



Année Universitaire : 2016-2017

Master Sciences et Techniques GMP Génie des Matériaux et des Procédés

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

Etude des propriétés physico-chimiques des céramiques (BFO, PT et PZT) élaborées par voie hydrothermale et par voie solide

Présenté par:

AISSAOUI TLEMCANI Oumaima

Encadré par:

Pr T.LAMCHARFI Pr F.AHJAYE

Soutenu Le 16 Juin 2017 devant le jury composé de:

-Pr E. H.ELGHADRAOUI - Pr F.ABDI - Pr T.LAMCHARFI -Pr. F.AHJAYE Professeur (FST Fès) Professeur (FST Fès) Professeur (FST Fès) Professeur (FP Taza)



Stage effectué à: *Laboratoire Signaux, Systèmes et composants Faculté des sciences et techniques de Fès*



2016/2017



Master Sciences et Techniques : Génie des Matériaux et des Procédés

Nom et prénom: AISSAOUI TLEMCANI Oumaima

Titre:Etude des propriétés physico-chimiques des céramiques (BFO, PT et
PZT) élaborées par voie hydrothermale et par voie solide

Résumé :

Ce travail concerne l'élaboration des pérovskites (BFO, PT et PZT) de formules générale ABO₃. Ces composés ferroélectriques présentent des propriétés diélectriques intéressantes.

Les composés PT et BFO ont étaient synthétisés par voie hydrothermale, dans le but d'une étude comparative entre deux autoclaves (manuel et automatique). Les spectres RX obtenus montrer que le PT cristallise dans la phase pérovskite pure alors que le BFO présente des phases secondaires. L'analyse de PT par le MEB montre que les grains obtenus sont de forme quadratique, les mesures diélectriques en fonction de la température montrent que le matériau présente un caractère classique. On conclut que les deux autoclaves ont le même fonctionnement et donne pratiquement le même rendement.

Pour les céramiques PZT pur et dopé au Bismuth de formule $Pb_{1x} Bi_x [(Zr_{0.48} Ti_{0.52})_{1.x/4}]O_3$ (x=0, 5, 10 et 20%) ont été élaborés par voie solide. L'analyse des résultats obtenus par DRX et par MEB montrent que le Bi s'insère bien dans la maille PZT pour un taux de dopage allant de 0 à 5%, au delà de ce pourcentage on observe apparition des phases secondaires. Ensuite une étude diélectrique de ces composés a été réalisée, l'évolution en température de la constante diélectrique montre un comportement isotypique des céramiques, le taux en Bi favorise une transition à hautes fréquences.

Mots clés: Pérovskite, Ferroélectricité, Elaboration, Dopage, DRX, constante diélectrique, pertes diélectriques.

Abstract :

This work concerns the elaboration of perovskites (BFO, PT and PZT) of general formulas ABO₃. These ferroelectric compounds have interesting dielectric properties.

The compounds PT and BFO were synthesized by hydrothermal method, for the purpose of a comparative study between two autoclaves (manual and automatic). The RX spectra obtained show that the PT crystallizes in the perovskite phase while BFO exhibits secondary phases. The analysis of PT by the SEM shows that the grains obtained are of quadratic form, the dielectric measurements as a function of the temperatures show that the material has a classical character. It is concluded that the two autoclaves have the same functioning and give practically the same yield.

For pure and Bismuth-doped PZT of formula $Pb_{1x}Bi_x [(Zr_{0.48}Ti_{0.52})_{1.X/4}]O_3$ (x=0, 5, 10 et 20%) were prepared by the conventional solid state technique. The analysis of the results obtained by DRX and by SEM shows that the Bi is well inserted into the PZT stitch for a doping rate ranging from 0 to 5%, above this percentage, the secondary phases are observed. Then a dielectric study of these compounds was carried out, the temperature evolution of the dielectric constant shows an isotypic behavior of the ceramics, the Bi ratio favors a high frequency transition.

Key Words: Perovskite, Ferroelectricity, Elaboration, Doping, XRD, Dielectric constant, Dielectric losses



Laboratoire Signaux Systèmes et Composants

Dédicace



Je dédié ce travail :

A mes parents

Aucun mot ne saurait témoigner de l'étendue des sentiments que j'éprouve à leur égard Je souhaite que Dieu leur accorde une longue vie

Aux familles Aissaoui Tlemçani et Idrissi,

A ma petite sœur, mes adorables cousines et ma meilleure amie

Pour leur encouragement et leur affection

A mon chéri

A tous mes amis





Remerciements

Avant tout, je tiens à rendre grâce à Dieu pour la vie, la Santé et la Force qu'il m'a accordé pour pouvoir parfaire ce travail.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur **T.LAMCHARFI** professeur à la Faculté des Sciences et techniques Fès, qui a accepté de m'accueillir en tant que stagiaire dans le laboratoire LSSC et m'a beaucoup aidé lors de ma période de stage, je suis vraiment très reconnaissante.

Toute ma gratitude à **Mme. F. AHJYAJE** professeur de Faculté polydisciplinaire de Taza pour son encadrement et pour le temps qu'elle a passé à la lecture de mon manuscrit, avec les corrections et suggestions qui ont suivis...

Je tiens à remercier vivement les professeurs membres de mon jury **Mr E.H. ELGHADRAOUI** et **Mr. Mr F.ABDI** de bien vouloir juger mon travail.

Je remercie également **Mr M ZOUHAIRI, Mr N HADI** et **Mme M AHABBOUD** qui m'ont accompagné pendant toute la durée de stage, qui m'ont dévoilé les secrets de la recherche scientifique. Ils m'ont aussi aidé à réunir les informations et les documents qui pouvaient me servir dans mon rapport de stage, et qui se sont montrés très disponibles pour répondre à mes questions.

Mes remerciements destinés également à mes collègues de stage au sein de laboratoire LSSC, pour leurs aides et leurs disponibilités durant la période de stage.

Sommaire

Introduction générale1
Chapitre I : Généralités
Partie A : Notions sur les matériaux ferroélectriques4
A-1.Ferroélectricité4
A-1-1.Historique de la ferroélectricité4
A-1-2.Propriétés des cristaux ferroélectriques5
A-2.Propriétés diélectriques6
A-2-1.Permittivité diélectrique (ε _r)6
A-2-2.Angle de perte diélectrique (tan δ)7
A-3.Paraélectricité7
A-4.Type de polarisation8
A-4-1.Polarisation spontanée8
A-4-2.Polarisation totale8
A-5.Cycle d'hystérésis9
A-6.Point de curie10
A-7.Classes ferroélectriques11
Partie B : Généralités sur les pérovskites13
B-1.Structure cristalline de pérovskite ABO ₃ 13
B-2.Condition de stabilité structurale de la pérovskite14
B-3. Généralités sur pérovskites étudiées « PZT-CCTO »15
B-3-1.Titano-zirconate de plomb (PZT)15
B-3-2.Dopage du système PZT17
B-3-3. Titanate de calcium et de cuivre18
Chapitre II : Techniques expérimentales d'élaborations et de caractérisations des matériaux

II-1. Introduction	20
II-2.Méthodes d'élaborations	20
II-2-1. Synthèse par voie solide	20
II-2-2 .Synthèse par voie chimique ou voie liquide	22
II-2-3. Synthèse par voie hydrothermale	22
II-2-4. Synthèse par procède Sol-gel	23
II-3. Mise en forme	24
II-4. Technique de caractérisation	25
II-4-1. Diffractomètre des rayons X	27
II-4-2.Microscope électronique à balayage	29
II-4-3. Analyse d'impédance	28
II-5. Conclusion	29
Chapitre III : Elaboration par voie hydrothermale et caractérisation des m PbTiO ₃ et BiFeO ₃	iatériaux 30
III-1. Introduction	31
III-2. Mise en fonctionnement des deux autoclaves	31
II-2-1. Autoclave manuel	31
II-2-2. Autoclave automatique	32
III-3. Elaboration de la céramique PT	33
III-3-1.Mode opératoire	34
III-3-2. Caractérisation structurale	35
III-3-2-1.Caractérisation par diffraction des rayons X	35
III-3-2-2.Caractérisation par Microscopie électronique à balayage MEB	37
III-3-3.Etude diélectrique	37
III-3-3-1. Evolution de la constante et des pertes diélectriques du PbTiO3 en fone la température	ction de 37
III-3-3-2. Evolution de la constante et les pertes diélectriques du PbTiO ₃ en fonct fréquence	ion de la 38

III-4. Elaboration des poudres BFO34	9
III-4-1. Structure cristallographique	9
III-4-2. Mode opératoire41	1
III-4-3.Caractérisation par diffraction des rayons X4	1
III-5.Conclusion42	2
Chapitre IV : synthèse et caractérisation structurale et diélectrique des céramique « PZT » pures et dopées	es 3
Partie A : Etude de dopage de Bi sur les propriétés structurale et diélectrique de PZT44	4
IV-A- 1.Introduction44	4
IV-A-2.Elaboration et traitement thermique des poudres44	4
IV-A-2-1. Mode opératoire44	4
IV-A-2-2. Traitement thermique des poudres4	5
IV-A-2-3. La mise en forme de céramique PBZT40	6
IV-A-2-4. Frittage des pastilles40	6
IV-A-3. Techniques de Caractérisation structurales et diélectriques47	7
IV-A-3-1. Caractérisation par diffraction des rayons X47	7
IV-A-3-2.Caractérisation microstructurale50	0
IV-A-3-4. Etude diélectrique5	1
IV-A-2-4-1. Evolution de la constante diélectrique de Pb _{1-x} Bi _x (Zr _{0,84} Ti _{0,52}) _{1-x/4} O ₃ e fonction de la température	n 1
IV-A-2-3-1. Evolution de la constante diélectrique de Pb _{1-x} Bi _x (Zr _{0,84} Ti _{0,52}) _{1-x/4} O ₃ e fonction de la fréquence	n 2
Partie B : Etude de dopage de CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂ sur les propriétés structurale et diélectriqu de PB _{10%} ZT54	іе 4
IV-B-1. Introduction	4

Bibliographies	60
Conclusion générale	58
IV-B-5. Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température	57
IV-B-4.Caractérisation par MEB	56
IV-B-3. Caractérisation par diffraction des rayons X	55
IV-B-2. Préparation de la pastille	55
IV-B-1. Mode opératoire	54

Liste des figures :

Figure 1 : Organigramme des classes cristallines
Figure 2 : Déformation d'une orbitale électronique
Figure 3:Déplacement des cations et des anions, en sens opposé, sous influence du champ électrique
Figure 4 : Orientation des moments dipolaires sous l'action du champ électrique9
Figure 5 : Représentation schématique du phénomène de dipolarisation des grains9
Figure 6 : Cycle d'hystérésis P = f(E) d'un matériau ferroélectrique10
Figure 7: Evolution du cycle d'hystérésis électrique en fonction de la température10
Figure 8 : Les deux types de transition ferroélectrique-paraélectrique11
Figure 9 : Variation de ε'_r en fonction de la température à différentes fréquences dans le cas d'un ferroélectrique classique (a) ou relaxeur (b)12
Figure 10 : structure de la maille pérovskite cubique type ABO ₃ (origine en A)14
Figure 11 : Structure de la maile pérovskite PZT15
Figure 12 : Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres15
Figure 13 : Diagramme des phases des solutions solides de PbZrO ₃ –PbTiO ₃ 16
Figure 14 : Structure cristalline de CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂ 18
Figure 15 : Procède d'élaboration des céramiques
Figure 16 : Procédure de la synthèse en voie solide21
Figure 17 : Procédure de la synthèse hydrothermale
Figure 18 : Procédure de synthèse Sol-gel
Figure 19 : Principe de compactage des échantillons25
Figure 20 : Image de l'appareille de diffraction des rayons X26
Figure 21 : Image de l'appareille de microscopie électronique à balayage
Figure 22 : Schéma du dispositif de mesure de la constante diélectrique29
Figure 23 : Dispositif (autoclave) utilisé dans la méthode hydrothermale

Figure 24 : Autoclave automatique
Figure 25 : structure PbTiO ₃ , (a) : maille cubique en phase paraélectrique (Tc <t),(b) :="" maille<="" td=""></t),(b)>
tétragonale en phase ferroélectrique (T <tc)34< td=""></tc)34<>
Figure 26 : les étapes de préparation de la poudre PbTiO ₃ par voie hybride : (a) voie sol-gel, et (b) voie hydrothermal
Figure 27: Spectre DRX des poudres crues PbTiO ₃ élaborées par voie hybride, sans calcination
Figure 28: Diffractogrammes RX des poudres PT calcinées à 700°C (4h) élaborées par la méthode sol-gel
Figure 29: Microstructure du composé PT cru élaborés par la nouvelle appareille hydrothermale
Figure 30 : Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température
Figure 31 : Evolution de la constante et les pertes diélectriques de PT en fonction de la
fréquence
Figure 32 : Schéma de la maille pérovskite de BFO en représentation pseudocubique. le déplacements des octahèdres d'oxygènes en antiphase suivant la direction [111]rh 39
Figure 33 : Diagramme de phase du composé BFO40
Figure 34 : Procédé de synthèse par voie hydrothermale des poudres BFO en utilisant les deux autoclaves
Figure 35 : Spectres DRX de BFO des poudres BiFeO ₃ 42
Figure 36 : Les principales étapes d'élaboration des céramiques de PZT purs et dopés45
Figure 37 : Cycle thermique de calcination des poudres PBZT45
Figure 38 : Cycle thermique de frittage des pastilles46
Figure 39 : Pastille enrobée47
Figure 40 : Spectre de DRX de PZT pur préparé par la méthode solide47
Figure 41 : spectre de DRX de PZT préparé par la méthode sol-gel calciné a 800°C48
Figure 42 : Diffractogrammes RX de PBZT (0, 5, 10 et 20%) préparé par voie solide et calciné a 900°C
Figure 43 : L'effet du Bi sur le volume de la maille de PZT49

Figure 44 : Micrographes du MEB pour le céramique PZT pur et dopé 50
Figure 45: <i>E</i> volution de la constante diélectrique en fonction de la température pour la céramique PZT pure et dopée ($x=5,10,20\%$) (fréquences du haut vers le bas) 52
Figure 46 : Evolution de la constante diélectrique en fonction de la fréquence pour la céramique PZT pure et dopée
Figure 47: Les différentes étapes de préparation des poudres céramiques de CCTO54
Figure 48 : Cycle de calcination de la poudre CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂
Figure 49 : Pastille endommagée
Figure 50: Diffractogramme des rayons X de la poudre de CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂ calcinée à 950°C (4h)
Figure 51: Diffractogramme des rayons X de la poudre de CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂ calcinée à 1100°C(10h)
Figure 52: Image de MEB des céramiques CCTO-PBZT 57
Figure 53: Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température

Liste des tableaux :

Fableau 1 : Résumé de l'histor	rique de la ferroélectricité	5
Fableau 2 : paramètres (a,c) et	tétragonalité (c/a) de la maille PT	calculés et de la littérature 36

 Tableau 3 : Paramètres (a,c) ,Volume et taille des grains calculé pour chaque échantillon ...49

Introduction générale

Depuis une cinquantaine d'année, une activité de recherche importante a été dédiée aux pérovskites ABO₃ qui présentent des propriétés ferroélectriques et piézoélectriques [1]. Deux raisons peuvent expliquer cet état de fait : la première réside dans la grande flexibilité des substitutions ioniques envisageables et la seconde dans la simplicité de leur structure cristallographique [2].

Parmi les matériaux ferroélectriques les plus utilisés, on trouve les titanates- zirconates de plombs qui cristallisent dans la structure pérovskite. Cette dernière est la plus largement utilisée à cause de sa simplicité, on y trouve, par exemple, BaTiO₃, PbTiO₃, PbZrO₃ qui sont des ferroélectrique classiques et les Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3}) (PMN), KNbO₃ ...qui sont des matériaux ferro-relaxeurs. **[3, 4]**

Les Titanates de plomb **PT** et les Titano-zirconates de plomb (**PZT**), de structure pérovskite, font partie des céramiques ferroélectrique [5]. Ils possèdent de bonnes caractéristiques piézoélectriques et un excellent coefficient de couplage électromécanique, ce qui explique leur rôle important dans le domaine des matériaux adaptifs. Ils sont utilisés dans de très nombreuses applications : générateurs d'impulsion, transducteurs ultrasonores, capteurs, actionneurs, condensateurs électriques, etc. [6,7]

Dans ce travail, et d'une part nous avons étudié les matériaux céramiques à base d'oxyde de plomb (PbTiO₃) qui sont parmi les matériaux les plus sollicités. Dans le but d'améliorer les propriétés structurales et diélectriques de ces matériaux qui sont le siège de plusieurs substitutions telles que la solution solide PbTi_{1-x}Zr_xO₃ (PZT) qui est Co-dopé par le Bismuth et au même temps par le CCTO (CaCu₃Ti₄O₁₂).

D'autre part, nous sommes intéressés à étudier le matériau multiferroique BiFeO₃ (BFO) [7] qui présente des propriétés ferroélectriques et ferromagnétiques. Ces propriétés sont couplées entre eux [8]. C'est un des rares composés à présenter ce type de combinaison dans les conditions ambiantes de température et de pression. Pour cette raison, il s'est imposé comme un matériau modèle pour l'étude des multiferroïques, et fait l'objet d'une quantité considérable d'études expérimentales et théoriques [9].

Ce manuscrit s'articule auteur de quatre chapitres :

Le premier chapitre rappelle quelques généralités sur la ferroélectricité et les grandeurs physiques qui caractérisent cette classe de céramiques, Ainsi que la structure pérovskite.

Le deuxième chapitre est dédié aux procédés expérimentaux utilisés pour la synthèse des matériaux céramiques, ainsi que les méthodes de caractérisation physico-chimiques et diélectriques des matériaux.

Le troisième chapitre est consacré à la synthèse par voie hydrothermale des céramiques **PT** et **BFO** dans le but d'une étude comparative entre deux autoclaves (manuel et automatique)

Dans le **dernier chapitre**, nous nous intéresserons à la synthèse par voie solide et la caractérisation structurale et diélectrique du composé « PZT » pur et dopé, selon les formules : $Pb_{1-x}Bi_x(Zr_yTi_{1-y})(1-x)/4O_3$ et (1-x)CaCu₃Ti₄O₁₂-x PBZTO₃.

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





Chapitre I : Généralités

Partie A : Notions sur les matériaux ferroélectriques

Partie B : Généralités sur les pérovskites





Partie A : Notions sur les matériaux ferroélectriques

A-1. Ferroélectricité

Un composé ferroélectrique est caractérisé par l'existence d'une polarisation spontanée même en l'absence d'un champ électrique. La ferroélectricité, qui résulte de l'alignement des dipôles par interaction mutuelle, apparaît au-dessous d'une température de transition appelée température de Curie, **T**_C; la phase ferroélectrique est polaire. La direction et le sens de la polarisation ne sont uniformes qu'au sein d'un « domaine ferroélectrique»; ils peuvent être modifiés par application d'un champ électrique. Au-dessus de **T**_C., la ferroélectricité disparaît, et la phase devenue non polaire est dite paraélectrique.

A-1-1. Historique de la ferroélectricité

Le premier composé ferroélectrique NaKC₄H₄O₆ - $4H_2O$ connu sous le nom de sel de Rochelle ou sel de Seignette a été fabriqué dans une pharmacie en 1655 par le Dr. Seignette pour ses pouvoirs purgatifs moins déplaisants que les feuilles de séné. Ce n'est qu'en 1920 que Valasek mette en évidence les propriétés ferroélectriques de ce corps.

C'est en 1935 que la ferroélectricité retrouve un second souffle par la découverte de toute la famille basée sur les dihydrogènes de phosphates et d'arsenates avec différents types de cations et en particuliers le dihydrogèno phosphate de potassium, KH₂PO₄ (KDP). Par ailleurs, la structure de ces corps étant plus simple que celle du sel de Rochelle, les tous premiers modèles microscopiques peuvent être développés. C'est ainsi que le modèle de Slater, basé sur la présence de liaisons hydrogène (origine de la ferroélectricité) est proposé dès 1941. Ce modèle est très rapidement abandonné après la découverte du titanate de baryum (BaTiO3) par Wul et Goldman qui montrent ainsi, que la liaison hydrogène n'est pas une condition nécessaire à l'apparition la ferroélectricité [10]

Vers la fin des années 50, une nouvelle classe de pérovskites à base de plomb et de métaux de transition, de formule générale $Pb(A_xB_y)$ O3, dite structure pérovskite complexe, a vu le jour par la synthèse du composé modèle $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN) [11]. Celui-ci présente une transition diffuse induisant une nouvelle famille de ferroélectriques : les composés ferroélectriques relaxeurs.

Le tableau 1 donne les deux caractéristiques essentielles liées au phénomène de ferroélectricité (Température de Curie, polarisation spontanée) des principaux composés datés de ce phénomène.





Nom et formule chimique	Température de	Polarisation spontanée,	Année
	Curie T _C (°C)	Ps (µC/cm ²)	
Sel de Rochelle	23	0.25	1921
$NaC_4H_4O_6, 4H_2O$			
Dihydrogèno Phosphate de	-150	4	1935
Potassium			
KH ₂ PO ₄ (KDP)			
DihydrogènoArsenate de	-177	5	1938
Potassium			
KH ₂ AsO ₄			
Dideutrium Phosphate de	-60	5.5	1942
Potassium			
KD_2PO_4			
Titanate de Baryum	120	26	1945
BaTiO ₃			
Titanate de Plomb	490	>50	1950
PbTiO ₃			
Niobate de Potassium	415	30	1951
KNbO3			
Titano Zirconate de Plomb	350	>40	1952
Pb(Zr _x Ti _{1-x})O ₃			

 Tableau 1 : Résumé de l'historique de la ferroélectricité [12-13]

A-1-2. Propriétés des cristaux ferroélectriques

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 non centrosymétriques, parmi lesquelles **20** sont piézoélectriques (matériaux pour laquelle lorsqu'on applique une force mécanique on reçoit un champ électrique). Or pour que le matériau soit piézoélectrique, sa structure doit être nécessairement noncentrosymétrique.

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 **1**).









Figure 1 : Organigramme des classes cristallines

A-2. Propriétés diélectriques

Les matériaux diélectriques sont des substances qui ont une faible conductivité électrique. Cette définition nous permet de considérer comme synonyme les deux mots diélectrique et isolant. On distingue deux types de diélectriques.

Diélectriques idéaux

Les matériaux diélectriques idéaux sont des matériaux qui ne sont pas conducteurs du courant électrique puisqu'ils ne contiennent pas de charge libres dans leur structure.

🖊 Diélectriques réels

Ils contiennent un certain volume de charges libres provenant des impuretés. Ainsi, on peut observer une très légère conduction surfacique, surtout en basses fréquence. Un matériau est dit diélectrique lorsqu'il se polarise quand il est placé dans un champ électrique, c'est-à- dire, qu'il se comporte comme une collection de dipôles élémentaires qui s'orientent suivant le sens du champ électrique **[14]**.

A-2-1. Permittivité diélectrique (ε_r)

La constante diélectrique ε_r décrit la réponse d'un milieu donné à un champ électrique ,cette constante physique correspond à une mesure de la polarisabilité d'une substance. Plus le matériau limite le passage d'un courant électrique et plus son constant diélectrique est élevé [14].





Dans la littérature, on parle souvent de la constante diélectrique relative $\varepsilon_{\rm r} = (\varepsilon / \varepsilon_0)$ qui représente le rapport entre la constante diélectrique du matériau et celle du vide prise comme référence ε_0 (8,8534.10⁻¹² F/m).

La capacité (C) de ce condensateur est exprimée par la relation.

$$C = \varepsilon (S/d)$$

 $\boldsymbol{\epsilon}$: la constante diélectrique du matériau

S: représente la surface des armatures.

d: l'épaisseur séparant les armatures.

Cette capacité comparée à celle d'un condensateur où le diélectrique est le vide est exprimée par:

$$C_0 = \varepsilon_0(S/d)$$

Le rapport de ces deux expressions, donnent:

$$\varepsilon_r = (\varepsilon/\varepsilon_0) = (C/C_0)$$

La quantité de charge Q devient alors :

$$Q = C.V = \varepsilon_r. Co. V$$

A-2-2. Angle de perte diélectrique (tan δ)

On appelle pertes diélectriques la partie de l'énergie électrique qui se transforme en chaleur dans les milieux diélectriques. Une partie de ces pertes due au courant momentané est dite ohmique, l'autre partie associée au déplacement des charges est dite pertes diélectriques. L'angle de perte est défini par la relation suivante :

Tan
$$\delta = \epsilon_{r''} / \epsilon_{r'}$$

A-3. Paraélectricité

Parmi des diélectriques, certains matériaux sont dits polarisables sous l'action d'un champ électrique; leurs charges positives se déplacent selon la direction du champ et leurs charges négatives selon la direction opposée, créant des dipôles électriques plus ou moins orientés parallèlement au champ. Une fois le champ électrique annulé, les charges reprennent leurs positions d'équilibre et la polarisation disparaît; ces matériaux sont appelés matériaux paraélectriques.



Signaux Systèmes et Composants

A-4. Types de polarisations

I-4-1. Polarisation spontanée

La polarisation spontanée est définie par la valeur du moment dipolaire par unité de volume, elle décroit lorsque la température augmente et s'annule au point de curie.

I-4-2. Polarisation totale

Un matériau soumis à un champ électrique provoque l'apparition de dipôles, ceci est dû au déplacement des charges positives et négatives. A des fréquences suffisamment faibles, tous les dipôles se réorientent dans la direction du champ et tous les mécanismes de la polarisation sont concernés. La polarisation est alors maximale et égale à polarisation totale « Pt ». Cette polarisation peut provenir de quatre types de mécanisme.

$$\mathbf{Pt} = \mathbf{P}_{\mathrm{e}} + \mathbf{P}_{\mathrm{i}} + \mathbf{P}_{\mathrm{o}} + \mathbf{P}_{\mathrm{c}}$$

• Polarisation électronique (Pe)

Elle provient du déplacement des centres de gravité du nuage électronique par rapport au

noyau, d'où l'apparition de moments dipolaires dirigés suivant le champ électrique appliqué.

Ce mécanisme s'établit très rapidement et persiste jusqu'à des fréquences de 1016 Hz.



Figure 2 : Déformation d'une orbitale électronique

• Polarisation ionique ou atomique (Pa)

Elle s'établit dans les matériaux à liaison ionique. Sous l'action du champ appliqué, il y'a déplacement des ions les uns par rapport aux autres donnant naissance à une polarisation ionique ou atomique. Ce mécanisme se manifeste jusqu'à des fréquences de 1011Hz

Ces deux mécanismes de polarisation (Pe et Pa) existent dans tous les milieux et sont pratiquement indépendants de la température. Leur superposition est dite polarisation induite notée Pm= (Pe + Pa).







Figure 3: Déplacement des cations et des anions , en sens opposé, sous influence du champs électrique

• Polarisation orientationnelle (Po)

Elle n'existe que dans les milieux polaires (liquides et certains solides). Les moments dipolaires permanents sont repartis au hasard d'où une polarisation moyenne nulle du matériau. Ces dipôles ont tendance à s'orienter dans le sens du champ appliqué. Cette polarisation dépend aussi de la température. Ce mécanisme persiste jusqu'à des fréquences de 108 Hz.



Figure 4 : Orientation des moments dipolaires sous l'action du champ électrique

• Polarisation interfaciale ou à effet de charge (Pc)

Ce mécanisme de polarisation n'est pas intrinsèque à tous les matériaux. Il provient du déplacement des impuretés, défauts du réseau cristallin (charges partiellement libres, ions en positions interstitielles, lacunes,...) de faible mobilité qui créent des zones, s'accumulent sur les joints de grains et les polarisent. Cette polarisation s'établit aux basses fréquences.



Figure 5 : Représentation schématique du phénomène de dipolarisation des grains

A-5.Cycle d'hystérésis

La ferroélectricité est, en particulier, mise en évidence par l'existence d'un cycle d'hystérésis (polarisation P – champ électrique E (P=f(E)) au-dessous de T_C . La polarisation saturation, P_{Sat} , est atteinte lorsque tous les dipôles sont orientés dans le sens de champ. Lorsque le champ est annulé, il





subsiste une polarisation, \mathbf{P}_{r} , dite rémanente. La polarisation ne peut s'annuler qu'après l'application d'un champ, \mathbf{E}_{C} , dit coercitif (Fig.6). Lorsque le matériau est dans l'état paraélectrique, le cycle d'hystérésis disparaît (Fig.7).



Figure 6 : Cycle d'hystérésis P = f(E) d'un matériau ferroélectrique



Figure 7 : Evolution du cycle d'hystérésis électrique en fonction de la température.

A-6. Point de Curie

Le point de Curie, Tc, est la température à laquelle un matériau ferroélectrique subit une transition de phase structurale vers un état où la polarisation spontanée disparaît (figure 7).

Au point de Curie, la permittivité diélectrique relative atteint une valeur maximale. Au-delà de Tc, le matériau ferroélectrique devient paraélectrique et suit la loi de Curie Weiss:

$$\varepsilon_r = C/(T-Tc)$$

C : Constante de Curie T température (°K)

Tc: température de Curie Weiss (°K)





Dans le cas des matériaux ferroélectriques on peut distinguer deux types de transitions de phase :

- Transitions de phase **du premier ordre** ou discontinues : les variations thermiques de la permittivité et de la polarisation sont discontinues (Fig.8). La température de Curie-Weiss T_0 est inférieure à la température de Curie T_c .

- Transitions de phase **du deuxième ordre** ou continues : elles sont caractérisées par des variations thermiques continues de la permittivité et de la polarisation. La température de Curie-Weiss T₀ est égale à la température de Curie T_C



Figure 8 : Les deux types de transition ferroélectrique-paraélectrique

A-7. Ferroélectriques classiques et relaxeurs

Parmi les matériaux ferroélectriques, il est possible de distinguer, suivant les caractéristiques de leur transition, mais aussi par leur comportement en fréquence, les ferroélectriques classiques et les ferroélectriques relaxeurs.

Les ferroélectriques classiques : Sont caractérisés, à la chauffe, par une transition de phase abrupte de la phase polaire vers la phase non polaire à Tc (figure 9.a), qui est indépendante de la fréquence. Au-delà de T_C, le constant diélectrique relatif, suit la loi de Curie-Weiss.





✤ Les ferroélectriques relaxeurs : présentent une transition de phase diffuse. Par ailleurs, la température de maximum de la partie réelle de la permittivité (ε') se déplace vers les hautes températures lorsque la fréquence augmente (figure 9.b). Cette température ne correspond donc plus à la température de Curie, sa dénomination par Tm (température de maximum de permittivité) est dès lors plus appropriée. Le comportement en fréquence peut être décrit dans la phase ferroélectrique comme une relaxation: une chute brutale de la partie réelle (ε') associée à un maximum de la partie imaginaire (ε'')



Figure 9 : Variation de ε'r en fonction de la température à différentes fréquences dans le cas d'un ferroélectrique classique (a) ou relaxeur (b) [15]

L'effet de relaxation diélectrique est donc lié à un certain désordre structural . Il est intéressant de souligner que tous les relaxeurs présentent une substitution chimique, aliovalente comme (Mg^{2+} / Nb^{5+}) dans PbMg1/3 Nb2/3O3 ou isovalente comme (Ti^{4+}/Zr^{4+}) dans Pb La (Zr,Ti) [16].





Partie B : Généralités sur les pérovskites

Les **pérovskites** forment une large famille de matériaux cristallins dont le nom dérive d'un minéral naturel: le titanate de Barium (BaTiO₃) fut le premier matériau de la famille pérovskite découvert en 1945 par Wul et Goldman **[17]**, doté de la propriété de ferroélectricité **[18]**.

La phase pérovskite est l'une des phases ternaires les plus répandues et les plus étudiées dans le domaine de la ferroélectricité. Par extension, on désigne sous la dénomination générique de pérovskite un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique ABO₃.

Ce matériau, ainsi que ses dérivées, ont suscité de nombreuses recherches ce qui a conduit à la découverte d'un grand nombre de céramiques ferroélectriques dont le titano zirconate de plomb, connu sous le nom PZT **[19]**, et qui est actuellement la céramique ferroélectrique la plus utilisée, pure ou dopée au Bismuth (Bi). Cette dernière étant réputée pour ses propriétés ferroélectriques remarquables.

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 : BaTiO₃, PbTiO₃, NaTiO₃, KNbO₃,...
- Les pérovskites complexes dont l'un des deux sites A ou B est occupé par deux types d'atomes
 Ba1-xSrxTiO3, BaTi1-xZrxO3, PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃, Pb_{1/2}Sr_{1/2}TiO₃, Na_{1/2}Ba _{1/2}TiO₃,... Les deux sites A et B pouvant aussi être substitués simultanément: (Pb1-xCax) (ZryTi_{1-y})O3 (PCZT)

B-1. Structure cristalline de pérovskite ABO3

Les ferroélectriques les plus étudiés, tel que le titanate de baryum (BT), le titanate de plomb (PT), le titano zirconate de plomb (PZT) , cristallisent dans la structure pérovskite simple de type ABO₃

La structure de la pérovskite est la phase cubique qui a lieu à haute température (au delà de Tc) pour plusieurs mélanges d'oxydes de type ABO₃ où A et B sont les cations et O un anion qui est souvent l'anion O^{2-} (Figure **10**). Dans une pérovskite idéale, l'oxygène occupe le centre des faces, le cation A, de coordinence 12, occupe les sommets du cube et le cation B, de coordinence 6, occupe le centre du cube formant ainsi un octaèdre BO₆. Ces octaèdres BO₆ sont enchaînés entre eux par les anions en formant un réseau tridimensionnel







Figure 10 : *structure de la maille pérovskite cubique type ABO*₃ (*origine en A*)

B-2. Conditions de stabilité structurale de la pérovskite

Toute solution possède la structure pérovskite, doit satisfaire les conditions suivantes:

4 Condition Géométrique

Selon Goldsmith, la structure pérovskite est stable si le facteur t est compris entre 0.8 et 1.09 et elle est d'autant plus que t proche de 1. **[20]**

$$t = \frac{\mathbf{RA} + \mathbf{R0}}{\sqrt{2RB} + R0}$$

<u>Où</u>: **R**_A, **R**_B, **R**₀ sont les rayons ioniques des atomes A, B, O respectivement.

- Si t =1, tous les ions sont en contact, l'empilement est parfait.
- Si t<1, l'ion A dispose d'un espace plus grand pour se mouvoir.
- Si t>1, l'ion B peut se déplacer dans la maille.

👃 L'iconicité des liaisons

L'iconicité de la liaison anion-cation, définie d'après l'échelle de Pauling [11] par la relation suivante:

$$x=\frac{XA-O + XM-O}{2}$$

<u>Où</u>: XA-O et XM-O sont respectivement les différences d'électronégativité entre A et O et M et O

La structure pérovskite est d'autant plus stable que les liaisons mises en jeu présentent un fort caractère ionique. Ainsi, les pérovskites à base de plomb (PZT - PT), de type covalent, sont moins stables que des pérovskites plutôt ioniques comme BaTiO₃ ou SrTiO₃.





B-3. Généralités sur les pérovskites étudiées « PZT-CCTO»

B-3-1.Le Titano Zirconate de Plomb PbZr_xTi_(1-x)O₃ : (PZT)

Les titano- zirrconates de plomb PZT sont le résultat du mélange binaire des composés PbZrO₃ antiferroélectrique de structure orthorhombique, présente une anomalie diélectrique intense à $T_C =$ 230°C ,[21] , et PbTiO₃ ferroélectrique de structure quadratique qui présente une transition de phase à 490°C (point de Curie assez élevé) , miscibles en toutes proportions et formant des solutions solides du système PZT.[22]

Le PZT cristallise dans la phase pérovskite simple de type ABO₃, les ions Ti^{4+} et Zr^{4+} occupent le site B, l'ion Pb^{2+} occupe les sommets du cube, et l'ion O^{2-} occupe les centres des faces.(figure 11)



Figure 11 : Structure de la maile pérovskite PZT

Le site octaédrique pouvant être occupé par des ions de tailles différentes, cela entraîne des distorsions de la maille pérovskite. Ce sont ces distorsions qui donnent un caractère ferroélectrique au matériau, puisque la maille cubique est paraélectrique.



Figure 12 : Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres





La **Figure 13** donne le diagramme de phase du PZT à la température entre (0°C et 500°C) en fonction du pourcentage de Titanate de plomb en solution solide du zirconate de plomb, les deux étants miscibles en toute proportion. Ce diagramme est basé sur les travaux dirigés par Shirane [23-24], Jaffe [25], Barnett [26] et Berlincourt [27] et finalement résumé par Jaffe, Cook et Jaffe lors des traitements des céramiques piézoélectriques [28]. Nous pouvons noter qu'une petite zone correspondante à une céramique pauvre en titane est antiferroélectrique (noté A_Q sur la **Figure 13**) la partie grisée est la zone morphotropique.



Figure 13 : Diagrammes des phases des solutions solides de PbZrO₃ – PbTiO₃

Diagramme de phase de l'oxyde ternaire Pb(Zrx,Ti1-x)O3

Au-dessus de la température de Curie, c'est dans la phase cubique que le PZT cristallise. En dessous de cette température Tc, différentes structures deviennent possible en fonction du rapport de Zr et de Ti.

Nous pouvons classer ces structures en fonction du taux de zirconium noté «x » dans la formule générique : Pb (Zr_x, Ti_{1-x})O3.

- Pour x>0.55, nous sommes dans le domaine riche en zirconium et la phase de cristallisation présente une structure rhomboédrique. Le PZT possède un moment dipolaire permanent.
- ♣ Pour x<0,45 Nous sommes dans le domaine riche en titane et cette fois la phase de cristallisation présente une structure quadratique</p>

Pour une valeur de x entre 0.45 et 0.55, nous avons un mélange des deux structures et c'est pour cette raison que cette phase se nomme **morphotropique.**





C'est dans cet intervalle que les propriétés ferroélectrique du PZT sont les meilleures **[29]**, ainsi que les deux phases ferroélectriques rhomboédrique et quadratique coexistes.

Le titano zirconate de plomb $PbZr_{1,x}Ti_xO_3$ (ou PZT) est très utilisé en électronique (H.F. Radio Communication) et en optoélectronique. Ce matériau, en particulier pour la composition morphotropique, présente des propriétés exceptionnelles. Sa constante diélectrique élevée permet de l'intégrer dans la fabrication des condensateurs. Son caractère ferroélectrique, qui se manifeste par l'existence d'un cycle d'hystérésis de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué, ouvre un large champ d'application dans les dispositifs à mémoire non volatile.

Toutes ces propriétés peuvent être modifiées ou améliorées à l'aide du dopage, de sa nature, et de sa concentration.

B-3-2. Dopage du système PZT

Les propriétés structurales des pérovskites se sont montrées très sensibles à l'ajout de dopants **[20].** Les matériaux pérovskites sont souvent modifiés par l'introduction d'éléments de substitution (dopants) dans le site A ou le site B de leur structure pérovskite ABO₃. Le rôle des dopants est généralement d'améliorer ou optimiser certaines propriétés de ces matériaux en vue de leurs adaptations à des applications bien spécifiques. Ainsi et malgré les bonnes propriétés des cristaux de titano-zirconates de plomb non dopés, ils sont rarement utilisés sous leur forme pure et sont souvent dopés par substitution des ions Pb²⁺ ou Ti⁴⁺/Zr⁴⁺ par d'autres ions qu'on appelle dopants ou additifs. **[30]**

Les **PZT** ne sont généralement pas utilisés dans leur forme pure , mais sous forme de semi-conducteur dopé avec soit des dopants « accepteurs », qui créent des trous vacants d'oxygène (anions) ,soit des dopants « donneurs » , qui créent des trous de métal (cation) en facilitant ,dans les deux cas , les mouvements électronique dans le matériau **[1]**.

- Un dopage en accepteurs crée généralement un PZT dit dur; dans les PZT durs, le mouvement du mur du domaine (changement de phase) est freiné par les impuretés, ce qui diminue les pertes dans le matériaux ,mais avec comme conséquence une réduction de la constante diélectrique .
- Le dopage en donneurs crée un PZT dit doux. Un PZT doux a habituellement une constante diélectrique plus élevée qu'un PZT dur, mais avec plus de pertes internes dans le matériau.





B-3-3. Titanate de calcium et de cuivre ($CaCu_3Ti_4O_{12}$)

Le matériau **CCTO**, à l'heure actuelle, est le matériau diélectrique possédant la plus forte constante diélectrique **[30]**, même si les origines de ces mesures ne sont pas claires et font l'objet de nombreuses discussions.

La structure cristalline de CCTO a été déterminée pour la première fois en 1979 par Bo-chu et al. **[31].** Cette étude, effectuée sur une série de titanates pérovskites déformées de formule générale $ACu_3B_4O_{12}$ (avec B = Mn, Ge, Ti, etc) comme CaCu_3Ti_4O_{12}, CaCu_3Mn_4O_{12} et CaCu_3Ge_4O_{12}, a montré que ces composés sont de structure pérovskite.

La figure (14) montre la structure tridimensionnelle de CCTO, les atomes de calcium aux sommets de la maille, les atomes de cuivre de taille inférieure liés à quatre atomes d'oxygène et les octaèdres TiO₆.



Figure 14 : Structure cristalline de CaCu₃Ti₄O₁₂

En considérant l'octaèdre TiO₆ non déformé, le cation Ca²⁺ serait théoriquement trop gros pour occuper le site A. La formation du composé CCTO nécessite donc de forcer l'insertion du cation Ca²⁺ dans la structure, ce qui provoque une dilatation du réseau cristallin traduite par une valeur de paramètre de maille expérimentale (a = 7,391 Å) supérieure à la valeur théorique (a = 7,383 Å). Ainsi, les liaisons Ti-O sont soumises à une tension augmentant la polarisabilité de l'octaèdre TiO₆.

Contrairement aux matériaux ferroélectriques (tels que $PbTiO_3$ et ses dérivés) couramment utilisés pour la fabrication des condensateurs, aucune transition de phase para-ferroélectrique n'a été observée sur une large gamme de température **[32-33].** Le composé CCTO ne possède donc pas de température de Curie, ce qui constitue un réel avantage pour une utilisation industrielle de ce matériau.





Chapitre II : Techniques expérimentales

d'élaborations et de caractérisations des matériaux





II-1.Introduction

Les propriétés optiques et électriques des matériaux dépendent essentiellement de leur composition et de leur microstructure, et, ainsi, les procédés de fabrication jouent un rôle critique pour l'obtention des matériaux de haute qualité. La fabrication d'une céramique fait généralement intervenir de nombreuses étapes qui peuvent être représentées par l'organigramme général de fabrication d'une telle céramique, décrit dans la figure 15.



Figure 15 : Procédé d'élaboration des céramiques

L'objectif est d'obtenir une poudre qui permet, d'une part, l'obtention de la microstructure recherchée, généralement dense et homogène, pendant la mise en forme et d'autre part, qui assure une densification satisfaisante au frittage [35-35].

Dans ce chapitre, nous allons passer en revue les différentes méthodes d'élaboration en citant leurs performances et leurs défauts, ainsi que les techniques de caractérisation de la céramique

II-2.Méthodes d'élaborations

La maîtrise de la stœchiométrie et de la microstructure s'avère nécessaire en premier lieu durant tous les stades d'élaboration des poudres céramiques. Cependant, une grande variété de méthodes ont été développées pour la synthèse des poudres céramiques **[36,37]** qui sont actuellement très utilisées dans les laboratoires de recherche ainsi que dans l'industrie de production. Nous en citons les réactions par voie solide et par voie liquide.

II-2-1. Synthèse par voie solide

Cette méthode conventionnelle, utilisée pour la synthèse des poudres céramiques, consiste en un mélange direct des oxydes métalliques, des hydroxyles ou des sels à l'état solide **[38].** Ce processus comprend trois étapes : mélange des précurseurs, réaction à l'état solide et broyage. (Figure 16). Cette procédure reste la plus utilisée dans l'industrie pour la fabrication des





céramiques massives, grâce sa simplicité et à son faible coût.**[34].** Mais cette méthode possède des inconvénients (la difficulté de réduire la taille des grains, défaut d'homogénéité et les pollutions de la poudre par le broyeur ou la nacelle)



Figure 16 : Procédure de la synthèse en voie solide

✓ Matières premières:

Elles sont constituées d'oxydes, de carbonates, de nitrates, etc. Une poudre idéale peut être décrite comme étant formée de grains de petite taille (de l'ordre du 1 μ m), de forme régulière, avec une répartition de taille très étroite. La pureté ainsi que celle d'éventuels ajouts sont contrôlés. Le problème principal concernant les matières premières de base, qui sont sous forme de poudres, est la difficulté d'évaluer les paramètres fondamentaux traduisant la réactivité du matériau vis-à-vis des autres avec lesquels il est amené à réagir, l'histoire thermique du matériau joue ainsi un rôle très important.

✓ Mélange, Broyage :

Il s'agit d'une des phases essentielles du cycle de fabrication du matériau par voie solide. C'est également au cours de cette opération c'est-à-dire le broyage que l'on obtient une répartition uniforme des précurseurs.

✓ Calcination:

C'est traitement thermique qui a pour but de transformer un mélange de poudres en un matériau de composition et de structure cristalline bien définies





II-2-2.Synthèse par voie chimique ou voie liquide

Par ce biais, il est possible d'améliorer la pureté de la poudre, la distribution de la taille et de la forme des grains. Au cours de cette voie, il faut contrôler la température, la concentration des réactifs, l'ordre du mélange des réactifs, la nature des solvants et la nature des anions. **[38]**

L'élaboration des poudres céramiques par voie liquide semble prometteuse par rapport à la voie solide. La force de ce procédé réside dans l'utilisation des précurseurs, de départ, de taille granulométrique très fine et plus réactifs par rapport à ceux utilisés dans la réaction à l'état solide. Ce qui offre la possibilité de calcination de la poudre à des températures relativement basses et permet la production de poudres céramiques fines, homogènes et pures.

Diverses techniques de préparation chimique ont été développées, parmi lesquelles nous citons deux modes de préparation, couramment utilisés : Les synthèses par voie **hydrothermale** et par voie **sol-gel**.

II-2-3. Synthèse par voie hydrothermale

Le mot 'hydrothermale' se réfère à la réaction hétérogène en présence de solvant, sous haute température et haute pression, pour la dissolution-recristallisation de matériaux relativement insolubles dans les conditions ordinaires.



Figure 17 : Procédure de la synthèse hydrothermale





La synthèse hydrothermale est souhaitable pour la fabrication des poudres céramiques car elle présente deux avantages majeurs : diminution de la température de calcination, ou de s'affranchir de cette étape et le coût relativement faible. En effet, dans la plupart des cas, les particules en suspension ne sont pas suffisamment solubles en solution aqueuse, d'où la nécessité de rendre la solution basique par addition d'une base, par exemple KOH, sinon les particules céramiques se forment par un autre mécanisme **[22]**;

Cependant, les inconvénients majeurs de cette méthode sont la difficulté de maintien de la haute pression, et la corrosion causée, à haute température, par la base.

II-2-4. Synthèse par procède Sol-Gel

Le procédé « sol-gel » correspond à la transformation d'un sol (suspension de particules dispersées dans une phase liquide) en un gel (système constitué d'un double réseau interpénétré continu tridimensionnel, l'un solide et l'autre liquide).

Cette méthode implique la préparation d'un « sol » à partir de précurseurs minéraux (sels) ou organiques (alcoxydes) dissous dans un solvant. Le sol contient alors des entités polymériques comme des macromolécules ou de fines particules de précipités. Les chaînes moléculaires du sol vont s'agglomérer et former des amas qui vont croître et conduire à une viscosité infinie du milieu, c'est la « transition sol-gel ». **[39]**

L'étape finale du procédé consiste à décomposer le gel par un traitement thermique pour obtenir le composé désiré.

La formation d'un gel peut être obtenue par deux mécanismes réactionnels (Figure 18), soit par des réactions successives d'hydrolyse (action de l'eau comme réaction d'activation), soit par la formation d'un réseau moléculaire tridimensionnel basé sur la déstabilisation de particules dispersées dans un milieu liquide (polymérisation inorganique : étape de croissance des chaînes).[40]







Figure 18 : Procédure de la synthèse Sol –gel [41]

> Avantages et Inconvénients du procédé sol-gel

•Avantage :

- ✓ Pureté des précurseurs.
- ✓ Bonne homogénéité de la distribution des précurseurs.
- ✓ Basses températures de préparation.
- ✓ Accès à de nouvelles compositions, dopage aisé
- ✓ Mises en forme particulières (fibres, films, monolithes et poudres) aisées.

• Inconvénients :

- ✓ Coût élevé des alcoxydes.
- ✓ Séchage délicat.

II-3. Mise en forme

L'étape finale qui suit la synthèse de la poudre est la mise en forme ou la compactassions .Afin d'effectuer la mise en forme des poudres élaborées, il faut que ces dernières aient réagi. Pour cela, un traitement thermique est nécessaire.





* <u>Le pressage uniaxial à froid</u>

Cette technique est la plus utilisée vue sa simplicité. Les moules utilisés sont en acier inoxydable, de forme cylindrique (Figure 19) **[42].** Or, souvent la poudre pressée, mise sous forme de pastille, présente des fissures, éclatements,... Pour remédier à ce problème, on a recours à des plastifiants organiques tels que l'alcool polyvinilique, (APV). Dans ce cas, la poudre est mélangée sous agitation, dans l'eau ou l'acétone, avec l'APV à 2% de la masse de la poudre puis l'ensemble est mis dans l'étuve à 60°C. Après étuvage, la poudre céramique est à nouveau bien broyée pour homogénéiser et la taille des grains et la répartition de l'APV, Surtout que ce dernier va former des ponts plastiques entre les grains ce qui favorisera la rigidité mécanique de la poudre pressée .



Figure 19: Principe de compactage des échantillons

* Frittage des céramiques

L'opération de frittage consiste à consolider ,par action de la chaleur ,un agglomérat de grains plus au moins compact .Il consiste à chauffer une poudre sans la mener jusqu'à la fusion .Sous l'effet de la chaleur, les grains se soudent entre eux, ce qui forme la cohésion de la pièce.

II-4. Technique de caractérisation

Afin d'optimiser les paramètres d'élaboration de nos échantillons et de déterminer leur qualité, différentes techniques ont été utilisées pour déterminer les différentes propriétés physicochimiques




- La nature de la qualité cristallographique : pour cela on a recours à la diffraction de rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie IR.
- Les paramètres électriques comme la constante diélectrique et la conductivité à partir d'analyses diélectriques appropriées.

II-4-1. Diffractomètre des rayons X

La diffractométrie de rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique utilisée pour analyser la structure cristalline. Elle permet la caractérisation de la matière cristallisée (minéraux, métaux, céramiques, produits organiques cristallisés).Le rôle essentiel de la spectroscopie de diffraction des rayons X est l'identification du type de structure cristalline formée au cours de l'évolution du processus thermique **[43].** Elle permet de mettre en évidence les changements qui peuvent se produire sur les niveaux structuraux, suite à la variation de quelques paramètres internes (composition) ou externes (température).

Elle permet de connaitre l'organisation de la matière et d'avoir accès à des informations physiques sur les cristaux, notamment leur taille et leur orientation.

La figure (20) montre l'image de l'appareil de diffraction des rayons x « DRX » utilisé dans notre travail.



Figure 20 : Image de l'appareille de diffraction des rayons X « XPERT-PRO »





Le principe de fonctionnement du diffractomètre de RX

Le faisceau diffracté par les plans cristallins est récupéré par un diffractomètre θ -2 θ . La source des rayons X peut être un bloc de cuivre refroidi bombardé par des électrons.

Si le matériau est cristallin, alors il peut y avoir diffraction lorsque la condition de Bragg est respectée :

$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$

d_{hkl} : Distance réticulaire entre les plans d'atomes d'indice (hkl)

 λ : Longueur d'onde des rayons X

 θ : Angle d'incidence des rayons X avec la surface de l'échantillon

II-4-2.Microscope électronique à balayage : MEB

La microscopie électronique est une technique qui repose principalement sur l'interaction électrons - matière. L'observation directe par microscopie électronique à balayage est largement utilisée pour étudier la texture des matériaux. Elle permet de visualiser en particulier les hétérogénéités d'une poudre : taille des grains et les agglomérations. Dans les Céramiques denses, elle permet en plus de déterminer la morphologie des phases et des joints de grains, la porosité et le degré de cohésion obtenu lors du frittage.

La figure 21 présente l'image de microscope électronique à balayage « MEB » utilisé dans ce travaille.



Figure 21: Image de l'appareille de microscopie électronique à balayage





> Principe de fonctionnement du MEB

Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives, et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique, dont le balayage est exactement synchronisé aves celui du faisceau. Les microscopes à balayages utilisent un faisceau très fin qui balaie point la surface de l'échantillon.

II-4-3. Analyse d'impédance

L'une des techniques nécessaire pour l'étude des transitions de phase, ferroélectrique ou structurale, est la spectroscopie diélectrique [11]. Elle permet de déterminer la contribution, à la constante diélectrique complexe $\varepsilon^*(\omega)$, des différentes excitations relatives à la polarisation.

Procédure expérimentale

Les caractéristiques principales pour déterminer les propriétés électriques des matériaux diélectriques sont :

- Evaluation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence, pour différentes température de mesure, ou en fonction de la température à différentes fréquences.
- Evaluation de perte diélectrique en fonction de la température, pour différentes fréquences. La céramique est insérée dans un four programmable à température contrôlée.

Pour réaliser les mesures diélectriques, les échantillons obtenus après frittage sont préparés sous forme de condensateurs plans, et leurs faces planes sont métallisées et recouvertes d'une laque d'argent.

L'ensemble (impédancemétre , four) est piloté automatiquement par un ordinateur et couplé par un thermomètre (figure 22)







Figure 22 : Schéma du dispositif de mesure de la constante diélectrique

II-5. Conclusion

Il existe plusieurs méthodes d'élaboration de la céramique de type pérovskite, certaines par voie liquide et d'autre par voie solide.

Nous avons utilisé des techniques appropriés et couramment utilisées pour la caractérisation structurale de nos échantillons qui permettent alors de rendre compte de leur qualité, à savoir le DRX, et Raman ; les échantillons dans ce cas sont présentés sous forme de poudre fines.

Les échantillons sont ensuite mis sous forme de pastilles pour l'analyse de leur microstructure par MEB, et pour les caractérisations électriques.





Chapitre III : Elaboration par voie hydrothermale et caractérisation des matériaux PbTiO₃ et BiFeO₃





III-1. Introduction

La méthode hydrothermale est très utilisée dans le souci de produire une poudre fine et réactive, ne nécessitant pas une température de calcination élevée **[22]**. Par conséquent, la maîtrise de la technique et les précautions, à prendre durant tous les stades d'élaboration, s'avèrent primordiales. **[44]**

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à l'élaboration de deux matériaux **PT** (ferroélectrique) et le **BFO** (multiféroique), par la méthode hydrothermale, en utilisant deux autoclaves l'un manuel et l'autre automatique, dans les mêmes conditions afin de comparer les résultats obtenus.

III-2. Mise en fonctionnement des deux autoclaves

III-2-1. Autoclave manuel

Comme nous l'avons vu, la voie hydrothermale nécessite l'utilisation simultanée d'une température relativement élevée et d'une forte pression. La haute température est assurée par un four ou une étuve, alors que le maintien de la haute pression n'est pas évident.

L'autoclave est un récipient spécial capable de résister aux conditions de la réaction hydrothermale (température et pression), de s'affranchir des effets liés à l'ébullition du solvant et de ne pas contaminer la solution. **[22]**

Le principe de conception est assez simple, il suffit de répondre aux exigences indiquées cidessus :

Pour éviter la contamination de la solution, milieu souvent basique, par le récipient, il faut utiliser un matériau noble tel que l'or ou le platine dont le prix de revient est assez cher. Cependant il existe un matériau synthétique non contaminant, pas cher, et qui peut supporter des températures élevées jusqu'à 200°C .C'est le téflon qui est inerte aux solutions basiques, et même acides (figure 23).

Pour cela nous avons conçu un cylindre métallique muni d'un bouchon de fermeture et d'un joint qui permet d'assurer son étanchéité et un autre container en téflon (milieu de la réaction hydrothermale) qu'on introduit dans le récipient métallique.







Figure 23 : Dispositif (autoclave manuel) utilisé dans la méthode hydrothermale

III-2-2. Autoclave automatique

L'autoclave automatique (figure 24) est un appareil muni d'un four intégré, un contrôleur de pression, afficheur de température et d'un agitateur...



Figure 24 : Autoclave automatique

Pour la mise en marche de l'appareil on procède comme suit :

✤ <u>Ouverture de l'autoclave pour le remplissage :</u>

Desserrer les boulons de serrage de manière croisée avec la clé puis enlever les deux demicylindres de la partie supérieur de l'autoclave qui contient un nanomètre de pression et un thermocouple. Ensuite, on place le support soigneusement sur un trépied afin de ne pas l'endommager.

Enfin chargez l'autoclave à 90% de sa capacité.

✤ <u>Fermeture de l'autoclave :</u>

D'abord on examine si tous les tubes sont en bon état et la position correcte, on place la partie supérieur, serrer les boulons de serrage dans un modèle croisé.





L'appareil doit être réglé à la température demandée, ainsi activer la température d'alarme pour prévenir tout accident dû à une élévation soudaine de la température et on met le commutateur de l'agitateur en marche.

Il faut mentionner que lors du fonctionnement de l'appareil le système de refroidissement doit être en mode AUTO.

Pour la première utilisation de l'autoclave, on a effectué deux essais :

🖊 <u>Essai 1 :</u>

On a rempli l'autoclave avec de l'eau distillée, après nous avons règle la température à 50°C tout en réglant la température d'alarme à 60°C (si la T dépasse les 60°C l'alarme se déclenche avec une sonnerie et un flash LED rouge), puis on a activé le bouton de l'agitation pendant 24h.

> Observation:

- L'agitation fonctionne en mode continu
- La température reste constante
- L'indicateur de la pression n'a pas bougé
- Aucune fuite d'eau ou de la vapeur n'a été détectée

<u>Essai 2 :</u>

On garde les mêmes conditions de l'essai 1 mais nous avons chauffé à la température $T=100^{\circ}C$, (température d'alarme a $110^{\circ}C$)

> Observation :

La seule remarque qu'on a observé au niveau de cet test c'est que l'indicateur de la pression a bougé et s'installe à (5bar)

III-3. Elaboration de la céramique PT

Les matériaux ferroélectriques, en particulier les dérivées du titanate de plomb PT, sont utilisées dans l'industrie de l'électronique, sous forme de céramiques massives ou de monocristaux, ou couches minces [1]. Le titanate de plomb, ou PT, cristallise dans la structure type pérovskite. A température ambiante, le PT est un matériau ferroélectrique de structure quadratique. Il présente une transition de phase à 490°C (point de Curie assez élevé), passant ainsi de la phase ferroélectrique vers une phase non polaire paraélectrique de symétrie cubique [45]. Le PT présente une permittivité diélectrique très élevée, et des propriétés piézoélectriques et pyroélectriques remarquables.





La maille élémentaire du titanate de plomb est un exemple typique de la structure pérovskite. Dans sa configuration la plus simple, l'arrangement atomique de cette structure peut être décrit à partir de la maille cubique (figure 25). L'empilement des atomes est tel que les sommets du cube sont occupés par les cations Pb^{2+} de coordinence 12 (site A), le centre est comblé par l'ion Ti⁴⁺ de coordinence 6 et les oxygènes sont placés dans les centres des faces. Les ions d'oxygènes forment un octaèdre BO₆ au centre du quel est placé l'ion Ti⁴⁺. Ces octaèdres sont reliés par les sommets et forment un réseau tridimensionnel.



Figure 25 : *structure PbTiO*₃, (*a*) : *maille cubique en phase paraélectrique* (Tc < T),(*b*) : *maille tétragonale en phase ferroélectrique* (T < Tc)

Des recherches, qui datent de 1950, ont montré que le PT est ferroélectrique avec une température de Curie T_C largement supérieure à celle du titanate de baryum BaTiO₃ [45].

III-3-1. Mode opératoire

Le mode opératoire dont l'organigramme est donné sur la figure (25), consiste en la préparation des poudres céramiques PT par la méthode hybride (en deux étapes): elle consiste à préparer le PT d'abord par voie sol-gel, la poudre (crue de PT) obtenue est ensuite traitée par la voie hydrothermale

-la **première étape** est réalisée par la méthode Sol-Gel consistant à mélanger les précurseurs de départs : l'acétate de plomb Pb(CH₃COO)₂ et le Sol de Titane (préparer à partir d' isopropoxyde de Titane de formule Ti[OCH(CH₃)₂]₄ + l'acide lactique de formule CH₃CH(OH)CO₂H) sous agitation, jusqu'à condensation (solution colloïdale), ensuite on met la solution dans l'étuve à 80°C afin d'avoir le xérogel : la poudre PT





-La **deuxième étape** on met le xérogel de PT déjà broyé dans une solution aqueuse de l'eau distillée à laquelle on ajoute sous agitation, goute à goute, la base NaOH jusqu'à 12 < pH < 14. Ensuite on passe au traitement hydrothermal à 200°C pendant 24 heures. Le produit récupéré de l'autoclave est lavé et filtré par l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à neutralité puis séché dans l'étuve à 80°C, d'où l'obtention d'une poudre fine PT.



Figure 26 : Préparation de la poudre PbTiO₃ par voie hybride : (a)première étape par voie sol-gel, et par

(b) deuxième étape par voie hydrothermale

III-3-2. Caractérisation structurale

III-3-2-1. Caractérisation par diffraction des rayons X

Le diffractogramme des rayons X (figure 27) des poudres PT crues (obtenues par voie hybride) montre que nous avons une structure type pérovskite dans sa configuration tétragonale, résultat confirmé par la présence des deux pics $(002)_T$ et $(200)_T$ [46,47], sans présence de phases secondaires.

Ces résultats sont en accords avec le spectre DRX de la littérature (figure 28) [34], les 12 pics sont ainsi indexés.



Figure 27 : Spectre DRX des poudres crues PbTiO₃ élaborées par voie hybride, sans calcination



Figure28 : Diffractogrammes RX des poudres PT calcinées à 700°C (4h) élaborées par la méthode sol-gel [34]

Nous avons calculé les paramètres de maille a et c du PT à partir des données des diffractogrammes de DRX, par le programmes Unitcell, les résultats sont reportées dans le tableau (2) :

	Para	amètres calcul	és (ce travail)	Paramètres de la littérature [34]		
Echantillon	a (A°)	c (A°)	Tetragonalité c/a	a (A°)	c (A°)	Tetragonalité c /a
PbTiO ₃	3,8971	4,1695	1,0698	3.8900	4.1400	1.0640

Tableau 2 : Les paramètres (a,c) et la tétragonalité (c/a) de la maille PT calculés et de la littérature [34]





D'après le tableau, on remarque que les paramètres de la maille de PT élaboré par la méthode hybride en utilisant l'autoclave automatique sont compatibles avec ceux de la littérature et en particulier avec ceux de **S. ELGHOLAMI [48].**

III-3-2-2 .Caractérisation par Microscopie électronique à balayage MEB

Le frittage des échantillons PT obtenus par la méthode hybride, a été réalisé sur la pastille pressée sous une pression de 6 T. La température de frittage est de 1000°C durant 4h. La pastille obtenue a été caractérisée par microscopie électronique à balayage.



Figure 29: Microstructure du composé PT cru élaborés par la nouvelle appareille hydrothermale

La figure (29) montre la morphologie et la taille des grains des poudres PT. Les grains ont une tendance quadratique avec une taille moyenne inferieur à $10\mu m$ et une abondance des pores. Ce qui est en bon accord avec les résultats obtenus par S.ELGHOULAMI **[48]** en utilisant l'autoclave manuel.

III-3-3. Etude diélectrique

III-3-3-1. Evolution de la constante diélectrique du PT en fonction de la température

La figure (30) montre la variation de la constante (ϵ ') et des pertes diélectriques (tan δ) en fonction de la température pour l'échantillon PT cru.



Figure 30: Evolution de la constante et les pertes diélectriques en fonction de la température

On remarque que la constante diélectrique augmente lorsque de la température augmente, en passant par un maximum (on voit la trace du maximum, mais nous n'avons pas pus aller à des températures plus élevées pour le montrer). Par comparaison avec la littérature **[48]** cette transition est attribuée à une transition de la phase polaire vers la phase non polaire à Tc (température de Curie), qui est indépendante de la fréquence.

Les pertes restent faibles à une température inférieure à 250°C, au delà de cette température elles passent par un maximum juste avant la température de transition.

III-3-3-2. Evolution de la constante et les pertes diélectrique du PbTiO₃ en fonction de la fréquence

La figure(31) montre l'évolution de la partie réelle de la permittivité diélectrique, ε ', de la céramiques PT en fonction de la fréquence, sous différentes températures ;



Figure 31: Evolution de la constante et les pertes diélectriques de PT en fonction de la fréquence





On observe que l'évolution de la constante diélectrique de PT en fonction de la fréquence suit un comportement isotypique des céramiques, on remarque que la constante diélectrique augmente lorsque la température augmente, et diminue avec l'augmentation de fréquence.

Nous remarquons que l'évolution en fréquence de tan δ garde la même allure que la constante diélectrique. Aux basses fréquences et à une température donnée, les pertes diélectriques sont au maximum. Elles diminuent avec l'augmentation de la fréquence et deviennent pratiquement constante.

III-4. Elaboration des poudres BFO

La ferrite de bismuth BiFeO3 (notée BFO) est un des rares multiferroïques magnétoélectriques dont la ferroélectricité et le ferromagnétisme se développent simultanément dans les conditions ambiantes de température et de pression. En effet, sa température de Curie est de 1103 K prévoit un large champ d'applications à différentes températures, d'autant plus qu'un couplage magnétoélectrique est possible à température ambiante. [49]

III-4-1. Structure cristallographique

La figure (32) montre la maille pérovskite de BFO. A température ambiante, BFO a une structure cristalline de type rhomboédrique de groupe d'espace R3c.



Figure 32: Schéma de la maille pérovskite de BFO en représentation pseudocubique [9].le déplacements des octahèdres d'oxygènes en antiphase suivant la direction [111]rh





Le diagramme de phases établi d'après les données de la référence [50] (figure 33) met en évidence la succession de trois phases notées respectivement α , β et γ au fur et à mesure que la température augmente. De la température ambiante jusque 825°C, la phase α est rhomboédrique. La phase β se développe pour des températures comprises entre 825°C et 925°C, toutefois sa symétrie interne n'est pas encore formellement définie. Au-delà de 925°C, la phase γ présente une structure cubique, qui correspondrait à la phase de plus haute symétrie du composé BiFeO3, et ce jusqu'à 933°C. Au-delà de cette température le matériau est très instable et se décompose en phases parasites [51].



Figure 33: diagramme de phase du composé BFO [52]

III-4-2. Mode opératoire

L'élaboration de BFO par voie hydrothermale est obtenue à partir des oxydes Bi_2O_3 et Fe_2O_3 pris en quantités stœchiométriques.

Ces précurseurs sont bien mélangés, broyés puis mélangés dans l'eau distillée sous agitation à laquelle on ajoute, goute à goute, la base [NaOH (10M)] jusqu'à ph= 12. Ensuite le mélange formé est mis dans les deux autoclaves afin de comparer les résultats. L'ensemble subit un traitement thermique à 200°C pendant 24h. Dans l'autoclave manuel le chauffage se fait dans un four alors que l'autoclave automatique contient un four intégré programmable. Après refroidissement des autoclaves, le précipité formé est filtré et lavé plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à la neutralisation, puis séché à l'étuve .Le produit obtenu est caractérisé par la DRX.







Figure 34: Procédé de synthèse par voie hydrothermale des poudres BFO en utilisant les deux autoclaves

III-4-3 .Caractérisation par diffraction des rayons X

Les produits obtenus des deux échantillons BFO crus à partir des deux autoclaves ont été caractérisés par la diffraction des rayons X comme il est montré sur la figure (35).

Nous observons que les deux diffractogrammes sont quasiment identiques tout ce passe comme s'ils étaient élaborés par le même autoclave.

L'analyse des spectres montre que le BFO obtenu n'est pas amorphe, mais ne cristallise pas dans la phase pérovskite souhaitée, en effet nous avons obtenus plusieurs phases secondaires telles que Bi_2O_3 , $Bi_2Fe_4O_3$ et $Bi_{25}FeO_{39}$ qui sont systématiquement apparues en raison de la cinétique de la formation de phase [**53**]. Alors il fallait diminuer le temps et/ou la température de traitement afin de trouver la phase désirée, on a refait deux essais : le premier à 200°C pendant 12h et le deuxième à 200°C pendant 6h, mais les résultats sont toujours en cour de réalisation.



Figure 35: Spectres DRX de BFO des poudres BiFeO₃ synthétisée à 200 ° C pendant 24 h

III-5.Conclusion

Dans ce chapitre nous avons élaboré les céramiques PT et BFO par la méthode hydrothermale à partir de l'autoclave automatique et (ou) l'autoclave manuel qui ont conduit pratiquement aux mêmes résultats:





Chapitre 4 : *synthèse et caractérisation structurale et diélectrique des céramiques « PZT » pures et dopées*





Partie A : Etude de dopage de Bi sur les propriétés structurale et diélectrique de PZT

IV-A-1.Introduction

Les pérovskites **PZT** (PBZT) sont dotées de nombreuses propriétés intéressantes .Ces propriétés dépendent principalement de la composition (rapport Zr/Ti et (ou) pourcentage en Bi) et de la microstructure (densité, taille des grains,...) fortement liée à la méthode de synthèse.

Nous avons synthétisé et caractérisé des échantillons de PZT pur et dopés au bismuth, préparés par la voie solide. Le choix du dopant Bi était de sorte à ce que la substitution se fasse sur le site A de la maille.

IV-A-2.Elaboration et traitement thermique des poudres

Suite à une étude bibliographique, nous avons constaté que peu de travaux sont réalisés sur le PZT dopé au Bi (PBZT) qui est de même valence que La [54]. Nous avons dopé le matériau $PbZr_{0,48}Ti_{0,52}O_3$ par le Bismuth à différents pourcentages selon la formule chimique suivante: Pb1-x Bi x [(Zr_{0.48}Ti_{0.52})_{1-x/4}]O_3 avec x=0, 5, 10, 20 % (PBxZT).

Les céramiques PBZT ont une structure de types pérovskite ABO₃, Les cation A est Pb²⁺ de rayon ionique (119 pm) ou Bi³⁺ (103 pm), le cation B est soit un ion Zr^{4+} (84 pm), soit un ion Ti⁴⁺ (61 pm). L'incorporation de l'élément dopant (Bi) a été effectuée en visant le site A.

IV-A-2-1. Mode opératoire

Les différentes étapes de la méthode de synthèse des échantillons, par voie classique (solide-solide), peuvent être résumées dans l'organigramme suivant (figure 36) : Les oxydes de bases utilisés dans sont : **PbO**, **TiO**₂, **ZrO**₂, et le dopant : **Bi**₂**O**₃ La première étape consiste à peser les quantités nécessaires de chaque réactif selon la réaction suivante (en proportion stœchiométrique)

 $2(1-x) PbO + xBi_2O_3 + 2*0,48(1-x/4) ZrO_2 + 2*0,52(1-x/4)TiO_2 \longrightarrow 2Pb_{1-x}Bi_x(Zr_{0,48}Ti_{0,52})_{1-x/4}O_3 + 2*0,48(1-x/4) ZrO_2 + 2*0,52(1-x/4)TiO_2 \longrightarrow 2Pb_{1-x}Bi_x(Zr_{0,48}Ti_{0,52})_{1-x/4}O_3 + 2*0,48(1-x/4) ZrO_2 + 2*0,52(1-x/4)TiO_2 \longrightarrow 2Pb_{1-x}Bi_x(Zr_{0,48}Ti_{0,52})_{1-x/4}O_3 + 2*0,52(1-x/4)TiO_2 \longrightarrow 2Pb_{1-x}Bi_x(Zr_{0,48}Ti_{0,52})_{1-x/4}O_3 + 2*0,52(1-x/4)TiO_2 \longrightarrow 2Pb_{1-x}Bi_x(Zr_{0,48}Ti_{0,52})_{1-x/4}O_3 + 2*0,52(1-x/4)TiO_2 \longrightarrow 2Pb_{1-x}Bi_x(Zr_{0,48}Ti_{0,52})_{1-x/4}O_3 + 2*0,52(1-x/4)TiO_2 + 2*0,52(1-x/4)$





Ces réactifs sont mélangés tous au départ puis broyés pendant une heure dans un mortier en Agathe, ensuite ils sont agités en présence d'acétone, l'ensemble est mis dans l'étuve à 80°C. Après l'étuvage, la poudre est à nouveau bien broyée et calcinée à 900°C pendant 4h suivant un cycle thermique adopté au laboratoire.



Figure 36 : Les principales étapes d'élaboration des céramiques de PZT purs et dopés

IV-A-2-2. Traitement thermique des poudres

Les poudres ont été calciné a une température de 900°C pendant 4h selon le cycle thermique (figure **37**) adopté au laboratoire, permettant la formation de la phase désirée



Figure 37 : Cycle thermique de calcination des poudres PBZT

Après la calcination, l'étape qui suit est la mise en forme de la poudre sous forme de pastille.





IV-A-2-3. La mise en forme de céramique PBZT

La technique du pressage uni axial est une méthode simple, elle est la plus utilisée. Les moules utilisés sont en acier inoxydable, de forme cylindrique. Or, souvent la poudre pressée, mise sous forme de pastille de 12mm de diamètre et d'épaisseur proche de 1mm, subit des fissures et s'éclate. Pour remédier à ce problème, on a recours à des plastifiants organiques tels que l'alcool polyvinylique (APV). Le rôle de ce liant organique est d'augmenter la rigidité de la pastille en crue.

Dans ce cas, la poudre **Pb1-x** (**Bi**_z)**x** [(**Zr0.48Ti**_{0.52})1-**x**/4]**O**₃ est mélangée à la solution d'APV et agitée dans l'eau distillée pour bien répartir l'APV, puis l'ensemble est mis dans l'étuve à 80°C. Après étuvage, la poudre est à nouveau bien broyée pour empêcher la formation des agglomérats et surtout que ce dernier forme des ponts plastiques entre les grains. Le mélange **Pb1-x** (**Bi**)**x** [(**Zr0.48Ti**_{0.52})1-**x**/4]**O**₃ +APV) est compacté par pressage uni-axial sous une pression de 6 Tonnes.

IV-A-2-4. Frittage des pastilles

Les pastilles obtenues sont frittées sous air ambiant selon le cycle thermique de la figure 38.

Ce cycle commence par une montée en température jusqu'à 600°C (1h) à une vitesse de montée de 5°C/min, pour éliminer totalement l'APV, cette étape est suivie par une autre montée de la même vitesse jusqu'à atteindre la température de frittage 1000°C pendant 4 heures.

Le retour à l'ambiant est propre à l'inertie de four. Une montée trop rapide peut causer une fissuration de la céramique.



Figure 38 : cycle thermique de frittage des pastilles





Le problème qui se pose lors de frittage de la céramique PZT, est la volatilité de l'oxyde de plomb PbO qui est très volatile [$T \ge 700^{\circ}C$]. Alors, pour limiter cet effet il faut effectuer le frittage sous une atmosphère relativement riche en PbO pour minimiser la volatilisation qui rend le matériau non stœchiométrique. L'atmosphère de PbO dans l'enceinte de frittage a été maintenue avec la poudre de (PbTiO₃) [55,56]

En fait, les échantillons à fritter sont enrobés par une poudre PT, l'ensemble est placé sur une plaque en céramique et finalement est couvert par un petit creuset et on place l'ensemble dans le four (Figure 39)



Figure 39: Pastille enrobée

IV-A-3. Techniques de Caractérisation structurales et diélectriques

IV-A-3-1. Caractérisation par diffraction des rayons X

Nous avons réaliser au premier temps une caractérisation par diffraction des rayons X des poudres $Pb_{1-x}Bi_x(Zr_{0,84}Ti_{0,52})_{1-x/4}O_3$ (x=0,5,10,20%) calcinés à une température de 7900°C. Les échantillons ont été caractérisés au centre de recherche (Faculté des sciences Meknès)



Figure 40 : Spectre de DRX de PZT pur préparé par la méthode solide et calciné à900°C/4h







Figure 41: spectre de DRX de PZT préparé par la méthode sol-gel calciné a 800°C [9]

L'analyse des spectres (figure 40) montrent que la poudre PZT cristallise dans la phase pérovskite pure, sans présence de phases secondaires. L'analyse des pics obtenus montre que nos résultats sont en très bon accord avec ceux de la littérature figure (41) **[9].** Dans la structure tétragonale la raie (200) se dédouble en deux raies $(200)_T$ et $(002)_T$ **[57].**

On peut conclure que le spectre de DRX correspondant montre qu'il s'agit d'une poudre relativement cristallisée dans la phase tétragonale



Figure 42 : *Diffractogrammes RX de PBZT (0,5,10 et 20%) préparé par voie solide et calciné a 900°C* Les diffractogrammes (figure 42) nous renseignent sur l'ajout de Bi à la structure de PZT.

Pour x=5% les poudres PBZT cristallisent dans la phase pérovskite, les pics correspondant à la phase PZT pure existent et sont identiques, mais en plus nous détections qu'à partir de 10% la naissance de pics de faible intensité augmente relativement avec le taux en Bi, indiquant l'existence des phases secondaires.





➤ L'analyse des spectres de DRX enregistrés sur les poudres PBZT permet de conclure qu'il est possible de doper de façon continue une solution solide de PZT (pas de phase secondaire) en Bi jusqu'à 5%. Alors qu'au delà de ce pourcentage, on détecte la présence de phase secondaire.

Pour mettre en évidence l'influence du Bi sur la structure de PZT, nous avons déterminé les paramètres (a et c) et le volume de la maille (V) à partir des données de DRX, en utilisant le programme Unitcell, les résultats sont représentées sur le tableau 3 suivant :

Echantillon	Pourcentage	Paramètres	Tétragonalité	Volume de la	Taille des
	(%)	(\mathbf{A}°)	c/a	maille (A°) ³	grains(nm)
	0	a= 4,023	1,025	66,776	22,724
		C=4,125			
Pb1-xBix[(Zr0.48Ti0.52)1 x/4]O3	5	a=3,916	1,057	63,537	11,856
		C=4,142			
	10	a=3,935	1,051	64,037	12,931
		C=4,137			

Le paramètre a diminue avec l'augmentation du taux de Bi, par contre le paramètre c augmente, et par conséquent la tétragonalité c/a augmente.

Le tableau 1 et la figure 43 montrent qu'il y'a une diminution du volume de la maille jusqu'à 5% en Bi ce qui indique une substitution meilleure du Plomb par le Bismuth mais audelà de 10%, où il y'a début d'apparition des phases secondaires, le volume augmente avec l'augmentation du taux de Bi.



Figure 43: L'effet du Bi sur le volume de la maille de PZT





La taille moyenne des grains est calculée par la formule de Scherrer, représentée dans le tableau 1. Comme on peut le remarquer, l'influence du taux de Bi sur la valeur moyenne des grains est significative. Cette dernière diminue d'une valeur de 22 nm dans le PZT pur à une valeur qui varie entre 11et 14 nm avec l'augmentation de taux de Bi.

IV-A-3-2. Caractérisation microstructurale

Les pastilles préparées ont été caractérisées par microscope électronique à balayage (MEB), la microstructure des échantillons observée pour un agrandissement de 4000 (figure 44) révèle une microstructure hétérogène, avec une abondance relative des micropores.

On remarque aussi que le colmatage dans la céramique devient important avec l'ajout de Bi, et la pastille de $PB_{0,2}ZT$ devient très dense .



Figure 44: Micrographes du MEB pour le céramique PZT pur et dopé au Bi





IV-A-3-4. Etude diélectrique

* Procédure expérimentale

Afin de réaliser ces mesures, la pastille diélectrique issue du frittage sous forme de disque de diamètre≈12 mm et d'épaisseur ≈1mm, les deux faces de la pastille sont bien polies à sec à l'aide d'un papier abrasif. Ces faces sont ensuite métallisées par une mince couche de laque d'argent, pour former un condensateur plan, puis séché dans l'étuve à 80°C.

La capacité et les pertes diélectriques (tan δ) sont mesurées, dans notre laboratoire, à l'aide d'un impédancemètre HP 4284A opérant dans le domaine des fréquences allant de 20Hz à 2MHz et sous faible niveau d'excitation (1v). La céramique est insérée dans un four à moufles programmable à température contrôlée.

IV-A-2-4-1. Evolution de la constante diélectrique de Pb_{1-x}Bi_x(Zr_{0,84}Ti_{0,52})_{1-x/4}O₃ en fonction de la température

Les figures (45) montrent l'évolution de la constante diélectrique ε ' et des pertes diélectriques, des céramiques $Pb_{1-x}Bi_x(Zr_{0,48}Ti_{0,52})_{1-x/4}O_3$ avec (x=0,5,10,20%), en fonction de la température à différentes fréquences [1KHz-2MHz].





Figure 45: *E*volution de la constante diélectrique en fonction de la température pour la céramique PZT pure et dopée (x=5,10,20%) (fréquences du haut vers le bas)

La figure (45), du spectre de PZT pure, montre que lorsque la température augmente, la constante diélectrique augmente et passe par un maximum indépendant de la fréquence. La comparaison avec la température permet de pré-dire qu'il s'agit de la transition classique férro-paraélectrique.

Le même comportement est observé sur les courbes diélectriques enregistrées sur les céramiques $Pb_{1-x}Bi_x(Zr_{0,48}Ti_{0,52})_{1-x/4}O_3$ pour x=5, 10 et 20%, mais a haute fréquence (1,5MHz) on observe apparition d'une anomalie diélectrique (pour x=10 et 20%) qui peut être attribuée à la présence de phase secondaire formé par le Bi. Ce qui doit être confirmé par d'autres mesures

IV-A-2-3-1. Evolution de la constante diélectrique de Pb_{1-x}Bi_x(Zr_{0,84}Ti_{0,52})_{1-x/4}O₃ en fonction de la fréquence

Les graphes de la figure 46 montrent l'évolution de la partie réelle de la permittivité diélectrique, $\boldsymbol{\varepsilon}_{r}$, des céramiques, en fonction de la fréquence, sous différentes températures.



Figure 46: Evolution de la constante diélectrique en fonction de la fréquence pour la céramique PZT pure et *dopée*

Pour le PZT pur on observe que l'évolution de la constante diélectrique en fonction de la fréquence suit un comportement isotypique des céramiques, elle augmente lorsque la température augmente, et diminue avec l'augmentation de fréquence.

Pour un taux de Bi =5% on observe une légère augmentation de la constante diélectrique à la température de 400°C, cette augmentation de ε ' en fonction de la fréquence traduite par une transition (résonance), se phénomène a été observé dans le cas de PT dopé **[14]**. Lorsque le taux de Bi x=10% se phénomène disparait, mais réapparait a x=20%





Partie B : Etude de dopage de CaCu₃Ti₄O₁₂ sur les propriétés structurale et diélectrique de PB_{10%}ZT

IV-B-1. Introduction

Dans cette partie on va doper les poudres **PB**_{10%}**ZT** synthétisée dans la partie A, avec le composé CCTO pure qui présente une constante diélectrique très élevée, notons que ce travail fait partie du travail de **Mr. Nasr HADI [30]** selon la formule : $(1-x)CaCu_3Ti_4O_{12} - x$ Pb0,9 Bi_{0,1} [(Zr0.48Ti0.52)1-X/4]O3 (x=50%).

IV-B-1. Mode opératoire

Concernant la synthèse de poudres $CaCu_3Ti_4O_{12}$, nous avons adopté le même procédé dans la partie A (figure 47). La première étape consiste à peser les quantités nécessaires de chaque réactif (CaCO₃, TiO₂ et CuO) selon la réaction suivante :

 $CaCO_3 + 3 CuO + 4TiO_2 \implies CaCu_3Ti_4O_{12} + CO2$



Figure 47: Les différentes étapes de préparation des poudres céramiques de CaCu₃Ti₄O₁₂

La température de calcination de la poudre **CCTO** est différente que celle de PZT, Le cycle commence par une montée de température à une vitesse lente de 5°C/min pour éviter l'éjection de la poudre lors de l'élimination du carbonate. Le palier de 60 min à 400°C est utile pour éliminer quelques traces du carbonate alors qu'au niveau du deuxième palier (1000°C /4h), on a l'obtention de la pérovskite désirée (figure 48).







Figure 48: Cycle de calcination de la poudre CaCu₃Ti₄O₁₂

IV-B-2. Préparation de la pastille

On va mélanger les poudres synthétisées dans la partie A : Pb1-x (Bi)x [(Zr0.48Ti0.52)]x/4]O3 (x=10%) avec la poudre CCTO (après calcination) selon la formule : (1-x)CaCu₃Ti₄O₁₂-xPb0,9Bi0,1[(Zr0.48Ti0.52)1-x/4]O3 (x=50%) en quantité stœchiométrique .

Au départ notre but était de préparer une pastille composée de deux couche superposé, l'une au dessus de l'autre, mais après frittage les deux couches ont été séparées (figure 49), à cause de la différence des paramètres des mailles, ce qui nous a empêché d'étudier l'effet diélectrique.



Figure 49: Pastille endommagée

Alors on a mélangé les deux matériaux (CCTO-PBZT) en quantité stœchiométrique dans l'acétone. Après séchage et broyage de la poudre on a ajouté le liant PVA (2%). La pastille préparée est frittée à **1000**°C pendant 4h.

IV-B-3. Caractérisation par diffraction des rayons X

La figure (50) présente le diffractogramme des rayons X obtenu sur la poudre $CaCu_3Ti_4O_{12}$ pure calcinée à 950°C pendant 4h. L'analyse de ce spectre montre que cette poudre cristallise dans la phase pérovskite pure, sans présence de phases secondaires.



Figure 50: Diffractogramme des rayons X de la poudre de CaCu₃Ti₄O₁₂ calcinée à 950°C (4h) [30]

D'autre part, l'analyse des pics obtenus montre que nos résultats sont en très bon accord avec ceux de la littérature (figure 51) **[60].** Notre poudre a été calcinée à 950°C pendant 4h tandis que la poudre de la littérature a été calcinée à une température supérieure à 1100 °C pendant 10h. Nous avons donc réussi à diminuer la température et le temps de calcination pour avoir la cristallisation de CaCu₃Ti₄O₁₂ dans la phase souhaitée.



Figure 51: Diffractogramme des rayons X de la poudre de CaCu₃Ti₄O₁₂ calcinée à 1100°C (10h) [58]

IV-B-4.Caractérisation par MEB

La figure 52 montre, la structure microscopique de la pastille CCTO-PB_{10%}ZT frittée à la température 1000°C pendant 4h, que la taille des grains est assez petites et une condensation de la céramique.

Laboratoire Signaux Svstèmes et

Composants







Figure 52: Image de MEB des céramiques CCTO-PBZT

IV-B-5. Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température

Le graphe de la figure 53 montre l'évolution de la partie réelle de la permittivité diélectrique, ε_r , des céramiques (**1-Z**)CaCu₃Ti₄O₁₂–**Z**Pb₁-x(Bi)x[(Zr0.48Ti0.52)1-x/4]O₃ (Z=50%) en fonction de la température pour différentes fréquences.



Figure 53: Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température

Les courbes montrent deux comportements dans le cas de CCTO :

-A une fréquence inférieure à 100 KHz on a un comportement de caractère diffus et relaxeur c'est-à-dire qu'il y a un déplacement du maximum de la permittivité sous l'effet de l'augmentation de la fréquence vers des températures plus élevées.

-Au delà de 100KHz on a un autre comportement qui ne suit pas le premier, tout ce passe comme si nous avons un autre produit qui est sensible hautes fréquences (qui doit être vérifié).

Conclusion générale

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire Signaux, Systèmes et Composants « LSSC » à la Faculté des Sciences et Techniques de Fès sur les matériaux ferroélectriques de type pérovskite, les composés étudiés sont les ferroélectriques PT et PZT pur et dopé, ainsi que le multiféroique BFO. Ces différents matériaux ont été élaborés par 2 méthodes de synthèses : voie solide et voie hydrothermale. Les méthodes de caractérisations structurales et diélectriques sont ainsi présentées.

Les matériaux PT et BFO ont été élaborés par voie hydrothermale pour une étude comparative entre l'autoclave manuel et l'autoclave automatique. La caractérisation structurale de ces poudres crues montre que le PT cristallise dans la phase pérovskite pure alors que le BFO cru présente des phases secondaires.

L'analyse de PT par le MEB montre que les grains ont une forme quadratique, résultats confirmé par les spectres des RX, la caractérisation diélectrique montre que ce matériau est ferroélectrique classique.

D'après les résultats, on peut conclure que les deux autoclaves ont le même fonctionnement et donne pratiquement le même rendement dans le cas d'utilisation actuelle.

Ensuite, Nous avons étudies l'effet du dopage de Bismuth sur les propriétés structurales et diélectriques des céramiques PZT élaborés par voie solide. La caractérisation des poudres calcinées à 900°C/4h à été effectuée par diffraction des rayons X et par la microscopie électronique à balayage. Après ceci, nous avons effectué une étude diélectrique en fonction de la température et de la fréquence sur les pastilles frittées à 1000°C pendant 4h.

L'analyse cristallographique des céramiques PB_xZT montre une cristallisation des poudres dans la phase pérovskite pure avec l'apparition des phases secondaires à des concentrations supérieures à 5 %.

Les résultats obtenus par le MEB montrent une abondance des micropores, et le taux en Bi favorise le colmatage dans les céramiques. L'évolution de la constante diélectrique de ces composés (PBZT) en fonction de la température montre que les courbes suivent un comportement isotypique des céramiques, mais pour les hautes fréquences on observe apparition d'une transition qui peut due à la phase secondaire formée par le Bi.

Ce stage de fin d'étude était pour moi une occasion exceptionnelle de développer mes propres connaissances acquises lors de mon cursus universitaire à la faculté des sciences et techniques de Fès, c'est une véritable expérience professionnelle qui m'a permis de :

- Découvrir le monde de la recherche scientifique ;
- Bien maitriser les méthodes de synthèses et de caractérisation largement utilisées dans le domaine des matériaux ;
- De développer la communication interpersonnelle et le travail en groupe.

Bibliographies

1. L.MRHARRAB « Etude des propriétés physico-chimiques de $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ (0<X<0,91) et de $PbTiO_3$ pur et dopé (V, Cu, Bi, Mg, La, Ca) élaborés par voie solide » (2014)

2. M. KHACHANE. "Etude des matériaux ferroélectriques (céramiques et couches minces à base de niobates alcalino-terreux) et multicouches ferroélectriques-catalytiques pour capteur gaz". Thèse. Université du Sud Toulon Var. (2007).

3. J. M. Hassonne, Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique, French Edition, Oct. 2002

4 .J. M. Hassonne, J. L. Barton, P. Bowen, C. P. Carry, Céramiques et verres, Presses polytechniques et universutaires , EPFL (Lausanne- Suisse), Oct. 2005

5. J. F. Scott, Phys. Rev. B, 16, 2329-2331(1977).

6. B. Gerand et al. J. Solid State Chem., 29, 429 (1979).

7. A. PRATAP SINGH. « Synthesis and Characterization of Bismuth Ferrite and Lead Zirconium Titanate (BFO-PZT) Laminate Composite », School of Physics and Materials Science. Punjab (India)

8. L. D. Landau and E. M. Lifshitz, The Classical Theory of Field 2nd ed. (Pergomon London, 1962).

9. A.PRATAP SINGH « Synthesis and Characterization of Bismuth Ferrite and Lead Zirconium Titanate (BFO-PZT) Laminate Composite » School of Physics and Materials Science .Punjab (India)

10. El Alaoui Belghiti H. "Céramique Oxyfluorées de comportements ferroélectriques de structure bronze de tungstène quadratique". Thèse d'état, Faculté des Sciences-Semlalia. Université Cadi Ayyad, Marrakech. (2002).

11. V.A. Bokov and I E. Mylinkova, Sov Phys. Solid State (Eng. Transl.) (1961).

12. H. D. Megaw, Ferroelectricity in Crystals, Methuemen and Co, London (1957).

13. F. Jona and G. Shirane, Ferroelectric Crystals, Pergamon Press, Oxford (1962).

14. A. ELBASSET. "Synthèse et Caractérisation de matériaux de Titanate de Baryum purs et dopés au Strontium et au Zirconium". Thèse. Université sidi Mohammed ben Abdellah Fès. (2014)

15. M. Khachane, Etudes des matériaux ferroélectriques (ceramiques et couche minces à base de niobates alcalio-terreux et multicouche ferroélectriques-catalytiques pour capteur de gaz, Thèse de Doctorat en chimie des matériaux, Univ. Toulon (France), 2008

16. A. Aydi, Elaboration et caractérisationsdiélectriques de céramiques ferroélectriques et/ ou relaxeur de formule MSnO₃-NaNbO₃(M=Ba, Ca), Thèse de Doctorat en physique, Univ. SFAX (Tunisie), 2005

17.B.W. Land I.M.M Goldman, C.R.Acad. Sci.U.R.S.S. <u>46</u>,177 (1945).

18.W.G. Cady, piezoelectrcity, McGraw-Hill, New-York (1946).

19.B. Jaffe, R.S. Marzullo, J. Appl. Phys., Vol. 25, p 809-810 (1954).

20. D. L. Fox and J. F. Scott, Phys. C, 10, L329-331(1977).

21. F. Jona, G. Shirane, F. Mazzi and R. Pepinsky, Phys. Rev. 105, 849 (1957).

22. T. LAMCHARFI. "Elaboration par voie hydrothermale et caractérisation des céramiques ferroélectriques de type pérovskite PZT dopées au Lanthane Pb1-yLay(ZrxTi1-x)O3". Thèse d'état en physique, l'Université de Bordeaux I. (2005).

23. G. Shirane, D.A. Takeda, Phase transition in solid solutions PbZrO₃ and PbTiO₃. I. Small concentration of PbTiO₃, Journal of the physical Society of Japan, Vol.7, No.1,1952, pp.5-11.

24. G. Shirane, K. Suzuki, Crystal structure of Pb(Zr-Ti)O₃, Journal of the physical Society of Japan, Vol.7, No.3, 1952, pp.333.

25. B. Jaffe, R.S. Roth, S. Marzullo, Properties of piezoelectric ceramics in the solidesolution series lead titanate – lead zirconate-lead oxide: tin oxide and lead titanatelead hafnate, Journal of Research of the National Bureauof Standards, 1955, Vol.55, No.5, pp.239-254.

26. H. M. Barnett, Evidence for a new phase boundary in the ferroelectric lead zirconate- lead titanate system, Journal of Appleid Physics, Vol. 33, No.4, 1962 p.1606.

27. D. Berlincrout, H. H. A. Kruger, B. Jaffe, Stability of phases in modified lead zirconate with variation in pressure, electric field, temperature and composition, Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol. 25, No. 7, 1964, pp. 659- 674

28. B. Jaffe, W. R. Cook, H. Jaffe, Piezoelctric ceramics, New York: Academic Press (USA), 1971

29. F. Kahoul, Elaboration et caractérisation de céramiques PZT dopé et détermination de la frontière morphotropique (FMP), thèse doctorat en Génie chimique,Univ. Biskra (Algérie), 2013
30. N. HADI « *Structural, Dielectric and Electrical properties of* $(1-x)CaCu_3Ti_4O_{12}-xBaTiO_3$ *Ceramics* », Assian journal of chemistry (2017)

31. B. Bochu, M. N. Deschizeaux, J. C. Joubert, A. Collomb, J. Chenavas et M. Marezio. "Synthèse et caractérisation d'une série de titanates pérovskites isotypes de $CaCu_3Mn_4O_{12}$ ". J. Solid State Chem., Vol. 29(2), 291–298, (1979).

32. M. A. Subramanian et A. W. Sleight. " $ACu_3Ti_4O_{12}$ and $ACu_3Ru_4O_{12}$ perovskites : high dielectric constants and valence degeneracy". Solid State Sci., Vol. 4(3), 347–351, (2002).

33. A. P. Ramirez, M. A. Subramanian, M. Gardel, G. Blumberg, D. Li, T. Vogt et S. M. Shapiro. "Giant dielectric constant response in a copper-titanate". Solid State Commun., Vol. 115(5), 217–220, (2000).

34. F.Fadil « Synthèse et Caractérisation des Matériaux PT Matériaux PT: Mg et LN : Mg et LN : Mg et LN : Mg/Ho en : Mg/Ho en vue de Fabrication de Fibres Cristallines », FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES-FES (2012)

35. L.D. Depero, L. Sangaletti and F. Parmigiani, Structure modeling based on the oxygen sublattice feature in the peroveskite family, In Proceedings of the Symposium of Material research Society, Boston-USA 1997, 461-466

36. D.B. Assolant, Chimie physique du frittage, Edition Hermès, Paris, 1993, 348.

37. P. Cousin and R.A. Ross « Preparation of Mixed Oxyde : A Review», Matter. Sci. & Eng., A130, 119-125 (1990).

38. Sternberg, Ferroelectrics, vol. 9, p 53-67, (1989).

39. M. AMRANI « synthese et caracterisation des ceramiques CCTO pures et dopees au baryum et au lanthane », Faculté des sciences et techniques (2016)

40. COMBE Emmanuel. "Synthèse, mise en forme et frittage de céramiques thermoélectriques de formulation In2-xGexO3". L'Université de Caen Basse Normandie (France) et L'Université de Liège (Belgique). (2011).

41. C. Williams and J. Ferrié, paper presented in 5th European Solid State Oxide Fuel Cell Forum, Lucerne, Switzerland (2002).

42. N. VIART – Méthodes d'élaboration des matériaux – GDR MICO. (2014).

43. D. Zhou, H. Liu, S. Gong And D. Zhang, Key Engineering Materials, 280- 283, 1921-1924 (2005).

44. L.H. Omari « *Effet de Fe et / ou sur les propriétés structurales et diélectriques de PbTiO₃* » département *de Physique, Faculté des Sciences-DM*

45. M .KELLATI « *Elaboration par voie sol-gel et caractérisation des matériaux céramiques de type perovskite de PbTiO₃ dopes au Lanthane* », thèse de doctorat, Faculté des sciences Dhar EL Mehraz Fès ,2002

46. Zupei Yang, Hui Li, Ximei Zong, Yunfei Chang, Journal oh the European Ceramic society 26(2006) 3197-3202

47. Hongliang Du, Zhibin Pei ,Wancheng Zhou ,Fa Luo, Shaobo Qu ,Materials Science and Engineering A 421(2006) 286-289

48. *S.ELGHOLAMI* « *synthèse et caractérisation des céramiques PT élaborés par voie hydrothermale* » DESA des matériaux, Laboratoire signaux, système et composants (2003)

49. Emilie BRUYER « Propriétés structurales, électroniques et ferroélectriques de systèmes Ln2Ti2O7 (Ln =lanthanides) et d'hétérostructures SrTiO3/BiFeO3 » 2012

50. Palai, R., et al., β phase and β - γ metal-insulator transition in multiferroic BiFeO₃. Physical Review B, 2008. **77**(014110).

51.Catalan, G. and J.F. Scott, *Physics and Applications of Bismuth Ferrite*. Advanced Materials, 2009.**21**(24): p. 2463-2485

52. C. An, K. Tang, C. Wang, G. Shen, Y. Jin, Y. Qian, Mater. Res. Bull. 37 (2002) 1791.

53. M. Muneeswaran, P. Jegatheesan and N.V. Giridharan , "Synthesis of nanosized BiFeO₃ powders by co-precipitation method" Department of Physics, National Institute of Technology, Tiruchirappalli 620015, India 10 April 2012

54. Aurawan Rittidech and Panuthat Khotsongkram American Journal of applied Sciences 3(3) 1760-1762(2006)

55. K. R. M. Rao, P. Rao, A. V. Komarneni, *Reactive PZT precursor powder by coprecipitation*, Mater. Lett., vol.28, 1996, pp. 463-467

56. S. Kim, G. S. Lee, T. R. Shrout, *Fabrication of fine-grain piezoelectric ceramics using reactive calcinations*, J. Mater. Sci., vol. 26, 1991, pp. 4411-4415

57. K. K. Deb, Ferroelectrics, 82, 1988, p.45.

58. B. BARBIER. "Elaboration et caractérisation de condensateurs à base de $CaCu_3Ti_4O_{12}$ à forte permittivité relative pour l'électronique de puissance". L'Université Toulouse III - Paul Sabatier. (2009)