



Année Universitaire : 2016-201

**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 des matériaux  
céramiques de type pérovskite :  $MZrO_3$  (M=Ba, Sr, Ca),  
BT et  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$**

**Présenté par:**

**LAHRAR EL Houcine**

**Encadré par:**

**- Pr. J.TOYIR (FP Taza & FST FES)**

**Soutenu Le 17 Juin 2016 devant le jury composé de:**

- **Pr. E.H. EL GHADRAOUI (FST FES)**
- **Pr. A. ZEROUALE (FST FES)**
- **Dr. M. ZOUHAIRI (FST FES)**
- **Pr. J. TOYIR (FP Taza & FST FES)**

**Stage effectué au Laboratoire de chimie de la matière**

**Condensée à la Faculté des Sciences et Techniques de Fès**





---

# DÉDICACES

*Je dédie ce travail*

## **A mes parents**

En témoignage de ma gratitude pour tant d'années de sacrifices, de prières et d'encouragement. Que dieu leur accorde une longue vie.

## **A mes frères et mes sœurs**

Pour leurs encouragements et leur affection.

## **A mes amis et collègues**

Pour tous les bons moments que nous avons passé ensemble. En leur souhaitant un avenir plein de joie et de succès.

## **A tous mes enseignants**

Je leur témoigne mon profond respect et ma loyale considération pour leur soutien continu et la qualité de la formation qu'ils m'ont assurée.

*Merci à vous tous.*



## 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 toutes les personnes avec qui j'ai eu le plaisir d'échanger, de travailler, d'avancer et d'évoluer...

Je tiens à adresser mes sincères remerciements à mes encadrants, **Pr. Jamil TOYIR**, **Pr. EL Houssine EL GHADRAOUI** et **Dr Mohammed ZOUHAIRI** avec qui j'ai eu l'honneur de travailler, je les remercie de leurs aides précieuses, leur soutien et leur disponibilité, ainsi que leurs encouragements incessants, pour réaliser ce travail.

Mes remerciements vont également aux professeurs membre de jury **Pr. Abdelaziz ZEROUALE** et **Pr. EL Houssine EL GHADRAOUI** qui m'ont honoré de leur présence afin de juger mon projet de fin d'étude.

Je tiens aussi à remercier, les responsables du laboratoire de chimie de la matière condensée, FST Fès, et également les doctorants(es) :

- **ED-DNOUB Hafes**
- **AMRANI JOUTEI Mohammed**
- **MAAROUF Ismail**
- **GHANDOUR Ismail**
- **EL KHOMSI Anass**



## Table des matières

Introduction générale .....	1
Glossaire .....	3
<i>CHAPITRE I : GENERALITES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES</i> .....	4
I. Perovskites: .....	5
1. Définition .....	5
2. Structure type pérovskite .....	5
3. Condition de stabilité d'une structure pérovskite .....	6
a. Facteur de Goldschmidt .....	6
b. L'ionicité des liaisons .....	7
4. Distorsion de la structure idéale .....	8
II. Matériau ferroélectrique : .....	9
1. Définition: .....	9
2. Propriétés diélectriques : .....	9
3. Les classes ferroélectriques : .....	9
a. <i>Les ferroélectriques normaux ou classiques</i> : .....	9
b. <i>Les relaxeurs</i> : .....	10
4. Classification des matériaux diélectriques (considérations cristallographiques) .....	10
III. Céramiques ferroélectriques de type pérovskite .....	11
IV. Description et applications des pérovskites étudiées .....	13
1. Titanate de baryum $BaTiO_3$ .....	13
1.1. Définition et structure .....	13
1.2. Transformation des phases .....	13
1.3. Influence de la température sur la permittivité relative .....	14
1.4. Applications .....	14
2. Zirconate de baryum $BaZrO_3$ .....	15
2.1. Définition et structure : .....	15
2.2. Applications .....	15
3. Zirconate de Strontium $SrZrO_3$ .....	15
3.1. Définition et structure : .....	15
3.2. Transformation des phases : .....	16
3.3. Applications : .....	16
4. Zirconate de Calcium $CaZrO_3$ .....	16
4.1. Définition et structure : .....	16
4.2. Applications .....	17
5. Zirconate de plomb $PbZrO_3$ : .....	18



---

5.1.	Définition et structure : .....	18
5.2.	Applications .....	18
<i>CHAPITRE II : TECHNIQUES DE SYNTHÈSE ET DE CARACTÉRISATION.....</i>		21
I.	Techniques de synthèses .....	22
1.	Synthèse par voie solide.....	22
2.	Synthèse par voie sol gel.....	23
3.	Synthèse par voie hydrothermale.....	24
II.	Techniques de caractérisation .....	27
1.	Diffraction des rayons X « DRX ».....	27
2.	Spectroscopie Raman.....	28
3.	La microscopie électronique à balayage MEB .....	29
<i>CHAPITRE III : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES POUDRES .....</i>		32
I.	Synthèse de $MZrO_3$ (M=Ba, Sr, Ca), $BaTiO_3$ et $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ par voie solide.....	33
II.	Caractérisation par diffraction de rayon x.....	36
1.	Caractérisation de $BaZrO_3$ .....	36
2.	Caractérisation de $SrZrO_3$ .....	37
3.	Caractérisation de $CaZrO_3$ .....	39
4.	Caractérisation de $BaTiO_3$ .....	40
5.	Effet du zirconium sur la structure de BT : .....	41
6.	Les paramètres de maille de BTZx: .....	43
7.	Détermination de la taille de grains : Equation de Scherrer : .....	45
III.	Caractérisation par spectroscopie Raman .....	47
1.	Caractérisation par Raman de BT .....	47
2.	Les spectres Raman des poudres $MZrO_3$ (M = Ba, Sr, Ca).....	48
IV.	Caractérisation par microscope électronique à balayage .....	50
1.	Mise en forme de la pastille .....	50
2.	Caractérisation par microscope électronique à balayage de $BaZrO_3$ .....	50
V.	Etude thermique de $BaZrO_3$ : suivi de la densité en fonction de la température : .....	52
Conclusion et perspective .....		56
Bibliographie .....		60



## Introduction générale

Les recherches menées sur les pérovskites en général et leur utilisation considérant leurs propriétés variées surtout diélectriques sont sans mesure. Ils sont un véritable coffre au trésor pour la science des matériaux. Ces matériaux céramiques avec leur structure cristalline particulière présentent une variété étonnante de propriétés électroniques et magnétiques. Pour cela on procède à la substitution de certains éléments de leur grille cristalline, comme dans un jeu de construction, ce qui permet d'obtenir des matériaux fonctionnels aux caractéristiques «sur mesure» dans certaines mesures.

Les pérovskites jouent un rôle important dans l'électronique moderne. Elles sont utilisées dans les mémoires, les condensateurs, les appareils à micro-ondes, les manomètres et l'électronique ultrarapide ; (train à sustentation magnétique).

Elles sont supraconductrices à des températures relativement élevées, elles transforment la pression mécanique ou la chaleur en électricité (piézoélectricité), accélèrent les réactions chimiques (catalyseurs) et changent soudainement leur résistance électrique lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique (magnétorésistance).

Ces matériaux très prometteurs trouvent de plus en plus des applications dans les céramiques transparentes, les colorants non polluants, les cellules photovoltaïques ou les piles à combustible. Les pérovskites ont des possibilités d'utilisation quasi universelles car il est possible de faire varier dans des limites très larges leurs propriétés. C'est aussi la raison pour laquelle on les appelle aussi les caméléons chimique.

Notre travail de stage de fin d'étude, sera alors mené d'une part sur la contribution physico-chimique des matériaux pérovskites à base de zirconium  $MZrO_3$  ( $M=Ba, Sr, Ca$ ), et même pour  $BaTiO_3$ , l'effet de température de calcination et aussi le dopage avec Zr (Zirconium)  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ , afin d'améliorer les propriétés Physico-chimiques de ce dernier.



L'objectif de notre travail est de :

- Synthétiser les composés  $MZrO_3$  ( $M = Ba, Sr, Ca$ ) et  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$  par la voie solide ( $x=0, 0.05, 0.1, 0.15$ ).
- Caractériser ces poudres par diffraction aux rayons X pour identifier les phases obtenues.
- Caractériser ces composés par la spectroscopie Raman pour déterminer les vibrations existantes.
- Observer la texture des grains par la Microscopie Electronique à Balayage (MEB).
- Suivre les propriétés diélectriques des poudres obtenues.

Notre manuscrit est divisé en trois chapitres :

**Chapitre 1** : il est consacré à une présentation générale des matériaux ferroélectriques et les grandeurs physiques qui caractérisent cette classe de céramiques. Leurs structures type pérovskite et leurs applications industrielles sont mises en évidence.

**Chapitre 2** : nous décrivons les procédés expérimentaux utilisés pour la synthèse des matériaux céramiques, ainsi que les méthodes de caractérisation physicochimiques et diélectriques des matériaux.

**Chapitre 3** : il est consacré à la synthèse par voie solide des composés  $MZrO_3$  avec  $M = Ba, Sr, Ca$  et  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$  ( $x=0, 0.05, 0.1, 0.15$ ), et leurs caractérisations, et à l'étude de l'effet de température de calcination sur les caractéristiques structurales de BT et l'effet de dopage par le zirconium sur les propriétés physico-chimique de  $BaTiO_3$ .

Enfin une conclusion générale résume l'essentiel de notre travail.



## Glossaire

**Diffraction de rayons X** : ou DRX, est une technique permettant d'analyser les matières cristallisées.

**Ferroélectricité** : la propriété selon laquelle un matériau possède une polarisation électrique à l'état spontané, polarisation qui peut être renversée par l'application d'un champ électrique extérieur.

**Microscopie électronique à balayage** : ou MEB, est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière.

**Permittivité** : plus précisément permittivité diélectrique, est une propriété physique qui décrit la réponse d'un milieu donné à un champ électrique appliqué.

**Piézoélectricité** : est la propriété que possèdent certains corps de se polariser électriquement sous l'action d'une contrainte mécanique et réciproquement de se déformer lorsqu'on leur applique un champ électrique.

**Pyroélectricité** : est la propriété d'un matériau dans lequel un changement de température entraîne une variation de polarisation électrique.

**Spectroscopie Raman** : est une méthode non destructive permettant de caractériser la composition moléculaire et la structure d'un matériau.

**Température de Curie** : ou point de Curie, est la température  $T_C$  à laquelle le matériau perd son aimantation permanente.





***CHAPITRE I : GENERALITES  
ET RAPPELS  
BIBLIOGRAPHIQUES***

## I. Perovskites:

### 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  $\text{CaTiO}_3$ . 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  $\text{ABX}_3$ , 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 hydruure [1].

### 2. Structure type pérovskite

La structure pérovskite générale  $\text{ABO}_3$  est décrite par une maille cubique de groupe d'espace  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ . 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  $\text{BO}_6$  régulières liés par leurs sommets suivant la direction  $\langle 100 \rangle$  du cube (figure 1), il y a alternance des plans AO et  $\text{BO}_2$  suivant cette même direction aussi. Les cations A, de plus grande taille, se placent au centre de la large cavité cuboctaédrique formée par 8 octaèdres  $\text{BO}_6$  (figure2) [2].

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 :  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$   $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$   $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ .

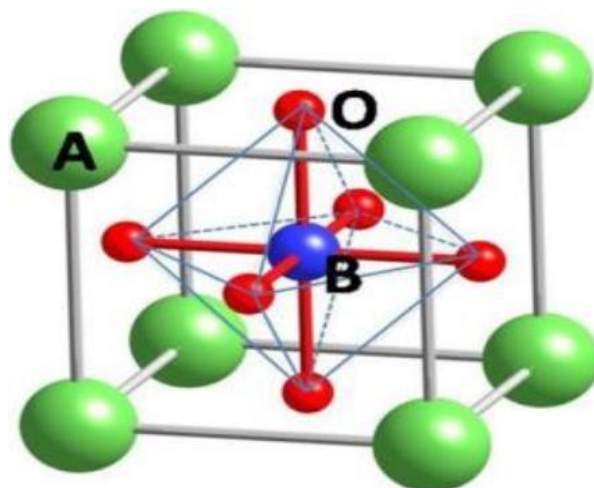


Figure 1 : structure de type pérovskite

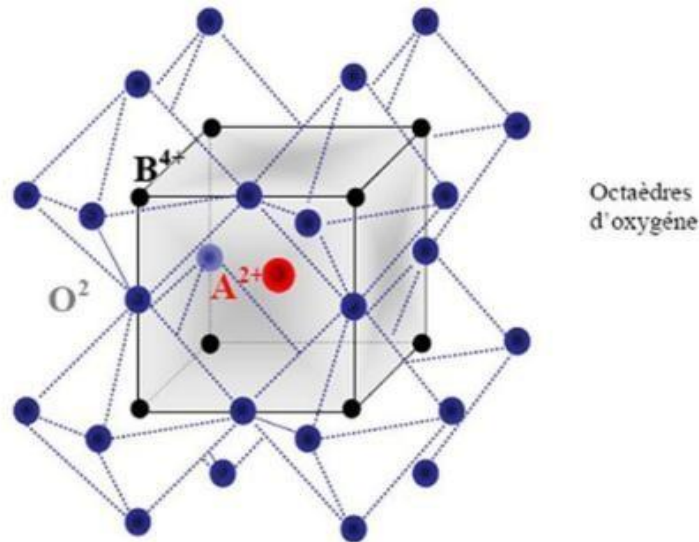


Figure 2 : les huit octaèdres présents dans la structure pérovskite

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 ou sur les anions oxygènes. Chaque composition ainsi obtenue peut présenter une structure pérovskite distordue, en fonction de la taille des ions occupant les sites A, B et O. [1]

On peut distinguer deux types de pérovskites suivant l'occupation des sites A et B :

- Les pérovskites simples dont les sites A ou B sont occupés par un seul type d'atome  
 $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{KNbO}_3$ ,  $\text{NaTaO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ ,...
- Les pérovskites complexes dont l'un des deux sites A ou B est occupé par deux types d'atomes :  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ,  $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$

### 3. Condition de stabilité d'une structure pérovskite

Dans le cas des pérovskites  $\text{ABO}_3$  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  $\text{BO}_6$  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.

#### a. Facteur de Goldschmidt

Dans le cas de la structure prototype idéale, les cations et les anions sont tangents entre eux ce qui peut se traduire par la relation suivante [3] :

$$t = (r_A + r_O) / \sqrt{2} (r_B + r_O)$$



$r_A$ ,  $r_B$  et  $r_O$  sont respectivement les rayons ioniques des atomes A, B et O. D'après Poix, la structure n'est possible que dans l'intervalle  $0,8 \leq t \leq 1,08$ , et ainsi le rayon ionique du cation A est toujours supérieur à celui du cation B.

Pour  $t = 1$ , il y a empilement compact parfait.

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

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

La phase pérovskite est alors d'autant plus stable que  $t$  est proche de 1.

En fonction de la valeur du facteur de tolérance, on peut distinguer plusieurs situations, schématisées dans le tableau suivant :

$t < 0.75$ ilménite	0.75 < t < 1.06			t > 1.06 hexagonal
	Pérovskite			
	0.75 < t < 0.95 Distorsion orthorhombique	0.96 < t < 0.99 Distorsion rhomboédrique	0.99 < t < 1.06 Cubique	

**Tableau 1 : Évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance [3]**

### b. L'ionicté des liaisons

Le second critère de stabilité de la structure type pérovskite est l'ionicté 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 [4]:

$$\chi = \frac{1}{2} (\chi_{A-O} + \chi_{B-O})$$

Où  $\chi_{A-O}$  et  $\chi_{B-O}$  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 [5].

#### 4. Distorsion de la structure idéale

La structure idéale est rarement rencontrée. Le plus souvent, on trouve des formes distordues, dans lesquelles la symétrie est abaissée par la rotation des octaèdres  $\text{BO}_6$ , leurs mailles présentent alors de légères déformations de type quadratique, rhomboédrique ou orthorhombique dues à une très faible modification des paramètres de la maille cubique.

Ces distorsions correspondent à une déformation des octaèdres d'oxygène avec décentrage de l'ion B qui se produit suivant certaines directions privilégiées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin. Ces directions sont les suivantes (Figure 3) :

- les 3 axes d'ordre 4 (A4) dans la phase quadratique.
- les 6 axes d'ordre 2 (A2) dans la phase orthorhombique.
- les 4 axes d'ordre 3 (A3) dans la phase rhomboédrique.

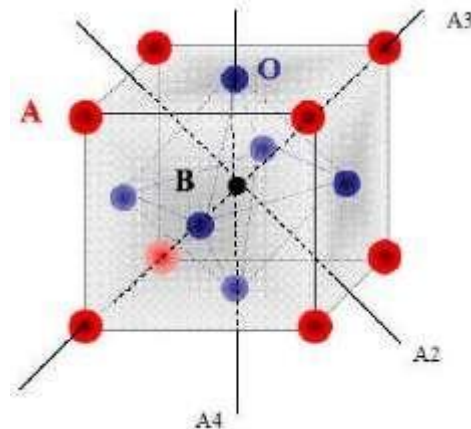


Figure 3 : directions de déformations

Ces déplacements des ions B sont dus essentiellement à un problème de liaisons B-O dans l'octaèdre des oxygènes. Par exemple, en prenant le même ion A soit le Baryum on obtient  $\text{BaTiO}_3$  quadratique et ferroélectrique parce que l'ion  $\text{Ti}^{4+}$  est assez petit, ce qui lui permet de se décentrer dans l'octaèdre, tandis que  $\text{BaSnO}_3$  est cubique et paraélectrique parce que l'ion  $\text{Sn}^{4+}$  plus gros est calé au centre de l'octaèdre, il peut cependant y avoir des pivotements d'octaèdres avec des symétries non cubiques et paraélectriques (  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{CaSnO}_3$  etc.).



## II. Matériau ferroélectrique :

### 1. Définition:

Un matériau ferroélectrique possède une polarisation spontanée même en absence d'un champ électrique extérieur. Celle-ci est susceptible d'être réorientée ou même renversée sous l'action d'un champ électrique extérieur.

Les ferroélectriques subissent des modifications avec la température; à  $T_C$ , dite température de Curie-Weiss, la constante diélectrique est maximale et le matériau passe d'une phase non polaire de structure de haute symétrie à une phase polaire de structure de basse symétrie. La structure de la phase prototype détermine toutes les structures possibles de la phase polaire [6].

### 2. Propriétés diélectriques :

Les propriétés d'un matériau diélectrique sont reliées à la réponse de ce matériau à différents niveaux : électronique, atomique, moléculaire et macroscopique, lorsqu'il est soumis à l'action d'un champ électrique [7].

Trois grandeurs vectorielles servent souvent à la description des propriétés diélectriques :

- le déplacement diélectrique  $\mathbf{D}$
- le champ électrique  $\mathbf{E}$
- la polarisation  $\mathbf{P}$

Pour un diélectrique isotrope, ces trois grandeurs sont reliées par les relations suivantes :

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi \mathbf{E}$$

$$\mathbf{D} = \chi \mathbf{E} + \mathbf{P} = \epsilon_0 (1 + \chi) \mathbf{E} = \epsilon_0 \epsilon_r \mathbf{E} = \epsilon \mathbf{E}$$

$\chi$ : susceptibilité diélectrique.

$\epsilon$ : permittivité diélectrique du matériau.

$\epsilon_0$ : permittivité diélectrique du vide.

$\epsilon_r = \epsilon / \epsilon_0$  permittivité diélectrique relative.

### 3. Les classes ferroélectriques :

#### a. Les ferroélectriques normaux ou classiques :

Ils présentent une transition de phase ferroélectrique-paraélectrique du 1er ordre ou (et) du 2<sup>ème</sup> ordre au point de Curie. L'évolution de la partie réelle de la constante diélectrique en fonction de la température présente un maximum étroit à la température de transition,  $T_C$ , qui est indépendante de la fréquence [8].

*Les relaxeurs :*

Le comportement relaxeur apparaît dans les composés pérovskites pour lesquels au moins un site cristallographique est occupé par au moins deux cations de valences différentes. Ils présentent un pic de transition diffus, en fonction de la température, qui se caractérise par une distribution des températures de Curie, sur un large intervalle de température, qui traduit une évolution progressive des propriétés. C'est ainsi que la permittivité diélectrique présente un pic s'étalant sur une large gamme de température. La loi de Curie Weiss n'est plus vérifiée, mais un comportement similaire (comportement Curie-Weiss) à celui d'un ferroélectrique normal est observé à haute température. La température correspondant au premier maximum diffus est désignée par  $T_m$  (pour des fréquences basses  $\approx 1000$  Hz).

#### 4. Classification des matériaux diélectriques (considérations cristallographiques)

Certaines propriétés physiques de cristaux solides sont étroitement liées à leurs structures cristallines, ce qui est le cas pour les ferroélectriques. Comme nous le savons, il existe 32 classes cristallines dont 21 sont noncentrosymétriques, parmi lesquelles 20 sont piézoélectriques. Or pour que le matériau soit piézoélectrique, sa structure doit être nécessairement noncentrosymétrique [9].

Parmi ces classes piézoélectriques, 10 sont pyroélectriques (matériaux pour lesquelles la polarisation spontanée est sensible à la température). Enfin les matériaux ferroélectriques forment un sous-groupe des matériaux pyroélectriques, dont la polarisation spontanée varie et peut même être inversée sous l'action d'un champ électrique extérieur (Figure.4).

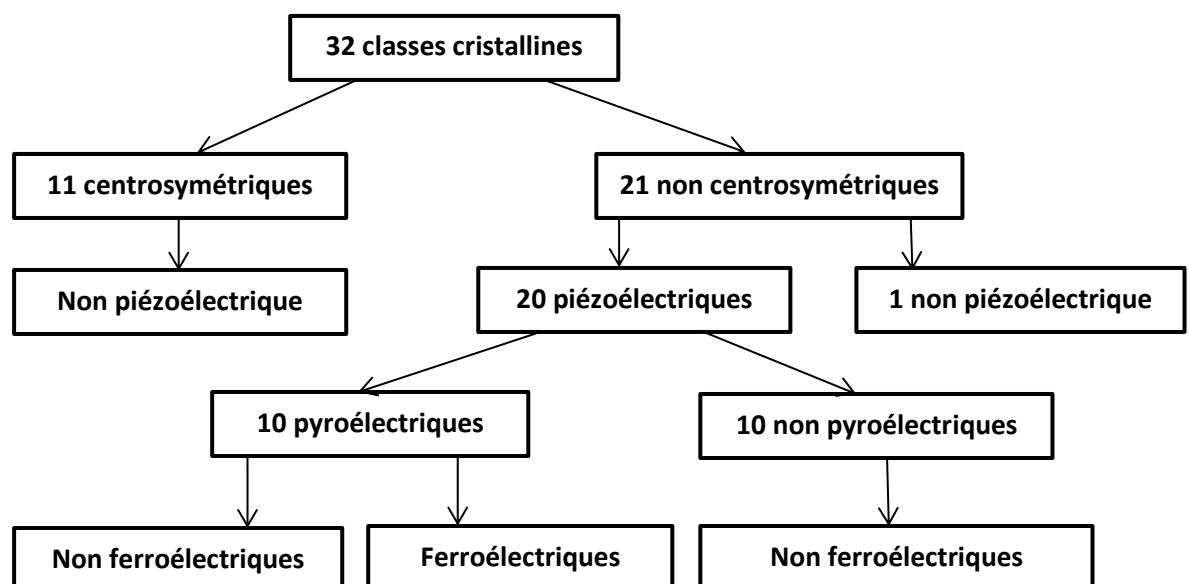


Figure 4 : Organigramme des classes cristallines



### III. Céramiques ferroélectriques de type pérovskite

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 K ;  $SrTiO_3$  n'est pas ferroélectrique). La température de Curie décroît continûment le long de la solution solide  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  (Figure 4) [10].

Les composés comportant des cations à doublets non engagés ( $Ti^{4+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ) localisés en site de coordination 12 ont des températures de curie élevées ( $T_c$ [ $PbTiO_3$ ] = 763 K). C'est ainsi que la température de curie de la solution solide  $Ba_{1-x}Pb_xTiO_3$  croît avec  $x$ , bien que la taille de l'ion  $Pb^{2+}$  soit inférieur à celle de  $Ba^{2+}$  (Figure 4) [11].

L'augmentation de la taille de l'ion  $M^{n+}$  provoque une chute de  $T_c$  en total accord avec l'origine de la ferroélectricité dans les pérovskites. Le déplacement du cation  $M^{n+}$  hors du centre de gravité de l'octaèdre est d'autant plus aisé que ce cation possède une taille plus faible ( $T_c$  [ $BaTiO_3$ ] = 393k, mais  $BaZrO_3$  n'est pas ferroélectrique). La température de curie de la solution solide de formule  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$  décroît avec  $x$  (Figure 4) [12].

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  $Nb^{5+}$  par  $Ta^{5+}$  (de taille très voisine) provoque une très forte chute de  $T_c$  en raison de la covalence plus élevée des liaisons Nb-X ( $T_c$  [ $KNbO_3$ ] = 691 K alors que  $KTaO_3$  n'est pas ferroélectrique). Un autre moyen de diminuer la covalence des liaisons M-X consiste à remplacer l'oxygène par le fluor ( $T_c$  [ $BaTiO_3$ ] = 393 k, mais  $BaLiF_3$  n'est pas ferroélectrique). Les points de curie des solutions solides  $KNb_{1-x}Ta_xO_3$  et  $Ba(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-x}F_x$  décroissent très fortement avec  $x$  (Figure 4) [13,14].



Lorsque deux ou plusieurs cations sont localisés en site octaédrique, la transition ferroélectrique – paraélectrique devient diffuse. Cet état se traduit par un maximum de  $\epsilon_r$  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  $\epsilon_r$ . 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  $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ , l'une frittée à  $1450^\circ\text{C}$  ( $T_c = 278\text{ K}$ , étalement du pic de  $\epsilon_r$  sur plus de 100 degrés), l'autre frittée à  $1300^\circ\text{C}$  puis recuite à  $1050^\circ\text{C}$  pendant 110 heures ( $T_c = 298\text{ K}$ , étalement de pic de  $\epsilon_r$  sur 50 degrés seulement (Figure 5) [15]

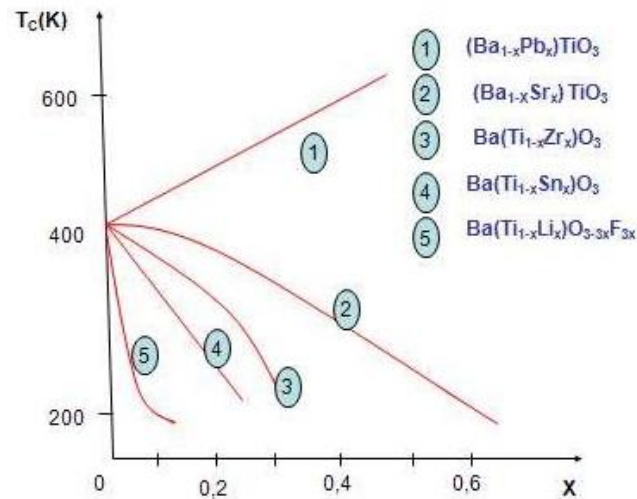


Figure 5 : Variation de la température de curie de  $\text{BaTiO}_3$  après diverses substitutions ioniques

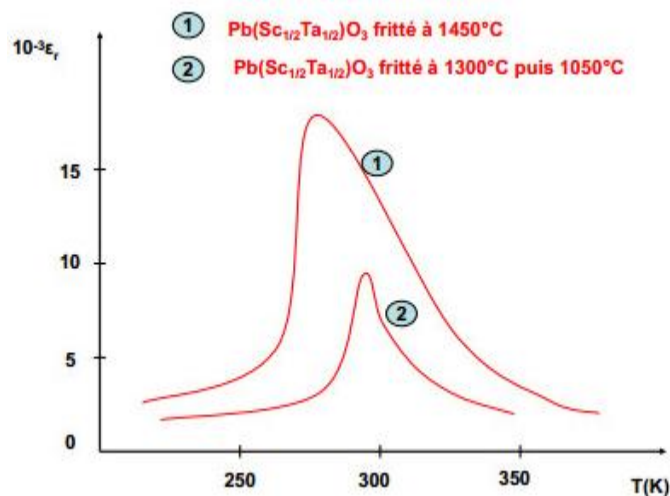


Figure 6 : Variation thermique de la permittivité pour deux céramiques toute deux de composition  $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$  mais préparées de manière différente

## IV. Description et applications des pérovskites étudiées

### 1. Titanate de baryum $BaTiO_3$

#### 1.1. Définition et structure

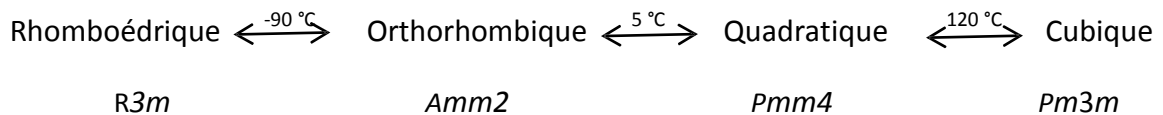
Le titanate de baryum est un matériau ferroélectrique dont la structure à température ambiante [16] est quadratique de groupe d'espace  $P4mm$  avec les paramètres de maille :

$$a = 3,986 \text{ \AA} \text{ et } c = 4,026 \text{ \AA}$$

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 [17].

#### 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 centrosymétrique et non piézoélectrique [18], alors que les phases quadratiques, orthorhombique et rhomboédrique présentent une polarisation spontanée et sont ferroélectriques. La figure 7 montre les différents changements de phase et la maille quadratique et cubique.

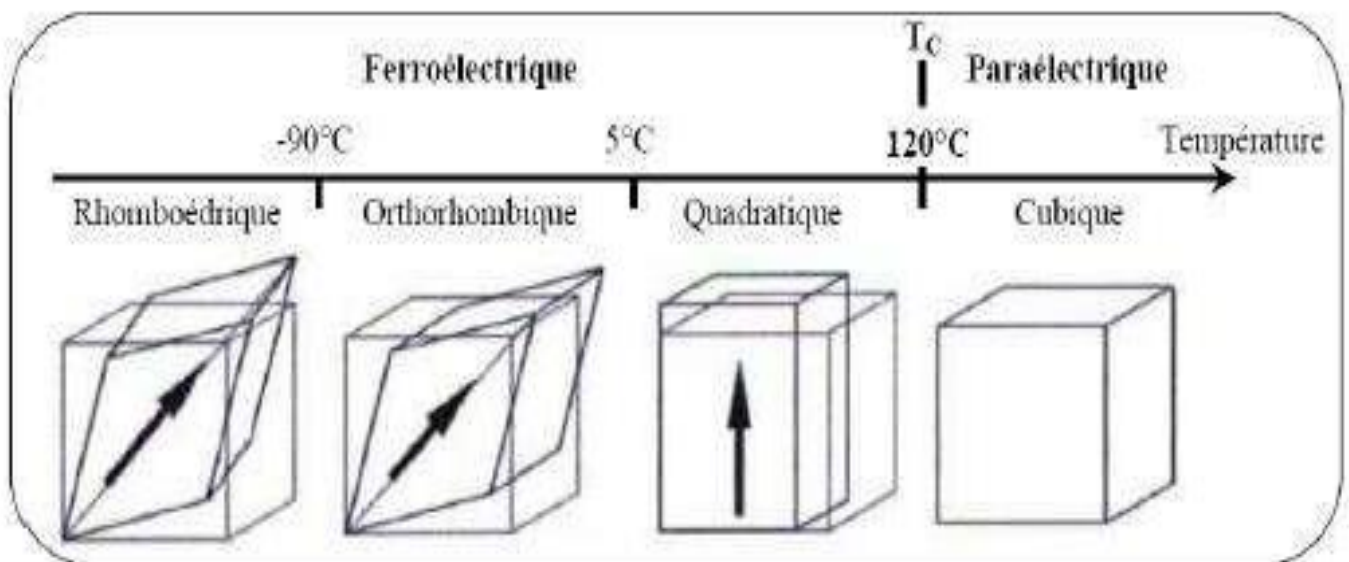


Figure 7 : Transitions de phases et structure des mailles cubique et quadratique de  $BaTiO_3$  [18]

### 1.3. Influence de la température sur la permittivité relative

La figure 8 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  $130^{\circ}\text{C}$  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  $0^{\circ}\text{C}$  et se caractérise par une augmentation de la permittivité relative inférieure à celle de la transition quadratique à cubique.
- La transition orthorhombique à rhomboédrique a lieu aux alentours de  $-75^{\circ}\text{C}$  et est caractérisé par un pic moins intense que les deux autres pics.

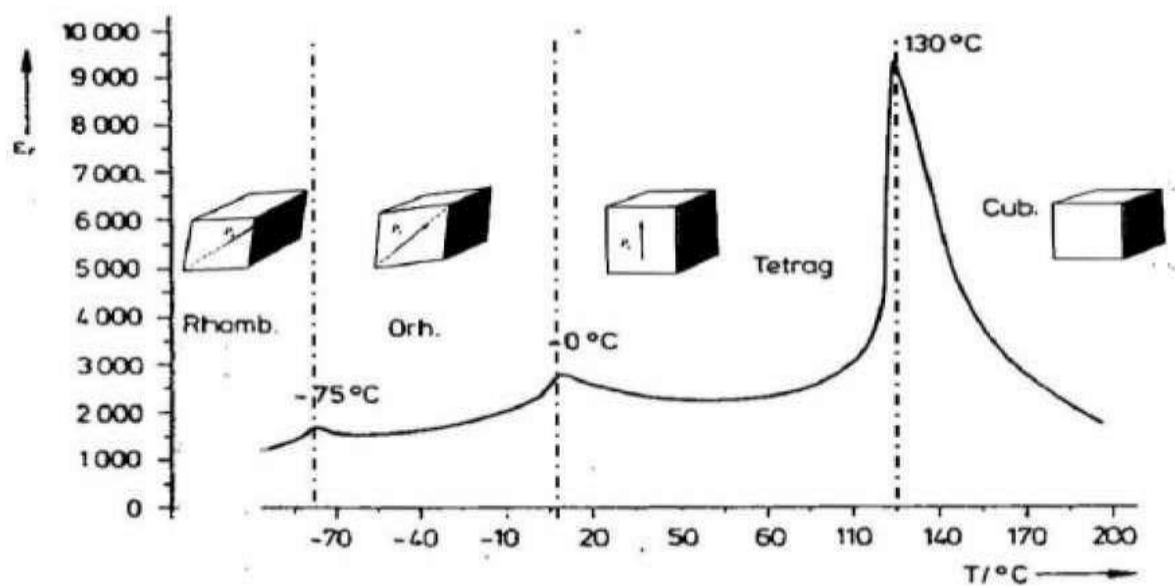


Figure 8: Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température pour un cristal de  $\text{BaTiO}_3$  [19].

### 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.  $\text{BaTiO}_3$  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.

## 2. Zirconate de baryum BaZrO<sub>3</sub>

### 2.1. Définition et structure :

Le zirconate de baryum de structure perovskite, BaZrO<sub>3</sub>, est un matériau réfractaire bien connu avec un point de fusion très élevé (2600°C), un faible coefficient de dilatation thermique, une mauvaise conductivité thermique, de bonnes propriétés mécaniques, une stabilité thermique et une faible réactivité chimique vis-à-vis des composés corrosifs.[20-23]

La structure cristallographique de BaZrO<sub>3</sub> 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 centre des faces. Le paramètre cristallographique de la maille cubique est  $a=4.19 \text{ \AA}$  [24]. Le BaZrO<sub>3</sub> est un matériau qui n'est pas ferroélectrique [25].

### 2.2. Applications

Il a une température de fusion élevée 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 BaTiO<sub>3</sub>. Dernièrement il a également été testé en tant que barrière thermique pour des jets supersoniques et comme capteur à haute température dans les milieux contenant H<sub>2</sub> [26].

## 3. Zirconate de Strontium SrZrO<sub>3</sub>

### 3.1. Définition et structure :

Le Zirconate de Strontium SrZrO<sub>3</sub> est un composé de structure de type pérovskite qui existe sous différentes variétés allotropiques. Il possède une structure orthorhombique à température ambiante, avec un groupe d'espace Pnma dont les paramètres de maille [27] :

$$a = 5.7910 \text{ \AA} , b = 5.8108 \text{ \AA} \text{ et } c = 8.1964 \text{ \AA}$$

Cette structure dérive de la phase cubique par de légères déformations au niveau des octaèdres ZrO<sub>6</sub>. Ces déformations sont dues aux déplacements des atomes Zr [27].

Le SrZrO<sub>3</sub> est un matériau paraélectrique (n'est pas ferroélectrique) [28].

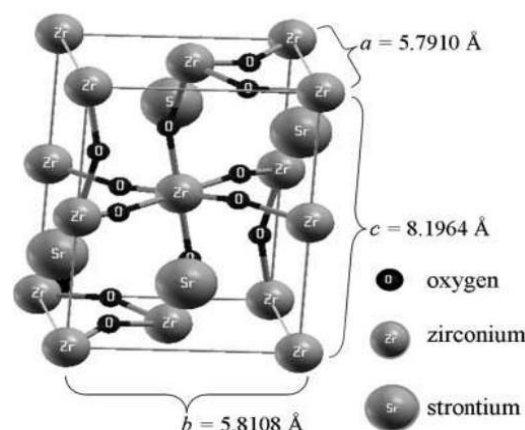
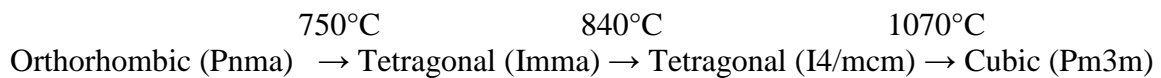


Figure 9 : Maille élémentaire du SrZrO<sub>3</sub> (orthorhombique)



### 3.2. Transformation des phases :

Le zirconate de strontium subit trois transformations cristallographiques, Il possède une structure orthorhombique, avec un groupe d'espace Pnma de la température ambiante jusque 1023 K (figure 9), Au-delà de 1023 K , il subit un changement de système cristallographique pour passer du système orthorhombique vers le système quadratique avec un groupe d'espace Imma, puis il change de groupe d'espace pour passer en I4/mcm dans le domaine de température allant de 1113 K à 1343 K. Au-dessus de 1343 K, il passe du système quadratique au profit d'un système cubique sous un groupe d'espace Pm3m [28].



### 3.3. Applications :

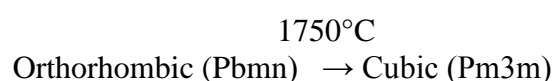
SrZrO<sub>3</sub> est un type de composé de perovskite avec un haut point de fusion (plus de 2600°C). Il est employé extensivement en tant que matériau diélectrique céramique commercial avec une haute stabilité mécanique et chimique [30]. Il a fait l'objet de plusieurs investigations en raison de ses applications technologiques. Par exemple, SrZrO<sub>3</sub> peut être utilisé dans l'industrie électrique comme isolants, et ses propriétés réfractaires sont précieux dans les applications à haute température [31].

## 4. Zirconate de Calcium CaZrO<sub>3</sub>

### 4.1. Définition et structure :

Le système CaO-ZrO<sub>2</sub> est l'un des principaux sujets de recherche sur lesquels se concentrent les scientifiques. Cependant, la plupart de ces recherches sont destinées à la synthèse et à la caractérisation de solutions solides de ZrO<sub>2</sub> stabilisées par CaO et peu d'attention a été accordée à l'étude de la phase CaZrO<sub>3</sub>. Bien que l'existence de CaZrO<sub>3</sub> dans le diagramme d'équilibre CaO-ZrO<sub>2</sub> soit connue depuis plusieurs décennies, ce n'est qu'en 2008 que ce minéral a été identifié dans la nature dans le Caucase du Nord, région de Kabardino-Balkaria, Russie [32].

Le zirconate de calcium, CaZrO<sub>3</sub>, également connu sous le nom de lakargiite est un composé réfractaire, qui fond à l'état congruent à 2340°C [32]. En termes de structure cristalline, CaZrO<sub>3</sub> est une perovskite orthorhombique constituée d'octaèdres [ZrO<sub>6</sub>] légèrement déformés et de [CaO<sub>8</sub>], A 1750°C CaZrO<sub>3</sub> subit une transformation polymorphe où CaZrO<sub>3</sub> orthorhombique à CaZrO<sub>3</sub> cubique [33-35] :



La structure cristallographique de  $\text{CaZrO}_3$  est orthorhombique avec un groupe d'espace Pbnm. Avec les paramètres suivants [36] :

$$a = 5,555, b = 5,701, c = 7.931\text{\AA}$$

Le  $\text{CaZrO}_3$  est un diélectrique paraélectrique avec une permittivité de l'ordre de 30 et un facteur de surtension supérieur à 1000 à température ambiante, et un coefficient de température de 40 ppm/K [35].

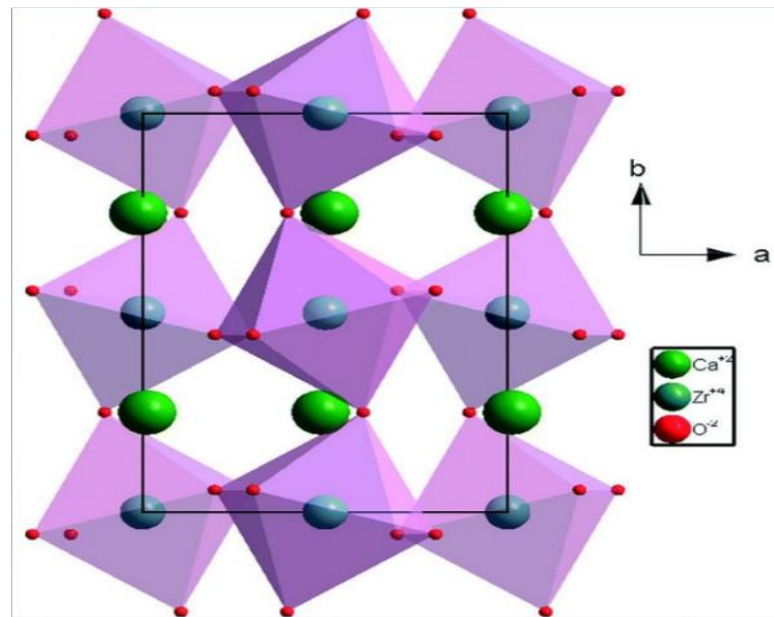


Figure 10 : Structure cristallin orthorhombique de  $\text{CaZrO}_3$  [37]

#### 4.2. Applications

En raison de son haut point de fusion de plus de 2300 °C et son excellente résistance à la corrosion aux alcalis il peut être un bon candidat pour un nouveau matériau réfractaire appliqué dans un milieu alcalin [35].

$\text{CaZrO}_3$  a également attiré beaucoup d'attentions comme un catalyseur pour la Trans estérification de l'huile destinée à la production efficace de biodiesel. Les recherches indiquent aussi qu'il a une meilleure activité catalytique par rapport à d'autres catalyseurs à base du même genre [38].

Creusets résistants au métaux actinides liquides (U,Th) ,Condensateurs multicouches en céramique, Electrolyte solide pour des dispositifs électrochimiques appliqués dans la métallurgie , Piles à combustible, Résonateur diélectrique , Filtres mécaniques , Capteurs de gaz [38].



## 5. Zirconate de plomb $\text{PbZrO}_3$ :

### 5.1. Définition et description:

Les matériaux antiferroélectriques (AFE) sont ceux dans lesquels les chaînes ioniques sont polarisées spontanément et les chaînes adjacentes d'ions d'un type sont polarisées dans la direction opposée. Par conséquent, il n'y a pas de polarisation spontanée nette.

PZO peut présenter une phase antiferroélectrique ou une phase paraélectrique en fonction de la température. À des températures inférieures à  $220^\circ\text{C}$ , PZO possède une structure de perovskite orthorhombique à caractère antiferroélectrique. À des températures supérieures à sa température de Curies  $T_c$  [39] ( $230^\circ\text{C}$ ), PZO passe à la structure cubique de perovskite avec un caractère paraélectrique. Dans la plage de température étroite de  $220\text{-}230^\circ\text{C}$ , on indique que PZO montre un caractère ferroélectrique intermédiaire, qui est attribué à la présence de défauts.

Dans sa phase à basse température ( $T < T_c = 230^\circ\text{C}$ ),  $\text{PbZrO}_3$  cristallise dans la structure orthorhombique, de groupe d'espace  $\text{Pbam}$  dont les paramètres de cellule unitaire sont  $a = 5.87 \text{ \AA}$ ,  $b = 11,758 \text{ \AA}$  et  $c = 8,10 \text{ \AA}$  [40,41].

### 5.2. Applications

Le zirconate au plomb  $\text{PbZrO}_3$  ou PZO est un matériau céramique polyvalent découvert il y a plus de cinquante ans [42,46]. PZO est utilisé dans de nombreuses applications technologiques telles que l'actionneur, les dispositifs de stockage à haute énergie, les matériaux de diagnostic et le bolomètre pour les réacteurs thermonucléaires [47]



	BaTiO <sub>3</sub>	CaZrO <sub>3</sub>	SrZrO <sub>3</sub>	PbZrO <sub>3</sub>	BaZrO <sub>3</sub>
Rayon ionique A <sup>2+</sup>	1.35 Å	0.99 Å	1.12 Å	1.19 Å	1.35 Å
Structure cristalline (T° ambiante)	Quadratique	Orthorhombique	Orthorhombique	Orthorhombique	Cubique
Paramètres de la maille (Å)	a = 3,986 Å c = 4,026 Å	a = 5,555 Å b = 5,701 Å c = 7.931 Å	a = 5.7910 Å b = 5.8108 Å c = 8.1964 Å	a = 5.888 Å b = 11.758 Å c = 8.222 Å	a = 4.19 Å
Groupe d'espace	P4mm	Pbmn	Pnma	Pbam	Pm3m
Transitions de phases (variétés allotropiques)	Quadratique (T° ambiante – 120°C) Cubique au-dessus de 120°C Orthorhombique (de 5°C à – 90°C) Rhomboédrique au-dessous de -90°C	Orthorhombique (T° ambiante – 1750°C) Cubique au-dessus de 1750°C	Orthorhombique (T° ambiante – 750°C) Quadratique (750 °C - 1070°C) Cubique au-dessus de 1070 °C	Orthorhombique (T° ambiante – 230°C) Cubique au-dessus de 230 °C	Cubique dans tout l'intervalle de température
Etat de polarisation	Ferroélectrique	Paraélectrique (non ferroélectrique)	Diélectrique paraélectrique	Antiferroélectrique	Paraélectrique (non ferroélectrique)
T° de Curie	120°C	-	-	230°C	-
T° de fusion	1950	2345 °C	2145 °C	1356°C	2600°C





---

Tableau 2 : propriétés physico-chimiques des matériaux étudiés



# ***CHAPITRE II : TECHNIQUES DE SYNTHÈSE ET DE CARACTÉRISATION***



## 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.

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 limite d'application).

### 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 les techniques hydrothermales ou la méthode sol-gel. Ces méthodes présentent l'avantage d'opérer à des températures plus faibles que celles utilisées dans 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 à 100nm.

Un gel est un solide semi-rigide où 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, permettre le réarrangement de la structure du solide et sa cristallisation [4].

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.>

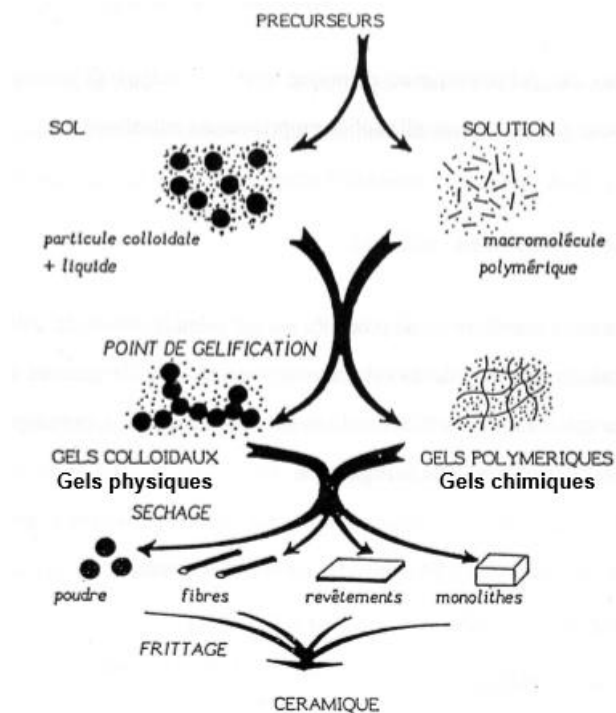


Figure 11 : Procédure de la synthèse sol-gel

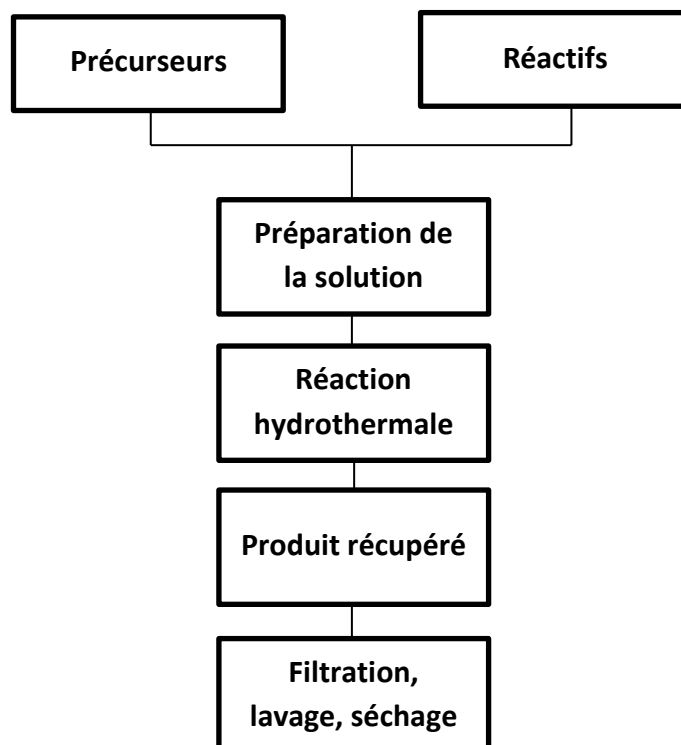
De nombreux avantages sont liés à cette méthode, entre autres [11] :

- Le faible coût du procédé.
- L'excellent contrôle de la stoechiométrie,
- 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 [2].

Un exemple type du mode opératoire adopté au laboratoire est illustré par l'organigramme de la figure 17. Parmi 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 [2].



Poudre  
cristalline fine

Figure 12 : Procédure de la synthèse hydrothermale



Figure 13 : Dispositif de l'autoclave utilisé dans la méthode hydrothermale

Cette méthode a des avantages suivant [11] :

- L'utilisation de températures inférieures à celles utilisées dans la méthode traditionnelle 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 caractérisation

### 1. Diffraction des rayons X « DRX »

#### 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 [40].

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 ( $\sim 1 \text{ \AA}$ ) 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] :

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

Avec :

- d : distance inter-réticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques ;
- $\theta$  : 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) ;
- $\lambda$  = longueur d'onde des rayons X.

Le rayon diffracté est transmis sous forme de signal qui est amplifié et l'enregistrement est réalisé en montage couplé  $\theta - 2\theta$  sous forme d'un diagramme  $I=f(2\theta)$ , 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].



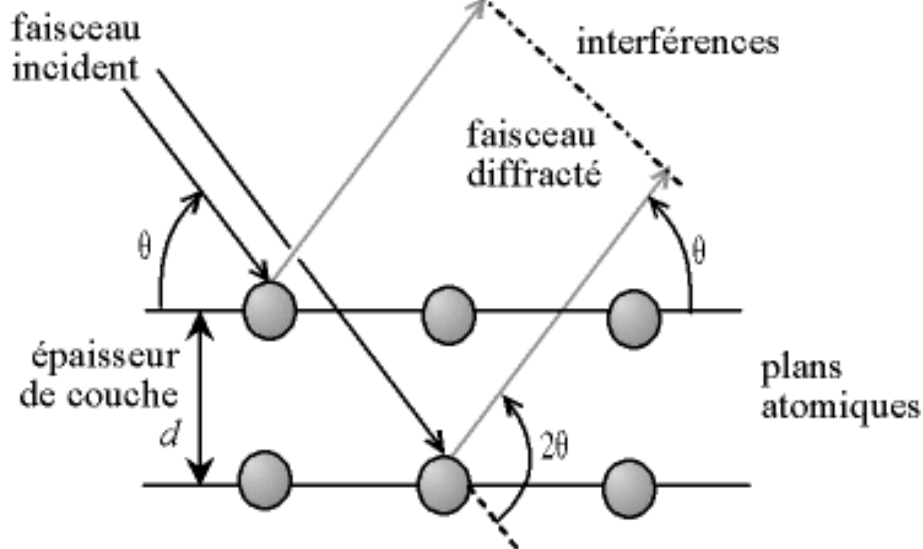


Figure 14 : Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives

## 2. 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 exciteur 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, 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  $\nu_0$  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 10<sup>8</sup> 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  $\nu_0 - \nu$  du photon diffusé est inférieur à celle du photon incident  $\nu_0$ , 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  $\nu_0 + \nu$ .

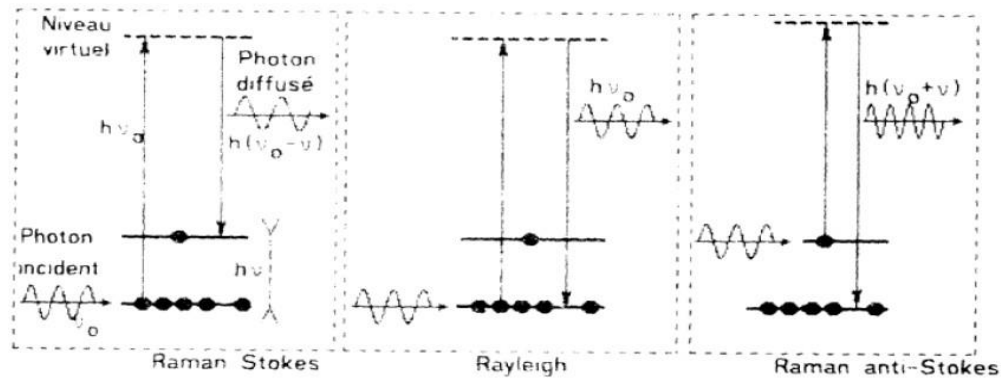


Figure 15 : Mécanismes de diffusion Rayleigh et Raman

### 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 [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 électromagnétique en une sonde de moins de 4 nm.

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.

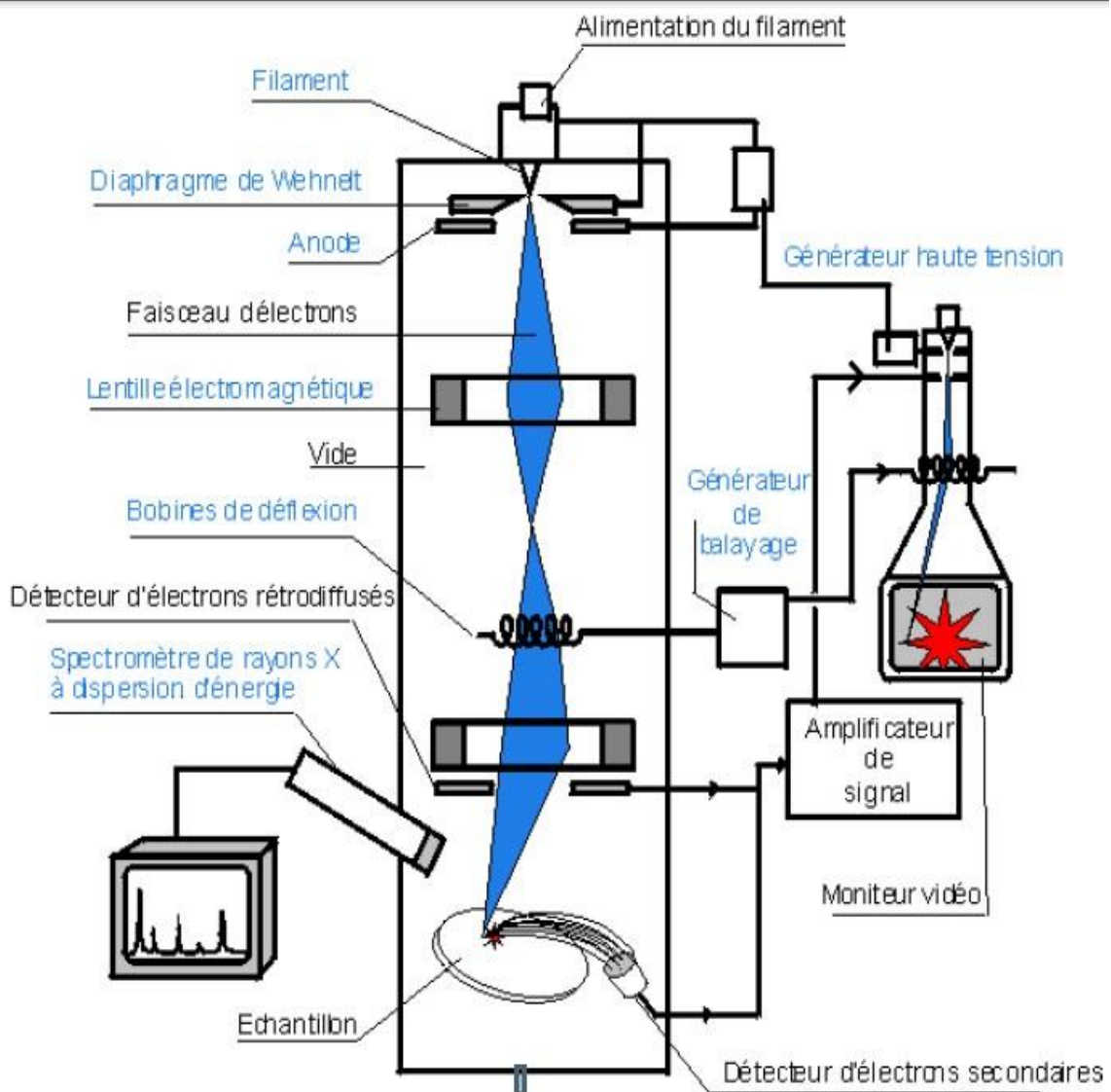


Figure 16 : Schéma et fonctionnement d'un microscope électronique à balayage





# ***CHAPITRE III : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES POUDRES***

## I. Synthèse de $MZrO_3$ ( $M=Ba, Sr, Ca$ ), $BaTiO_3$ et $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ par voie solide

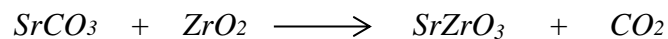
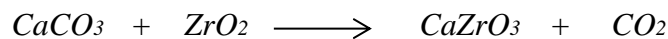
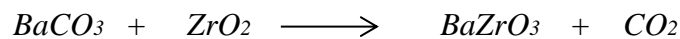
### Mode opératoire

La synthèse est réalisée sous forme de poudres à l'état solide à partir de  $BaCO_3$ ,  $CaCO_3$ ,  $SrCO_3$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$  et 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
$CaCO_3$	100.09	99	Riedel-de Haen
$SrCO_3$	147.63	99	Riedel-de Haen

**Tableau 3 : Produits utilisées lors de la synthèse**

Les zirconates  $BaZrO_3$ ,  $CaZrO_3$  et  $SrZrO_3$ , sont préalablement préparés par action des carbonates  $BaCO_3$ ,  $CaCO_3$  et  $SrCO_3$ , sur la zircone  $ZrO_2$ , selon les réactions suivantes



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

Le mélange est ensuite subit au chamottage à  $400^\circ C$  pendant trois heures avec une montée de température du four de  $5^\circ C/min$  pour éviter l'éjection de la poudre, ce premier est utile pour faire dégager quelques traces du carbone.

Le produit obtenu est divisé en deux échantillons qui sont calciné à différentes température ( $900^\circ C$  et  $1000^\circ C$ ) pendant quatre heures dans un four programmable selon un cycle thermique adopté au laboratoire (Figure 17). La température et le temps de calcination de la poudre au niveau du deuxième palier permettent l'obtention de la pérovskite désirée. Les poudres sont récupérées et subissent un autre broyage durant 30 min.

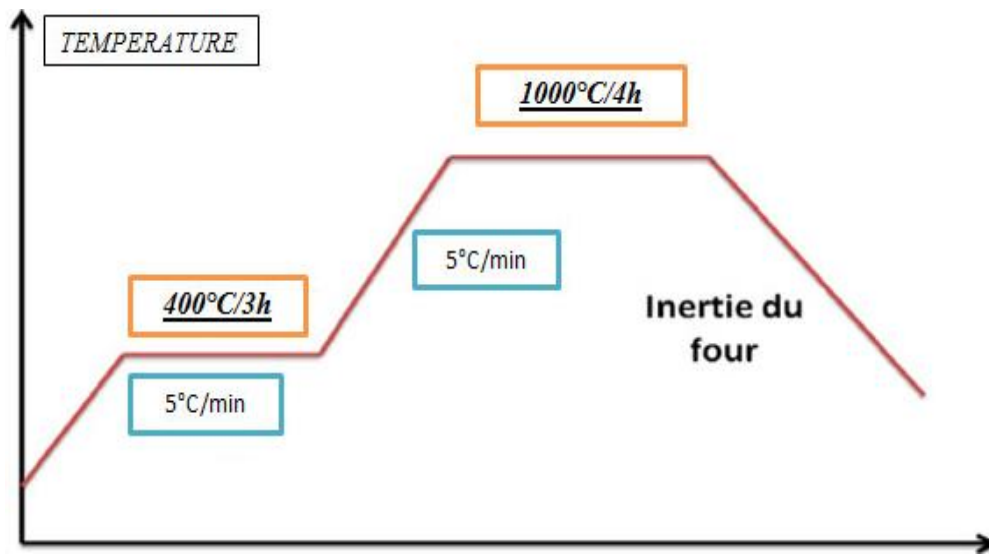
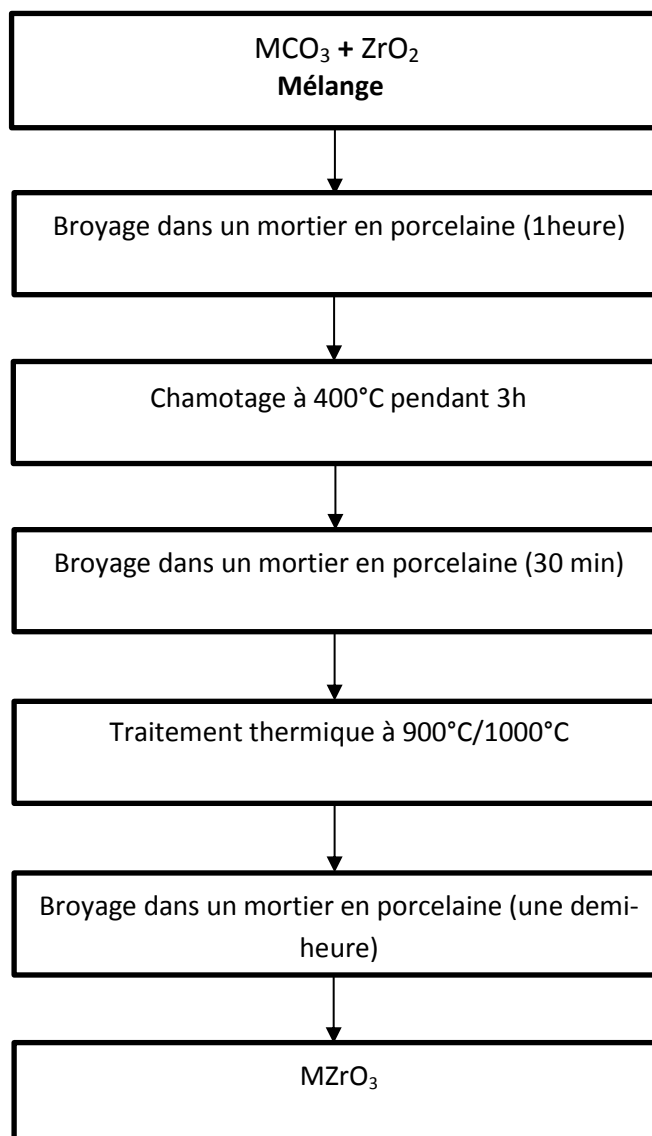


Figure 17 : Cycle de calcination de la poudre MZrO<sub>3</sub>

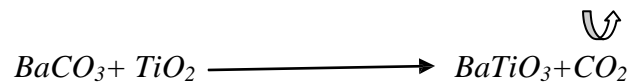
Les différentes étapes relatives à la préparation de MZrO<sub>3</sub> avec M= Ba, Sr, Ca sont schématisées sur l'organigramme suivant :



### Organigramme : Etapes d'élaboration de $MZrO_3$ par voie solide

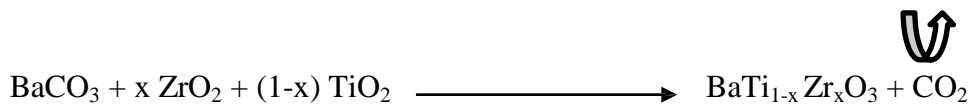
#### 1.1. Synthèse de $BaTiO_3$

Les produits de départ que nous avons utilisés sont  $BaCO_3$  et  $TiO_2$ , Nous avons adopté le même procédé de calcination utilisé pour obtenir la cristallisation de la poudre  $MZrO_3$  à 900 et 1000°C pendant 4h .La réaction de la synthèse du titanate de baryum est la suivante :



#### 1.2. Synthèse de la solution solide $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$

La synthèse de  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$  avec  $x = 0.05 ; 0.1 ; 0.15$  par réaction à l'état solide est décrit par la réaction suivante :



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.

Les masses d'oxyde de zirconium  $ZrO_2$ , carbonate de baryum  $BaCO_3$ , l'oxyde de titane  $TiO_2$  pour préparer 2g de  $BTZ_x$  ( $x = 0 ; 0.05 ; 0.1 ; 0.15$ ) :

	m ( $BaCO_3$ ) g	m ( $TiO_2$ ) g	m ( $ZrO_2$ ) g
$x = 0$	<b>1.694</b>	<b>0.691</b>	<b>0</b>
$x = 0.05$	<b>1.6769</b>	<b>0.6447</b>	<b>0.0523</b>
$x = 0.1$	<b>1.655</b>	<b>0.602</b>	<b>0.1033</b>
$x = 0.15$	<b>1.646</b>	<b>0.154</b>	<b>0.154</b>



## II. Caractérisation par diffraction de rayon x

### 1. Caractérisation de BaZrO<sub>3</sub>

L'analyse des rayons X a été effectuée 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 $\alpha$  d'une anticathode de cuivre ( $\lambda_{K\alpha} = 1.54060 \text{ \AA}$ ).

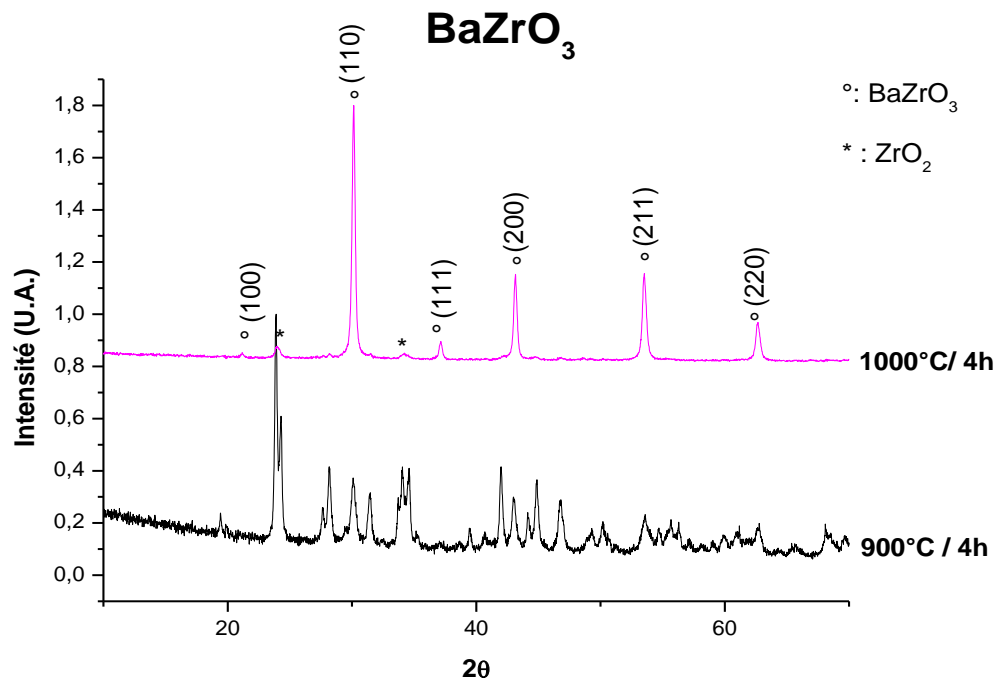


Figure 18 : Diffractogramme des rayons X de la poudre de BaZrO<sub>3</sub> calcinée à 900°C et 1000°C (4h)

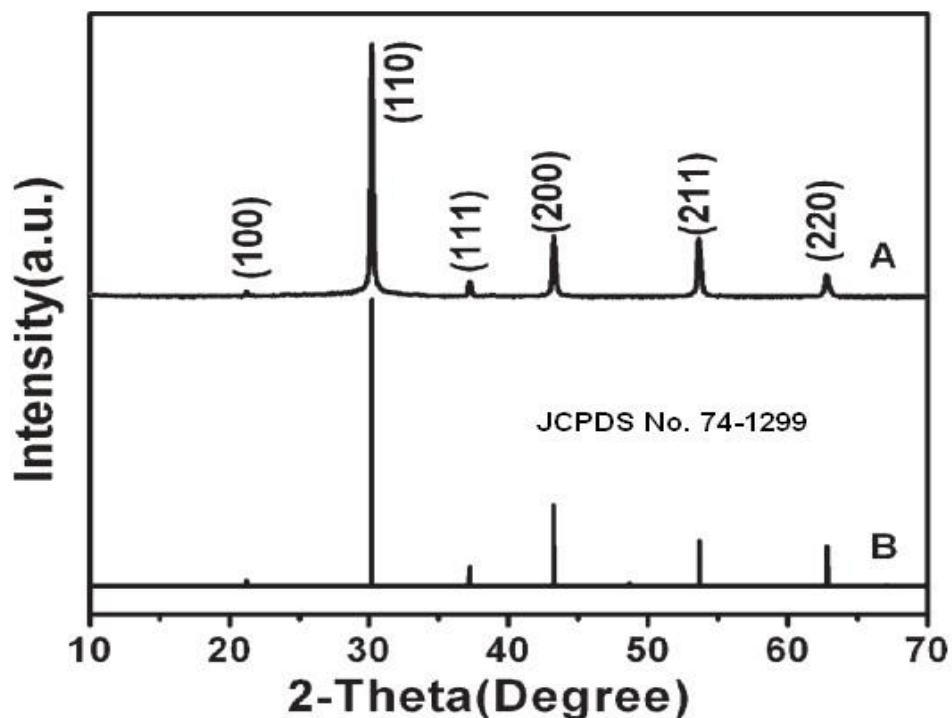


Figure 19 : Diffractogramme des rayons X de la poudre de BaZrO<sub>3</sub> calcinée à 1300°C (10h) [41]

Ces spectres indiquent l'évolution de la réaction permettant la formation de la poudre  $\text{BaZrO}_3$  en fonction de la température (900 et 1000°C pendant 4h).

Le diagramme DRX de la poudre BZ calcinée à 900°C présente (figure 18) un mélange de pics de réflexions caractéristique des précurseurs  $\text{BaCO}_3$  et  $\text{ZrO}_2$ .

A 1000°C les pics caractéristiques de la phase  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{BaCO}_3$  diminue et on enregistre aussi l'apparition des pics de réflexion caractéristique de BZ. La poudre est alors totalement cristallisée dans la phase pérovskite à 1000°C avec la présence d'une phase secondaire ( $\text{ZrO}_2$ ) à  $2\theta = 24^\circ, 35^\circ$ . D'autre part l'intensité de la phase secondaire diminue avec l'augmentation de calcination. Or la comparaison du diffractogramme de la figure 18 avec celui de la référence figure 19 du  $\text{BaZrO}_3$  calciné à 1300°C pendant 10h nous indique que les six pics observés sont des pics propres et caractéristiques de  $\text{BaZrO}_3$ .

Paramètre de la maille de référence	$a = 4.1901 \text{ \AA}$
Paramètre de la maille expérimental	$a = 4.1811 \text{ \AA}$

## 2. Caractérisation de $\text{SrZrO}_3$

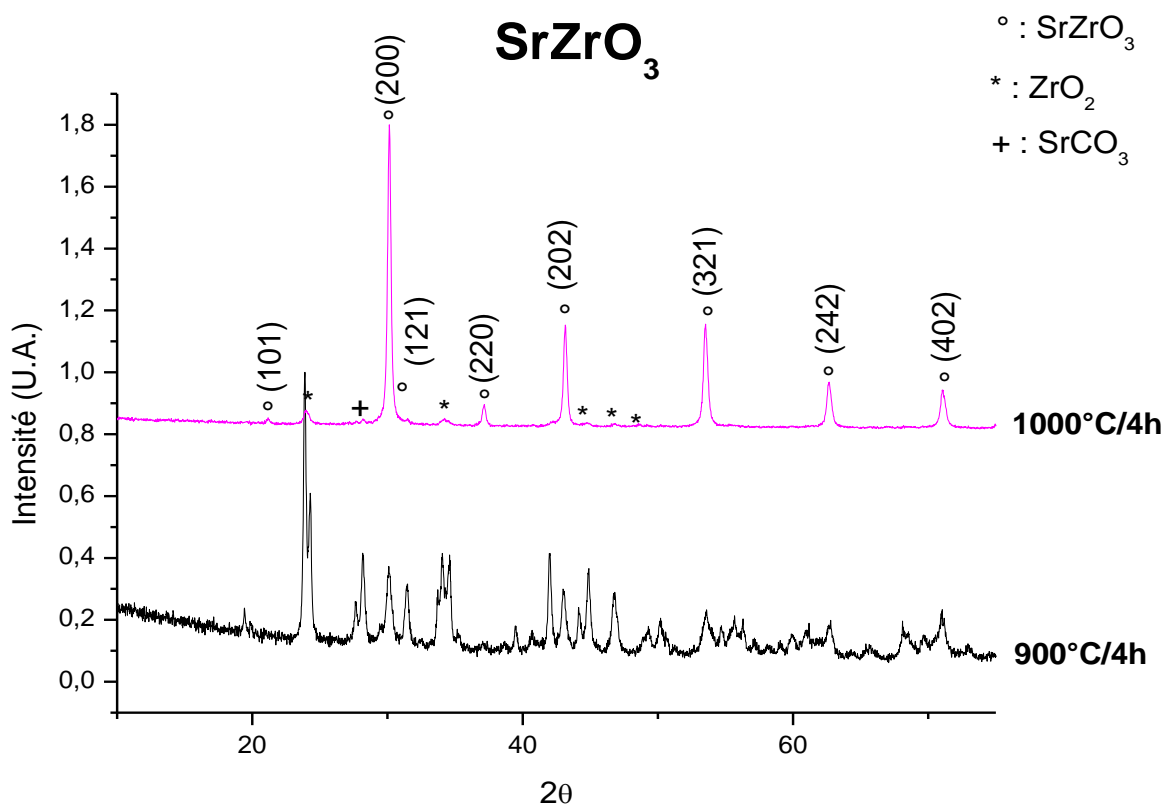


Figure 20 : Diffractogramme RX de  $\text{SrZrO}_3$  préparé par voie solide à 900/1000°C pendant 4 heures

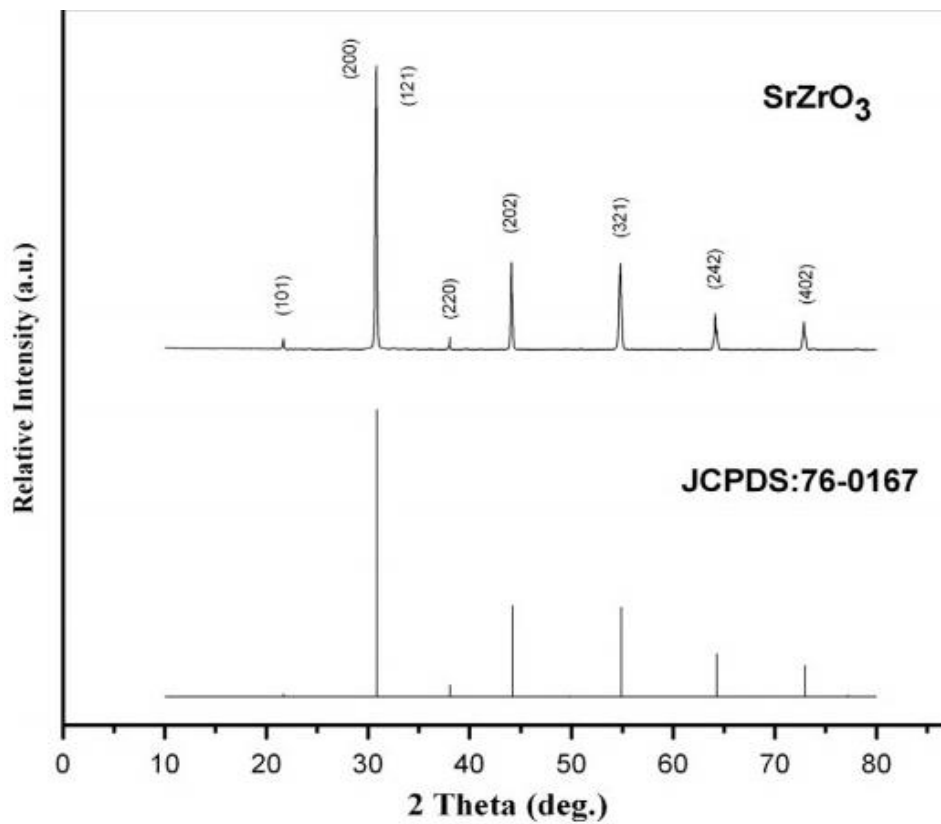


Figure 21 : Diffractogramme RX du matériau  $\text{SrZrO}_3$  Orthorhombique pur calciné à 1300°C pendant 6h [42]

La figure 20 donne le diffractogramme rayon x qui correspond au zirconate de strontium  $\text{SrZrO}_3$  ayant préparé par voie solide à 900 et 1000°C pendant 4h.

La comparaison du diffractogramme de la figure 20 avec celui de la référence figure 21 du  $\text{SrZrO}_3$  nous indique que les huit pics observés sont des pics propres et caractéristiques de  $\text{SrZrO}_3$ , en revanche la poudre préparée à 1000°C est caractérisée par la présence des phases secondaire tels que le  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{SrCO}_3$  [43]. Or l'intensité de ces phases secondaire disparaître avec l'augmentation de température de calcination [43].

Paramètre de la maille de référence	$a = 5.7910 \text{ \AA} ; b = 5.8108 \text{ \AA} ; c = 8.1964 \text{ \AA}$
Paramètre de la maille expérimental	$a = 5.1268 \text{ \AA} ; b = 5.1026 \text{ \AA} ; c = 7.895 \text{ \AA}$

### 3. Caractérisation de $\text{CaZrO}_3$

La figure 22 montre le diffractogramme des rayons X obtenu sur la poudre  $\text{CaZrO}_3$  calcinée à différente température (900/1000°C) pendant 4h. L'analyse de ce spectre montre que la poudre  $\text{CaZrO}_3$  cristallise dans la phase pérovskite non pure avec présence de phases secondaires. Les pics observés sont larges et moins intenses. L'augmentation de la température de 900°C à 1000°C est encore insuffisante.

Zhilong Wang et al. ont fait une calcination entre 1450°C et 1850°C durant 8h (une pureté de 99% est obtenue à 1850°C) [42] comme illustré sur la figure 23 [42]. Dans notre cas, la température de calcination est très inférieure pour obtenir la phase recherchée. En plus, malheureusement, le four mis à notre disposition ne peut pas atteindre les dites températures (1450°C-1850°C).

Paramètre de la maille de référence	$a = 5,555 \text{ \AA} ; b = 5,701 \text{ \AA} ; c = 7.931 \text{ \AA}$
Paramètre de la maille expérimental	$a = 5,145 \text{ \AA} ; b = 5.201 \text{ \AA} ; c = 7.0124 \text{ \AA}$

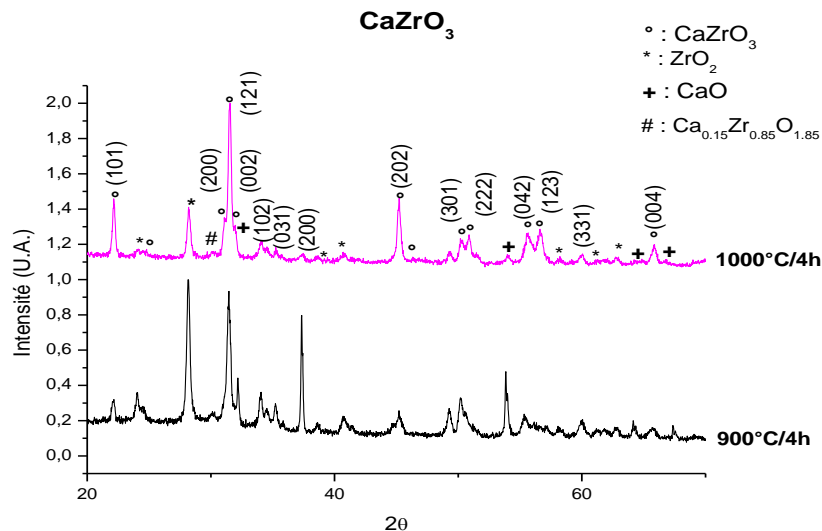


Figure 22 : Diffractogramme des rayons X de la poudre de  $\text{CaZrO}_3$  calcinée à 900°C et 1000°C

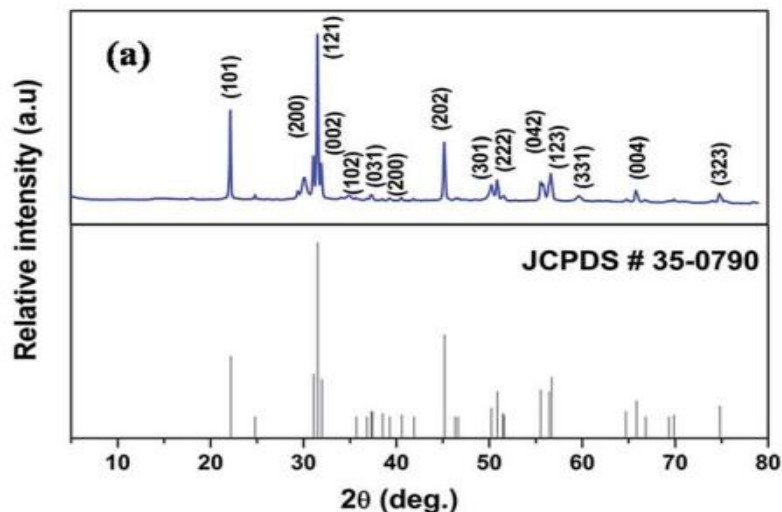


Figure 23 : Diffractogramme des rayons X de la poudre de  $\text{CaZrO}_3$  calcinée à 1850 (8h) [43]

#### 4. Caractérisation de $\text{BaTiO}_3$

La figure 24 donne le spectre de rayon X de la phase BT préparé par voie solide à différentes températures de calcination (900 et 1000°C)

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 25). Lorsque la température de calcination augmente ( $T=1000$  °C) les deux pic se séparent. La présence de ces deux pics montre une transition vers la phase quadratique en fonction de la température [27].

D'autres données extraites à partir de ces résultats de diffraction sont rassemblées dans le tableau 4 .Pratiquement aucun changement remarquable de volume n'est détecté lors de changement de la température de calcination, tandis que le rapport  $c/a$  augmente avec l'élévation de la température de calcination.

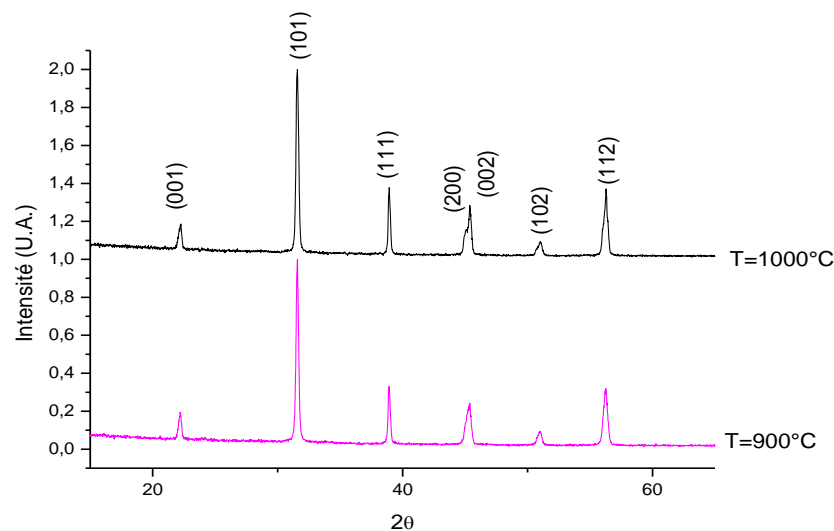


Figure 24 : Diffractogramme RX de  $\text{BaTiO}_3$  préparé par voie solide à 1000°C pendant 4 heures

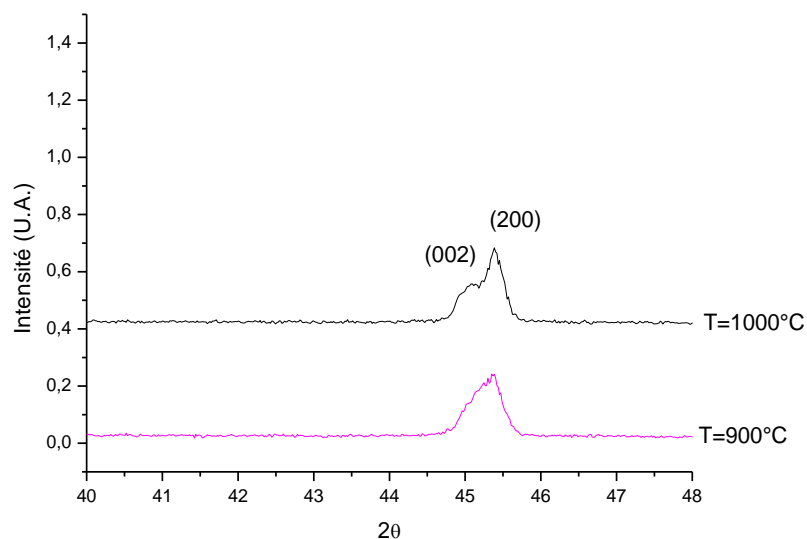


Figure 25 : zoom de pic (200) dans l'intervalle [40°,48°]

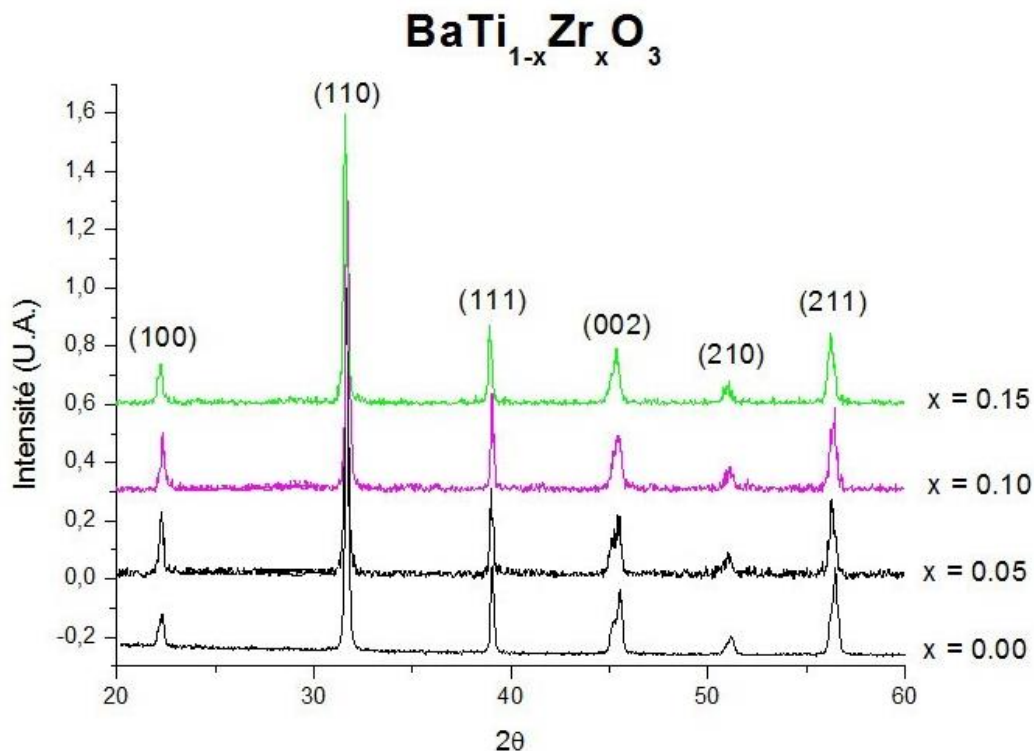
Température de calcination (°C)	a=b (Å)	c (Å)	c/a (tetragonalité)	Volume (Å) <sup>3</sup>
900	4.0014	4.0195	1.0045	64.3572
1000	3.9970	4.0212	1.0060	64.2445

**Tableau 4: paramètres a et c, le rapport c/a et le volume de la maille de BT élaboré à différentes températures par voie solide pendant 4h**

### 5. Effet du zirconium sur la structure de BT :

Les diffractogramme de RX des composés  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  obtenu à différentes concentrations ( $x = 0 ; 0.05 ; 0.1 ; 0.15$ ) et qui sont élaboré par voie solide à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 4h sont présentés sur la figure 26

L'analyse de ces spectres montre que nos poudres cristallisent dans une phase de type pérovskite pur, sans présence de phase secondaire. On constate que l'introduction du taux de Zr jusqu'à 15% n'agit pas sur la formation de la phase pur, par contre (figure 27) montre que l'augmentation du taux de dopage provoque le déplacement de la position du pic (211) vers les plus bas angles (figure 27), en raison du fait que le rayon ionique de  $\text{Zr}^{4+}$  (0,72 Å) est supérieur à celui de  $\text{Ti}^{4+}$  (0,605 Å), par conséquent, le remplacement de  $\text{Ti}^{4+}$  en  $\text{Zr}^{4+}$  pourrait augmenter le paramètre de maille de la céramique [7]. Ceux-ci indiquent l'incorporation de Zr dans BT.



**Figure 26 : Diffractogrammes des rayons X des poudres  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  calcinées à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 4h**

En plus pour  $x=0$  figure 26, on note bien la présence des pics (200) et (002) qui sont caractéristiques de la phase quadratique, [15]. 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 vers la phase pseudo cubique. (fig.28).

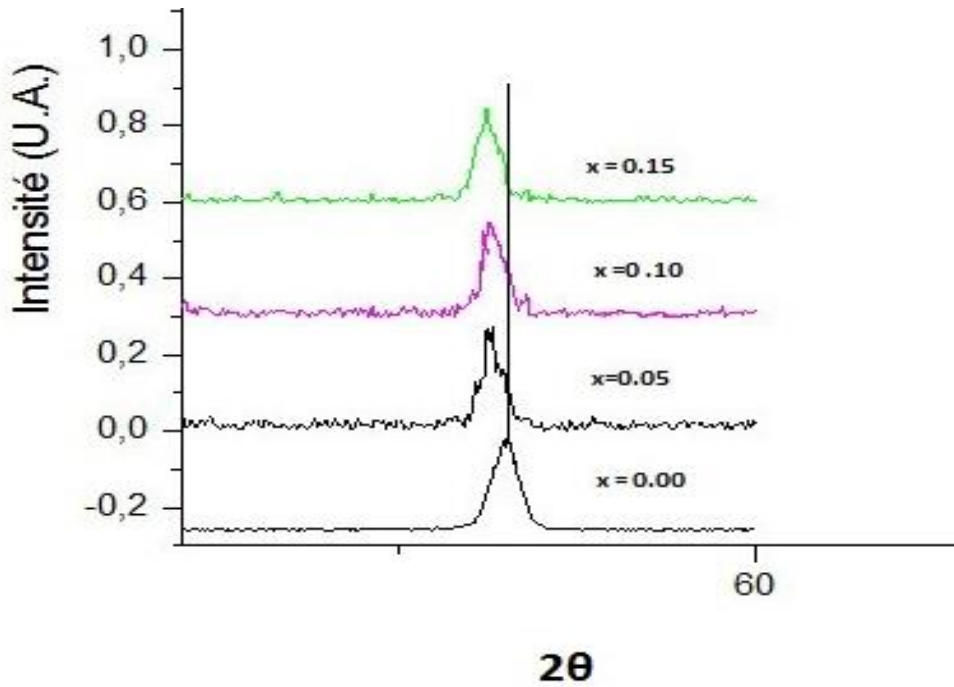


Figure 27 : Le zoom de pic (211) dans l'intervalle  $55 < 2\theta < 60$

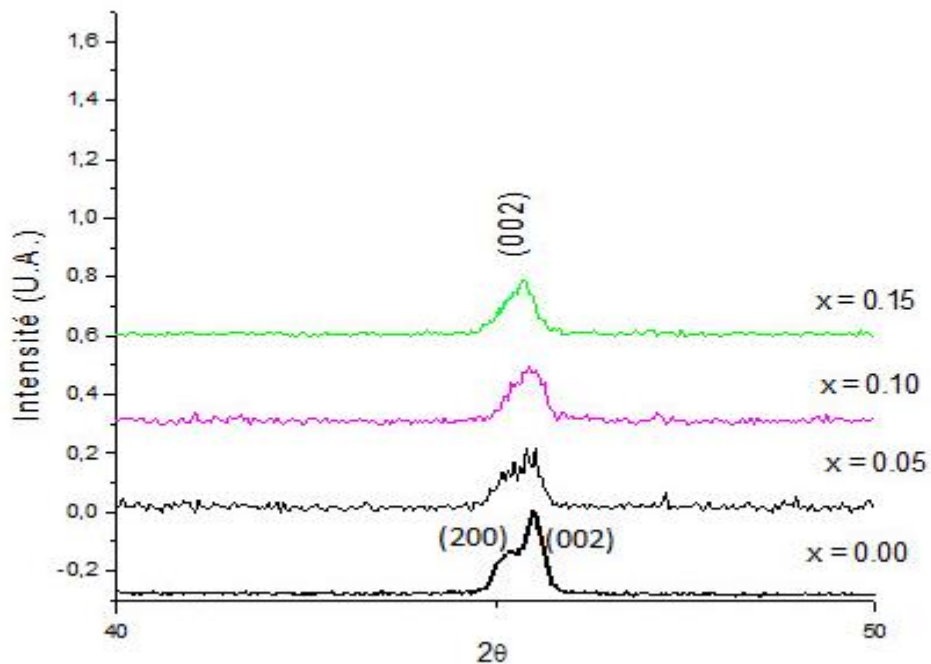


Figure 28 : Le zoom de pic (002) dans l'intervalle  $40 < 2\theta < 50$

## 6. Les paramètres de maille de BTZx:

Pour mettre en évidence, l'influence du zirconium sur l'état structural de  $\text{BaTiO}_3$ , nous avons calculé les paramètres de mailles  $a$  et  $c$  du BTZx, par l'utilisation du programme MATCH. L'évolution des paramètres  $a$  et  $c$  ainsi que de leur rapport  $c/a$  (quadracité), pour les tenures en Zr étudiées, est illustré dans le tableau 5 et représenté sur la figure 29.

Taux en Zr (%)	Paramètres de maille		Quadracité ( $c/a$ )	Volume ( $\text{Å}^3$ )
	$c$ ( $\text{Å}$ )	$a$ ( $\text{Å}$ )	$c/a$	
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

Tableau 5: Variation des paramètres de maille et de la quadracité de BTZx, calcinées à  $1000^\circ\text{C}$  (4h)

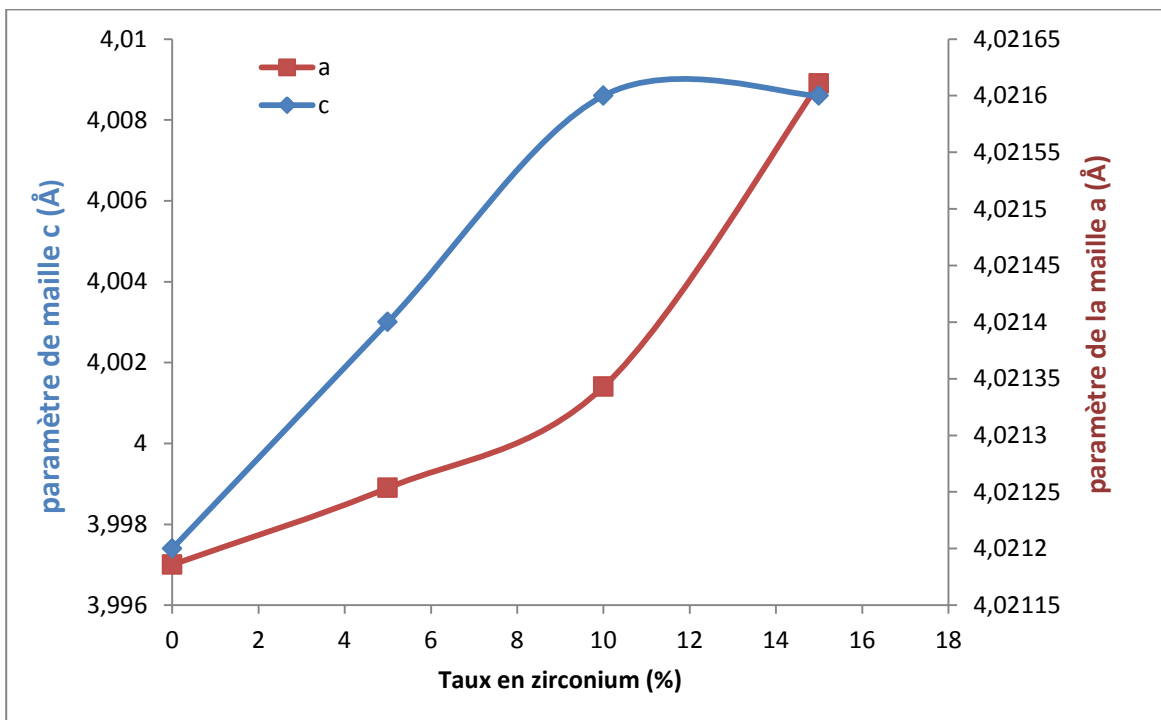


Figure 29 : Les paramètres de maille de BTZx



Le tableau 5 et la figure 29 montrent l'effet du zirconium sur la structure de titanate de baryum, 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  $c/a$  (figure 30), 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 6).

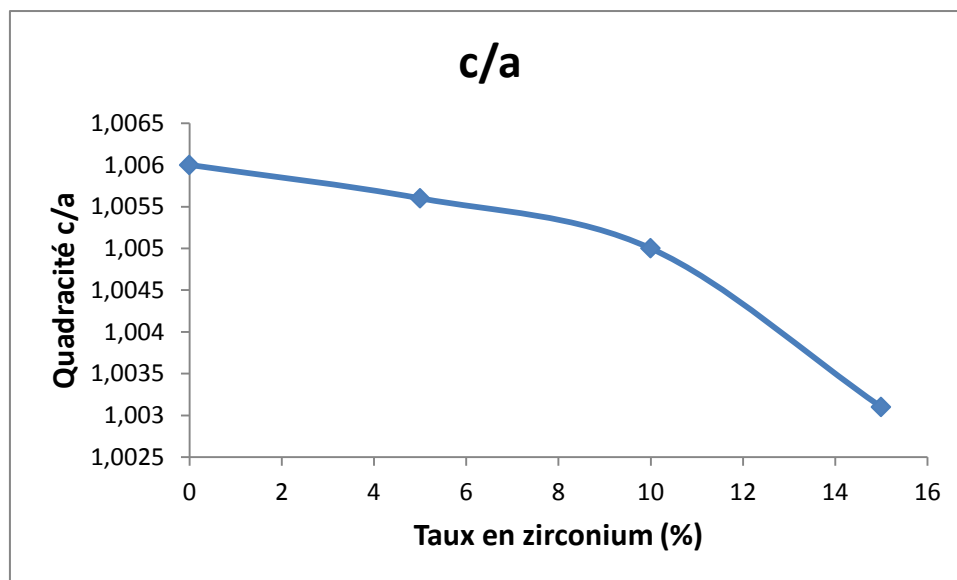


Figure 30 : La tétragonalité de BTZx calcinées à 1000°C (4h)

Le calcul du volume à partir des paramètres de maille (figure 31), montre une augmentation du volume de la maille avec l'augmentation de la fraction en zirconium (de 64.2445 à 64.6326 Å<sup>3</sup>).

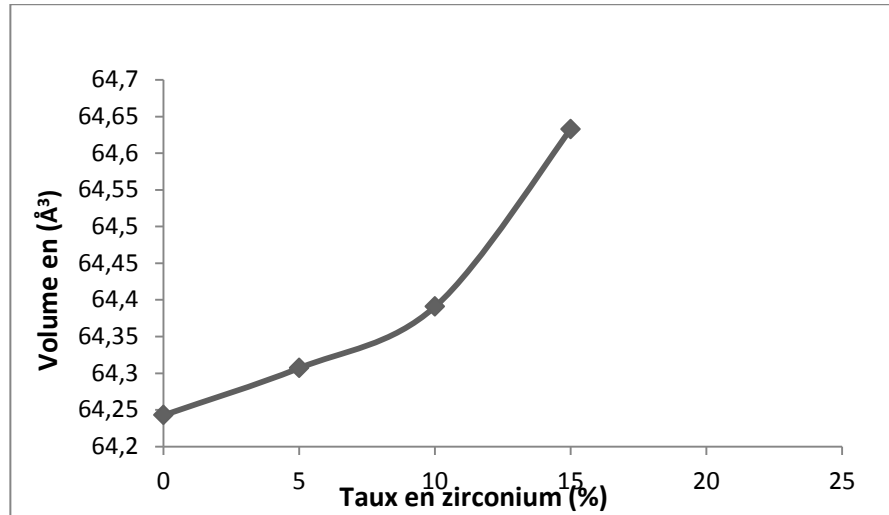


Figure 31 : Variation du volume de la maille en fonction de la substitution de Zr par Ti

En se référant à la loi de Vegard [16] qui stipule que dans les solutions solides de substitution, le paramètre du réseau varie avec la composition atomique, cela laisse présager que la phase principale formée serait probablement une solution solide dans laquelle les atomes de zirconium occupent certaines positions du titane dans le réseau cristallographique de  $\text{BaTiO}_3$ ; cette augmentation de volume est due à l'effet de taille de l'atome substituant. En effet le rayon ionique de zirconium ( $0.74\text{Å}$ ) étant supérieur à celui du titane ( $0.61\text{Å}$ ). Il en découle un changement de structure.

### 7. Détermination de la taille de grains : Equation de Scherrer :

En générale, la taille de grain ( $T_G$ ) est calculée par l'équation de Debye-Scherrer suivante :

$$Tg = \frac{k * \lambda}{FWHM * \cos 2\theta}$$

Où

- K est une constante qui varie de 0.9 à 1.6, dont la valeur la plus utilisée est 0.9,
- $\lambda$  est la longueur d'onde de la source utilisée,  $1.54059\text{Å}$ ,
- FWHM est la largeur à mi-hauteur du pic le mieux résolu, du spectre de diffraction.
- $2\theta$  est l'angle (position) de ce pic de réflexion dans le spectre de diffraction.

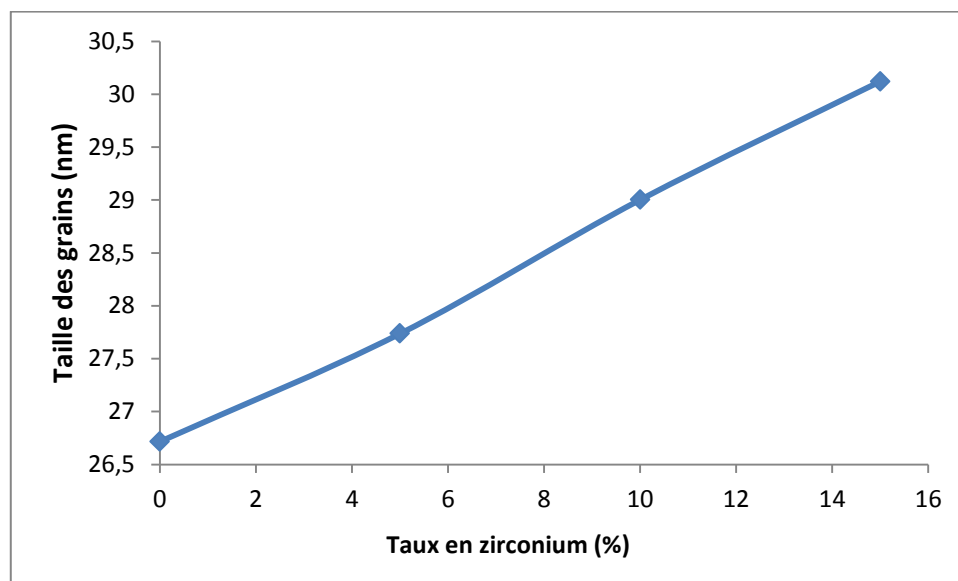
Plusieurs auteurs ont rapporté que cette équation est une méthode fiable pour calculer la taille moyenne des grains (cristallites) [16]. Cette formule, c'est le lien entre la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics de spectre de diffraction de rayons X avec la taille moyenne des grains. Selon cette formule, des pics plus larges indiqueraient que les grains sont plus petits et vice versa.

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 caractéristique 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  $2\theta = 38.86^\circ$ , pour déterminer la taille des grains de nos poudres (tableau 6).

X %	FWHM(°)	Taille de grains (nm)
0	<b>2.31518</b>	<b>26.7157</b>
5	<b>2.22200</b>	<b>27.8361</b>
10	<b>2.13271</b>	<b>29.0014</b>
15	<b>2.35901</b>	<b>30.1203</b>

**Tableau 6 : Taille des grains et la largeur à mi-hauteur des céramiques BTZx**

La figure 32 montre l'évolution de la taille des grains en fonction de la teneur en Zirconium de BTZx calcinées à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 4h. A partir de cette Figure, on peut noter que plus le taux en zirconium augmente plus la taille des grains du céramique augmente. Ceci peut être expliqué par le fait que le zirconium présente un rayon ionique ( $0.74 \text{ \AA}$ ) plus grand que celui de titane ( $0.61 \text{ \AA}$ ) 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 Zr.



**Figure 32 : Variation de la taille des grains de BTZx, calcinée à  $1000^\circ\text{C}$  (4h)**

### III. 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 [28], Ikegami [29] et Perry et Hall [30], mais il a fallu attendre les travaux de Pinczuk [31] en 1967 pour obtenir les premiers spectres Raman polarisés du titanate de baryum.

Le tableau 7 présente l'attribution des fréquences des phonons optiques du titanate de baryum dans l'état ferroélectrique [32].

Fréquence (cm <sup>-1</sup> )	Symétrie
36	E(TO)
170	A <sub>1</sub> (TO)
180	E(TO), E(LO)
185	A <sub>1</sub> (LO)
270	A <sub>1</sub> (TO)
305	E (TO + LO)
305	B <sub>1</sub>
463	E(LO)
475	A <sub>1</sub> (TO)
486	E(TO)
518	E(TO)
520	A <sub>1</sub> (TO)
715	E(LO)
720	A <sub>1</sub> (LO)

**Tableau 7 : Attribution des fréquences des phonons optiques du titanate de baryum dans l'état ferroélectrique [32].**

#### 1. Caractérisation par Raman de BT

Le spectre Raman du BT préparé par voie solide à 900°C et 1000°C pendant 4 heures est représenté dans la figure 33.

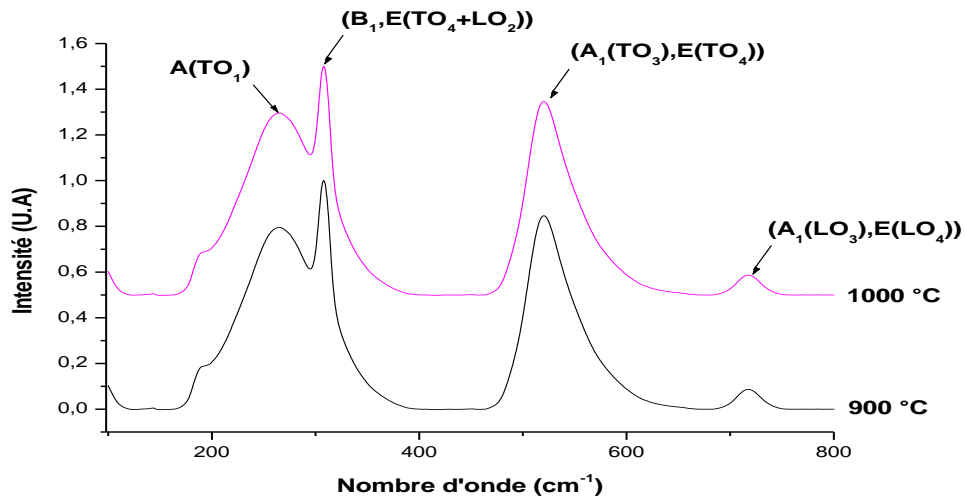


Figure 33 : Spectre Raman de BT

Sur le spectre Raman du titanate de baryum calciné à 900 et 1000 °C nous observons une bande intense large et asymétrique due au recouvrement des modes A(TO1), A(LO1) et A(TO2), entre 200  $\text{cm}^{-1}$  et 280  $\text{cm}^{-1}$ . On y observe aussi une bande étroite à 305  $\text{cm}^{-1}$  associée aux modes B1 et E (TO3+LO2), et une bande large et asymétrique à 520  $\text{cm}^{-1}$  associée aux modes A1(TO3), et E(TO4) et une autre bande large (peu intense) à 720  $\text{cm}^{-1}$  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 305 $\text{cm}^{-1}$  qui provient du mode inactif F2u 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 en accord avec les résultats de DRX.

## 2. Les spectres Raman des poudres $\text{MZrO}_3$ (M = Ba, Sr, Ca)

Les spectres Raman du BZ, SZ, CZ préparé par voie solide à 1000°C pendant 4 heures sont représentés respectivement dans les figures ci-dessous.

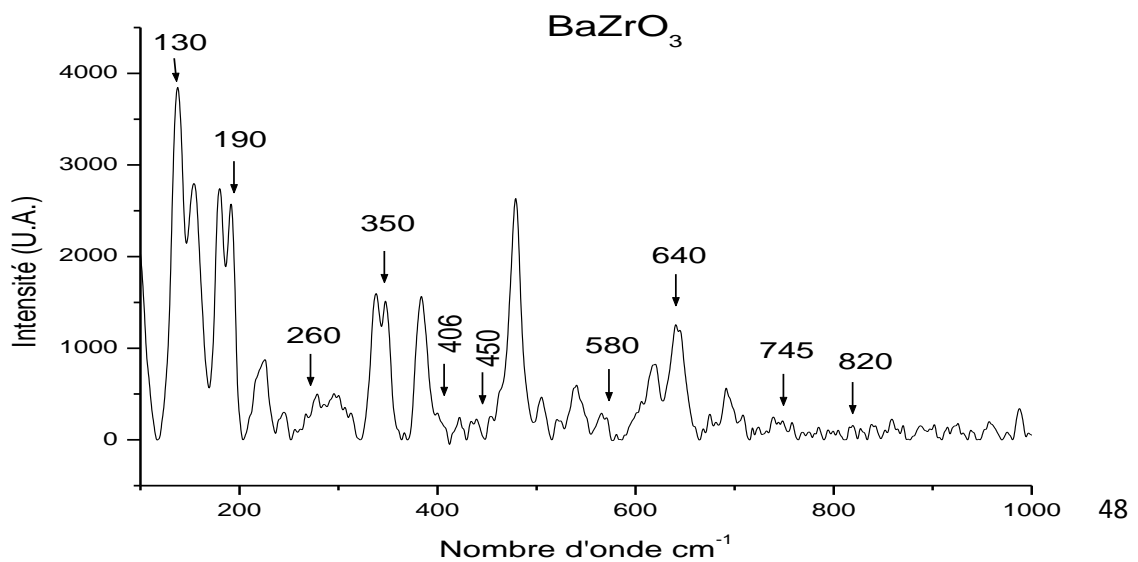


Figure 34 : Spectre Raman de BZ calciné à 1000°C

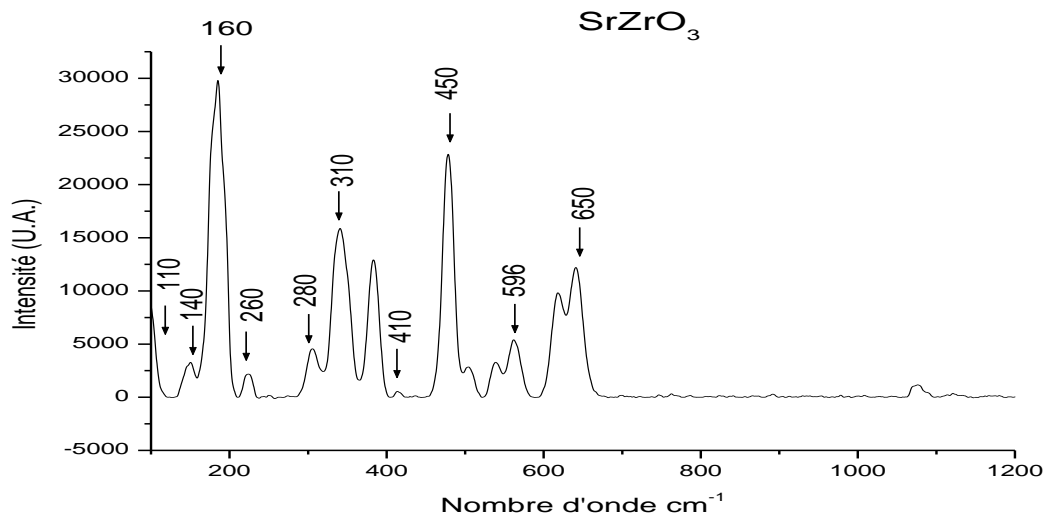


Figure 35 : Spectre Raman de SZ calciné à 1000°C

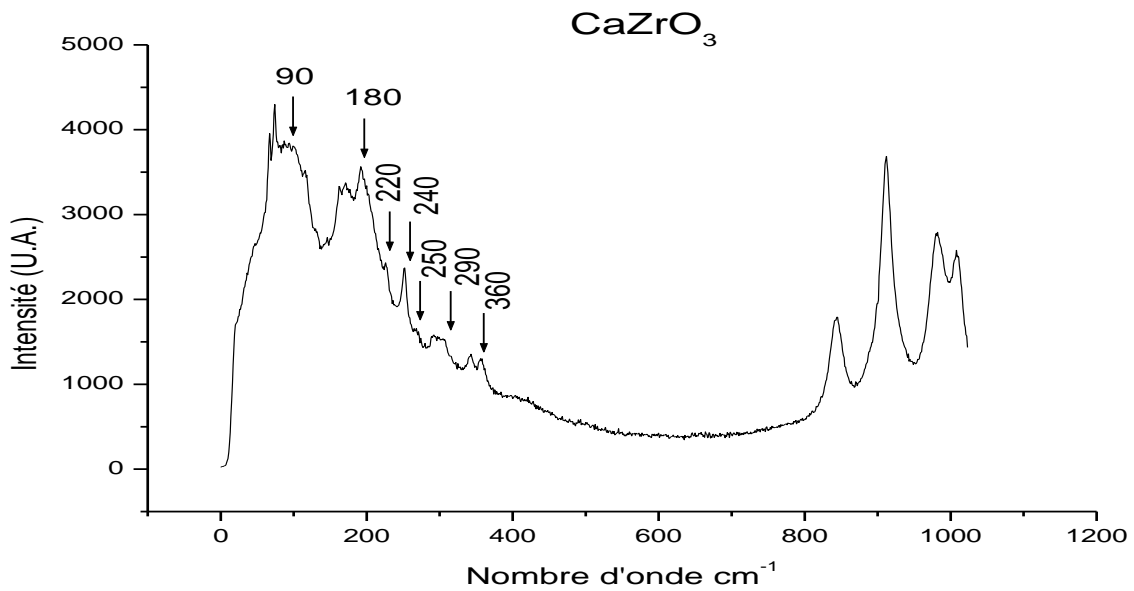


Figure 36 : spectre Raman de CZ calciné à 1000°C

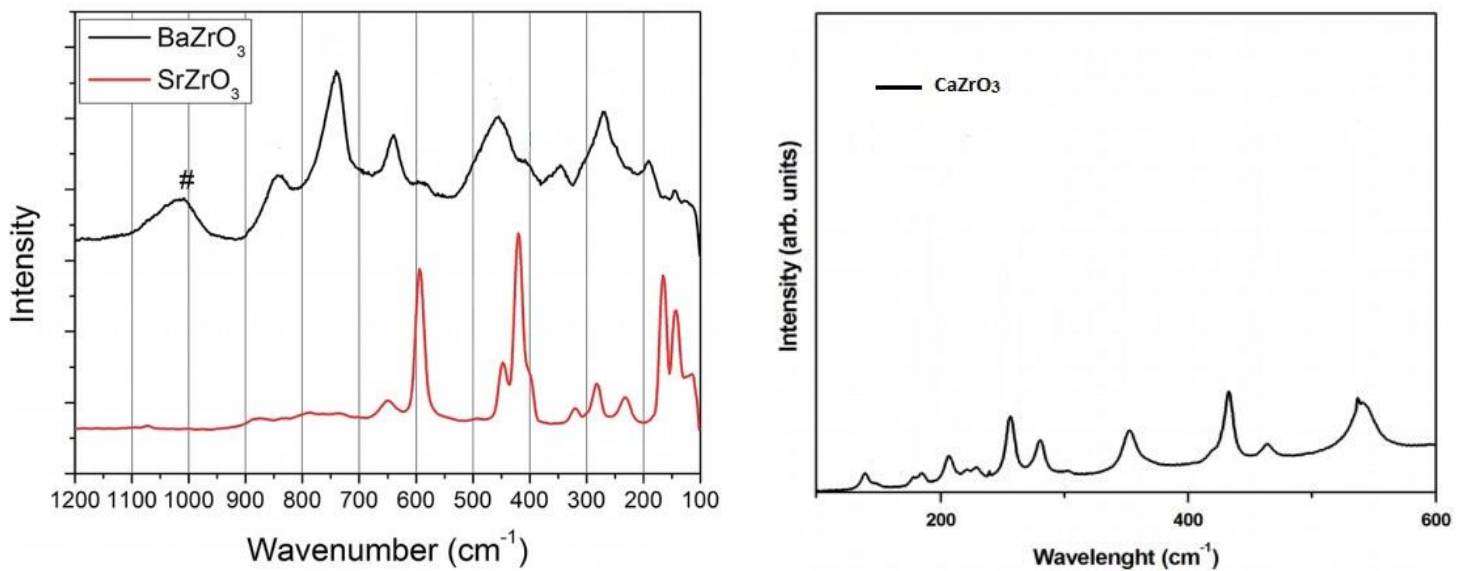


Figure 37 : spectres Raman de BZ, SZ, CZ pur [48-49]



Sur les spectres Raman de  $MZrO_3$  qui sont non pur, nous observons certaine bande qui sont associées au mode bien définies. Pour le  $BaZrO_3$  (figure 34) l'existence de 10 bandes large et très intense à 130, 190, 260, 350, 406, 450, 590, 640, 745, 820  $cm^{-1}$  qui sont attribuées à la phase cubique (figure 37) et caractéristique de la présence de la phase  $BaZrO_3$ , or les autres bandes sont associées aux réactifs mise en jeu, ce qui est en accord avec les résultats de rayon X. la même observations pour le  $SrZrO_3$  et  $CaZrO_3$  dont les 10 bandes étroites attribuées à la phase orthorhombique 110, 140, 160, 230, 280, 310, 410, 450, 596, 650  $cm^{-1}$  qui sont caractéristique à la présence pour la phase  $SrZrO_3$  et 90, 180, 220, 240, 250, 290, 360, 440, 460 et 550  $cm^{-1}$  pour la phase  $CaZrO_3$ .

## IV. Caractérisation par microscope électronique à balayage

### 1. Mise en forme de la pastille

Avant la mise en forme des pastilles, les échantillons sont plastifiés de l'alcool polyvinylique (APV) et dilué avec de l'eau distillée, la poudre est ensuite séchée à l'étuve à une température de 70°C pendant 30 mn.

La poudre est broyée, compactée par pressage uni-axial à une pression 8 Tonnes, sous forme de pastilles de 12.5 mm de diamètre, et d'épaisseur proche de 1mm. Après le compactage, nos pastilles ne présentent de fissures. La pastille ainsi obtenue est prête à être densifiée, cette étape est appelée le frittage.

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.

Notre pastille, est traitée à une température de 600°C avec une montée de 3°C/min, pendant 1 heure cela permis d'éliminer totalement l'APV, puis à une température de 1100°C pendant 8 heures.

### 2. Caractérisation par microscope électronique à balayage de $BaZrO_3$

Les images de MEB obtenues sur cette pastille (figure 38), montrent que les grains formés sont assez réguliers, et présentent une forme arrondie dont la taille est relativement variée, comprise entre 3-5  $\mu m$ .

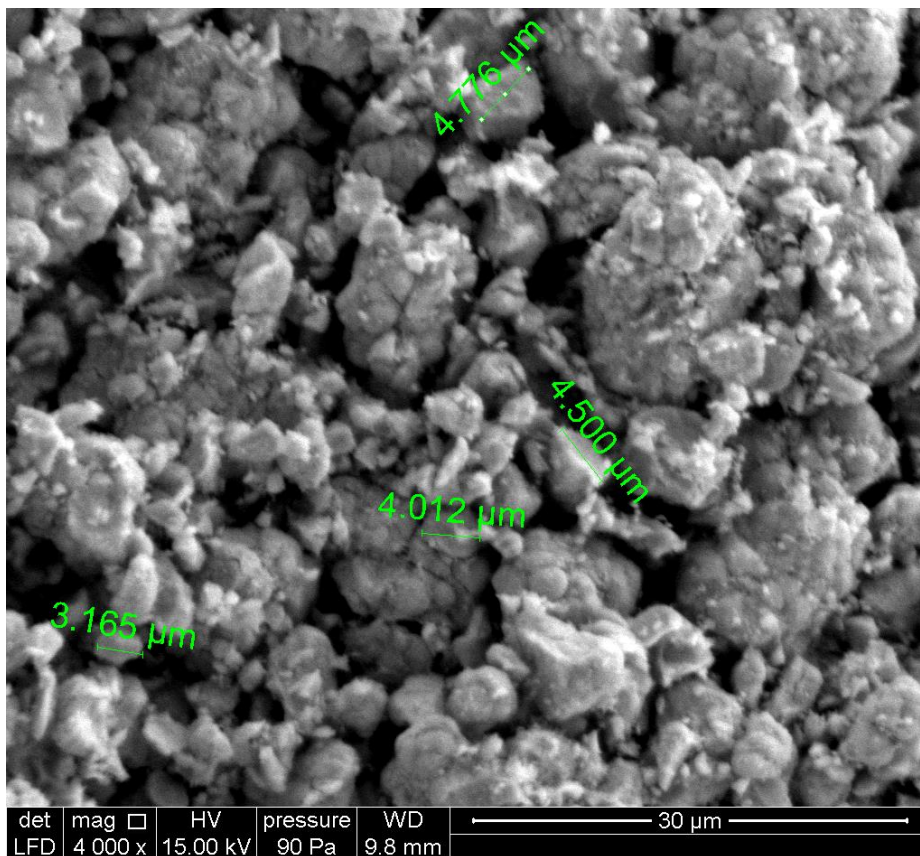
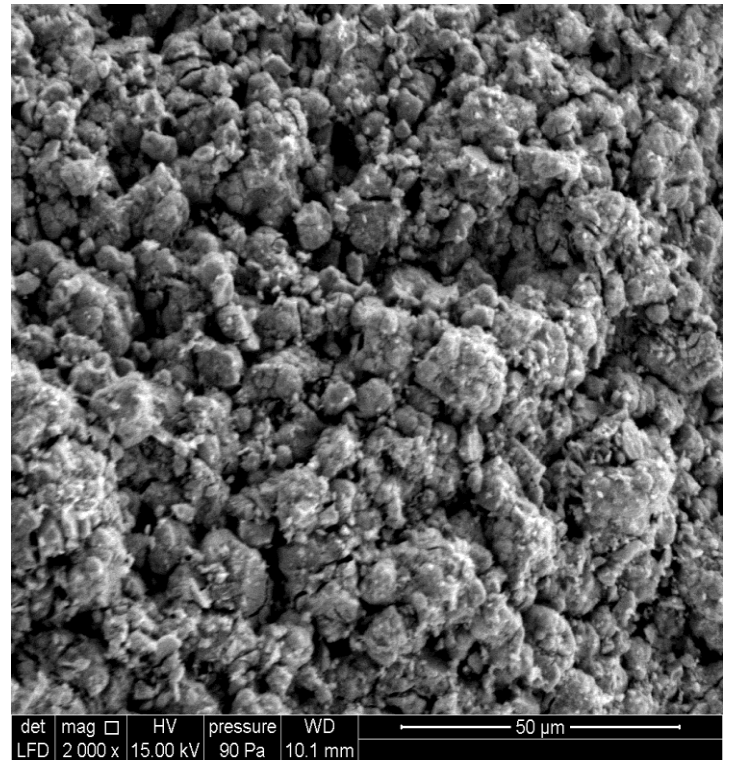
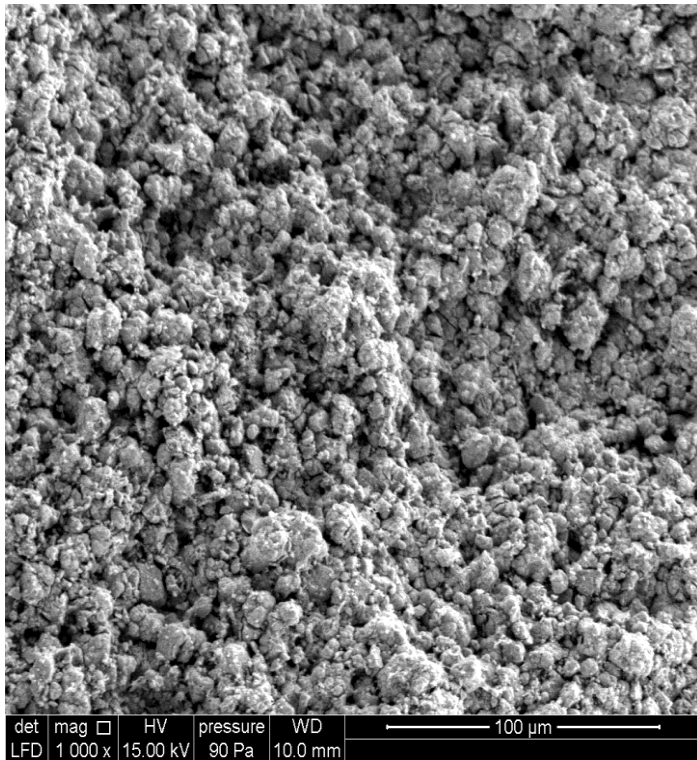


Figure 38 : Images MEB à différents agrandissement de BZ fritté à 1100°C pendant 8 heures





## V. Etude thermique de $BaZrO_3$ : suivi de la densité en fonction de la température :

### Introduction :

Dans cette partie, nous nous intéresserons à savoir la température du fin de retrait composé  $BaZrO_3$ , suivant des traitements thermique à différentes température afin d'en caractériser par le microscope électronique à balayage

### Mode opératoire :

Dans notre préparation, nous avons utilisé le carbonate de baryum «  $BaCO_3$  », l'oxyde de zirconium «  $ZrO_2$  » comme des précurseurs. Ces produits de départ sous forme de poudres sont pesés en quantités stœchiométriques, le mélange est ensuite broyé et homogénéisé pendant une heure et demie dans un mortier en porcelaine.

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'apparition des fissures sur la surface des pastilles lors de l'utilisation de la pastilleuse). La poudre est ensuite séchée à une température de  $70^\circ C$ .

A l'aide d'une pastilleuse hydrostatique uni axiale la pastille cylindrique était faite

La pastille est alors subit des traitements thermique à différentes températures ( $120, 200, 400, 600, 1000, 1100^\circ C$ ) pendant 4 heures.

### Résultats et discussions :

Les différentes variations au cours de ce traitement sont illustrées sur le tableau suivant :

Température en $^\circ C$	Masse (g)	Epaisseur (mm)	Diamètre (mm)	Rayon (mm)	volume	densité
25	1,2857	2,84	13,09	6,545	382,1972118	0,00336397
120	1,2835	2,84	13,1	6,55	382,7813879	0,00335309
200	1,2688	2,83	13,1115	6,55575	382,1035525	0,00332057
400	1,2582	2,82	13,12	6,56	381,2471974	0,00330022
600	1,2536	2,81	13,15	6,575	381,6345691	0,00328482
1000	1,2535	2,79	13,15	6,575	378,9183088	0,0033081
1100	1,2535	2,79	13,15	6,575	378,9183088	0,0033081

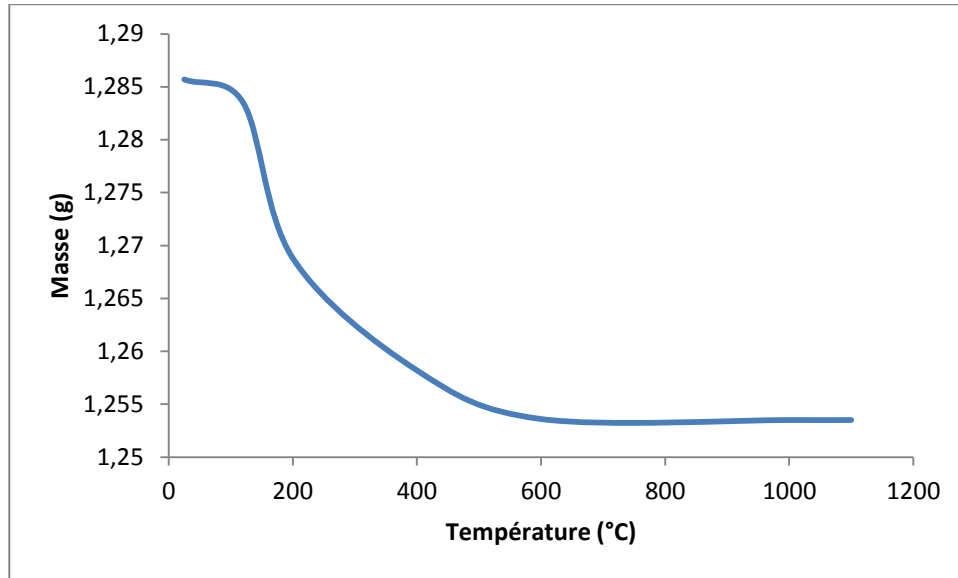


Figure 39 : Variation de masse de la pastille en fonction de la température

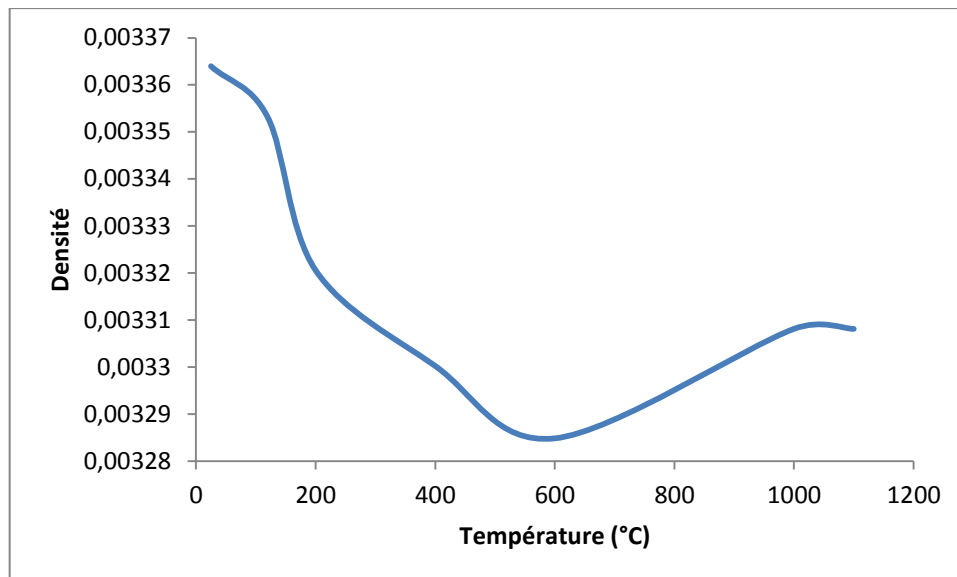


Figure 40 : densité en fonction de la température

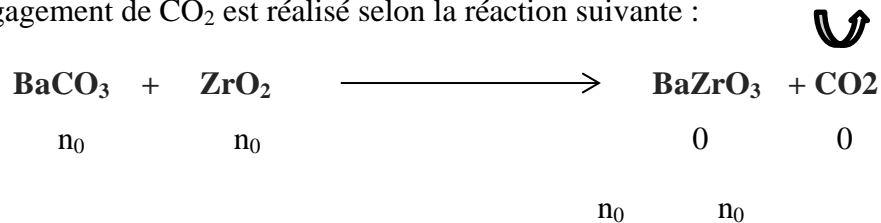
D'après la figure 39 on observe une diminution progressive de la masse d'échantillon pastillé avec l'augmentation de la température. A 120°C on a obtenu une perte de masse de  $\Delta m = 0.0022\text{g}$ , permettant de faire éliminer les trace d'eau présente au niveau de l'échantillon avec un taux d'humidité :

$$\% \text{ humidité} = \frac{\Delta m (120^\circ\text{C})}{m \text{ totale}} * 100 = 0.17 \%$$



A partir 120°C, une diminution observée de la masse jusqu'à ce qu'elle soit stable à 1000°C dont la perte de masse égale à  $\Delta m = 0.03g$ , cela traduit la décomposition de la matière (dégagement de  $CO_2$ ) au cours du traitement, créant une porosité au sein de la pièce. C'est pour cela la densité diminue comme montré sur la figure 40.

Le dégagement de  $CO_2$  est réalisé selon la réaction suivante :



D'où le nombre de mol de  $CO_2$  dégagé est :

$$n = \frac{\Delta m (CO_2)}{M_{CO_2}} = \frac{0.03}{44.01} = 0.005 \text{ mol}$$

A partir de de 1000°C on constate que la masse reste constante dans tout l'intervalle en température allant de 1000 jusqu'à 1100°C, ainsi que la densité, traduisant l'arrêt de retrait.

### Caractérisation par le MEB :

Les micrographes de la pastille à différents agrandissements (figure 41), montrent que la texture des grains sont denses, homogènes et bien distribués. La taille des grains varie entre 2-4  $\mu m$ .

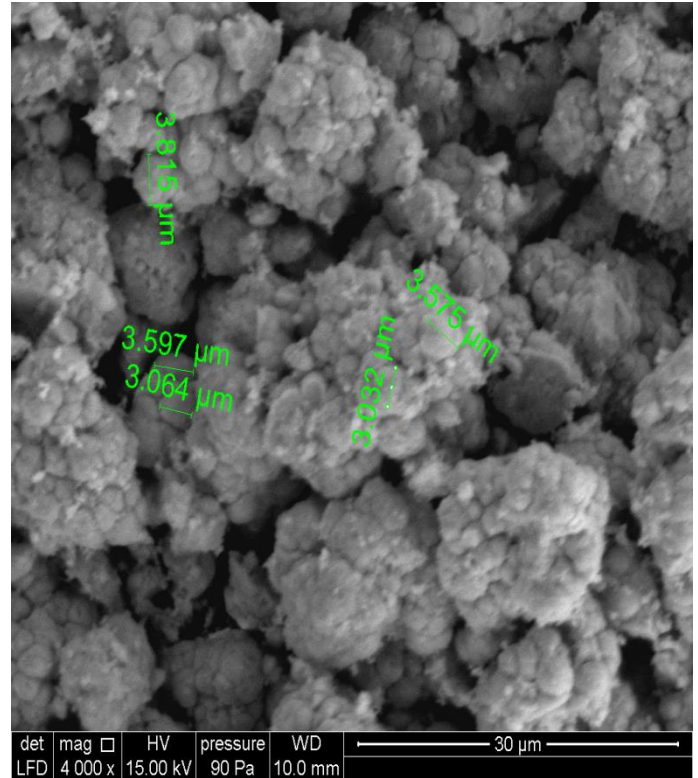
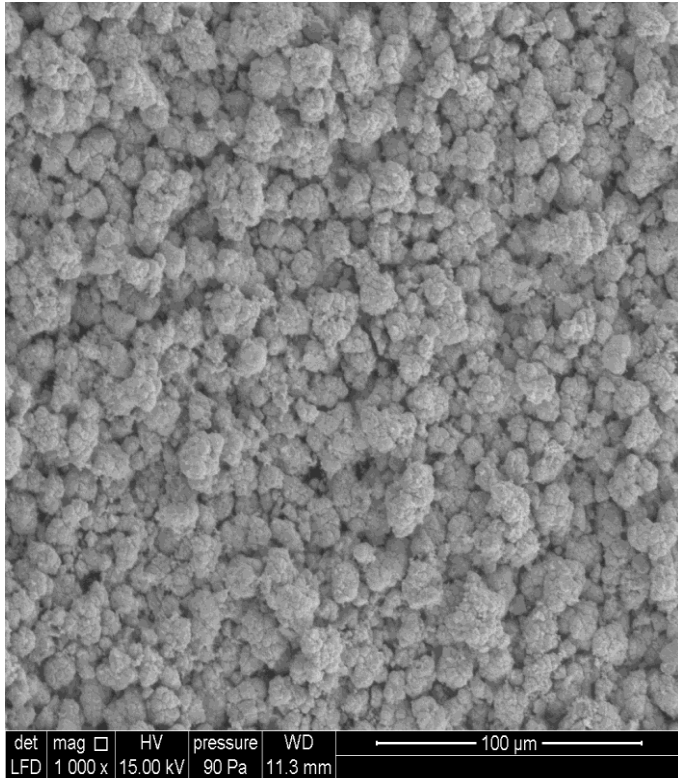


Figure 41 : images MEB à différents agrandissement de pastille frittée à 1100°C pendant 4 heures



## Conclusion et perspective

Dans ce travail de stage, nous nous sommes intéressées à la synthèse et l'étude physico-chimique des différents matériaux pérovskites à base de zirconium  $MZrO_3$  ( $M=Ba, Sr, Ca$ ), aussi des essais de synthèse de la solution solide  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$  ( $0 \leq x \leq 15$ ) ont été étudié par les deux voies de synthèse la voie solide et la voie sol gel. Malheureusement suite à des contraintes inévitables, on a réalisé que des analyses par rayons X et RAMAN pour les composés  $BaZrO_3$ ,  $SrZrO_3$ ,  $CaZrO_3$ ,  $BaTiO_3$  et  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$  ( $0 \leq x \leq 15$ ) élaborés par voie solide et l'analyse du MEB pour le seul composé  $BaZrO_3$ .

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

- Les spectres DRX de  $MZrO_3$  ( $M = Ba, Sr$  et  $Ca$ ) montrent que ces différents de phases cristallisent dans une structure type pérovskite pure à une température de  $1000^\circ C$  pendant 4h.
- Les spectres de DRX de  $BTZ_x$  indiquent que le dopage en zirconium modifie les propriétés structurales de la phase pérovskite pure.
- L'évolution des paramètres de maille montre que le dopage de BT par le zirconium a diminué la quadracité,  $c/a$ , d'autre part le changement du paramètre de maille suivant l'axe (a) est plus important que celui de l'axe (c).
- La variation de tailles des grains en fonction le taux du dopage, noté que plus le taux en zirconium augmente plus la taille des grains du céramique augmente, Ceci peut être expliqué par la différence entre le rayon ionique du dopant et du substituant.
- Les images obtenues par MEB de  $BaZrO_3$  fritté à  $1100^\circ C$  pendant 8 heures et préparées par voies solides à  $1000^\circ C$  pendant 4 heures montrent que les grains formés sont assez réguliers, et présentent une forme arrondie dont la taille est relativement variée, comprise entre 3-5  $\mu m$ .



Perspectives :

- L'analyse des rayons X des composées déjà synthétisé par les deux voies : sol-gel et hydrothermale.
- L'analyse par MEB pour tous les composés synthétisés.
- Les mesures diélectriques des composées déjà synthétisé et la comparaison pour voir s'il y a une amélioration au niveau des propriétés diélectriques notamment le suivi de l'évolution de ( $T_c$ ) en fonction de la substitution
- La synthèse de ces composées par d'autres voies récentes, afin d'améliorer les qualités de ces composées.

## Liste des figures

Figure 1 : structure de type pérovskite.....	5
Figure 2 : les huit octaèdres présents dans la structure pérovskite.....	6
Figure 3 : directions de déformations.....	8
Figure 4 : Organigramme des classes cristallines .....	10
Figure 5 : Variation de la température de curie de BaTiO <sub>3</sub> après diverses substitutions ioniques .....	12
Figure 6 : Variation thermique de la permittivité pour deux céramiques toute deux de composition Pb(Sc <sub>1/2</sub> Ta <sub>1/2</sub> )O <sub>3</sub> mais préparées de manière différente.....	12
Figure 7 : Transitions de phases et structure des mailles cubique et quadratique de BaTiO <sub>3</sub> [18].....	13
Figure 8: Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température pour un cristal de BaTiO <sub>3</sub> [19].....	14
Figure 9 : Maille élémentaire du SrZrO <sub>3</sub> (orthorhombique) .....	15
Figure 10 : Structure cristallin orthorhombique de CaZrO <sub>3</sub> [37].....	17
Figure 11 : Procédure de la synthèse sol-gel .....	23
Figure 12 : Procédure de la synthèse hydrothermale .....	25
Figure 13 : Dispositif de l'autoclave utilisé dans la méthode hydrothermale .....	25
Figure 14 : Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructrices .....	28
Figure 15 : Mécanismes de diffusion Rayleigh et Raman .....	29
Figure 16 : Schéma et fonctionnement d'un microscope électronique à balayage .....	30
Figure 17 : Cycle de calcination de la poudre MZrO <sub>3</sub> .....	34
Figure 18 : Diffractogramme des rayons X de la poudre de BaZrO <sub>3</sub> calcinée à 900°C et 1000°C (4h).....	36
Figure 19 : Diffractogramme des rayons X de la poudre de BaZrO <sub>3</sub> calcinée à 1300°C (10h) [41].....	36
Figure 20 : Diffractogramme RX de SrZrO <sub>3</sub> préparé par voie solide à 900/1000°C pendant 4 heures.....	38
Figure 21 : Diffractogramme RX du matériau SrZrO <sub>3</sub> Orthorhombique pur calciné à 1300°C pendant 6h [42].....	38
Figure 22 : Diffractogramme des rayons X de la poudre de CaZrO <sub>3</sub> calcinée à 900°C et 1000°C (4h).....	39
Figure 23 : .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
Figure 24 : Diffractogramme RX de BaTiO <sub>3</sub> préparé par voie solide à 1000°C pendant 4 heures.....	40
Figure 25 : zoom de pic (200) dans l'intervalle [40°,48°].....	40
Figure 26 : Diffractogrammes des rayons X des poudres BaTi <sub>1-x</sub> Zr <sub>x</sub> O <sub>3</sub> calcinées à 1000°C pendant 4h .....	41
Figure 27 : Le zoom de pic (211) dans l'intervalle 55 < 2θ < 60.....	42
Figure 28 : Le zoom de pic (002) dans l'intervalle 40 < 2θ < 50.....	42
Figure 29 : Les paramètres de maille de BTZx .....	43
Figure 30 : La tétragonalité de BTZx calcinées à 1000°C (4h) .....	44
Figure 31 : Variation du volume de la maille en fonction de la substitution de Zr par Ti.....	45
Figure 32 : Variation de la taille des grains de BTZx, calcinée à 1000 °C (4h).....	46
Figure 33 : Spectre Raman de BT .....	48
Figure 34 : Spectre Raman de BZ calciné à 1000°C.....	49
Figure 35 : Spectre Raman de SZ calciné à 1000°C.....	49
Figure 36 : spectre Raman de CZ calciné à 1000°C.....	49
Figure 37 : spectres Raman de BZ, SZ, CZ pur [48-49] .....	49
Figure 38 : Images MEB à différentes agrandissement de BZ fritté à 1100°C pendant 8 heures.....	51
Figure 39 : Variation de masse de la pastille en fonction de la température.....	53
Figure 40 : densité en fonction de la température.....	53
Figure 41 : images MEB à différentes agrandissement de pastille frittée à 1100°C pendant 4 heures .....	55



## Liste des tableaux

Tableau 1 : Évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance [3] .....	7
Tableau 2 : propriétés physico-chimiques des matériaux étudiés .....	20
Tableau 3 : Produits utilisées lors de la synthèse.....	33
Tableau 4: paramètres a et c, le rapport c/a et le volume de la maille de BT élaboré à différentes températures par voie solide pendant 4h .....	41
Tableau 5: Variation des paramètres de maille et de la quadracité de BTZx, calcinées à 1000°C (4h).....	43
Tableau 6 : Taille des grains des céramiques BTZx .....	46
Tableau 7 : Attribution des fréquences des phonons optiques du titanate de baryum dans l'état ferroélectrique [32].....	47





## Bibliographie

- [1] Jean-Jacques Rousseau, Cristallographie géométrique et radiocristallographie, Cours et exercices corrigés, DUNOD, PARIS (2000).
- [2] Christophe Huber, Thèse de doctorat, Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux ferroélectriques accordable pour applications hyperfréquences, Université BORDEAUX I (2003).
- [3] B. Guiffard, Thèse de doctorat, Elaboration et caractérisation de céramiques ferroélectriques de type PZT fluore, INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON (1999)
- [4] M.Aillerie, Cryst.Res. Technol. 46 4, 368 – 372 (2011)
- [5] Lamrani.A, Thèse de doctorat, Synthèse et caractérisation des matériaux diélectriques à structure pérovskite complexe de type  $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Ti}_{1-y}\text{BO}_3$  (A=Sr, B=Zr...), Université MOULOU D MAMMERI TIZI-OUZOU (2011)
- [6] W. Cochran, Pys. Rev. Lett. 3,412 (1959).
- [7] R. Comes, M. Lambert, A. Guinier, J. Pys. Soc. Jap., 28, 195, (1970).
- [8] R. Comes, M. Lambert, A. Guinier, Acta Cryst. A, 26,244, (1970).
- [9] D. Berlincourt, H.H.A. Krueger, Domain processes in lead titanate zirconate and barium titanate ceramics. J. Appl. Phys., Vol. 30, n°11, p 1804-1810 (1959).
- [10] J.K. Nye. Physical Properties of Crystals, Clarendon Press, Oxford (1990).
- [11] Djahida Talantikite, Thèse de doctorat, Synthèse et caractérisation des phases oxyfluorées dérivées de pérovskites  $\text{ATiO}_3$  : A=Ca, Sr, Ba, Université des Sciences et de la Technologie HOUARI BOUMEDIENE (2008)
- [12] G. Burns and F. H. Docal, Phys. Rev. B Vol. 28, P. 25-27, (1983).
- [13] J.AMAMI. Synthèses et caractérisation spectroscopique par sondes structurales de terres rares luminescentes ( $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ) des nanopoudres et des monocristaux pour l'optique. Thèse doct, Université Lyon I, 25 Avril (2002).
- [14] H. D. Liese. Appl. Spectr.Vol 24.1478 (1978).
- [15] T. Lamcharfi, S.Sayouri, M. Zenkouar, E. Ech-chamikh, A. Outzourhit, D. Mezzane, L.



- Hajji. Phys. Chem. News, Vol 23, 79-83 (2005).
- [16] F.Z. Fadil, T. Lamcharfi, F.Abdi, and M.Aillerie, Cryst.Res. Technol. 46 4, 368 – 372 (2011)
- [17] Khareif Amel, Mémoire de Magister, Synthèse, caractérisation et étude structural des céramiques PZT de type pérovskite  $Pb_{1-x}La_x[(Zr_yTi_{1-y})_{0,75}(Sb)_{0,25}]O_3$ , Université MENTOURI DE CONSTANTINE (2012)
- [18] X. Dai, Z. Xu, and D. Viehland, J. Appl. Phys., Vol. 79, (1996).
- [19] R. Comes, M. Lambert, A. Guinier, J. Pys. Soc. Jap., 28, 195, (1970).
- [20] J.L. Zhang, J.E. Evetts, J. Mater. Sci. 29 (1994) 778–785.
- [21] A. Erb, E. Walker, R. Flukiger, Physica C 258 (1996) 9–20.
- [22] S. Gopalan, A.V. Virkar, J. Am. Ceram. Soc. 82 (1999) 2887–2889.
- [23] B. Robertz, F. Boschini, R. Cloots, A. Rulmont, Int. J. Inorg. Mater. 3 (2001) 1185–1187.
- [24] D. Grossin, Thèse de doctorat, Développement du procédé d chauffage micro- ondes en vue de l'élaboration de céramiques à propriétés électriques particulières, Université de CAEN (2006)
- [25] J. 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)
- [26] A.Aimable, B.Xin, N.Millot, D.Aymes, Continuous hydrothermal synthesis of nanometric BaZrO<sub>3</sub> in supercritical water, JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY 181 183-189 (2008)
- [27] L.S. Cavalcante, A.Z. Simoes, SrZrO<sub>3</sub> powders obtained by chemical method: Synthesis, characterization and optical absorption behavior, Solid State Sciences 9 (2007) 1020-1027
- [28] Tetsushi Matsuda, Shinsuke Yamanaka, Ken Kurosaki, Shin-ichi Kobayashi, High temperature phase transitions of SrZrO<sub>3</sub>, Journal of Alloys and Compounds 351 (2003) 43–46
- [29] LENNART CARLSSON, High temperature phase transitions of SrZrO<sub>3</sub>, Department of Materials Research, Research Institute for National Defence, Stockholm 80, Sweden (Received 25 May 1967)
- [30] 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



- [31] Atthakorn Thongtha and Theerachai Bongkarn Key Engineering Materials Vols. 421-422 (2010) pp 223-226
- [32] E.V. Galuskin, V.M. Gazeev, T. Armbruster, A.E. Zadov, I.O. Galuskina, N.N.Pertsev, P. Dzierz' anowski, M. Kadiyski, A.G. Gyrbanov, R. Wrzalik, A.Winiarski, Am. Mineral. 93 (2008) 1903–1910.
- [33] G. Rog, M. Dudek, A. Kozłowska-Rog, M. Bucko, Electrochim. Acta 47 (2002) 4523–4529.
- [34] N.L. Ross, T.D. Chaplin, J. Solid State Chem. 172 (2003) 123–126.
- [35] Robert Ianos , Paul Barvinschi Journal of Solid State Chemistry 183 (2010) 491–496
- [36] Galuskin E.V. et al. 2008. Am. Min. 93:1903-1910
- [37] Xue Yang, Qunjun Li, Ran Liu, Bo Liu, Shuqing Jiang, Ke Yang, Jing Liu, Zhiqiang Chen, Bo Zou, Tian Cuia and Bingbing Liu. A novel pressure-induced phase transition in CaZrO<sub>3</sub>, CrystEngComm, 2014, 16, 4441.
- [38] M. Pollet, S. Marinel, J. Mater. Sci. 39 (2004) 1943–1958.
- [39] W. Maalej, Thèse de doctorat, Synthèse, caractérisation physicochimiques et structurales, propriétés et structures magnétiques de sélénates et molybdates basiques de métaux de transition, Université de STRASBOURG (2011)
- [40] R.Kamel, Thèse de doctorat , Synthèse, caractérisation et propriétés catalytiques des oxydes La<sub>1-x</sub> M<sub>x</sub> CrO<sub>3</sub> (M=Sr et Ce), Université MENTOURI DE CONSTANTINE (2008)
- [41] Cheng Zhang, Na Zhang, Danyu Jiang and Lingcong , Charactering and Sintering of BaZrO<sub>3</sub>Doped with TiO<sub>2</sub> , Key Engineering Materials Vol 492 (2012) pp 312-315
- [42] Zhilong Wang, Jiachi Zhang, Guisen Zheng , Violet-blue afterglow luminescence properties of non-doped SrZrO<sub>3</sub> material , Journal of Luminescence Volume 144, December 2013, Pages 30–33
- [43] Atthakorn Thongtha and Theerachai Bongkarn ,Fabrication and Characterization of Perovskite SrZrO<sub>3</sub> Ceramics through a Combustion Technique , Key Engineering Materials Vols. 421-422 (2010) pp 223-226
- [44] A. Pignolet, Structural and Electrical Characterization of Lead Zirconate-Titanate



Pyroelectric Thin Films (Ph.Dissertation, The ECOLE POLYTECHNIQUE FEDERALE DE LAUSANNE, Switzerland, 1992).

[45] H. D. Megaw, Proc. Phys. Soc. 58, 133 (1946).

[46] G. Shirane, S. Sawaguchi and Y. Tagaki, Phys. Rev. 84, 476 (1951).

[47] Elena-Daniela Ion, Barbara Malic , Marija Kosec , Characterization of PbZrO<sub>3</sub> prepared using an alkoxide-based sol–gel synthesis route with different hydrolysis conditions , Journal of the European Ceramic Society 27 (2007) 4349–4352

[48] I.L.V. Rosa et al. A theoretical investigation of the structural and electronic properties of orthorhombic CaZrO<sub>3</sub>. Ceramics International 41 (2015) 3069–3074

[49] S. C. Middleburgh et al. Peroxide defect formation in zirconate perovskites , Journal of Materials Chemistry A, 29 (2014) 778–785



2016/2017

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

**Nom et prénom: LAHRAR EL Houcine**

**Titre: Contribution à l'étude physico-chimique des matériaux céramiques de type pérovskite :**

**MZrO<sub>3</sub> (M=Ba, Sr, Ca), BT et BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub>**

**Résumé**

Ce travail concerne une collaboration à la synthèse par voie solide et à la caractérisation physico-chimique des différents matériaux pérovskites à base de zirconium MZrO<sub>3</sub> (M=Ba, Sr, Ca) et BaTiO<sub>3</sub>. Des essais de synthèse de la solution solide BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> ( $0 \leq x \leq 15$ ) ont été réalisés. Les spectres DRX obtenus pour MZrO<sub>3</sub> (M = Ba, Sr et Ca) montrent que ces différents de phases cristallisent dans une structure type pérovskite pure à une température de 1000°C pendant 4h.

La différence de rayon des cations alcalineux terreux (Ca<sup>+2</sup>, Sr<sup>+2</sup>, Ba<sup>+2</sup>) influe sur la symétrie de la phase pérovskite MZrO<sub>3</sub>.

L'étude de la solution solide de BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> indique que le dopage en zirconium modifie les propriétés structurales de la phase pérovskite pure, diminue la quadracité c/a et entraîne une transition de phase, quadratique vers pseudo cubique. La substitution de Ti par Zr de rayon plus grand entraîne un déplacement du pic (211) vers les bas angles.

La variation de la taille des grains en fonction le taux du dopage, montre que plus le taux en zirconium augmente plus la taille des grains du céramique augmente.

Les images obtenues par MEB de BaZrO<sub>3</sub> fritté à 1100°C/ montrent que les grains formés sont assez réguliers, et présentent une forme arrondie dont la taille est comprise entre 3-5 µm.

**Mots clés: Pérovskite, ferroélectrique, titanates, zirconium, baryum, RAMAN, MEB, dopage, Rayon X**

