



جامعة سيدي محمد بن عبد الله +ه٥٥٨هـ الم ١ معد الله Université Sidi Mohamed Ben Abdellah Année Universitaire : 2020-2021

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 structurale et diélectrique des céramiques de CaTiO₃- FeTiO₃ et CaTiO₃ dopé au fer.

Présenté par:

KERCHOUCH Naima

Encadré par:

Dr. GOUITAA Najwa

Soutenu Le 16 Juillet devant le jury composé de :

-	Pr. ABDI Farid	FST. Fès
-	Dr. GOUITAA Najwa	FST. Fès
-	Pr. LAMCHARFI Taj-dine	FST. Fès
-	Pr. ZOUHAIRI Mohammed	FS. Meknès

Stage effectué à : LSSC (laboratoire Signaux Système et Composants)

Centre d'Etudes Doctorale: Sciences et Techniques de l'Ingénieur



 Faculté des Sciences et Techniques - Fès

 ■ B.P. 2202 - Route d'Imouzzer - FES

 ■ 212 5 35 60 80 14 ; Fax : 212 5 35 60 82 14



2020/2021

Master Sciences et Techniques : Génie des Matériaux et des Procédés

Nom et prénom : Naima KERCHOUCH

Titre : Etude structurale et diélectrique des céramiques de $CaTiO_3$ - FeTiO_3 et CaTiO_3 dopé au fer.

Résumé

Le travail de cette mémoire concerne la synthèse « par voie solide » et l'étude des propriétés physicochimiques des pérovskites de type (1-x) CaTiO₃-xFeTiO₃, CaTi_{1-x}Fe_xO₃ et Ba_{1-x}La_xTi_{0,8}Fe_{0,2}O₃. L'intérêt de notre travail, a porté sur l'étude du rôle des dopants, de leur incorporation dans la structure cristalline et l'étude de leurs effets sur les propriétés physiques et fonctionnelles.

Les résultats de DRX obtenus montrent que le CT et le FT purs cristallisent dans des structures pures orthorhombiques, Ensuite une étude diélectrique de la céramique (1-x) CT-xFT a été réalisée, elle a révélé une seule transition de la phase ferroélectrique à la phase paraélectrique.

Pour les céramiques $CaTi_{1-x}Fe_xO_3$, elles cristallisent dans la structure orthorhombique pour x< 0,4 et tétragonale pour x \geq 4. Alors que la céramique BTF présente deux systèmes cristallins, tétragonal et hexagonal. Avec l'augmentation de taux de dopage au lanthane dans le site A de BTF, la phase hexagonale disparue.

Mots clés: Céramique, pérovskite, élaboration, Ca²⁺ Fe³⁺, Ba²⁺, voie solide, poudre, transition de phase, constante diélectrique, fréquence, température.

Faculté des Sciences et Techniques - Fès
■ B.P. 2202 – Route d'Imouzzer – FES
212 5 35 60 80 14 ; Fax : 212 5 35 60 82 14

DÉDICACE

Je dédie ce mémoire à mes parents, qui m'ont encouragé à aller de l'avant.

A ma sœur Latima, mon frère Abdellah ; tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, l'amour, le respect..., qui m'ont soutenu pendant toutes ces années.

A ma famille

A mes chères amies ASMAE, AYA, ELLAJMA, FATJMA, FATJMA ,et SOZIAD



Au terme de mon projet de fin d'étude réalisé au Laboratoire Signaux, Systèmes et composants (*LSSC*) à la Faculté des sciences et techniques de Fès à l'université Sidi Mohamed Ben Abdellah, je tiens à exprimer mes remerciements à toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la finalisation de ce travail.

Je remercie profondément mon encadrante, la doctorante GOUITAA Najwa et le professeur LAMCHARFI Taj-dine de m'avoir fait l'honneur de m'accepter dans leur équipe de recherche, ainsi pour l'encadrement, les conseils et les encouragements qui m'ont fourni le long de ce stage. Je reremercie également le directeur du laboratoire LSSC monsieur ABDI Farid de m'avoir donné cette opportunité de réalisé mon projet de fin d'étude dans ce laboratoire. Je les remercie aussi pour tous les moyens qui ont été mis à ma disposition afin que je puisse accomplir mon projet dans les meilleures conditions possibles et surtout pour toute la confiance qu'ils m'ont accordé tout au long de ce travail.

Un grand merci aux professeurs Taj-dine LAMCHARFI, ABDI Farid et ZOUHAIRI Mohammed de la faculté des sciences et techniques de Fès qui m'ont fait l'honneur d'examiner ce manuscrit et de juger l'exposé oral de ce travail.

Mes remerciements et ma profonde gratitude s'adressent aux doctorantes Amina, malak, malika, Yasine, ElMahjoub, pour m'avoir transmis vos connaissances, pour les conseils, l'encouragement, la confiance et la gentillesse, c'est vraiment agréable de travailler avec vous. J'espère que vos projets vont avoir un bel avenir.

Liste des abréviations :

BT : BaTiO ₃ .
BTF : $BaTi_{0,8}Fe_{0,2}O_3$.
BLTF : $Ba_{1-x}La_xTi_{0,8}Fe_{0,2}O_3$.
\mathbf{CT} : CaTiO ₃ .
CTF : $CaTi_{1-x}Fe_xO_3$.
CT-FT : $(1-x)$ CaTiO ₃ – x FeTiO ₃ .
$CT_{0,5}F_{0,5}: CaTi_{0,5}Fe_{0,5}O_3.$
\mathbf{FT} : FeTiO ₃ .

Sommaire :

Introduction Générale 1
Chapitre I : Généralités
I. Généralités : 4
I.1 Les céramiques : 4
I.2 Les diélectriques : 4
I.3 Permittivité diélectrique (ϵr) :
I.4 perte diélectrique :
I.5 Classification des matériaux diélectriques : 6
I.6 La piézoélectricité :
I.7 La pyroélectricité :
I.8 La ferroélectricité :
I.9 Le cycle d'hystérésis ferroélectrique :10
II. Les pérovskites :
II.1 Définition :
II.2 Structure cristalline de la pérovskite (AB 03) :11
II.3 Condition de stabilité de la structure pérovskite :
II. 3.1 Le facteur de tolérance :13
II.3.2 L'ionicité de la liaison :13
II.4 Classification des dopants :14
II.4.1 Dopants isovalents : 14
II.4.2 Dopants accepteurs :
II.4.3 Dopants donneurs : 14
II.4.4 Dopants polyvalents :
III. Le matériau CaTi O3 :
III.1 Introduction :
III.2 Les applications du CT : 16
IV. Le matériau Ca Ti1 – xFexO3 (CTF) :
V. Le matériau FeTi 03 (ilménite) :
V.1 Introduction :
V.2 Les applications :
VI. le matériau BaTi O3 :
VI. 1 Introduction :
VI. 2 Application :

VII. Le matériau Ba Ti1 – xFexO3 (BTF) :	
VIII. Effet de lanthane sur le BT :	
VIIII. Les matériaux multiferroïques :	
Chapitre II : Méthodes de synthèses et techniques	de caractérisations 22
I. Méthodes de synthèse des matériaux céramiqu	ies : 23
I.1 Synthèse par voie solide :	
I.2 Synthèse par voie sol-gel :	
I.3 Synthèse par voie hydrothermale :	
I.4 Synthèse par coprécipitation :	
II. Techniques de caractérisation :	
II.1 Diffraction des rayons X (DRX) :	
II.2 microscopie électronique à balayage (MEB)	
II.3 spectroscopie Raman :	
II.4 Analyse infrarouge :	
II.5 Mesure diélectrique :	
Chapitre III : Elaboration par voie solide et caracté	isation des poudres 29
I. Introduction :	
II. Synthèse de CT-FT par voie solide :	
II .1 Elaboration des céramiques CT-FT :	
II.2 Techniques de caractérisation structurales e	t diélectriques : 32
II.2.1 Caractérisation par diffraction des rayor	ıs X : 32
II.2.2 Caractérisation par MEB :	
II.2.3 Mesures diélectriques :	
III. Synthèse de CTF par voie solide :	
III. 1. Elaboration des poudres CTF :	
III.2 Techniques de caractérisation structurales e	t diélectriques : 46
III.2.1 Caractérisation par diffraction des rayo	ns X : 46
IV. Synthèse de BLTF par voie solide :	
IV.1 Elaboration des poudres BLTF :	
IV.2 Techniques de caractérisation structurales e	et diélectriques : 48
IV.2.1 Caractérisation par diffraction des rayo	ns X : 48
Conclusion Générale :	
Bibliographie :	

Liste des figures :

Figure 1: Microstructure typique d'une surface céramique qui illustre les grain	IS
monocristallins, joints de grains et pores.	4
Figure 2 : Effet direct on applique une force, on recueille une tension	8
Figure 3 : Effet inverse on applique une tension, on recueille une déformation.	8
Figure 4 : Évolution des orientations des domaines ferroélectrique sous l'effet d'un champ	
électrique.	9
Figure 5: Cycle d'hystérésis ferroélectrique. 1	0
Figure 6: Le cycle d'hystérésis à différentes températures1	1
Figure 7: Représentation de la structure pérovskite de type AB03 1	2
Figure 8: Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres 1	2
Figure 9: Variation de la structure de CT avec la température1	6
Figure 10 : Représentation schématique de la structure de bandes de CTF 1	7
Figure 11: Différentes phases de BT 1	8
Figure 12: Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température dans un	
cristal de BT 1	9
Figure 13 : Ordres ferroïques et couplages multiferroïques 2	1
Figure 14: Précédé sol-gel 2	5
Figure 15: Illustration schématique de la diffusion et la diffraction des rayons X (principe de	;
la loi de Bragg)	7
Figure 16 : cycle thermique de calcination des poudres CT et FT 3	1
Figure 17: cycle thermique de frittage des pastilles (1-x)CT-xFT	2
Figure 18: affinement Rietveld des céramiques de a. CT pure b. FT pure 3	2
Figure 19: diffraction des rayons X des céramiques (1-x)CT-xFT calcinées à 1100°C/4h 3	3
Figure 20: diffraction des rayons X des céramiques CT, FT pures et de mélange	
0,5CT+0,5FT avant (x_m =0,5) et après (x=0,5) calcination à 1100°C/4h 3	5
Figure 21 : micrographes MEB des céramiques de mélange (1-x)CT-xFT pour a. x=0 ;	
b.x=0,1; $c=0,2$; $d=0,3$; $e=0,4$; $f=0,5$ (après calcination); $g=0,6$; $h=0,7$; $i=0,8$; $j=0,9$; $k=1$; $j=0,9$; $k=1$; $j=0,2$; $d=0,3$; $j=0,9$; $k=1$; $j=0,2$; $j=0,2$; $j=0,3$; $j=0,3$; $j=0,4$; $j=0,5$ (après calcination); $g=0,6$; $h=0,7$; $j=0,8$; $j=0,9$; $k=1$; $j=0,2$; $j=0,3$; $j=0,4$; $j=0,4$; $j=0,4$; $j=0,5$ (après calcination); $g=0,6$; $h=0,7$; $j=0,8$; $j=0,9$; $k=1$; $j=0,2$; $j=0,2$; $j=0,3$; $j=0,4$;
1=0,5(avant calcination)	8
Figure 22: Evolution de la taille des grains des céramiques de mélange CT-FT 3	8
Figure 23: Schéma du dispositif de mesure de la constante diélectrique en fonction de la	
température et la fréquence (LSSC à la FST de Fès) 3	9
Figure 24: Evolution de permittivité en fonction de la fréquence pour les céramiques (1-	
x)CT-xFT à x=a.0 ;b.0,1 ; c.0,2 ; d.0,3 ; e.0,4 ; f.0,5 ; g.0,6 ; h.0,7 ; i.0,8 ; j.0,9 ;k.1 (mélange	
après calcination) et l. x=0,5(mélange avant calcination)	1
Figure 25 : Evolution de permittivité en fonction de la température pour les céramiques (1-	
x)CT-xFT à x=a.0 ; b.0,1 ; c.0,2 ; d.0,3 ; e.0,4 ; f.0,5 ; g.0,7 ; h.0,8 ; i.0,9 ; j.1 (mélange après	_
calcination) et k.0,5 (mélange avant calcination)	3
Figure 26: Evolution de la conductivité en fonction de la fréquence pour les céramiques (1-	
x) $U1$ -xFT a x=a.0 ;b.0,1 ; c.0,2 et d.0,3	4
Figure 27: diffraction des rayons X de céramique $CT_{0,5}$ F _{0,5} calcinée à différente température	
	5

Figure 28 : diffraction des rayons X des céramiques CaTi _{1-x} Fe _x O ₃ pour x=0 ; 0,1; 0,2; 0,3;
0,4; 0,5 et 0,6 calcinées à 1300°C/4h 46
Figure 29: affinement Rietveld des céramiques CTF, a. x= 0,0 ; b. x=0,1 ; c. x=0,2 ; d. x=0,3
; e. x=0,4 ; f. x=0,5 ; g. x=0,6
Figure 30: diffraction des rayons X des céramiques de Ba _{1-x} La _x Ti _{0,8} Fe _{0,2} O ₃ pour x=0 ; 0,05
;0,10 ;0,15 et 0,20
Figure 31: affinement Rietveld des céramiques BLTF, a. x= 0,0 ; b. x=0,05 ; c. x=0,1 ; d.
x=0,15 et e. x=0,2

Liste des tableaux :

Tableau 1: Classification des matériaux diélectriques.	7
Tableau 2: Différentes déformations structurales en fonction de la valeur de tolérance de	
Goldschmidt (t)	. 13
Tableau 3 : Paramètres a,b, c et le volume des mailles pour chaque taux de FT.	. 35
Tableau 4: taille des grains des céramiques de mélange CT-FT.	. 38
Tableau 5 : la température de transition et la constante diélectrique de (1-x)CT-xFT pour	
chaque valeur de x	. 43
Tableau 6 : paramètres a, b, c et le volume des mailles pour chaque taux de Fe.	. 47
Tableau 7: paramètres a et c et le volume des mailles pour chaque taux de La.	. 50

Introduction Générale

L'intérêt porté aux oxydes de structure pérovskite ABO_3 , depuis plus de quatre décennies, résulte dans la facilité de changer la nature des cations A et B présents dans la structure. Les modifications de ces éléments entraînent un changement des propriétés intrinsèques du matériau laissant ainsi la porte ouverte à toutes sortes de propriétés physiques en fonction de la nature chimique et électronique des atomes A et B.[1]

Chaque matériau possède un ensemble unique de caractéristiques qui dépendent de ces propriétés diélectriques (ferroélectriques et piézoélectriques). Le mélange de deux matériaux ou plus lui permet d'acquérir plus de propriétés que les matériaux pris individuellement ne peuvent posséder. Le succès des matériaux composites provient de cette possibilité d'obtenir des propriétés très diverses en fonction des caractéristiques des phases constituantes.[2]

Parmi les matériaux les plus utilisés on trouve les matériaux à base de $CaTiO_3$ dans les dispositifs et les émetteurs micro-ondes. Ils sont également utilisés pour moduler les propriétés diélectriques d'autres matériaux pérovskites comme PbTiO₃ ou BaTiO₃ afin de les adapter à différentes applications.

Le titanate de baryum est certainement le matériau le plus étudié parmi les composés ferroélectriques. Ces propriétés diélectriques ont trouvé de multiples applications techniques dans différents domaines de la technologie.[3]

Dans ce travail nous avons étudier les propriétés structurales et diélectriques des céramiques $CaTiO_3$, $CaTiO_3 - FeTiO_3$ et $CaTi_{1-x}Fe_xO_3$, et des céramiques à base de BaTiO₃ que nous avons le dopé par le fer et le Lanthane.

En ce qui concerne donc le plan de ce mémoire, le premier chapitre s'applique à une présentation générale sur les matériaux diélectriques, les grandeurs physiques qui les caractérisent et leur structure type pérovskite. Puis nous avons présenté les propriétés importantes des matériaux de base CT, FT et BT en donnant certaines propriétés physiques et quelques applications.

Le deuxième chapitre présente l'ensemble des méthodes expérimentaux utilisés pour la synthèse des céramiques parmi lesquelles la synthèse par voie solide, que nous avons

utilisée pour l'élaboration des poudres, ainsi que les méthodes de caractérisation physicochimiques des matériaux.

Le troisième chapitre est consacré à la synthèse par voie solide des céramiques (1-x)CT-xFT et CT dopé au Fe, selon la formule : CaTi_{1-x}Fe_xO₃. Ainsi que la synthèse par voie solide aussi du matériau BTF dopé au La selon la formule : Ba_{1-x}La_xTi_{0,8}Fe_{0,2}O₃. Nous avons par la suite discuté les résultats de caractérisation de ces matériaux par différentes techniques tel que DRX, MEB et par les mesures diélectriques.

Chapitre I : Généralités

I. Généralités :

I.1 Les céramiques :

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 de 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 moins ordonnées (joins de grains) comme illustré en figure1. [4]



Figure 1 : Microstructure typique d'une surface céramique qui illustre les grains monocristallins, joints de grains et pores.

I.2 Les diélectriques :

Contrairement aux métaux, les matériaux diélectriques parfaits ne possèdent pas des charges libers qui peuvent se déplacer sous l'effet d'un champ électrique extérieur, mais 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. [5]

On distingue deux types de diélectriques :

Les 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 leur structure.

Les diélectriques réels

Contiennent des charges libres qui ne 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.[6]

I.3 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 sa constante diélectrique est élevée. Dans la littérature, on parle souvent de constante diélectrique relative $\varepsilon_r = (\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0})$, qui représente le rapport entre la constante diélectrique du matériau et celle du vide, ε_0 , prise comme référence ($\varepsilon_0 = 8,8534$. 10^{-12} F/m).

La capacité (C) d'un condensateur est exprimée par la relation :

$$\mathbf{C} = \varepsilon \left(\frac{s}{d} \right)$$

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 :

$$\boldsymbol{C}_{\mathbf{0}} = \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{0}} \left(\frac{s}{d} \right)$$

Le rapport de ces deux expressions donne :

$$\varepsilon_r = (\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}) = (\frac{c}{c_0})$$

La quantité de charge Q devient alors :

$$\mathbf{Q} = \mathbf{C} \cdot \mathbf{V} = \varepsilon_r \boldsymbol{C}_0 \mathbf{V}$$

Mais tous les diélectriques ne sont pas parfaits. Il existe toujours à basse fréquence 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 la constante diélectrique relative sous la forme complexe suivante :

$$\varepsilon_{r}^{*}(\boldsymbol{\omega}) = \varepsilon_{r}^{\prime}(\boldsymbol{\omega}) + \mathbf{i} \varepsilon_{r}^{\prime\prime\prime}(\boldsymbol{\omega})$$

 ε_r' : représente la partie réelle de la permittivité relative, elle représente le comportement du condensateur idéal.

 ε_r'' : Permittivité diélectrique imaginaire. Elle traduit les pertes dans le diélectrique dues à tous les types de défauts.[6]

I.4 perte diélectrique :

Chaque matériau diélectrique présente, en réalité, des pertes diélectriques ces pertes réduisant le pouvoir du condensateur à emmagasiner les charges électriques.

Le facteur de perte est le premier critère de qualité quant à l'utilisation d'un diélectrique comme matériau isolant. Dans ce concept, il faut choisir des matériaux possédant des constantes diélectriques élevées mais surtout des angles de perte les plus faibles possible. Dans le cas des applications où il est nécessaire d'avoir des grandes valeurs de la capacité pour un espace physique réduit, il faut choisir donc des matériaux possédant des constantes diélectriques élevées mais des angles de perte assez faibles. [3]. L'angle de perte est défini par la relation suivante [6]:

tanδ=
$$\frac{\epsilon r''}{\epsilon r'}$$

I.5 Classification des matériaux diélectriques :

Le tableau montre la répartition de quelques propriétés en fonction des classes cristallines des matériaux.



Tableau 1: Classification des matériaux diélectriques.[7]

Parmi les 32 classes cristallines existantes, 11 sont centrosymétriques, c'est-à-dire qu'elles possèdent un centre de symétrie. Dans ce cas, le matériau ne présente pas de piézoélectricité. Les 21 autres groupes ponctuels sont non-centrosymétriques mais seuls 20 de ces groupes sont piézoélectriques. Le groupe 432 ne présente pas de propriétés piézoélectriques puisque tous ses coefficients piézoélectriques sont nuls. Parmi ces 20 groupes ponctuels, 10 sont pyroélectriques et seuls certains de ces composés présenteront des propriétés ferroélectriques.[8]

I.6 La piézoélectricité :

C'est un phénomène correspondant à l'apparition de charges et donc d'une polarisation sous l'influence d'une contrainte mécanique. C'est l'effet piézoélectrique direct. L'effet piézoélectrique inverse correspond à la déformation d'un matériau sous champ électrique. Cette propriété n'est observée que dans les cristaux appartenant à une classe noncentrosymétrique.[8]



Figure 2 : Effet direct on applique une force, on recueille une tension.



Figure 3 : Effet inverse on applique une tension, on recueille une déformation.[4]

I.7 La pyroélectricité :

La pyroélectricité est par définition la relaxation de charges électriques due à la variation thermique au sein du matériau. [9]

Certains composés piézoélectriques possèdent un moment dipolaire permanent en l'absence de champ électrique extérieur. Il existe donc une polarisation spontanée à l'échelle macroscopique. Ces matériaux sont dits pyroélectriques. Structuralement, cette propriété se traduit par un axe polaire dans la maille, selon lequel est dirigée la polarisation spontanée (notée P_s) du matériau. P_s évolue avec la température et il est possible de caractériser ces matériaux par leur coefficient pyroélectrique "p" :

$$p = -\frac{dPs}{dT}$$

Cette propriété disparait à une température de transition de phase appelée point de Curie. Au-delà de cette température, l'ordre polaire n'existe plus et le comportement du matériau est donc de type paraélectrique. Il est alors régi par une loi de type Curie-Weiss :

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} \approx \varepsilon'$$

avec χ la susceptibilité diélectrique, *C* la constante de Curie, T la température et T_C la température de Curie-Weiss.[8]

I.8 La ferroélectricité :

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.[9]

Un matériau ferroélectrique possède un moment dipolaire électrique (une polarisation permanente) même en l'absence d'un champ électrique intérieur. En effet les dipôles électriques sont tous orientés dans la même direction à l'intérieur des domaines ferroélectriques. Ces domaines sont séparés entre eux par des parois appelés mur de domaines (figure 4). La direction de polarisation de chaque domaine est orientée au hasard lorsqu'il n'y a pas de champ extérieur, ce qui rend le matériau globalement non polaire.

Néanmoins lorsqu'un champ électrique est appliqué, un processus de réorientation des directions se déclenche. Ainsi on observe une augmentation de nombre de domaines dot l'orientation et voisine de celle du champ appliqué et / ou la disparition des domaines qui ont une direction de polarisation contraire a celle du champ extérieur.[4]



Figure 4 : Évolution des orientations des domaines ferroélectrique sous l'effet d'un champ électrique.

I.9 Le cycle d'hystérésis ferroélectrique :

Le couplage ferroélectrique provoque, localement, un alignement des moments dipolaires les uns par rapport aux autres. On appelle domaine ferroélectrique, chaque région dans laquelle tous les moments dipolaires sont alignés parallèlement les uns aux autres. Dans un échantillon homogène à température uniforme, chaque domaine présente une polarisation spontanée P_s de même valeur absolue, par contre varie d'un domaine à l'autre, de sorte que le moment dipolaire total de l'échantillon peut être nul. L'application d'un champ électrique augmente l'énergie des domaines. Au fur et à mesure que le champ croît, la fraction en volume des domaines alignés parallèlement à E augmente donc, jusqu'à ce que l'échantillon complet ne devienne lui-même qu'un seul domaine, pour $E > E_s$ (figure 5). La variation de la structure des domaines étant un phénomène irréversible, la fonction P(E) est fortement non linéaire dans la région $0 < E < E_s$.[10]



Figure 5: Cycle d'hystérésis ferroélectrique.

Quand le matériau ferroélectrique est chauffé il existe une température nommé température de **Curie** notée T_c , le matériau passe alors de l'état ferroélectrique à l'état para-électrique, au-dessus de cette température le matériau piézoélectrique se trouve dans un état para-électrique non polaire, le passage polaire- non polaire correspondant à une transition de phase. La symétrie cristalline de la phase non polaire ou para-électrique est toujours plus élevée que celle de la phase polaire. Le cycle d'hystérésis est aussi fortement modifié par l'action de température, plus on se rapproche de la phase

para-électrique plus la polarisation spontanée est petite. La Figure 6 montre l'évolution de cycle d'hystérésis de céramique massive ferroélectrique avec la température.[5]



Figure 6: Le cycle d'hystérésis à différentes températures.

II. Les pérovskites :

II.1 Définition :

Les pérovskites forment une des principales familles d'oxydes cristallins. Leur nom provient du minéral CaTiO₃ qui présente une structure cristalline analogue. Ce minéral fut décrit pour la première fois en 1830 par le géologue Gustav Rose qui l'a nommé en l'honneur d'un grand minéralogiste russe, le comte Lev Aleksevich von Perovski.[11]. On appelle pérovskite tous les oxydes de formule ABO₃ possédant la même structure, avec A un « gros » cation (alcalin, alcalino-terreux ou terre rare), de rayon r_A et B un cation (métal de transition) de rayon r_B plus petit.[12]

II.2 Structure cristalline de la pérovskite (ABO₃) :

La formule générale d'une pérovskite est ABO_3 . Dans la forme la plus simple, l'arrangement atomique est représenté par une maille cubique. Les sommets du cube sont occupés par le cation A de coordinence 12, le centre de la maille est occupé par le cation B de coordinence 6 et les oxygènes sont situés au centre des faces. Le rayon ionique de l'ion A est toujours supérieur à celui de l'ion B.



Figure 7: Représentation de la structure pérovskite de type ABO₃.

Dans ce système, l'ion B se trouve au centre d'un octaèdre d'oxygènes BO_6 . Ces derniers sont reliés entre eux par les sommets et forment un réseau tridimensionnel BO_6 .



Figure 8: Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres.

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

- Les pérovskites simples : Les sites A ou B sont occupés par un seul type d'atome : BaTiO₃, PbTiO₃, NaTiO₃, SrTiO₃, ...
- Les pérovskites complexes : L'un des deux sites A ou B est occupé par deux types d'atomes : Ba_{1-x}Sr_xTiO₃, Sr_{1-x}La_xTiO₃, BaTi_{1-x}Zr_xO₃, PbZr_{1-x}Ti_xO₃ Les deux sites A et B pouvant aussi être substitués simultanément : (Pb_{1-x}Ca_x) (Zr_yTi_{1-y}) O_{3.}[6]

II.3 Condition de stabilité de la structure pérovskite :

Deux facteurs influent essentiellement sur la stabilité de la structure pérovskite : l'ionicité des liaisons anion-cation et le facteur de tolérance de Goldschmid.

II. 3.1 Le facteur de tolérance :

Le facteur de **Goldschmidt**, permet de quantifier et d'expliquer d'une manière globale la compacité, la stabilité, l'existence des distorsions dans la structure pérovskite ainsi que la stabilité de la structure cristalline pour différentes valeurs relatives des rayons ioniques. Ce facteur de tolérance (t) est exprimé par la relation suivante :

$$(R_A + R_0) = t\sqrt{2}(R_B + R_0)$$

 R_A , R_B et R_O représentent, respectivement, les rayons ioniques des cations A, B et de l'ion oxygène. Normalement, dans la structure pérovskite cubique idéale t vaut 1. Ainsi, tout écart à cette valeur implique une déformation de la maille. On peut ainsi distinguer plusieurs structures citées dans le tableau 2:



 Tableau 2: Différentes déformations structurales en fonction de la valeur de tolérance de Goldschmidt (t). [7]

II.3.2 L'ionicité de la liaison :

La structure est d'autant plus stable thermiquement que le caractère ionique des liaisons cation – anion est prononcé. Le caractère ionique moyen de la structure peut être décrit par la formule suivante :

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

Où χ_{A-O} et χ_{B-O} sont respectivement les différences d'électronégativité entre A et O, B et O.[10]

La structure pérovskite est d'autant plus stable quand les liaisons mises en jeu présentent un fort caractère ionique. [6]

II.4 Classification des dopants :

Les matériaux ferroélectriques sont rarement utilisés pour des applications techniques ou très spécifiques dans leur formulation simple : Afin d'optimiser leur intégration dans les dispositifs, ils sont généralement modifiés par l'ajout d'un ou plusieurs cation étrangers qui vont se substituer aux sites A ou B de la structure pérovskite ABO₃ et parfois par des anions en remplacement de l'oxygène. Les dopants sont généralement classés en trois catégories.

II.4.1 Dopants isovalents :

Ce sont les ions ayant la même valence et des rayons ioniques généralement voisins. Ainsi les dopants les plus connus qui peuvent remplacer l'ion A sont Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} .

II.4.2 Dopants accepteurs :

Les additifs accepteurs sont communément appelés dopants durs. On peut citer K^+ et Na^+ en site A et Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} , Ho^{3+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Cr^{3+} et Sc^{3+} en site B de la structure pérovskite. En effet, ces dopants provoquent une augmentation du champ coercitif, du facteur de qualité mécanique, de la conductivité, et une diminution de la permittivité, des pertes diélectriques et des coefficients de couplage.

II.4.3 Dopants donneurs :

Les additifs donneurs ou dopants doux, sont des ions dont la valence est supérieure à celle de l'ion substitué. Parmi les dopants doux, on peut citer Ho^{3+} , La^{3+} , Nd^{3+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} et d'autres terres rares en site A, ainsi que Nb^{5+} , Sb^{5+} , et W^{6+} en site B. Le principal effet, induit par les dopants donneurs, est l'augmentation des coefficients de couplage, de la permittivité et des pertes diélectriques. On observe également une diminution de la conductivité, du champ coercitif, du point de Curie et des facteurs de qualité mécanique.

II.4.4 Dopants polyvalents :

Ce sont les dopants qui possèdent une valence variable, tel que le manganèse et l'uranium. Ces additifs peuvent changer de valence (nombre d'oxydation variable) pour s'adapter à la valence du site vacant à occuper.[9]

III. Le matériau CaTiO₃ :

III.1 Introduction :

CT est un matériau du type pérovskite de structure orthorhombique avec a = 5,441 Å, b = 5,381Å et c = 7,644 Å, de groupe d'espace Pbnm à une température inférieure à 1380K. [13]

Les principales caractéristiques de ce matériau sont :

- Sa constante diélectrique à température ambiante relativement élevée.
- Son point de curie assez élevé, d'où une stabilité remarquable dans les propriétés diélectriques dans un large domaine de température.
- > Des pertes diélectriques relativement élevées mais qui pourraient être diminuées par des substitutions du cation Ca^{2+} (dans le site A) avec des ions trivalents.[3]

Dans la plage de température entre 1380 et 1500 K, le CT subit une transition de phase et change le groupe d'espace pour Cmcm. À 1500 K, la structure orthorhombique se transforme en structure «tétragonale» avec le groupe spatial I4/mcm. Au dessus de 1580 K, le matériau présente une structure « cubique» avec le groupe spatial Pm $\overline{3}$ m.

La stabilité de cette structure dépend de la taille des ions Ca^{2+} , Ti^{4+} et O^{2-} , qui peuvent varier par application d'une pression ou par abaissement ou élévation de la température.[14]



Figure 9: Variation de la structure de CT avec la température.[13]

III.2 Les applications du CT :

Les matériaux à base de CT sont très utilisés dans les dispositifs et les émetteurs microondes. Ils sont également utilisés pour moduler les propriétés diélectriques d'autres matériaux pérovskites comme $PbTiO_3$ ou $BaTiO_3$ afin de les adapter à différentes applications.[3]

Le CT peut être utilisé comme élément de résistance thermosensible et pour l'immobilisation de déchets hautement radioactifs.[14]

Il est largement utilisé dans les matériaux céramiques pour l'électronique.[15]

IV. Le matériau $CaTi_{1-x}Fe_xO_3$ (CTF) :

L'une des stratégies pour changer la nature d'un semiconducteur, de type n à type p, et pour simultanément réduire la largeur de la bande interdite, est de doper le matériau.

On peut doper le matériau en remplaçant le cation B par un atome de valence inférieure. Par exemple, Ti⁴⁺ peut être substitué par Fe³⁺au sein de pérovskite CT.

$$Fe \rightarrow Fe'_{Ti} + h^+$$

Quand il n'y a pas formation de lacunes d'oxygène, la compensation est faite par les trous. Cela crée un niveau intermédiaire dans la bande interdite (Figure 10) et permet :

• De diminuer la largeur de bande interdite.

• De diminuer la résistivité, permettant ainsi une baisse du nombre de centres de recombinaison. Cette diminution permettrait de prolonger la durée de vie des porteurs de charges photogénérés, résultant en une amélioration du photocourant.



Figure 10 : Représentation schématique de la structure de bandes de CTF

Les performances augmentent avec le taux de dopage ; toutefois, le taux de dopage est inversement proportionnel à la racine de la longueur de la zone de charge d'espace ; par conséquent, en l'augmentant trop, le nombre de recombinaisons risquent d'augmenter. Il existe donc un optimum.[16]

V. Le matériau FeTiO₃(ilménite) :

V.1 Introduction :

L'ilménite est un oxyde minéral de fer et de titane de formule chimique FeTiO_3 qui appartient au système cristallin trigonal. Son réseau est rhomboédrique et son groupe d'espace est $R\overline{3}$. Ses paramètres de maille sont, exprimés dans la base hexagonale, a =5,088 Å et b = 14,088 Å

À température ambiante, l'ilménite est paramagnétique, mais elle devient antiferromagnétique à environ 55 K.[17]

V.2 Les applications :

FT est utilisée dans les cellules solaires à colorant, photocatalyse, revêtement autonettoyant[18]. Il est aussi utilisée pour la conversion de combustible gazeux.[19]

VI. le matériau BaTiO₃:

VI. 1 Introduction :

BT fait partie de la famille des pérovskites ABO_3 . Il est ferroélectrique à la température ambiante et jusqu'à la température de Curie T_c, voisine de 134°C dans les cristaux purs, mais qui dépend fortement de la qualité cristalline (elle est voisine de 120°C dans les céramiques). La symétrie de la phase non polaire, stable à haute température est cubique (a = 4,009 Å) de groupe spatial Pm3m; elle est centrosymétrique et non piézoélectrique.[20]

En dessous du point de curie le BT est ferroélectrique et se présente sous forme d'une phase polaire tétragonale (a = 3,992 Å et c = 4,032 Å) de groupe d'espace P4mm, stable jusqu'aux environs de 5°C. En dessous de 5°C, une nouvelle phase apparaît, présentant une symétrie orthorhombique de groupe d'espace Pmm. Enfin à -90°C, une troisième transition de phase a lieu et le BT présente une phase de structure rhomboédrique de groupe d'espace P3m en dessous de -90° C.

La Figure 11 représente les quatre phases du BT ainsi que les températures de transition de phase correspondantes.



Figure 11: Différentes phases de BT

Chaque transition de phase implique une modification de la polarisation spontanée et donne lieu dans l'évolution thermique de la permittivité diélectrique à un maximum local (Figure12).[3]



Figure 12: Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température dans un cristal de BT.

VI. 2 Application :

Le titanate de baryum BT intervient dans la réalisation d'un grand nombre de composants électroniques : les condensateurs multicouches, les détecteurs de gaz polluants, les accéléromètres, les capteurs et émetteurs d'ultrasons, les cellules de lecture des tournes disques, les appareils électro-optiques, les transducteurs piézoélectriques et les thermistors.[21]

VII. Le matériau BaTi_{1-x}Fe_xO₃ (BTF):

Le titanate de baryurn, est un composé à structure pérovskite connu depuis longtemps pour ses propriétés ferroélectriques, diélectriques et thermiques.

Pour les monocristaux de BT dopé au fer, la température de transition décroit de 135°C à 114°C lorsqu'on passe d'un composé pur à un composé dopé à 1% atomique de fer. Les transitions de phase s'accompagnent d'une hystérésis thermique non-négligeable. Les valeurs de ces hystérésis dépendent des méthodes de préparation des échantillons et de mesures, et de la concentration du dopant.[22]

VIII. Effet de lanthane sur le BT :

Le dopage au lanthane a un effet significatif sur la granulométrie des céramiques. Lorsque la concentration augmente, la taille des grains devient plus petite.

Ce dopage améliore aussi les propriétés diélectriques de la céramique BT, la constante diélectrique dépend fortement de la taille des grains et aussi de la concentration de dopant. La concentration de lanthane influence le déplacement de la température de Curie vers les températures plus basses et l'augmentation de la constante diélectrique.[23]

VIIII. Les matériaux multiferroïques :

Les multiferroïques sont des matériaux multifonctionnels par excellence, puisqu'ils possèdent simultanément plusieurs propriétés dites ferroïques : ferromagnétisme, ferroélectricité et/ou ferroélasticité.[24]

Le terme "multiferroïque" désigne une famille de matériaux qui présentent au moins deux ordres ferroïques au sein d'une seule et même phase. Ces ordres ferroïques, représentés en Figure 13, sont la ferroélectricité, le ferromagnétisme (ou l'antiferromagnétisme) et la ferroélasticité.

La ferroélectricité correspond à l'apparition, en dessous d'une température de transition, d'une polarisation électrique spontanée : les barycentres des charges positives et négatives au sein du matériau ne sont plus confondus. De la même manière, les dipôles magnétiques (spins) portés par les charges peuvent s'orienter spontanément en dessous d'une certaine température critique et former un ordre magnétique (ferromagnétique s'ils sont tous alignés et dans le même sens, antiferromagnétique s'ils sont alignés mais dans des sens opposés d'un site à l'autre). La ferroélasticité, quant à elle, correspond à l'apparition d'une déformation mécanique rémanente, en l'absence de contrainte.[25]



Figure 13 : Ordres ferroïques et couplages multiferroïques.

Chapitre II : Méthodes de synthèses et techniques de caractérisations

Chapitre II : Méthodes de synthèse et techniques de caractérisations

I. Méthodes de synthèse des matériaux céramiques :

De nombreuses techniques ont été utilisées dans la synthèse des poudres de matériaux oxydes. On distingue la voie liquide et la voie solide.

I.1 Synthèse par voie solide :

L'élaboration par voie solide est un procédé chimique le plus utilisée dans l'industrie car c'est la plus directe pour la préparation des poudres céramiques.[10]

L'avantage de cette technique est qu'elle assez facile et rapide à mettre en œuvre, car elle ne nécessite aucune préparation antérieure des précurseurs.[26]

Les étapes de préparation de pérovskite par cette voie sont:

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 de 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 poudre, 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 un rôle très important.[20]

Mélange, broyage :

Les précurseurs sont pesés et mélangées en quantités stœchiométriques. Cette opération est en générale associée à un broyage, en particulier si les granulométries des précurseurs sont très différentes. Le but de cette étape est d'obtenir une répartition uniforme des précurseurs.[27]

Calcination ou chamottage :

Dans ce but, les matériaux sont soumis à un cycle thermique au cours duquel ils vont par des phénomènes de diffusion en phase solide, réagir et former la phase recherchée. Au cours de cette réaction il y a dégagement de dioxyde de carbone ou de dioxyde d'oxygène et éventuellement d'un peu de vapeur d'eau. [27]

Chapitre II : Méthodes de synthèse et techniques de caractérisations

Le chamottage se fait dans des fours à régulation programmables permettant d'ajuster les principaux paramètres du traitement qui sont la vitesse de montée en température, la température, la durée du palier thermique, la rampe de refroidissement ainsi que la composition de l'atmosphère du four. [20]

> Rebroyage :

Après le traitement thermique, la poudre est rebroyée afin de réduire la taille des grains, de l'homogénéiser et augmenter sa réactivité. La poudre est alors soumise à un traitement thermique à haute température, afin d'obtenir les phases rechercher.[20]

I.2 Synthèse par voie sol-gel :

Par définition, les procédés « sol-gel » correspondent 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). Les procédés sol-gel impliquent 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 ». L'étape finale du procédé consiste à décomposer le gel par un traitement thermique pour obtenir le composé désiré. L'homogénéité chimique du composé final repose sur la distribution homogène des espèces cationiques dans le gel et il est donc nécessaire d'éviter toute ségrégation de phases lors de la gélification du sol. [28]

Il existe deux voies de synthèse sol-gel qui sont :

- Voie inorganique ou colloïdale: obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures...) en solution aqueuse.
- Voie métallo-organique ou polymérique : obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques.



Figure 14: Précédé sol-gel

Dans les deux cas, la réaction est initiée par hydrolyse (ajout d'eau pour la voie alcoxy et changement de pH pour former des hydroxydes pour la voie inorganique) permettant la formation de groupes M-OH puis intervient la condensation permettant la formation de liaisons M-O-M.[29]

I.3 Synthèse par voie hydrothermale :

Les matières premières utilisées sont des oxydes, des alcoolates ou des hydroxydes, le principe de cette méthode est caractérisé par un traitement thermique sous pression dans un autoclave contenant une solution aqueuse. Généralement, la Préparation de cette solution est basée sur le protocole suivant :

1. Mélange des précurseurs alcoolates de titane et de zirconium, puis hydrolysé.

2. Addition d'une solution aqueuse de nitrate de plomb

3. Ajustement de la basicité du milieu par ajout de KOH.

4. Traitement hydrothermal : typiquement la réaction se produite par un chauffage de l'autoclave (qui contient le mélange) vers 350 °C et la pression à l'intérieure augmente pour atteindre 15 MPa.

5. Filtration, lavage et séchage : après traitement de l'hydrothermale, la solution est filtrée puis lavée plusieurs fois par l'eau distillée ou l'acide acétique, puis séchée pour obtenir la poudre désirée.[5]

I.4 Synthèse par coprécipitation :

Ce procédé est le plus ancien dans les techniques de préparation de céramique par voie chimique. La synthèse par co-précipitation consiste à préparer une solution liquide homogène des différentes espèces, à partir des précurseurs (les alcoxydes, les nitrates ou les chlorures ...) en utilisant une base (KOH ou NaOH), pour obtenir la coprécipitation (insolubilisation par effet d'ions communs). Après filtration et lavage, on obtient un précipité qui est séché et décomposé thermiquement en oxydes mixtes. Cette méthode permet l'obtention de cristaux très fins.[9]

II. Techniques de caractérisation :

Différentes techniques de caractérisations ont été systématiquement employées pour étudier les céramiques. Dans cette partie, nous présenterons les principales techniques de caractérisations que nous avons utilisées.

II.1 Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons-X (DRX) est une technique utilisée pour déterminer la structure et les orientations cristallographiques des matériaux. Elle étudie la diffraction des rayons-X d'un échantillon après l'interaction de ces rayons avec les atomes du matériau. L'identification des phases cristallines par diffraction des rayons-X est rendu possible grâce aux périodicités de l'arrangement atomique (structure) des cristaux qui sont uniques d'une phase à l'autre. Ces périodicités sont dues à un empilement de plans identiques dans un cristal et sont décrites par des longueurs correspondant aux distances entre les plans d'empilement ou plans réticulaires. Cette distance, entre les plans réticulaires est nommée distance interréticulaire ou d_{hk}.[30]

Chapitre II : Méthodes de synthèse et techniques de caractérisations



Figure 15: Illustration schématique de la diffusion et la diffraction des rayons X (principe de la loi de Bragg).

II.2 microscopie électronique à balayage (MEB) :

Cette technique permet d'observer la topographie de surface d'échantillons massifs en balayant cette surface à l'aide d'une sonde (faisceau électronique) et en analysant les informations obtenues. Il permet de visualiser les échantillons en 3 dimensions.

Il donne des informations sur les relations entre les différentes structures du tissu. On peut également obtenir une image de composition du matériel étudié. Il permet l'observation d'objet macro et microscopique. Le détail minimum obtenu dépend de la taille de la sonde. [31]

II.3 spectroscopie Raman :

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse non destructive, basée sur la détection des photons diffusés inélastiquement suite à l'interaction de l'échantillon avec une puissante source lumineuse monochromatique de type laser. L'échantillon réémet ensuite une radiation qui est collectée puis analysée à l'aide d'un spectromètre adéquat.

La spectroscopie Raman fournit en effet des informations de natures différentes. Elle permet de caractériser aussi bien l'ordre à courte, qu'à moyenne ou grande distance. Le spectre Raman indique donc aussi bien le type de liaison d'un composé (tel que les niveaux énergétiques de rotation et de vibration) que sa structure cristalline.[32]

II.4 Analyse infrarouge :

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'identification basée sur l'absorption ou la réflexion, par l'échantillon, des radiations électromagnétiques. Cette technique peut donner des renseignements sur des particularités des structures puisque la fréquence de vibration cation-oxygène dépend de la masse du cation, de la forme de la liaison cation-oxygène et du paramètre de maille.[31]

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

- Qualitatives : Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé.
- Quantitatives : l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupement chimique responsable de l'absorption.[33]

II.5 Mesure diélectrique :

En particulier la permittivité, la conductivité et les pertes diélectriques. Ces propriétés peuvent être déterminées par l'utilisation de technique de mesures modernes, permettant de caractériser et de diagnostiquer l'état des matériaux isolants.

Les méthodes de spectroscopie diélectrique les plus utilisées à l'heure actuelle sont des méthodes de mesure temporelles ou fréquentielles. Ces méthodes sont utilisées pour l'étude des matériaux qui servent pour la fabrication et la réalisation des systèmes d'isolants fiables.[34]

Chapitre III : Elaboration par voie solide et caractérisation des poudres

I. Introduction :

Ce chapitre est consacré à l'étude détaillée des propriétés physico-chimiques des céramiques de $(1-x)CaTiO_3-xFeTiO_3$ (x=0 à 1), $CaTi_{1-x}Fe_xO_3$ (x=0 à 0,5),), $Ba_{1-x}La_xTi_{0,8}Fe_{0,2}O_3$ (x=0 ; 0,05 ; 0,1 ; 0,15 ; 0,2) dans le but d'améliorer les propriétés du CT et BFT. Tous les échantillons sont préparés par la voie solide et ils sont caractérisés par la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage.

II. Synthèse de CT-FT par voie solide :

II .1 Elaboration des céramiques CT-FT :

Produits de départ et mode opératoire :

On veut préparer le composé de $(1-x)CaTiO_3-xFeTiO_3$ et étudier leur propriétés. Pour cela, nous avons d'abord préparé 12g de CaTiO_3 et 12g de FeTiO_3 à partir des réactions suivantes :

1-
$$CaCO_3 + TiO_2 \longrightarrow CaTiO_3 + CO_2$$

Nous avons mélangé 8,8321g de $CaCO_3$ et 7,0479g de TiO_2 avec l'acétone pour favoriser l'homogénéité dans un bécher et agité pendant 4h, puis ont été séchées pendant 24h à une température de 80°C pour éliminer l'acétone.

2- 4
$$\operatorname{TiO}_2$$
 + 2 Fe_2O_3 \longrightarrow 4 FeTiO_3 + O_2

Pour préparer FeTiO₃, nous avons mélangé 6,3159g de TiO₂ et 6,3139g de Fe₂O₃ dans un bécher avec l'acétone et agité pendant 4h, puis séché pendant 24h à une température de 80°C.

Après le séchage dans l'étuve, Les deux poudres obtenues chacune a été broyé dans un mortier en agate environ 45min pour chaque 2g à peu près. Nous avons pris 0,75g de chaque poudre et la mélangé puis le broyé (pour comparer entre les deux méthodes ; avant et après calcination).

Les poudres crues obtenues sont ensuite placées dans des nacelles en alumine et calcinées à une température de 1100°C pendant 4h dans un four programmable pour obtenir la phase désirée. Voici le cycle thermique que nous avons suit :



Figure 16 : cycle thermique de calcination des poudres CT et FT

(Avec la vitesse de montée égale à 3°C/1min)

Le palier de 400°C pendant 1h est le palier où on a le dégagement des composés organiques c'est le phénomène de chommatage.

Le choix de cette température a été faite en se basant sur les résultats de stabilité de FT en fonction de la température de calcination qui ont été faite par Gouitaa Najwa et al. Qui ont trouvé que le FT commence à être stable pour les température au-delà de 1100°C et aussi le CT[35],[3]

Les poudres calcinées sont ensuite rebroyées.

 $\blacktriangleright \underline{Préparation \ de \ composé \ (1-x) \ CaTi} O_3 - xFeTi}O_3:$

Nous avons préparé 2g de $(1-x)CaTiO_3 - xFeTiO_3$ pour chaque valeur de x selon la réaction suivante :

 $(1-x)CaTiO_3 + xFeTiO_3 \longrightarrow (1-x)CaTiO_3 - xFeTiO_3$

Nous avons broyé chaque composé pendant 45min. Les poudres obtenues sont mélangées avec un peu d'APV (alcool polyvinylique) à 2%. Le mélange est séché dans l'étuve à la température 80°C pour obtenir la poudre qui est ensuite broyée et mise sous forme d'une pastille par l'application d'une pression uniaxiale de 6 tonnes. Les pastilles obtenues sont frittées à 1200°C pendant 6h avec une vitesse de montée égale à 2°C/min.

Voici le cycle thermique qu'on a suit :



Figure 17: cycle thermique de frittage des pastilles (1-x)CT-xFT.

Les poudres synthétisées ont été caractérisées par diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre XPERT PRO.

II.2 Techniques de caractérisation structurales et diélectriques :

II.2.1 Caractérisation par diffraction des rayons X :

Pour étudier la structure du CT et du FT pure nous avons utilisé le raffinement rietveld par le programme fullprof comme indiqué sur la figure 18. On remarque alors que le CT pur cristallise dans un système orthorhombique ((les résultats de DRX obtenus sont en bon accord avec ceux de littérature[13]) de groupe d'espace Pbnm avec les paramètres de maille obtenu sont : a = 5,3773Å, b = 5,4376 Å, c = 7.6350 Å et $\alpha = \beta =$ $\gamma = 90.000$. On remarque aussi que le facteur de qualité Chi2 égal à 1.46 qui est inférieur à 2 ce qui montre une bonne cristallinité de la poudre.

Pour le FT pur, le raffinement Rietveld montre que la poudre cristallise dans un système orthorhombique aussi (les résultats de DRX obtenus sont en bon accord avec ceux de littérature[36]) de groupe d'espace différent qui est Pmmm avec les paramètres de mailles égaux à : a = 3.7250 Å, b = 9.7708 Å, c = 9.9660 Å et $\alpha = \beta = \gamma = 90.000$. Pour cette poudre du FT le facteur de qualité Chi2 est égal à 1,24 qui est inférieur à 2 donc la poudre est bien cristallisée.



Figure 18: affinement Rietveld des céramiques de a. CT pure b. FT pure.

La figure 19 regroupe les résultats de la diffraction des rayons X du mélange du CT et FT pour les taux allant de 0,0 à 1,0 de FT. On remarque alors qu'à partir du 0,1 de FT les pics caractéristiques de la phase orthorhombique du FT commencent à apparaitre avec toujours existence des pics caractéristiques du CT. En augmentant le taux du FT on remarque que les pics caractéristiques de la phase orthorhombique du FT augmentant le taux du FT augmentent d'intensité et celle de la phase CT diminue d'intensité jusqu'à disparition complète à 1,0 de FT.

Donc pour ces composés de x FT- (1-x) CT, nous avons obtenu un mélange de phase avec différent groupe d'espace Pbnm et Pmmm dans une marge de concentration allant de 0,1 à 0,9.



Figure 19: diffraction des rayons X des céramiques (1-x)CT-xFT calcinées à 1100°C/4h.

Pour mettre en évidence l'influence du FT sur la structure de CT, nous avons déterminé les paramètres (a ,b et c) et le volume de la maille (V) à partir des données de DRX, en utilisant le programme Full prof. Les résultats sont représentés sur le tableau ci-dessous. D'âpres ce tableau, on observe que les paramètres de la maille et le volume varient en zigzag quand le taux de FT augmente. Ceci peut être dû aux fluctuations de composition et au désordre de substitution dans l'arrangement des cations dans un ou plusieurs sites cristallographiques (Ca²⁺ou Ti⁴⁺) de la structure CT-FT.

Taux de FT	Phase orthorhombique (Pbnm)	Phase orthorhombique (Pmmm)		
0	a = 5.3773Å			
	b = 5.,4376 Å			
	c = 7.6350 Å			
	$V = 223.2466 \text{ Å}^3$			
0,1	a = 5,3929 Å	a = 3,9650 Å		
	b = 5,4549 Å	b = 9,4188 Å		
	c = 7,6720 Å	c = 10,3598 Å		
	V = 225,6976 Å ³	V = 386,8904 Å ³		
0,2	a = 5,3789 Å	a = 3,7228 Å		
	b = 5,4394 Å	b = 9,8507 Å		
	c = 7,6396 Å	c = 9,8259 Å		
	V = 223,5197 Å ³	$V = 360,3357 \text{ Å}^3$		
0,3	a = 5,4152 Å	a = 3,7925 Å		
	b = 5,4841 Å	b = 10,2138 Å		
	c =7,7033 Å	c = 9,8408 Å		
	V = 228,7653Å ³	V = 381,1985 Å ³		
0,4	a = 5,3821 Å	a = 3,7329 Å		
	b = 5,4430 Å	b = 9,7884 Å		
	c = 7,6479 Å	c = 9,9849 Å		
	$V=224,0424Å^{3}$	V =364,8375Å ³		
0,5	a = 5,3886 Å	a = 3,7469 Å		
	b = 5,4554 Å	b = 9,8391 Å		
	c = 7,6724 Å	c = 10,0013 Å		
	V = 225,5473 Å ³	$V = 368,7180 \text{ Å}^3$		
0,6	a = 5,3789 Å	a = 3,7295 Å		
	b = 5,4397 Å	b = 9,7797 Å		
	c = 7,6418 Å	c = 9,9751 Å		
	$V = 223,5992 \text{ Å}^3$	$V = 363,8273 \text{ Å}^3$		
0,7	a = 5,3797 Å	a = 3,7506 Å		
	b = 5,4694 Å	b = 9,8637 Å		
	c = 7,6764 Å	c = 10,0032 Å		
	$V = 225,8673 \text{ Å}^3$	$V = 370,0720 \text{ Å}^3$		
0,8	a = 5,3846 Å	a = 3,7352 Å		
	b = 5,4576 Å	b = 9,8095 Å		
	c = 7,9092 Å	c = 9,9860 Å		
	V = 232,4296 Å ³	V = 365,888 Å ³		
0,9	a = 5,4191 Å	a = 3,7511 Å		
	b = 5,2975 Å	b = 9,8586 Å		

	c =7,5058 Å	c = 10,0087 Å
	V = 215,4716 Å ³	V = 370,1231Å ³
1		a = 3.7250 Å
		$\mathbf{b} = 9.7708 \text{ Å}$
		c = 9.9660 Å
		V =362.7288 Å ³

Tableau 3: Paramètres a,b, c et le volume des mailles pour chaque taux de FT.

 Comparaison entre deux méthodes de préparation de mélange avant et après calcination pour x= 0,5 par voie solide:

Dans le paragraphe précédent nous avons mélangé les deux poudres FT et CT qui sont déjà calciné. La deuxième méthode consiste à mélanger les deux poudres de CT et FT non calcinés et puis faire une calcination du composé formé. Pour comparer entre ces deux voies de préparation, nous avons effectué un essaie avec un pourcentage de FT égale à 0,5.

Le premier spectre à x=0,5 c'est le mélange de poudres après calcination de chaque produit FT et CT et le deuxième $x_m=0,5$ c'est le mélange avant calcination. On remarque alors que dans les deux cas la poudre cristallise avec coexistence des deux phases orthorhombiques du CT et orthorhombique du FT (figure 20).



Figure 20: diffraction des rayons X des céramiques CT, FT pures et de mélange 0,5CT+0,5FT avant (x_m =0,5) et après (x=0,5) calcination à 1100°C/4h.

II.2.2 Caractérisation par MEB :

Les micrographies (figure 21) relatives aux pastilles de (1-x)CT-xFT pour $0 \le x \le 1$ frittés à 1200°C/6h, indiquent que les grains ont une forme relativement homogène et une porosité qui diffère d'un échantillon à un autre.

La céramique CaTiO₃ pure est constituée d'un mélange de granules de formes sphériques. En effet plus on augmente le taux de FT, on remarque l'apparition des grains de forme allongée correspondant probablement à la dominance du Fe. De plus l'évolution de la taille des grains n'est pas linéaire (figure 22 et tableau 4), elle est de l'ordre de 1,217µm pour la céramique CT, atteint un minimum à x=0,2 et 0,4 puis elle augmente et atteint une valeur maximale de 2,799 µm pour x=1.







Figure 21: micrographes MEB des céramiques de mélange (1-x)CT-xFT pour a. x=0; b.x=0,1; c=0,2; d=0,3; e=0,4; f=0,5(après calcination); g=0,6; h=0,7; i=0,8; j=0,9; k=1; l=0,5(avant calcination).

Les tailles moyennes de grains des céramiques de (1-x)CT-xFT frittées à 1200°C /6h, obtenue à partir des micrographies MEB, sont regroupées dans le tableau 4.

Taux de FT (x)	Taille des grains(μm)
0	1,217
0,1	1,039
0,2	0,005
0,3	1,646
0,4	0,005
0,5 (avant calcination)	4,542
0,5 (après calcination)	0,149
0,6	0,426
0,7	0,239
0,8	1,889
0,9	0,78
1	2,799





Figure 22: Evolution de la taille des grains des céramiques de mélange CT-FT.

II.2.3 Mesures diélectriques :

Les électrodes métallisées en utilisant une mince couche de laque d'argent sur les deux faces de la pastille, sont connectées à un analyseur d'impédance HP 4284 A opérant dans le domaine de fréquences allant de 20Hz à 2MHz et sous faible niveau d'excitation (1V). La céramique est insérée dans un four programmable à température contrôlée, de régulation thermique Eurotherm. L'ensemble (impédancemètre, four) est piloté automatiquement par un ordinateur (figure 23).



Figure 23: Schéma du dispositif de mesure de la constante diélectrique en fonction de la température et la fréquence (LSSC à la FST de Fès).

II.2.3.1 Evolution de la constante diélectrique de (1-x)CT-xFT en fonction de la fréquence :

Les mesures diélectriques en fonction de la fréquence des composés CT-FT (figure 24), Montre que la constante diélectrique diminue rapidement avec l'augmentation de la fréquence pour les basses fréquences puis elle reste presque constante ce qui suggère un phénomène des ferroélectriques classiques et cela pour toutes les céramiques.







Figure 24: Evolution de permittivité en fonction de la fréquence pour les céramiques (1x)CT-xFT à x=a.0 ;b.0,1 ; c.0,2 ; d.0,3 ; e.0,4 ; f.0,5 ; g.0,6 ; h.0,7 ; i.0,8 ; j.0,9 ;k.1 (mélange après calcination) et l. x=0,5(mélange avant calcination).

II.2.3.2 Evolution de la constante diélectrique de (1-x)CT-xFT en fonction de la température :

L'étude diélectrique en fonction de la température pour les composés (1-x) CT- x FT est représentée dans la figure 25. Pour le CT pure, la permittivité diélectrique augmente avec l'augmentation de la température et atteint un maximum dans la région des hautes températures ce qui suggère un début d'apparition d'une transition de phase dans la région des hautes températures. Avec l'augmentation du taux de FT on peut remarquer que cette transition se déplace vers les basses températures pour tous les composés (voir tableau 5). Cette transition de phase est caractérisée par un caractère diffus qui deviens plus important avec l'augmentation de la fréquence pour toutes ces céramiques.

De plus les valeurs de la constante diélectrique (voir tableau 5) ne subissent pas un changement uniforme en fonction du taux de FT. Mais on peut remarquer que la constante diélectrique augmente jusqu'à 0,5 de FT qui atteint 1610215 puis diminue audelà de ce taux.

En comparant les deux méthodes de préparation (avant et après calcination), on remarque que la constante diélectrique du mélange après calcination du CT et FT est deux fois plus grande que l'autre méthode (avant calcination).





Figure 25: Evolution de permittivité en fonction de la température pour les céramiques (1x)CT-xFT à x=a.0 ;b.0,1 ; c.0,2 ; d.0,3 ; e.0,4 ; f.0,5 ; g.0,7 ; h.0,8 ; i.0,9 ; j.1 (mélange après calcination) et k.0,5 (mélange avant calcination).

Taux de FT	$T_{c}(^{\circ}C)$	Е
0	$T_c \ge 550$	ε ≥ 10279
0,1	$T_c \ge 550$	ε ≥ 3983
0,2	$T_c \ge 550$	$\epsilon \ge 31806$
0,3	405	127895
0,4	396	462140
0,5 (après calcination)	396	1610215
0,5 (avant calcination)	297	681862
0,7	305	893237
0,8	283	395529
0,9	257	151262
1	231	118896

Tableau 5: la température de transition et la constante diélectrique de (1-x)CT-xFT pour
chaque valeur de x.

II.2.3.2 Etude de la conductivité de (1-x)CT-xFT en fonction de la fréquence :

La conductivité électrique σ traduit l'aptitude du matériau à laisser passer des charges électriques. Elle se déduit de la partie imaginaire de la permittivité ε " par la relation suivante :

 $\sigma = \varepsilon'' \omega \varepsilon_0$ avec $\omega = 2\pi f$: pulsation.[20]

La figure 26 montre la variation de la conductivité à des températures dans la gamme de fréquences de 0Hz à 2MHz.

Dans les spectres de conductivité d'un échantillon CT pur, on observe que la conductivité est négligeable à des températures inférieures à 400°C. cette conductivité représente la conductivité en courant continu. Pour les autres températures, la conductivité augmente linéairement avec la fréquence et présente une dispersion due à l'augmentation de la mobilité des porteurs de charge dans ce matériau.

A x=0,1 ; 0,2 et 0,3, la conductivité augmente non linéairement avec la fréquence. La valeur la plus basse de la conductivité aux basses fréquences est due l'accumulation de charge qui se produit de plus en plus à l'interface électrode / pastille et par conséquent, à une perte de conductivité.



Figure 26: Evolution de la conductivité en fonction de la fréquence pour les céramiques (1x)CT-xFT à x=a.0 ;b.0,1 ; c.0,2 et d.0,3

III.Synthèse de CTF par voie solide :

III. 1. Elaboration des poudres CTF :

> Produits de départ et mode opératoire :

Nous avons synthétisé 2g de $CaTi_{1-x}$ Fe_xO₃par dopage de $CaTiO_3$ au Fe selon la réaction suivante :

CaCO₃ + (1-x) TiO₂ +
$$\frac{x}{2}$$
 Fe₂O₃ \longrightarrow CaTi_{1-x} Fe_xO₃ + CO₂ - $\frac{x}{4}$ O₂

Nous avons travaillé sur 7 valeurs de x (0,0 ;0,1 ;0,2 ; 0,3 ; 0,4 ; 0,5 et 0,6), pour chaque valeur, Les précurseurs ont été mélangées dans un bécher avec l'acétone et agitées pendant 4h, puis ont été séchées pendant 24h à une température de 80°C dans l'étuve. Après le séchage, La poudre obtenue a été broyé environ 45min, puis calciné dans le four à une température de 1300 °C pendant 4h puis rebroyé.

Choix de température de frittage :

Nous avons fait une étude de stabilité de CT dopé à 0,5 de Fe ($CT_{0,5}F_{0,5}$) à différentes températures allant de 1100 °C jusqu'à 1300 °C. Le diffractogramme des RX de $CT_{0,5}F_{0,5}$ montre que le matériau reste stable à la température de 1300 °C (figure 27) et cristallise dans une phase tétragonale. D'où le choix de cette température de frittage.



Figure 27: diffraction des rayons X de céramique CT_{0,5} F_{0,5} calcinée à différente température.

Chaque poudre obtenue a été mélangée avec l'APV puis séché et ensuite broyée et mise sous forme d'une pastille par l'application d'une pression uniaxiale de 6 tonnes. Les pastilles obtenues sont frittées à 1300°C pendant 4h.

III.2 Techniques de caractérisation structurales et diélectriques :

III.2.1 Caractérisation par diffraction des rayons X :

Après l'élaboration des céramiques du CT dopées au Fe (pour les taux de Fe allant de 0,0 à 0,6), nous avons caractériser ces poudres par la DRX. Le diffractogramme de RX de ces poudres (figure 28) ; montre qu'elles cristallisent dans une phase pure sans présence de phases secondaires. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de la littérature. [37]

En se basant sur le raffinement rietveld, les poudres de CT pure et dopé jusqu'à 0.3 cristallisent dans la structure orthorhombique (Pmmm). Alors qu'au-delà de ce taux la poudre cristallise dans une phase tétragonale (P4/mmm). (figure 29)

Les paramètres de mailles (a ,b et c) et le volume de la maille (V) obtenus à partir de programme full prof sont regroupées dans le tableau 6 et montre que ces paramètres ne suivent pas un changement linéaire avec l'augmentation du taux de Fe..



Figure 28: diffraction des rayons X des céramiques $CaTi_{1-x}$ Fe_x O₃ pour x=0 ; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 et 0,6 calcinées à 1300°C/4h.



Figure 29: affinement Rietveld des céramiques CTF, a. x=0,0; b. x=0,1; c. x=0,2; d. x=0,3; e. x=0,4; f. x=0,5; g. x=0,6.

Taux de	x=0	x=0,1	x=0,2	x=0,3	x=0,4	x=0,5	x=0,6
Fe							
Paramètres	a =11.479Å	a =21.856 Å	a =8.682 Å	a =8.116 Å	a =7.672 Å	a =8.119 Å	a =15.405 Å
de maille	b = 7.691Å	b = 8.178 Å	b =8.612 Å	b =7.733 Å	b =7.672 Å	b =8.119 Å	b =15.405 Å
	c =4.402Å	c = 3.853 Å	c =7.823 Å	c =5.504 Å	c =22.334 Å	c =24.46 Å	c =5.926 Å
	V =388.727	V =688.736Å ³	V =584.915Å ³	V =345.478Å ³	V =1314.416 Å ³	V =1612.6Å ³	V =1406.382
	Å ³						Å ³
Groupe	Pmmm	Pmmm	Pmmm	Pmmm	P4/mmm	P4/mmm	P4/mmm
d'espace							

Tableau 6: paramètres a, b, c et le volume des mailles pour chaque taux de Fe.

IV.Synthèse de BLTF par voie solide :

IV.1 Elaboration des poudres BLTF :

Nous avons aussi préparé 2g de Ba_{1-x}La_xTi_{0,8}Fe_{0,2}O₃(BLTF) selon la réaction suivante:

 $(1-x)BaCO_3 + \frac{1}{2}x La_2O_3 + 0,1 Fe_2O_3 + 0,8 TiO_2 \longrightarrow Ba_{1-x}La_xTi_{0,8}Fe_{0,2}O_3 + (1-x) CO_2 + (\frac{1}{2}x - 0,1) O_2$

Nous avons opté pour un pourcentage x=0,2 en Fer où la présence des deux phases tétragonale et hexagonale, d'après les résultats de la thèse de Mme Najwa GOUITAA.[35]

Pour le dopage de BFT au lanthane, nous avons travaillé sur l'intervalle de concentrations de x = 0; 0,05; 0,10; 0,15 et 0,20. Nous avons effectué les mêmes étapes de synthèse de céramique précédente (CTF) avec la température de calcination de 1100 °C /8h.

IV.2 Techniques de caractérisation structurales et diélectriques :

IV.2.1 Caractérisation par diffraction des rayons X :

La figure 30 montre la diffraction des rayons X des produits de BLTF (pour x=0,0 à 0,2) calcinés à 1100°C /8h. Les résultats obtenus ont révélé l'existence des phases pures sans présence de phases secondaires.

Les résultats de raffinement Rietveld sont regroupés dans la figure 31 et montrent une coexistence des deux phases tétragonale et hexagonale pour x=0,0 de La avec les groupes d'espace P4mm et P63/mmc respectivement. Et avec l'augmentation du taux de La, il y'a toujours coexistence de ces deux phases jusqu'à 0.10. Au-delà de 0.10 la phase hexagonale disparait et seule la phase tétragonale qui existe. Donc on peut conclure que le La fait disparaitre la phase hexagonale due au Fer. Les mêmes résultats ont été trouvé par N. GOUITAA et al pour les céramiques de BTF dopées au Bi.

Les paramètres et le volume de la maille (V) obtenus à partir de programme full prof sont regroupés dans le tableau 7. A partir de ces paramètres, nous avons calculé la tétragonalité c/a, on remarque que c/a diminué légèrement pour x=0,1 accompagnée d'une diminution du paramètre de maille c puis augmente presque linéairement au-delà de cette concentration seuil, où la phase hexagonale disparait complètement. Cette

augmentation de c/a est due probablement à la substitution de l'ion de La³⁺ de rayon ionique de ($r_i(La^{3+}) = 1,03$ Å) plus petit que celui de l'ion substitué ($r_i(Ba^{2+}) = 1,35$ Å). Cette évolution, n'est pas seulement due à la substitution d'un gros ion par un autre plus petit, mais aussi à la création des lacunes d'oxygène.[35],[38]



Figure 30: diffraction des rayons X des céramiques de $Ba_{1-x} La_x Ti_{0,8} Fe_{0,2} O_3$ pour x=0 ; 0,05 ;0,10 ;0,15 et 0,20.





Figure 31: affinement Rietveld des céramiques BLTF, a. x = 0,0; b. x=0,05; c. x=0,1; d.

x=0,15 et e. x=0,2.

X	0		0,05		0,1		0,15	0,2
Paramètres	a = 3,995 Å	a =5,672 Å	a =3,995 Å	a =5,697 Å	a =3,999 Å	a =5,725 Å	a =3,994 Å	a =3,993 Å
de la maille	c =4,018 Å	c =13,948 Å	c =4,016 Å	c =13,709 Å	c =4,009 Å	c =13,891 Å	c =4,012 Å	c =4,011 Å
	V =64,138Å ³	V=388,559Å ³	V =64,101Å ³	V =385,398	V =64,119	V =394,279	V =63,992	V =63,961
				Å ³	Å ³	Å ³	Å ³	Å ³
Groupe	P4mm	P63/mmc	P4mm	P63/mmc	P4mm	P63/mmc	P4mm	P4mm
d'espace								
Tétragonalité	1,0057		1,0052		1,0025		1,0045	1,0045
c/a								

Tableau 7: paramètres a et c et le volume des mailles pour chaque taux de La.

Conclusion Générale :

Au cœur de cette étude, nous nous sommes intéressés à la synthèse et l'étude des propriétés physicochimiques des matériaux de type des pérovskites (1-x)CT-xFT, CTF et BLTF. Ces différents matériaux ont été élaborés par la voie solide. Les méthodes de caractérisations structurales et diélectriques sont ainsi présentées.

La caractérisation structurale de ces poudres calcinées montre que le CT pur cristallise dans la phase orthorhombique et avec l'augmentation de taux de FT, cette phase est remplacée par la phase orthorhombique de FT.

Ces céramiques sont constituées de grains de forme allongée correspond probablement à la dominance de Fer. Après ceci, nous avons effectué une étude diélectrique de (1x)CT-xFT en fonction de la température et de la fréquence. Les résultats obtenus montrent une seule transition de phase. La constante diélectrique est généralement augmentée jusqu'à atteindre la valeur maximale à x=0,5 puis elle commence à diminuée.

Pour la céramique CTF, avec l'augmentation de dopage au fer, cette dernière cristallise dans la phase tétragonale. Ensuite, Nous avons étudies l'effet du dopage de lanthane sur les propriétés structurales de céramique BFT ce dopage retarde l'apparition de la phase hexagonale favorisé par Fe et stabilise la phase tétragonale de BT.

Bibliographie :

[1] Amisi Safari, « Étude ab-initio d'oxydes antiferro électriques de structure p é rovskite », Université de liège, Belgique, 2013.

[2] Lalla Khalfa, « «Caractérisation électromagnétique et élaboration des matériaux composites pour application à la miniaturisation des composants électroniques» », Université Ferhat Abbas – Sétif -1-, Algérie, 2015.

[3] Sahraoui Khedidja, « Etude des propriétés diélectriques et structurales des céramiques du type BaTiO3-CaTiO3 », UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE, Algérie, 2008.

[4] ABDOU Asma et ARFA Hadjer, « Préparation et étude structurale de la solution solide: Pb (1-x-z) Bax Caz [(ZryTi1-y)0,98(Cr3+0.5, Ta5+0.5)0,02] 0,96 Nb 0,04 O 3 », Université Kasdi Merbah Ouargla, Algérie, 2014.

[5] kharief Amel, « Synthèse, caractérisations et étude structural des céramiques PZT de type pérovskite Pb1-xLazCax [(ZrY Ti1-Y)0.75 (Sb) 0.25]O3 », U n i v e r s i t é M e n t o u r i d e C o n s t a n t i n e, Algérie, 2012.

[6] TOUALEB abderrahim, « Élaboration par voie sol-gel et caractérisation structurale de titanate de strontium dopé au lanthane », UNIVERSITE SIDI MOHAMMED BEN ABDELLAH, Maroc, Fès, 2019.

[7] Roy ROUKOS, « Transitions de Phases dans des Oxydes Complexes de Structure Pérovskite Cas du Système (1-x)Na0,5Bi0,5TiO3 – xCaTiO3 », UNIVERSITÉ DE BOURGOGNE/Franche – Comté, france, 2015.

[8] Jérôme Lelièvre, « Nouveaux matériaux sans plomb à base de bismuth : vers des composés de type (A,A')(B)O3 et (A,A')(BB')O3 », Université de Limoges, france, 2017.

[9] Fatima Zahra FADIL, « Synthèse et Caractérisation des Matériaux PT : Mg et LN: Mg et LN : Mg/Ho en: Mg/Ho en vue de Fabrication de Fibres Cristallines », UNIVERSITE SIDI MOHAMED BEN ABDALLAH, Maroc, Fès, 2012.

[10] BAHLOUL RADOUANE, « Elaboration, caractérisation Physico-Chimiques du Titane de cadmium Dopé au Fer », Université Sidi Mohammed Ben Abd allah, Maroc, Fès, 2018.

[11] Ciprian Bogdan JURCA, « Synthèse et caractérisation de pérovskites doubles magnétorésistives dérivées de Sr2FeMoO6 », UNIVERSITE DE PARIS XI, france, 2004.

[12] Johanna Toupin, « Etude de matériaux semiconducteurs de type p comme photocathode pour la réduction de protons en H2 », Université Pierre et Marie Curie, france, 2016.

[13] NEMOUCHI Samira, « ETUDE DU SYSTEME CHIMIQUE CaTiO3 – MgF2 – LiF: ELABORATION DE CERAMIQUES, TRANSITIONS DE PHASES ET COMPORTEMENT CATALYTIQUE », UNIVERSITE HOUARI BOUMEDIENE, Algérie, 2005.

[14] ELIAS Nabila, « Caractérisation de la composition Ca0.85Sr0.15Ti0.9Zr0.1O3 synthétisée par voie sol-gel et son application comme capteur d'humidité », UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU, Algérie, 2018.

[15] boudali Abdelkader, « étude des propriétés structurales, elastiques, electroniques et optiques des pérovskites cubiques LaAlO3 et XTiO3 (X=Ca,Sr,Pb) », université d'Oran, Algérie, 2011.

[16] Johanna Toupin, « Photo'electrolyse de l'eau : 'etude de mat'eriaux semiconducteurs de typ e p comme photo catho de p our la r'eduction de protons en H2 », Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), france, 2016.

[17] « http://fr.wikipedia.org/wiki/ILm%C3%A9nite ».

[18] Latifa Hanum Lalasari, F. Firdiyono, Akhmad Herman Yuwono, Sri Harjanto, et Bambang Suharno, « Preparation, Decomposition and Characterizations of Bangka Indonesia Ilmenite (FeTiO3) derived by Hydrothermal Method using Concentrated NaOH Solution », Indonesia, juin 14, 2012.

[19] PERREAULT Patrice, « UTILISATION DE MINÉRAUX EN TANT QUE PORTEURS D'OXYGÈNE POTENTIELS DANS LE PROCÉDÉ DE COMBUSTION EN BOUCLE CHIMIQUE », UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL, canada, 2010.

[20] Abdelhedi Aydi, « Elaboration et caractérisations diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule MSnO3-NaNbO3(M=Ba,Ca) », Université Sciences et Technologies Bordeaux I, france, 2005.

[21] MEYAR Meriem, « ETUDE DU SYSTEME CHIMIQUE BaTiO3- SrF2-LiF : SYNTHESE ET CARACTERISATIONS », UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE « HOUARI BOUMEDIENE », Algérie, 2005.

[22] M.Aattar, D. Khatib, B.Noheda, « calcul théorique de l'hystérésis thermique de BaTiO3 pur et dopé au fer », Maroc, Agadir, 1999.

[23] M.M. Vijatovic, B.D. Stojanovic, J.D. Bobic´, T. Ramoska, et P. Bowen, « Properties of lanthanum doped BaTiO3 produced from nanopowders », Serbia, 2009.

[24] Jens Kreisel, Raphaël Haumont, et Wolfgang Kleemann, « Les matériaux multiferroïques », Allemagne, 2009.

[25] Constance Toulouse, « Mat'e riaux multiferro iques : structure, ordres et couplages. Une 'etude par sp ectroscopie Raman », UNIVERSITÉ PARIS-SACLAY, France, 2016.

[26] Cristian Perca, « Structure cristalline et magnétique de perovskites RBaMn2O6-d (où d=0 et 0.5) », Paris Sud - Paris XI, france, 2005.

[27] Salmi Soumia et Benchaabane Souhila, « Synthèse et Caractérisation physicochimiques De la pérovskite LaFeO3. », UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA, Algérie, 2019.

[28] Emmanuel COMBE, « Synthèse, mise en forme et frittage de céramiques thermoélectriques de formulation In2-xGexO3 », Université de Caen Basse Normandie, France, 2005.

[29]

« https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&cad=rja&uact=8& ved=2ahUKEwiijbbRpYXxAhVPzYUKHfsnDRMQFjAAegQIAxAD&url=https%3A%2F%2Frescoll. fr%2Fwp-content%2Fuploads%2F2009%2F04%2Fdossier-technique-sol-gel-blogrescoll1.pdf&usg=AOvVaw1MRllKWbmoUuGCjcj8rBxP ».

[30] BENKARA SALIMA, « Etude des propriétés électroniques et photoniques des couches minces à base d'oxydes nanostructurés », Université du 20 Août 1955 Skikda, Algérie, 2014.

[31] Omar Ben Mya, « Synthèse et Caractérisation de la pérovskite La1-xSrxFe0.7Ni0.3O3 », Université Mohamed Khider – Biskra, Algérie, 2015.

[32] Mohammed Sadok MAHBOUB, « Synthèse, caractérisation par diffraction X et spectroscopie Raman des composés Ca1-xSrxFeO2.5- (=0, 0.5) », UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE, Algérie, 2012.

[33] RIDA Kamel, « SYNTHESE, CARACTERISATION ET PROPRIETES CATALYTIQUES DES OXYDES La1-xMxCrO3 (M = Sr et Ce) », UNIVERSITE MENTOURI DE CONSTANTINE, Algérie, 2008.

[34] ABDERRAZAK DABBAGUI, « CONCEPTION D'UNE SPECTROSCOPIE DIÉLECTRIQUE DANS LE DOMAINE TEMPOREL ET FRÉQUENTIEL POUR LES SYSTÈMES D'ISOLATION EN ÉLECTROTECHNIQUE : APPLICATIONS POUR LES MATÉRIAUX COMPOSITES RENFORCÉS PAR DES PARTICULES », UNIVERSITÉ DU QUÉBEC, canada, 2006.

[35] Najwa Gouitaa, « Elaboration par voie solide et caractérisations physicochimiques des céramiques multiféroiques de type pérovskite BaTiO3 dop2es et/ou co-dopées au Fe, Bi et/ou Zr », UNIVERSITE SIDI MOHAMMED BEN ABDELLAH, Maroc, Fès, 2020.

[36] Cong Chen, Bernd R. Müller, Oleg I. Lebedev, Fabien Giovannelli, Giovanni Bruno et Fabian Delorme, « Effcts of impurities on the stability of the low thermal conductivity in Fe2TiO5 ceramics », France, Germany, 2019.

[37] L.A. Dunyushkina, V.P. Gorelov, « High temperature electrical behavior of CaTi1 – xFexO3 – δ (x=0–0.5). Oxygen-ion, electronic and proton conductivity », Russia, 2013.

[38] M. Paredes, I.A. Lira, C. Gomez, F.P. Espino, « compensation méchanisms at high temperature in Y-doped BaTiO3 », Mexico, 2012.