=0.03**



# Conclusion

- ◆ La structure des composés étudiés:  $\text{Sr}_{1-x}\text{Er}_x\text{SnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0,03$ ) est orthorhombique Pbnm basée sur des octaèdres  $\text{SnO}_6$  inclinés et distordus
- ◆ L'étude vibrationnelle par spectroscopie FTIR confirme bien le modèle structural choisi.

L'analyse par spectroscopie Raman montre un important désordre à courte portée, en accord avec la présence de déficit en oxygène liées aux états  $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ .

- ◆ Les mesures de conductivité électrique montrent que la conductivité augmente avec la concentration de l'Er et l'existence de deux transitions à des  $T^\circ$  inférieurs à  $400^\circ\text{C}$
- ◆ Les mesures diélectriques montrent une augmentation de la cste diélectrique avec la concentration de l'Er et confirme les deux transitions à des  $T^\circ$  inférieurs à  $400^\circ\text{C}$  déjà observées dans  $\text{SrSnO}_3$

# Perspectives

---

- ◆ **Reprendre l'analyse thermique**
- ◆ **Préparation des couches minces.**
- ◆ **Synthèse et caractérisation de nouveaux composés en substituant le site B.**
- ◆ **Caractérisation optique des échantillons obtenus par mesure d'absorption et de photoluminescence.**

# Remerciements



**Unité de recherche "Chimie des Matériaux et de l'Environnement - ISSBAT- Université Tunis El manar**

**MERCI  
DE VOTRE  
ATTENTIO  
N**