

Master sciences et techniques

Génie des Matériaux et des Procédés

PROJET DE FIN D'ETUDES

Pour l'Obtention du Diplôme de Master Sciences et Techniques

Synthèse et caractérisation des matériaux céramiques de type pérovskite $Pb_{(1-x)}M_xTiO_3$ avec ($M = Ba^{2+}, Mg^{2+}$)

Présenté par

KELLAH Abdessamad

Encadré par

Pr. Mohammed ZOUHAIRI

Dr. Ouafae EL GHADRAOUI

Soutenu Le 16 juillet 2021 devant le jury composé de :

- | | |
|---------------------------|-------------|
| - Pr. Tajeddine LAMCHARFI | FST, Fès. |
| - Pr. Farid ABDI | FST, Fès. |
| - Dr. Ouafae EL GHADRAOUI | FST, Fès. |
| - Pr. Mohammed ZOUHAIRI | FS, Meknès. |

Stage effectué au **Laboratoire Procédés, Matériaux et Environnement** à la Faculté des Sciences et Techniques de Fès



Année Universitaire 2020/2021

DÉDICACES

Je dédie ce travail

A mes parents

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

A ma sœur et mon frère

Pour leurs encouragements et leur affection.

A mes amis et collègues

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

A tous mes enseignants

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

Merci à vous tous.

Remerciements

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

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

Mes remerciements vont également aux professeurs membre de jury **Pr. Tajeddine LAMCHARFI, Pr. Farid ABDI, Pr. Mohammed ZOUHAIRI et Dr. Ouafae EL GHADRAOUI** qui m'ont honoré de leur présence afin de juger mon projet de fin d'étude.

Je m'adresse, aussi mes sincères considérations à Monsieur **Pr. Abdellah OULMEKKI** responsable de Master sciences et techniques « Génie des matériaux et des procédés » et je le remercie vivement de ses efforts considérables pour le bon déroulement et la réussite de notre formation.

Mes remerciements s'adressent également à toute l'équipe du laboratoire pour son accueil chaleureux et son support permanent et plus précisément le doctorant **LAHRAR El houcine** qu'a dirigé ce travail.

Finalement, mes vifs remerciements s'adressent à tous les professeurs de la filière master Génie des Matériaux et des Procédés

Liste des figures

Figure 1: (a) Structure pérovskite. (b) Arrangement des octaèdres d'oxygène dans la structure pérovskite de type ABO ₃	4
Figure 2 : Directions des déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre.....	7
Figure 3 : Représentation de Fresnel des courants I _c , I _p et I [1].....	9
Figure 4: les différents types de polarisation.....	12
Figure 5: Classement des classes cristallines selon leurs propriétés.....	13
Figure 6 : Illustration des effets piézoélectriques.....	14
Figure 7: Domaines ferroélectriques dans un matériau céramique	15
Figure 8 : Evolution de l'orientation des domaines ferroélectriques sous l'effet d'un champ.....	16
Figure 9: Cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique	17
Figure 10: Evolution de la permittivité diélectrique d'un ferroélectrique en fonction de la température..	18
Figure 11: Transition de phases et structures des mailles de BaTiO ₃	19
Figure 12: Transition de phases et structures des mailles de PbTiO ₃	20
Figure 13: Diagramme simplifié des procédés sol-gel.....	24
Figure 14 : Modèle de gélification par voie PEM.....	25
Figure 15: Etapes du procédé de déstabilisation de solutions colloïdales.	26
Figure 16: Procédure de la voie hydrothermale.....	27
Figure 17: Principe du diffractomètre à poudre	29
Figure 18: les principaux éléments du microscope électronique à balayage	30
Figure 19: Principe de fonctionnement du spectromètre Raman.....	31
Figure 20: Cycle de calcination de Pb _(1-x) Mg _x TiO ₃ et Pb _(1-x) Mg _x TiO ₃	34
Figure 21 : Diffractogramme des rayons x des poudres Pb _(1-x) Ba _x TiO ₃ calcinées à 900°C (4h).....	34
Figure 2: Un zoom sur le pic (110) dans l'intervalle 30 ≤ 2θ ≤ 34.....	35
Figure 21 : Un zoom sur le pic (200) dans l'intervalle 42 ≤ 2θ ≤ 48.....	36
Figure 242: Evolution des paramètres de maille (a et c), en fonction du taux de Ba.	37
Figure 25: Evolution de la quadracité (c/a), en fonction du taux de Ba.....	37
Figure 26: Diffractogramme des rayons x des poudres Pb _(1-x) Mg _x TiO ₃ calcinées à 900°C (4h).....	38
Figure 27: Evolution des paramètres de maille (a et c), en fonction du taux de Mg.....	39
Figure 28: Evolution de la quadracité (c/a), en fonction du taux de Mg.....	40
Figure 29: Images MEB de la poudre PT:Bax calcinées à 900°C pendant 4h.....	41
Figure 30 : Variation du volume de la maille et la taille des grains en fonction du taux de Ba	42
Figure 31: Images MEB de la poudre PT:Mg _x calcinées à 900°C pendant 4h	43
Figure 32: Variation du volume de la maille et la taille des grains en fonction du taux de Mg	44

Liste des tableaux

Tableau 1 : Évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance	5
Tableau 2:: Propriétés physico-chimiques des matériaux étudiés.....	18
Tableau 3: Produits utilisées lors de la synthèse	31
Tableau 4: les masses des oxydes utilisé lors de la Synthèse de $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ et $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{TiO}_3$	332
Tableau 5: Variation des paramètres de maille (a et c) et de la quadracité de PT:Ba_x calcinées à 900°C (4h)	35
Tableau 6: Variation des paramètres de maille et de la quadracité de PT:Mg calcinées à 900°C (4h).....	38

Table des matières

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
CHAPITRE I : GÉNÉRALITÉS ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES	3
I. La structure pérovskite ABO_3.....	3
1. Généralités.....	3
2. Condition de stabilité de la phase pérovskite.....	5
2.1 Facteur de Goldschmidt	5
2.2 L'ionicité des liaisons.....	6
3. Distorsions de la structure idéale	6
II. Généralités sur les matériaux ferroélectriques, propriétés diélectriques	7
1. Les céramiques.....	7
2. Propriétés diélectriques	8
2.1 Diélectricité.....	8
2.2 Permittivité diélectrique (ϵ_r)	8
2.3 Pertes diélectriques.....	9
2.3.1 Courant de charge.....	9
2.2.3 Courant de fuite	10
2.3.3 Facteur de dissipation	10
3. Polarisation des matériaux ferroélectriques	11
3.1 Notion de la polarisation	11
3.2 Mécanismes de polarisation	11
4. Classement des classes cristallines.....	12
5. La piézoélectricité	13
6. La pyroélectricité.....	14
7. La ferroélectricité	14
7.1 Domaines ferroélectriques	15
7.2 Le cycle d'hystérésis	16
7.3 Le point de Curie ferroélectrique T_c	17
III. Description et applications des pérovskites étudiées	18
1. Titanate de baryum $BaTiO_3$	19
1.1 Définition et structure.....	19
1.2 Transformation des phases	19
1.3 Applications.....	19
2. Titanate de Plomb $PbTiO_3$	20

2.1	Définition et structure	20
2.2	Transformation des phases	20
1.3	Applications.....	20
3.	Titanate de magnésium $MgTiO_3$	21
3.1	Définition et structure	21
3.2	Applications	21
CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES DE SYNTHESE ET DE CARACTERISATIONS DES MATERIAUX		22
I.	Techniques de synthèses	22
1	Les synthèses par voie solide	22
2	Les synthèses par voie liquide (chimique)	23
2.1	Le procédé de sol-gel	23
2.2	La synthèse hydrothermale.....	26
II.	Techniques de caractérisation	28
1.	La diffraction des rayons X.....	28
2.	La Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	29
3.	La spectroscopie Raman	30
CHAPITRE III : SYNTHESSES ET CARACTERISATIONS DES MATERIAUX		32
I.	Synthèse de $Pb_{(1-x)}Ba_xTiO_3$ et $Pb_{(1-x)}Mg_xTiO_3$ par voie solide.	32
1.	Les étapes de la synthèse par voie solide	32
1.1	Produits de départ	32
1.2	Mélange et Broyage	32
1.3	Chamottage et Calcination	33
II.	Caractérisation par la Diffraction des Rayons X.....	34
1.	Caractérisation de $Pb_{(1-x)}Ba_xTiO_3$	34
2.	Caractérisation de $Pb_{(1-x)}Mg_xTiO_3$	38
III.	La caractérisation par Microscopie Electronique à Balayage.....	41
1.	Caractérisation de $Pb_{(1-x)}Ba_xTiO_3$	42
2.	Caractérisation de $Pb_{(1-x)}Mg_xTiO_3$	43
Conclusion et prespective		45
Bibliographie		47

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les matériaux ferroélectriques de type pérovskite ABO_3 présentent un grand intérêt en raison de l'existence de phase ferroélectrique, de leur structure relativement simple qui peut permettre des interprétations théoriques et enfin de la possibilité de modifier leurs propriétés physiques par de très nombreuses substitutions ioniques. De plus ces matériaux présentent des propriétés physiques, diélectriques, électro-optiques, optiques non linéaires et électroniques performantes [1-11], qui en font des matériaux très utilisés dans de nombreuses applications dans différents domaines.

Les matériaux de structure pérovskite, dont dérive le titanate de plomb (PT), présentent un grand intérêt en raison de l'existence de phase ferroélectrique et de leur structure relativement simple, qui permet de modifier leurs propriétés physiques par plusieurs substitutions possibles. PT cristallise dans la phase tétragonale et présente plusieurs propriétés physiques, tel que la ferroélectricité la pyroélectricité et la piézoélectricité, ce qui le rend très utile pour diverses applications.

Les propriétés du titanate de plomb sont très sensibles au dopage sur le site A ou site B, de leur structure pérovskite ABO_3 . Le rôle des dopants est généralement l'amélioration des propriétés de ces matériaux en vue de leurs adaptations à des applications bien spécifiques [22].

Dans le but de modifier ces propriétés physiques du titanate de plomb, nous avons dopé le PT par Ba et puis le PT par Mg et nous avons réalisé une étude des propriétés de ces matériaux.

Plusieurs techniques ont été utilisées pour synthétiser les céramiques telles que la réaction à l'état solide, sol-gel et hydrothermale [27].

Dans notre travail, nous avons utilisé, la voie solide pour la préparation des poudres céramiques PT :Ba_x et PT :Mg_x avec ($0 \leq x \leq 1$).

Le corps de mon manuscrit se découpe en trois chapitres principaux.

Dans le premier chapitre, nous commençons par rappeler quelques généralités sur les propriétés des matériaux ferroélectriques, leurs structure pérovskite et leurs applications industrielles sont mises en évidence.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons les procédés expérimentaux utilisés pour la synthèse des matériaux céramiques, ainsi que les méthodes de caractérisation physicochimiques.

Dans le troisième chapitre, Nous présentons l'étape de la synthèse par voie solide ainsi la synthèse par voie solide des composés, $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ et $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{TiO}_3$ avec ($0 \leq x \leq 1$), et leurs caractérisations structurale .

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

CHAPITRE I

GÉNÉRALITÉS ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

Certains matériaux ont la propriété d'être ferroélectrique, c'est à dire qu'ils possèdent une polarisation électrique intrinsèque leurs conférant plusieurs propriétés physiques particulières qui en font des matériaux très utilisés dans diverses applications de technologie. Ce sont des matériaux de cette famille que j'ai étudiés, synthétisés et caractérisés. C'est pour cela que dans ce chapitre, je commence par présenter la structure pérovskite ABO_3 que possèdent certains matériaux ferroélectriques. Nous poursuivrons ensuite par une présentation de quelques généralités sur les propriétés des matériaux ferroélectriques et leurs applications industrielles.

I. La structure pérovskite ABO_3

1. Généralités

Le mot pérovskite est le nom minéral du titanate de calcium ($CaTiO_3$) mais de nombreux matériaux de formule générale ABO_3 , avec A et B deux éléments atomiques, cristallisent dans une structure de type pérovskite. Cette structure est constituée d'un réseau d'octaèdres BO_6 reliés entre eux par les sommets. La phase prototype idéale correspondant à la structure de plus haute symétrie est centrosymétrique, de symétrie cubique et de groupe ponctuel $m\bar{3}m$. Mais les matériaux pérovskites peuvent présenter une grande variété de symétries, s'éloignant de la structure idéale à cause de distorsion, rotation et déformation des mailles élémentaires ou décalage des ions A et B par rapport à leurs positions idéales.

La formule chimique générale d'une phase pérovskite est ABO_3 , où la valence des cations A est comprise entre 1 et 2 (Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K, Li...), et / ou la valence des cations B est comprise entre 3 et 5 (Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta, Nb...). La structure pérovskite idéale présente une maille cubique simple de groupe d'espace $Pm\bar{3}m$.

Les ions occupent les positions cristallographiques suivantes dans la maille figure (a) et (b).

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

- O aux centres des faces : $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

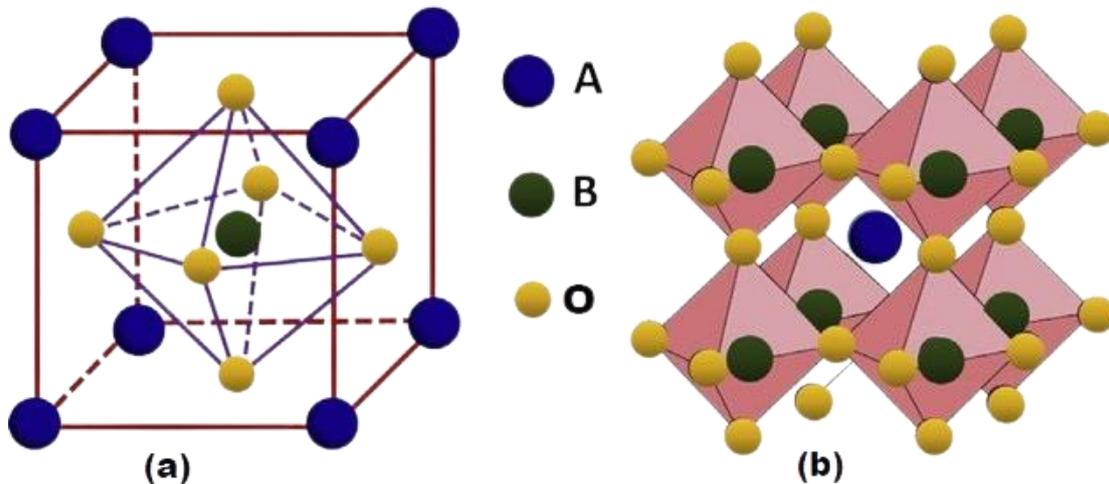


Figure 1: (a) Structure pérovskite. (b) Arrangement des octaèdres d'oxygène dans la structure pérovskite de type ABO_3

Dans la symétrie $Pm\bar{3}m$ correspondant à la structure pérovskite idéale, les pérovskites sont non polaires. Mais les structures non idéales existent et sont alors polaires. Elles correspondent à des symétries plus basses, leurs mailles présentent de légères déformations de type quadratique, orthorhombique ou rhomboédrique, dues à une très faible modification des paramètres de la maille cubique (la maille peut être distordue et non polaire, ex. : $CaSnO_3$). Ces distorsions correspondent à une déformation des octaèdres d'oxygène avec un décentrage de l'ion B [10-26].

Une classification des pérovskites peut également être proposée en fonction de la nature des sites A et B qui la compose. On peut distinguer deux types de pérovskites :

- **Les pérovskites simples** dont les sites A ou B sont occupés par un seul type d'atome : $BaTiO_3$, $PbTiO_3$, $MgTiO_3$, $KNbO_3$, $NaTaO_3$...
- **Les pérovskites complexes** dont l'un des deux sites A ou B est occupé par deux types d'atomes : $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$, $PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$, $Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$...

La répartition des divers cations dans les sites du réseau cationique B dépend de plusieurs facteurs, notamment de leur charge et de leur rayon ionique.

2. Condition de stabilité de la phase pérovskite

La stabilité de la structure pérovskite dépend essentiellement de deux paramètres nommés facteur de Goldschmidt et l'ionicté des liaisons.

2.1 Facteur de Goldschmidt

Gold Schmidt [2]. a défini un critère dimensionnel, appelé facteur de tolérance qui tient compte de la taille des ions pour caractériser les différentes structures dérivées de la structure pérovskite.

Le facteur de tolérance est donné par l'équation :

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

Où r_A , r_B et r_O sont les rayons ioniques des atomes A, B et O

D'après ce critère, la structure cubique est observée pour t très proche de 1, les limites de stabilité de la phase pérovskite (plus ou moins distordue) étant définies par t compris $0.75 \leq t \leq 1.06$ ainsi chaque distorsion de la structure cubique implique un écart de t par rapport à sa valeur idéale.

- Pour $t = 1$: tous les ions sont en contact, on aura un empilement compact parfait.
- Pour $t > 1$: l'ion B peut être mobile dans le réseau.
- Pour $t < 1$: l'ion A peut-être mobile dans le réseau.

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

$t < 0,75$ Ilménite	$0,75 < t < 1,06$ Pérovskite			$t > 1,06$ Hexagonal
	$0,75 < t < 0,96$ distorsion Orthorhombique	$0,96 < t < 0,99$ distorsion Rhomboédrique	$0,99 < t < 1,06$ Cubique	

Tableau 1 : Évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance

2.2 L'ionicité des liaisons

Le second critère de stabilité de structure est l'ionicité des liaisons. Le nombre de liaisons ioniques est proportionnel à la différence d'électronégativité entre les cations et les anions. Elle est déterminée par l'électronégativité moyenne :

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

χ_{A-O} : la différence d'électronégativité entre **A** et **O**.

χ_{B-O} : la différence d'électronégativité entre **B** et **O**.

La structure pérovskite est d'autant plus stable quand les liaisons mises en jeu présentent un fort caractère ionique. Les pérovskites de type covalent sont moins stables que les pérovskites plus ioniques comme BaTiO₃.

3. Distorsions de la structure idéale

La structure idéale est rarement rencontrée. Le plus souvent, on trouve des formes distordues, dans lesquelles la symétrie est abaissée par la rotation des octaèdres **BO₆**.

Les phases de type pérovskite idéale de symétrie Pm3m sont non polaires. Les phases polaires, elles, appartiennent à des systèmes de symétrie plus basse. En effet, leurs mailles présentent des déformations légères et variées de type quadratique, orthorhombique où même rhomboédrique, dues à une très faible déformation correspondent à un tassement des octaèdres d'oxygène avec décentrage de l'ion **B** qui se produit suivant certaines directions privilégiées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin, c'est à dire suivant (figure 2) :

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

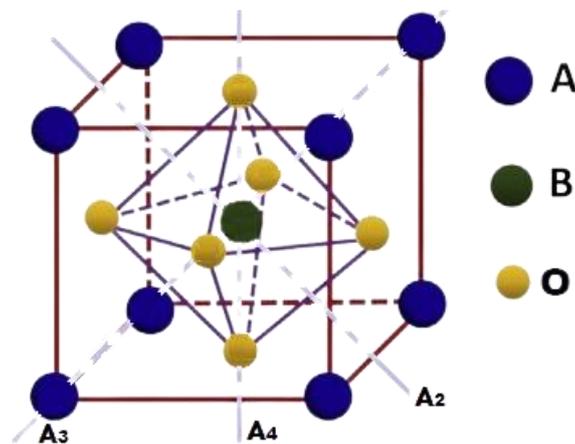


Figure 2 : Directions des déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre

Ces déplacements des ions **B** sont dus à une modification importante des forces de liaison interatomiques, en particulier une augmentation du caractère covalent des liaisons **B-O**. Le tassement de la charpente d'octaèdres d'oxygène apparaît lorsque la taille des ions **A** ne permet pas le remplissage de tout l'espace libre correspondant au site cubo octaédrique. La distance **A** l'octaèdre autour de son centre de gravité et par déplacement de ce dernier par **A** [1].

II. Généralités sur les matériaux ferroélectriques, propriétés diélectriques

1. Les céramiques

Une définition très générale d'une céramique pourrait être la suivante : une céramique est un matériau inorganique polycristallin, présentant une structure complexe de grains et joints de grains [1].

Le terme céramique échelonné souvent des objets rustiques comme les argiles, les briques et les tuiles mais le terme céramique signifie plus généralement un solide qui n'est ni un métal ni un polymère. Une céramique est un matériau solide de synthèse qui nécessite souvent des traitements thermiques pour son élaboration.

La plupart des céramiques modernes sont préparées à partir des poudres consolidées (mise en forme) et sont densifiées par un traitement thermique (le frittage). La plupart des céramiques sont des matériaux polycristallins, c'est à dire comportant un grand nombre de microcristaux bien ordonnés (grains) reliés par des zones appelées (joints de grains) [2].

2. Propriétés diélectriques

Les matériaux diélectriques parfaits contrairement aux métaux, ne possèdent pas de charges libres qui peuvent se déplacer sous l'effet d'un champ électrique extérieur. Cependant les diélectriques réels peuvent trouver des charges libres qui peuvent se déplacer que très faiblement sous l'effet d'un champ électrique. Ces charges sont créées par les impuretés et les défauts du diélectrique. Malgré l'impossibilité de ces milieux diélectrique de conduire le courant, ils présentent de nombreuses caractéristiques électriques. Les atomes qui constituent le matériau peuvent présenter des dipôles électrostatiques qui sont susceptibles d'interagir avec un champ électrique, ceci crée par la suite une polarisation reliée à ce champ électrique. La propriété principale qui décrit le diélectrique est appelé la permittivité ou la constante diélectrique [8].

2.1 Diélectricité

Les matériaux diélectriques sont des substances qui ont une faible conductivité électrique. Cette définition nous permet donc 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 charges libres dans leurs structures, à moins qu'ils soient soumis à l'action des facteurs ionisants externes provoquant la perte de leurs propriétés diélectriques.

- **Diélectriques réels**

Les matériaux diélectriques réels contiennent un certain volume de charges libres provenant des impuretés. Ainsi, dans les diélectriques, on peut également observer une très légère conduction, détectable surtout à basses fréquences.

2.2 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 [2]. Dans la littérature, on parle souvent de la constante diélectrique relative $\epsilon_r = (\epsilon / \epsilon_0)$ qui

représente le rapport entre la constante diélectrique du matériau et celle du vide prise comme référence ϵ_0 ($8,8534 \cdot 10^{-12}$ F/m). La capacité (C) de ce condensateur est exprimée par la relation.

$$C = \epsilon \cdot \left(\frac{S}{d}\right)$$

ϵ : 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 :

$$C_0 = \epsilon_0 \cdot \left(\frac{S}{d}\right)$$

Le rapport de ces deux expressions, donnent :

$$\epsilon_r = (\epsilon/\epsilon_0) = (C/C_0)$$

La quantité de charge Q devient alors

$$Q = C \cdot V = \epsilon_r \cdot C_0 \cdot V$$

Mais tous les diélectriques ne sont pas parfaits, il existe toujours à basses fréquences une faible conductivité liée à différents mécanismes microscopiques (défauts notamment). On parle alors de pertes diélectriques. Pour tenir compte de ces pertes, il convient alors d'exprimer le constant diélectrique relatif sous la forme complexe suivante :

$$\epsilon_r^* = \epsilon_r' + i \cdot \epsilon_r''$$

ϵ_r' représente la partie réelle de la permittivité relative alors que ϵ_r'' est liée aux pertes du système.

2.3 Pertes diélectriques

2.3.1 Courant de charge

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

$$Q = C_0 V \quad \text{avec } V : \text{tension } Q : \text{charge}$$

Le courant de charge est alors : $I_c = j \cdot \omega \cdot C_0 \cdot V$

J : Densité de courant

w : Pulsation

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

$$I_c = j \cdot w \cdot C \cdot V$$

2.2.3 Courant de fuite

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

$$I_p = G \cdot V$$

G est la conductance ($G=1/R$), où R est la résistance du matériau.

La (figure 3) suivant donne la représentation de Fresnel des courants I_c , I_p et I

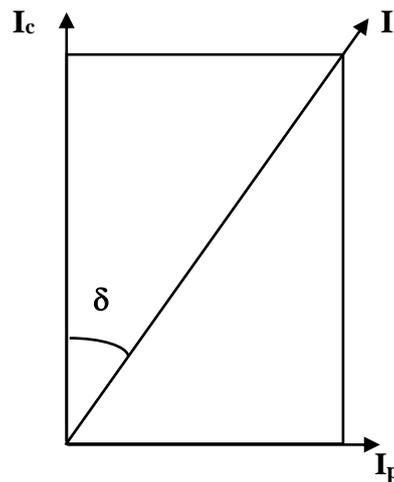


Figure 3 : Représentation de Fresnel des courants I_c , I_p et I [1].

2.3.3 Facteur de dissipation

Le facteur de dissipation (pertes diélectriques) $\tan \delta$ est par définition le rapport entre I_c et I_p

$$\tan \delta = \frac{|I_p|}{|I_c|}$$

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

$$\epsilon_r^* = \epsilon_r' - j\epsilon_r''$$

ϵ_r' : La permittivité relative réelle.

ϵ_r'' : La permittivité relative imaginaire.

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

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

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

3. Polarisation des matériaux ferroélectriques

3.1 Notion de la polarisation

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

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

3.2 Mécanismes de polarisation

La polarisation totale d'un matériau est le résultat de plusieurs contributions [1,6]. Le tableau 2 représente les différents types de polarisation.

- Une contribution électronique ;
- Une contribution ionique ;
- Une contribution dipolaire ;
- Une contribution inter faciale ;

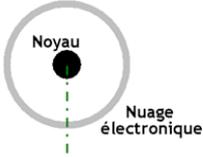
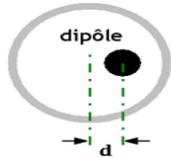
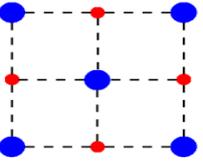
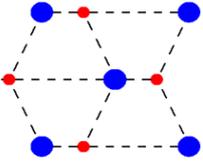
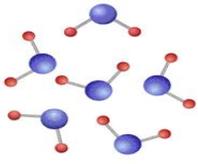
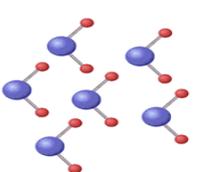
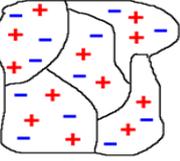
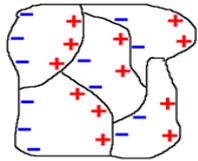
Durée d'établissement	Type de polarisabilité	En l'absence de champ $E=0$	Sous champs électrique $E \rightarrow$	Description
10^{-14} à 10^{-16} s	Electronique			Déplacement centre d'inertie du nuage électronique par rapport au centre d'inertie du noyau des atomes
10^{-10} à 10^{-13} s	Ionique ou atomique			Déplacement relatif d'ions de charges opposées les uns par autres rapport aux créant des dipôles
10^{-9} à 10^{-3} s	Dipolaire			Déplacement de dipôle permanents (molécules exemple) qui s'orientent pour être parallèle au champ (rare dans le cas de matériaux cristallins)
10^{-5} à 10^3 s	Charge d'espace ou interfaciale			Déplacement porteurs libres qui se de concentrent aux défauts, lacunes, impuretés. Joints de surfaces, grains, etc.... créant une polarisation aux interfaces

Figure 4: les différents types de polarisation

4. Classement des classes cristallines

La symétrie des cristaux solides est responsable de leurs propriétés structurales et physiques, en particulier leurs propriétés diélectriques, élastiques, piézoélectriques, optiques et bien sur ferroélectriques. Ces propriétés physiques sont donc étroitement liées à leurs structures cristallines. C'est le cas des matériaux ferroélectriques.

Il existe 32 classes cristallines dont 21 sont non centrosymétriques, parmi lesquelles 20 sont piézoélectriques. Or pour que le matériau soit piézoélectrique, sa structure doit être nécessairement non centrosymétrique. Parmi ces classes piézoélectriques, 10 sont

pyroélectriques c'est à dire des 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 être inversée sous l'action d'un champ électrique extérieur. La figure (5) résume la classification en classes cristallines des matériaux solides.

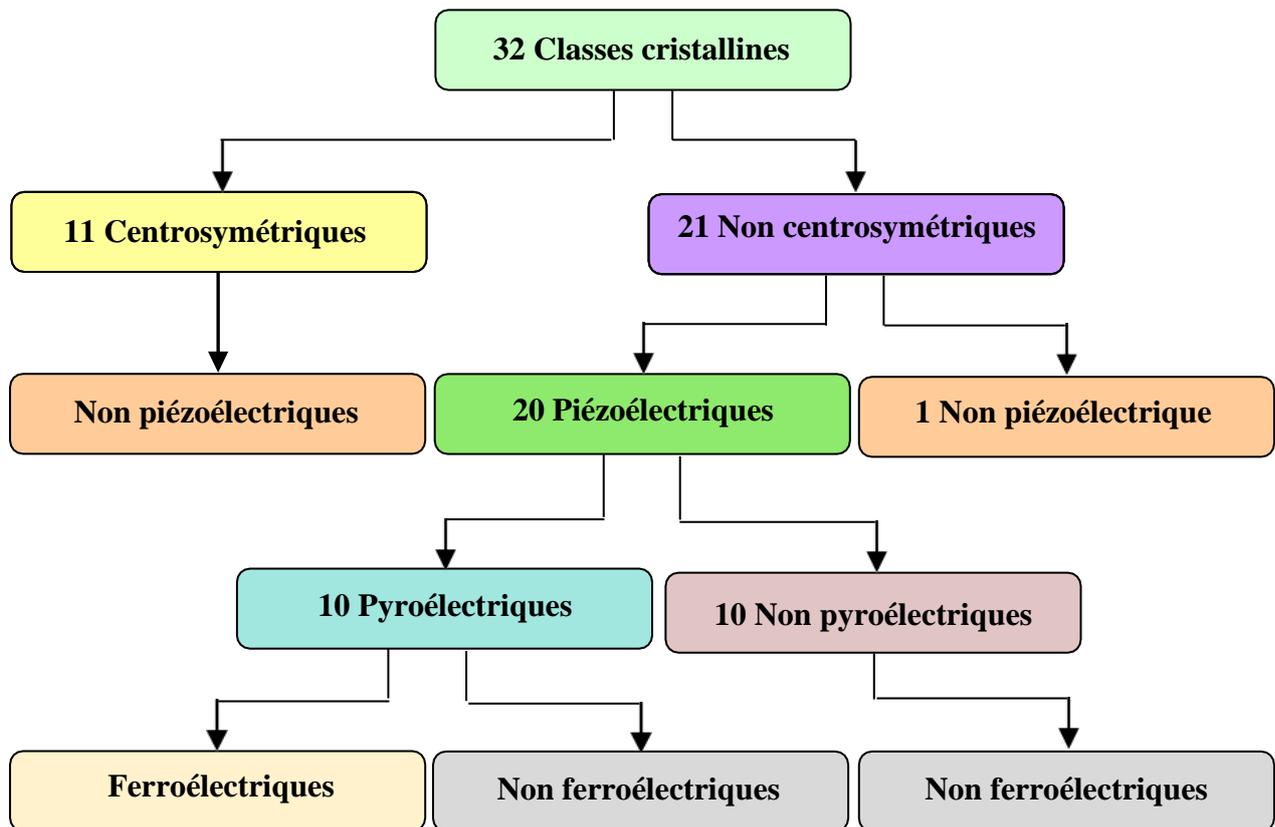


Figure 5: Classement des classes cristallines selon leurs propriétés

5. La piézoélectricité

On appelle piézoélectricité, la propriété que possède certains matériaux (cristaux, céramiques, ou polymères), à pouvoir transformer une énergie mécanique en une énergie électrique ou il s'agit d'une polarisation électrique induite par une déformation mécanique (contrainte mécanique), Cette polarisation est proportionnelle à la déformation et change de signe avec elle. Il existe un effet réciproque encore appelé effet piézoélectrique inverse. Dans ce cas, l'application d'un champ électrique externe provoquera une déformation mécanique du matériau [12].

Ce sont les frères Curie qui ont observé et expliqué l'effet direct en 1880. Lippmann [14] a ensuite déterminé théoriquement l'effet inverse qui a finalement été confirmé expérimentalement par les frères Curie [12]. Les effets piézoélectriques direct et inverse sont schématisés dans la figure (6).

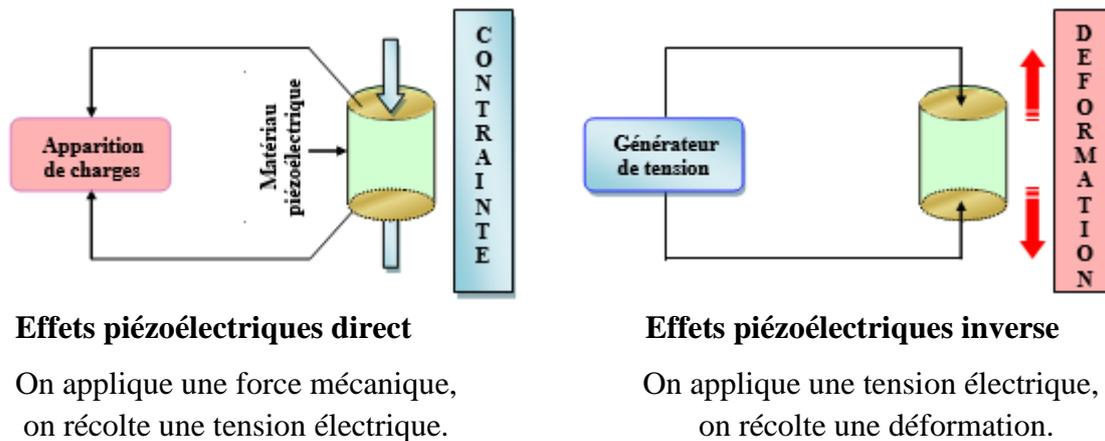


Figure 6 : Illustration des effets piézoélectriques

6. La pyroélectricité

La pyroélectricité est par définition la relaxation de charges électriques due à la variation thermique au sein du matériau. Les matériaux pyroélectriques constituent une sous classe des matériaux piézoélectriques. Cette classe est polaire c'est à dire que ces matériaux manifestent une polarisation spontanée en l'absence d'un champ électrique externe appliqué. Cette polarisation varie avec la température.

7. La ferroélectricité

Un matériau ferroélectrique possède une polarisation spontanée même en absence d'un champ électrique extérieur en dessous de la température de Curie.

Cette polarisation spontanée est susceptible d'être réorientée ou même renversée sous l'action du champ électrique extérieur [15-16].

La plupart des matériaux ferroélectriques sont fabriqués sous forme de céramiques polycristallines, mais il est possible d'obtenir ces matériaux sous forme de monocristaux, qui sont par ailleurs souvent extrêmement fragiles [17-18]. Les céramiques polycristallines ferroélectriques sont formées de grains et par conséquent de joints de grains. Le grain est composé par des domaines pouvant avoir des dipôles orientés dans la même direction. Chaque domaine présente donc sa propre polarisation spontanée et deux domaines adjacents possédant

des directions de polarisation différentes définies par la symétrie cristalline sont séparés par une frontière appelée mur de domaine. Sous sollicitation électrique ou mécanique, les murs de domaines se déplacent et leur mouvement est responsable de certaines pertes d'énergies dans la céramique [19-21].

7.1 Domaines ferroélectriques

Les domaines ferroélectriques se forment généralement pour minimiser l'énergie élastique, associée aux contraintes mécaniques subies par le matériau lors de la transition de phase, et forment entre eux des angles qui diffèrent selon la structure de la phase en présence [22]:

- 90° et 180° dans la phase quadratique.
- 71° et 109° et 180° dans la phase rhomboédrique.

Les domaines à 90° minimisent l'énergie élastique alors que les domaines à 180° minimisent l'énergie électrique.

Dans les matériaux de structure pérovskite, les domaines à 180° basculent complètement, car le réseau ne subit pas de déformation structurale. En revanche, les domaines à 71° , 109° , 90° induisent des déformations importantes du réseau cristallin qui se traduisent par une réorientation partielle de ces domaines figure (7).

La figure (8) présente le mécanisme d'orientation des domaines lors de l'étape de polarisation d'un polycristallin ferroélectrique [23,24].

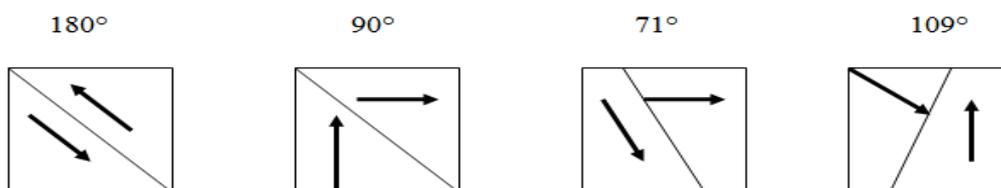


Figure 7: Domaines ferroélectriques dans un matériau céramique

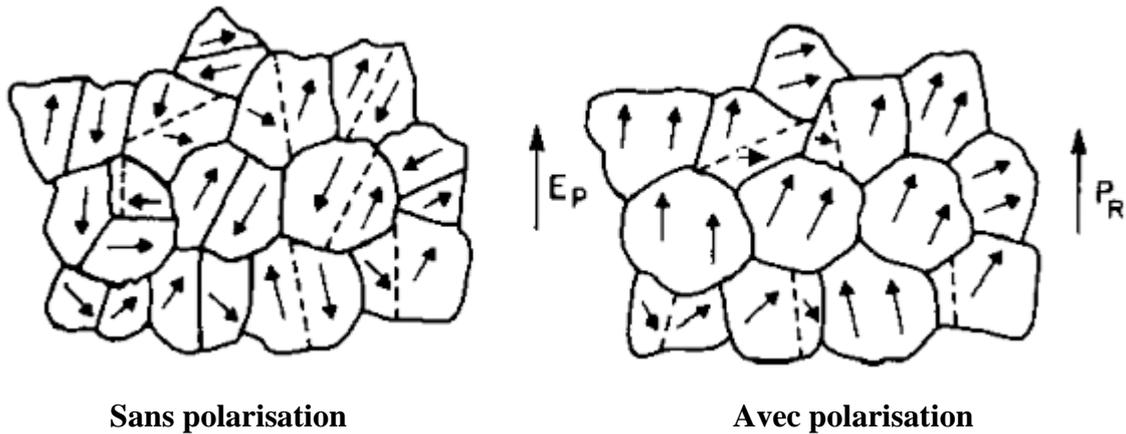


Figure 8 : Evolution de l'orientation des domaines ferroélectriques sous l'effet d'un champ

7.2 Le cycle d'hystérésis

Le changement de polarisation du matériau ferroélectrique décrit un cycle d'hystérésis en fonction du champ électrique appliqué. Ce phénomène est illustré figure (9) présentant la caractéristique $P=f(E)$ avec P , la polarisation et E , le champ électrique.

Tant que le champ électrique appliqué est faible, le nombre de domaines reste inchangé, et la polarisation dépend linéairement du champ électrique (arc (OA)). Lorsqu'il s'intensifie, les domaines orientés « défavorablement » (i.e. dans le sens opposé au champ électrique) disparaissent, ce qui provoque une augmentation brutale de la polarisation (arc (AB)).

Il existe une tension au-delà de laquelle tous les domaines sont orientés dans la même direction (point B). C'est le stade de saturation, pour lequel l'échantillon ferroélectrique est monodomaine, et la polarisation dépend à nouveau linéairement du champ électrique.

Lorsque le champ électrique diminue, la polarisation baisse. Nous retrouvons une propriété fondamentale des matériaux ferroélectriques, qui conservent une polarisation, $P_r \neq 0$, en l'absence de champ électrique, dite rémanente. La polarisation s'annule lorsque le champ électrique atteint une certaine valeur $-E_c < 0$ appelée champ coercitif. Encore une fois, lorsque le champ appliqué est suffisamment intense, un seul domaine subsiste (point C) [3].

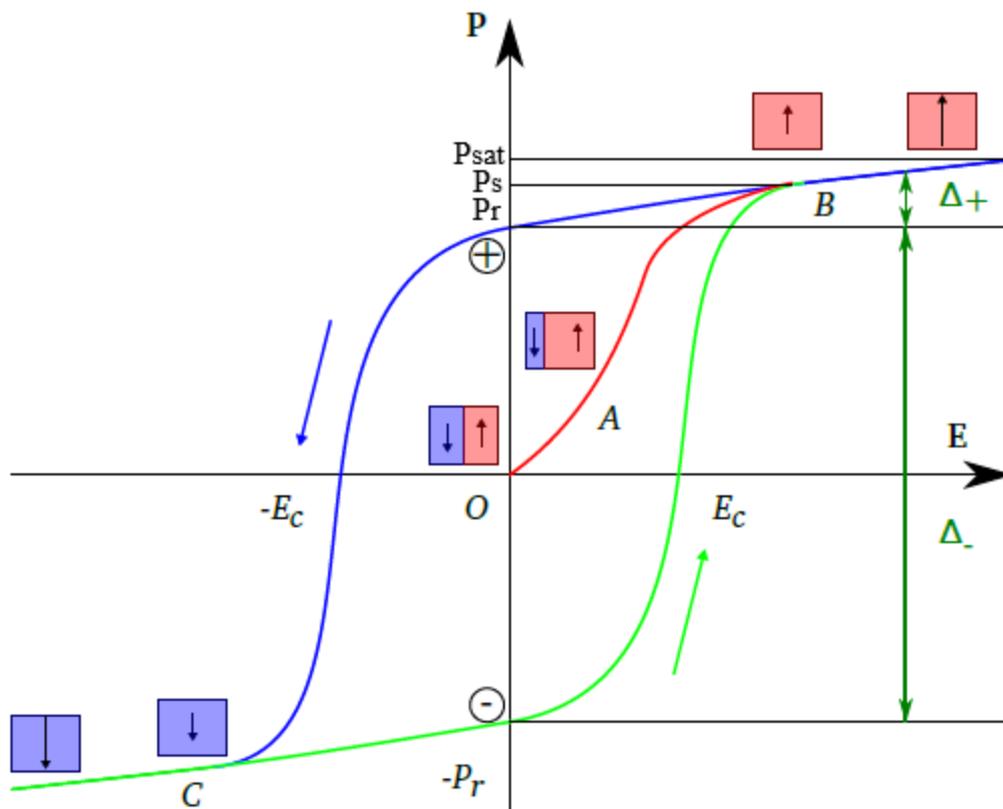


Figure 9: Cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique

7.3 Le point de Curie ferroélectrique T_c

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

La transition de phase de l'état ferroélectrique ($T < T_c$) vers l'état paraélectrique ($T > T_c$) se manifeste par un maximum de la permittivité diélectrique en fonction de la température figure (10) [6]. Les matériaux ferroélectriques ont un comportement près de la température de curie (fortes valeurs des constantes diélectriques et piézoélectriques).

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

$$\epsilon_r(T) = \frac{C}{T - T_0}$$

Avec C : constante de Curie

T : température absolue (K)

T_0 : température de Curie-Weiss (K).

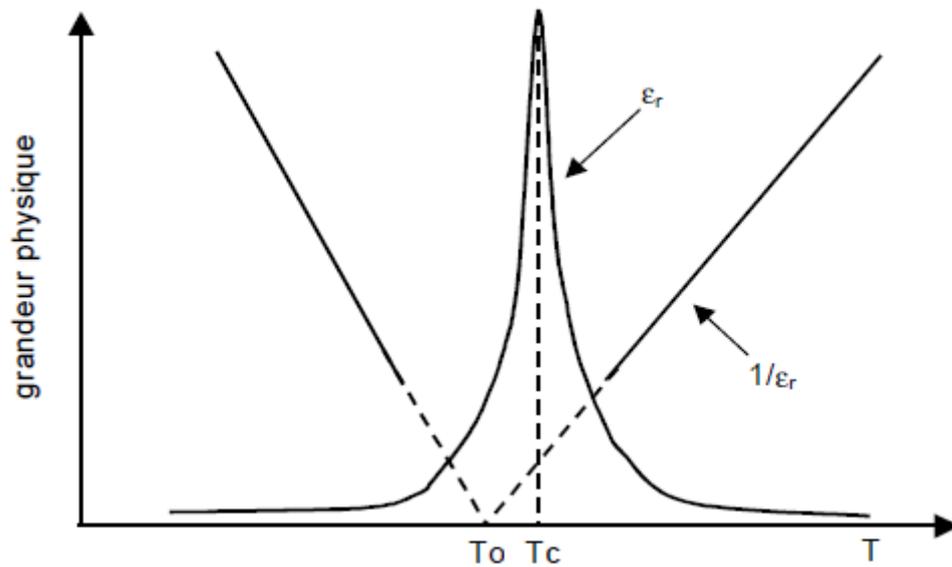


Figure 10 : Evolution de la permittivité diélectrique d'un ferroélectrique en fonction de la température.

III. Description et applications des pérovskites étudiées

Le tableau suivant résume les propriétés physico-chimiques des matériaux étudiés

	MgTiO ₃	PbTiO ₃	BaTiO ₃
Rayon ionique A²⁺ (Å)	0,72	1,19	1,35
Structure cristalline	Rhomboédrique	Quadratique	Quadratique
Groupe d'espace	R $\bar{3}$	P _{4mm}	P _{4mm}
Paramètre la maille (Å)	a = b = 5.054 c = 13.899	a = b = 3,899 c = 4,155	a = b = 3,995 c = 4,034
Température de curie (°K)	-	763	393
Constante diélectrique ε_r	16	200	>1 000
Facteur de tolérance	0,7458	0,9111	0,9674
Température de fusion (°C)	1610	1756	1 625

Tableau 2: Propriétés physico-chimiques des matériaux étudiés

1. Titanate de baryum BaTiO_3

1.1 Définition et structure

Le titanate de baryum est un matériau ferroélectrique qui cristallise dans une structure tétragonale (quadratique) à température ambiante, du groupe d'espace $P4mm$, avec paramètres de la maille sont : $a = b = 3.986 \text{ \AA}$, $c = 4.026 \text{ \AA}$.

1.2. Transformation des phases

Le titanate de baryum subit trois transformations cristallographiques La figure (11) montre les différents changements de phase et la maille quadratique et cubique.

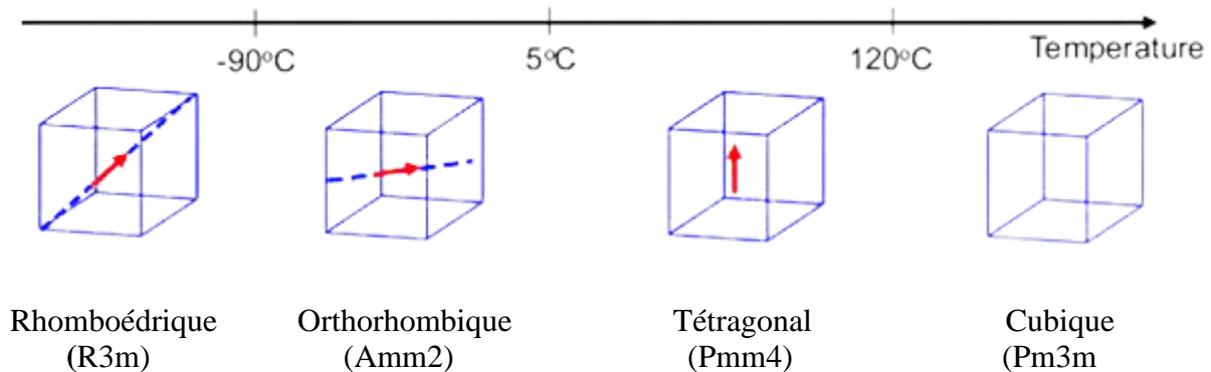


Figure 11 : Transition de phases et structures des mailles de BaTiO_3

La phase cubique stable à haute température est non polaire. La symétrie de cette phase est centrosymétrique et non piézoélectrique, alors que les phases quadratiques, orthorhombique et rhomboédrique présentent une polarisation spontanée et sont ferroélectriques.

1.3. Applications

Le titanate de baryum est utilisé par les industries électroniques comme matériau de base dans la fabrication des :

- Condensateurs multicouches (MLCC's) ;
- Condensateurs à couches d'arrêt (BLC) ;
- Thermistors PTCR ;
- Détecteurs de gaz et des détecteurs d'humidité ;

BaTiO_3 n'est pas généralement utilisé à l'état pur, mais il est dopé avec des additifs spéciaux pour moduler ses propriétés dans le but d'applications bien spécifiques. Ces dopants ont pour rôle de créer des défauts électroniques au sein de la pérovskite.

2 Titanate de Plomb PbTiO_3

2.1 Définition et structure

Le Titanate de Plomb est une structure pérovskite ferroélectrique de même type que BaTiO_3 ($c/a > 1$). C'est un matériau piézoélectrique très utilisé à cause de sa haute température de Curie $T_C = 490^\circ\text{C}$ et de sa basse constante diélectrique $\epsilon_r = 200$, du groupe d'espace P_4mm , avec paramètres de la maille sont $a = b = 3,899 \text{ \AA}$ $c = 4,155 \text{ \AA}$

2.2 Transformation des phases

Le titanate de Plomb subit une seule transition de phase à 490°C (point de Curie assez élevé). La structure quadratique est dérivée de la phase cubique par un léger déplacement des atomes Ti^{4+} et Pb^{2+}

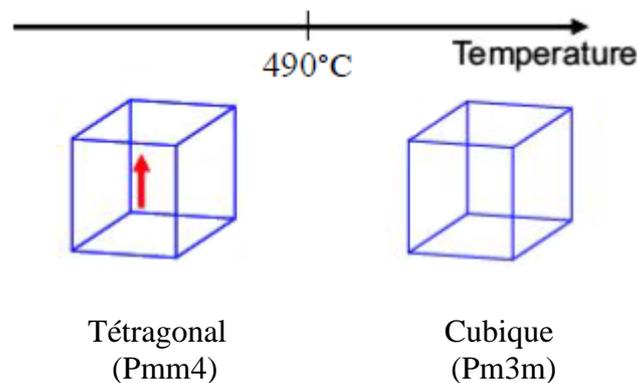


Figure 12 : Transition de phases et structures des mailles de PbTiO_3

1.3. Applications

Le titanate de plomb est utilisé par les industries électroniques comme matériau de base dans la fabrication des [4].:

- Mémoires vives RAM général utilisées dans les ordinateurs les téléphones ... ;
- Capteurs à ultrasons ;
- Détecteurs infrarouges ;
- Modulateurs de lumière ;

3. Titanate de magnésium MgTiO_3

3.1 Définition et structure

Le titanate de magnésium, MgTiO_3 est une pérovskite rhomboédrique à température ambiante de groupe d'espace $R\bar{3}$ et les paramètres de maille sont : $a= b = 5,09 \text{ \AA}$, $c = 14,09 \text{ \AA}$. C'est un matériau très utilisé à cause de sa faible perte diélectrique et de sa basse constante diélectrique $\epsilon_r = 16$ [7].

3.2 Applications

Le titanate de magnésium est utilisé par les industries électroniques comme matériau de base dans la fabrication des [5-7] .:

- Dispositifs de stockage de données ;
- Condensateurs multicouches à armatures non noble (BME MLCC) ;
- Les antennes micro-ondes ;

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES DE SYNTHÈSE ET DE CARACTERISATIONS DES MATERIAUX

Dans ce chapitre, je commencerai par la présentation des principales méthodes de synthèse et mise en forme des céramiques et parmi elles, celles que j'ai utilisé dans ce travail. Ensuite, je présenterai un ensemble de techniques de base utilisées pour leurs caractérisations.

I. Techniques de synthèses

La préparation de poudre est également une étape importante pour la mise en œuvre d'une céramique massive. Il existe différentes techniques d'élaboration de poudre qui peuvent être séparées en deux catégories :

- Synthèse par voie solide.
- Synthèse par voie liquide (chimique).

Je présente maintenant ces deux techniques.

1. Les synthèses par voie solide

C'est le mode de préparation le plus classique, très utilisé dans l'industrie. Il consiste à faire un mélange de plusieurs solides (oxydes et/ou des carbonates) à une température inférieure à leurs températures de fusion respectives de telle sorte que la réaction s'effectue à l'état solide. Une telle réaction se produit d'abord à l'interface entre les grains des solides, puis se poursuit par diffusion des réactifs du cœur vers l'interface réactionnelle. L'élévation de la température accélère ce processus de diffusion à travers le solide. Cette diffusion est souvent l'étape limitante. En dépit d'une utilisation très répandue, cette méthode simple présente cependant plusieurs inconvénients :

- Faible vitesse des réactions à l'état solide, cette vitesse dépend du cycle thermique utilisé (vitesse de chauffage et temps de recuit).

- Mise en jeu de hautes températures qui nécessitent l'apport de grandes quantités d'énergie.
- Inhomogénéité de la composition du produit final obtenu, la composition moyenne étant différente de la composition souhaitée.

Pour éviter ces inconvénients et améliorer la qualité du produit synthétisé, on fait appel à des méthodes telles que les techniques hydrothermales ou la méthode sol-gel. Ces méthodes présentent l'avantage d'opérer à des températures plus faibles que celles utilisées dans la voie solide [11].

2. Les synthèses par voie liquide (chimique)

La synthèse par voie liquide permet l'obtention des poudres à répartition chimique homogène. Elle est définie par la transformation d'une solution organométallique en un matériau solide. Les trois techniques principales sont : le procédé de sol gel et le procédé hydrothermal.

2.1 Le procédé de sol-gel

Ce procédé consiste à former un solide à partir de précurseurs en solution. Les précurseurs sont généralement des alcoxydes (organométalliques), de formule générale $M(OR)_n$ où M est le métal et R le groupe alkyl. Cette technique de chimie douce (synthèse à basse température) met en jeu des réactions de polymérisation inorganique en phase aqueuse, qui contribuent à la formation de deux états : le sol et le gel.

Le sol peut être défini comme une dispersion stable de précurseurs organométalliques dans un solvant. L'hydrolyse partielle de ce sol, en milieu acide crée une structure tridimensionnelle appelée gel. Le gel est un solide riche en liquide retenu dans sa masse, dont la structure est faite de particules formant un réseau [6]. Ce gel est ensuite séché pour former le xérogel puis calciné à température relativement basse pour obtenir l'oxyde désiré. La synthèse sol-gel conduit à des poudres d'excellente qualité, chimiquement et géométriquement homogène, mais ce procédé est coûteux et difficile à mettre en œuvre.

Deux techniques sont utilisées pour obtenir un gel à partir d'un sol : la polymérisation d'espèces moléculaires (PEM) et la déstabilisation de solutions colloïdales (DSC) figure (13) [6].

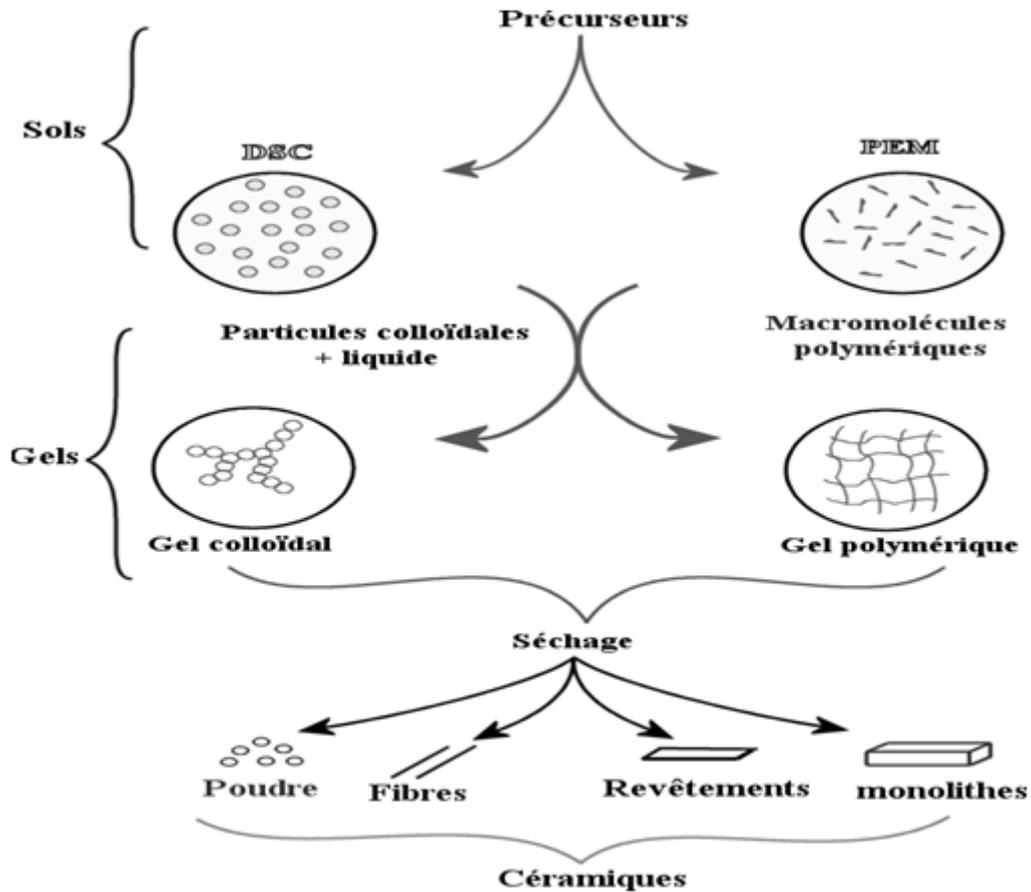


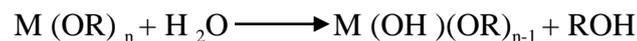
Figure 13: Diagramme simplifié des procédés sol-gel.

a. La polymérisation d'espèces moléculaires (PEM)

La PEM est basée sur le contrôle des réactions d'hydrolyse et de condensation polymérisation des composés organiques en solution. En phase organique, la polymérisation est fonction du choix de l'acide et elle est irréversible figure (14).

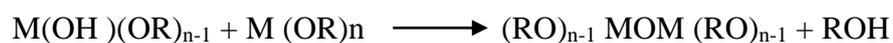
Dans le cas où le précurseur est un alcoxyde $M(OR)_n$, (M : un atome métallique, R : une chaîne alkyle), on obtient après hydrolyse et polymérisation : un oxyde polymérique ($M-OM$).

La réaction d'hydrolyse peut être schématisée comme suit :



L'hydrolyse non contrôlée conduit à une précipitation de l'oxyde hydraté. Le contrôle du rapport : eau / alcoxyde est nécessaire.

Deux schémas sont possibles pour la polymérisation :



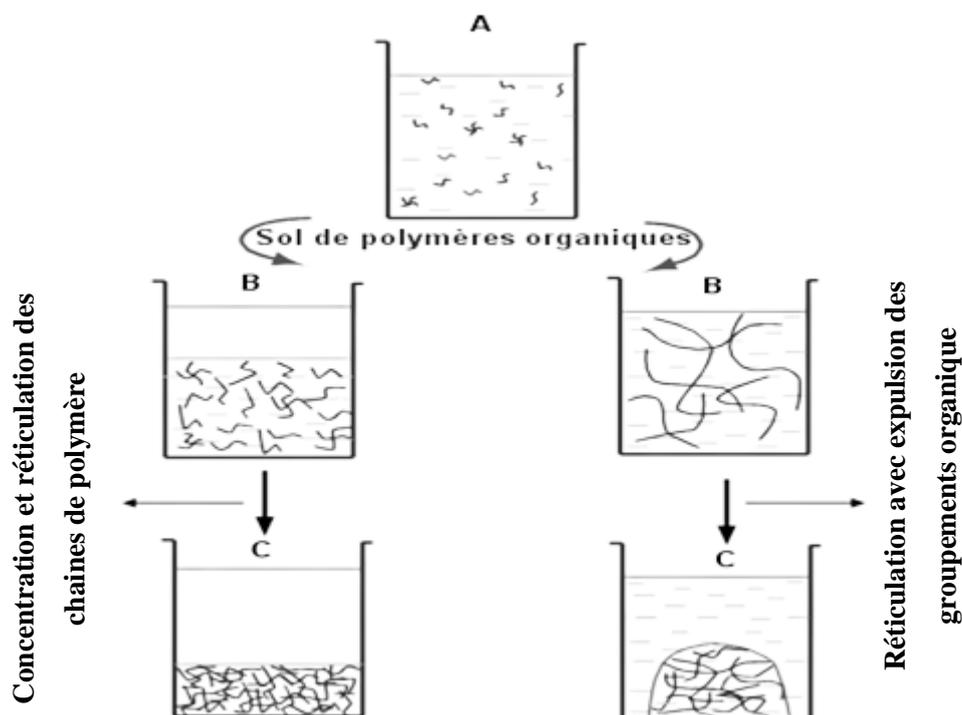


Figure 14 : Modèle de gélification par voie PEM.

b- La déstabilisation de solutions colloïdales (DSC)

Dans cette méthode, la solution colloïdale est obtenue par peptisation (formation d'une dispersion stable de particules colloïdale), puis déstabilisée au niveau des interactions entre les particules [7]. La description des différentes étapes de la DSC est illustrée sur la figure (15).

Dans le cas d'un alcoxyde $n M(OR)_n$, les étapes de la DSC sont les suivantes :

- Hydrolyse de l'alcoxyde, qui donne lieu à un précipité blanc d'oxydes hydratés ($MO_2 \cdot nH_2O$) ou d'hydroxyde métallique ($MO(OH)_2 \cdot nH_2O$) (a).
- Peptisation de cette suspension d'hydroxyde métallique par ajout d'électrolyte (HNO_3 , NH_4OH) . La peptisation consiste à créer une charge sur la surface des particules par adsorption ou désorption de proton ; ensuite les répulsions entre les particules de même charge dans le milieu liquide permettent d'obtenir le sol (b).
- Déstabilisation du sol par ajout d'électrolyte (acide ou base) ou évaporation du solvant permettant l'obtention du gel (c).

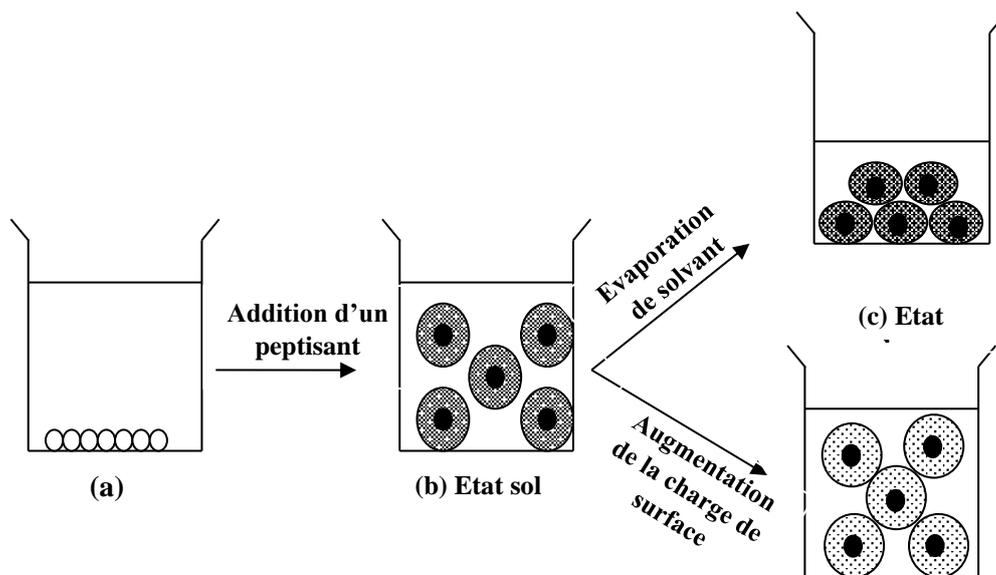


Figure 15 : Etapes du procédé de déstabilisation de solutions colloïdales.

La méthode sol-gel présente de nombreux avantages qui sont en fait liés au rôle du précurseur organique intermédiaire possédant plusieurs fonctions [8]:

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

2.2 La synthèse hydrothermale

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

La réaction se produit entre 100 et 350°C et la pression à l'intérieur de l'autoclave peut atteindre 15MPa [16]. Il est important de noter que la pression générée par le système est la fonction du taux de remplissage de la cuve, de la température de chauffage ainsi que des réactifs utilisés.

D'autres paramètres qui interviennent dans cette méthode de synthèse sont : le temps, la température, le pH et comme citer auparavant la nature des réactifs [17].

Le mode opératoire général de la formation des céramiques par voie hydrothermale fut proposé par DAWSON en 1988 [9], selon l'organigramme présenté sur la figure (16).

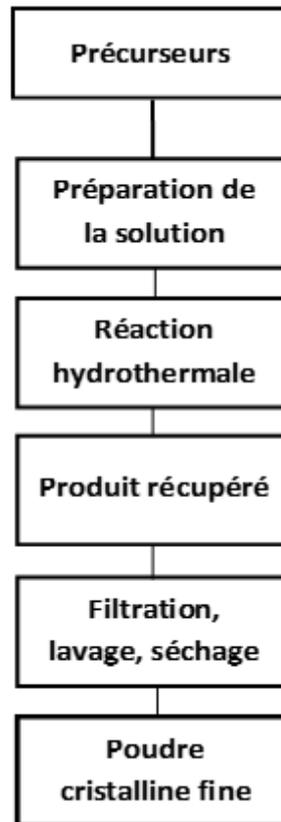


Figure 16 : Procédure de la voie hydrothermale

Comparées aux autres méthodes de préparation par voie chimique, les avantages de la méthode hydrothermale sont :

- Le contrôle de la taille et de la forme des grains, l'obtention de poudres très fines et de morphologie assez régulière ;
- L'élimination du problème de volatilité des produits et (ou) contaminations, ce qui permet d'avoir une bonne stœchiométrie et des produits purs ;
- L'économie financière et énergétique de la méthode ;
- Tous les produits sont récupérés après la réaction hydrothermale, donc peuvent être recyclés, ce qui est bénéfique pour l'environnement ;
- La réaction hydrothermale se fait à température relativement faible (<300°C), ce qui permet d'éviter la formation d'agglomérats causés par la température ;

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

- Les réactifs utilisés ;
- Les conditions de la température et de la pression ;
- Le temps de réaction ;

- Les conditions de pH du milieu...
- Du fait de ce grand nombre de paramètres lors de la synthèse, les réactions sont parfois non-reproductibles et conduisent souvent à l'obtention de produits polyphasiques ;

II. Techniques de caractérisation

1. La diffraction des rayons X

La diffractométrie de rayons X (figure 17) est une méthode d'analyse physicochimique. 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. Il 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).

Il existe des diffractomètres permettant la caractérisation des poudres et d'autres pour la caractérisation des solides, la différence portant essentiellement sur la tête porte échantillon.

Dans le cas du diffractomètre utilisé pour la caractérisation de nos poudres et céramiques, il est nécessaire de préparer l'échantillon sous la forme d'une poudre aplanie dans une coupelle, ou bien sous la forme d'une plaquette solide plate. Les rayons X bombardent cet échantillon, et un détecteur fait le tour de l'échantillon pour mesurer l'intensité diffractée des rayons X. Pour des raisons expérimentales permettant un moyennage de la réponse, on fait tourner l'échantillon en même temps, ou éventuellement on fait tourner le tube produisant les rayons X.

Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante, dite loi de Bragg [16]:

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

Avec :

- **d** : distance inter-réticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques ;
- **θ** : angle de Bragg = demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) ;
- **n** = ordre de diffraction (nombre entier) ;
- **λ** = longueur d'onde des rayons X.

Le rayon diffracté est transmis sous forme de signal qui est amplifié et enregistré sous forme d'un diagramme $I=f(2\theta)$, la courbe obtenue s'appelle le diffractogramme.

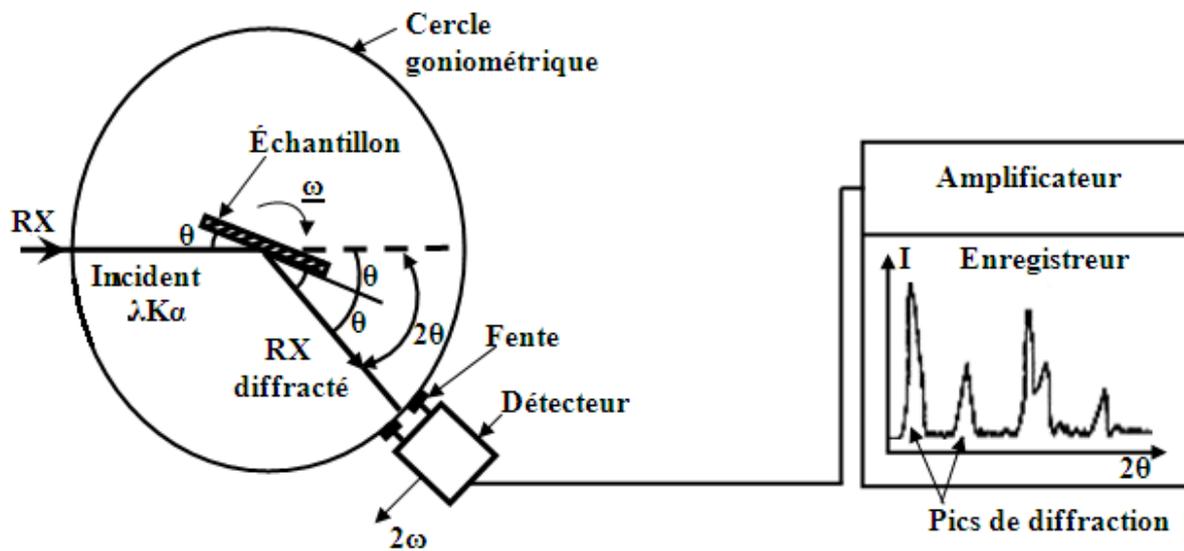


Figure 17: Principe du diffractomètre à poudre

2. La Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution, de la surface d'un échantillon (figure 18).

Le bombardement de l'échantillon par des électrons conduit à un spectre constitué par une série de raies monochromatiques dont les intensités sont fonctions des concentrations des électrons existants. La longueur d'onde de chaque raie est caractéristique de la structure électronique d'un élément donné. L'interaction électrons-matière donne naissance à divers signaux électriques qui traduisent des informations sur l'objet dont ils sont issus ; par exemple les électrons secondaires du faisceau primaire étant faiblement énergétiques (50 eV), ils donneront des renseignements quantitatifs de la surface de l'échantillon. Le microscope électronique à balayage (MEB), renseigne aussi sur la morphologie du précipité et des cristaux.

En effet, on peut balayer l'échantillon par une sonde électronique qui émet des informations de diverses formes qui sont transformées en signal électronique. Il y a donc une correspondance ponctuelle entre un point de l'objet et un point de l'image sur l'écran à un moment donné. L'image est retransmise point par point et ne devient complète qu'après une période de

balayage. L'analyse quantitative nécessite la planéité de l'échantillon et exige une bonne conductivité électronique.

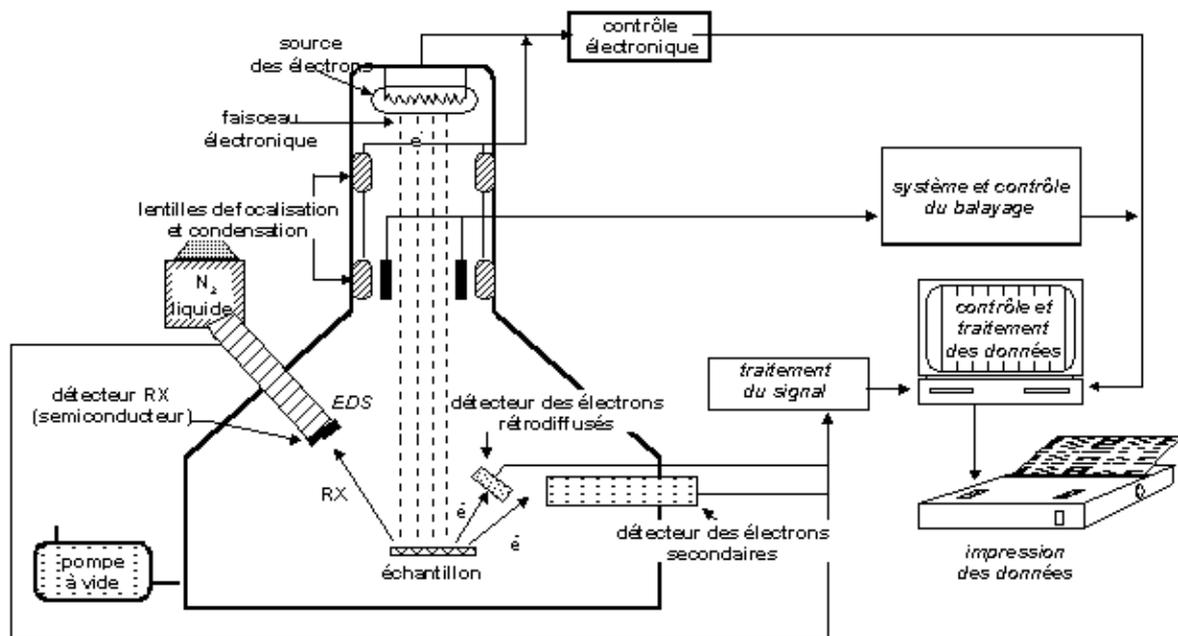


Figure 18: les principaux éléments du microscope électronique à balayage

3. La spectroscopie Raman

Le principe de la spectroscopie Raman est relativement simple. Il consiste à envoyer une lumière monochromatique (une seule couleur et pas un mélange) sur l'échantillon à étudier et à analyser la lumière diffusée. Le processus mis en jeu est le suivant : les photons incidents sont absorbés et leur énergie sert à créer des photons diffusés et à créer (processus Stokes) ou détruire (processus anti-Stokes) des vibrations dans l'échantillon étudié.

Pour réaliser une expérience de diffusion Raman, il faut focaliser de la lumière (en général un laser) sur l'échantillon à étudier à l'aide d'une lentille. Ensuite la lumière diffusée est recueillie à l'aide d'une autre lentille et est envoyée dans un monochromateur, puis son intensité est mesurée à l'aide d'un photomultiplicateur ou un capteur optoélectronique de type CCD. Dans un spectromètre Raman classique, la lumière diffusée est plutôt détectée dans une direction autre que celle de la lumière incidente sur l'échantillon. Dans les spectromètres micro-Raman actuels et dans la technique de Raman rétrodiffusé, la lumière diffusée est détectée dans la direction parallèle opposée à la lumière incidente à travers le même objectif.

La spectroscopie Raman a d'importantes applications analytiques industrielles [18-21], par exemple :

- La détermination de la structure chimique.
- La détermination du pourcentage de cristallinité pour les polymères.
- L'étude des forces inter et intra moléculaires (liaisons hydrogènes).
- L'étude de l'orientation des molécules (polarisation) etc...

Cette technique donne, dans certains cas, des informations à la fois qualitative et quantitative. Dans notre cas, elle a été utilisée pour déterminer la structure interne (locale) et ainsi voir l'effet du dopage sur cette structure locale. La spectroscopie Raman peut être utilisée pour caractériser le désordre présent dans un matériau céramique.

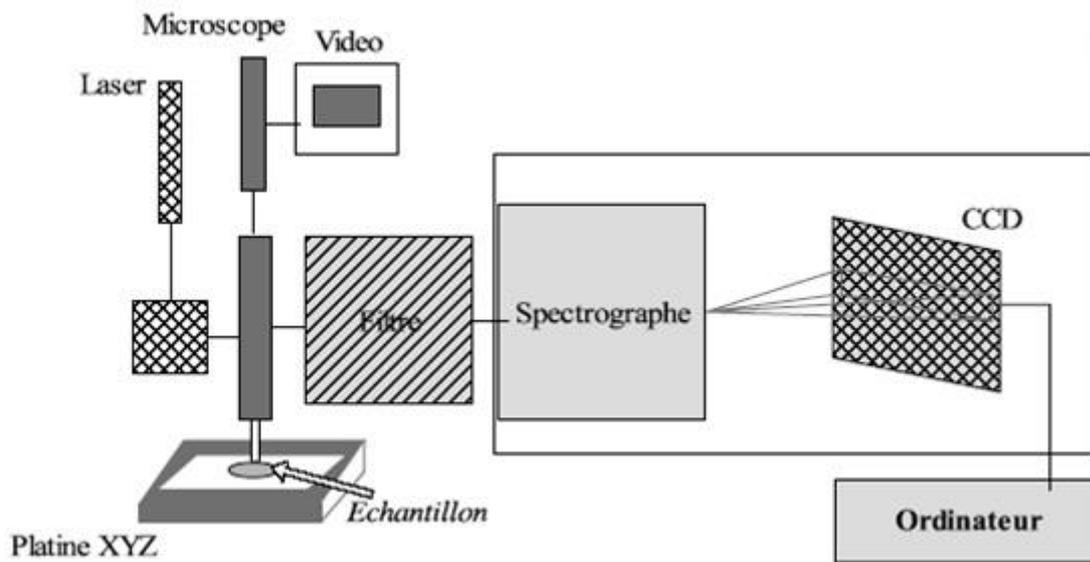


Figure 19 : Principe de fonctionnement du spectromètre Raman.

CHAPITRE III

SYNTHESES ET CARACTERISATIONS DES MATERIAUX

Dans ce chapitre, Nous présentons l'étape de la synthèse par voie solide que nous avons adopté pour la préparation de nos céramiques $Pb_{(1-x)}Ba_xTiO_3$ et $Pb_{(1-x)}Mg_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$). et nous présenterons et interpréterons les résultats obtenus lors de leurs caractérisations par la diffraction des rayons x et microscopie électronique à balayage.

I. Synthèse de $Pb_{(1-x)}Ba_xTiO_3$ et $Pb_{(1-x)}Mg_xTiO_3$ par voie solide.

1. Les étapes de la synthèse par voie solide

1.1 Produits de départ

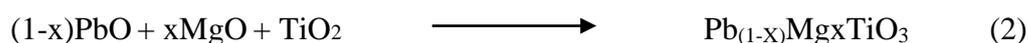
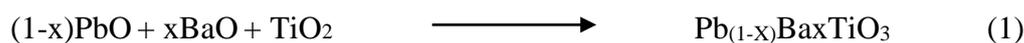
La synthèse des composées est réalisée sous forme de poudres à l'état solide à partir des oxydes BaO, TiO_2 , PbO et MgO qui sont des produits commerciaux dont la pureté et le fabricant sont précisées dans le tableau suivant.

Produits	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Fournisseur	Température de fusion (°C)
BaO	153,33	99	Riedel-de Haen	1 920
TiO_2	79,866	99	Riedel-de Haen	1 843
PbO	223,2	99	Riedel-de Haen	888
MgO	40,304	99	Riedel-de Haen	2 852

Tableau 3: Produits utilisées lors de la synthèse

1.2 Mélange et Broyage

Les produits de départ sont pris en quantités stœchiométriques correspondant à la valeur de x, selon les réactions (1) et (2) ci-dessous. Le mélange réactionnel obtenu, est broyé et homogénéisé pendant une heure dans un mortier en porcelaine. Cette opération a pour but de réduire la taille des particules et de favoriser l'homogénéité du mélange.



Les masses des oxydes de BaO, TiO₂, PbO et MgO, pour préparer 2.5 g de Pb_(1-x)Ba_xTiO₃ et 2.5 g Pb_(1-x)Mg_xTiO₃ selon la valeur de X (0 ≤ x ≤ 1)..

X	m(BaO)	m(TiO ₂)	m(PbO)
0	0	0,659	1,841
0,1	0,164	0,674	1,696
0,2	0,329	0,691	1,544
0,3	0,493	0,708	1,385
0,4	0,658	0,726	1,217
0,5	0,822	0,745	1,041
0,6	0,986	0,765	0,855
0,7	1,151	0,786	0,659
0,8	1,315	0,808	0,452
0,9	1,479	0,831	0,232
1	1,644	0,856	0

X	m(PbO)	m(TiO ₂)	m(MgO)
0	1,841	0,659	0,000
0,1	1,763	0,701	0,035
0,2	1,675	0,749	0,076
0,3	1,574	0,804	0,122
0,4	1,456	0,868	0,175
0,5	1,318	0,944	0,238
0,6	1,155	1,033	0,313
0,7	0,956	1,141	0,403
0,8	0,712	1,274	0,514
0,9	0,403	1,442	0,655
1	0,000	1,662	0,838

Tableau 4: les masses des oxydes utilisé lors de la Synthèse de Pb_(1-x)Ba_xTiO₃ et Pb_(1-x)Mg_xTiO₃

1.3 Chamottage et Calcination

Le mélange est ensuite subit au chamottage à 400°C pendant deux heures avec une montée de température du four de 5°C/min pour éviter l'éjection de la poudre, Ce premier traitement est utile pour faire dégager quelques traces des impuretés

Le produit obtenu est enfin calciné à 900°C pendant 4 heures dans un four programmable selon un cycle thermique adopté au laboratoire (Figure 20). La température et le temps de calcination de la poudre au niveau du deuxième palier permettent l'obtention de la pérovskite désirée.

Après avoir sorti le produit du four on procède à un autre broyage pendant 30 min, afin de réduire la taille des grains et de l'homogénéiser.

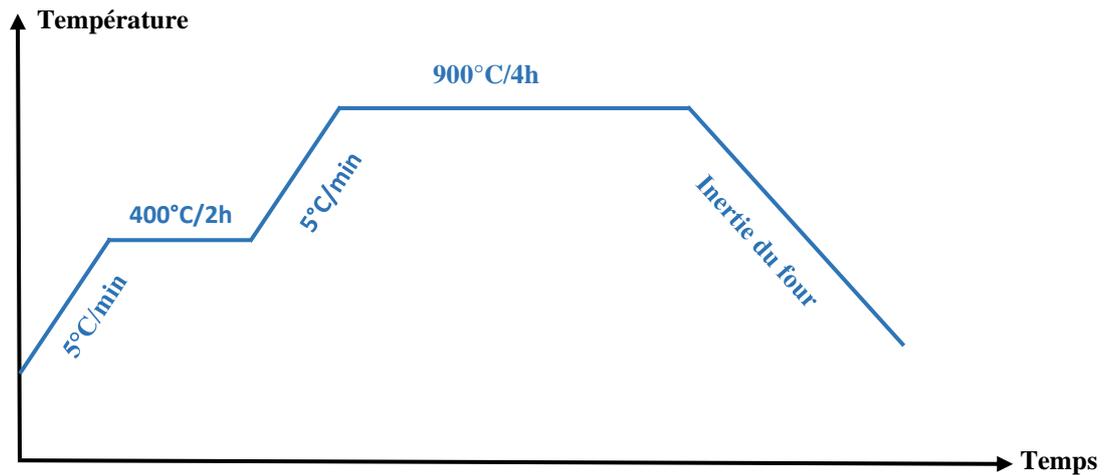


Figure 20: Cycle de calcination de $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{TiO}_3$ et $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{TiO}_3$

II. Caractérisation par la Diffraction des Rayons X

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

1. Caractérisation de $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$

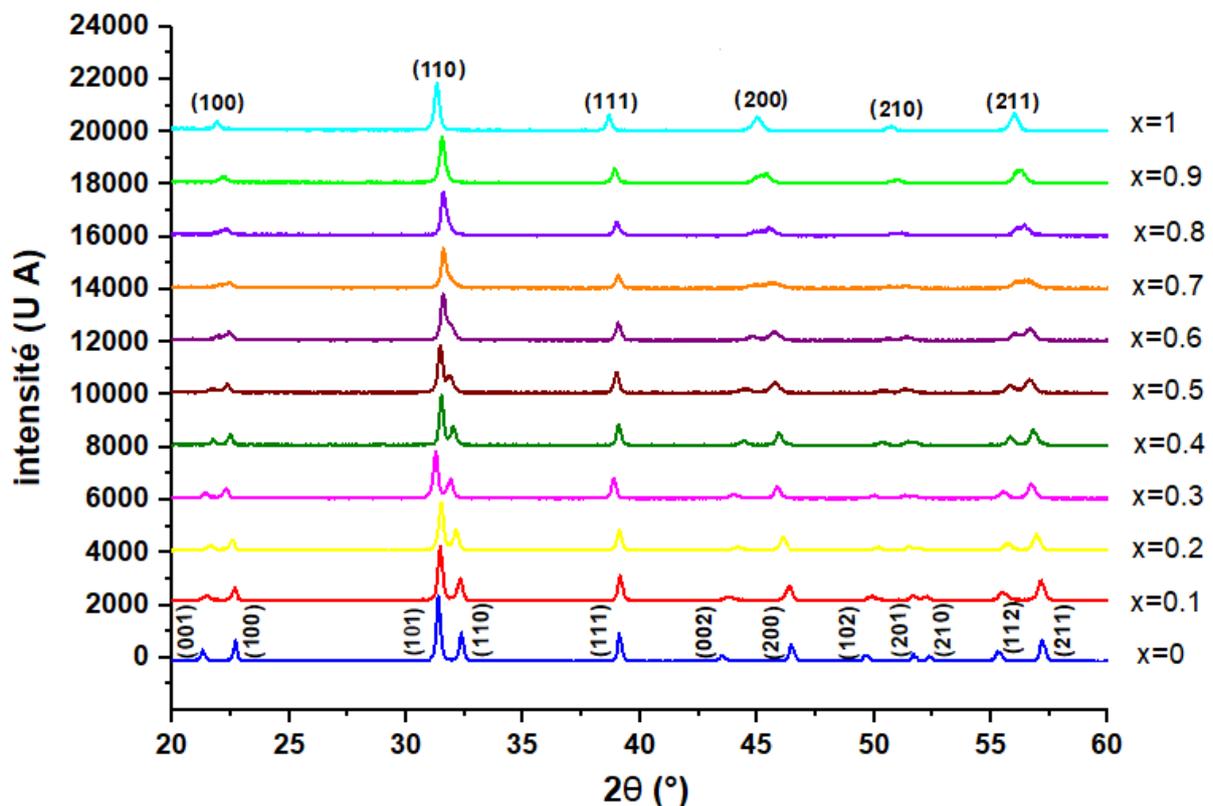


Figure 21 : Diffractogramme des rayons x des poudres $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ calcinées à 900°C (4h).

Pour $x=0$ Le spectre de la poudre obtenu présente les pics caractéristiques de la structure quadratique du PbTiO_3 pur, sans présence de phases secondaires. Les doublets de raies [(001-100), (101-110), (002-200), (201-210), et (112-211)] sont caractéristiques de cette phase quadratique.

Pour des taux de x compris entre 0,1 et 0.7 en baryum, on obtient des spectres isotypes à celui de PT pur, En effet toutes les raies des spectres s'indexent dans une phase de système quadratique

À partir d'une concentration de ($x = 0.8$) en baryum, le doublet de raie (101-110) est fusionné en (110) comme la figure (22) montre qui indique la transition de la phase quadratique vers la phase pseudo-cubique commence à apparaître.

Quand la concentration augmente jusqu'à $x=0.9$ tous les doublets de raies cités ci-dessus sont fusionnés, un zoom sur le doublet (002-200) figure (23), montre la disparition de pic (002) qui caractérise la présence de la phase quadratique donc nous pouvons conclure de cette étude DRX que la poudre du titanate de plomb pur cristallise dans la phase quadratique et que cette structure évolue avec l'incorporation du baryum tendant vers une cristallisation dans une phase pseudo-cubique. On constate aussi que le titanate de baryum pur cristallise dans une phase cubique, sans présence de phases secondaires.

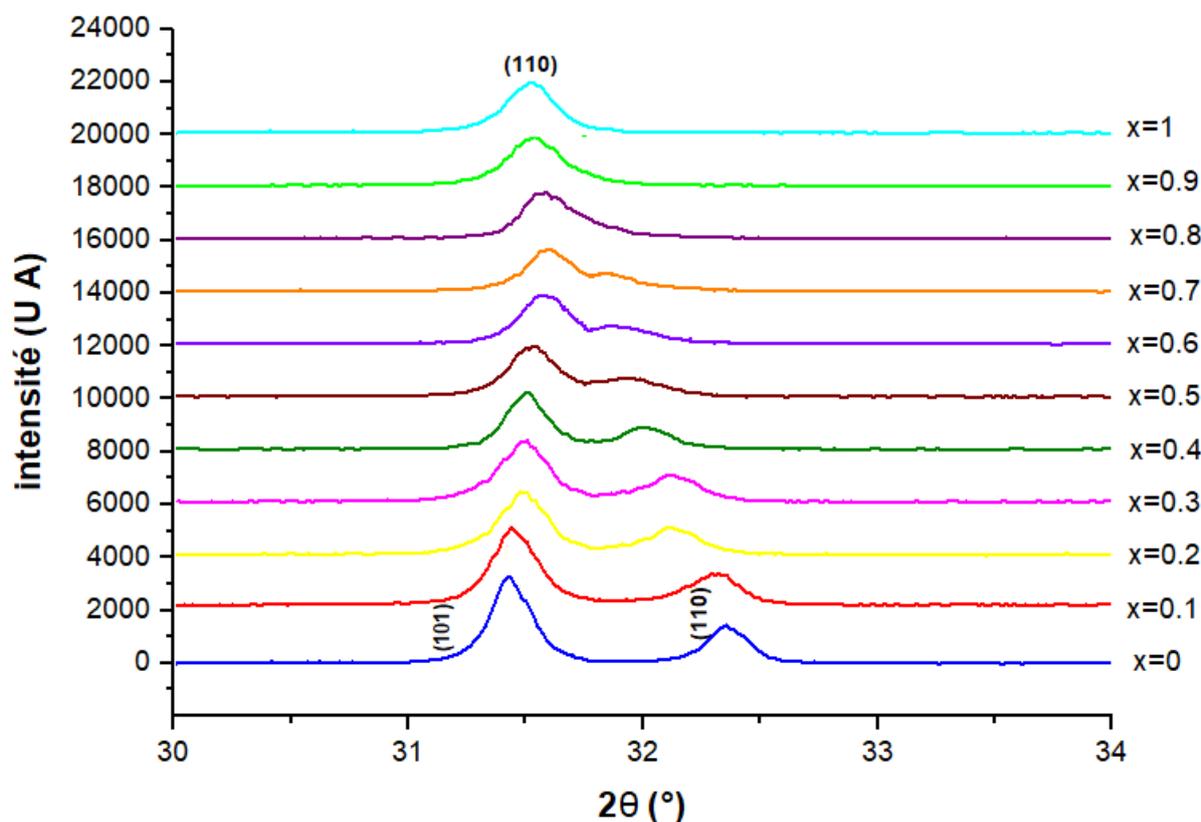


Figure 22 : Un zoom sur le pic (110) dans l'intervalle $30 \leq 2\theta \leq 34$

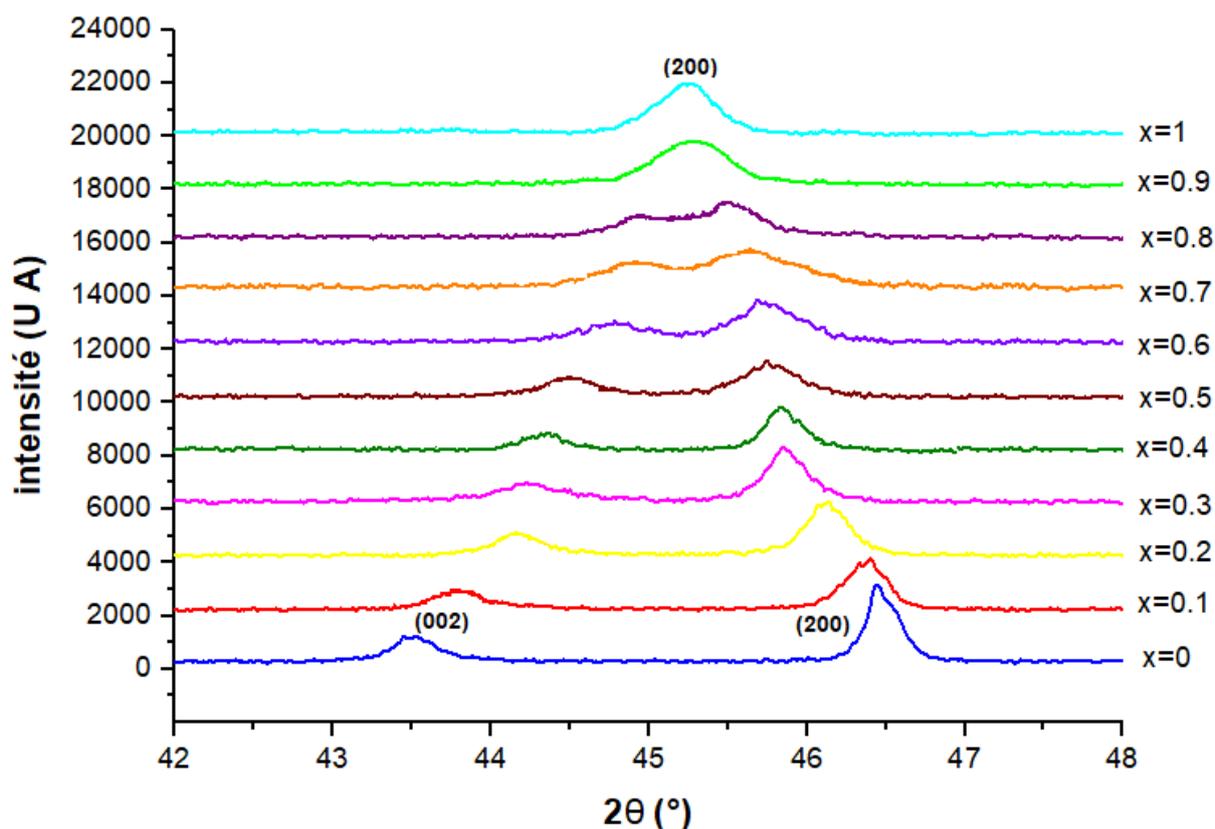


Figure 23 : Un zoom sur le pic (200) dans l'intervalle $42 \leq 2\theta \leq 48$

Pour confirmer notre interprétation de ces résultats des RX, nous avons déterminé l'évolution des paramètres de maille PT:Ba_x en fonction du taux x de dopage en baryum.

X	Paramètres de maille		Quadracité	Volume (Å ³)
	a=b (Å)	c (Å)	c/a	
0	3,90500	4,14900	1,06248	63,2682
0,1	3,91625	4,13048	1,05470	63,3492
0,2	3,93471	4,11962	1,04699	63,7797
0,3	3,94112	4,10954	1,04273	63,8311
0,4	3,94950	4,09283	1,03629	63,8422
0,5	3,95833	4,07505	1,02949	63,8494
0,6	3,96247	4,06686	1,02634	63,8545
0,7	3,97124	4,04925	1,01964	63,8597
0,8	3,98711	4,01967	1,00817	63,9009
0,9	4,00754	4,01054	1,00075	64,4108
1,0	4,01081	4,01081	1,00000	64,5203

Tableau 5: Variation des paramètres de maille (a et c) et de la quadracité de PT:Ba_x calcinées à 900°C (4h)

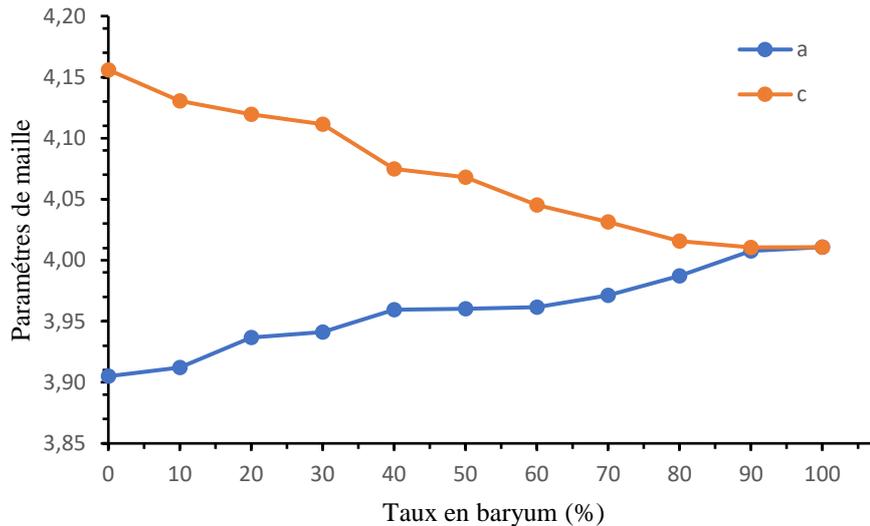


Figure 24: Evolution des paramètres de maille (a et c), en fonction du taux de Ba.

Le tableau 5 et la figure (24) montrent l'effet du baryum sur la structure de titanate de plomb. On observe que plus le taux de Ba augmente, plus le paramètre **a** augmente et **c** diminue entraînant la diminution de rapport **c/a** figure (25). Ceci est en accord avec la valeur des rayons ioniques de Pb^{2+} (1,19Å) et Ba^{2+} (1,35Å) donc plus le taux de substituant augmente, plus le volume de la maille augmente.

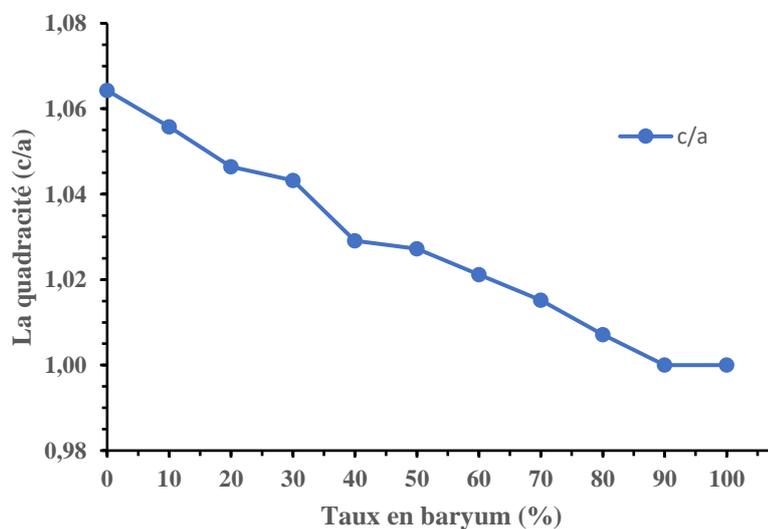


Figure 25 : Evolution de la quadracité (c/a), en fonction du taux de Ba

L'évolution de la quadracité (c/a), montre que plus le taux en baryum augmente plus la quadracité de la phase diminue et s'accompagne du rapprochement des paramètres de maille (a et c) figure (25). On déduit d'après les résultats DRX que l'introduction de baryum a une influence sur la structure de PT. Cette insertion de Ba dans PT entraîne une transition de phase quadratique isotype à PT à une phase pseudo-cubique isotype à BT.

2. Caractérisation de $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{TiO}_3$

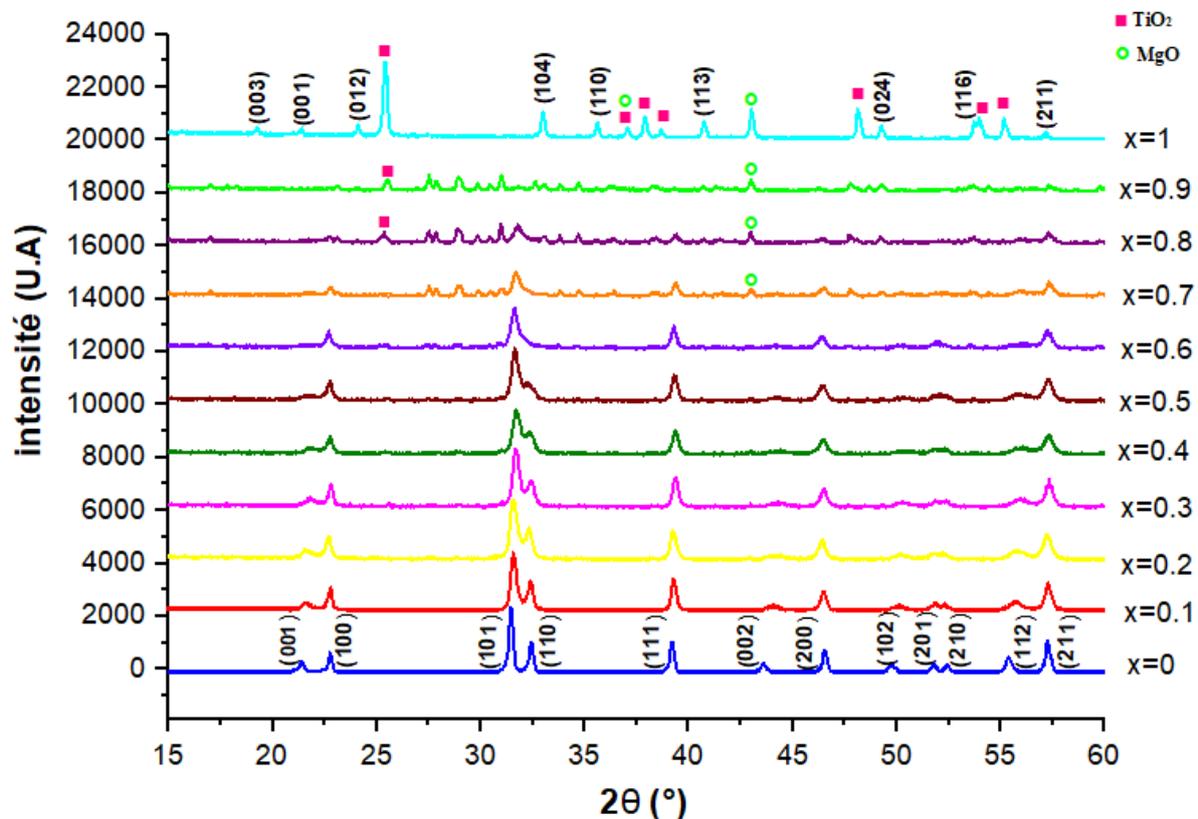


Figure 26 : Diffractogramme des rayons x des poudres $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{TiO}_3$ calcinées à 900°C (4h).

Les poudres de composition $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{TiO}_3$, ($0 \leq x \leq 1$) calcinées à 900°C , ont été caractérisées par DRX.

Pour $x=0$, le spectre de la poudre du PT obtenue présente les pics caractéristiques de la structure quadratique du PbTiO_3 pur, sans présence de phases secondaires. Les doublets de raies [(001-100), (101-110), (002-200), (201-210), et (112-211)] sont caractéristiques de cette phase quadratique.

Les spectres des poudres correspondant respectivement à des taux ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$, et 0.5) en magnésium, représentent que les PT : Mg_x ont cristallisé dans la phase quadratique sans changer la symétrie de structure, ces résultats indiquent une bonne incorporation de Mg dans la structure PT.

Pour $x=0.6$ on constate que les deux pics (101) et (110) caractéristiques de la phase quadratique ont tendance à fusionner en un seul pic (110) caractéristique de la phase pseudo-cubique. Cela

indique que le magnésium a tendance à transformer la phase quadratique en phase pseudo cubique.

Au-delà de $x=0.7$ en Mg : les spectres DRX obtenus montrant en plus de la présence de la phase quadratique, l'existence des micro-phases secondaires de l'oxyde de titane et de l'oxyde de magnésium. Ceci peut s'expliquer par le fait que le $PbTiO_3$ est saturé en Mg ainsi que la température de calcination est insuffisante pour la formation de la phase pérovskite de titanate de magnésium.

Pour $x=1$, correspondant au le titanate de magnésium on constate que la formation de la phase pérovskite est incomplète, due à la présence des pics caractéristique de l'oxyde de titane et de l'oxyde de magnésium ceci s'explique par le fait que la température de calcination est insuffisante.

Pour mettre en évidence l'influence du magnésium sur l'état structural de $PbTiO_3$ nous avons calculé les paramètres de maille (a) et (c) du PT:Mg à partir des données des diffractogrammes de DRX. Les valeurs de ces paramètres (a) et (c) ainsi que celle du rapport de quadracité (c/a) pour les teneurs en Mg étudiées sont reportés dans le tableau (6).

X	Paramètres de maille		Quadracité	Volume (\AA^3)
	a=b (\AA)	c (\AA)	c/a	
0	3,90400	4,15600	1,06455	63,3425
0,1	3,90887	4,11688	1,05321	62,9029
0,2	3,91413	4,08930	1,04475	62,6498
0,3	3,91835	4,06270	1,03684	62,3765
0,4	3,92780	4,00278	1,01909	61,7533
0,5	3,93786	3,97578	1,00963	61,6514
0,6	3,94059	3,94725	1,00169	61,2939

Tableau 6: Variation des paramètres de maille et de la quadracité de PT:Mg calcinées à 900°C (4h)

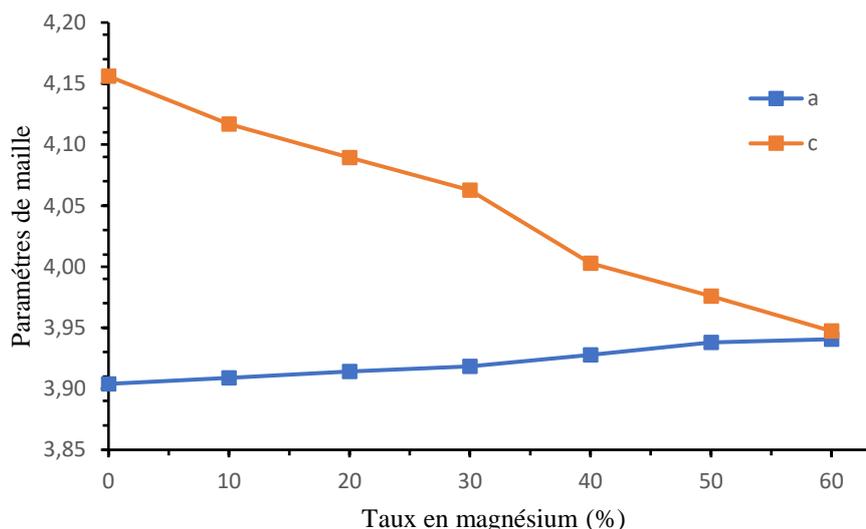


Figure 27 : Evolution des paramètres de maille (a et c), en fonction du taux de Mg

La figure (27) montre la variation des paramètres a et c de la phase PT en fonction le taux de dopage en Mg. On observe quand le taux de Mg augmente le paramètre c décroît progressivement et tend vers le paramètre a qui lui contrairement au paramètre c augmente légèrement. Finalement, les deux paramètres a et c évoluent lentement vers la même valeur $a \approx c$.

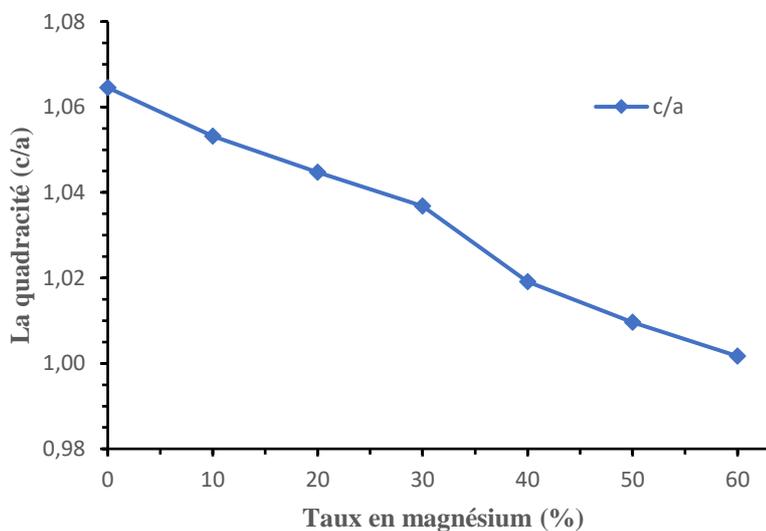


Figure 28 : Evolution de la quadracité (c/a), en fonction du taux de Mg.

D'après l'évolution de la quadracité c/a figure 28, on observe que, plus le taux en magnésium augmente plus la quadracité de la phase diminue et s'accompagne du rapprochement des paramètres de maille a et c. Ceci confirme que le PT:Mg a tendance à transiter vers la phase pseudo-cubique lorsque le pourcentage de Mg augmente.

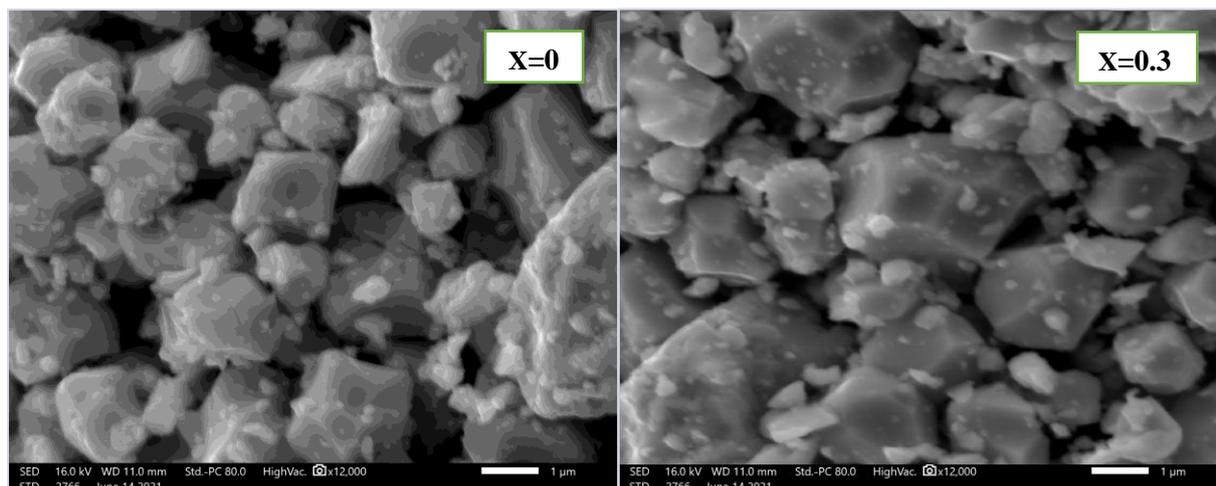
Nous pouvons interpréter cette diminution de la quadricité sur la base de la substitution des ions de Pb^{2+} par des ions du dopant Mg^{2+} . En effet, Mg^{2+} et Pb^{2+} ont la même valence, (même électronégativité) ce qui favorise le phénomène de substitution des ions Pb^{2+} par ceux de Mg^{2+} dans la matrice de PbTiO_3 . En plus le rayon ionique du Mg^{2+} , $r_{\text{Mg}} = 0.72 \text{ \AA}$, est très inférieur (presque la moitié) à celui du Pb qui est égal à $r_{\text{Pb}} = 1.19 \text{ \AA}$. Cette variation du rayon ionique est responsable de la modification de la structure de PbTiO_3 .

III. La caractérisation par Microscopie Electronique à Balayage

Nous rappelons que la technique de microscopie électronique à balayage permet d'obtenir des informations sur la microstructure du matériau telles que la morphologie, la distribution et la taille des grains ainsi que le type de porosité existant dans la céramique.

Les micrographies de nos échantillons ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage modèle Quanta 200 FEI équipé d'une sonde EDAX pour la microanalyse de surface avec une résolution 3,5 nm et un grossissement optique de 20 à 5.10^5 fois associé à un grossissement numérique.

1. Caractérisation de $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$



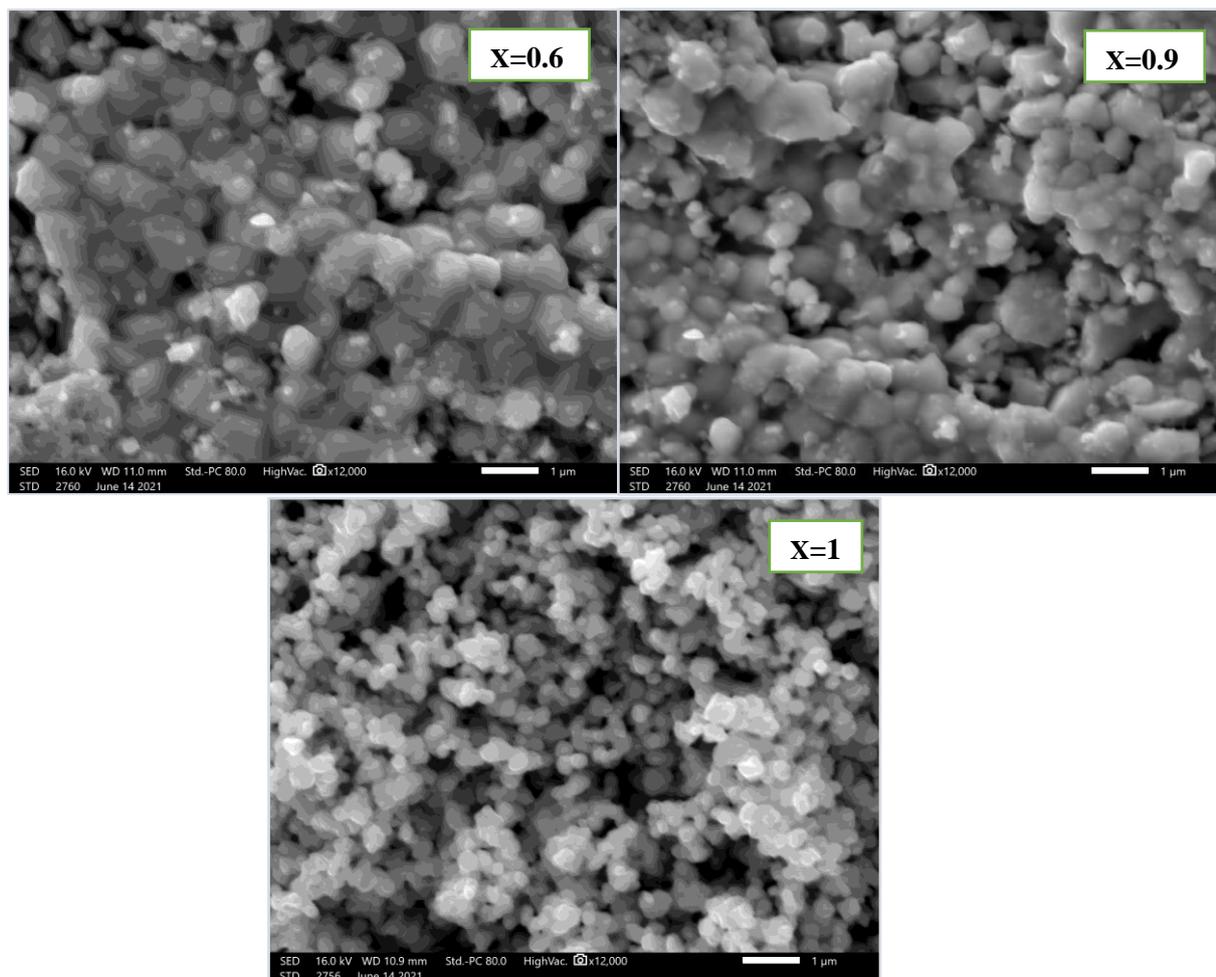


Figure 29 : Images MEB de la poudre PT:Ba_x calcinées à 900°C pendant 4h

La figure (29) présente la morphologie et la taille des grains des céramiques PT:Ba_x (X=0, 0.3, 0.6, 0.9 et 1). La microstructure montre que le matériau PT : Ba est dense et que ses grains sont homogènes et de forme assez régulière. On remarque que la taille des grains diminue avec le taux en Ba, figure (30). Ceci peut être interprété par le fait que la substitution des ions Pb²⁺ par les ions Ba²⁺ en fonction de la concentration de celui-ci. Cette analyse qualitative confirme les résultats obtenus en DRX et présentés précédemment.

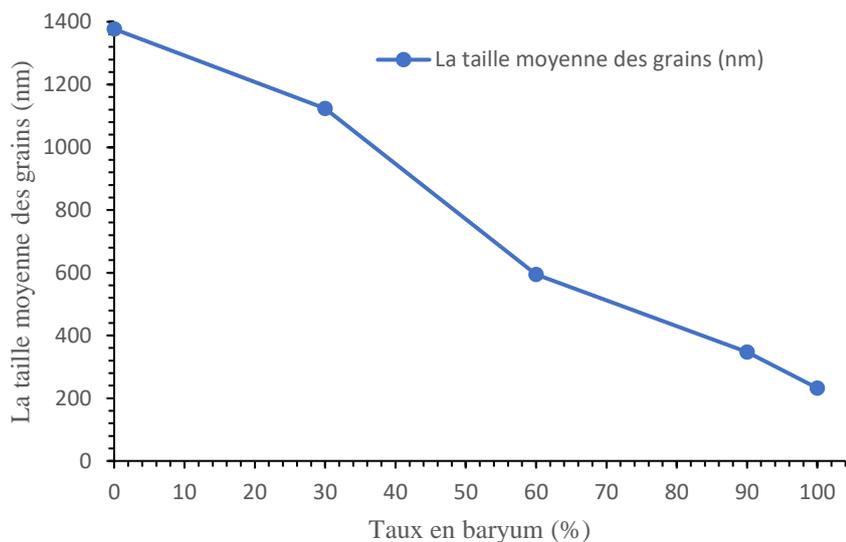
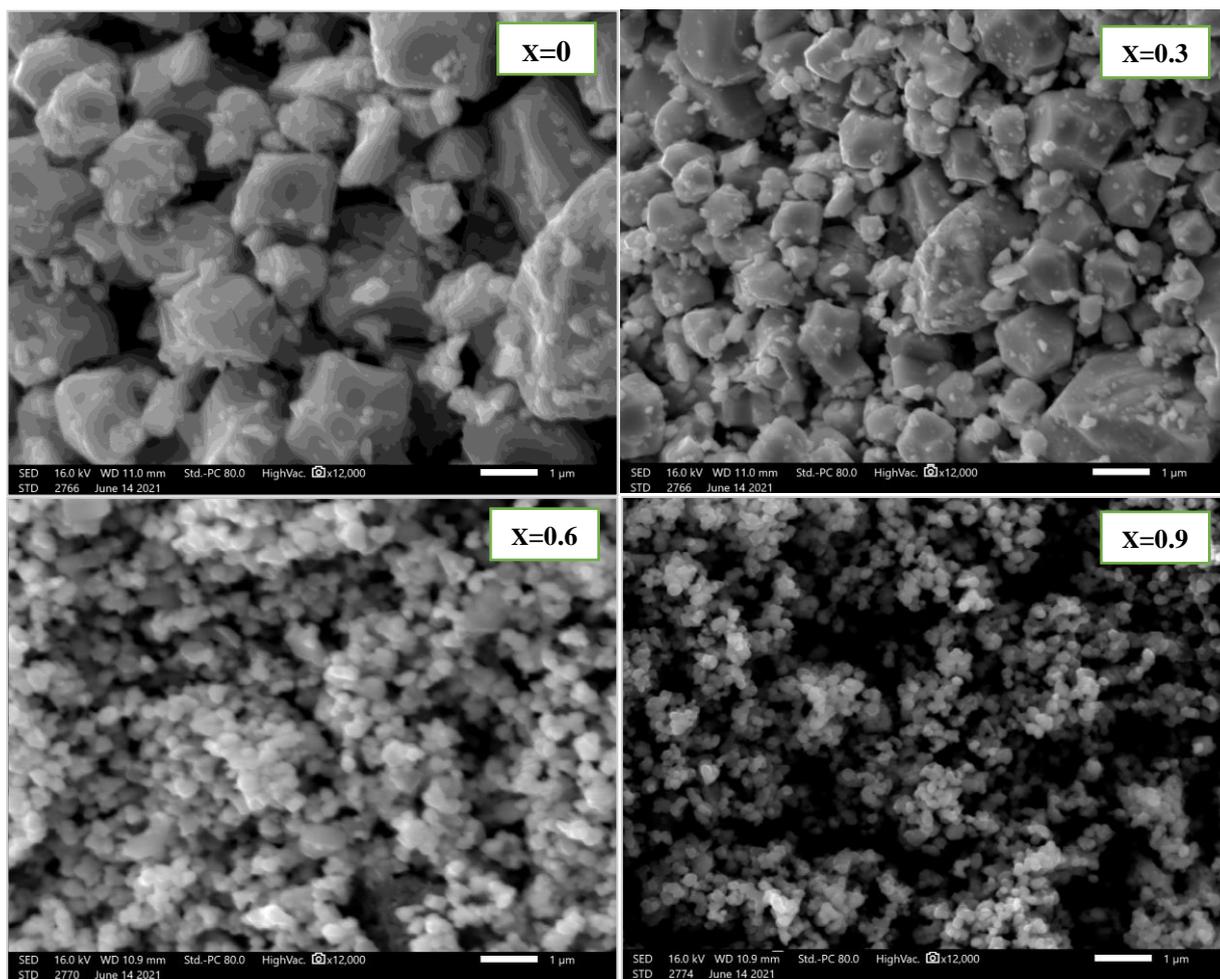


Figure 30 : Variation de la taille des grains en fonction du taux de Ba

1. Caractérisation de $Pb_{(1-x)}Mg_xTiO_3$



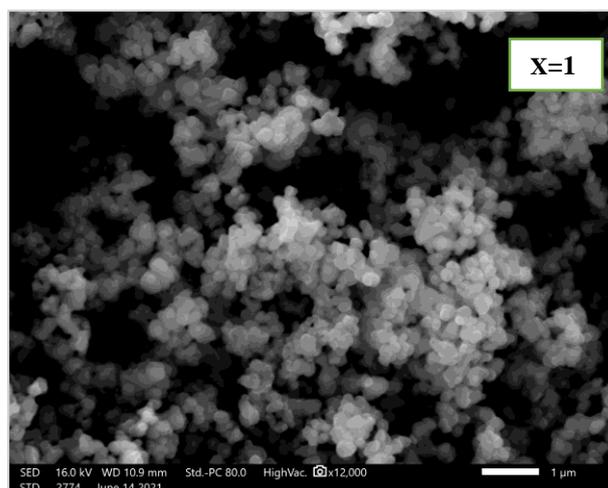


Figure 31 : Images MEB de la poudre PT:Mg_x calcinées à 900°C pendant 4h

La figure (31) et (32) présente la morphologie et la taille des grains des céramiques PT:Mg_x (X=0, 0.3, 0.6, 0.9 et 1). La microstructure montre que le matériau PT : Mg_x est dense et que ses grains sont homogènes et de forme assez régulière. On remarque que la taille des grains diminue avec le taux en Mg. Ceci peut être interprété par le fait que le rayon ionique du Mg, est très inférieur (presque la moitié) à celui du Pb, Cette analyse qualitative confirme les résultats obtenus en DRX et présentés précédemment.

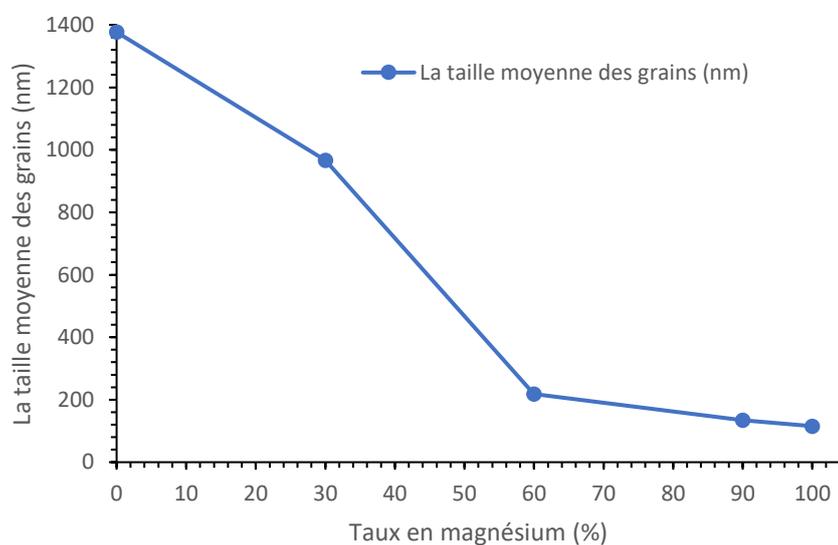


Figure 32 : Variation de la taille des grains en fonction du taux de Mg

Conclusion et perspective

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la synthèse et l'étude des propriétés physico-chimiques de quelques matériaux de type pérovskite.

L'intérêt de notre travail, a porté, sur l'incorporation de Baryum et de magnésium dans la structure cristalline de PbTiO_3 et l'étude de ses effets sur les propriétés structurales.

Les deux solutions solides $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ et $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) sont élaborées par la voie solide et caractérisées par diffraction des rayons X et Microscopie électronique à balayage.

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

Les spectres DRX de $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ indiquent que plus le taux de Ba augmente plus la tétragonalité de la phase diminue et s'accompagne du rapprochement des paramètres de maille a et c. et conduisant à une transition de phase : quadratique vers la pseudo-cubique

Les images obtenues par MEB de $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ montrent que les grains formés sont dense, assez réguliers et homogènes, et on remarque que la taille des grains diminue avec le taux en baryum.

Les spectres DRX correspondant à la composition ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, \text{ et } 0.6$) de $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{TiO}_3$ indiquent que plus le taux de Mg augmente plus la tétragonalité de la phase diminue et s'accompagne du rapprochement des paramètres de maille a et c. et conduisant à une transition de phase : quadratique vers la pseudo-cubique. Au-delà de $x=0.7$ en Mg : on observe l'existence des micro-phases secondaires de l'oxyde de titane et de l'oxyde de magnésium. Ceci s'explique par le fait que le PbTiO_3 est saturé en Mg ainsi que la température de calcination est insuffisante pour la formation de la phase pérovskite de titanate de magnésium.

Les images obtenues par MEB de $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{TiO}_3$ montrent que les grains formés sont assez réguliers et homogènes, et que la taille des grains diminue avec le taux en magnésium .

*** Perspective.**

- La synthèse de ces composées par d'autres voies (sol-gel et hydrothermal), pour la comparer avec la voie solide.
- L'analyse par spectroscopie Raman des composées synthétisé.
- Les mesures diélectriques des composées déjà synthétisées, pour voir s'il y a une amélioration des propriétés diélectriques notamment le suivi de l'évolution de (T_c) en fonction de la substitution.

Bibliographie

- [1] F. Abdi, M. Aillerie, P. Bourson, M.D. Fontana, J. Appl. Phys. 106 (2009) 033519.
- [2] F.Z. Fadil, M. Aillerie, T. Lamcharfi, F. Abdi. Ceramics International (2011).
- [3] Pierre-William Martelli Modélisation et simulations numériques de la formation de domaines ferroélectriques dans des nanostructures 3D 2016.
- [4] A. M. Okuyama and Y. I-iamakawa ferroelectric PT thin films and their application 1991.
- [5] S. Filipovic. Structural characterization and electrical properties of sintered magnesium–titanate ceramics (2013) 573–578.
- [6] E. Krätzig, O. F. Schirmer, in Photorefractive Materials and Their Applications I, edited by P. Günter and J. P. Huignard, Springer, Berlin Vol.131 (1988).
- [7] Sharon Samyuktha, T Subba Rao, R Padma Suvarna. Structural and Dielectric Properties of $Mg(1-x)Ca_xTiO_3$ ($x=0.7, 0.8$) 2017 ;
- [8] D. Eimerl, S. Velsko, L. Davis, F. Wang, Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. 20 (1990) 59.
- [9] F. Jermann, M. Simon, E. Krätzig, J. Opt. Soc. Am. B 12 (1995) 2066.
- [10] G.E. Peterson and A. Carnevali. J. Chem Phys. 56: 4848, 1972.
- [11] S.C. Abrahams and P. March. Acta Crystallogr. B, 42: 61-68, 1986.
- [12] F. Abdi, M. D. Fontana, M. Aillerie, P. Bourson, Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. 83, 427- 434 (2006).
- [13] K. Peithmann, A. Wiebrock, and K. Buse. Appl. Phys. B. 68: 777- 784 (1999).
- [14] S. Chen, H. Liu, Y. Kong, Z. Huang, J. Xu, G. Zhang. Optical Materials. 29 (2007) 885- 888.
- [15] A.H. Li, Z.R. Zheng, Q. Lü, L. Sun, Y.H. Xu, W.L. Liu, W.Z. Wu, Y.Q. Yang, T.Q. Lü, J. Appl. Phys. 104 (2008) 063526.
- [16] L. McCaughan, D.M. Gill - US Patent 5,227,913, 1993.

- [17] G. Dominiak-Dzik, S. Golab, J. Zawadzka, W. Ryba-Romanowski, T. Lukasiewicz, M. Swirkowicz, *J. Phys: Condens. Matter* 10, 45 (1998) 10291-10306
- [18] K.Nassau, H.J.Levinstein, and G.M. Loiacono, "Ferroelectric lithium niobate. Growth, domain structure, dislocations and etching," *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 27(6-7), 983-988 (1966).
- [19] P. Bourson, M. Aillerie, M.Cochez, M.Ferriol, Y.Zhang, L.Guilbert, *Optical Materials* 24 (2003)111-116
- [20] A. Harhira. Photoluminescence polaron dans le niobate de lithium : approche expérimentale et modélisation. Thèse de doctorat, Université Paul Verlaine - Metz, Octobre 2007.
- [21] M.P. Pechini - US Patent 3,438,723, 1969.
- [22] C. An, K. Tang, C. Wang, G. Shen, Y. Jin, Y. Qian, *Mater. Res. Bull.* 37 (2002) 1791.
- [23] L.H. Wang, D.R. Yuan, X.L. Duan, X.Q. Wang, F.P. Yu, *Cryst. Res. Technol.* 42 (2007) 321- 324.
- [24] V.T. Kalinnikov ,O.G. Gromov, G.B. Kunshina, A.P. Kuz'min, E.P. Lokshin, V. I. Ivanenko, *Inorg. Mat. HYPERLINK* 40, 4 (2004) 411-414.
- [25] H. J. Levinstein, A. A. Ballman, R. T. Denton, A. Ashkin et J. M. Dziedzic : Reduction of the Susceptibility to Optically Induced Index Inhomogeneities in LiTaO₃ and LiNbO₃. *Journal of Applied Physics*, 38(8):3101-3102, (1967).
- [26] D. R. Lovett .Tensor properties of crystals. Adam Hilger, Bristol, 1989.
- [27] L.O.Svaasand, M. Eriksrud., G.Nakken, Grande A.P. *Journal of crystal growth* 18 (1973) 179.