



UNIVERSITE SIDI MOHAMMED BEN ABDELLAH
FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES - FES



THESE DE DOCTORAT

Présentée par

ZOUHAIRI MOHAMMED

Pour obtenir le grade de docteur

Option : Chimie

Spécialité : sciences des matériaux

Tc
484



PROPRIETES PHYSICOCHIMIQUES DES PEROVSKITES
DIELECTRIQUES $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ (PFN) et $Pb_{1-x}La_xTi_{1-x/4}O_3$
ELABOREES PAR VOIE HYDROTHERMALE

Soutenue le 26/10/2013 devant le jury composé de :

	Nom et Prénom	Grade	Etablissement
Président	Hamza BALI	PES	Faculté des Sciences et Techniques - Fès
Rapporteurs	Salahdine SAYOURI	PES	Faculté des Sciences - Fès
	Tijani NAJIB	PES	Faculté des Sciences - Meknès
	Abdel Aziz ZEROUAL	PES	Faculté des Sciences et Techniques - Fès
Examineurs	Ahmed LAHSINI	PES	Ecole Supérieur de Technologie - Fès
	Taj-dine LAMCHARFI	PES	Faculté des Sciences et Techniques- Fès
	Mohamed El AATMANI	PES	Faculté des Sciences Semlalia- Marrakech
Directeur	El houssine EL GHADRAÛI	PES	Faculté des Sciences et Techniques - Fès

Table des matières

Introduction générale	1
CHAPITRE I : Généralités et rappels bibliographiques	4
I.1 Généralités sur les matériaux ferroélectriques	5
I.1.1 Définition	5
I.1.2 Polarisation d'un ferroélectrique	5
I.1.3 Propriétés diélectriques	8
I.1.4 Point de Curie	8
I.1.5 Type de transition	9
I.1.6 Cycle d'hystérésis	10
I.1.7 Classification des ferroélectriques	12
I.1.7.1 Ferroélectriques normaux et classiques	12
I.1.7.2 Ferroélectriques relaxeurs	12
I.1.8 Piézoélectricité	14
I.1.9 Considération cristallographique	15
I.2 Description de la structure type pérovskite	16
I.2.1 Généralités	16
I.2.2 Pérovskites ternaires	17
I.2.3 Pérovskite complexes	19
I.2.4 Stabilité de la phase pérovskite	22
I.3 Structure de type pyrochlore	23
I.3.1 Pyrochlores stœchiométriques $A_2B_2O_6O'$	23
I.3.2 Pyrochlores non-stœchiométriques $A_{1+x}B_2O_{6+x}$	25
I.3.3 Pyrochlores lacunaires $A_2B_2O_6\Box$	25
I.4 Céramiques ferroélectriques à base de plomb	26
I.5 Conclusion	29
Références	30

CHAPITRE II : Procédé d'élaboration des céramiques de type pérovskite à base de plomb	33
II.1 INTRODUCTION	34
II.2 Synthèse par voie solide	34
II.3 Synthèse par voie liquide	35
II.3.1 Synthèse par Co-précipitation	35
II.3.2 Méthode des sels fondus	36
II.3.3 Synthèse par voie sol-gel	37
II.3.4 Synthèse par voie hydrothermale	40
II.3.4.1 Protocole de base	40
II.3.4.2 Avantages de la méthode hydrothermale	41
II.3.4.3 Inconvénients de la méthode hydrothermale	41
II.4 Conclusion	43
Références	44
CHAPITRE III: Elaboration et caractérisation des phases PFN, PMN et PZN	47
III.1 Synthèse par voie solide	48
III.1.1 Préparation des poudres	48
III.1.2 Préparation du composé $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$	48
III.1.2.1 Analyse par diffraction des rayons X	49
III.1.2.2 Interprétation des spectres X des poudres PFN	50
III.1.3 Préparation du composé $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	54
III.1.4 Préparation du composé $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	56
III.1.5 Solution solide x PFN + (1-x) PMN	56
III.2 Synthèse par voie hydrothermale	60
III.2.1. Préparation de la phase $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$	60
III.2.2. Analyse des phases formées	62
III.2.3 Traitement thermique	64
III.3 Caractérisation microstructurale	65
III.3.1 Microscope électronique à balayage (MEB)	65
III.3.2 Mise en forme des échantillons	65
III.3.3 Etude du processus de frittage	66

III.3.4 Densification	66
III.3.5 Microstructure du composé $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$	70
III.3.6 Microstructure du composé $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	76
III.3.7 Microstructures de système x PFN + $(1-x)$ PMN	78
III.4 Caractérisations physiques	79
III.4.1 Etudes des propriétés diélectriques de la phase PFN élaborée par voie solide	80
III.4.2 Mesures diélectriques de la phase PFN élaborée par voie hydrothermale	84
III.4.3 Pertes diélectriques	88
III.4.4 Conductivité électrique	91
III.4.5 Mesures diélectriques de la phase PMN élaborée par voie solide	96
III.4.6 Mesures diélectriques de la solution solide x PFN + $(1-x)$ PMN élaboré par voie solide	97
III.5 Conclusion	99
Références	100
CHAPITRE IV: Elaboration par voie hydrothermale et caractérisation physico-chimique de titanate de plomb dopé au lanthane $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$	103
IV.1. INTRODUCTION	104
IV.2 Le titanate de plomb : PbTiO_3 (PT)	104
IV.3 Dopage de titanate de plomb	106
IV.3.1 Dopants isovalents	106
IV.3.2. Dopants accepteurs	106
IV.3.3. Dopants donneurs d'électrons	106
IV.4 Le titanate de plomb dopé au lanthane	107
IV.5 Synthèse de titanate de plomb dopé au lanthane PLT(x)	109
IV.6 Caractérisation par diffraction de rayons X (DRX)	111
IV.7 La spectroscopie Raman	115
IV.8 Caractérisation par spectroscopie Raman du composé PT dopé par le lanthane	118
IV.9 Caractérisation microstructurale	124
IV.10 Caractérisations diélectriques	128

IV.10.1. Evolution de la constante diélectrique ϵ_r en fonction de taux de dopage	128
IV.10.2. Pertes diélectriques	130
IV.10.3. Conductivité électrique et énergie d'activation en fonction de taux de dopage	133
IV.10.3.1 Energie d'activation	134
IV.10.3.2 Transition de la phase diffuse	136
IV.11 Conclusion	138
Références	139
IV.11 Conclusion générale	144
Publications et communications	147
Résumé	149