



Année Universitaire : 2016-2017

**Master Sciences et Techniques GMP
Génie des Matériaux et des Procédés**

**MEMOIRE DE FIN D'ETUDES
Pour l'Obtention du Diplôme de Master Sciences et Techniques**

**Contribution à la synthèse et la caractérisation des matériaux
céramiques de type pérovskite $MTiO_3$ (M=Ba, Ca, Sr) et l'élaboration
des solutions solides
BTZ_x et STC_x**

Présenté par:

ALAOUI ISSAM

Encadré par:

- Pr. E.H.EL GHADRAOUI

Soutenu Le 17 Juin 2016 devant le jury composé de:

- Pr. E.H. EL GHADRAOUI
- Pr. T. LAMCHARFI
- Pr. J. TOYIR
- Mr. M.ZOUHAIRI



**Stage effectué au Laboratoire de chimie de la matière
Condensée à la Faculté des Sciences et Techniques de Fès**



2016/2017

Master Sciences et Techniques : Génie des Matériaux et des Procédés

Nom et prénom: ALAOUI ISSAM

Titre : Contribution à la synthèse et la caractérisation des matériaux céramiques de type pérovskite $MTiO_3$ (M = Ba, Ca, Sr) et l'Elaboration des solutions solides BTZ_x et STC_x

Résumé

Ce travail concerne une collaboration à la voie solide et la caractérisation des matériaux céramiques de types pérovskite $MTiO_3$ (M = Ba, Ca, et Sr) et des solutions solides $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ (x = 0, 0.05, 0.01, 0.15) $Sr_{1-x}Ca_xTiO_3$ (x=0 ; 0.5 ; 0.75).

Les spectres RX obtenus montre que les différents matériaux $MTiO_3$ cristallisent dans la phase pérovskite pur, à une température de calcination 1000 °C / 4h. Ce résultat est confirmé par les spectres de la spectroscopie Raman obtenue pour chaque matériau à deux températures de calcination.

L'analyse par MEB de BT pur calciné à 900 et 1000 °C montre que la taille des grains augmente avec en fonction de température.

L'analyse par MEB de ST nous révèle une microstructure poreuse en surface et au cœur des agglomérats de petits grains bien répartis et dense dont la taille est de l'ordre du micron.

Les spectres de DRX des poudres BTZ_x , calcinées à 1000°C pendant 4 heures. Elle montre la cristallisation des poudres dans la phase pérovskite avec la présence de microphase secondaire.

Le spectre RX de la solution solide SCT_x montre qu'il y a une incorporation de Ca dans le site de Sr, cela permet la distorsion de la maille cubique de ST pur, qui va entraîner la formation d'une nouvelle phase pérovskite qui cristallise dans la phase orthorhombique.

Mots clés: pérovskite, Raman, MEB, microstructure, incorporation.

Nous dédions ce travail à ... ?

A DIEU

*Nous commençons par rendre grâce à Dieu et à sa bonté pour
la patience ; la compétence et le courage qu'il nous avons
donné pour arriver à ce stade.*

A ma très chère mère

*Affable, honorable, aimable : vous représentez pour nous le
Symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et
L'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de nous
encourager et De prier pour nous.*

A la mémoire de mon Père

*Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour,
L'estime, le dévouement et le respect que nous avons toujours
eu Pour vous.*

A mes très chers frères

*Les mots ne suffisent guère pour exprimer l'attachement,
l'amour*

Et l'affection que nous porte pour vous. .

*Nous vous dédions ce travail avec tous nos vœux de Bonheur,
de santé et de réussite*

Remerciements

Je remercie tout d'abord «Allah» le miséricordieux, qui m'a donné force, courage et patience d'accomplir ce modeste travail.

Mes remerciements les plus sincères accompagnés de mon profond respect vont à mes encadrants : **Pr. Mr EL Houssine EL GHADRAOUI, Pr. Mr JAMIL TOYIR, et Dr Mohammed ZOUHAIRI** pour m'avoir soutenu et pour le temps et la patience qu'ils m'ont accordé tout au long de ce travail. Je voudrais aussi les remercier pour leurs précieux conseils, leurs remarques pertinentes, leurs suggestions enrichissantes et leurs critiques qui m'ont été très utiles ainsi que pour le suivi continu de ce travail, leur gentillesse et leur humour.

Je tiens à remercier également **Pr. Oulmekki Abdellah** professeur à la Faculté des Sciences et techniques de Fès et coordinateur du master Génie des Matériaux et Procédés de m'avoir co-encadré au cours de la réalisation de ce travail.

Je tiens aussi à remercier, les doctorants(es) du laboratoire de chimie de la matière condensée, FST Fès, et également ED-DNOUB Hafes, AMRANI JOUTEI Mohammed, MAAROUF Ismail, GHANDOUR Ismail , et EL KHOMSI Anass.

Je témoigne ma grande gratitude à **Mr. Lamcharfi Tajdine** professeur à la Faculté des Sciences et Techniques de Fès, pour m'avoir honoré et accepté d'examiner et de juger mon travail.

Table des matières

Introduction générale.....	2
Chapitre I : Généralités et rappels bibliographie	4
I. Les matériaux ferroélectriques	5
I.1 Définition	5
I.2 Structure cristalline	5
II. Transition de phase d'un matériau ferroélectrique	5
II.1 Définition.....	5
II.2 Le point de Curie ferroélectrique T_c.....	6
III. Les matériaux ferroélectriques de type pérovskite	7
III.1 Description de la structure pérovskite	7
IV. Céramiques ferroélectriques à base de Titane.....	10
V. Etude bibliographique sur les composé $BaTiO_3$, $CaTiO_3$, et $SrTiO_3$.....	12
V.1 Titanate de baryum ($BaTiO_3$).....	12
V.2 Titanate de calcium ($CaTiO_3$).....	14
V.3 Titanate de strontium ($SrTiO_3$)	16
CHAPITRE II : TECHNIQUES DE SYNTHESSES ET DE CARACTÉRISATIONS.....	18
I. Techniques de synthèses	19
I.1 Synthèse par voie solide.....	19
I.2 Synthèse par voie sol-gel.....	20
I.3 Synthèse par voie hydrothermale	20
II. Techniques de caractérisations	22
II.1 Analyse radiocristallographique sur poudre (rayon X).....	22
II.3 La microscopie électronique à balayage MEB.....	24
CHAPITRE III : ETUDE DES PHASES PEROVSKITES A BASE DE TITANATE.....	26
I. Synthèse par voie solide des phases $MTiO_3$ (M= Ba, Ca, Sr)	27
II. caractérisation de Titanate baryum de ($BaTiO_3$)	29
II.1 Caractérisation par diffraction de Rayon X (DRX).....	29
II.2 Caractérisation par spectroscopie Raman	30
II.3 Caractérisation par microscope électronique à balayage	32
II.3.1 Mise en forme de l'échantillon	32
II.3.2 Microstructure du composé BT	33
III. Caractérisation de Titanate de strontium ($CaTiO_3$).....	34

III.1 Caractérisation par diffraction de Rayon X (DRX)	34
IV. Caractérisation de Titanate de strontium (SrTiO ₃).....	37
IV.1 Caractérisation par diffraction de Rayon X (RDX).....	37
IV.2 Caractérisation par spectroscopie Raman.....	39
IV.3 Caractérisation par microscope électronique à balayage.....	40
V. Etude des solutions solide	40
V.1 Synthèse et caractérisation de BaTi _{1-x} Zr _x O ₃	40
V.1.2 Les paramètres de maille	42
V.2 Synthèse et caractérisation de Sr _{1-x} Ca _x TiO ₃	44
V.1 Caractérisation par diffraction de Rayon X	45
V.2 la taille de grains : Equation de Scherrer	47
VI. Etude thermique des composés ST et SCT50.....	49
VI.1 Analyse des résultats	49
VI.1.1 Résultats obtenue pour la pastille de ST.....	49
VI.1.2 Résultats obtenus pour la pastille de STC50	51
VI.2 Morphologie des pastilles traitées.....	53
VI.2.1 Echantillon de SrTiO ₃ (ST)	54
VI.2.2 Echantillon de Sr _{0,5} Ca _{0,5} TiO ₃ (STC50).....	54
CONCLUSION GENERALE	56

Liste des figures

Figure 1 : Différentes classes cristallines [5]	6
Figure 2 : Evolution de la permittivité diélectrique d'un ferroélectrique en fonction	7
Figure 3 : Maille pérovskite cubique ABO_3	8
Figure 4 : Maille pérovskite : mise en évidence de l'octaèdre d'oxygène.....	8
Figure 5 : Variation de la température de curie de $BaTiO_3$ après diverses substitutions ioniques	12
Figure 6 : Variation thermique de la permittivité pour deux céramiques toute deux de composition $Pb (Sc_{1/2}Ta_{1/2}) O_3$ mais préparées de manière différente	12
Figure 7 : Transitions de phases et structures dans $BaTiO_3$ [26]	14
Figure 8 : structure de la pérovskite idéale $CaTiO_3$ [29].....	14
Figure 9 : Octaèdres d'oxygènes dans $CaTiO_3$ à température ambiante [33]	15
Figure 10 : Mailles cubique et quadratique de $SrTiO_3$ [40,43]	Erreur ! Signet non défini.
Figure 11 : Procédure de la synthèse hydrothermale	21
Figure 12 : Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives	23
Figure 13 : Schéma et fonctionnement d'un microscope électronique à balayage	25
Figure 14 : Cycle de calcination des poudres	28
Figure 15 : procédé de synthèse par voie solide des phases $MTiO_3$ (M=Ba, Ca, et Sr)	28
Figure 16 : diagrammes de diffraction des rayons x de la phase BT obtenue à différentes températures de calcination pendant 4h	29
Figure 17 : Cartes cristallographiques pour la poudre de $BaTiO_3$, pour la forme a) cubique et b) tétraédrique [52].....	29
Figure 18 : zoom de pic (200) dans l'intervalle $[40^\circ, 50^\circ]$	30
Figure 19: spectres Raman à température ambiante de BT calciné différentes températures dans la gamme de fréquence 100-800 cm^{-1}	32
Figure 20: Microstructure du composé BT Elaboré par voie solide et calciné à 900 ET 1000°C / 4h	Erreur ! Signet non défini.
Figure 21: Diffractogrammes de rayons X de poudre $CaTiO_3$ calcinées à 900°C et 1000°C/4	34
Figure 22 : Les diagrammes de diffraction des rayons X (XRD) de $CaTiO_3$ calcinés à : (a) 1100°C et (b) 1240 ° C [65]	35
Figure 23: spectres Raman à température ambiante de CT calciné a différentes températures dans la gamme de fréquence 100-600 cm^{-1}	36
Figure 24: Diffractogrammes de rayons X de poudre $SrTiO_3$ calcinées à 900°C et à 1000°C pendant 4h	37
Figure 25: Diffractogrammes de rayons X de poudre $SrTiO_3$ calcinées à 1000°C.....	38
Figure 26 : spectres Raman à température ambiante de ST calciné à différentes températures dans la gamme de fréquence 100-800 cm^{-1}	39
Figure 27: Microstructures du composé ST Elaboré par voie solide et calciné à différentes températures pendant 4	40
Figure 28: Diffractogrammes des rayons X des poudres $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ calcinées à 1000°C pendant 4h	41
Figure 29: Zoom de pic (220) dans l'intervalle $55 < 2\theta < 60$	42
Figure 30 : Zoom de pic (002) dans l'intervalle $40 < 2\theta < 50$	42
Figure 31: Evolution des paramètres de maille de $BTZx$ en fonction du taux % en Zr	43
Figure 32: Tétragonalité de $BTZx$ calcinées à 1000°C (4h).....	44
Figure 33: Variation du volume de la maille en fonction de la substitution de Zr par Ti.....	44
Figure 34: Diffractogrammes des rayons X des poudres $STCx$ Calcinées à 1000°C/4h.....	45
Figure 35: Zoom sur le pic (111) dans l'intervalle $[36^\circ-43^\circ]$	46

Introduction générale

Introduction générale

La découverte de la ferroélectricité à la fin des années 1940 dans BaTiO_3 et son utilisation en tant que condensateur céramique à haute constante diélectrique a stimulé beaucoup de recherches dans le domaine des sciences des matériaux et a ouvert la voie à énormément de découvertes aussi intéressantes que variées sur les matériaux pérovskites.

Tous ces travaux ont permis l'apparition d'une succession de nouveaux matériaux et de nouvelles technologies qui ont conduit à un nombre considérable d'industries et d'applications commerciales qui sont directement liées aux propriétés très particulières de ces matériaux.

En outre, la demande de plus en plus forte en matériaux nouveaux est liée au développement des technologies du laser et du transistor, à la miniaturisation des composants électroniques et aux récentes découvertes en nanotechnologie.

Parmi ces performants matériaux, les pérovskites de type ABO_3 sont en plein essor à l'heure actuelle, grâce à leurs propriétés électriques, comme la piézoélectricité, la pyroélectricité, la ferroélectricité, ainsi qu'à leur stabilité thermique et chimique. En ajoutant à cela, la facilité de leurs mises en œuvre et la mise au point de méthodes de synthèses et de dépôts de plus en plus performantes font des pérovskites des matériaux très attractifs dans des domaines nombreux et variés.

Parmi ces techniques, les plus utilisées dans la recherche sont la méthode solide, voie sol-gel (méthode chimique), voie hydrothermale. Le succès de ces méthodes est dû principalement à l'élaboration de couches minces de grandes qualités.

Toutes ces caractéristiques font que les pérovskites sont utilisées dans de nombreuses applications ; notamment dans les condensateurs, les sonars piézoélectriques, les transducteurs à ultrasons, les filtres pour la radio et la communication, les systèmes de surveillance pyroélectriques, les transducteurs pour les diagnostics médicaux, les hauts parleurs stéréo, les briquets, les détecteurs à coefficient de température positive (PTC), les moteurs à ultrasons... [1-2].

Les condensateurs multicouches (MLCCs) restent de loin l'application la plus importante des matériaux pérovskites [2-3].

Notre recherche est consacrée à une collaboration au développement de ses travaux autour de diverses pérovskites. Nous nous sommes particulièrement intéressés à la synthèse des matériaux de type pérovskites les plus étudiés BaTiO_3 , CaTiO_3 , et SrTiO_3 .

Le travail ainsi réalisé a pour objectifs de :

- Présenter une contribution à l'étude et la synthèse des matériaux de type pérovskite les plus étudiées $MTiO_3$ (M= Ba, Ca, Sr) ; par trois méthodes de synthèse, la voie solide, sol-gel, et hydrothermale ; afin d'effectuer une étude comparative des résultats obtenu par ces méthodes ;
- Substituer ou/et dopé ces matériaux de base par d'autre éléments, pour améliorer leur propriétés structurales et physiques ;
- Caractérisation ces matériaux par RDX, Raman, MEB, et les mesures diélectriques

Notre manuscrit est divisé en trois chapitres :

Chapitre I est consacré à une présentation générale sur les matériaux ferroélectriques, ainsi qu'à une revue bibliographique sur les matériaux de type pérovskite.

Chapitre II comporte les différentes techniques d'élaborations des phases pérovskites, en s'intéressant à la méthode classique (voie solide), ainsi que les techniques de caractérisations.

Chapitres III présente les résultats expérimentaux de différentes phases BT, ST, CT, et les solutions solides BTZ_x et SCT_x .

Enfin, une conclusion générale sur les résultats obtenus et les perspectives.

Chapitre I : Généralités et rappels bibliographique

Ce premier chapitre regroupe des généralités sur les matériaux ferroélectriques, ainsi qu'à une revue bibliographique sur les matériaux de type pérovskite en particulier les matériaux à base de titanate BaTiO_3 , CaTiO_3 , et SrTiO_3 .

I. Les matériaux ferroélectriques

I.1 Définition

Un matériau est dit ferroélectrique s'il possède une polarisation spontanée P_s même en absence d'un champ électrique extérieur. Cette polarisation doit aussi être inversible, sous l'influence de paramètres extérieurs (champ électrique, contrainte mécanique,...).

Lorsque la température augmente, le matériau ferroélectrique subit une transition de phase accompagnée d'une disparition de la polarisation spontanée P_s et un changement de symétrie du cristal. Cette température de transition s'appelle la température de Curie-Weiss noté T_c [4].

A cette température de transition le constant diélectrique est maximal et le matériau passe d'une phase non polaire de structure de haute symétrie à une phase polaire de structure de basse symétrie.

I.2 Structure cristalline

La figure 1 présente les différentes classes cristallines, parmi les 32 classes cristallines existantes, 20 présentent l'effet piézoélectrique. Elles sont toutes dépourvues de centre de symétrie. Dix des vingt classes cristallines piézoélectriques présentent une polarisation électrique spontanée ou moment dipolaire permanent et en l'absence de contrainte ou champ extérieur : elles sont dites polaires. Les cristaux appartenant 20 à ces 10 classes sont appelés pyroélectriques en raison de la variation de la polarisation spontanée avec la température [5].

II. Transition de phase d'un matériau ferroélectrique

II.1 Définition

La transition de phase d'un matériau ferroélectrique correspond à un changement dans la structure cristalline, qui se produit généralement à une température bien définie (le point de Curie ferroélectrique T_c) et qui s'accompagne d'une modification de l'orientation et/ou de l'amplitude de la polarisation électrique.

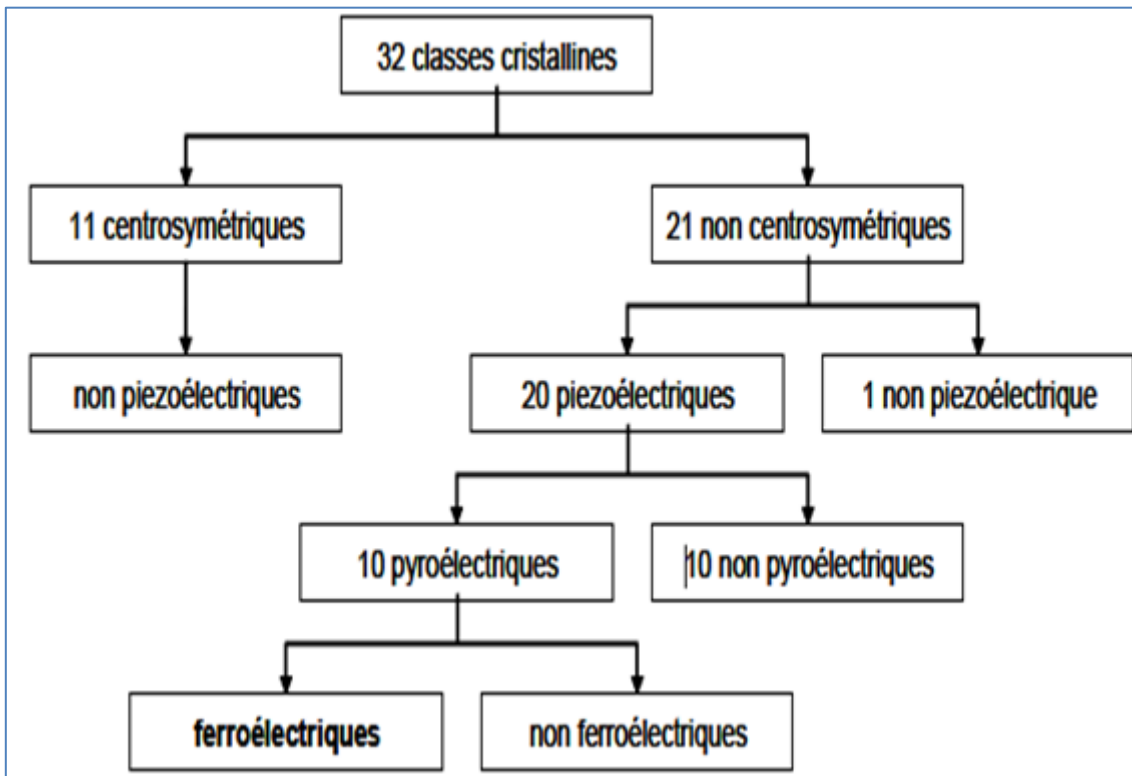


Figure 1 : Différentes classes cristallines [5]

II.2 Le point de Curie ferroélectrique T_c

Le point de Curie T_c est la température à laquelle un matériau ferroélectrique subit une transition de phase structurale vers un état où la polarisation spontanée disparaît. Au-delà de T_c le matériau ferroélectrique devient paraélectrique.

La transition de phase de l'état ferroélectrique ($T < T_c$) vers l'état paraélectrique ($T > T_c$) se manifeste par un maximum de la permittivité diélectrique en fonction de la température (fig. 2) [6]. Les matériaux ferroélectriques ont un comportement près de la température de curie : fortes valeurs des constantes diélectriques et piézoélectriques.

Au-delà de la température de Curie, la polarisation spontanée disparaît, le matériau devient paraélectrique et la permittivité diélectrique ϵ_r suit la loi de Curie Weiss :

$$\epsilon_r = C / (T - T_c)$$

C : Constante de Curie

T : température absolue (K)

T_c : température de Curie-Weiss (K)

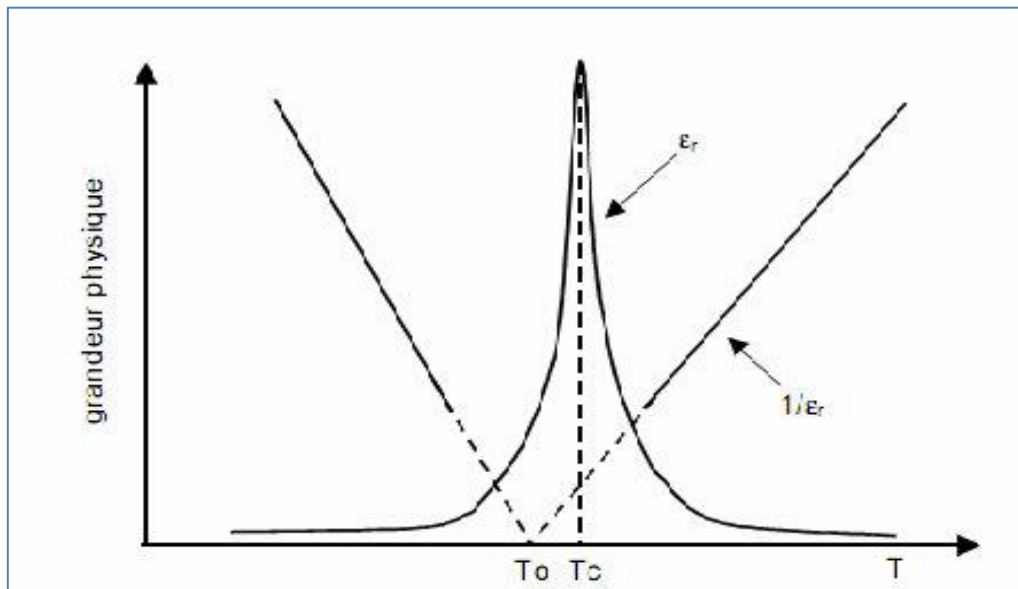


Figure 2 : Evolution de la permittivité diélectrique d'un ferroélectrique en fonction de la température

Certains ferroélectriques appelés relaxeurs montrent un comportement particulier lors de la transition ferroélectrique–paraélectrique. Les courbes représentant la permittivité en fonction de la température présentent un maximum plus ou moins élargi et se décalent vers les hautes températures avec les fréquences croissantes. Elles ne suivent pas la loi de Curie-Weiss.

III. Les matériaux ferroélectriques de type pérovskite

Depuis la découverte en 1839 du minérale CaTiO_3 (pérovskite) par le minéralogiste russe, Rose, le nom pérovskite est couramment employé pour désigner un groupe des matériaux qui ont une structure cristalline apparentée à celle du CaTiO_3 .

III.1 Description de la structure pérovskite

La structure pérovskite ABO_3 se présente sous la forme d'un arrangement compact d'ions A et B constituant un réseau cubique centré et les ions O^{2-} sont en forme cubique face centré (fig. 3).

Il est cependant plus simple de la décrire comme un réseau d'octaèdres BO_6 liés par leurs sommets, le cation A occupé la cavité dite cuboctaédrique entre 8 octaèdres (figure 4) [7].

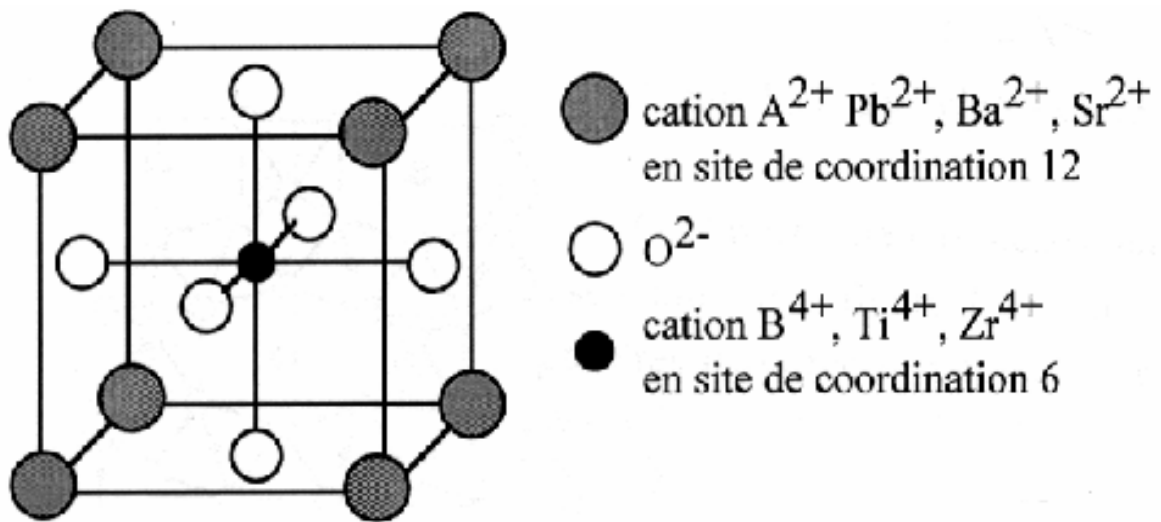


Figure 3 : Maille pérovskite cubique ABO_3

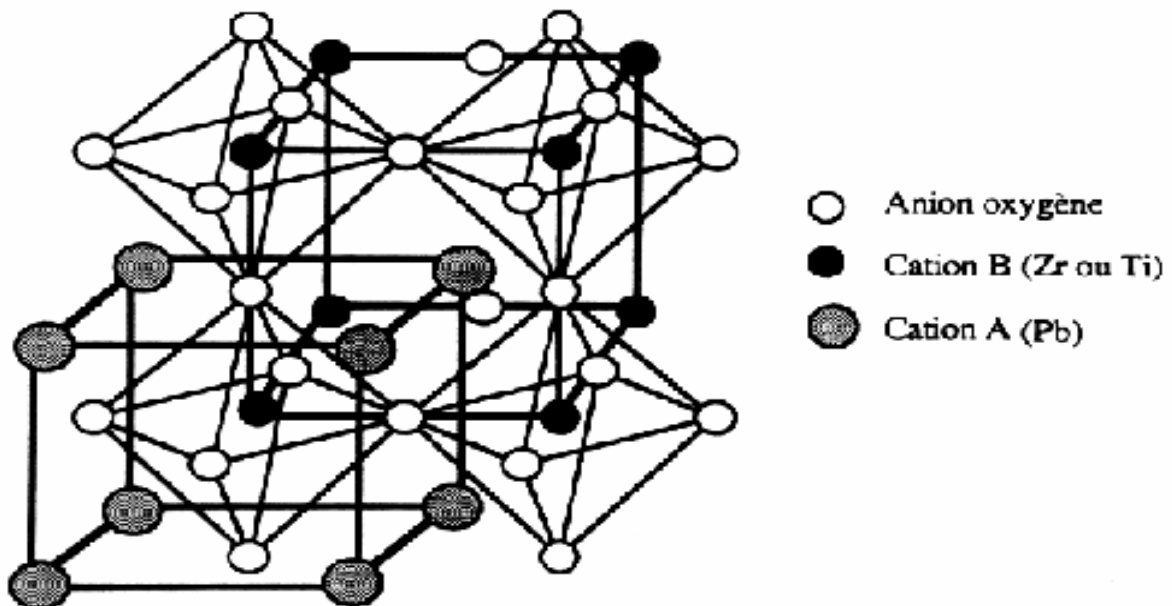


Figure 4 : Maille pérovskite : mise en évidence de l'octaèdre d'oxygène

La pérovskite de structure cubique simple est un arrangement d'octaèdres d'oxygènes (BO_6) en trois dimensions. Les cations de grandes charges, (B : Ti^{4+} , Zr^{4+} , Sn^{4+} , Nb^{5+} ,) situés au milieu de l'octaèdre et les cations de petites charges (A : Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} ,) sont situés entre les octaèdres.

Le groupe spatial correspondant est le groupe Pm3m dans lequel les différents ions occupent les positions atomiques suivantes :

A 1(a) (0, 0, 0)

B 1(b) (1/2, 1/2, 1/2)

O 3(c) (1/2, 1/2, 0) ; (1/2, 0, 1/2) ; (0, 1/2, 1/2)

La coordinance des cations A avec les oxygénés est de 12, alors que celle des cations B n'est que de 6.

On distingue deux types de structures pérovskites selon les atomes qui occupent les sites A et B :

- Les pérovskites simples ABO_3 , dont les sites A et B sont respectivement occupés par un seul type d'atomes : $BaTiO_3$, $KNbO_3$, $PbTiO_3$...
- Les pérovskites complexes ; en général on distingue deux formulations : $A(B_{1/3}B'_{2/3})O_3$ et $A(B_{1/2}B'_{1/2})O_3$.

Dans le cas des composés de formule générale $A(B_{1/2}B'_{1/2})O_3$, les plus nombreux, on a autant d'ions B que d'ions B' dans les sites octaédriques et par conséquent, un ordre est possible conduisant au dédoublement du paramètre a de la maille pérovskite. Dont l'un des deux sites A et B sont occupés par deux types d'atomes : $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (BNT), $PbMg_{1/3}Nb_{1/3}O_3$ (PMN).

Pour des composés de formules $A(B_{1/3}B'_{2/3})O_3$ les ions B et B' peuvent aussi être ordonnés. Selon la charge des cations B et B', plusieurs types d'ordres peuvent être observés, conduisant principalement à deux types de mailles. Pour des ions B de degré d'oxydation inférieur à B', on trouve la maille type $(NH_4)_3FeF_6$ des composés $A(B_{1/2}B'_{1/2})O_3$ dans laquelle on remplace statiquement un quart des ions B par les ions B'.

III.2 Stabilité de la phase pérovskite

La stabilité de la structure type pérovskite dépend de deux facteurs :

✓ Le facteur de tolérance t , introduit par Goldschmidt, qui définit la stabilité et la symétrie de la phase pérovskite. Ce facteur est donné par :

$$t = (R_A + R_O) / \sqrt{2} (R_B + R_O)$$

R_A , R_B et R_O sont respectivement les rayons ioniques des atomes A, B et O.

D'après Poix, la structure pérovskite n'est possible que dans un intervalle de t compris entre 0,8 et 1,08, donc la valeur de rayon ionique du cation A doit être supérieur à celle du rayon ionique du cation B.

Si $t = 1$, l'empilement compact parfait.

Si $t > 1$, le cation B peut être mobile dans le réseau

Si $t < 1$, c'est le cation A qui peut être mobile dans le réseau.

Donc la structure type pérovskite est plus stable si le facteur de tolérance est proche de 1.

✓ Le second paramètre qui définit un critère de stabilité est l'ionicité de la liaison anion – cation. Le caractère ionique d'une composition ABO_3 est quantifié d'après l'échelle de Pauling à partir de la différence de l'électronégativité.

$$\delta = \frac{X_{A-O} - X_{B-O}}{2}$$

X_{A-O} : la différence d'électronégativité entre A et O

X_{B-O} : la différence d'électronégativité entre B et O

La structure pérovskite est d'autant plus stable que les liaisons mises en jeu présentent un fort caractère ionique. Ainsi, les pérovskites à base de plomb de type covalent sont moins stables que des pérovskites plutôt ioniques comme $BaTiO_3$ ou $SrTiO_3$.

IV. Céramiques ferroélectriques à base de Titane

L'intérêt des matériaux de type pérovskite réside dans la forte valeur de la permittivité à la température de curie T_c . Il est intéressant de connaître quelques règles générales de variation de T_c en fonction des diverses substitutions afin de pouvoir introduire T_c dans la gamme des températures d'utilisation des condensateurs de type II, en particulier.

La diminution de la taille de l'ion A^{n+} (A^{n+} : cations se plaçant en sites dodécaédriques des composés pérovskite de formule AMX_3), entraîne une chute de T_c ($T_c [BaTiO_3] = 393 \text{ K}$;

SrTiO₃ n'est pas ferroélectrique). La température de Curie décroît continûment le long de la solution solide Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ (Fig. 5) [8].

Les composés comportant des cations à doublets non engagés (TI⁺, Pb²⁺, Bi³⁺) localisés en site de coordinence 12 ont des températures de curie élevées (T_c[PbTiO₃] = 763 K). C'est ainsi que la température de curie de la solution solide Ba_{1-x}Pb_xTiO₃ croît avec x, bien que la taille de l'ion Pb²⁺ soit inférieur à celle de Ba²⁺ (Fig. 5) [9].

L'augmentation de la taille de l'ion Mⁿ⁺ provoque une chute de T_c en total accord avec l'origine de la ferroélectricité dans les pérovskites. Le déplacement du cation Mⁿ⁺ hors du centre de gravité de l'octaèdre est d'autant plus aisé que ce cation possède une taille plus faible (T_c [BaTiO₃] = 393 k, mais BaZrO₃ n'est pas ferroélectrique). La température de curie de la solution solide de formule Ba (Ti_{1-x}Zr_x) O₃ décroît avec x (Fig. 5) [10].

La valeur de T_c est fortement liée au degré de covalence des liaisons M-X. Les deux exemples suivant sont significatifs. Le remplacement de l'ion Nb⁵⁺ par Ta⁵⁺ (de taille très voisine) provoque une très forte chute de T_c en raison de la covalence plus élevée des liaisons Nb-X (T_c [KNbO₃] = 691 K alors que KTaO₃ n'est pas ferroélectrique). Un autre moyen de diminuer la covalence des liaisons M-X consiste à remplacer l'oxygène par le fluor (T_c [BaTiO₃] = 393 k, mais BaLiF₃ n'est pas ferroélectrique).

Les points de curie des solutions solides K(Nb_{1-x}Ta_x)O₃ et Ba(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-x}F₃ décroissent très fortement avec x (Fig. 5) [11,12].

Lorsque deux ou plusieurs cations sont localisés en site octaédrique, la transition ferroélectrique – para électrique devient diffuse. Cet état se traduit par un maximum de ε_r étalé en température.

L'ordre partiel ou total qui peut apparaître entre ces cations grâce à un long recuit à basse température peut modifier l'allure de la courbe de variation thermique de ε_r. L'état diffus s'atténue avec le degré d'ordre et la température de curie augmente légèrement. Citons la différence de comportement entre deux céramiques de composition Pb (Sr_{1/2}Ta_{1/2}) O₃, l'une frittée à 1450°C (T_c = 278 K, étalement du pic de ε_r sur plus de 100 degrés), l'autre frittée à 1300°C puis recuite à 1050°C pendant 110 heures (T_c = 298 K, étalement de pic de ε_r sur 50 degrés seulement (Fig. 6) [13].

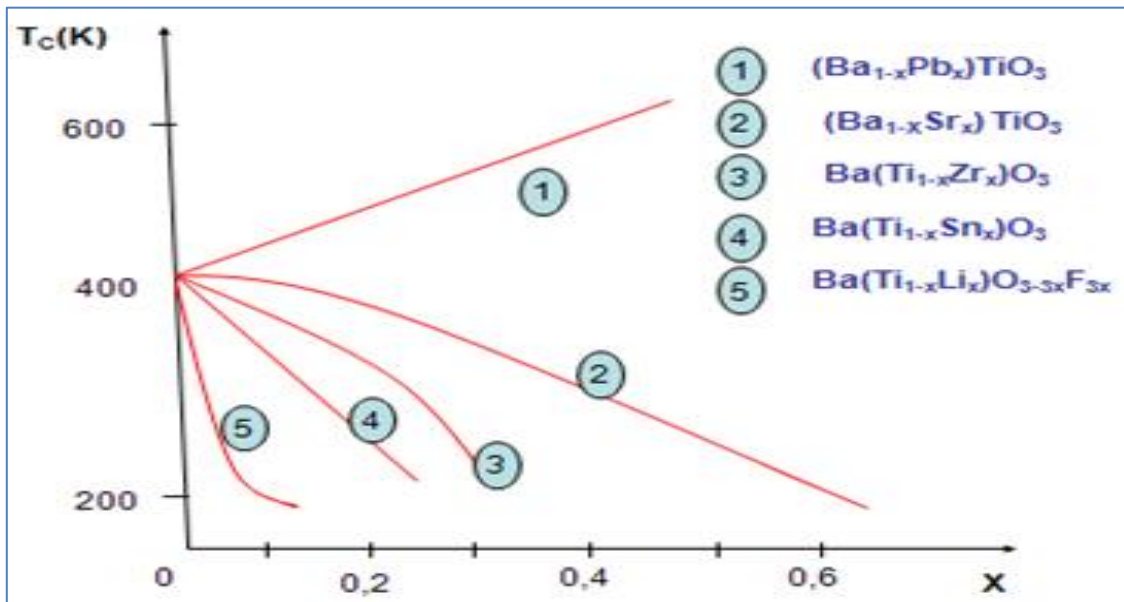


Figure 5 : Variation de la température de curie de BaTiO3 après diverses substitutions ioniques

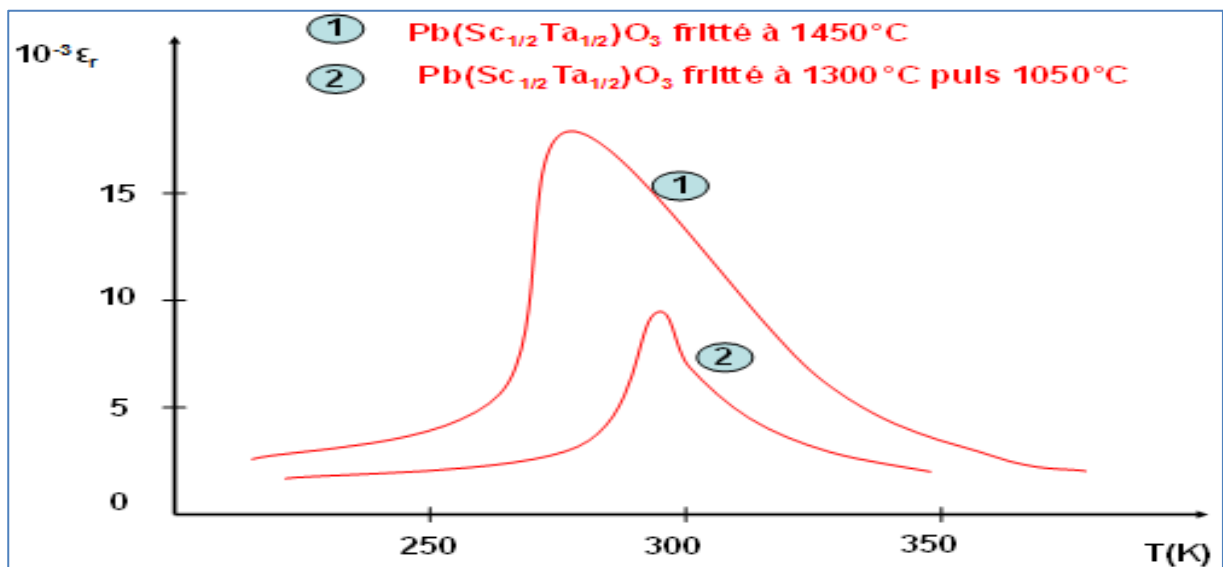


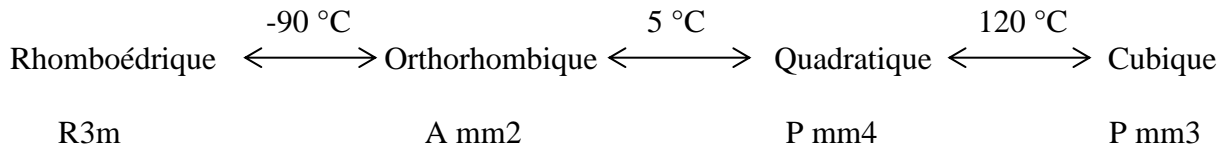
Figure 6 : Variation thermique de la permittivité pour deux céramiques toute deux de composition $Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ mais préparées de manière différente

V. Etude bibliographique sur les composé $BaTiO_3$, $CaTiO_3$, et $SrTiO_3$

V.1 Titanate de baryum ($BaTiO_3$)

Le titanate de baryum est un matériau ferroélectrique dont la structure à température ambiante a été déterminée par Megaw et confirmée par plusieurs auteurs [14-15].

BaTiO₃ est quadratique de groupe d'espace P4mm à température ambiante avec les paramètres de maille: **a = 3,986(1) Å** et **c = 4,026(1) Å** Le titanate de baryum subit trois transformations cristallographiques [16, 17] :



La phase cubique est non polaire, alors que les phases quadratique, orthorhombique et rhomboédrique présentent une polarisation spontanée et sont ferroélectriques. La figure 7 donne les transitions de phases de BaTiO₃ et les mailles cubique et quadratique.

Le titanate de baryum est utilisé par les industries électroniques comme matériau de base dans la fabrication des condensateurs multicouches (MLCC's) [18], des condensateurs à couches d'arrêt (BLC) [19], des thermistors PTCR [20], des détecteurs de gaz [21] et des détecteurs d'humidité [22].

BaTiO₃ n'est généralement pas utilisé à l'état pur, mais il est dopé avec des additifs spéciaux pour améliorer ses propriétés physiques dans le but d'applications bien spécifiques.

A température ambiante, la permittivité du titanate de baryum est de l'ordre de 2000 et peut atteindre les 100 000 avec certains ajouts tels que Nb₂O₅ ou Sb₂O₃ [23]. Le regain d'intérêt dont fait l'objet BaTiO₃ ces dernières années est dû essentiellement au développement des couches minces ferroélectriques et à leur utilisation dans les mémoires d'ordinateurs DRAM's (Dynamic Random Access Memories) [24] et FRAM's (Ferroelectric Random Access Memories) ainsi que dans les télécommunications [25].

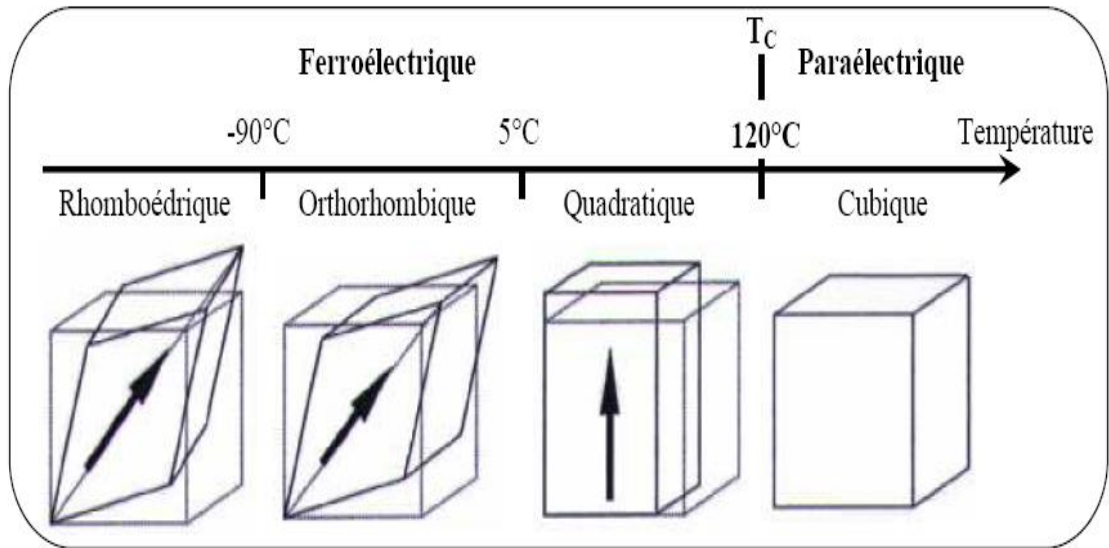


Figure 7 : Transitions de phases et structures dans BaTiO₃ [26]

V.2 Titanate de calcium (CaTiO₃)

Le titanate de calcium *est* le prototype de la grande famille des pérovskites. Le CaTiO₃ a fait l'objet de plusieurs travaux de recherches, notamment sur ses transitions de phases qui, jusqu'à présent, ne sont pas encore bien définies [27, 28].

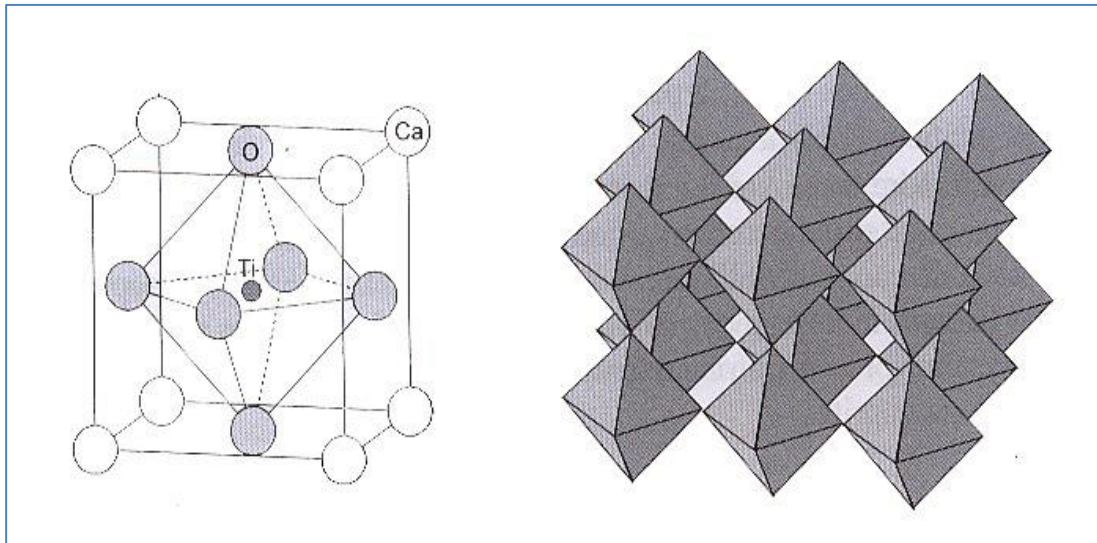
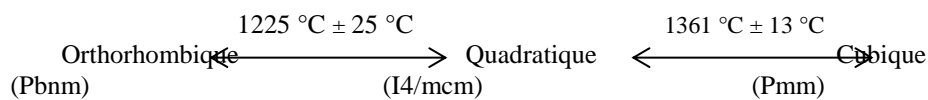


Figure 8 : structure de la pérovskite idéale CaTiO₃ [29]

Plus récemment, Ali et Yashima ont confirmé les résultats trouvés par Redfern en utilisant la diffraction X et la diffraction neutronique, sur poudre et à haute température. Ils ont trouvé les mêmes séquences de transitions de phases, mais à des températures légèrement supérieures [30] :



Les phases quadratique et orthorhombique montrent des propriétés ferroélastiques et dérivent de la phase cubique idéale par des rotations complexes des octaèdres TiO_6 autour des axes principaux [31].

A température ambiante, la pérovskite $CaTiO_3$ est orthorhombique (Pbnm). La figure 9 représente l'enchaînement des octaèdres d'oxygène dans ce matériau. Les paramètres de maille de $CaTiO_3$ ont été déterminés et affinés par plusieurs auteurs [31]. Le tableau 1 résume les valeurs trouvées dans la littérature. Les légères différences observées dans les valeurs des paramètres sont dues à la pureté des produits de départ, à la température de synthèse et à la forme du produit utilisé (poudre [31, 30] ou monocristal [32]).

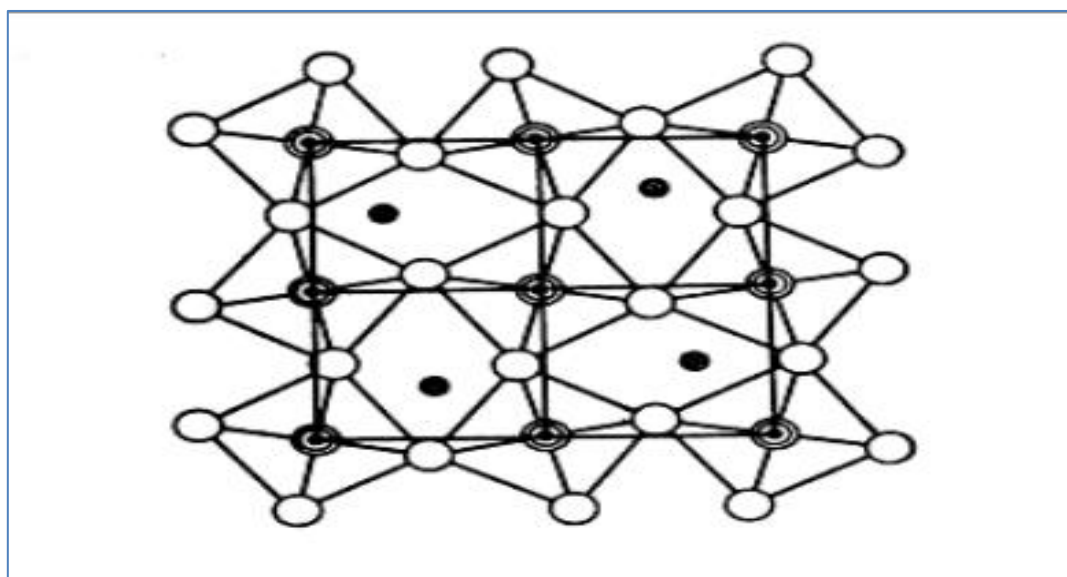


Figure 9 : Octaèdres d'oxygènes dans $CaTiO_3$ à température ambiante [33]

Tableau 1 : Paramètres de maille et volume de $CaTiO_3$ à température ambiante

a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
5,388(1)	5,447(1)	7,654(1)	224,63(1)
5,3857(13)	5,4457(12)	7,6460(16)	224,25(25)
5,3810(1)	5,4390(1)	7,6404(2)	223,61(1)
5,4346	7,6444	5,3833	223,65
5,3789(2)	5,4361(2)	7,6388(3)	223,36(3)

Dans le domaine des applications, des études sur les solutions solides des systèmes CaTiO_3 – lanthanides et CaTiO_3 – actinides ont montré le rôle important de ces composés dans le traitement et le stockage des déchets radioactifs [34]. De plus, CaTiO_3 et ses dérivés sont utilisés:

- en catalyse et en photocatalyse [34] ;
- en médecine comme prothèses biocompatibles [35] ;
- comme condensateurs [36] ;
- dans les télécommunications [37].

V.3 Titanate de strontium (SrTiO_3)

SrTiO_3 est une pérovskite qui appartient à la famille des paraélectriques. A température ambiante, SrTiO_3 a une permittivité diélectrique de 300 environ. La variation thermique de la constante diélectrique relative réelle ϵ_r suit la loi de Curie-Weiss avec une température de transition de $T_0 = -237,5$ °C. A basse température, en dessous de -269 °C, la permittivité atteint la valeur de 24000.

La maille est de symétrie cubique à température ambiante : symétrie du groupe spatial $\text{Pmm}3$, paramètre de maille $a = 3,905$ Å [38].

Les recherches structurales sur SrTiO_3 ont mis en évidence deux transitions de phases ; la première, du quadratique à l'orthorhombique, autour de -208 °C [39]. La deuxième, du quadratique au cubique a lieu entre -168 et -163 °C. La figure 8 représente la maille cubique de SrTiO_3 . La nature exacte de cette deuxième transition de phase du second ordre n'est pas encore bien comprise.

Le titanate de strontium est une céramique largement utilisée en électronique. Ses applications typiques sont :

- les condensateurs [44];
- les substrats pour la croissance cristalline [45];
- les applications en catalyse et en photocatalyse [46] ;
- les applications dans le domaine des micro-ondes [47].

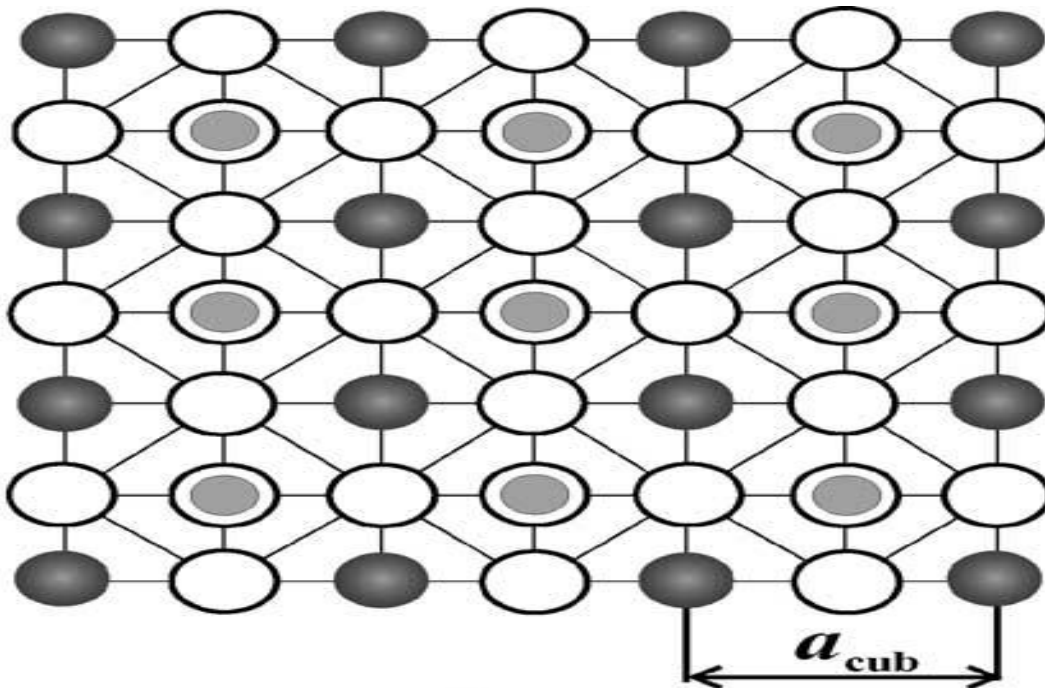
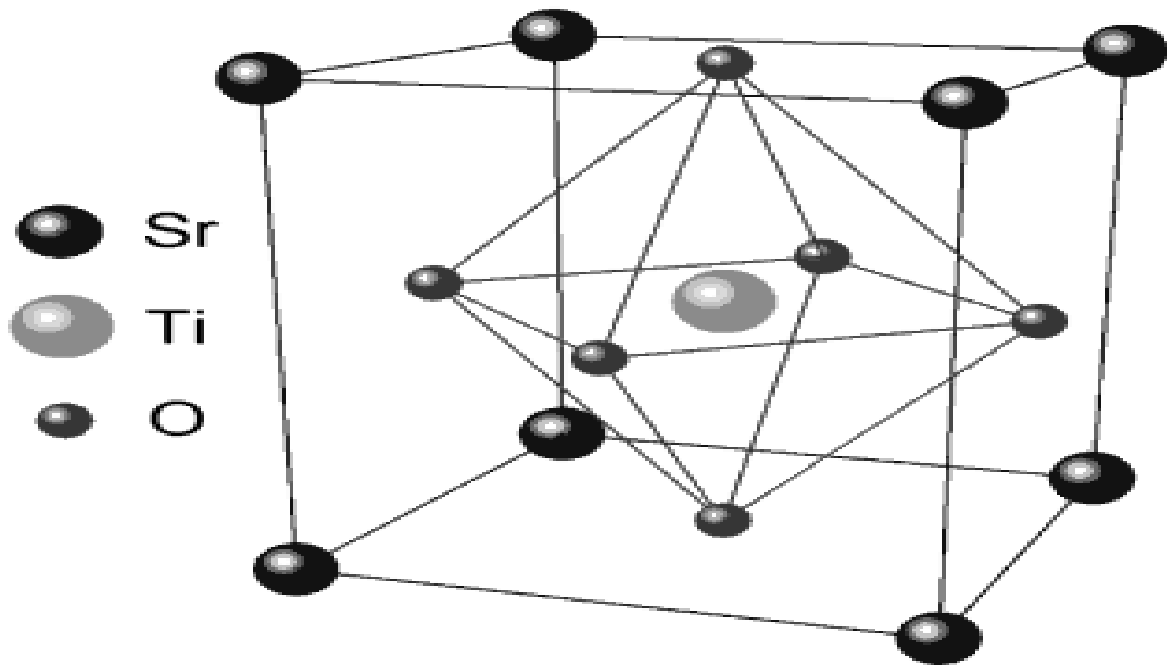


Figure 10 : Mailles cubique et quadratique de SrTiO₃ [40,43]

CHAPITRE II : TECHNIQUES DE SYNTHESSES ET DE CARACTERISATIONES

Ce deuxième chapitre regroupe des généralités sur les différentes méthodes de synthèse et de caractérisations des matériaux pérovskite

I. Techniques de synthèses

Les procédés d'élaboration des poudres céramiques de type pérovskite fait intervenir de nombreuses étapes qui peuvent être regroupées en quatre phases :

Il s'ensuit que la synthèse de la poudre et le procédé de frittage sont des étapes cruciales dans la fabrication des céramiques.

- élaboration de la poudre ;
- mise en forme des échantillons ;
- frittage à haute température ;
- rectification, finition.

Le choix d'une méthode de préparation est l'une des étapes la plus décisive qui requiert beaucoup d'attention. En effet, c'est à ce stade que se dessine la plupart des caractéristiques de la céramique (qualité, coût et la possibilité de mise en œuvre et la limite d'application).

I.1 Synthèse par voie solide

C'est le mode de préparation le plus classique, très utilisé dans l'industrie. Il consiste à faire un mélange de plusieurs oxydes solides à une température inférieure à leurs températures de fusion respectives de telle sorte que la réaction s'effectue à l'état solide.

Une telle réaction se produit d'abord à l'interface entre les grains des solides, puis se poursuit par diffusion des réactifs du cœur vers l'interface réactionnelle. L'élévation de la température accélère ce processus de diffusion à travers le solide. Cette diffusion est souvent l'étape limitante. En dépit d'une utilisation très répandue, cette méthode simple présente cependant plusieurs inconvénients :

- faible vitesse des réactions à l'état solide, cette vitesse dépend du cycle thermique utilisé (vitesse de chauffage et temps de recuit).
- mise en jeu de hautes températures qui nécessitent l'apport de grandes quantités d'énergie.
- inhomogénéité de la composition du produit final obtenu, la composition moyenne étant différente de la composition souhaitée.

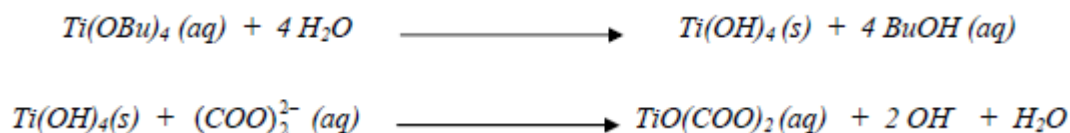
Pour éviter ces inconvénients et améliorer la qualité du produit synthétisé, on fait appel à des méthodes telles que la technique hydrothermale ou la méthode sol-gel.

Ces méthodes présentent l'avantage d'opérer à des températures plus faibles que celles utilisées dans le cas de la méthode de la voie solide [48].

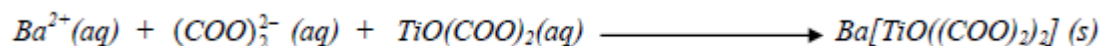
I.2 Synthèse par voie sol-gel

Le précurseur est un solide dans lequel les éléments métalliques du composé désiré sont présents. Par exemple, pour un oxyde MM'_2O_4 , on forme un sel mixte d'un oxyacide, tel qu'un acétate, contenant les cations M et M' dans le rapport 1 : 2.

Le précurseur est ensuite chauffé pour qu'il se décompose en formant le composé souhaité. Des produits homogènes sont ainsi formés à des températures relativement basses. L'inconvénient de cette méthode est qu'il n'est pas toujours possible de trouver un précurseur convenable. Cependant, cette technique permet d'avoir des produits solides dans lesquels la taille des grains est contrôlée, ce qui la rend très intéressante pour la synthèse de matériaux utilisés pour la fabrication des circuits électroniques modernes. La synthèse de $BaTiO_3$ est donnée à titre d'exemple pour illustrer ce procédé [49] :



L'addition d'une solution de chlorure de baryum précipite l'oxalate mixte de baryum :



Nombreux avantages qui sont en fait liés au rôle du précurseur organique intermédiaire possédant plusieurs fonctions :

- Il permet une meilleure homogénéité du dépôt pendant la phase d'évaporation, avec dégagement de HNO_3 .
- Il permet une formation plus aisée des oxydes mixtes par dégradation de la molécule Organique à basse température.
- Il permet la formation de cristallites beaucoup plus petites du fait d'une durée de pyrolyse moins longue et d'une température plus basse.

I.3 Synthèse par voie hydrothermale

La synthèse hydrothermale est caractérisée par un traitement thermique sous pression dans un autoclave contenant une solution aqueuse en présence d'oxydes ou hydroxydes.

La réaction se produit entre 100 et 350°C et la pression à l'intérieur de l'autoclave peut atteindre 15MPa [50]. Il est important de noter que la pression générée par le système est la fonction du taux de remplissage de la cuve, de la température de chauffage ainsi que des réactifs

utilisés. D'autres paramètres qui interviennent dans cette méthode de synthèse sont : le temps, la température, le pH et comme citer auparavant la nature des réactifs [51].

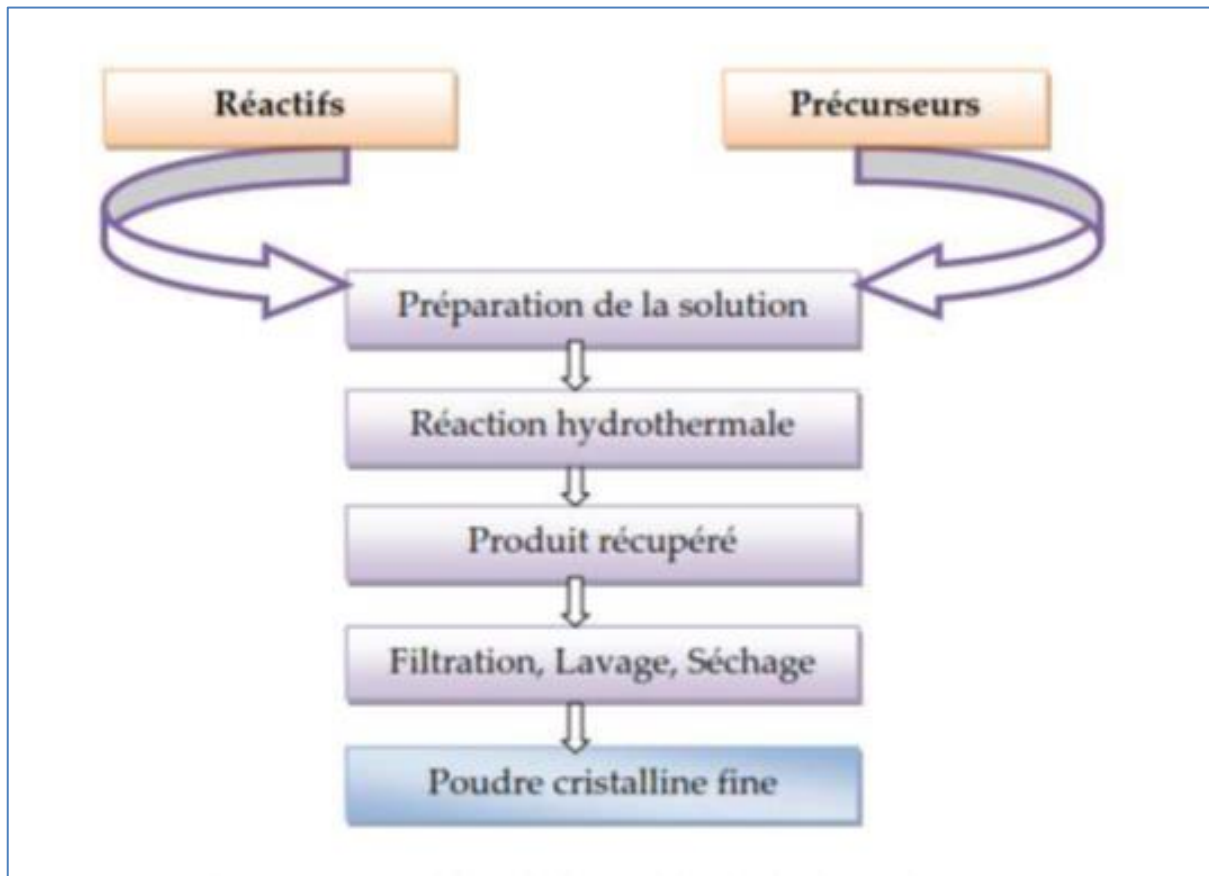


Figure 10 : Procédure de la synthèse hydrothermale

Les inconvénients de la synthèse hydrothermale sont principalement liés au grand nombre de variables qui interviennent :

- les réactifs utilisés ;
- les conditions de la température et de la pression ;
- le temps de réaction ;
- les conditions de pH du milieu...

* du fait de ce grand nombre de paramètres lors de la synthèse, les réactions sont parfois non-reproductibles et conduisent souvent à l'obtention de produits polyphasiques [51].

Cette méthode a des avantages suivant :

- L'utilisation de températures inférieures à celles utilisées dans les méthodes traditionnelles ou sol-gel et un taux de dépôt relativement élevé ;
- La possibilité de préparer des phases qui sont stabilisées sous pression et à températures élevées ;

- Homogénéité ;
- Obtention des particules ultrafines qui ne nécessitent pas le broyage.

II. Techniques de caractérisations

II.1 Analyse radiocristallographique sur poudre (rayon X)

L'analyse radiocristallographique sur poudre est une technique de base de la caractérisation des matériaux cristallins. Elle permet la détermination des diverses phases cristallines présentes dans un produit de synthèse et de délimiter ainsi la limite de phase lors de l'étude de tout système chimique.

Cette technique consiste à bombarder l'échantillon par un faisceau de rayons X monochromatique, produit grâce à une anticathode métallique.

L'intensité du rayonnement X diffracté est mesurée au moyen d'un détecteur, il tourne à une vitesse double de celle de l'échantillon.

Pour un angle d'incidence θ , l'angle mesuré par le déplacement du compteur sera donc 2θ . L'enregistrement réalisé est la courbe de l'intensité des rayons X diffractés en fonction des angles de diffraction.

Pour un échantillon sous forme de poudre on considère un nombre très grand de cristallites ayant des orientations aléatoires. La diffraction a lieu si la longueur d'onde de rayonnement est de la même grandeur que la séparation d'objet, et le rayonnement de rayon X est bien adapté pour étudier les arrangements des atomes en matériaux comme la longueur d'onde (le $\sim 1 \text{ \AA}$) et les distances interatomiques sont sur une échelle semblable.

La condition de diffraction est remplie si certaines cristallites ont une orientation telle que le faisceau incident de rayons X illumine un jeu de plans (h k l) sous un angle d'incidence satisfaisant l'équation de Bragg ce qui produit une réflexion de Bragg d'ordre n [18] :

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

d : distance inter-réticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques ;

- **θ : angle de Bragg = demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) ;**
- **n = ordre de diffraction (nombre entier) ;**

- λ = longueur d'onde des rayons X.

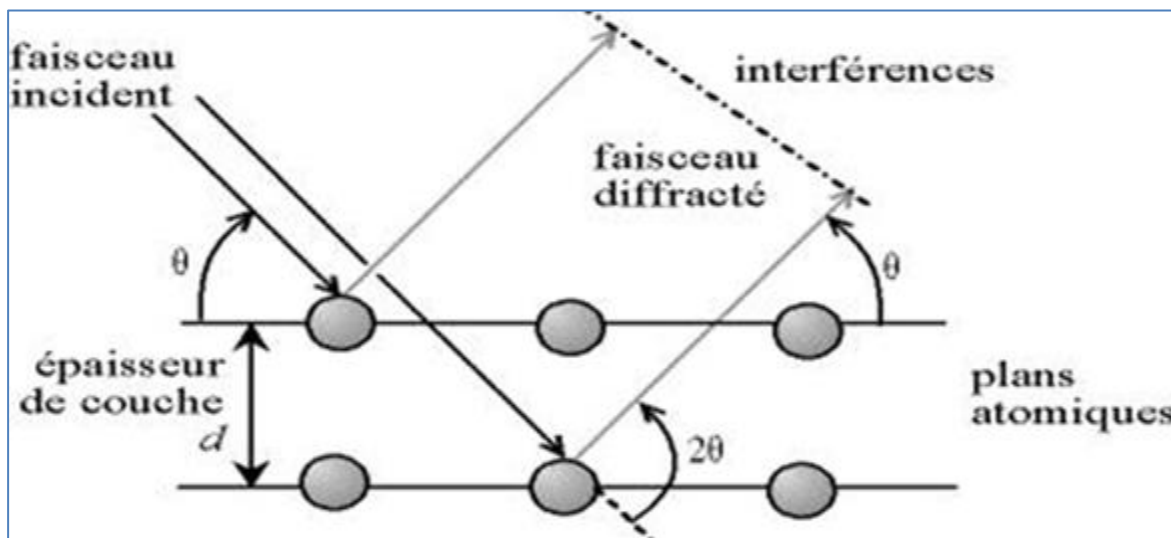


Figure 11 : Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives

II.2 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman et la spectroscopie infrarouge sont deux méthodes d'analyses vibrationnelles complémentaires. Elles sont basées sur la même origine physique : la vibration des liaisons entre atomes d'une molécule, qui correspond à des transitions permises entre les différents niveaux d'énergie vibrationnelle.

Lorsque la lumière monochromatique est dirigée sur une molécule, elle peut être diffusée ou absorbée. La majeure partie de la lumière diffusée le sera à la même fréquence que la lumière incidente. On appelle ce phénomène « diffusion de Rayleigh » ou « diffusion élastique ».

Cependant, une petite fraction de la lumière (~1 sur 10⁷ photons) sera diffusée de manière inélastique, à des fréquences différentes des photons incidents. La différence d'énergie entre la lumière incidente et la lumière diffusée est proportionnelle à l'énergie de vibration des molécules diffusantes. Ce processus d'échange d'énergie entre les molécules diffusantes et la lumière incidente est appelé effet Raman.

La spectroscopie Raman permet ainsi d'étudier des transitions vibrationnelles des atomes à partir du processus de diffusion inélastique de la lumière.

Le spectre Raman est alors constitué de bandes fines, dont les fréquences sont comprises entre 100 et 3000 cm⁻¹. L'intensité Raman correspond à un maximum centré autour de la position zéro du mode propre de vibration.

La spectroscopie Raman nous renseigne principalement sur :

- La nature du cristal (à la fois sa structure et sa composition chimique) ;
- L'état de cristallinité d'un minéral ;
- Son degré d'ordre. On peut également distinguer des cristaux polymorphes (composition chimique identique mais de structure différente).

✚ Principaux avantages de la spectroscopie Raman

- Pas de préparation de l'échantillon avant l'analyse ;
- Analyse non destructive ;
- Étude de solution aqueuses possible (l'eau diffuse peu en Raman) ;
- Résolution spatiale meilleur en microscopie.

II.3 La microscopie électronique à balayage MEB

La microscopie électronique à balayage est aussi un outil important dans le domaine des sciences des matériaux car elle permet la description morphologique, l'analyse de la composition et à l'étude de l'homogénéité du solide.

La préparation des échantillons est relativement facile, puisque la plupart des MEB seulement exige de l'échantillon à être conducteur.

Le fonctionnement du microscope électronique à balayage est fondé sur l'émission d'électrons produit par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction des différents types de radiations émises lors de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec la matière. Ces interactions donnent des informations sur la texture, la topographie et les caractéristiques de surfaces de poudres [51].

Le canon produit un faisceau d'électrons grâce à un filament de tungstène chauffé par un courant. Ce faisceau est accéléré par la haute tension (jusqu'à 30KV) créée entre le filament et l'anode. Il est ensuite focalisé sur l'échantillon par une série de 3 lentilles électromagnétiques en une sonde de moins de 4nm.

Le faisceau en touchant la surface de l'échantillon produit des interactions sont les suivantes :

- les électrons secondaires : image de la surface dont un contraste topographique, les pointes et les surfaces inclinées apparaissent plus brillantes que les surfaces plane.
- les électrons rétrodiffusés : ils donnent un contraste chimique lié au facteur de diffusion de l'atome et donc à son numéro atomique Z.

- émission de photons X : Des analyses qualitatives, identifications des éléments présents dans le matériau.

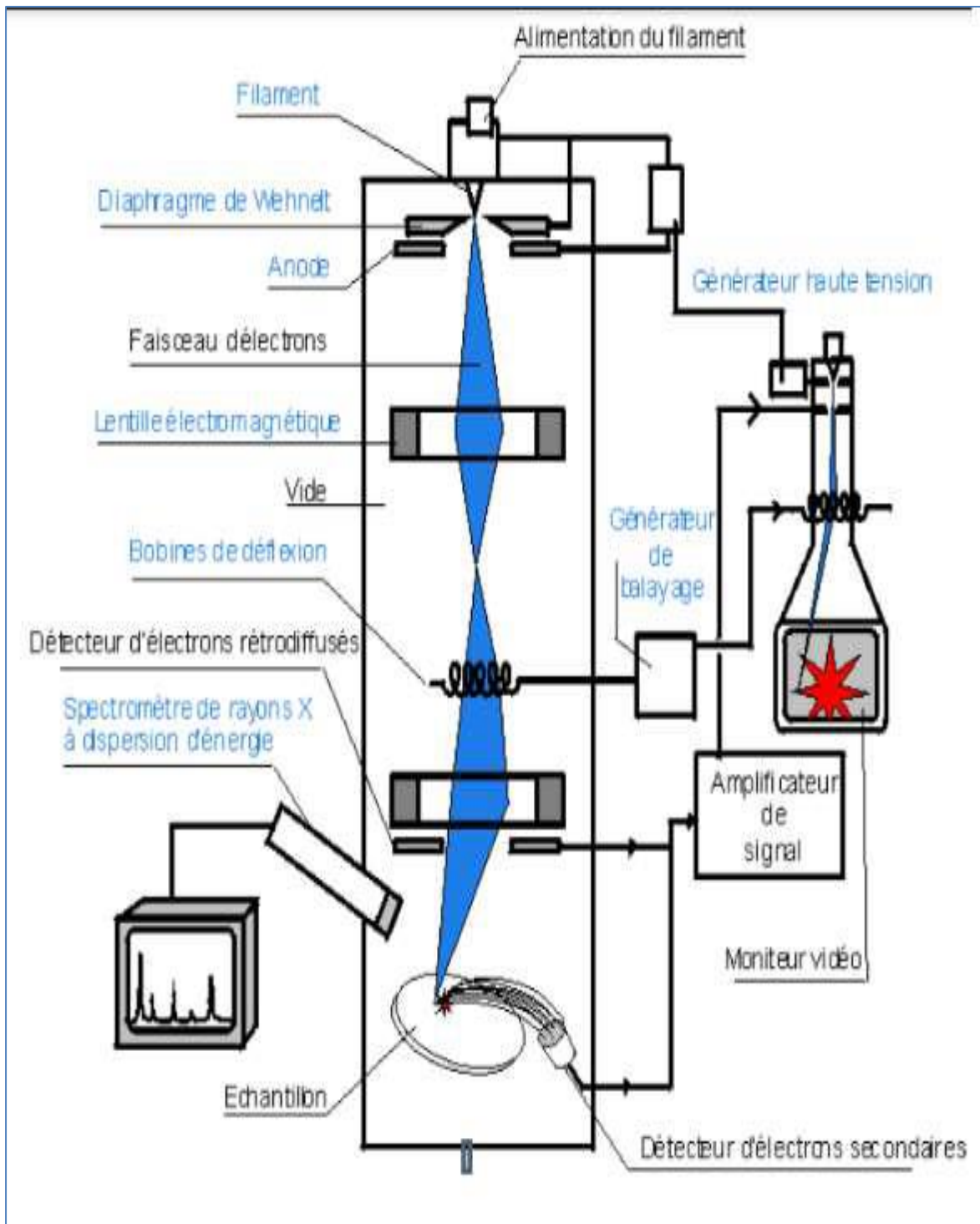


Figure 12 : Schéma et fonctionnement d'un microscope électronique à balayage

CHAPITRE III : ETUDE DES PHASES PEROVSKITES A BASE DE TITANATE

Dans ce chapitre, on présentera les résultats obtenus lors de l'élaboration des matériaux BT, CT, ST et les solutions solides $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$

$\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ (STCx) par voie solide.

Les différents composés obtenus ont été caractérisés par DRX, MEB et les mesures de spectroscopie Raman, ont été effectuées, y compris le composé CT qu'on n'a pas pu effectuer la caractérisation MEB.

Dernièrement, nous nous sommes intéressés à la réalisation d'une étude thermique des pastilles ST et STCx

I. Synthèse par voie solide des phases MTiO₃ (M= Ba, Ca, Sr)

Dans cette partie nous allons décrire les différentes étapes de synthèse des phases BT, CT, et ST par voie solide. Cette voie de synthèse peut être divisée en deux étapes :

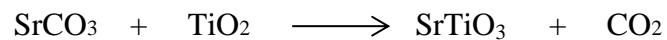
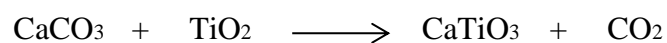
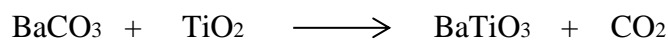
- La préparation des poudres suivie de pré-frittage.
- Le frittage.

La synthèse de ces matériaux s'effectue à partir des carbonates BaCO₃, CaCO₃, SrCO₃, et l'oxyde de titane TiO₂ sous forme de poudre à l'état solide, qui sont des produits commerciaux dont la pureté et le fabricant sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau 2: Produits utilisés lors de la synthèse

Produits	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Fournisseur
TiO ₂	79.90	99	Riedel-de Haen
BaCO ₃	197.35	99	Polyscience Inc
SrCO ₃	147,63	99	Polyscience Inc
CaCO ₃	100.0869	99	Polyscience Inc

Les titanates BaTiO₃, CaTiO₃ et SrTiO₃, sont préalablement préparés à partir des carbonates BaCO₃, CaCO₃ et SrCO₃, et l'oxyde de titane TiO₂, présentent en quantité stœchiométriques selon les réactions à l'air suivantes :



Les mélanges sont ensuite broyés et homogénéisés pendant une heure dans un mortier en porcelaine. Cette opération a pour but de réduire la taille des particules.

Cet étape est poursuivie d'un chamottage à une température de 400 °C / 3h avec une montée de température du four de 5 °C/min (figure 14), afin d'éliminer toute trace d'eau, et du carbonate se forme de CO₂. Ensuite, on effectue un autre broyage 30 min pour assurer l'homogénéité des grains. La poudre obtenue est divisée en deux, pour réaliser deux calcination à des températures différentes de 900 °C et 1000°C pendant 4h. Les poudres récupérées sont broyées pendant 30 min pour avoir une granulation fin et homogène .

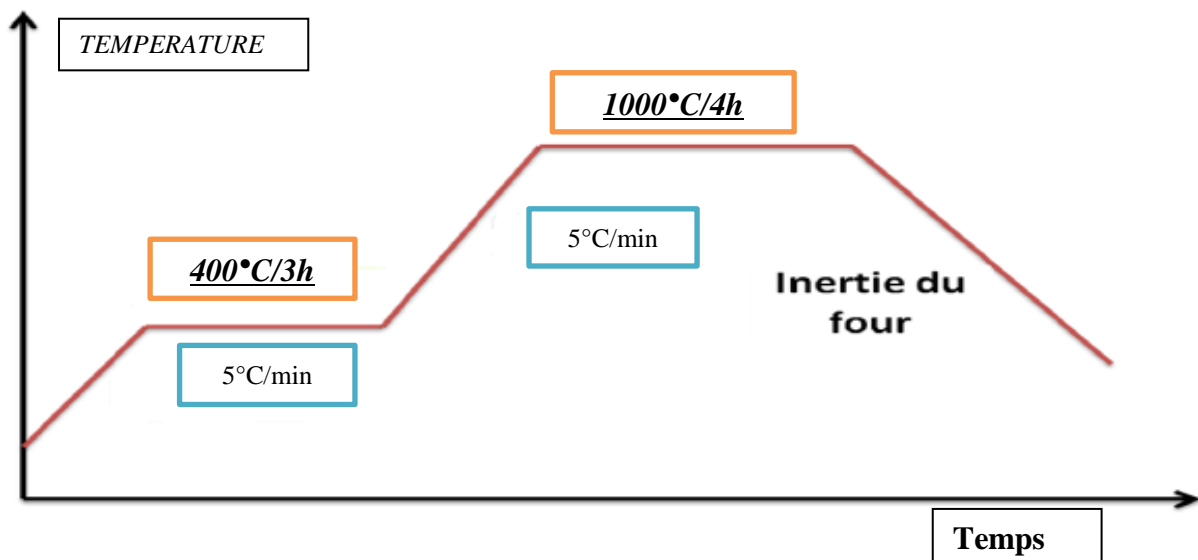


Figure 13 : Cycle de calcination des poudres

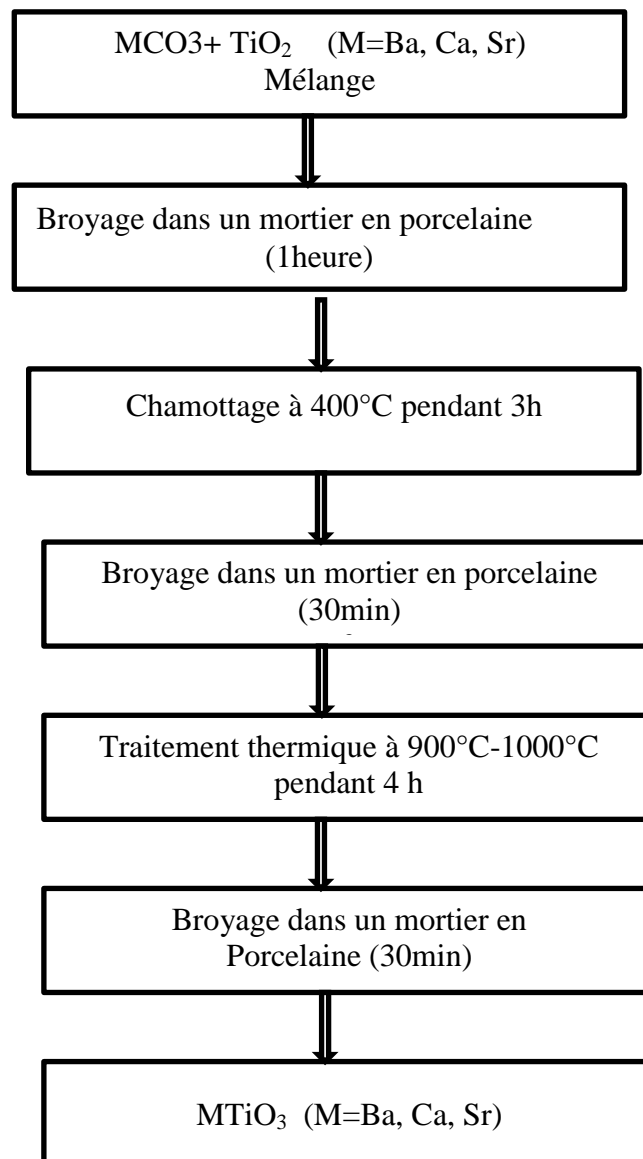


Figure 14 : procédé de synthèse par voie solide des phases $MTiO_3$ ($M=Ba, Ca, et Sr$)

II. caractérisation de Titanate baryum de ($BaTiO_3$)

II.1 Caractérisation par diffraction de Rayon X (DRX)

La figure 16 donne le spectre de rayon x de la phase BT préparé par voie solide à 900°C et 1000°C pendant 4 heures.

L'étude radiocristallographique sur poudre à température ambiante montre que la poudre BT cristallise dans la phase pérovskite pure, sans présence de phases secondaires à partir de 900°C ; D'autre part l'analyse des pics obtenus montre que nos résultats sont en très bon accord avec ceux de la littérature (fig.16) [52].

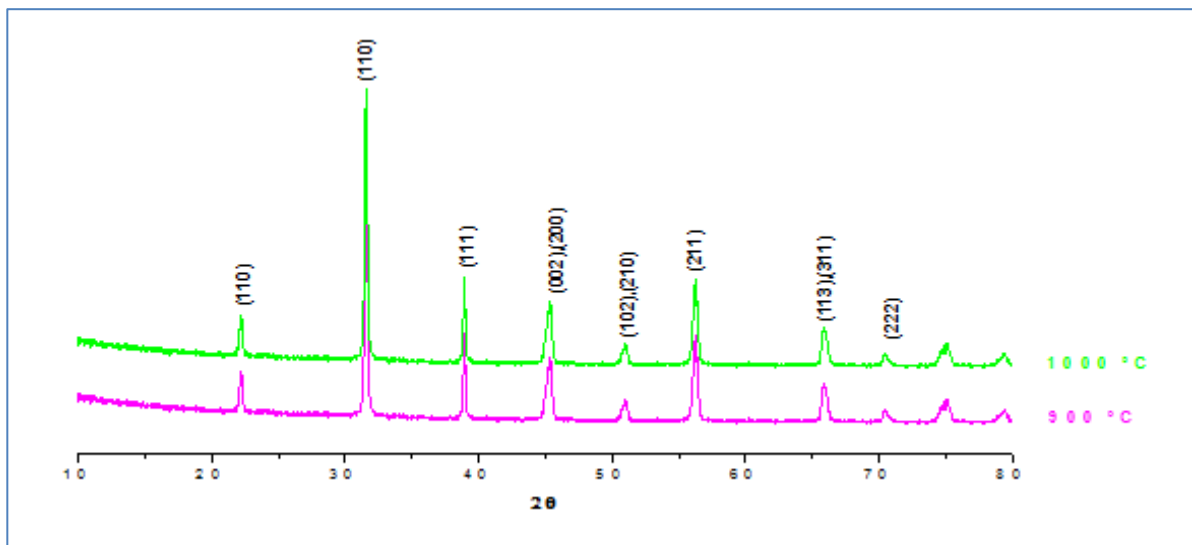


Figure 15 : diagrammes de diffraction des rayons x de la phase BT obtenue à différentes températures de calcination pendant 4h

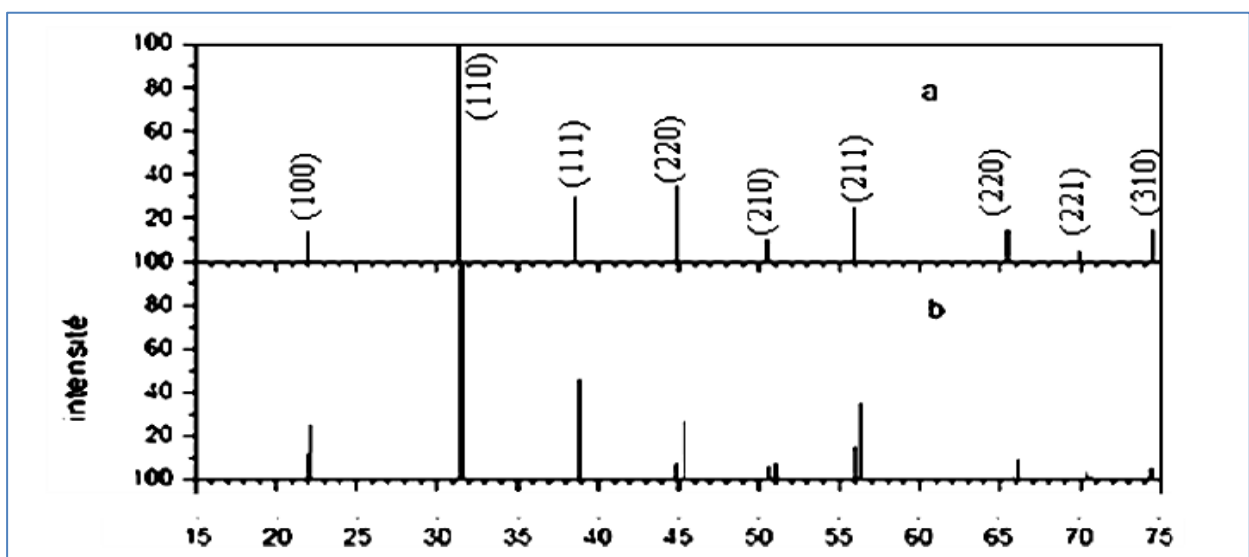


Figure 16 : Cartes cristallographiques pour la poudre de $BaTiO_3$, pour la forme a) cubique et b) tétraédrique [52]

L'analyse des spectres de RX montre la juxtaposition des deux pics (002) et (200) à la position $2\theta = 45.37$ pour la température de 900 °C (figure 18). Lorsque la température de calcination augmente (jusqu'à $T=1000\text{ °C}$) les deux pics se séparent.

La présence de ces deux pics montre une transition vers la phase quadratique en fonction de la température [53, 54, 55].

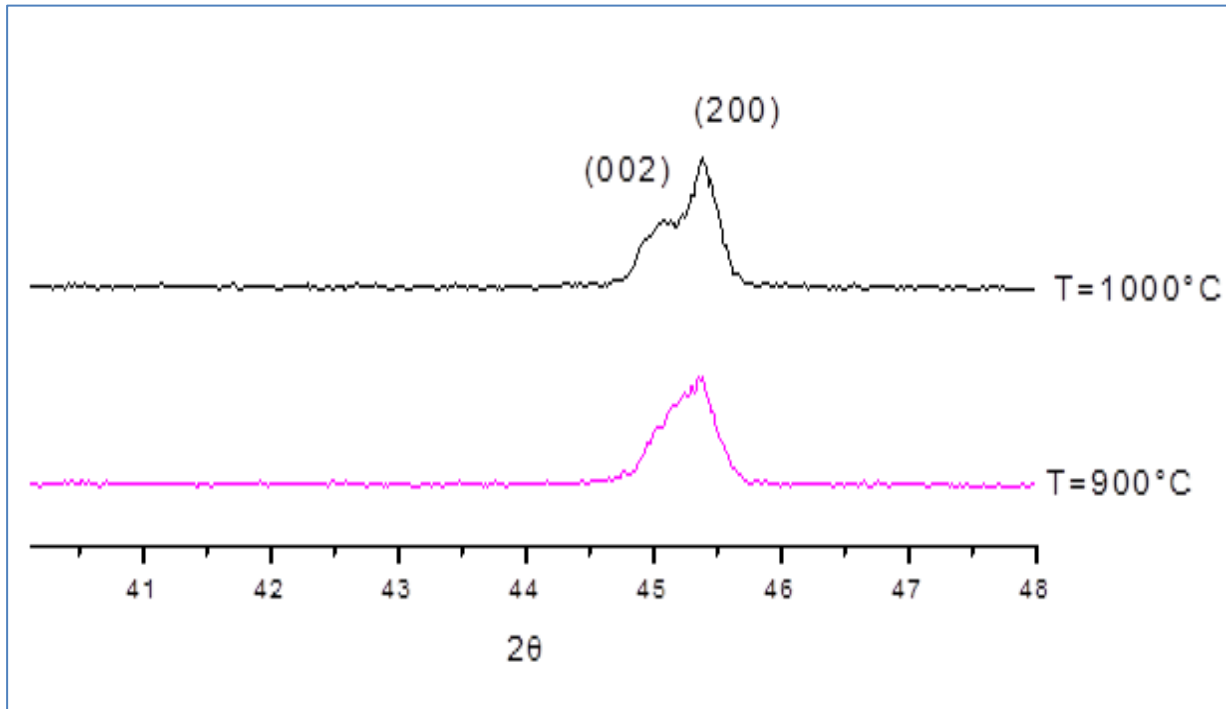


Figure 17 : zoom de pic (200) dans l'intervalle $[40^{\circ}, 50^{\circ}]$

D'autres données extraites à partir de ces résultats de diffraction sont rassemblées dans le tableau 3. Pratiquement aucun changement remarquable de volume n'est détecté lors des changements de la température de calcination, tandis que le rapport c/a (Quadracité) augmenté avec l'élévation de la température de calcination.

Tableau 3: Paramètres, le rapport c/a et le volume de la maille de BT élaboré par voie solide à 1000 °C pendant 4h

Température de de calcination ($^{\circ}\text{C}$)	Paramètres de maille $a = b \neq c$ (Å)	Quadracité (c/a)	Volume (Å^3)
900	$a = 3.9987$	1.00592	64.3165
	$c = 4.0224$		
1000	$a = 3.9968$	1.00725	64.3097
	$c = 4.0258$		

II.2 Caractérisation par spectroscopie Raman

Les propriétés vibrationnelles du titanate de baryum sont connues depuis une cinquantaine d'années grâce aux études de Bobovich et Bursian [56], Ikegami [57] et Perry et Hall [58], mais il a fallu attendre les travaux de Pinczuk en 1967 pour obtenir les premiers spectres Raman polarisés du titanate de baryum. Le tableau 4 présente l'attribution des fréquences des phonons optiques du titanate de baryum dans l'état ferroélectrique [59].

Tableau 4: Attribution des fréquences des phonons optiques du titanate de baryum dans l'état ferroélectrique [59]

Fréquence (cm ⁻¹)	Symétrie
36	E(TO)
170	A ₁ (TO)
180	E(TO), E(LO)
185	A ₁ (LO)
270	A ₁ (TO)
305	E(TO + LO)
305	B ₁
463	E(LO)
475	A ₁ (TO)
486	E(TO)
518	E(TO)
520	A ₁ (TO)
715	E(LO)
720	A ₁ (LO)

Les spectres Raman du BT préparé par voie solide à différentes températures de calcination pendant 4 heures sont représentés dans la figure 18, on observe une bande intense large et asymétrique due au recouvrement des modes A(TO₁), A(LO₁) et A(TO₂), entre 200cm⁻¹ et 280cm⁻¹.

On y remarque aussi une bande étroite à 305cm⁻¹ associée aux modes B₁ et E (TO₃+LO₂), et une bande large et asymétrique à 520 cm⁻¹ associée aux modes A₁(TO₃), et E(TO₄) et une autre bande large (peu intense) à 720 cm⁻¹ associée aux modes A₁(LO₃) et E(LO₄).

En effet, un grand nombre de chercheurs se mettent d'accord sur le fait que la présence du mode E (TO₃) vers 305cm⁻¹ qui provient du mode inactif de la phase cubique, est une caractéristique de la phase tétragonale de la maille de BT.

Aussi les modes observés sur nos spectres Raman nous confirment que notre échantillon BT cristallise dans la phase quadratique. Cela est en accord avec les résultats de DRX.

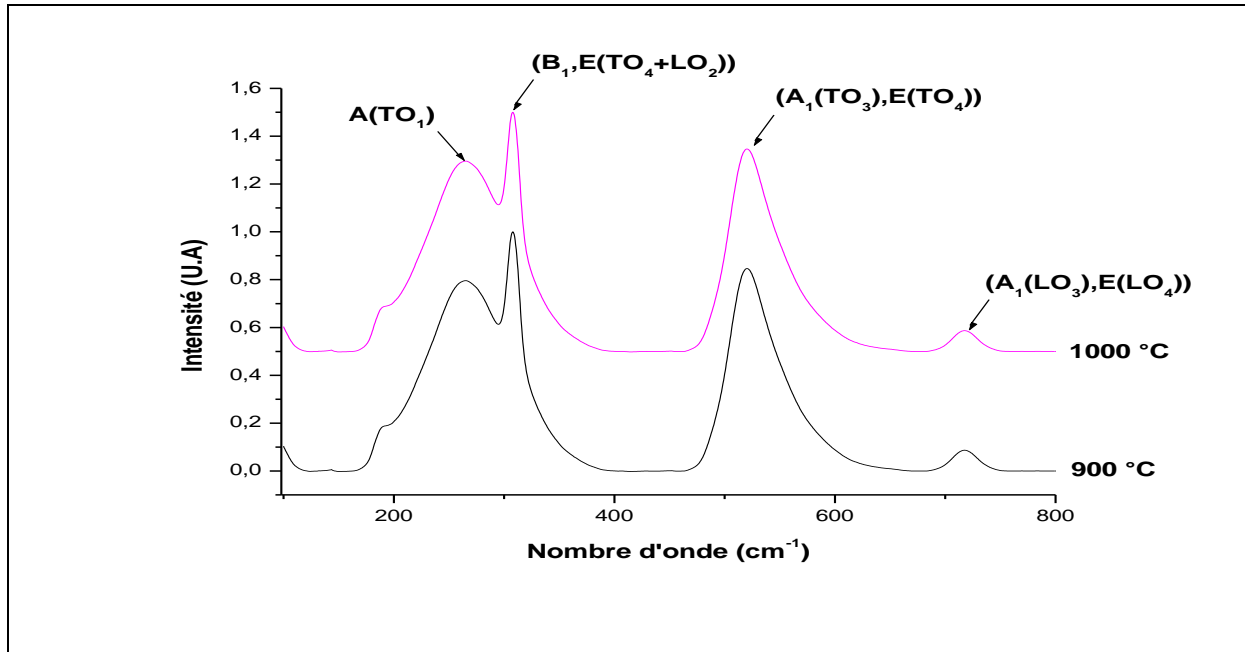


Figure 18: spectres Raman à température ambiante de BT calciné différentes températures dans la gamme de fréquence 100-800 cm⁻¹

II.3 Caractérisation par microscope électronique à balayage

II.3.1 Mise en forme de l'échantillon

La poudre été broyée pour obtenir des particules fines et homogènes. Avant la mise en forme des pastilles, les échantillons sont plastifiés de l'alcool polyvinylique (APV) (qui sert à éliminer l'apparition des fissures à la surface des pastilles lors de l'utilisation de la pastilleuse). La poudre est ensuite séchée à l'étuve à une température de 70°C pendant une heure, puis elle est broyée une autre fois, pour avoir une bonne distribution de l'APV.

Le mélange (poudre BT+APV) est compacté par pressage uni-axial à une pression de 8 Tonnes, sous forme de pastilles de 12.5 mm de diamètre, et d'épaisseur proche de 1mm.

La pastille est alors frittée dans le four à 1000°C pendant 4 heures.

Le frittage est défini comme une consolidation par action de la chaleur d'un agglomérat granulaire plus au moins compact, sans fusion d'un ou de plusieurs de ses constituants. Cette évolution entraîne une diminution importante(ou bien complète) de la porosité initiale.

Le processus suppose qu'au moins une phase solide existe constamment pendant tout le traitement thermique, de façon à conserver une certaine stabilité de forme et de dimension au système considéré.

II.3.2 Microstructure du composé BT

La figure 19 présente la microstructure des différents échantillons du composé BT élaboré par voie solide et fritté à différentes températures (900, 1000 °C) ; les deux micrographes de BT montre que la texture est uniforme et que les grains sont bien répartis.

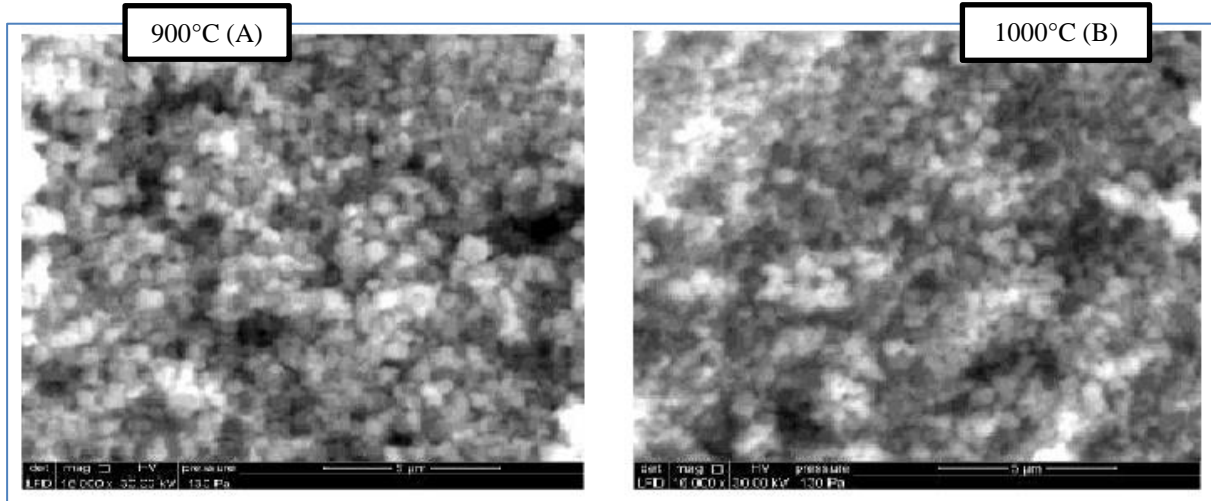


Figure 19: Microstructure du composé BT Elaboré par voie solide et calciné à 900 et 1000°C / 4h

La taille des grains augmente de 320 nm pour la planche A à 395 pour la planche B avec l'élévation de la température de calcination. Cette évolution est en accord avec celles obtenues par Teraoka et col [60] et Lombardo et col [61] : une température de calcination plus élevée entraîne la formation de grains de plus grande taille. En particulier, l'augmentation de la taille de particule est relativement grand pour l'échantillon calciné à 1000°C dans le tableau 5.

Tableau 5: l'évolution de la taille des grains en fonction de la température de calcination.

Température de calcination (°C)	900	1000
Taille des grains (nm)	320	395

III. Caractérisation de Titanate de calcium (CaTiO_3)

III.1 Caractérisation par diffraction de Rayon X (DRX)

La figure 20 donne le spectre de rayon x de la phase CT préparé par voie solide à 900 et 1000°C pendant 4 heures.

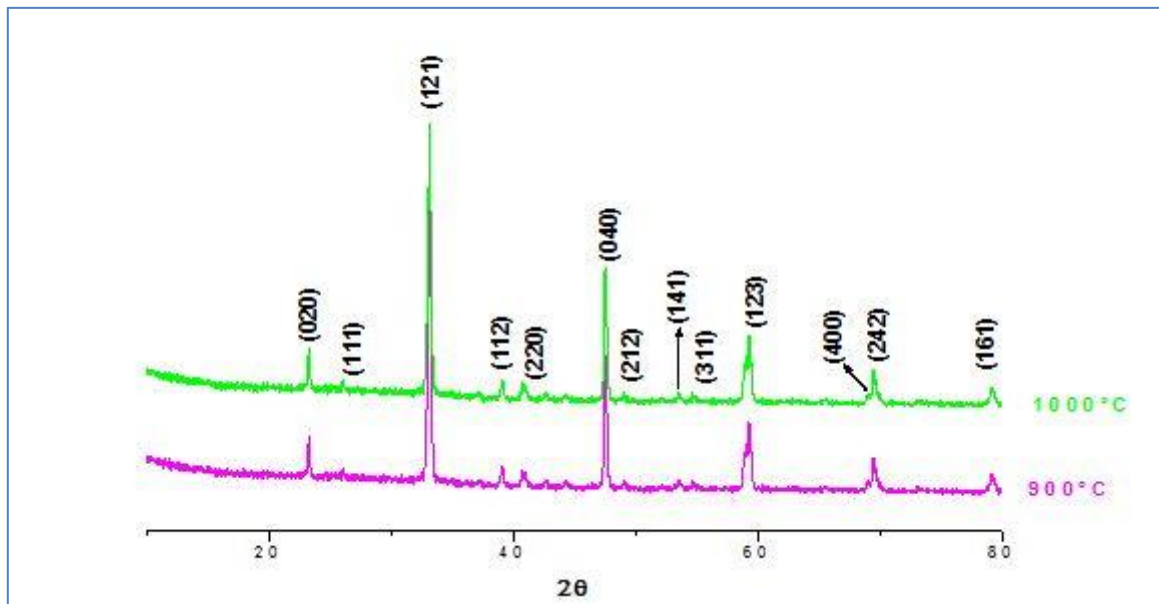


Figure 19: Diffractogrammes de rayons X de poudre CaTiO_3 calcinées à 900°C et 1000°C/4

L'indexation des deux spectres de DRX, nous révèle que le composé CT cristallise dans la phase pérovskite pur.

La phase CaTiO_3 est confirmée en comparant les modèles RDX observés avec les inorganiques respectifs Modèle de base de données de structure de cristal (ICSD) [65].

Immédiatement Après la calcination 1100°C, la plupart des pics RDX sont identifiés comme appartenant à la phase CaTiO_3 de type orthorhombique dans Accord avec le CIRD n ° 98-007-7005. Les petits sommets RDX sont tracés par l'ICSD comme étant des rutilés résiduels, de l'anatase et de l'oxygène. Après un nouveau recuit à 1240 ° C, tous les pics RDX Sont totalement compatibles avec l'ICSD, confirmés comme étant ceux d'un Structure orthorhombique monophasée CaTiO_3 (Pnma). Après une rationalisation du profil RDX monophasé, le réseau raffiné montre que les paramètres du CaTiO_3 sont en accord étroit Avec les données de la littérature pour CaTiO_3 [65].

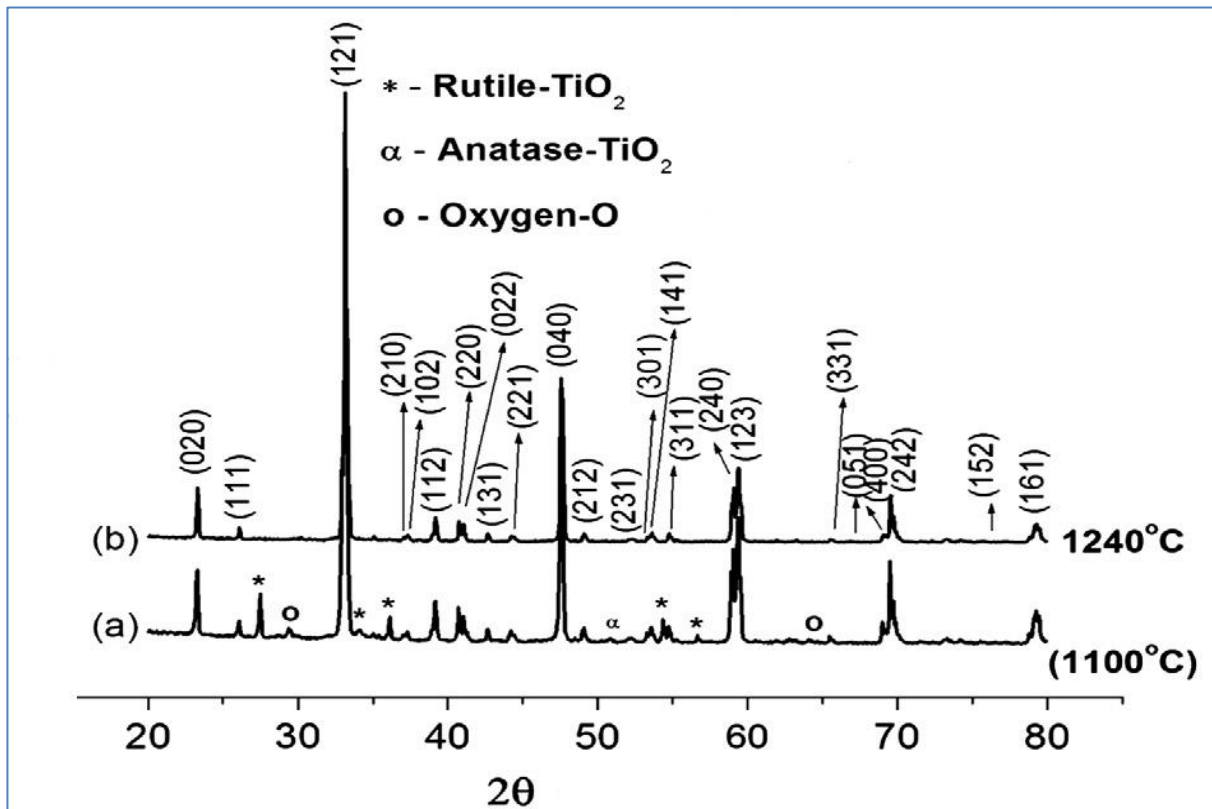


Figure 20 : Les diagrammes de diffraction des rayons X (XRD) de CaTiO_3 calcinés à : (a) 1100°C et (b) 1240°C [65]

Le tableau 6 montre une légère augmentation des paramètres (a, et b) alors que le paramètre (c) reste constante, tandis que le volume de la maille augment.

Tableau 6: Variation des paramètres et le volume de maille des poudres CT calciné à 900°C et 1000°C (4h)

Température de calcination $^\circ\text{C}$	Paramètres de maille $a \neq b \neq c$ (Å)	Volume (Å 3)
900	$a = 5.3814$	223.457
	$b = 5.4353$	
	$c = 7.6397$	
1000	$a = 5.3796$	223.559
	$b = 5.4396$	
	$c = 7.6397$	

III.2 Caractérisation par spectroscopie Raman

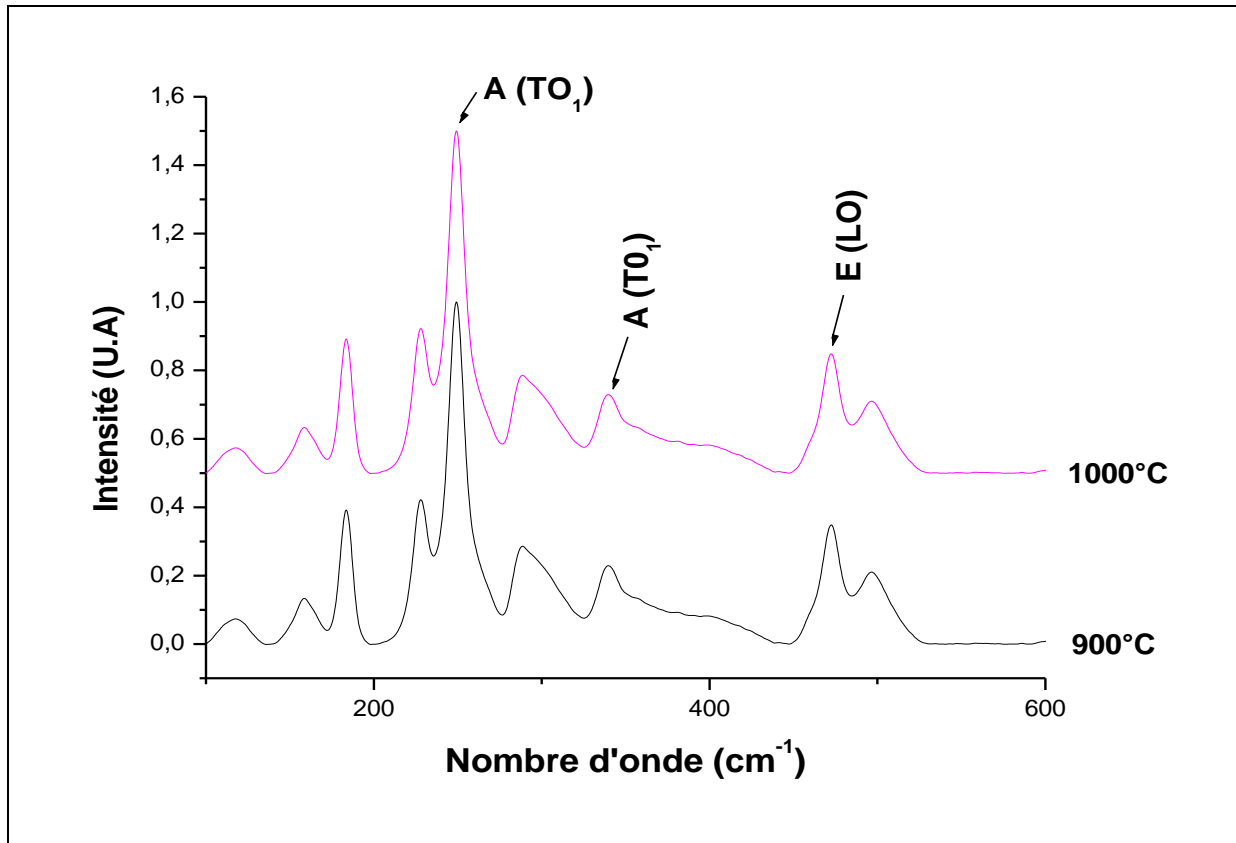


Figure 21: spectres Raman à température ambiante de CT calciné a différentes températures dans la gamme de fréquence 100-600cm-1

La figure 22 montre les différents modes du spectre Raman, une bande intense large et asymétrique due au recouvrement des modes A (TO₁), A(LO₁) et A(TO₂), entre 200cm⁻¹ et 280cm⁻¹. On y observe aussi deux bandes étroites à 463 cm⁻¹ associée au mode E (LO).

En effet, un grand nombre de chercheurs se mettent d'accord sur le fait que la présence de bande vibratoire à environ 463 cm⁻¹ a été observée pour la phase orthorhombique de CaTiO₃ [66]. Cela confirme que notre échantillon CT cristallise dans la phase orthorhombique. Cela en accord avec les résultats de DRX.

IV. Caractérisation de Titanate de strontium (SrTiO₃)

IV.1 Caractérisation par diffraction de Rayon X (RDX)

La figure 23 donne le spectre de rayon x de la phase ST préparé par voie solide à 900 et 1000°C pendant 4 heures.

L'analyse de spectre nous montre que le matériau ST se cristallise dans la phase pérovskite pure de symétrie cubique, sans présence de phase secondaire à partir de 900 °C, avec l'apparition de deux pics (210) à la position $2\theta = 52.2261$ et (300) à la position $2\theta = 72.6289$ dans la température 1000°C qui sont caractéristiques de la phase ST pure [67].

Le spectrogramme (La figure 24) ne révèle que la phase titanate de strontium de structure cubique et correspondant à la fiche JCPDS 00-005-0634.

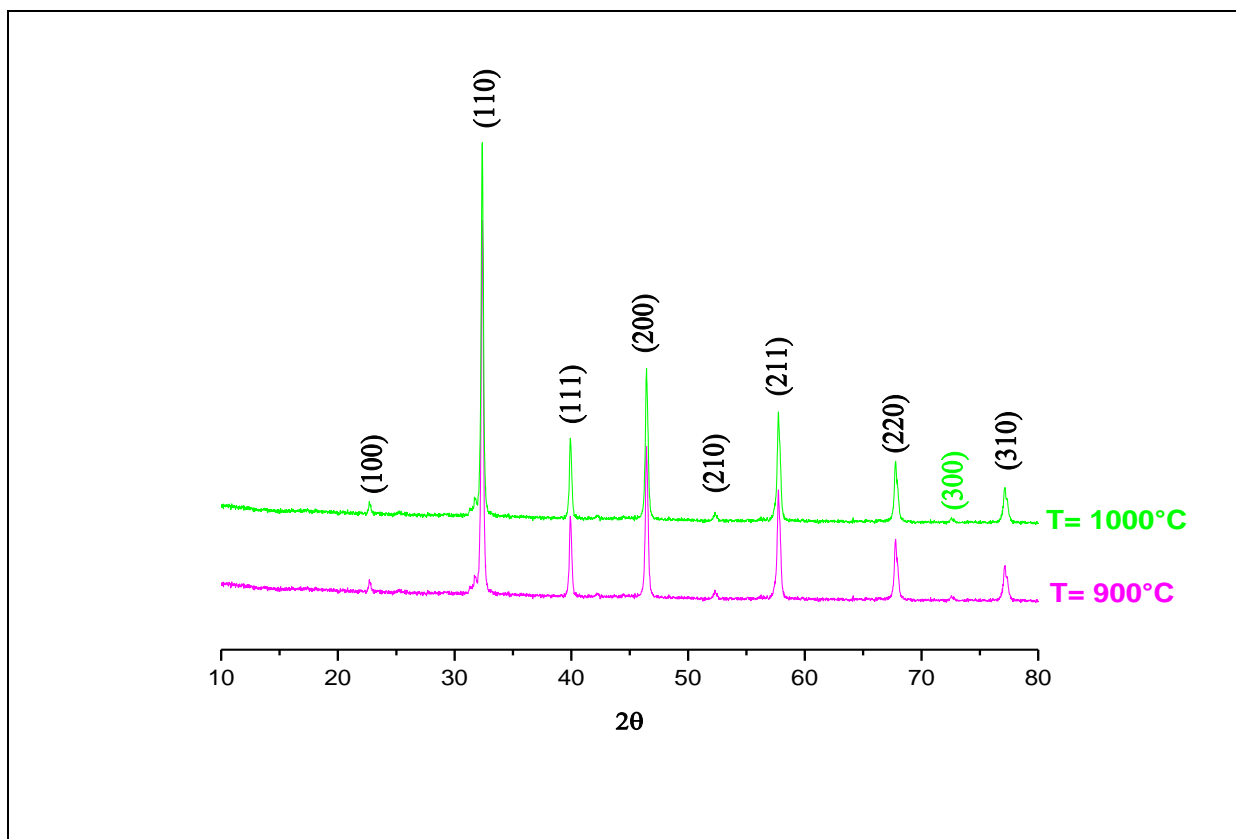


Figure 22: Diffractogrammes de rayons X de poudre SrTiO₃ calcinées à 900°C et à 1000°C pendant 4h

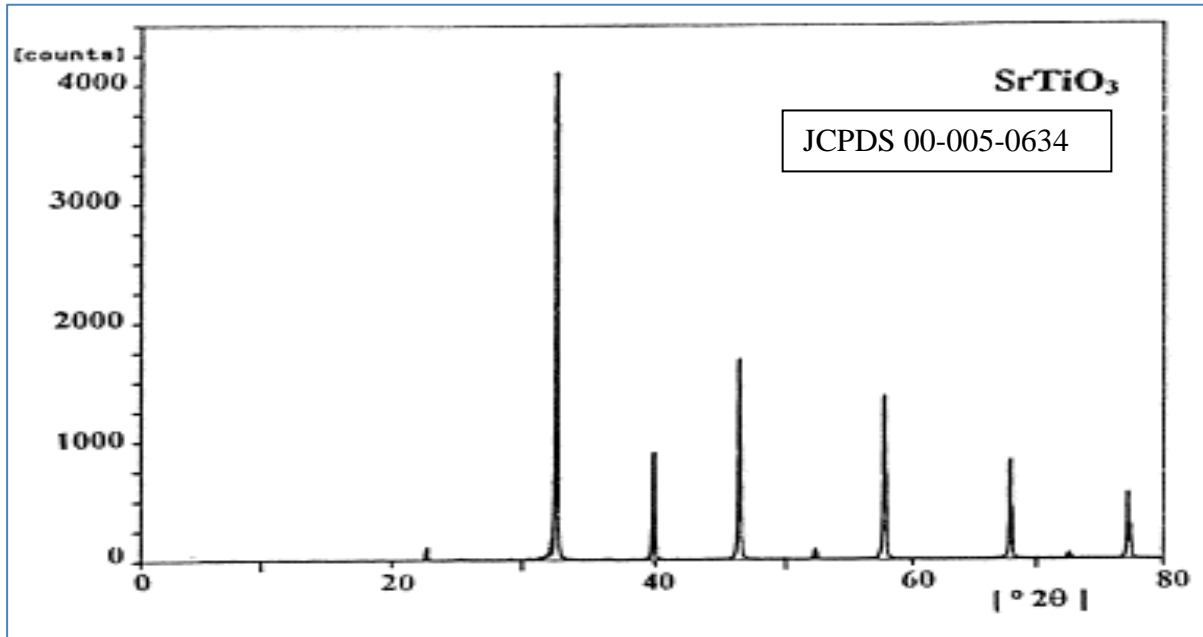


Figure 23: Diffractogrammes de rayons X de poudre SrTiO₃ calcinées à 1000°C

Le tableau 7 montre l'évolution de paramètre cristallin (a) et du volume avec la température. Dans le cas où la température de calcination est de 900°C, le paramètre de maille (a) et le volume sont supérieures à ce où la température de calcination est de 1000°C.

Tableau 7: Paramètres a et le volume de la maille de ST élaboré à différentes températures par voie solide pendant 4h

Température de de calcination (°C)	a=b =c (Å°)	Volume (Å°) ³
900	3.9048	59.5382
1000	3.9037	59.4879

IV.2 Caractérisation par spectroscopie Raman

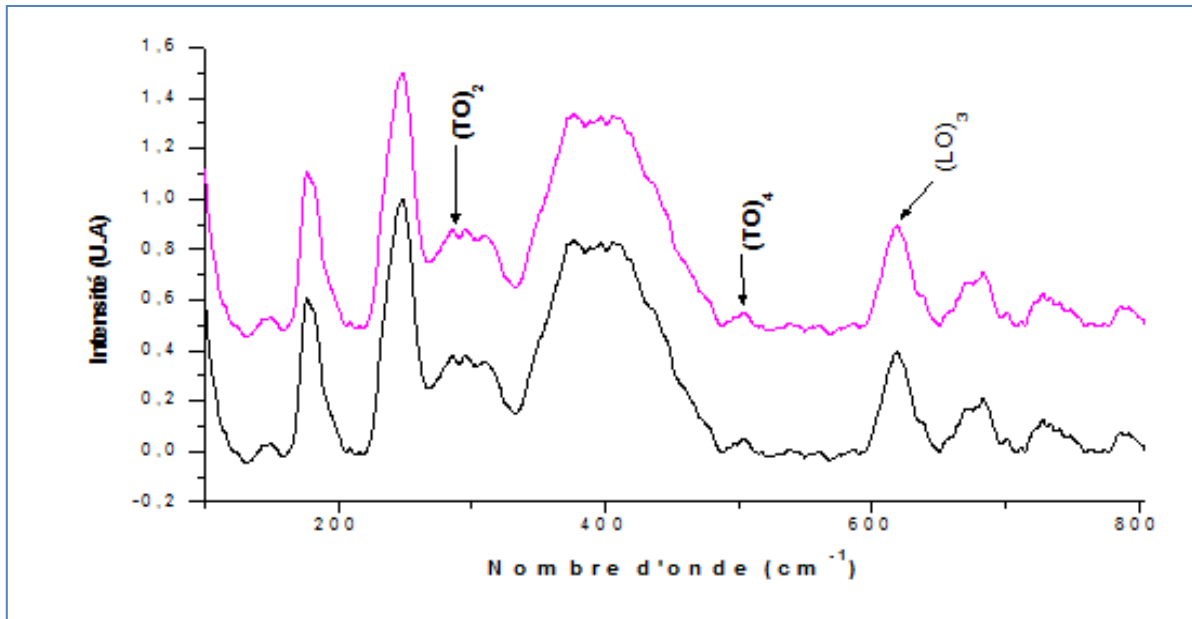


Figure 24 : spectres Raman à température ambiante de ST calciné à différentes températures dans la gamme de fréquence 100-800 cm^{-1}

Aucune contribution à la diffusion Raman dans SrTiO_3 ne provient d'une modulation de la polarisation de l'oxygène dans la direction des ions de titane voisins. Cela soutient l'idée D'une forte anisotropie de la polarisation de l'oxygène dans la diffusion Raman dans SrTiO_3 et par conséquent, dans des autres pérovskites oxyhydriques [68].

Le spectre Raman de SrTiO_3 montre l'existence de modes polaires $(\text{TO})_2$, $(\text{LO})_3$ et $(\text{TO})_4$ dans notre échantillon.

Ces modes observés sur nos spectres Raman indique que notre échantillon ST cristallise dans la phase cubique. Cela en accord avec les résultats de DRX.

IV.3 Caractérisation par microscope électronique à balayage

L'observation de l'échantillon (figure 26) nous révèle une microstructure poreuse en surface et au cœur des agglomérats de petits grains bien répartis et dense dont la taille est de l'ordre du micron.

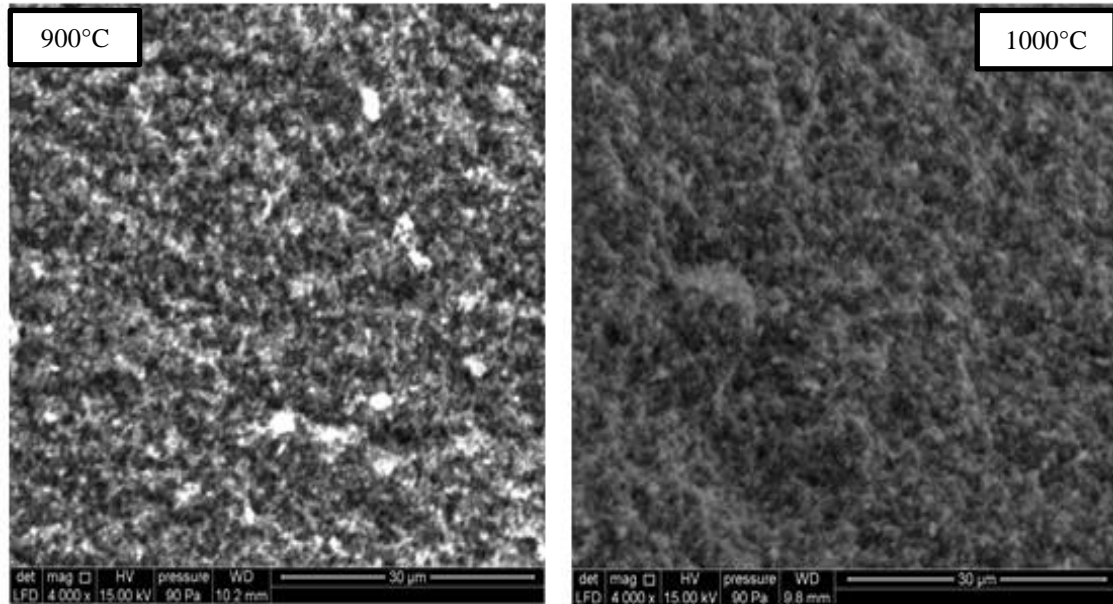


Figure 25: Microstructures du composé ST Elaboré par voie solide et calciné à différentes températures pendant 4

V. Etude des solutions solide

Le réseau pérovskite est un ensemble très compact qui ne permet pas la formation des compositions interstitielles. En revanche, de nombreuses substitutions sont possibles sur les sites A ou B. chaque composition ainsi obtenue peut présenter une structure pérovskite distordue, en fonction de la taille des cations occupant les sites A et B.

Ainsi nous avons essayé de reprendre des études de substitution à la fois sur le site B par la synthèse de $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.01, \text{ et } 0.15$) et le site A par l'élaboration de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ($x = 0, 0.5, 0.75$). Les premiers résultats observés, sont présent ci-dessus.

V.1 Synthèse et caractérisation de $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$

Dans cette partie nous allons doper le BT avec différents pourcentage de Zr selon la formule $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$). Pour la synthèse de cette poudre BTZx nous avons adopté le même procédé de calcination utilisée pour obtenir la cristallisation de la poudre BZ à $1000^\circ\text{C}/4\text{h}$.

La figure 27 donne les spectres de DRX des poudres BTZ_x (x = 0, 0.05, 0.01, et 0.15), calcinées à 1000°C pendant 4 heures. Elle montre la cristallisation des poudres dans la phase pérovskite avec la présence de microphase secondaire. L'augmentation du taux de dopage provoque le déplacement de la position du pic (220) vers les plus bas angles (fig. 29), en raison du fait que le rayon ionique de Zr⁴⁺ (0,72 Å) est supérieur à celui de Ti⁴⁺ (0,605 Å), Ceux-ci indiquent l'incorporation de Zr dans BT.

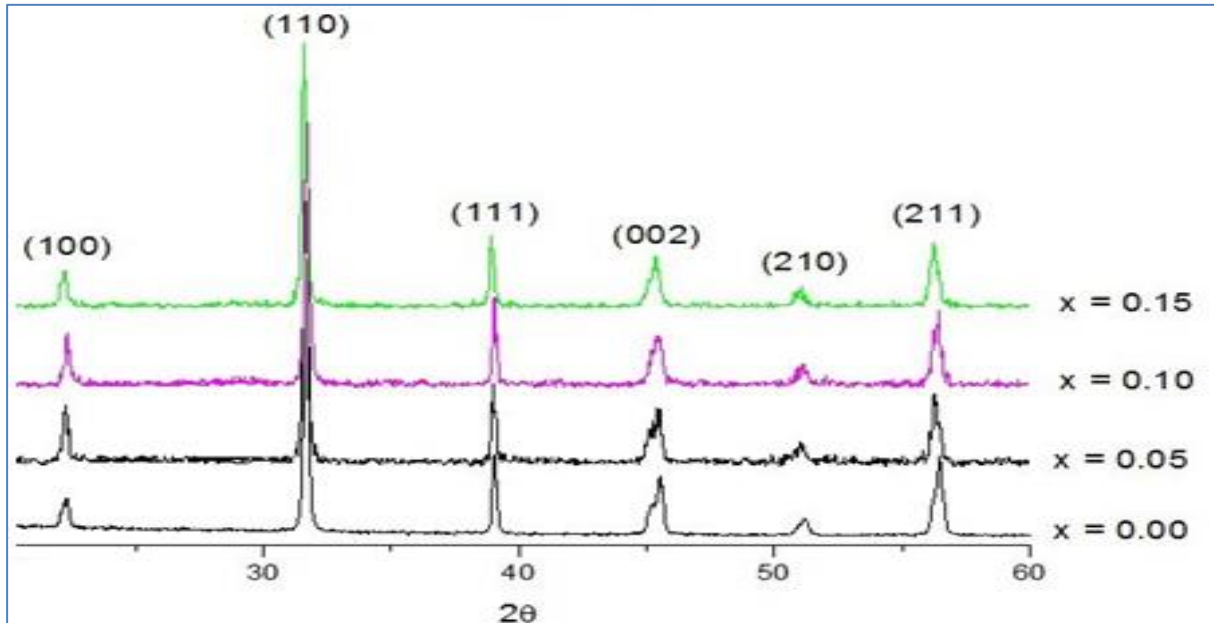


Figure 26: Diffractogrammes des rayons X des poudres BaTi_{1-x}Zr_xO₃ calcinées à 1000°C pendant 4h

Pour x=0 figure 28, on note bien la présence des pics (200) et (002) qui sont caractéristiques de la phase quadratique, [72]. Alors l'augmentation en taux de zirconium provoque la fusion de deux pics et pratiquement à 10% on arrive à un pic plus étroit. Ce qui montre donc la transition de phase quadratique-pseudo cubique. (fig. 29).

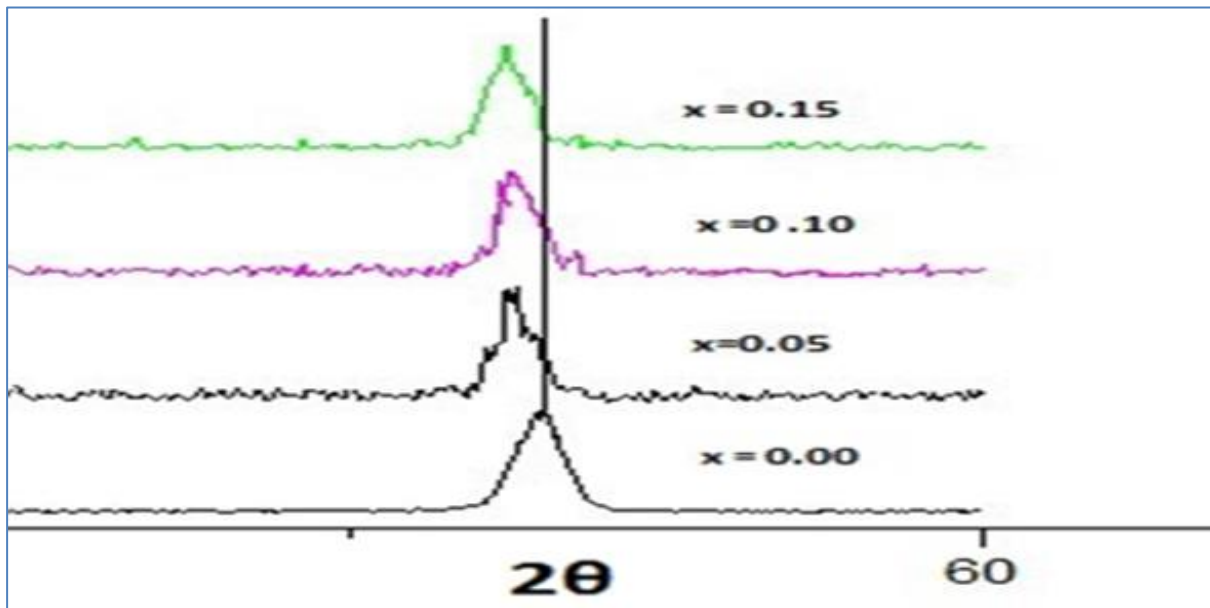


Figure 27: Zoom de pic (220) dans l'intervalle $55 < 2\theta < 60$

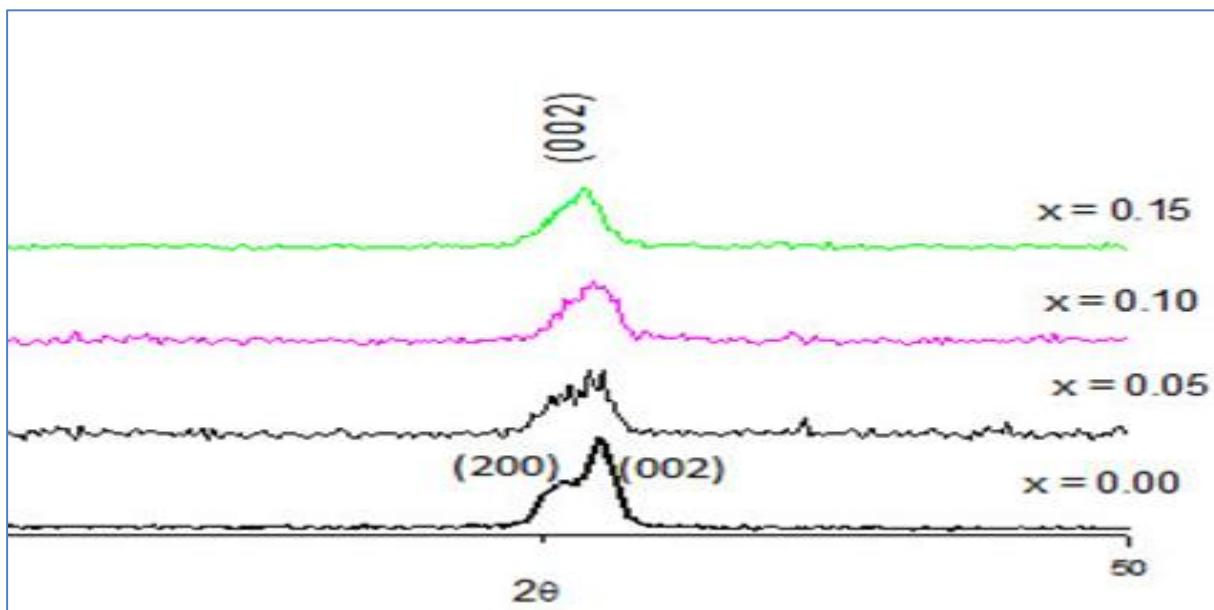


Figure 28 : Zoom de pic (002) dans l'intervalle $40 < 2\theta < 50$

V.1.2 Les paramètres de maille

Nous avons calculé les paramètres de mailles a et c du BTZ_x, par l'utilisation du logiciel MATCH. L'évolution des paramètres a et c ainsi que la quadracité (c/a) de la maille pour les différences tenures en Zr étudiées, est illustré dans le tableau 9. L'évolution des paramètres de maille est représentée sur la figure 33.

Tableau 8 : Variation des paramètres de maille et de la quadracité de BTZx, calcinées à 1000°C (4h)

Taux en Zr (%)	Paramètres de maille		Quadracité (c/a)	Volume (Å ³)
	c (Å)	a (Å)	c/a	
X				
0	4.0212	3.9970	1.0060	64.2427
5	4.0214	3.9989	1.0056	64.3070
10	4.0216	4.0014	1.0050	64.3906
15	4.0216	4.0089	1.0031	64.6326

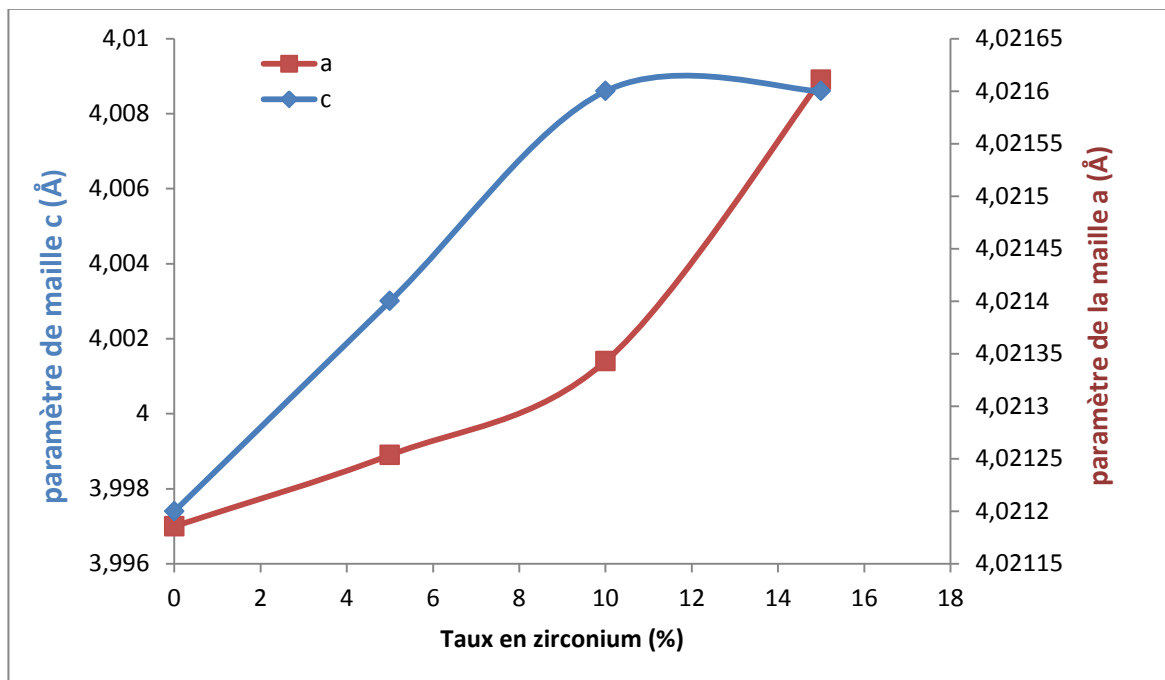


Figure 29: Evolution des paramètres de maille de BTZx en fonction du taux % en Zr

Lorsque le taux du zirconium augmente, les paramètres de maille augmentent suivant les axes (a) et (c). On note aussi que le changement du paramètre de maille suivant l'axe (a) est plus important que celui de l'axe (c).

D'après l'évolution de la quadracité c/a (fig.32), on observe que, plus le taux en zirconium augmente plus la tétragonalité de la phase diminue et s'accompagne du rapprochement des paramètres de maille a et c. On peut retenir donc de ces analyses, aux RX, que le zirconium provoque l'augmentation de la symétrie par croissance importante de a. En effet le zirconium diminue la tétragonalité (c/a) de 1.0060 pour BT à 1.0031 pour BTZ15 (tableau 9).

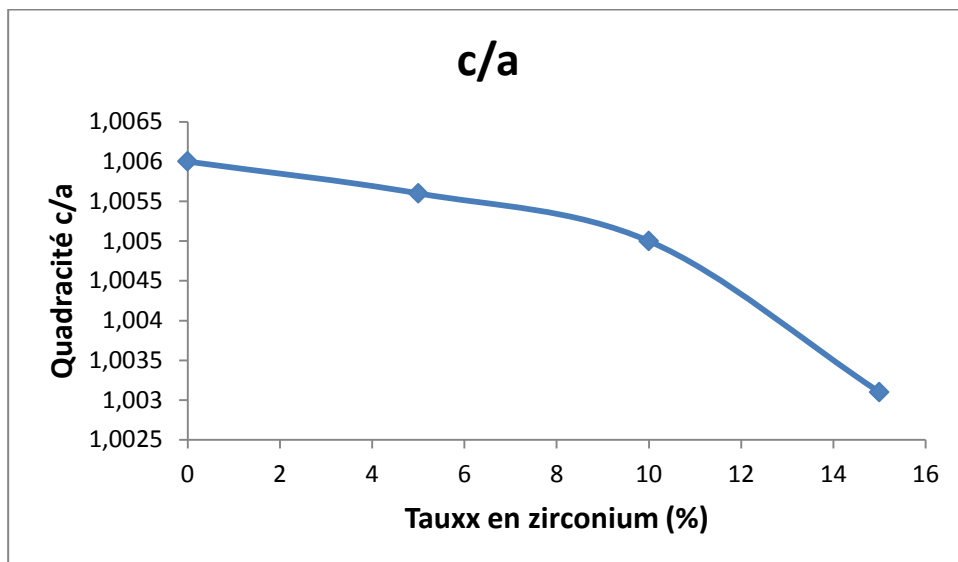


Figure 30: Tétragonalité de BTZx calcinées à 1000°C (4h)

La figure 32, montre une augmentation du volume de la maille avec l'augmentation de la fraction en zirconium (de 64.2445 à 64.6326 Å³).

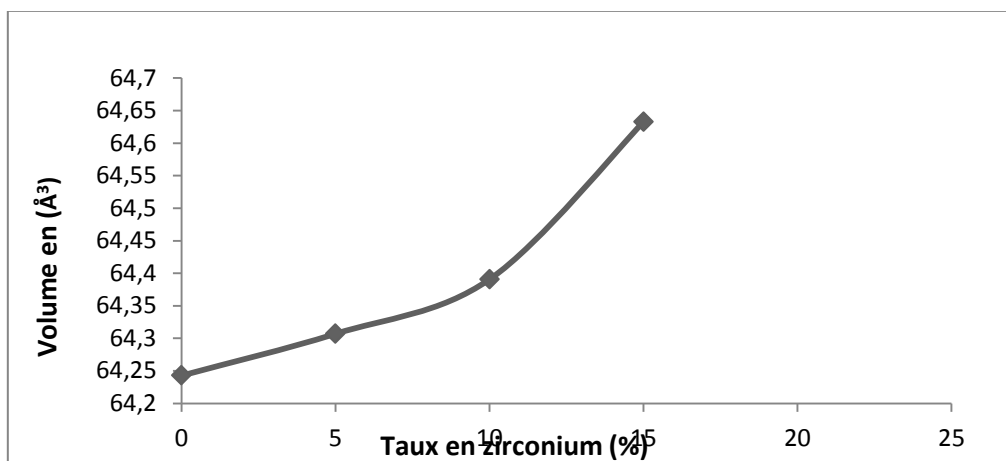
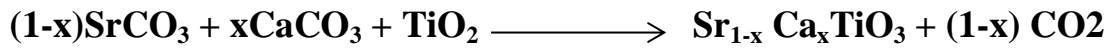


Figure 31: Variation du volume de la maille en fonction de la substitution de Zr par Ti

V.2 Synthèse et caractérisation de Sr_{1-x}Ca_xTiO₃

Dans la partie I, on a synthétisé la poudre de SrTiO₃ à 1000°C /4h, nous adopté le même procédé de traitement thermique pour la formule SrTi_{1-x}Ca_xO₃ (STCx), dont le but d'étudier l'effet de calcium sur l'évolution de la maille des phases STCx de type pérovskite.

Nous avons préparé par la voie solide deux échantillons de ST dopés au Calcium (STCx avec x= 0.5 ,0.75), selon la réaction à l'état solide suivante :



V.1 Caractérisation par diffraction de Rayon X

La figure (33) présente les différents diffractogrammes de STCx ($x= 0, 0.5, 0.75$) calcinée à 1000°C pendant quatre heures.

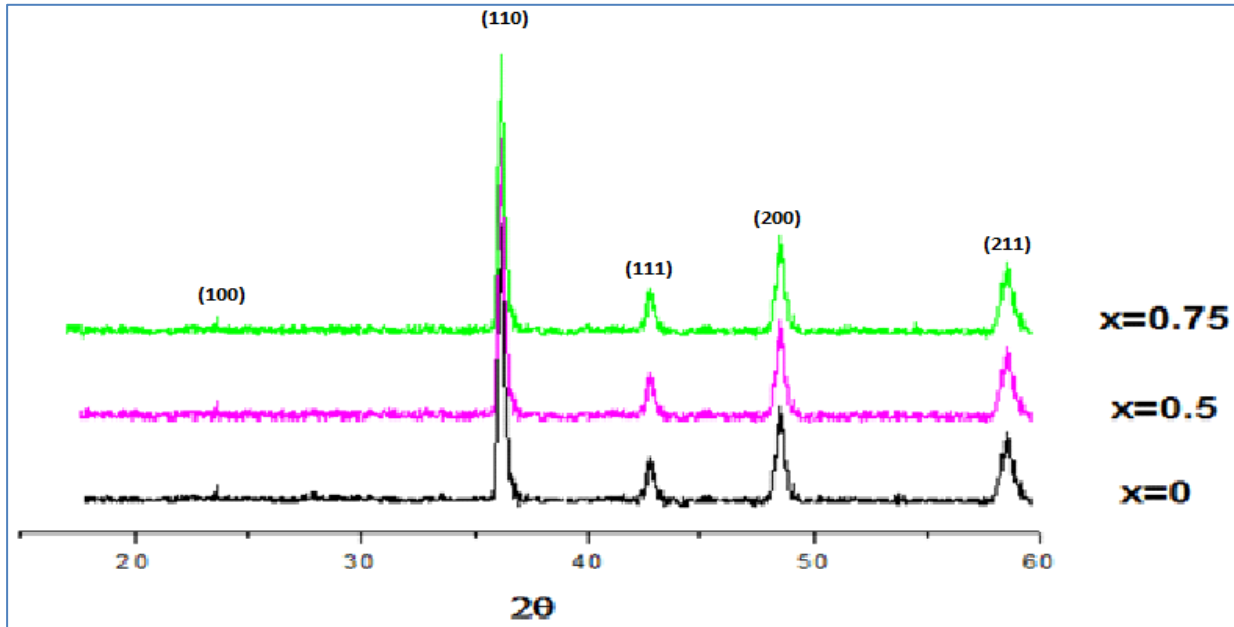


Figure 32: Diffractogrammes des rayons X des poudres STCx Calciniées à 1000°C/4h

De plus, quelques raies de surstructure dont l'intensité augmente avec le taux de substitution sont apparues sur les diffractogrammes.

Un zoom sur les pics (111) (Fig. 34) montre un déplacement de la position de ce dernier vers les petites angles en augmentant le pourcentage de Calcium, ce qui met en évidence l'incorporation du Calcium dans le ST, ces résultats sont conformes à ceux de la littérature [69].

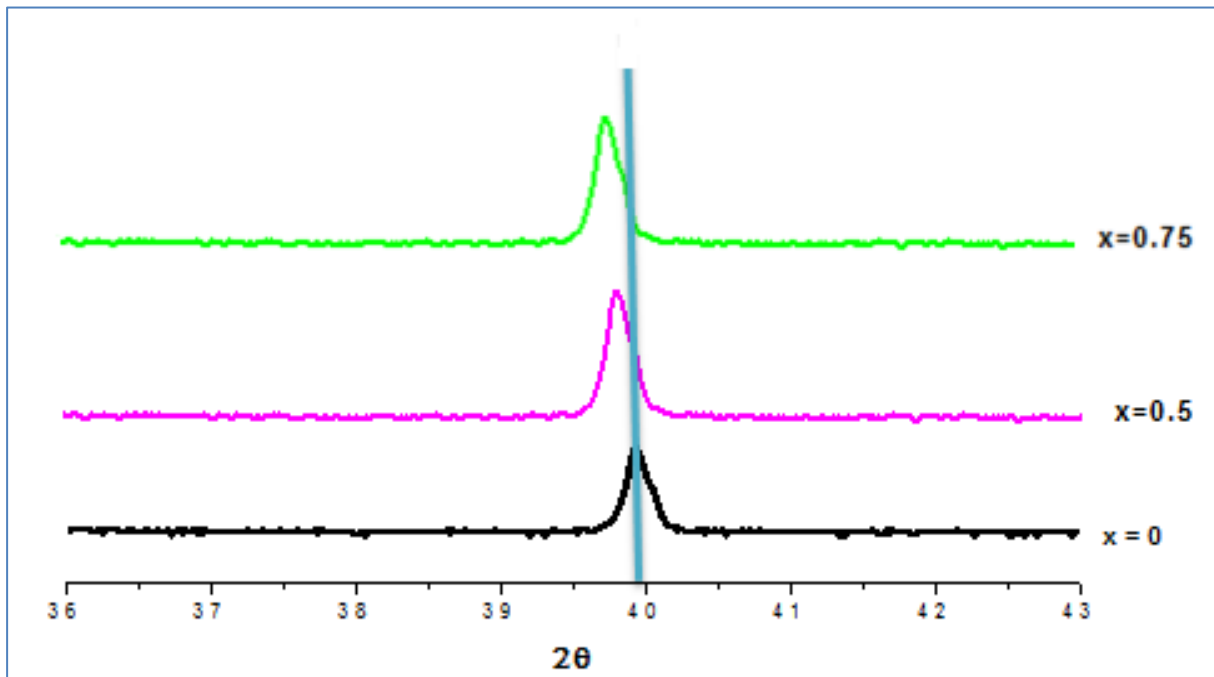


Figure 33: Zoom sur le pic (111) dans l'intervalle [36°-43°]

Les paramètres de maille calculés à partir des distances interréticulaires mesurées sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau 9 : Variation des paramètres de maille de STCx, calcinées à 1000°C (4h)

Taux en Ca (%)	Paramètres de maille			Volume (Å ³)
	a (Å)	b(Å)	c(Å)	
X (%)				
0	3.9037	3.9037	3.9037	59.4879
50	6.3802	6.513	15.613	641.1394
75	6.3612	6.521	15.642	645.6379
30 [73]	5.8437	5.4843	15.5323	497.7885

La Figure 35 montre l'évolution des paramètres et du volume de la maille en fonction de la composition x. On constate que lorsque x augmente, les paramètres et le volume augmentent.

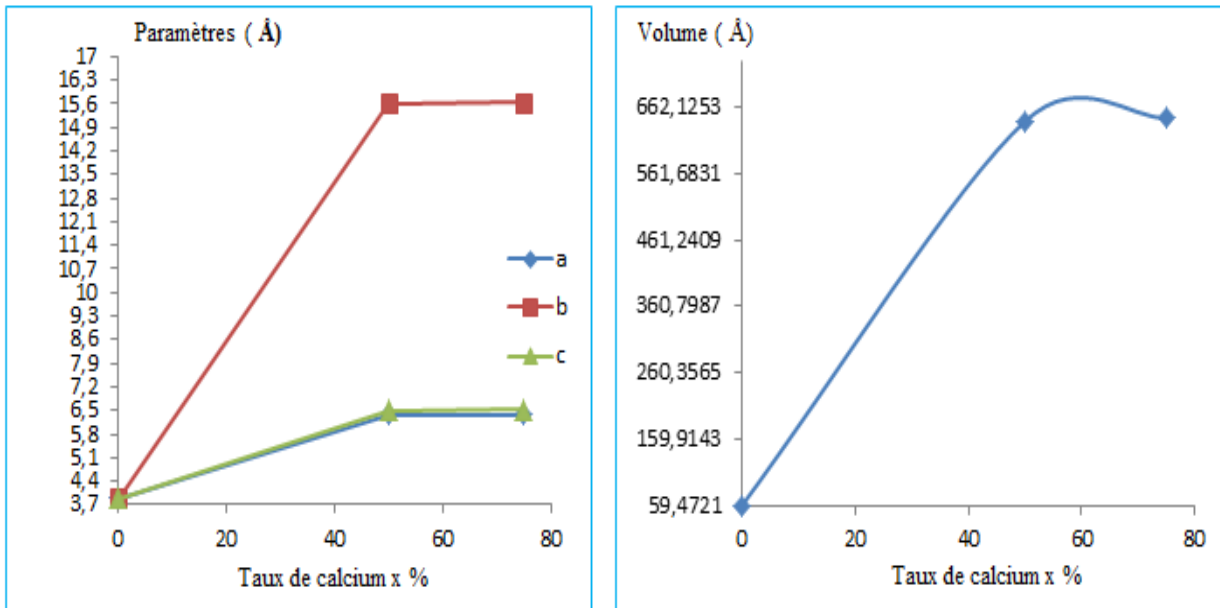


Figure 34: Evolution des paramètres et du volume de la maille avec la composition x du calcium

Vue que le rayon de Ca est plus petit ($r_{Ca^{2+}} = 1.35 \text{ \AA}$) que ce de Sr ($r_{Sr^{2+}} = 1.44 \text{ \AA}$), il y a une incorporation de Ca dans le site de Sr, cela permet la distorsion de la maille, qui va entraîner la formation d'une nouvelle phase qui cristallise dans la phase orthorhombique [70].

V.2 la taille de grains : Equation de Scherrer

La taille de grain (T_G) est calculée par l'équation de Debye-Scherrer suivante :

$$Tg = \frac{k * \lambda}{FWHM * Cos2\theta}$$

- **K** est une constante qui varie de 0.9 à 1.6, dont la valeur la plus utilisée est 0.9,
- λ est la longueur d'onde de la source utilisée, 1.54059 Å,
- **FWHM** est la largeur à mi-hauteur du pic le bien résolu, du spectre de diffraction.
- **2θ** est l'angle (position) de ce pic de réflexion dans le spectre de diffraction.

Cette formule, c'est le lien entre la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics de spectre de diffraction de rayons X avec la taille moyenne des grains. Selon cette formule, des pics plus larges indiqueraient que les grains sont plus petits et vice versa [71].

Les spectres de diffractions des rayons X ont été exploités pour déterminer la taille des grains. Vu que les doublements de pics de DRX, qui sont caractéristiques de la phase quadratique, ne sont pas toujours bien observables et qui changent en fonction du taux

de dopant, on s'est basé sur le pic (111) qui n'est pas un doublet et qui se trouve autour de l'angle $2\theta = 39.86^\circ$, pour déterminer la taille des grains de nos poudres (tableau 11).

Tableau 10: Taille des grains et la largeur à mi-hauteur des céramiques STCx

X %	FWHM(°)	Taille de grains (nm)
0	2.72022	31.6900
50	2.5302	33.7310
75	2.4352	35.1254

La figure 37 montre l'évolution de la taille des grains en fonction de la teneur en Calcium de STCx calcinées à 1000°C pendant 4h. A partir de cette Figure, on peut noter que plus le taux en Calcium augmente plus la taille des grains du céramique augmente.

Ceci peut être expliqué par le fait que le Calcium présente un rayon ionique (1.35 Å) plus petit que celui de titane (0.61 Å) et du fait un volume de maille plus grande. En outre, la taille des grains reste de l'ordre de nanomètres et varie linéairement avec le taux de Ca.

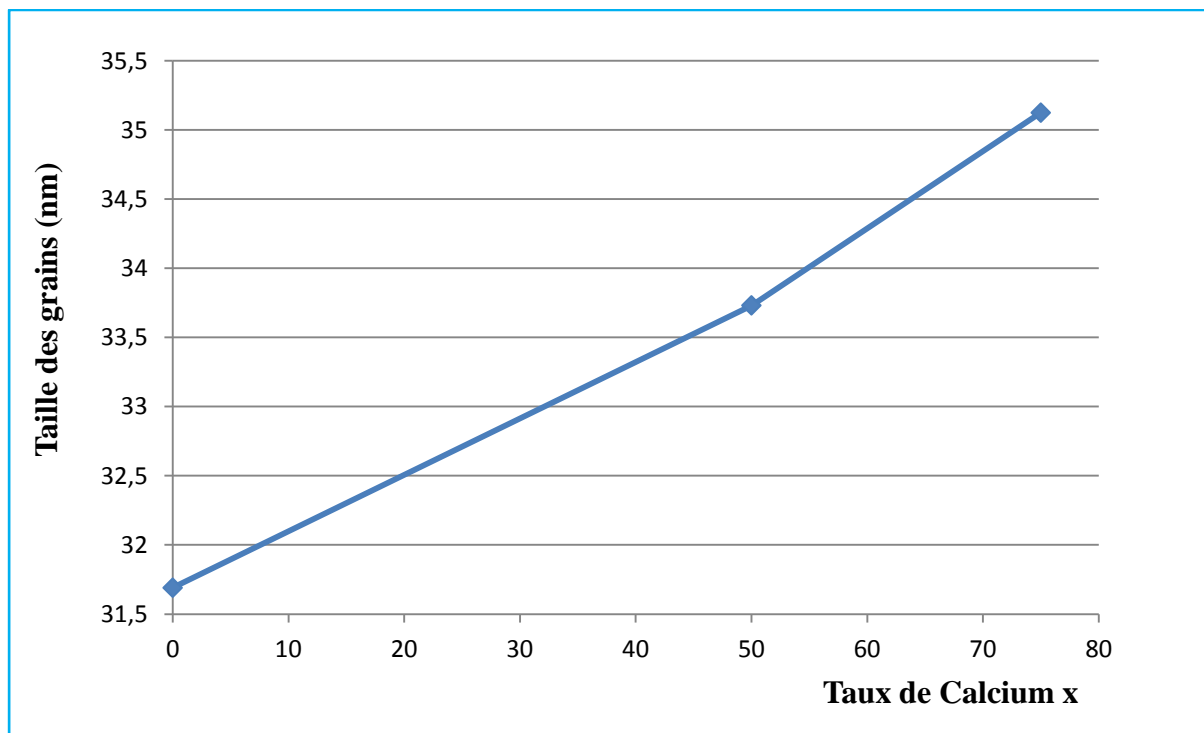


Figure 35 : Variation de la taille des grains de STCx, calcinée à 1000 °C (4h)

VI. Etude thermique des composés ST et SCT50

Dans cette partie, nous nous intéresserons de savoir la température de frittage du deux composés (ST et SCT50), aussi de déterminer la température au-delà disparaître toute la matière organique incorporé dans les matériaux et la formation de la phase pérovskite. Cette étude est effectuée par l'application des traitements thermiques à différente température sur une pastille.

Nous avons préparé deux échantillons en mélangeant dans le premier 50% en masse de la poudre SrCO₃ avec 50% de la poudre TiO₂, alors que le deuxième échantillon correspond au dopage par l'ajout de CaCO₃ à SrCO₃, et TiO₂ afin d'avoir une solution solide de type **Sr_{0.5}Ca_{0.5}TiO₃** (SCT50).

Dans mortier en porcelaine, et après broyage pendant une heure (1h), nous avons préparé des pastilles à l'aide d'une pastilleuse avec une pression de 4 tonnes/cm². Ensuite, nous avons passé chaque échantillon au traitement thermique à des températures différentes pendant 4 heures et avec une vitesse de chauffe de 10 °C /min.

VI.1 Analyse des résultats

VI.1.1 Résultats obtenue pour la pastille de ST

Tableau 11: Densité et perte de masse en fonction de température (avec la masse de pastille ST à 25 °C avant les traitements thermiques est égale 1.0023 g)

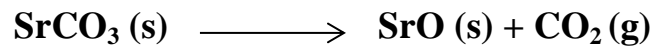
masse (g)	$\frac{\Delta m}{m} \times 100$ (%)	températures °c	densité (g/cm ³)
1.0015	0,0798	120	2,40652211
0.9888	1,6119	200	2,40851558
0.9815	0,7383	400	2,40029172
0.9567	2,5267	600	2,33192088
0.8729	8,7592	1000	2,12766148
0.872	0.0115	1100	2.127417736

D'après la figure 37 on voit bien que la perte de masse est augmenté progressivement avec l'augmentation dans l'intervalle de température de 120°C jusqu'à 200°C. Ce phénomène peut être expliqué par une élimination presque totale des traces d'eau, avec un taux d'humidité :

$$\text{Humidité (\%)} = \frac{\Delta m (120^{\circ}C)}{m} \times 100 = 0.0798 \%$$

A partir 200°C une légère diminution observée jusqu'à 400 °C, cette variation correspond au retrait de la pastille qui s'accompagne par une faible élimination de dioxyde de carbone (CO₂).

Au-delà de 400 °C une augmentation remarquable atteindre la température 1000 °C ; cela traduit la décomposition où dégagement de CO₂ au cours du traitement avec une perte significative **8.7592 %** de masse, créant une porosité au sein de la pastille selon la réaction :



Après la température 1000 °C une diminution de perte de masse progressif s'observe jusqu' il s'annule à 1100 °C, on peut conclure que l'obtention de la phase pérovskite SrTiO₃ pure s'envisage qu'à la température de la calcination 1000 °C.

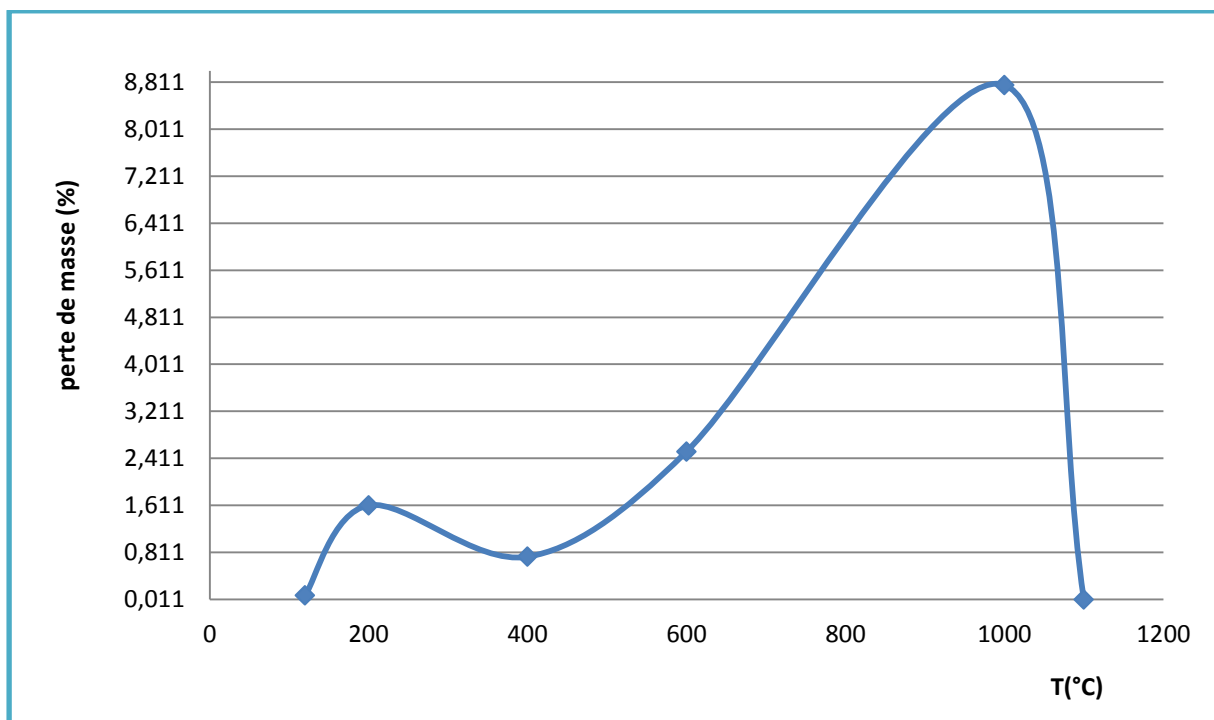


Figure 36: évolution de la perte de masse en fonction de la température

Sur la figure 38 nous avons représenté l'élévation de la densité de l'échantillon traité à déférente température pendant quatre heures.

La densité diminue dans l'intervalle de température allant de 120 jusqu'à 200 °C, qu'elle provienne de la porosité créée par l'élimination des traces d'eau. Ensuite, elle augmente légèrement jusqu'à 400 °C, cette évolution vienne de la disparition quasi totale des pores déjà criées.

Au-delà de cette température, la densité décroît et est atteinte la valeur **2.2276 g/cm³** à 1000 °C puis elle reste constante, et à partir de 1100 °C elle commence à s'augmenter.

Donc on peut dire de ce qui précède, que la densification de la pastille à base de SrTiO₃ nécessite une température plus grande que 1100 °C, qui est probablement insuffisante pour favoriser les processus physicochimiques à l'intérieur des d'échantillons.

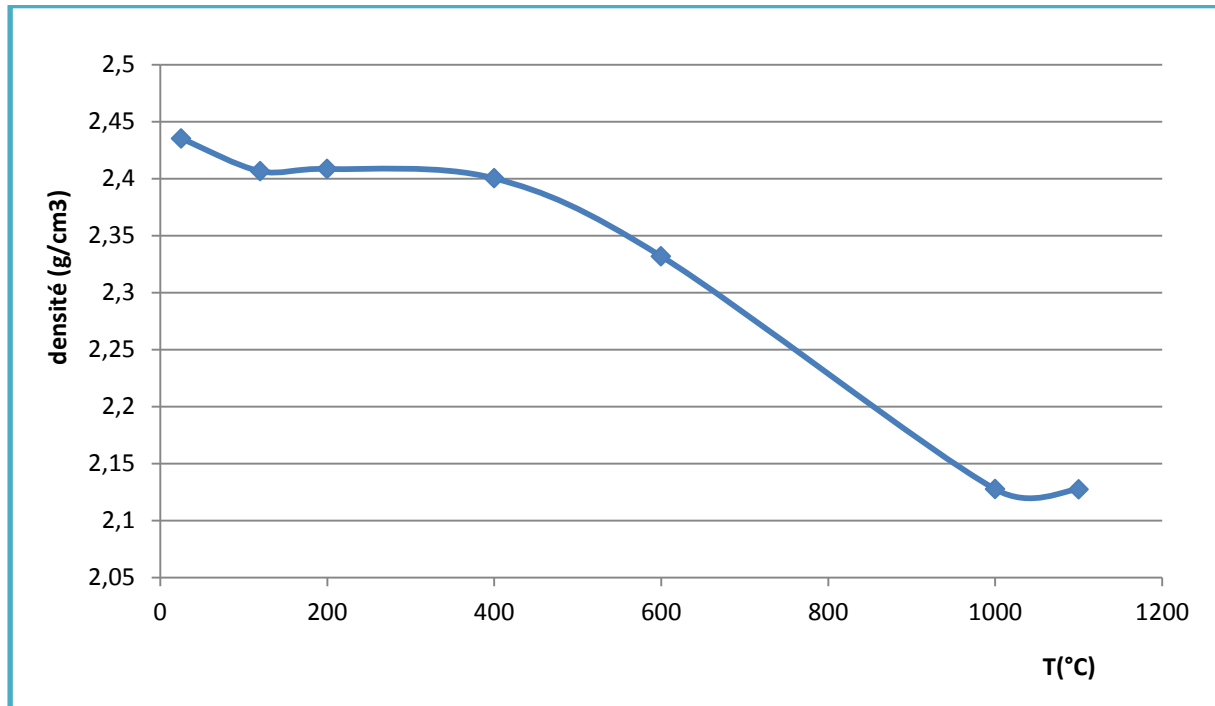


Figure 37: Evolution de la densité en fonction de la température

VI.1.2 Résultats obtenus pour la pastille de STC50

Tableau 12: Densité et perte de masse en fonction de température (avec la masse de pastille STC50 à 25 °C avant les traitements thermiques est égale 0,9864 g)

masse (g)	$\frac{\Delta m}{m} \times 100$ (%)	températures °c	densité (g/cm ³)
0,9837	0.2744	120	2,218744825
0,97723	0.6577	200	2,244718035
0,9645	1.3027	400	2,20527095 ₂
0,8959	7.1124	600	2,002045946
0,7526	19.0406	1000	1,656621518
0.7520	0.7972	1100	1.655300799

La figure 39 représente l'évolution de perte de masse en fonction de la température de la pastille **STC50**.

À 120°C presque toute les traces d'eau sont éliminées et la perte de masse associée de **0.2744 %**, que correspond au taux d'humidité.

Une évolution est pratiquement la même que celle de la pastille de ST (figure 34), sauf que dans l'intervalle de température [200 °C, 400 °C] la perte de masse reste légèrement constante.

En plus, le dégagement de CO₂ au cours du traitement, présente une perte importante puisque **19.0406 %** de masse selon la réaction suivante :

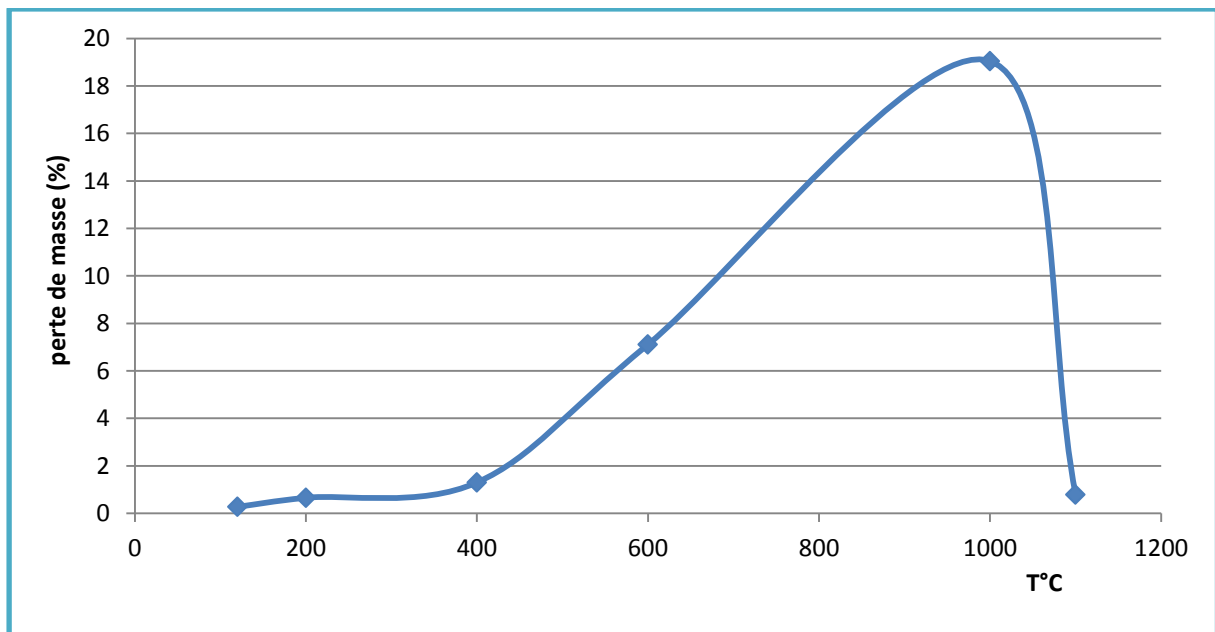
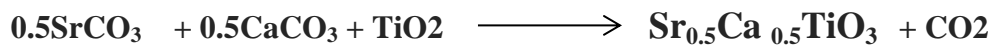


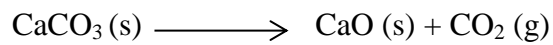
Figure 38 : évolution de perte de masse en fonction de la température

La figure 40 représente l'élévation de la densité de l'échantillon SCT50 traité à déférente température pendant quatre heures.

Dans l'intervalle de température allant de 200 °C jusqu'à 400 °C la densité est augmenté, cette augmentation vienne de la disparition quasi totale des pores criés par l'élimination des traces d'eau à 120 °C.

Ensuite, la densité décroît est atteindre la valeur **1,6566 g/cm³** à 1000 °C puis elle reste constante, à cet intervalle de température on envisage et à partir

de 800 °C, la décomposition fortement endothermique de carbonate de calcium CaCO₃ selon la réaction suivante :



Au-delà 1000 °C la densité commence à s'augmenter, donc on peut dire que la pastille SCT50 se comporte de la même façon que celle de SrTiO₃ (ST), elle nécessite une température plus grande que 1100 °C ou augmenter le temps de chauffage plus que 4 heures pour la densifier.

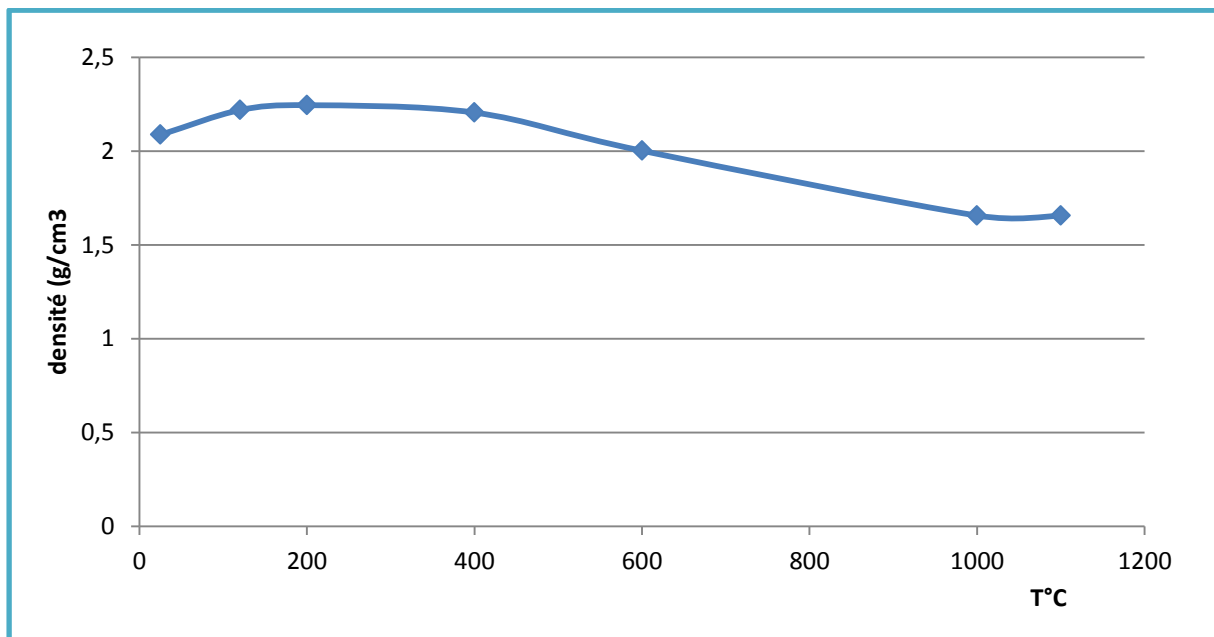


Figure 39: Evolution de la densité en fonction de la température

VI.2 Morphologie des pastilles traitées

Après avoir terminé les traitements thermiques, nous avons passé chaque échantillon au microscope électronique à balayage (MEB) afin d'observer la microstructure et la morphologie du matériau obtenu.

VI.2.1 Echantillon de SrTiO_3 (ST)

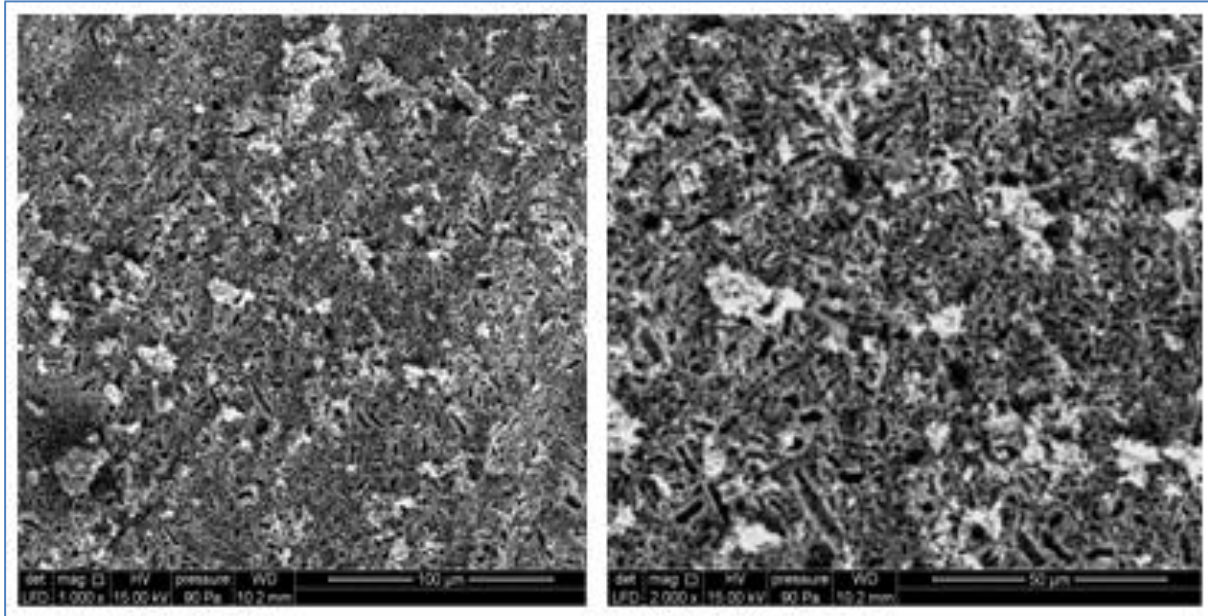


Figure 42 : Constante de Curie (C) du composé BT calciné a 900 et 1000 °C

VI.2.2 Echantillon de $\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{TiO}_3$ (STC50)

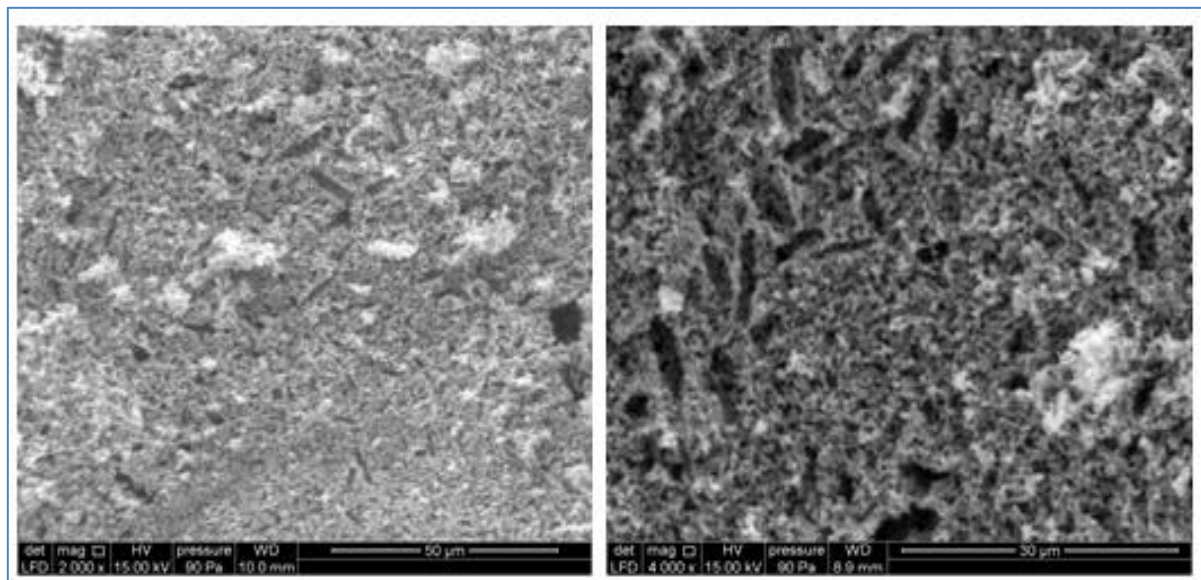


Figure 43 : Microstructure d'échantillon STC50 traité à différentes températures pendant 4h

Les figure 42 et 43 présente la microstructure des deux échantillons ST et STCx fritté à différentes températures 1100 °C/4h; les deux micrographes montre que la texture est

uniforme, et que la microstructure est poreuse avec une individualisation non définie des grains sur cet échantillon.

Résultats

- Le traitement thermique réalisé à différentes températures de ces deux échantillons nous révèle que la densification nécessite des températures plus que 1100 °C ;
- L'ajout de 50 % du carbonate de calcium CaCO_3 pour doper le SrTiO_3 , à une influence non significative dans les traitements thermiques réalisés.
- Les micrographies MEB sur fracture des échantillons (ST et SCT50) traitées thermiquement dans les mêmes conditions nous révèle une microstructure à grain relativement fins. plutôt poreuse et donc une faible densification.
- Les micrographies MEB nous a confirmé les résultats qu'on a trouvés par les traitements thermiques.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif que nous nous sommes fixé est l'élaboration des phases pérovskites CaTiO_3 , SrTiO_3 et BaTiO_3 , et l'amélioration de leurs propriétés physique et structurale. Nous avons donc préparé en atmosphère libre et à basse température, plusieurs compositions, sous forme de poudres et de céramiques massives, en plus de la réalisation d'une solution solide $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$.

L'analyse radiocristallographique sur poudre, à température ambiante a permis de mettre en évidence plusieurs observations et accomplissements, de ces pérovskites qui sont synthétisés par voie solide.

Ces analyses nous a montré, une évolution structurale qu'apparaissant par l'application des températures de calcination différente 900°C et 1000°C pendant 4h. La structure BaTiO_3 issue une transition de phase envisagée entre ces deux températures, de la phase quadratique vers la phase pseudo-cubique, ce matériau présente une phase pérovskite pur de symétrie quadratique à 900°C .

Le titanate de strontium SrTiO_3 aboutisse la même évolution de structure que le BaTiO_3 , et il se cristallise dans la phase pérovskite pure, tandis que le titanate de calcium CaTiO_3 présente une symétrie orthorhombique.

L'étude Raman nous a confirmé l'analyse radiocristallographie DRX, par la présence des bandes de vibrations signalétiques, de chaque phase pérovskite présente.

La microstructure du BT obtenue par l'analyse du microscope électronique à balayage (MEB), nous révèle que la taille du grain des particules est relativement grande pour la température 1000°C que ce à 900°C .

La structure de SrTiO_3 pure est fortement modifiée par l'incorporation de calcium. Ceci est la conséquence de la formation d'une pérovskite complexe dont la structure orthorhombique. Cet important changement structural est probablement dû à des pivotements complexes des octaèdres réguliers TiO_6 , les uns par rapport aux autres, autour d'un des axes d'ordre 4. Cette rotation est induite par les interactions entre les ions voisins.

L'examen de micrographie de céramique nous révélé que l'échantillon est plus ou moins poreux.

La faible densification des matériaux traités à différentes températures est très faible. Ce qui peut s'expliquer d'une part par une température insuffisante pour que les processus physicochimiques se produisent et d'autre part par les dégagements de dioxyde de carbone, lors du traitement thermique, qui s'opposerait au phénomène de retrait dans le comprimé.

Ce qui laisse à penser que le retrait observé traduit la perte de masse de l'échantillon et non un quelconque retrait de la pastille compte tenu de sa porosité après le traitement thermique.

La préparation des pastilles pour la caractérisation diélectrique de ces matériaux, a été faite. Mais vue à la contrainte du temps cette caractérisation n'a pas effectuée.

Le travail effectué doit être complété et approfondi pour essayer d'améliorer les propriétés de ces nouvelles phases obtenues. Dans cette optique, nos travaux vont nous permettre :

- * d'améliorer les conditions de synthèse en utilisant la méthode sol-gel et la méthode hydrothermale ;

- * d'effectuer des mesures diélectriques en fréquences, pour étudier d'éventuels phénomènes de résonance ou de relaxation pour ces matériaux synthétisés.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] K.Hayashi, T.Yamamoto, T. Sakuma, Key Eng. Mater, **157-158** (1999) 199-206.
- [2] S. Wang, S. Zhang, X. Zhou, B. Li, Z. Chen, Mater. Letters, **60** (2006) 909-911.
- [3] T. Hu, A. Uusimäki, H. Jantunen, S. Leppävuori, K. Soponmanee, S. Sirisoonthorn, Ceramics International, 31 (2005) 85-93.
- [4] Ahmed Outzourhit, ‘‘Elaboration, par la méthode hydrothermale et caractérisation par les spectroscopies d’impédance, optique, RPE et Mössbauer des titanates dopés (Ni, Cu, Sb) et BaTi_{1-x}Sn_xO₃’’. P, 7 (2004).
- [5] M. BRISSAUD. Matériaux piézoélectriques : caractérisation, modélisation et vibration. Collection des Sciences Appliquées de l’INSA de Lyon Presses polytechniques et universitaires normandes, (2007).
- [6] Benoît GUIFFARD. Elaboration et caractérisation de céramiques ferroélectriques de type PZT fluore. Thèse N099 ISAL0074: INSA de lyon. 149p (1999).
- [7] Michell, R.H. perovskite : modern and ancient. Almaz Press.(2002).
- [8] Smolenski (G.A), Rozgachev (K.I.). Zh. Tekh. Fiz, 195, 24, 1751.
- [9] Shirane (G), Suzuki (k), J. Phys. Soc. Jpn, 6, 274 (1951).
- [10] Kell (R.C). Hellicar (N.J.), Acoustica, 6, 253 (1956).
- [11] Triebwasser (S). Phys .Rev, 114, 63 (1959).
- [12] Ravez (J). Hagenmuller (P). J. Fluor. Chem, 26, 395 (1984).
- [13] Jean Ravez, l’actualité chimique, les diélectriques de type pérovskite, septembre (1986).
- [14] B.J. Kennedy, C.J. Howard, B.C. Chakoumakos, J. Phys. Condens. Matter, **11** (1999) 1479-1488.103
- [15] R. Ali, M. Yashima, J. Solid State Chem., **178** (2005) 2867-2872.
- [16] S.A.T. Redfern, J. Phys. Condens. Matter, **8** (1996) 8267-8275.
- [17] R.H. Buttner, E.N. Maslen, Act. Crystallogr., **B48** (1992) 644-649.
- [18] S.K. Manik, S.K. Pradhan, Mater. Chem. Phys., **86** (2004) 284-292.
- [19] Y. Li, S. Qin, F. Seifert, J. Solid State Chem., **180** (2007) 824-833.
- [20] M. Preda, M. Caldararu, M.A. Dragan, Key Eng. Mater., **206-213** (2002) 147-150.
- [21] Y. Yuan, S. Zhang, W. You, Mater. Letters, **58** (2004) 1959-1963.
- [22] B. Jančar, D. Suvorov, M. Valant, Key Eng. Mater., **206-213** (2002) 1289-1292.
- [23] C.J. Ball, R.G. Blake, D.J. Cassidy, J. L. Woolfrey, J. Nucl. Mater., **151** (1988) 151-161.
- [24] M. Yuan, C.L. Wang, Y.X. Wang, R. Ali, J.L. Zhang, Solid State Communications, 127 (2003) 419-421.
- [25] W. Meneskiou, H.J. Schreiner, K.H. Härdtl, E. Ivers-Tiffée, Sensors and Actuators, B59 (1999) 184-189.

- [26] Y.L. Du, G. Chen, M. S. Zhang, *Solid State Communications* 130 (2004) 577-580.
- [27] M. Viviani, M.T. Buscaglia, V. Buscaglia, M. Leoni, P. Nanni, *J. European Ceram. Soc.*, 21 (2001) 1981-1984.
- [28] T.J. Hwang, G.M. Choi, *Sensors and Actuators*, B40 (1997) 187-191.
- [29] J. Yuk, T. Troczynski, *Sensors and Actuators*, B94 (2003) 290-293.
- [30] O. Steigelmann, P. Goertz, *K. Eng. Mater.*, 264-268 (2004) 1161-1164.
- [31] L. Zhou, P.M. Vilarinho, J.L. Baptista, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82(4) (1999) 1064-1066.
- [32] E. Patiño, A. Stashans, R. Nieminen, *Key Eng. Mater.*, 206-213 (2002) 1325-1328.
- [33] Y. Xiao, Thèse de doctorat en philosophie, Pasadena, Californie (2004).
- [34] Y.R. Liu, P.T. Lai, G.Q. Li, B. Li, J.B. Peng, H.B. Lo, *Mater. Chem. Phys.*, 94 (2005) 114-118.
- [35] Y. Okino, N. Kohzu, Y. Mizuno, M. Honda, H. Chazono, H. Kishi, *K. Eng. Mater.*, 157-158 (1999) 9-16.
- [36] J. Zhi, A. Chen, Y. Zhi, P.M. Vilarinho, J.L. Baptista, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82(5) (1999)
- [37] D. Nagano, M. Sugiura, N. Wakiya, H. Funakuo, K. Shinozaki, N. Mizutani, *K. Eng. Mater.* 216 (2002) 87-90.
- [38] Eric Boucher, *Elaboration et caractérisation de céramique PZT BI-Substituée et Modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique. Thèse doctorat, université de Lyon (2002).*
- [39] R. Meyer, R. Waser, *Sensors and Actuators*, B101 (2004) 335-345.
- [40] K. Ueno, T. Yamaguchi, K. Kikuta, S.I. Hirano, *Key Eng. Mater.*, 264-268 (2004) 1129-1134.
- [41] J. Li, S. Luo, M.A. Alim, *Mater. Letters*, 60 (2006) 720-724.
- [42] A. Visinoiu, M. Alexe, H.N. Lee, D.N. Zakharov, A. Pignolet, D. Hesse, U. Gösele, *J. Appl. Phys.*, 91(12) (2002) 10157-10162.
- [43] Y.W. Li, J.L. Sun, J. Chen, X. J. Meng, J. H. Chu, *J. Crystal Growth*, 285
105(2005) 595-599.
- [44] J.F. Scott, *Mater. Science and Eng.*, B120 (2005) 6-12.
- [45] K. Park, D.J. Seo, *Mater. Chem. Phys.* 85 (2004) 47-51.
- [46] D.H. Yoon, B.I. Lee, *J. European Ceram. Soc.*, 24 (2004) 739-752.
- [47] M. Kuwabara, T. Ide, *Ceram. Bulletin*, 66(9) (1987) 1401-1405.
- [48] H.F. Kay, *Brit. Elec. Res. Assoc.*, Ref LT 257 (1951).
- [49] R. Ali, M. Yashima, *J. Solid State Chem.*, **178** (2005) 2867-2872.
- [50] J.J. Rousseau, *Cristallographie géométrique et radiocristallographie*, Ed. Dunod, Paris (2000).
- [51] S.A.T. Redfern, *J. Phys. Condens. Matter*, **8** (1996) 8267-8275.
- [52] D.H. cruz. Thèse présentée à la Faculté des études supérieures de l'Université Laval, (2004).

- [53] B. Matthias and A. Von Hippel, Domain structure and dielectric response of barium, (2003).
- [54] J. Zhang, J. Zhai, X. Chou, J. Shao, X. Lu, X. Yao, *Acta Materialia* 57, 4491–4499, (2009).
- [55] Abed Imadjid Benayad, *Matériaux, monocristallins à forte activité piézoélectrique, élaboration, caractérisation et application, Thèse doctorat*, (2005).
- [56] W.-T. Liu, S. T. Lakshmikummar, D. B. Korr, E. J. Rymaszewski T.-M. Lu, and H. Bakhru, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 66, 809-811, (1995).
- [57] D.H. cruz. Thèse présentée à la Faculté des études supérieures de l'Université Laval, (2004).
- [58] Y. S. Bobovich and E. V. Bursian, *Opt. and Spectroscopy*, Vol. 11, P. 69, (1961).
- [59] S. Ikegami, *J. Phys. Soc. Jap.*, Vol. 19, P. 19, (1964).
- [60] Y. Teraoka, H. Kakebayashi, I. Moiguchi, S. Kagawa, *Chem. Lett.* (1991) 673.
- [61] E. A. Lombardo, K. Tanaka, I. Toyoshima, *J. Catal.* 80 (1983) 340.
- [62] L. D. Landau and E. M. Lishfitz, « *Statistical Physics* » Pergamon, London-Paris (1959).
- [63] G. Burns and F. H. Docal, *Phys. Rev. B* Vol. 28, P. 25-27, (1983).
- [64] X. Dai, Z. Xu, and D. Viehland, *J. Appl. Phys.*, Vol. 79, (1996).
- [65] D. Pandey, A. Chandra, *Wroclaw* 1 (2002) 1.
- [66] T. M. Mazzo, G. S. do Nascimento Libanori, M. L. Moreira, W. Avansi Jr, V. R. Mastelaro, J. A. Varela and E. Longo, *J. Luminescence.*, 2015, **165**, 130-137.
- [67] C. H. Perry, and B. Hall, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 15, P. 700, (1965).
- [68] W. J. Maeng, Y. I. Jung and J. Y. Son, *Solid State Comm.* **152**, 1256 (2012).
- [69] Mitsui T and Westphal W B 1961 *Phys. Rev.* 124 1354.
- [70] D. Shannon, *Acta. Crystallogr. A* 32 (1976) 751.
- [71] Kun Yang, Chunlei Wang, Jichao Li, Chao Zhang, Ruizhi Zhang, Yanfei Zhang, Qingzao Wu, Yinggang Lv, and Na Yin *Phys. Rev. B* 75, 224117 – Published 26 June 2007
- [72] T. Lamcharfi, S. Sayouri, M. Zenkouar, E. Ech-chamikh, A. Outzourhit, D. Mezzane, L. Hajji. *Phys. Chem. News*, Vol 23, 79-83 (2005).
- [73] Ranjan R and Pandey D 2001 *J. Phys.: Condens. Matter* at press