



Année Universitaire : 2014-2015

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 l'étude physico chimique de BT, BZ et BZT.

Présenté par:

Mr. Mose N Collins Omiti

Encadré par:

- Pr. El Houssine El Ghadraoui

- Dr. Mohammed Zouhairi

Soutenu Le 25 Juin 2015 devant le jury composé de:

-	Pr. Bali .H	FST, Fès.
-	Pr. Bouayad. A	FST, Fès.
-	Pr. Lamcharfi .T	FST, Fès.
-	Pr. El H. El Ghadraoui	FST, Fès.
-	Dr. Mohammed Zouhairi	FST, Fès.

Stage effectué à : Faculté des Sciences et Techniques Fès Laboratoire de chimie de la matière condensée.







Master Sciences et Techniques : Génie des Matériaux et des Procédés

Nom et prénom: Mose N Collins Omiti

Titre: Contribution à l'étude physico-chimique de BT, BZ et BZT.

Résumé

Le BaTiO₃ est une pérovskite de formule général ABO_3 . Ce composé est ferroélectrique avec des propriétés diélectriques intéressants. L'amélioration des ses propriétés diélectriques est important dans ses nombreux applications industriels.

Les composés BaTiO₃ et BaZrO₃ ont étaient synthétisés par voies solide et hydrothermale. Cependant le composé Ba Ti _{1-x} Zr _x O₃ (avec x=0,15, 0,5) a été synthétisé uniquement par voie solide.

Le composé $BaTiO_3$ a été caractérisé par rayon X et par microscope électronique à balayage (MEB). Ensuite une étude diélectrique de ce composé a été réalisée. L'analyse cristallographique montre que le matériau synthétisé a une structure cubique, avec un paramètre de maille a=4.031Å.Les mesures diélectrique montre que la transition de Curie est aux alentours de 132°C.

Mots clés: pérovskite, ferroélectrique, diélectrique, rayon X, transition de Curie, BaTiO₃, BaZrO₃.



REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de chimie de la matière condensée de la Faculté des Sciences et Technique, Université Sidi Mohammed Ben Abdellah, Fès. C'est avec émotion que je tiens à remercier tous ceux qui ont contribué directement ou indirectement à l'aboutissement de ce travail. Je remercie tous les personnes avec qui j'ai eu le plaisir d'échanger, de travailler, d'avancer et d'évoluer...

Tout d'abord j'aimerais adresser mes remerciements à Dieu pour m'avoir permis d'arriver là où je suis.

Tout ma gratitude à mes encadrant, **Mr. Houssine El Ghadraoui**, **Mr. Mohammed Zouhairi** avec ceux qui j'ai eu l'honneur de travailler. Je les remercie vivement pour avoir assuré le bon déroulement de ce travail, malgré leurs lourdes responsabilités, ainsi que pour leurs conseils précieux. Je les remercie aussi pour le temps qu'ils ont passé à la lecture de mon manuscrit, avec les corrections et suggestions qui ont suivi...

Je tiens à remercier également les membres du jury d'avoir bien voulu juger mon travail.

Je remercie, les responsables du laboratoire des signaux, systèmes et composants FST, Fès, pour les mesures diélectriques que j'ai effectué au sein de leur laboratoire.

Je remercie vivement les nombreuses personnes qui nous ont aidé à l'aboutissement de ce travail en particulière ;

- ✤ Soumia Moussaouit
- Hanae Chabba
- Mes parents Fred Nyaanga Mose et Rael Moraa Okworo, je serai toujours reconnaissant.
- ✤ Ouafae El Ghadraoui.

Listes des figures

Figure 1 : Représentation de la structure pérovskite de type ABO ₃ 5
Figure 2 : Représentation de Fresnel des courants I _C , I _P et I
Figure 3 : Différentes classes cristallines
Figure 4 : Représentation schématique des domaines ferroélectriques
Figure 5 : Cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique ; Ec et Pr sont respectivement le
champ coercitif et la polarisation rémanente du matériau et l'évolution des orientations des
domaines ferroélectriques15
Figure 6: Transitions de phases et structure des mailles cubiques et quadratiques dans
BaTiO ₃
Figure 7 : Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température pour un cristal
de BaTiO ₃
Figure 8 : Etapes de la voie de synthèse sol-gel. 22
Figure 9 : Dispositif de l'autoclave utilisé dans la méthode hydrothermale23
Figure 10 : Principe du diffractomètre à poudre
Figure 11 : Schéma et fonctionnement d'un microscope électronique à balayage26
Figure 12 : Mécanismes de diffusion Rayleigh et Raman
Figure 13 : Diffractomètre RX PANalytical-XPert PRO
Figure 14 : Diffractogramme RX de BaTiO ₃ préparé par voie solide à 1000°C pendant 8
heures
Figure 15 : Diffractogramme RX du matériau BaTiO3 cubique pur35
Figure 16 : Images MEB à différentes agrandissement de BATiO ₃ fritté à 1100°C pendant 4
heures
Figure17 : Spectre Raman de BT
Figure18 : Impédance-mètre, E4980A Precision LCR meter ,20Hz to 2MHz
Figure 19 : Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température à différentes
fréquences

Liste des tableaux

Tableau 1 : Type de polarisabilité	11
Tableau 2 : Produits utilisées lors de la synthèse	29
Tableau 3 : Modes de vibrations de BaTiO ₃	38
Tableau 4 : Constantes diélectriques en fonction de la fréquence et les températures d	e Curie
correspondant	

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE 1 : Généralités et rappels bibliographiques	3
I. Les pérovskites	4
1 .Définition	4
2 .Structure type pérovskite	4
3 .Conditions de stabilité d'une structure pérovskite	6
3.1. Facteur de Goldschmidt	6
3.2 .L'ionicité des liaisons	7
II Généralités sur les matériaux ferroélectriques, propriétés diélectriques	7
1 .Définition	7
2. Constate diélectrique	8
3 .Pertes diélectriques	9
3.1. Courant de charge	9
3.2 .Courant de fuite	9
3.3. Facteur de dissipation	10
4 .Polarisation	10
4.1 .Notion de la polarisation	10
4.2 .Mécanismes de polarisation	11
5 .Classification des matériaux diélectriques	12
6 .Piézoélectricité	13
7 .Pyroélectricité	13
8. Ferroélectricité	13
8.1. Domaines ferroélectriques	13
8.2 .Cycle d'hystérésis	14
8.3 .Température de Curie et transition de phase	15
III Description et applications des pérovskites étudiées	16
1 .Titanate de Baryum BaTiO ₃	16
1.1. Définition et structure	16
1.2 .Transformation des phases	16
1.3 .Influence de la température sur la permittivité relative	17
1.4 .Applications	18
2 .Zirconate de Baryum BaZrO ₃	19
2.1 .Structure.	19
2.2 .Applications	19
CHAPITRE 2 : Techniques de synthèses et caractérisations	20
I .Techniques de synthèses	21
1 .Synthèse par voie solide	21
2 .Synthèse par voie sol gel	22
3 .Synthèse par voie hydrothermale	23
II .Techniques de caractérisation	24
1 .Les rayons X	24

2 .Le microscope électronique à balayage MEB	25
3 .Spectroscopie Raman	26
CHAPITRE 3 : Synthèses et caractérisations des poudres	28
I .Synthèse de BaZrO ₃ , BaTiO ₃ , Ba Ti _{1-x} Zr _x O ₃	29
1 .Synthèse des poudres par voie solide	29
1.1 .Synthèse de BaTiO ₃	29
1.2 .Synthèse de Ba ZrO_3	30
1.3 .Synthèse de Ba Ti _{1-x} Zr _x O ₃	31
2 . Préparation des poudres par voie hydrothermale	32
2.1 .Synthèse de BaTiO ₃ et BaZrO ₃	32
II .Caractérisation des poudres	34
1 .Caractérisation par rayon X	34
2 . Préparation des pastilles pour les mesures diélectriques et le MEB	35
3 .Caractérisation par le MEB	36
4 .Caractérisation par Raman de BT	37
5 .Mesures diélectriques	38
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	41
BIBLIOGRAPHIE	43

INTRODUCTION GENERALE

Les recherches menées sur les pérovskites en général et leur utilisation considérant leurs propriétés variées surtout diélectriques sont sans mesure. Ces recherches poussées surtout dans le domaine des sciences des matériaux ont ouvert une porte à énormément de découvertes aussi intéressantes que variées sur les matériaux pérovskites.

Le titanate de baryum est un matériau diélectrique avec des propriétés ferroélectriques intéressantes. Ceci est traduit par sa valeur élevée de la constante diélectrique($\varepsilon_r \approx 9500$). L'utilisation de cette valeur élevée de la permittivité est d'un grand intérêt dans le domaine de la fabrication des condensateurs. Il existe plusieurs utilisations de ce composé dans de nombreux secteurs industriels. Parmi celles-ci on peut citer celui des Condensateurs Céramiques Multicouches(MLCCs), la fabrication des thermistors, la détection des gaz polluants comme (CO) [1], la plus récente étant celle des mémoires d'ordinateurs FRAMs (Ferroelectric Random Access Memories). Néanmoins les condensateurs multicouches occupent l'utilisation majoritaire des applications de BaTiO₃.

Cependant, deux problèmes essentiels sont associés au $BaTiO_3$, la forte instabilité thermique de la capacité et la valeur Tc nettement plus élevée que la gamme courante des températures d'utilisation. Ce matériau peut être préparé par la voie solide classique. Mais l'inconvénient majeur de cette méthode est la difficulté de contrôler la taille des grains. Vu son importance dans le domaine de l'électronique des nouvelles techniques de préparation ont été développées et utilisées avec succès comme, le procédé sol-gel et la voie hydrothermale. Le but est d'obtenir le $BaTiO_3$ à des températures basses et des céramiques à grains fins et homogènes.

On s'intéressera aussi à l'étude de l'effet de la substitution de cation Ti⁴⁺ par d'autres cations sur la température de Curie (Tc). Ceci nous permettra de réaliser une amélioration des propriétés du titanate de baryum. A savoir une permittivité modérée, des pertes diélectriques faibles et une stabilité thermique jusqu'aux hyperfréquences parmi d'autres.

Notre travail de stage de fin d'étude, sera alors mener d'une part sur l'étude physicochimique de BaTiO₃ et BaZrO₃ (qui est relativement stable à une large gamme de température) et aussi la substitution des ions Ti⁴⁺ par Zr⁴⁺ afin d'améliorer les propriétés physico-chimiques de ces derniers. Conduisant à l'élaboration des phases de formule générale : BaTi_{1-x}Zr_xO₃.

L'objectif de notre travail est de :

-Synthétiser les composés $BaTiO_3$, $BaZrO_3$ et $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ par la voie solide et la voie hydrothermale.

-Caractériser ces poudres par diffraction aux rayons X pour identifier les phases obtenues

-Analyser ces composés par la spectroscopie Raman pour mesurer les vibrations existantes

- Observer la texture des grains par la Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

-Suivre les propriétés diélectriques des poudres obtenues.

Chapitre 1 Généralités et rappels bibliographiques

Introduction

De nombreux travaux on été élaborés sur les matériaux de type pérovskite (ABO₃).Pour obtenir des conducteurs ioniques utilisables dans des applications électrochimiques telles que les piles, les accumulateurs, les dispositifs électro chromes, les capteurs chimiques.

L'intérêt porté aux oxydes de structure pérovskite ABO₃, depuis de nombreuses années, résulte dans la facilité de changer la nature des cations A et B présentes dans la structure. Les modifications de ces éléments entrainent un changement des propriétés intrinsèques des matériaux, laissant ainsi la porte ouverte à toutes sortes de propriétés physiques en fonction de la nature chimique et électronique des atomes A et B : anti ferroélectricité (par exemple PbZrO₃), ferroélasticité (par exemple SrTiO₃), ferroélectricité (par exemple BaTiO₃), etc. De plus, l'association de ces pérovskites dépendant de l'atome se trouvant dans les sites d'atome A ou B, entrainent un changement des propriétés et /ou de la structure.

I. Les pérovskites

1. Définition

Le nom pérovskite a été décrit pour la première fois vers 1830 par le géologue Gustave Rose, son nom provient de celui de Lev Aleksevich Von Pérovski, un minéralogiste russe. Au début, le nom pérovskite désignait le titanate de calcium CaTiO₃. Elle était un minéral précieux, avec une structure cubique simple. Néanmoins le terme pérovskite désigne aujourd'hui un ensemble de composés possédant un même arrangement atomique ABX₃, où A étant le cation le plus gros, B le plus petit et X l'anion. Cet anion peut être l'oxygène, fluorure et en quelques cas, chlorure, bromure, iodure, sulfure ou hydrure [2].

2. Structure type pérovskite

La structure pérovskite générale ABO₃ est décrite par une maille cubique de groupe d'espace Pm3m. Elle est caractérisée par l'association de gros cations A (alcalins, alcalinoterreux ou terres rares) en coordinance 12 et des cations B en coordinance 6 de métaux de transitions plus petits. Dans sa description classique, sous forme d'empilement de polyèdres, les anions oxygènes et les cations B forment des octaèdres BO₆ régulières liés par leurs sommets suivant la direction $\langle 100 \rangle$ du cube (figure 1), il y a alternance des plans AO et BO₂ suivant cette même direction aussi. Les cations A, de plus grande taille, se placent au centre de la large cavité cuboctaèdrique formée par 8 octaèdres BO₆ [3]. Les ions occupent les positions cristallographiques suivantes dans la maille :

- A aux sommets de la maille : (0, 0, 0)
- B au centre de la maille : $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
- O aux centres des faces : $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$



Figure 1 : Représentation de la structure pérovskite de type ABO₃

3. Conditions de stabilité d'une structure pérovskite

Dans le cas des pérovskites ABO_3 étudiées, suivant le type de cations A et B impliqués, la symétrie cubique de la structure pérovskite prototype peut être abaissée. Dans la structure idéale, les ions sont tangents entre eux. Les octaèdres BO_6 sont alors parfaitement alignés et forment un réseau tridimensionnel non déformé de symétrie cubique. La stabilité de cette structure idéale dépend des rayons ioniques respectifs des cations et des anions.

3.1. Facteur de Goldschmidt

Dans le cas de la structure prototype idéale, les cations et les anions sont tangents entre eu ce qui peut se traduire par la relation suivante [4] :

$$1 = \frac{R_A + R_O}{(R_B + R_O)\sqrt{2}}$$

Où R_{A} , R_{B} et R_{O} sont les rayons ioniques respectifs des cations A et B et de l'ion oxygène.

Tout écart à cette égalité implique une déformation de la structure. Goldschmidt a donc défini un facteur géométrique quantitatif, appelé facteur de tolérance 't' ou facteur de Goldschmidt, qui quantifie l'écart à la structure idéale lorsque $t \neq 1$:

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

Il est important à noter que cette relation cherche à définir l'existence et la stabilité de cette structure prototype pour une large gamme de rayons ioniques. La taille de l'élément B doit être suffisante pour pouvoir former des octaèdres avec les oxygènes et définir ainsi le squelette de la structure. La taille de l'élément A devient alors un facteur important, puisque les distorsions qu'elle entraine au sein du squelette formé par les oxygènes peuvent provoquer un changement de groupe d'espace de la structure [4].

Ce facteur exprime un équilibre entre les longueurs des liaisons A-O et B-O. Il renseigne sur la distorsion que subit la structure telle que la déformation, la rotation, le basculement des octaèdres ou bien la déformation du polyèdre de coordination de A liés aux phénomènes de dilatation thermique et de compressibilité des liaisons. Dans le cas idéal où

t=1 la structure est cubique. Des que l'on s'éloigne de cette valeur la maille subit les distorsions suivantes [5]:

- t > 1 : distorsion hexagonale (ex : NaNbO₃)
- 0.95 < t < 1: structure cubique (ex : BaZrO₃)
- 0.9 < t < 0.95 : distorsions rhomboédrique (ex: RbTaO₃, KNbO₃)
- 0.8 < t < 0.9 : distorsion orthorhombique (ex : PbTiO₃, GdFeO₃, LaMnO₃)

3.2. L'ionicité des liaisons

Le second critère de stabilité de la structure type pérovskite est l'ionicité des liaisons. La quantité de liaisons ioniques est proportionnelle à la différence d'électronégativité entre les cations et les anions. Elle est déterminée par l'électronégativité moyenne [6]:

$$\overline{\chi} = \frac{(\chi_{A-o} + \chi_{B-o})}{2}$$

Où χ_{A-O} et χ_{B-O} sont respectivement les différences d'électronégativité entre A et O, B et O. La structure pérovskite est d'autant plus stable quand les liaisons mises en jeu présentent un fort caractère ionique. Les pérovskites de type covalent sont moins stables que les pérovskites plus ioniques [7].

II. Généralités sur les matériaux ferroélectriques, propriétés diélectriques

1. Définition

Les matériaux diélectriques parfaits contrairement aux métaux, ne possèdent pas de charges libres qui peuvent se déplacer sous l'effet d'un champ électrique extérieur. Cependant les diélectriques réels peuvent trouver des charges libres qui peuvent se déplacer que très faiblement sous l'effet d'un champ électrique. Ces charges sont crées par les impuretés et les défauts du diélectrique. Malgré l'impossibilité de ces milieux diélectrique de conduire le courant, ils présentent de nombreuses caractéristiques électriques. Les atomes qui constituent

le matériau peuvent présenter des dipôles électrostatiques qui sont susceptibles d'interagir avec un champ électrique, ceci crée par la suite une polarisation reliée à ce champ électrique. La propriété principale qui décrit le diélectrique est appelé la permittivité ou la constante diélectrique [8].

En effet le choix d'une céramique pouvant être appliquée dans le domaine de l'électronique est tributaire de certaines propriétés électriques et diélectriques qui sont [1]:

- une permittivité diélectrique $\varepsilon r'$ élevée, afin de pouvoir emmagasiner le plus d'énergie dans un volume restreint ;
- un facteur de dissipation $\tan \delta = \varepsilon_r'' / \varepsilon_r'$ faible ;
- un faible courant de fuite [1].

2. Constante diélectrique

Aussi sous notation comme la permittivité diélectrique d'un matériau, il peut être défini comme la capacité de stockage des charges électrique à l'intérieur de ce matériau. La capacité d'un condensateur (C_0) plan vide est donnée par la relation : [9]

$$C_0 = \varepsilon_0 S/e$$

 ε_0 : La permittivité du vide.

S : La surface des armatures du condensateur.

e : L'épaisseur de l'échantillon entre les deux armatures.

Lorsqu'on introduit un matériau diélectrique entre les armatures d'un condensateur, sa capacité (C) devient :

$$C=\varepsilon'_rS/e$$

 ε'_r : Constante diélectrique du matériau

La permittivité diélectrique relative (ε_r) est définie par :

$$\varepsilon_r = \frac{C}{Co} = \varepsilon'_r / \varepsilon_o$$

3. Pertes diélectriques

3.1. Courant de charge

Lorsqu'un condensateur est branché à une source de tension variable, il emmagasine la charge [1]:

 $Q=C_0V$ V : tension Q : charge Le courant de charge est alors :

$$I_C = j\omega C_0 V$$

j: Densité de courant

 ω : Pulsation

Ce même condensateur, lorsqu'il contient un diélectrique, sa capacité va augmenter, elle devient égale à $\varepsilon'_r C_0$, où ε'_r représente la permittivité relative réelle du diélectrique. Dans ce cas :

$$I_C = j\omega CV$$

3.2.Courant de fuite

Le courant de fuite ou de perte contribue dans le calcul du courant global I traversant le condensateur. Son expression est donnée par la relation suivante :

 $I_P = GV$

G est la conductance (G=1/R), où R est la résistance du matériau. La (figure 2) suivant donne la représentation de Fresnel des courants I_C , I_P et I [1].



Figure 2 : Représentation de Fresnel des courants I_C , I_P et I [1].

3.3. Facteur de dissipation

Le facteur de dissipation (pertes diélectriques) tan δ est par définition le rapport entre I_P et I_C :

$$\tan \delta = \frac{|I_P|}{|I_C|}.$$

Dans le cas d'une source variable, la permittivité relative ε_r peut s'écrire sous la forme complexe :

$$\varepsilon_r = \varepsilon_r' - i\varepsilon_r''$$

 ε'_r : La permittivité relative réelle.

 ε_r'' : La permittivité relative imaginaire.

Le facteur de dissipation ou pertes diélectriques s'exprime ainsi par le rapport :

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'}.$$

A noter ici que plus ce facteur est faible, plus on tend vers un condensateur idéal (sans pertes diélectriques) [1].

4. Polarisation

4.1. Notion de la polarisation

Les céramiques poly cristallines ferroélectriques sont formées de grains et de joints de grains. Chaque grain est divisé en domaines au sein desquels les dipôles sont orientés dans la même direction [13]. Ces dipôles possèdent des charges électriques positives et négatives.

La polarisation 'P' d'une substance se définit comme le moment dipolaire par unité de volume [14].Les polarisation spontanées des différents domaines sont orientées au hasard après frittage et le matériau n'a macroscopiquement aucun moment dipolaire électrique. Pour que le matériau possède un moment dipolaire, il faut orienter ces domaines dans une direction donnée. Il résulte alors de soumettre le matériau ferroélectrique à un champ électrique intense qui aligne préférentiellement dans sa direction la polarisation des domaines.

4.2. Mécanismes de polarisation

La polarisation totale d'un matériau est le résultat de plusieurs contributions [1,6]. Le *tableau 1* représente les différents types de polarisation.

- une contribution électronique,
- une contribution ionique,
- une contribution dipolaire,
- une contribution inter faciale

Durée d'établissement	Type de Polarisabilité	En l'absence de champ E=0	Sous champ électrique E →	Description
10 ⁻¹⁴ à 10 ⁻¹⁶ s	Electronique	Nuage électronique Noyau		Déplacement du centre d'inertie du nuage électronique par rapport au centre d'inertie du noyau des atomes
10 ⁻¹⁰ à 10 ⁻¹³ s	Ionique ou Atomique	Cation		Déplacement relatif d'ions de charges opposées les uns par rapport aux autres créant des dipôles
10 ^{.9} à 10 ⁻³ s	Dipolaire	Molécule polaire		Déplacement de dipôles permanents (molécules par exemple) qui s'orientent pour être parallèle au champ (rare dans le cas de matériaux cristallins)
10 ⁻⁵ à 10 ⁺³ s	Charge d'espace ou Interfaciale	Grain		Déplacement de porteurs libres qui se concentrent aux défauts, lacunes, impuretés, joints de grains, surfaces, etc créant une polarisation aux interfaces

Tableau 1 : Type de polarisabilité [6].

5. Classification des matériaux diélectriques (considérations cristallographiques)

Sur les 32 classes cristallines, 21 présentent ces caractéristiques (non Centro symétrique) et 20 classes cristallines sont piézoélectriques, parmi ces 20 classes, 10 présentent une polarisation spontanée en l'absence d'un champ extérieur, elles sont dites pyroélectriques est polaires en raison de la variation de la polarisation spontanée avec la température [10].



Figure 3 : Différentes classes cristallines.

6. Piézoélectricité

La piézoélectricité peut être définie comme étant la propriété qu'ont certains corps à se charger en surface lorsqu'on leur applique une contrainte, c'est l'effet piézoélectrique direct. La réciproque ou effet piézoélectrique inverse existe : le même corps se déforme sous l'application d'un champ électrique. Les propriétés de symétrie des cristaux ont une importance fondamentale pour l'existence ou non de la piézoélectricité. Tout corps présentant un centre de symétrie (centrosymetrique) ne peut pas être piézoélectrique alors que les cristaux ne possédant pas de centre de symétrie peuvent l'être [11].

7. Pyroélectricité

Les pyroélectriques sont un sous groupe des piézoélectriques. Le phénomène de pyroélectricité est la propriété qu'ont certains matériaux de générer une polarisation spontanée, en les soumettant à une variation de température [11].

8. Ferroélectricité

C'est un sous groupe des pyroélectriques. Les matériaux ferroélectriques possèdent des dipôles spontanés. Contrairement aux pyroélectriques ces dipôles sont inversés par l'application d'un champ électrique dans un domaine de température donné. Ainsi, les deux conditions nécessaire pour classer un matériau comme ferroélectrique sont l'existence de la polarisation spontanée et son inversion en présence d'un champ électrique externe [11].

La ferroélectricité disparait au dessus d'une température appelée température de Curie ferroélectrique T_c , le cristal devient alors paraélectrique. Le passage de la phase ferroélectrique à la phase paraélectrique se traduit par un maximum de la permittivité relative réelle ε'_r .

8.1. Domaines ferroélectriques

Les ferroélectriques sont des matériaux cristallins ou poly cristallin pour lesquels chaque maille du réseau est le siège d'un moment dipolaire permanent. Ces matériaux contiennent des zones appelées domaines, spécifiques d'une valeur et dune orientation bien définie du moment dipolaire permanent. La forme et le nombre de ces domaines dépend des conditions de croissance des grains ainsi que des contraintes extérieurs, mécaniques et électriques. Il a été démontré par **Matthias** que la taille des domaines ferroélectriques dans BaTiO₃ dépend fortement du champ électrique appliqué *figure 4* [11].



Figure 4 : Représentation schématique des domaines ferroélectriques.

8.2. Cycle d'hystérésis

L'évolution de la polarisation en fonction du champ n'est pas linéaire dans un matériau ferroélectrique. Cependant il apparaît sous forme d'un cycle d'hystérésis qui se représente par une courbe P = f(E). Où P représente la polarisation moyenne de l'ensemble des domaines et E est le champ extérieur appliqué au matériau ferroélectrique. La polarisation rémanente Pr est la valeur de la polarisation à champ nul, la valeur du champ à polarisation de saturation est le champ coercitif noté E_c , la polarisation P_s est la polarisation de saturation du matériau lorsque tous les dipôles sont alignés (figure 5) [8].



Figure 5 : Cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique ; E_c et P_r sont respectivement le champ coercitif et la polarisation rémanente du matériau et l'évolution des orientations des domaines ferroélectriques [8].

8.3. Température de Curie et transition de phase

La polarisation spontanée décroît avec la température est s'annule au delà de point de Curie notée (\mathbf{T}_{C}), où le matériau passe alors de l'état ferroélectrique à l'état paraélectrique, correspondant à une transition de phase (un changement dans la structure cristalline par la modification des paramètres de la maille). La symétrie cristalline de la phase non polaire ou para électrique est toujours plus élevé que celle de la phase polaire. Le cycle d'hystérésis est aussi fortement modifié par l'action de la température, plus on se rapproche de la phase para électrique plus la polarisation spontanée est petite [8].

A T supérieure à T_C la permittivité diélectrique décroit et suit la loi de curie Weiss :

$$\varepsilon_r(T) = \frac{C}{T - T_o}$$

Où ε_r ; la permittivité diélectrique relative du matériau, C; la constante de Curie et T_o ; la température de Curie-Weiss en (°K).

Pour les transitions de second ordre (décroissance continue de la polarisation en fonction de température) : $T_0 < T_{C}$, alors que pour des transitions de premier ordre (décroissance brutal de la polarisation au point de Curie) : $T_0 = T_C$.

III. Description et applications des pérovskites étudiées

1. Titanate de Baryum BaTiO₃

1.1. Définition et structure

Le titanate de baryum est un matériau ferroélectrique dont la structure à température ambiante [12] est quadratique de groupe d'espace *P4mm* avec les paramètres de maille :

$$a=3,986$$
A° et $c=4,026$ A°

Cette structure dérive de la phase cubique par de légères déformations au niveau des octaèdres TiO_6 . Ces déformations sont dues aux déplacements des atomes Ti [1].

1.2. Transformation des phases

Le titanate de baryum subit trois transformations cristallographiques :



La phase cubique stable à haute température est non polaire. La symétrie de cette phase est centrosymetrique et non piézoélectrique [11], alors que les phases quadratiques, orthorhombique et rhomboédrique présentent une polarisation spontanée et sont ferroélectriques. La *figure 6* montre les différents changements de phase et la maille quadratique et cubique.



Figure 6 : Transitions de phases et structure des mailles cubiques et quadratiques dans $BaTiO_3$ [11].

1.3. Influence de la température sur la permittivité relative

La *figure* 7 révèle la variation de la permittivité relative en fonction de la température.

Sur la figure on remarque trois pics qui correspondent aux trois transitions de phases :

-La transition de la phase quadratique à cubique a lieu aux alentours de 130°C et est caractérisé par une augmentation très importante de la permittivité relative.

-La transition de la phase quadratique à orthorhombique a lieu aux alentours de 0°C et se caractérise par une augmentation de la permittivité relative inferieur à celle de la transition quadratique à cubique.

-La transition orthorhombique à rhomboédrique a lieu aux alentours de -75°C et est caractérisé par un pic moins intense que les deux autres pics.



Figure 7 : Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température pour un cristal de $BaTiO_3$ [6].

1.4. Applications

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

BaTiO3 n'est pas généralement utilisé à l'état pur, mais il est dopé avec des additifs spéciaux pour moduler ses propriétés dans le but d'applications bien spécifiques. Ces dopants ont pour rôle de créer des défauts électroniques au sein de la pérovskite. A température ambiante, la permittivité du titanate de baryum est de l'ordre de 2000 et peut atteindre les 100000 avec certains ajouts tels que Nb₂O₅ou Sb₂O₃ [11].

2. Zirconate de Baryum BaZrO₃

2.1. Structure

La structure cristallographique de BaZrO₃ est cubique avec un groupe d'espace Pm3m. Les cations de Ba sont au sommet du cube, les atomes Zr au centre du cube et les oxygènes au centres des faces. Le paramètre cristallographique de la maille cubique est a=4.19 A° [13]. Le BaZrO₃ est un matériau qui n'est pas ferroélectrique [14].

2.2. Applications

Il a une température de fusion élevé environ 2600° C avec une vaste utilité en tant que matériau inerte servant comme creuset pour la réaction et frittage des supraconducteurs. Il peut aussi être un dopant dans la matrice de BaTiO₃.Dernièrement il a également été testé en tant que barrière thermique pour des jets supersoniques et comme capteur à haute température dans des milieux contenant H₂[15].

Chapitre 2 Techniques de synthèses et de caractérisations

I. Techniques de synthèses

Généralités sur les méthodes de synthèses

L'élaboration des matériaux céramiques peut être faite par différentes voies. L'intérêt porté aux propriétés de ces matériaux a entrainé le développement d'une grande variété de méthodes pour les préparer. La technique choisie pour synthétiser et élaborer un matériau ne dépend pas seulement de la composition, mais aussi de l'état sous lequel il doit être utilisé et de son application.

1. Synthèse par voie solide

L'élaboration par voie solide est un procédé facile à mettre en ouvre et peu coûteux [16].Il est aussi l'une des techniques la plus utilisées dans la recherche. Cette méthode consiste à traiter thermiquement le mélange de deux ou plusieurs solides (oxydes) pour les faire réagir et former le produit désiré [11].

Les réactifs, des oxydes et/ou des carbonates sous forme de poudres, sont pesés en quantités stœchiométriques et mélangés soigneusement par broyage dans un mortier. La poudre est ensuite soumise à des traitements thermiques adéquates et successifs jusqu'à l'obtention d'une phase pure.

La granulométrie des particules joue un rôle très important sur la vitesse de la réaction et sur l'homogénéité du composé obtenu. La diffusion à l'état solide étant lente, un broyage intermédiaire est nécessaire.

Bien que cette méthode soit très répandue, elle est associée à plusieurs inconvénients notamment :

- > Utilisation des hautes températures, donc pertes de beaucoup d'énergie,
- Lenteur des réactions à l'état solide,
- > Hétérogénéité du produit formé avec formation de phases non désirés,
- Coût de revient élève.

Pour éviter ces inconvénients et améliorer la qualité du produit synthétisé, on fait appel à des méthodes telles que les techniques hydrothermales 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 [11].

2. Synthèse par voie sol gel

Cette méthode a été développée dans la période 1950-1960, lorsqu'on s'est aperçu que les colloïdes, formés de très petites particules (de diamètre de 1 à 1000nm), étaient chimiquement très homogènes.

Un sol est une suspension de particules colloïdales dans un liquide, les particules ont typiquement un diamètre de 1 à100nm.

Un gel est un solide semi-rigide ou le solvant est retenu prisonnier dans le réseau du matériau solide qui peut être colloïdal (un sol concentré) ou un polymère.

La préparation d'un sol peut être la dispersion d'un solide insoluble ou l'addition d'un précurseur qui réagit avec le solvant pour former un produit à l'état colloïdal. Exemple, la dispersion d'oxydes ou d'hydroxydes dans l'eau dont le pH est ajusté pour que les particules se dispersent au lieu de précipiter.

Le sol est ensuite traité ou bien laissé tel quel pour former un gel. Le gel est chauffé pour obtenir le produit final. Le chauffage sert à : éliminer le solvant, décomposer les anions tel les groupes alcoxydes ou les carbonates pour former l'oxyde, permettre le réarrangement de la structure du solide et sa cristallisation [6].

Le principe de base du procédé sol-gel est le suivant *< une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante.>*



Figure 8 : Etapes de la voie de synthèse sol-gel.

De nombreux avantages sont liés à cette méthode, entre autres [11] :

- Le faible coût du procédé,
- L'excellent contrôle de la stœchiométrie,
- La reproductibilité.

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 [16]. 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 [17].

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 poly phasiques [17].



Figure 9 : Dispositif de l'autoclave utilisé dans la méthode hydrothermale.

Cette méthode a des avantages suivant [11] :

- L'utilisation de températures inferieurs a 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 a températures élevées.
- Homogénéité
- Obtention des particules ultrafines qui ne nécessitent pas le broyage.

II. Techniques de caractérisation

1. Les rayons X

Principe

Dans le domaine de la science des matériaux la diffraction des rayons X par des échantillons poly cristallins est probablement la technique de caractérisation la plus utilisée. Ceci est dû au fait qu'on peut tirer de là, la connaissance des propriétés structurales et microstructurales des échantillons pulvérulents ou poly cristallins, nécessaire dans de nombreuses applications. C'est ainsi que la diffraction par les poudres joue un rôle primordial dans l'étude des propriétés physiques et chimiques des matériaux [18].

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 A°) 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 [19] :

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

L'échantillon en poudre ou en pastilles est placé sur un support plat présentant un creux en son centre.

Le rayon diffracté est transmis sous forme de signal qui est amplifié et l'enregistrement est réalisé en montage couplé θ - 2θ sous forme d'un diagramme I=f (2θ), la courbe obtenue s'appelle le <diffractogramme>. L'indentification des échantillons s'effectue en comparant les diagrammes de références qui constituent le fichier standard JCPDS (Joint Committee For Powder Diffraction Standards) et /ou publiées dans les articles scientifiques [19].



Figure 10 : Principe du diffractomètre à poudre

2. Le 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. La 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[19].Ces interactions donne des informations sur la texture, la topographie et les caractéristiques de surfaces de poudres [17].

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) crée 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 dont 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 11 : Schéma et fonctionnement d'un microscope électronique à balayage.

3. Spectroscopie Raman

Cette technique d'analyse non destructive est basée sur la détection des photons diffusés inélastiquement suite à l'interaction de l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique.

La différence de fréquence entre photon excitateur et photon diffusé renseigne sur la nature chimique de la molécule à l'origine de la diffusion. Tous les matériaux peuvent être analysés par spectroscopie Raman quel que soit l'état sous lequel ils se présentent et sans préparation préalable particulière. Ce que va nous concerner par la suite c'est la détermination de la nature chimique d'une espèce.

Principe

Un faisceau de lumière monochromatique produit par un laser continu de fréquence *vo*, est focalisé sur l'échantillon à analyser. Les photons incidents sont en grande partie transmis, réfléchis ou absorbés et une fraction bien plus faible est diffusée :

-une partie de la lumière est diffusée à la même fréquence *vo* que la radiation incidente, c'est la **diffusion Rayleigh** (diffusion élastique),

-une partie infime des photons incidents est diffusée avec changement de fréquence : c'est la **diffusion Raman** (diffusion inélastique), elle représente environ 1 photon Raman pour 10⁸ photons incidents.

La diffusion Raman correspond à l'interaction de la polarisabilité de la molécule avec la radiation incidente, entraînant un moment dipolaire induit dans la molécule et l'émission d'un photon Raman.

Si la fréquence vo - v du photon diffusé est inferieur à celle du photon incident vo, il y a gain d'énergie vibrationnelle pour la molécule (et perte d'énergie pour le photon) on parle de **raie Stokes**. En diffusion Raman on ne considérera que les raies Stokes, plus intense et pas les raies **anti Stokes** ayant une fréquence vo + v.



Figure 12 : Mécanismes de diffusion Rayleigh et Raman.

Chapitre 3 Synthèses et caractérisations des poudres

I. Synthèse de BaZrO₃, BaTiO₃ et Ba Ti_{1-x} Zr _x O₃

Produits de départ :

La synthèse des poudres est réalisée sous forme de poudres à l'état solide de $BaCO_3$, TiO_2 , ZrO_2 et $Ba(OH)_2.8H_2O$ qui sont des produits commerciaux dont la pureté et le fabricant sont précisées dans le tableau suivant;

Produits	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Fournisseur
BaCO ₃	197.35	99	Polyscience Inc.
TiO ₂	79.90	99	Riedel-de Haen
ZrO_2	123.22	99	Riedel-de Haen
Ba(OH) ₂ .8H ₂ O	315.48	98	Chemical pure

Tableau 2 : Produits utilisées lors de la synthèse.

1. Synthèse des poudres par voie solide

1.1. Synthèse de BaTiO₃

Les produits de départ que nous avons utilisés sont $BaCO_3$ et TiO_2 . La réaction de la synthèse du titanate de baryum est la suivante :

$$BaCO_3 + TiO_2 \longrightarrow BaTiO_3 + CO_2 (1)$$

 $n(BaCO_3) = n(TiO_2) = \frac{m}{M}$ (BaTiO_3) **m** (BaCO_3)=1,6922g et m (TiO_2)=0,6851g

Les produits de départ sous forme de poudres sont pesés en quantités stœchiométriques, les mélanges sont ensuite broyés et homogénéisés pendant une heure et demie dans un mortier en porcelaine.

Le mélange est ensuite soumis à des traitements thermiques à 1000°C pendant huit heures. La récupération de ces poudres du four est faite pour un autre broyage et homogénéisation durant une demi-heure.



Organigramme : Etapes d'élaboration de BT par voie solide

1.2. Synthèse de BaZrO₃

Les produits de départ que nous avons utilisés sont $BaCO_3$ et ZrO_2 . La réaction de la synthèse du zirconate de baryum est la suivante :

$$BaCO_3 + ZrO_2 \longrightarrow BaZrO_3 + CO_2(2)$$

$$n(BaCO_3) = n(ZrO_2) = \frac{m}{M} (BaZrO_3)$$
 m (BaCO₃)=1,4268g et m (ZrO₂)=0,8908g

Les produits de départ sous forme de poudres sont pesés en quantités stœchiométriques, les mélanges sont ensuite broyés et homogénéisés pendant une heure et demie dans un mortier en porcelaine. Cette opération a pour but de réduire la taille des particules et de favoriser l'homogénéité du mélange [20].

Les mélanges sont ensuite soumis au chamotage à 400°C pendant des durées bien définies. Les poudres sont récupérées et subissent un autre broyage et homogénéisation durant une heure. Des traitements thermiques à des températures et des durées bien définies suivent cette étape, avec une montée de la température de 5°C/min. Un broyage final est effectué pendant une demi-heure.



Organigramme : Etapes d'élaboration de BZ par voie solide

1.3. Synthèse de BaTi_{1-x} Zr_xO₃

La synthèse de BaTi_{1-x} Zr_xO_3 avec x= 0.05 ; 0.15 ; 0.5 par réaction à l'état solide est décrit par la réaction suivante :

$$BaCO_3 + x ZrO_2 + (1-x) TiO_2 \longrightarrow BaTi_{1-x} Zr_xO_3 + CO_2$$

Les produits étant sous forme de poudres, sont pesés en quantités stœchiométriques correspondant à la valeur de x, le mélange obtenu est broyé pendant une heure dans un mortier. Les poudres sont ensuite soumises à des traitements thermiques à des températures et des durées de traitement bien définis. Un broyage final durant une demi-heure a été fait.

2. Préparation des poudres par voie hydrothermale

2.1. Synthèse de BaTiO₃ et BaZrO₃

Le titanate et zirconate de baryum sont synthétisés a partir des produits suivants, TiO_2 , ZrO_2 et Ba(OH) ₂.8H₂O. Les réactifs cités, sous forme de poudres, sont pesés en quantités stœchiométriques. L'ajoute au mélange 10 ml de KOH (1M) en présence de l'eau distillé a été effectuée.

Le mélange obtenu subit une agitation en utilisant un barreau d'agitation magnétique et un agitateur durant deux heures.

Le mélange est mis dans l'autoclave remplie à 80% de son volume, et introduit dans un four à une température de 150°C pendant 24 heures avec une montée de 5°C/min et une descente avec l'inertie de four.

Après le refroidissement, la solution est filtrée sur Büchner puis lavée plusieurs fois par l'eau distillé jusqu'à pH=7, puis séchée dans une étuve à une température de 70°C pendant 24 heures. La poudre obtenue est répartie pour subir une calcination à 400°C pendant 4 heures.

La réaction d'élaboration de BaTiO₃ est :

Ba (OH) 2.8H2O+ TiO2 → BaTiO3+9H2O (3) n(Ba(OH)2.8H2O)= n(TiO2) = $\frac{m}{M}$ (BaTiO3) m (Ba(OH)2.8H2O)=2,705g et m(TiO2)=0,685g

La réaction d'élaboration de BaZrO₃ est :

 $Ba (OH)_{2}.8H_{2}O + ZrO_{2} \longrightarrow BaZrO_{3} + 9H_{2}O (4)$ n(Ba(OH)_{2}.8H_{2}O) = n(ZrO_{2}) = $\frac{m}{M}$ (BaZrO_{3}) **m** (**Ba(OH)_{2}.8H_{2}O) = 2,28g et m(ZrO_{2}) = 0,891g**



Organigramme: Élaboration de BT/BZ par voie hydrothermale

II. Caractérisation des poudres

1. Caractérisation par rayon X

L'analyse des rayons X a été effectué à température ambiante sur un diffractomètre de poudre de marque PANalytical-XPert PRO, utilisant un générateur de 3kW. L'analyse est effectuée au rayonnement K_{α} d'une anticathode de cuivre ($\lambda_{K_{\alpha}} = 1.54060 \text{ \AA}$).



Figure 13 : Diffractomètre RX PANalytical-XPert PRO

La *figure 14* donne le diffractogramme rayon x qui correspond au titanate de baryum ayant préparé par voie solide à $T=1000^{\circ}C$ pendant huit heures.



Figure 14 : Diffractogramme RX de BaTiO3 préparé par voie solide à 1000°C pendant 8 heures.



Figure 15 : Diffractogramme RX du matériau BaTiO3 cubique pur [6].

La comparaison du diffractogramme de la *figure14* avec celui de la référence *figure 15* du BaTiO3 nous indique que les six pics observés sont des pics propres et caractéristiques de BaTiO3, on arrive à la conclusion que la phase obtenue est pure. S'appuyant sur cette observation d'une part et sur l'absence du pic (200), qui juxtapose le pic (002) prouve que le matériau à une phase cubique, avec un paramètre de maille a=4.031Å.

2. Préparation des pastilles pour les mesures diélectriques et le MEB

La poudre été broyée pour obtenir une poudre fine et homogène. Avant la mise en forme des pastilles, les échantillons sont plastifiés de l'alcool polyvinylique (APV) préparé à 10% de la masse de la poudre et dilué à 2% avec de l'eau distillé (qui sert à éliminer l'appariation des fissures sur la surface des pastilles lors de l'utilisation de la pastilleuse).La poudre est ensuite séchée à une temperature de 70°C.

A l'aide d'une pastilleuse hydrostatique uni axiale des pastilles cylindrique était faites.

La pastille ainsi obtenue est prête à être densifiée, cette étape est appelée le frittage.

Le frittage est alors 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 entraine 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 considère.

La pastille est alors frittée dans le four à 1100°C pendant 4 heures. Dans le cas des mesures diélectriques, les faces opposées de la pastille sont finalement recouvertes d'une très fine couche de laque à l'argent. La pastille réalisée à un diamètre de 12,51 mm et une épaisseur de 1,54 mm, cette pastille se place entre les bornes de l'impédance-mètre, l'échantillon est assimilé à un circuit.

3. Caractérisation par le MEB

Les images de la *figure 16* correspondent à des pastilles déjà préparé comme décrit sous le sous titre précédent, montrent que les poudres sont dense, homogène et possèdent une bonne répartition, avec des particules très fines ayant la taille moyenne comprise entre 350-465nm.

x5000

x10000





Figure 16: Images MEB à différentes agrandissement de BT fritté à 1100°C pendant 4 heures

4. Caractérisation par Raman de BT

Les spectres Raman du BT préparé par voie solide à 1000°C pendant 8 heures sont représentés respectivement dans la *figure 17*.



Figure 17 : Spectre Raman de BT

Le spectre Raman inclut 4 bandes étroites, une à environ 270 cm⁻¹ de mode A (transverse optique), la 2^{eme} à environ 307 cm⁻¹ de mode E (transverse optique), la 3^{eme} bande à environ 512 cm⁻¹ de mode A (transverse optique) et la 4^{eme} à 710 cm⁻¹ de mode mixte A et E (longitudinal optique).Ces bandes caractérisent la phase pérovskite BaTiO₃.

7	Classification	
165 cm ⁻¹	A (Transverse)	
172 cm ⁻¹	E	
270-246	A (Transverse)	
303-307 cm ⁻¹	E Transverse	
370-400	E Mixed Character	
470	(with E transverse present)	
512 cm ⁻¹	A (Transverse)	
710 cm ⁻¹	Mixed Longitudinal	
	(Both E and A character seem to be	
	present in our data)	

TABLE 1

Tableau 3 : Modes de vibrations de BaTiO₃ [21].

5. Mesures diélectriques

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'une impédance mètre de type E4980A Precision LCR meter ,20Hz to 2MHz, aux fréquences suivant (1kHz, 10kHz, 100kHz, 500kHz). La *figure 18* donne l'appareil utilisé pour les mesures diélectriques effectué.



Figure18 : Impédance-mètre, E4980A Precision LCR meter ,20Hz to 2MHz.

Comme décrit auparavant une fois la pastille est récupérée du four après le frittage, les surfaces sont métallisées avec du laque d'argent pour permettre le contact électrique. Ceci forme un condensateur .La cellule de mesure est chauffée à l'aide d'un four électrique contrôlé par un régulateur de température (thermocouple).

Les mesures relaissées sont à température variable et à fréquence constant. La pastille est d'abord chauffé jusqu'à 200°C, puis refroidi lentement de cette température à la température ambiante, à une vitesse de 1°C par minute.

L'impédance-mètre mesure et nous donne la capacité (C_p), et les pertes diélectriques (tan δ) en fonction de la température. Ceci va nous permettre de déterminer les valeurs des permittivités relatives à différents températures.

$$\varepsilon_r = \frac{C_p}{Co}$$

Avec $Co = \varepsilon_0 S/e$

 C_p : Capacité de la pastillé à différents températures.

 ε_r : Permittivité relative.

Co: Capacité dans le vide du condensateur.

 ε_0 : Constante diélectrique du vide 8.85.10⁻¹² Fm⁻¹

S : La surface des armatures du condensateur.

e : L'épaisseur de l'échantillon entre les deux armatures.

Le *tableau* 4 suivant représente les différentes valeurs de la permittivité relative(ε_r) et la température de Curie à différentes fréquences.

Fréquence	1kHz	10kHz	100kHz	500kHz
Tc (°C)	132	132	133	135
Er	7942,39481	7746,17759	5934,7075	3518,0363

Tableau 4 : Constantes diélectriques en fonction de la fréquence et les températures de curiecorrespondant.

On remarque qu'en augmentant la fréquence la constante diélectrique mesurée diminue.

La *figure 19* ci-dessous représente la variation des constantes diélectriques de BT en fonction de la température.



Figure 19 : Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température à différentes fréquences.

On remarque de la *figure 19* que la température de Curie à différentes fréquences reste presque la même. Celui ci nous confirme que le matériau étudié est bien ferroélectrique. Alors on peut conclure que le titanate de baryum est un matériau ferroélectrique. On constate qu'il y a une transition de phase ferroélectrique - phase paraélectrique à la température de Curie dans les différentes fréquences étudiées.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Mon stage de fin d'étude, qui a duré 4 mois, a été effectué au sein du laboratoire de la chimie de la matière condensée à la Faculté de Sciences et Techniques de Fès. Ce stage m'a permis d'avoir une idée générale sur beaucoup de choses, notamment sur la recherche scientifique. Les difficultés rencontrées auxquelles j'ai du faire face. Cependant j'ai acquis des atouts indispensables qui m'aideront par la suite dans ma formation et dans ma carrière professionnelle.

Au cours de mon stage j'ai réalisé jusqu'à quel point je pouvais utiliser mes compétences acquis durant mes cinq années d'études universitaires au sein de l'FST, Fès. Certes grâce aux rencontres au laboratoire de la chimie de la matière condensée, j'ai amélioré et appliquée certaines des compétences communiqués que j'ai estimé bénéfique.

Dans ce travail de stage, nous nous sommes intéressées à la synthèse des différentes phases de formule générale Ba Ti $_{(1-x)}$ Zr $_{(x)}$ O₃(x allant de 0 jusqu'à 1) par les deux voies de synthèse la voie solide et la voie hydrothermale. Malheureusement suite à des contraintes inévitables, on a réalisé que des analyses par rayons X, M.E.B et les mesures diélectrique que pour le seul composé BaTiO₃ élaboré par voie solide.

Suite à ces analyses, on a obtenu les résultats suivant :

-Le BaTiO₃ obtenu par voies solide à 1000°C pendant 8 heures est bien une phase pur avec une structure cubique.

-Les images obtenues par MEB de $BaTiO_3$ fritté à 1100°C pendant 4 heures et préparées par voies solides à 1000°C pendant 8 heures sont homogènes et dense. Elles présentent des particules fines comprises entre 350-465nm.

- Les mesures diélectriques effectuées à différentes fréquences pour la pastille de $BaTiO_3$ frittées également à 1100°C pendant 4 heures et préparée par voie solide à 1000°C pendant 8 heures montrent qu'il est bien un matériau ferroélectrique et présente une temperature de Curie proche de celui trouver dans la bibliographie.

Perspectives :

- L'analyse des rayons X des composées déjà synthétisé par les deux voies solides et hydrothermale.
- L'analyse par Raman des composées synthétisé.
- Les mesures diélectriques des composées déjà synthétisé et la comparaison pour voir s'il y a une amélioration des propriétés diélectriques notamment le suivi de l'évolution de (Tc) en fonction de la substitution.
- La synthèse de ces composées par d'autres voies récentes afin d'améliorer les qualités de ces composées.

Bibliographie

[1] Mme Meyar Meriem, Mémoire de Magister, Etude du système chimique $BaTiO_3$ -SrF₂-LiF : synthèse et caractérisation, Université des Sciences et de la Technologie HOUARI BOUMEDIENE (2005).

[2] Mr Jean-Jacques Rousseau, Cristallographie géométrique et radiocristallographie, Cours et exercices corrigés, DUNOD, PARIS (2000)

[3] Mr Christophe Huber, Thèse de doctorat, Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux ferroélectriques accordable pour applications hyperfréquences, Université BORDEAUX I (2003)

[4] Mr Benoit Guiffard, Thèse de doctorat, Elaboration et caractérisation de céramiques ferroélectriques de type PZT fluore, INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON (1999)

[5] Mr Vincent Dorcet, Thèse de doctorat, Etude de la relation entre structure et propriétés des pérovskites pseudo-cubiques du système Na _{0,5} Bi _{0,5} TiO₃-BiFeO₃, Université de LIMOGES Faculté des Sciences et Techniques (2008)

[6] Mme Noureddine Battahar, Mémoire de Magister, Synthèse par voie sol-gel et caractérisation physique de BaTiO₃, Université IBN KHALDOUN DE TIARET (2006) [7] Mme Lamrani Epouse Amaouz Naoura, Thèse de doctorat, Synthèse et caractérisation des matériaux diélectriques à structure pérovskite complexe de type Ca _{1-x} A _x Ti _{1-y} B _y O₃ (A=Sr, B=Zr...), Université MOULOUD MAMMERI TIZI-OUZOU (2011)

[8] Mme Khareif Amel, Mémoire de Magister, Synthèse, caractérisation et étude structural des céramiques PZT de type pérovskite Pb $_{1-x}$ La $_z$ Ca $_x$ [(Zr $_y$ Ti $_{1-y}$) $_{0,75}$ (Sb) $_{0,25}$] O₃, Université MENTOURI DE CONSTANTINE (2012)

[9] Mme Soumiya Moussaouit, Mémoire de Master, Synthèse et caractérisation physicochimique de $Ba_{1-x}Mg_xTiO_3$ avec: x = 0; 0.2; 0.4; 0.6 ; 0.8; 1, Université Sidi Mohammed Ben Abdellah, FST, Fès (2014)

[10] Eric Boucher, Thèse doctorat, Elaboration et caractérisation de céramique PZT BIsubstituée et Modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique, Université de Lyon (2002) [11] Djahida Talantikite, Thèse de doctorat, Synthèse et caractérisation des phases oxyfluorées dérivées de pérovskites ATiO₃ : A=Ca, Sr, Ba, Université des Sciences et de la Technologie HOUARI BOUMEDIENE (2008)

[12] H.D.Megaw, Nature, 154(1951) 373-376

[13] Mr David Grossin, Thèse de doctorat, Développement du procède d chauffage microondes en vue de l'élaboration de céramiques à propriétés électriques particulières, Université de CAEN (2006)

[14] Mr Jean Ravez, Les Diélectriques de types pérovskites pour condensateurs céramiques,Cours de la libération, Laboratoire de chimie du solide du CNRS, Université de Bordeaux I (1986)

[15] A.Aimable, B.Xin, N.Millot, D.Aymes, Continous hydrothermal synthesis of nanometricBaZrO3 in supercritical water, JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY 181 183-189(2008)

[16] Mr Maalej Wassim, Thèse de doctorat, Synthèse, caractérisation physicochimiques et structurales, propriétés et structures magnétiques de séléniates et molybdates basiques de métaux de transition, Université de STRASBOURG (2011)

[17] Mr Abdelhamid Benhaoued, Mémoire de Magister, Synthèse des matériaux magnétiques, Université KASDI MERBAH-OUARGLA (2011)

[18] Mr Rida Kamel, Thèse de doctorat , Synthèse, caractérisation et propriétés catalytiques des oxydes La $_{1-x}$ M $_x$ CrO3 (M=Sr et Ce), Université MENTOURI DE CONSTANTINE (2008)

[19] Malika Diafi, Thèse de doctorat, Synthèse et propriétés physiques d'oxydes mixtes à base de lanthane calcium et aluminium, Université MOHAMED KHIDER-BISKRA (2013)

[20] Mr Lidjici Hamza, Thèse de doctorat, Etude, élaboration et caractérisation de céramiques piézoélectriques, Université MENTOURI DE CONSTANTINE (2011)

[21] J. L. Parsons, L.Rimai, Raman Spectrum of BaTiO₃, Scientific Laboratory, Ford Motor Company, Dearborn, Michigan, Solid state communications vol 5,pp.423-427,(1967)