

**Année Universitaire : 2021-2022**

**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**

*Elaboration et Caractérisation physico-chimique  
des pérovskites:  $BaTiO_3$ ,  $PbTiO_3$  et  $Pb_{1-x}Ni_xTiO_3$*

**Présenté par:**

- **OUBERRI Elhoussaine**

**Encadrée par:**

- **Dr. EL GHADRAOUI Ouafae**

**Soutenu Le 20 Juillet 2022 devant le jury composé de:**

- **Dr. EL GHADRAOUI Ouafae**
- **Pr. HARRACH Ahmed**
- **Pr. ZOUHAIRI Mohammed**

**Stage effectué à :** Laboratoire Procédés, Matériaux et Environnement

**Etablissement :** Faculté des Sciences et Techniques de Fès



---

# Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

A mes Chers et Respectueux Parents Mr. **Mohammed** et Mme. **Khadija**

Il n'y a vraiment aucune dédicace pour exprimer mon attachement, mon amour et mes sentiments.

Je vous offre cet humble travail pour prouver que vous avez su combler tous mes sacrifices et ma grande tendresse. Que Dieu vous protège et vous donne longue vie et bonne santé.

A mes frères **Mohamed**, **Yassine** et **Omar**, veuillez trouver dans ce travail le témoignage de mon profond amour, je vous remercie pour avoir illuminé ma vie.

A la famille **OUBERRI**, à **mes amis** et à tout **le corps professoral de la filière de Génie des matériaux et procédés** pour m'avoir permis de faire des rencontres aussi enrichissantes que chaleureuses.

**OUBERRI ELHOUSSAINE**



---

## Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier **Dieu** le tout-puissant et miséricordieux, qui m'a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

Je tiens à exprimer mon connaissance et ma gratitude à mon encadrant de mémoire Madame **Ouafae EL GHADRAOUI** et le professeur Monsieur **El Houssine EL GHADRAOUI**, pour la confiance qu'ils m'ont accordée tout au long de la préparation de ce mémoire. Ainsi, je tiens à leur exprimer mes vifs remerciements pour leurs qualités humaines qui sont très rares. J'ai toujours profité de leurs encouragements, de leurs conseils et de leur appui moral. Je vous remercie infiniment de m'avoir accepté tel que je suis.

J'adresse mes vifs remerciements au Professeur Mr. **Abdellah OULMEKKI**, Directeur du Laboratoire Matériaux, Procédés et Environnement, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire, de façon à ce que je puisse réaliser ma mémoire de master.

Je remercie les membres de Jury Messieurs **Ahmed HARRACH** professeur à la Faculté des Sciences et Techniques de Fès et **Mohammed ZOUHAIRI** professeur à la Faculté des Sciences de Meknès qui m'ont fait l'honneur d'accepté de juger le travail de ce mémoire.

Je tiens également à remercier le doctorant **Youssef SAKOUT** pour ses conseils et son soutien permanent et qui m'a apporté les moyens indispensables à la bonne réalisation de ce projet.

Je souhaite remercier mes amis (Issam, Ali, Yassine, Hamza, Boutaina, Mouna, Farah, Soukaina, Houda, Oussama,...) sur qui j'ai toujours pu compter pour passer de bons moments de joie et de fête.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement, au développement et au succès de ce modeste travail.

## Résumé

Ce travail est consacré à l'élaboration et à la caractérisation de matériaux de type pérovskite à base de  $\text{PbTiO}_3$  et  $\text{BaTiO}_3$  par différentes voies de synthèse (solide et hydrothermale), sous forme de poudres. Pour chaque voie de synthèse, différents paramètres ayant une influence sur la structure et les propriétés physico-chimiques ont été étudiés. En optimisant ces paramètres, il a été possible de réduire la température de la synthèse du  $\text{PbTiO}_3$  à  $180^\circ\text{C}$ , au lieu de  $900^\circ\text{C}$  trouvée par la méthode conventionnelle. Ainsi que la synthèse de  $\text{BaTiO}_3$  par voie solide résulte que la cristallisation de BT dans la phase souhaitée à une température de calcination plus faible ( $1000^\circ\text{C}$ ). Tandis que la poudre commerciale a été calcinée à une température supérieure à  $1000^\circ\text{C}$ .

Ensuite, une étude sur le rôle des dopants (ou substituants), leurs incorporations dans la structure et leurs effets sur les propriétés physico-chimiques a été réalisée. Les propriétés structurales et microstructurales des matériaux  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$  élaborés par la voie solide ont été étudiées ( $0 \leq x \leq 0.18$ ). L'analyse par diffraction des rayons X a montré une cristallisation dans une phase de type pérovskite pure et que le nickel (Ni) peut substituer Pb dans son site avec une diminution de la valeur de la quadracité ( $c/a$ ), conduisant à une transition de la phase quadratique vers une phase pseudo-cubique  $x \leq 0.18$ . L'analyse par microscopie électronique à balayage a montré que l'insertion des ions  $\text{Ni}^{2+}$  dans la matrice de  $\text{PbTiO}_3$  réduit la taille des grains et affecte leurs formes.

**Mots clés :**  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ , solide, hydrothermale, DRX, substitution, Matériaux ferroélectriques, MEB.



---

## Abstract

This work is devoted to the elaboration and characterization of  $\text{PbTiO}_3$  and  $\text{BaTiO}_3$  based perovskite materials by different synthesis (solid and hydrothermal), in powder form. For each synthesis route, different parameters influencing the structure and physicochemical properties have been studied. By optimizing these parameters, it was possible to reduce the temperature of the  $\text{PbTiO}_3$  synthesis to  $180^\circ\text{C}$ , instead of  $900^\circ\text{C}$  found by the conventional method. As well as the synthesis of  $\text{BaTiO}_3$  by solid route results in the crystallization of BT in the desired phase at a lower calcination temperature ( $1000^\circ\text{C}$ ). While the commercial powder has been calcined at a temperature above  $1000^\circ\text{C}$ .

Then, a study on the role of dopants (or substituents), their incorporation in the structure and their effects on the physicochemical properties was performed. The structural and microstructural properties of  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$  materials elaborated by the solid route were studied ( $0 \leq x \leq 0.18$ ). X-ray diffraction analysis showed a crystallization in a pure perovskite like phase and that nickel (Ni) can substitute Pb in its site with a decrease in the value of the quadracity ( $c/a$ ), leading to a transition from the quadratic phase to a pseudo-cubic phase  $x \leq 0.18$ . Scanning electron microscopy analysis showed that the insertion of  $\text{Ni}^{2+}$  ions into the  $\text{PbTiO}_3$  matrix reduces the grain size and affects their shapes.

**Keywords :**  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ , Solid, Hydrothermal, XRD, Substitution, Ferroelectric materials, SEM.

## Liste des figures

### Partie I :

#### Chapitre I :

<b>Figure I. 1:</b> Structure pérovskite.	4
<b>Figure I. 2:</b> Arrangement des octaèdres d'oxygène dans la structure pérovskite.	5
<b>Figure I. 3:</b> Directions de déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre $\text{BO}_6$ .	5

#### Chapitre II :

<b>Figure II. 1:</b> Principales étapes d'élaboration d'un matériau.	8
<b>Figure II. 2:</b> Diagramme simplifié des procédés sol-gel.	9
<b>Figure II. 3:</b> Autoclave utilisé en synthèse hydrothermale.	10
<b>Figure II. 4:</b> Procédure de la voie hydrothermale.	11

#### Chapitre III :

<b>Figure III. 1:</b> Principe de la loi de Bragg.	13
<b>Figure III. 2:</b> Microscopie électronique à balayage (MEB).	14

### Partie II :

#### Chapitre I :

<b>Figure I. 1 :</b> Etape d'élaboration de $\text{PbTiO}_3$ par voie solide.	17
<b>Figure I. 2:</b> Cycle de calcination de la poudre $\text{PbTiO}_3$ .	18

<b>Figure I. 3:</b> Les différentes étapes de synthèse des poudres $\text{PbTiO}_3$ préparés par voie hydrothermale.	19
<b>Figure I. 4:</b> Diffractogrammes RX de la poudre $\text{PbTiO}_3$ calcinée à différentes températures (700, 800, 900°C).	20
<b>Figure I. 5 :</b> Diffractogrammes des rayons X de la poudre de PT élaborée par voie hydrothermale et traité à différentes températures pendant 24H.	23
<b>Figure I. 6 :</b> Zoom sur le pic (211) dans l'intervalle de $56 \leq 2\theta \leq 58$ .	23

## Chapitre II :

<b>Figure II. 1:</b> Cycle de calcination de la poudre $\text{BaTiO}_3$ .	25
<b>Figure II. 2:</b> Diffractogrammes des rayons X de la poudre BT élaborée par voie solide et calcinée à différentes températures pendant 4 heures.	26

## Chapitre III :

<b>Figure III. 1:</b> Etapes de la synthèse des matériaux $\text{PN}_x\text{T}$ par la voie solide.	29
<b>Figure III. 2:</b> Spectres DRX de $\text{Pb}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$ ( $0 \leq x \leq 0.18$ ) préparés par la voie solide.	31
<b>Figure III. 3:</b> Zoom sur les pics (101) et (110) dans l'intervalle de $30 \leq 2\theta \leq 34$ .	31
<b>Figure III. 4.a :</b> Evolution des paramètres (c et a) de maille, en fonction de taux de Ni.	33
<b>Figure III. 4.b :</b> Evolution de la valeur de la quadrecté (c/a) en fonction du taux de Ni.	33
<b>Figure III. 5:</b> Mise en forme des pastilles du composé $\text{Pb}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$ pour le frittage.	35
<b>Figure III. 6:</b> Cycle thermique du frittage des pastilles de $\text{Pb}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$ .	35

<b>Figure III. 7 :</b> Images MEB des pastilles de $\text{PN}_x\text{T}$ ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.12, 0.15$ et $0.18$ ) synthétisées par la voie solide et frittées à 4h à $1100^\circ\text{C}$ .	37
<b>Figure III. 8 :</b> Variation de la taille des grains des pastilles $\text{Pb}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$ et frittées à $1100^\circ\text{C}$ pendant 4 heures.	38
<b>Figure III. 9 :</b> L'analyse SDE des échantillons $\text{Pb}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$ ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.12, 0.15$ et $0.18$ ) préparés par la voie solide.	40
<b>Figure III. 10 :</b> Variation de pourcentage en Mole des éléments (Pb et Ni) obtenus par l'analyse SDE.	41

## Liste des tableaux

### Partie I :

#### Chapitre I :

<b>Tableau I. 1:</b> Évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance $t$ .	6
---	---

### Partie II :

#### Chapitre I :

<b>Tableau I. 1:</b> Produits utilisés pour la synthèse de la poudre PT.	16
<b>Tableau I. 2:</b> Valeur des paramètres structuraux du $\text{PbTiO}_3$ calciné à $900^\circ\text{C}$ .	21
<b>Tableau I. 3:</b> Taille des grains et la largeur à mi-hauteur des raies du spectre RX de $\text{PbTiO}_3$ .	22
<b>Tableau I. 4:</b> Les paramètres structuraux raffinés du $\text{PbTiO}_3$ .	24

#### Chapitre II :

<b>Tableau II. 1:</b> Les paramètres structuraux raffinés du $\text{BaTiO}_3$ .	27
---	----

#### Chapitre III :

<b>Tableau III. 1:</b> Les précurseurs commerciaux utilisés.	29
<b>Tableau III. 2:</b> Valeurs des paramètres de maille des poudres $\text{PN}_x\text{T}$ .	32
<b>Tableau III. 3:</b> Taille des grains des céramiques $\text{Pb}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$ des pastilles frittées à $1100^\circ\text{C}$ pendant 4 heures	37
<b>Tableau III. 4:</b> Comparaison des pourcentages en Mole des éléments Pb, Ni, Ti et O obtenus par l'analyse SDE.	40

## Table des matières

INTRODUCTION GENERALE .....	1
-----------------------------	---

### PARTIE I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

<b>Chapitre I : Généralités sur la structure type pérovskite <math>ABO_3</math> .....</b>	<b>4</b>
---	----------

I.1 Pérovskites et idéalités .....	4
I.2 Structure type pérovskite .....	4
I.3 Type de pérovskite .....	6
I.4 Critères de stabilité de la phase pérovskite .....	6

<b>Chapitre II : Méthodes d'élaboration des matériaux .....</b>	<b>8</b>
---	----------

II.1 La synthèse par voie solide .....	8
II.2 Les synthèses par voie humide.....	9
II.2.1 Le procédé sol-gel .....	9
II.2.2 La synthèse hydrothermale .....	10
II.2.2.1 L'équipement expérimental utilisé dans la synthèse hydrothermale .....	10
II.2.2.2 Avantages de la méthode hydrothermale .....	10
II.2.2.3 Inconvénients de la méthode hydrothermale .....	11

<b>Chapitre III : Techniques de caractérisation physico-chimiques des matériaux .....</b>	<b>12</b>
---	-----------

III.1 Diffraction des Rayons X .....	12
III.2 La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) couplé à la spectroscopie de dispersion en énergie des rayons X (SDE) .....	13

### PARTIE II : ÉTUDE EXPERIMENTALE

<b>Chapitre I : Elaboration et caractérisation de Titanate de plomb <math>PbTiO_3</math>.....</b>	<b>16</b>
---	-----------

I.1 La synthèse du Titanate de plomb (PT) .....	16
I.1.1 Synthèse de la poudre $\text{PbTiO}_3$ par voie solide.....	16
I.1.2 Synthèse de $\text{PbTiO}_3$ par la voie hydrothermale.....	18
I.2 Caractérisation des poudres par diffraction des rayons X.....	19
<b>Chapitre II : Elaboration et caractérisation de Titanate de Baryum <math>\text{BaTiO}_3</math>...</b>	<b>25</b>
II.1 La synthèse de Titanate de baryum (BT) par voie solide.....	25
II.2 Caractérisation des poudres par diffraction de rayon X.....	26
<b>Chapitre III : Elaboration et caractérisation physico-chimique du composé <math>\text{Pb}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_3</math>.....</b>	<b>28</b>
III.1 Introduction.....	28
III.2 Synthèse des matériaux de composition $\text{Pb}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$ ( $0 \leq x \leq 0.18$ ) par voie solide.....	28
III.3 Caractérisation des matériaux de Titanate de plomb dopé au Nickel.....	30
III.3.1 Caractérisation structurale par diffraction des rayons X.....	30
III.3.2 Caractérisation par microscopie électronique à balayage, MEB.....	33
III.3.3 La spectroscopie X à dispersion d'énergie (SDE) de $\text{Pb}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$ .....	38
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>42</b>

## INTRODUCTION GENERALE

Les matériaux ferroélectriques de type pérovskite  $ABO_3$  présentent un grand intérêt en raison de leur structure relativement simple et la possibilité de modifier leurs propriétés physico-chimiques par de très nombreuses substitutions ioniques sur les différents sites A ou B. De plus ces matériaux présentent des propriétés diélectriques, électro-optiques, optiques non linéaires et électroniques performantes [1-4], qui en font des matériaux très utilisés dans de nombreuses applications dans différents domaines.

Depuis la découverte du phénomène de la ferroélectricité, le titanate de baryum  $BaTiO_3$  a été un matériau standard de la famille des pérovskites ferroélectriques. Ce composé est utilisé depuis longtemps dans de nombreux secteurs industriels. L'un d'entre eux, en plein essor, est celui des Condensateurs Céramiques Multicouches MLCCs (Multilayer Ceramic Capacitors) [5].

Un autre matériau ferroélectrique de type pérovskite à base de titanate de plomb ( $PbTiO_3$ ) a été découverte et il est très étudié. C'est un des matériaux modèles les plus étudiés du fait de ses propriétés ferroélectriques, piézoélectriques et pyroélectriques remarquables. Ces diverses propriétés sont à l'origine de multiples applications performantes de ce matériau à l'état massif, sous forme de couches minces, ou sous forme des fibres monocristallines, dans divers type d'appareils, tels que les informations de stockage, les condensateurs, les actionneurs piézoélectrique, les capteurs infrarouges et les transducteurs ultrasoniques dans les applications médicales et sonar [6-8].

Le rôle des substituants est généralement l'amélioration des propriétés de ces matériaux en vue de leurs adaptations à des applications bien spécifiques [9].

Dans le but d'améliorer les propriétés physico-chimiques du titanate de plomb, nous avons étudié l'influence de l'insertion d'un métal de transition (Ni) dans la structure du PT.

Plusieurs techniques ont été utilisées pour synthétiser ces matériaux tels que la voie solide [10] et la voie hydrothermale [11].

Ainsi, l'étude des matériaux  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$  a été réalisée pour  $0 \leq x \leq 0.18$ . De même plusieurs substitutions ont été étudiés (PST, PCT, PLT...) et puis ont montrés l'influence du substituant sur les phases du PT.

Dans notre travail, l'un des procédés utilisés pour préparer les matériaux  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$  et  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$  noté respectivement BT, PT et  $\text{PN}_x\text{T}$  est le procédé solide. Cette technique facile à mettre en œuvre est peu couteuse et la plus directe pour la préparation des poudres.

Ce manuscrit se compose de deux parties :

**La partie I :** donne quelques généralités sur la structure type pérovskite  $\text{ABO}_3$  à laquelle appartiennent les matériaux étudiés. Ensuite, elle décrit les méthodes utilisées pour la synthèse et l'élaboration de ces matériaux (voie solide, voie sol-gel et la voie hydrothermale) ainsi que les techniques de caractérisation physico-chimiques réalisées sur nos différents composés.

**La partie II :** présente la synthèse et la caractérisation physico-chimique des matériaux  $\text{BaTiO}_3$  (voie solide),  $\text{PbTiO}_3$  (voie solide et hydrothermale) par diffraction des rayons X (DRX). Elle présente aussi la synthèse des matériaux  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$  ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.12, 0.15$  et  $0.18$ ) par voie solide. Ensuite nous présentons les résultats des caractérisations physico-chimiques en fonction de la concentration de dopant (ou substituant) à l'aide de plusieurs techniques (DRX, MEB et spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie SDE).

Enfin une conclusion générale résume l'essentiel de notre travail et présente quelques perspectives.

## PARTIE I

## [ ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE ]

Dans cette partie, nous présenterons quelques généralités sur la structure type pérovskite  $ABO_3$  à laquelle cristallisent les matériaux étudiés. Nous allons présenter aussi les principales méthodes de préparation, synthèse et mise en forme des matériaux et parmi elles, celle utilisée dans ce travail. Ensuite, un rappel sur un ensemble de techniques de base utilisées pour leurs caractérisations, soit la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (SDE).

## Chapitre I: Généralités sur la structure type pérovskite $ABO_3$

### I.1 Pérovskites et idéalités

La pérovskite désigne à l'origine le minéral  $CaTiO_3$ , décrit par Gustav Rose en 1839 et nommé ainsi en hommage au minéralogiste russe Lev Aleksevich von Perovski. Par extension, le nom de pérovskite désigne un type structural dérivé de celui de  $CaTiO_3$ . Les matériaux à structure pérovskite ont pour formule générale  $ABX_3$ . Typiquement, le site A est occupé par un ou des cations de rayon ionique élevé ( $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ...) comparativement à celui ou ceux occupant le site B ( $Ti^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Sc^{3+}$ ...). Les anions X sont généralement l'ion oxygène  $O^{2-}$  ou fluorure  $F^-$  [12].

### I.2 Structure type pérovskite

La structure de type pérovskite 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 [13].

La structure pérovskite idéale présente une maille de symétrie cubique simple et de groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$ . Les atomes A occupent les sommets du cube, les atomes B le centre et les atomes d'oxygène O les centres des faces (figure I.1). Lorsque l'on considère l'origine en site B, les atomes A occupent le centre du cube et les atomes d'oxygènes le milieu des arêtes du cube (figure I.2) [13].

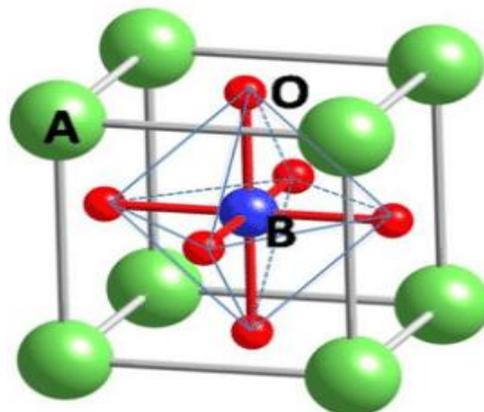
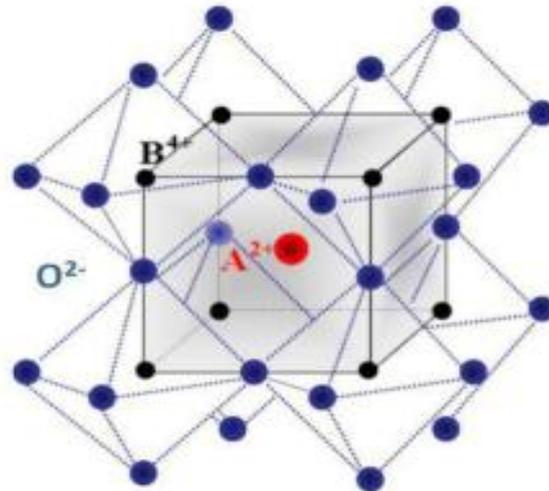


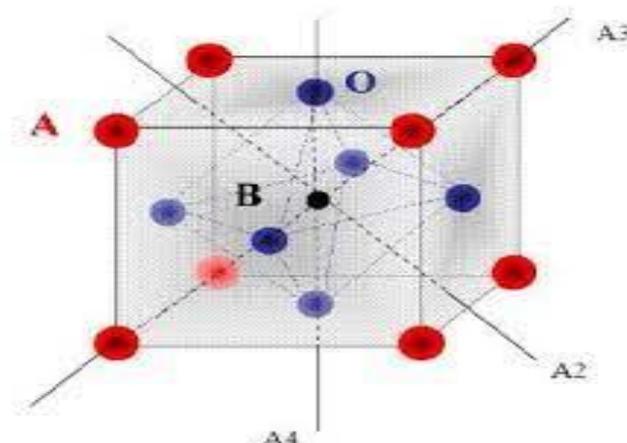
Figure I. 1: Structure pérovskite.



**Figure I. 2:** Arrangement des octaèdres d'oxygène dans la structure pérovskite.

Dans la symétrie  $Pm3m$  les pérovskites sont non polaires. Les structures polaires correspondent à des symétries plus basses, leurs mailles présentent alors de légères déformations de type quadratique, orthorhombique ou rhomboédrique. Ces distorsions correspondent à une déformations des octaèdres d'oxygène avec décentrage de l'ion B qui se produit suivant certaines directions privilégiées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin. Ces directions sont les suivantes : (Figure I.3) [13-14].

- les 3 axes d'ordre 4 ( $A_4$ ) dans la phase quadratique
- les 6 axes d'ordre 2 ( $A_2$ ) dans la phase orthorhombique
- les 4 axes d'ordre 3 ( $A_3$ ) dans la phase rhomboédrique



**Figure I. 3:** Directions de déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre  $BO_6$ .

### I.3 Type de pérovskite

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 [13]:

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

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.

### I.4 Critères de stabilité de la phase pérovskite

La stabilité de la structure pérovskite dépend essentiellement de trois paramètres [14] :

#### a. Facteur de Goldschmidt :

Goldschmidt a défini un critère dimensionnel, appelé facteur de tolérance  $t$  qui tient compte de la taille des ions pour caractériser les différentes structures dérivées de la structure pérovskite. Ce facteur  $t$  est donné par l'équation :

$$t = \frac{(R_O + R_A)}{\sqrt{2} \times (R_O + R_B)}$$

Où  $R_A$ ,  $R_B$  et  $R_O$  sont respectivement les rayons ioniques des atomes A (en coordinence 12), B (en coordinence 6) et O, donnés par Shanon et Prewitt.

D'après ce critère, les limites de stabilité de la phase pérovskite étant définies par  $t$  compris entre 0.75 et 1.06. En fonction de la valeur du facteur de tolérance, on peut distinguer plusieurs symétries, schématisées dans le tableau suivant (tableau I.1).

<b>0.75 &lt; t &lt; 1.06</b>		
<b>Pérovskite</b>		
<b>0.75 &lt; t &lt; 0.95</b>	<b>0.96 &lt; t &lt; 0.99</b>	<b>0.99 &lt; t &lt; 1.06</b>
<b>Distorsion orthorhombique</b>	<b>Distorsion rhomboédrique</b>	<b>Cubique</b>

**Tableau I. 1:** Évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance  $t$ .

- ✓ 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.

Toutefois, la pérovskite sera d'autant plus stable que  $t$  est proche de 1.

### b. L'ionicité des liaisons

La différence d'électronégativité entre les ions d'une structure pérovskite  $ABO_3$  permet d'avoir un aperçu sur la stabilité de la structure. Les structures pérovskites seront d'autant plus stables thermiquement que le caractère ionique des liaisons cation-anion sera prononcé. L'ionicité des liaisons peut se calculer par la formule suivante :

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

Où  $\chi_{A-O}$  et  $\chi_{B-O}$  sont les différences d'électronégativité entre les cations A et B et les oxygènes associés.

### c. Condition d'électro neutralité

Soit le composé de structure pérovskite suivant :



Où  $k$  et  $l$  indiquent les catégories des cations A et B correspondants

$$\sum_{i=1}^k (X_{A_i} n_{A_i}) + \sum_{j=1}^l (X_{B_j} n_{B_j}) = 6$$

Avec :  $X_{A_i}$  : La fraction de moles au cation  $A_i$ .

$X_{B_j}$  : La fraction de moles au cation  $B_j$ .

$n_{A_i}$  : Nombre de valence de cation  $A_i$ .

$n_{B_j}$  : Nombre de valence de cation  $B_j$ .

## **Chapitre II : Méthodes d'élaboration des matériaux**

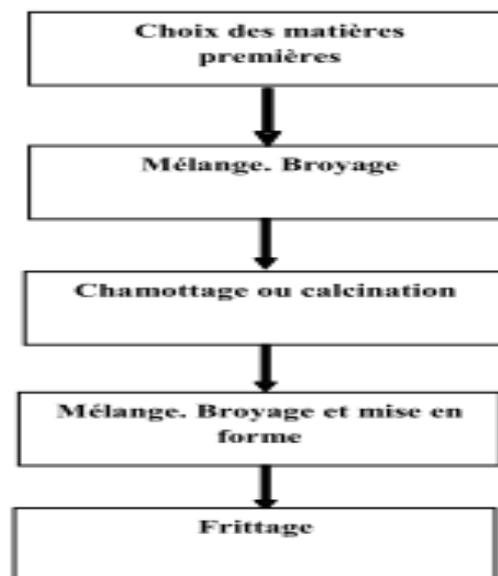
La préparation de poudre est également une étape importante pour la mise en œuvre d'un matériau. Il existe différentes techniques d'élaboration de poudre qui peuvent être séparées en 2 catégories:

- Synthèse par voie solide.
- Synthèse par voie humide.

### **II.1 La synthèse par voie solide**

Cette méthode conventionnelle, utilisée pour la synthèse des poudres, consiste en un mélange des quantités stœchiométriques direct, des réactifs de départ qui peuvent être des oxydes métalliques, des hydroxydes ou des carbonates à l'état solide.

Les poudres (les oxydes ou les carbonates) sont pesées suivant les quantités stœchiométriques prévues par l'équation de réaction. Le mélange des poudres s'effectue dans un mortier d'agate puis broyé pendant une heure. Le mélange obtenu est calciné dans un four à régulation programmable permettant d'ajuster les principaux paramètres de traitement thermique qui sont: la vitesse de montée de la température, la durée du palier thermique et la rampe de refroidissement. Après la calcination, le mélange est broyé pour réduire la taille des agglomérations qui sont formés pendant la calcination (figure II.1).



**Figure II. 1:** Principales étapes d'élaboration d'un matériau.

## II.2 Les synthèses par voie humide

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

### II.2.1 Le procédé sol-gel

La synthèse par voie sol-gel est une méthode d'élaboration qui s'effectue dans les conditions dites de chimie douce [15]. Ce procédé consiste à élaborer des matériaux qui existent sur le marché sous différentes formes tel que les verres, les vitrocéramiques, les couches antireflets et les fibres, à des températures nettement plus basses que celles des voies de synthèse classique. Cette technique 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. Ce procédé 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. 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 II.2) [16].

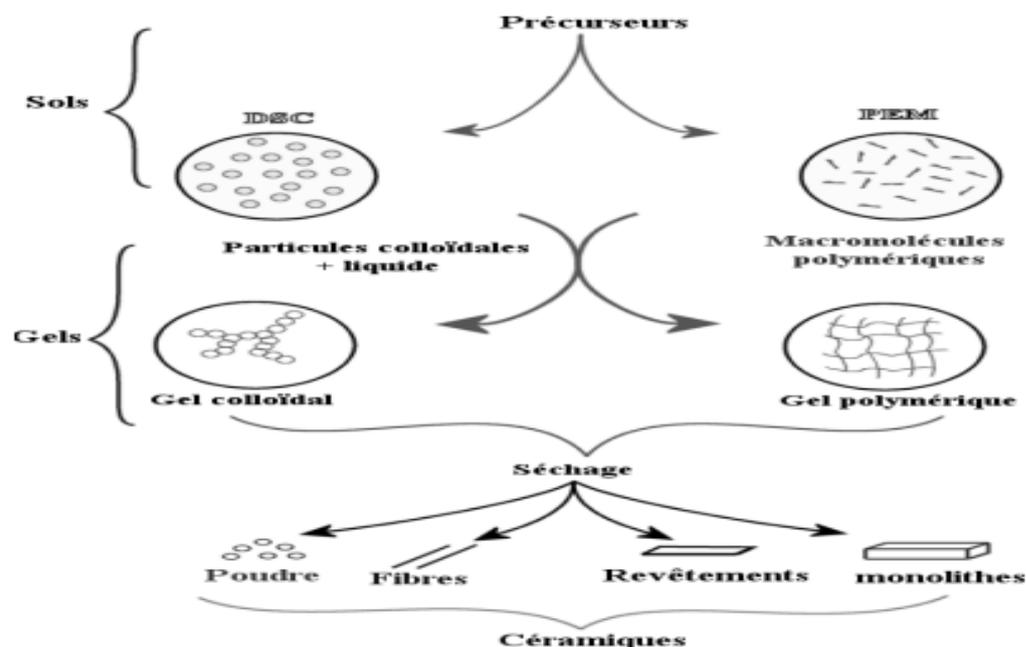


Figure II. 2: Diagramme simplifié des procédés sol-gel.

## II.2.2 La synthèse hydrothermale

La réaction hydrothermale peut être définie comme une réaction ou une transformation de composés chimiques dans un système clos (autoclave), en présence d'un solvant à une température supérieure au point d'ébullition du solvant [14]. Selon les conditions de température et de pression, la synthèse par la voie hydrothermale est différente des autres voies chimiques utilisées pour la synthèse des céramiques. D'une manière générale, c'est une technologie pour la cristallisation de matériaux directement à partir d'une solution aqueuse, et grâce à un contrôle attribué des variables thermodynamiques (température, pression, composition...) [15]. Les matières premières utilisées sont des oxydes, des alcoolates ou des hydroxydes.

### II.2.2.1 L'équipement expérimental utilisé dans la synthèse hydrothermale

Un autoclave est le dispositif utilisé dans la synthèse. Généralement, cet autoclave est un cylindre avec une paroi épaisse, en acier avec une clôture hermétique qui doit résister à des températures et des pressions élevées pendant une longue période. En vue de la corrosion de la cavité interne de l'autoclave, des inserts de protection sont généralement en Téflon. Cependant, à des températures élevées, le revêtement doit être constitué de matériaux nobles. Tous les équipements sont représentés sur la figure II.3.



**Figure II. 3:** Autoclave utilisé en synthèse hydrothermale.

### II.2.2.2 Avantages de la méthode hydrothermale

Parmi ces avantages on peut citer [15] :

- ❖ La méthode hydrothermale permet de former des réseaux en conservant les interactions faibles (liaisons hydrogènes, interactions de Van der Waals etc...), qui sont impliquées dans l'auto assemblage des précurseurs moléculaires. Elle peut aussi contrôler la morphologie et les dimensions des particules en utilisant des autoclaves spécifiques.
- ❖ L'élimination des produits volatils et (ou) contaminants, ce qui permet d'avoir une formation des phases pures et stœchiométriques.
- ❖ Le mélange homogène des précurseurs est obtenu en solution au niveau moléculaire de telle sorte que les matériaux à plusieurs composants pourront être formés à une température beaucoup plus basse.

### II.2.2.3 Inconvénients de la méthode hydrothermale

Pour les inconvénients majeurs de cette méthode, on peut citer [15] :

- ❖ Difficulté de maintien de la haute pression.
- ❖ Corrosion causée, à haute température, par la base.

Le mode opératoire général de la formation des céramiques par voie hydrothermale fut proposé par DAWSON en 1988 [17], selon l'organigramme présenté sur la figure II.4 suivante :

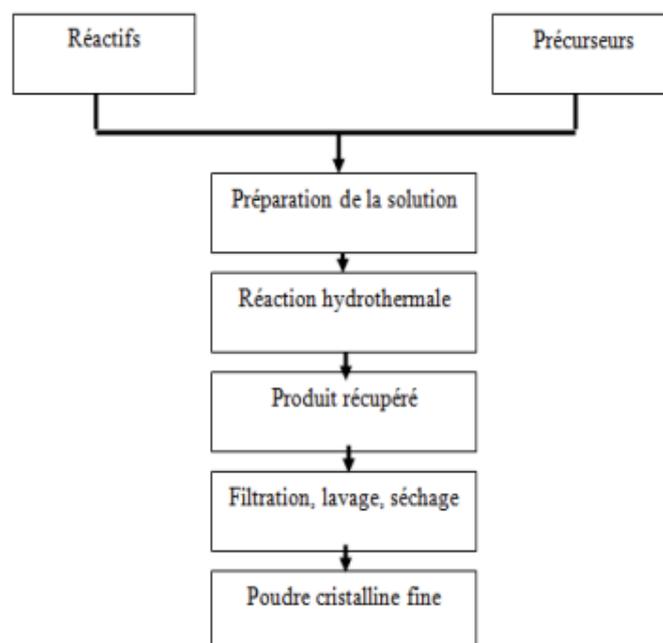


Figure II. 4: Procédure de la voie hydrothermale.

## **Chapitre III : Techniques de caractérisation physico-chimiques des matériaux**

Lorsque les matériaux sont synthétisés, il est nécessaire de les caractériser pour s'assurer de leurs structures (caractérisations structurales) et pour déterminer leurs propriétés physiques (caractérisations physiques). Dans cette partie, nous présenterons les principales techniques de caractérisations des matériaux.

### **III.1 Diffraction des Rayons X**

La diffractométrie de rayons X est une méthode d'analyse physico chimique. 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 [14]. Dans le cas du diffractomètre utilisé pour la caractérisation des poudres, 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 (Figure III.1) [18] :

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

Avec  $d$  est la distance inter-réticulaire,  $\theta$  le demi angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur),  $n$  l'ordre de réflexion et  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X.

Comme les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller (hkl), on peut indexer les pics de diffraction selon ces indices.

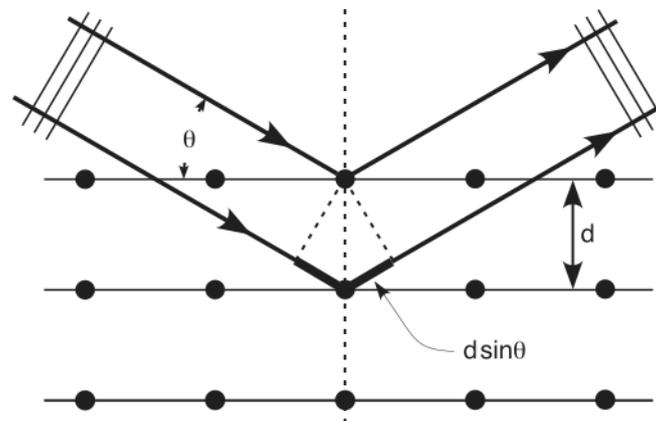


Figure III. 1: Principe de la loi de Bragg.

### III.2 La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) couplé à la spectroscopie de dispersion en énergie des rayons X (SDE)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy) (figure III.2) 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.

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), fournit aussi des informations sur la morphologie du précipité et des

cristaux. En effet, on peut balayer l'échantillon par une sonde électronique qui émet diverses formes d'informations, 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 instant 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 [13].



**Figure III. 2:** Microscopie électronique à balayage (MEB).

La technique de spectroscopie de dispersion en énergie des rayons X (SDE) est basée sur l'énergie photonique émise lors de la désexcitation d'un électron d'un niveau extérieur vers un niveau profond. Le photon est alors analysé et comptabilisé en fonction de son énergie. Cette énergie est caractéristique d'une transition électronique, c'est-à-dire d'une espèce chimique donnée [14].

## PARTIE II

## PARTIE EXPERIMENTALE

Dans cette partie, nous commencerons par une synthèse de titanate de plomb  $\text{PbTiO}_3$  et de titanate de baryum  $\text{BaTiO}_3$  par voie solide et hydrothermale (pour  $\text{PbTiO}_3$ ). Ensuite, nous focalisons pour déterminer par diffraction des rayons X, la phase de cristallisation. Ensuite, nous allons présenter une étude de dopage de  $\text{PbTiO}_3$  par le nickel pour voir l'effet de l'insertion de Ni dans la matrice de PT. Notre travail est consacré sur la synthèse des matériaux de composition  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0,18$ ) par la voie solide. Nous présenterons et interpréterons les résultats obtenus des caractérisations par diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB) et spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (SDE).

## Chapitre I : Élaboration et caractérisation de Titanate de plomb

### **PbTiO<sub>3</sub>**

#### I.1 La synthèse du Titanate de plomb (PT)

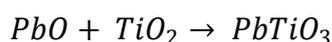
##### I.1.1 Synthèse de la poudre PbTiO<sub>3</sub> par voie solide

La préparation est réalisée sous forme de poudres à l'état solide. Elle consiste à préparer un mélange pris en quantités stœchiométriques de poudres à partir d'oxydes de plomb (PbO) et de titane (TiO<sub>2</sub>) dont la pureté et le fabricant sont présentées dans le tableau I.1.

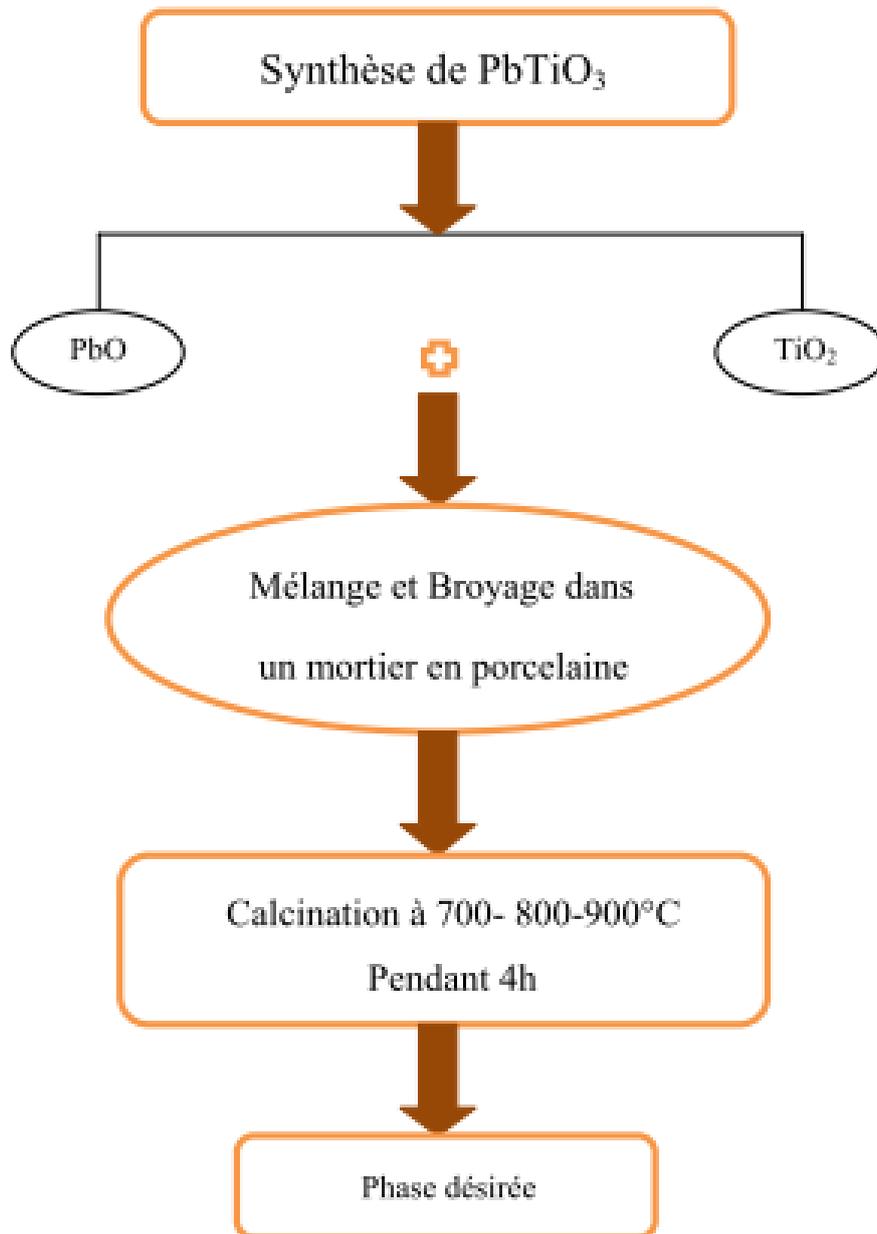
Précurseurs	Pureté (%)	Fournisseurs	Solubilité (mg/l)	T° fusion (°C)
PbO	99.5 + 6%	Sigma- Aldrich	Indéterminée	888
TiO <sub>2</sub>	99	Sigma- Aldrich	Indéterminée	1840

**Tableau I. 1:** Produits utilisés pour la synthèse de la poudre PT.

Le titanate de plomb est préalablement préparé par l'action de l'oxyde de plomb PbO sur l'oxyde de titane TiO<sub>2</sub>, selon la réaction suivante :



Les produits de départ sous forme de poudres sont pesés selon les quantités stœchiométriques du composé souhaité. Les précurseurs sont mélangés et broyés pendant une heure dans un mortier en porcelaine. Cette opération a pour but de réduire la taille des particules et de favoriser l'homogénéité du mélange. La figure I.1 ci- dessous présente les différentes étapes d'élaboration de la poudre PbTiO<sub>3</sub>.

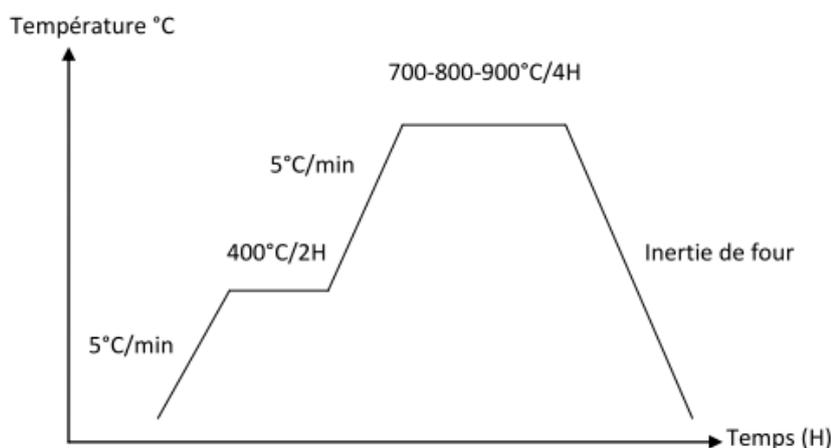


**Figure I. 1 :** Etape d'élaboration de  $\text{PbTiO}_3$  par voie solide.

Comme la majorité des matériaux, le composé  $\text{PbTiO}_3$  a été synthétisé par réaction à l'état solide à partir des oxydes ( $\text{PbO}$  et  $\text{TiO}_2$ ) de grande pureté. Le mélange obtenu est traité à des températures comprises entre 700 et 900°C pendant 4 heures. Ces températures ont été sélectionnées sur la base de travaux antérieurs afin de déterminer correctement les conditions optimales de calcination conduisant à la formation d'une structure cristalline pure [19,20].

Pendant la calcination, les oxydes (poudres) broyés sont accoutrement (mises) dans un creuset en alumine puis placés au centre du four à moufle de laboratoire. Le premier palier

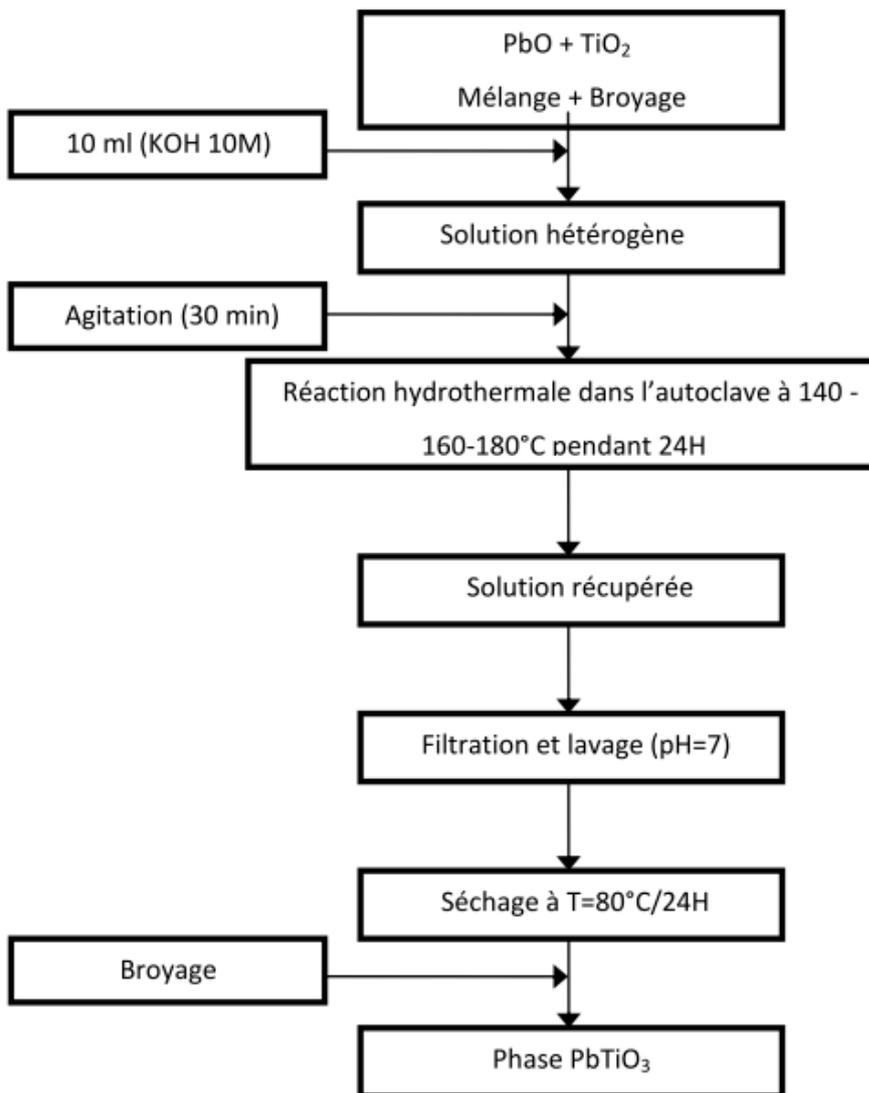
(chamottage) est effectué à 400°C pendant 2 heures avec une montée en température de 5°C/min afin d'éviter l'éjection de la poudre. Ce premier palier est efficace pour l'élimination de toute l'eau présente et de la matière organique. Ces poudres sont récupérées et subissent un autre broyage pendant 30 min dans un mortier en porcelaine pour assurer l'homogénéité et diminuer la taille des agglomérats formés. Puis ils connaissent ensuite un deuxième palier (calcination), admettant l'obtention de la phase désirée. Le cycle de calcination utilisé est illustré sur la figure I.2 suivante :



**Figure I. 2:** Cycle de calcination de la poudre  $\text{PbTiO}_3$ .

### I.1.2 Synthèse de $\text{PbTiO}_3$ par la voie hydrothermale

L'élaboration des composés PT est réalisée sous forme de poudres à partir des précurseurs oxydes  $\text{PbO}$  et  $\text{TiO}_2$ , pris en quantités stœchiométriques. Le mélange est broyé pendant 10 minutes pour réduire la taille des particules et favoriser l'homogénéité des précurseurs, 10 ml de  $\text{KOH}$  (10M) ont été ajoutés avec de l'eau distillée. La solution hétérogène obtenue subit une agitation pendant 30 min et est mise dans un autoclave en téflon (capacité 60 ml) rempli à 80% de son volume. L'ensemble subit un traitement à différentes températures (140°C, 160°C et 180°C) pendant 24h, avec une montée de 5°C/min, et une descente à l'inertie de four. Le précipité obtenu est lavé avec l'eau distillée jusqu'à la neutralité, puis séché à l'étuve (80°C) pendant 24h. Les poudres sont récupérées et subissent un autre broyage. Les différentes étapes de synthèse sont données dans l'organigramme de la figure I.3.



**Figure I. 3:** Les différentes étapes de synthèse des poudres PbTiO<sub>3</sub> préparés par voie hydrothermale.

Nous avons effectué une caractérisation par diffraction des rayons X pour déterminer la phase de cristallisation de PbTiO<sub>3</sub> et sa température de calcination.

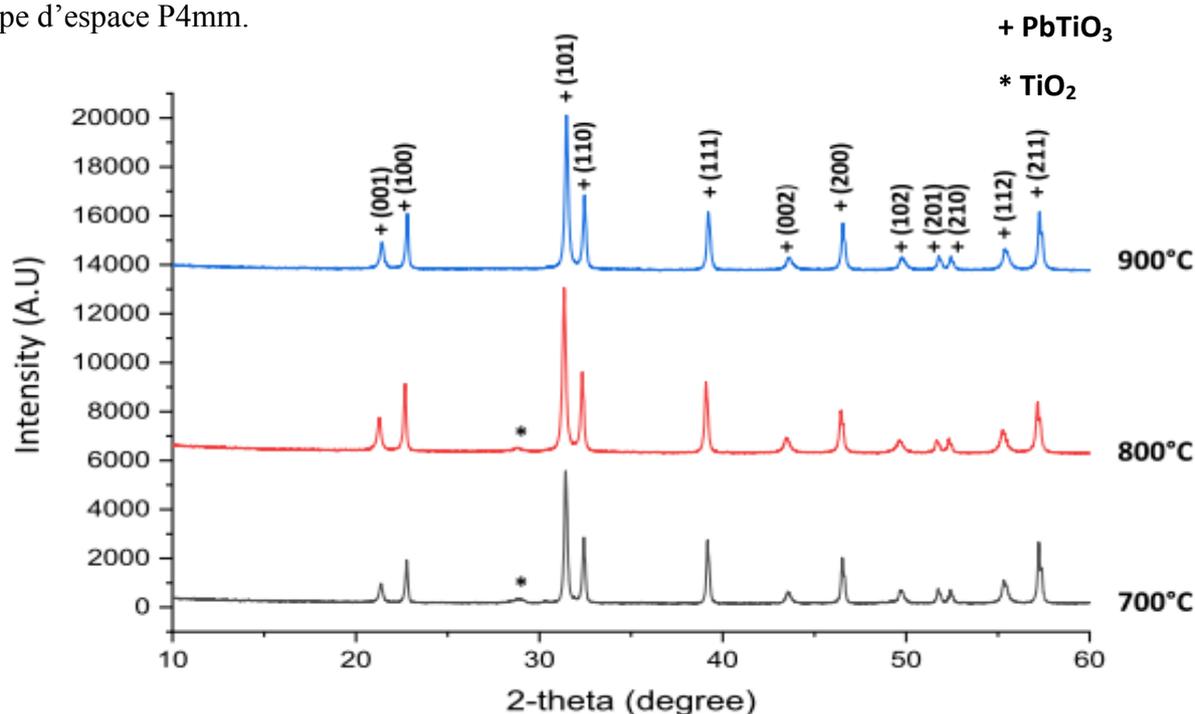
## I.2 Caractérisation des poudres par diffraction des rayons X

### a. PT par voie solide

Le diffractomètre utilisé pour cette caractérisation est le XPERT-PRO piloté par ordinateur et utilisant une anti cathode en cuivre K- $\alpha$  ( $\lambda = 1.54060$ ), un balayage a été adopté avec un pas de  $0.017^\circ$  et un temps/pas d'une seconde. La plage angulaire de mesure a été choisie de  $10^\circ$  à  $60^\circ$ .

La figure I.4 présente les diffractogrammes de diffraction des rayons X obtenus pour le composé  $\text{PbTiO}_3$  élaboré par voie solide et calciné à différentes températures  $700^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$  et  $900^\circ\text{C}$  pendant 4 heures. Les spectres DRX montrent que la formation de la phase type pérovskite de  $\text{PbTiO}_3$  se produit à  $700^\circ\text{C}$  avec la présence de quelques pics de faible intensité correspondant aux réactifs de départ. Les phases secondaires, marquées par un astérisque, est le  $\text{TiO}_2$  [14]. En augmentant la température à  $800^\circ\text{C}$ , on observe que l'intensité de ces phases secondaires diminue, et ces pics disparaissent complètement à  $900^\circ\text{C}$ . Cela indique que la réaction s'est terminée à  $900^\circ\text{C}$ . Finalement, la température de calcination de  $\text{PbTiO}_3$  élaboré par voie solide est de  $900^\circ\text{C}$  pendant 4 heures.

Les différents pics de PT sont indexés par comparaison avec les valeurs affichées sur la fiche correspondante [21]. Ainsi la phase obtenue est de type pérovskite, de symétrie quadratique et de groupe d'espace  $P4mm$ .



**Figure I. 4:** Diffractogrammes RX de la poudre  $\text{PbTiO}_3$  calcinée à différentes températures ( $700$ ,  $800$ ,  $900^\circ\text{C}$ ).

### • Raffinement Rietveld

Les données de diffraction des rayons X ont été ensuite affinées par la méthode d'affinement Rietveld à l'aide du logiciel FullProf Suite. À l'aide de la fonction Pseudo-Voigt, un affinement de profil a été effectué permettant d'affiner les positions des angles de Bragg et de déterminer les

paramètres de la maille quadratique de  $\text{PbTiO}_3$  :  $a = b = 3.89977 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.14152 \text{ \AA}$  et les angles  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ .

Les paramètres de réseau cristallin, le volume de la maille et la tétragonalité  $c/a$  sont présentées sur le tableau I.2 suivant :

<b>PT pure</b>	<b>paramètres</b>
<b>a (Å)</b>	3.89977
<b>b (Å)</b>	3.89977
<b>c (Å)</b>	4.14152
<b>c/a</b>	1.0619
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	62.9850
<b>Groupe d'espace</b>	P4mm

**Tableau I. 2:** Valeur des paramètres structuraux du  $\text{PbTiO}_3$  calciné à  $900^\circ\text{C}$ .

- **Taille des grains : Equation de Scherrer**

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

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

Où :

- K est une constante qui varie de 0.9 à 1.6, dont la valeur la plus utilisée est 0.9,
- $\lambda$  est la longueur d'onde de la source utilisée,  $1.5406 \text{ \AA}$ ,
- FWHM est la largeur à mi-hauteur du pic le mieux résolu, du spectre de diffraction,
- $2\theta$  est l'angle (position) de ce pic de réflexion dans le spectre de diffraction.

Les spectres de diffraction des rayons X ont été exploités pour déterminer la taille des grains. Certains auteurs rapportent que cette équation est une méthode fiable pour calculer la taille des grains [22]. Cette formule est la relation entre la FWHM des pics du spectre de diffraction des rayons X et la taille moyenne des grains. Selon cette formule, des pics plus intenses indiqueront des grains plus petits.

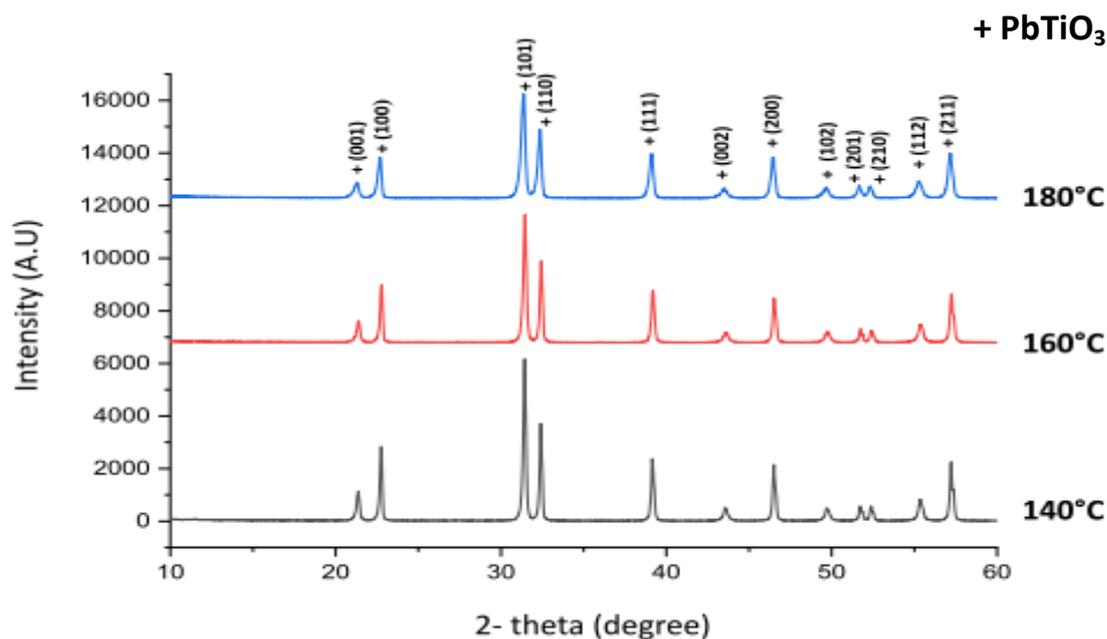
Le tableau I.3 présente les tailles des grains calculées pour PT élaboré par voie solide et calciné à 900°C. Il faut noter que nous avons utilisé tous les pics indexés pour calculer la taille moyenne de l'échantillon.

<b>Position [°2Th.]</b>	<b>FWHM [°2Th.]</b>	<b>Taille (nm)</b>
21,41944	0,29424	29,0024964
22,79641	0,1898	45,402622
31,48765	0,24664	37,7718613
32,45928	0,22839	41,2242041
39,23086	0,23531	43,5847881
43,6381	0,37352	29,3883177
46,56692	0,25911	44,5957844
49,79525	0,37585	32,7438771
51,81145	0,2742	46,8621835
52,45118	0,26207	49,7403419
55,44271	0,41699	33,586922
57,30162	0,30775	47,7847268
<b>Taille moyenne</b>	40,1406771	

**Tableau I. 3:** Taille des grains et la largeur à mi-hauteur des raies du spectre RX de PbTiO<sub>3</sub>.

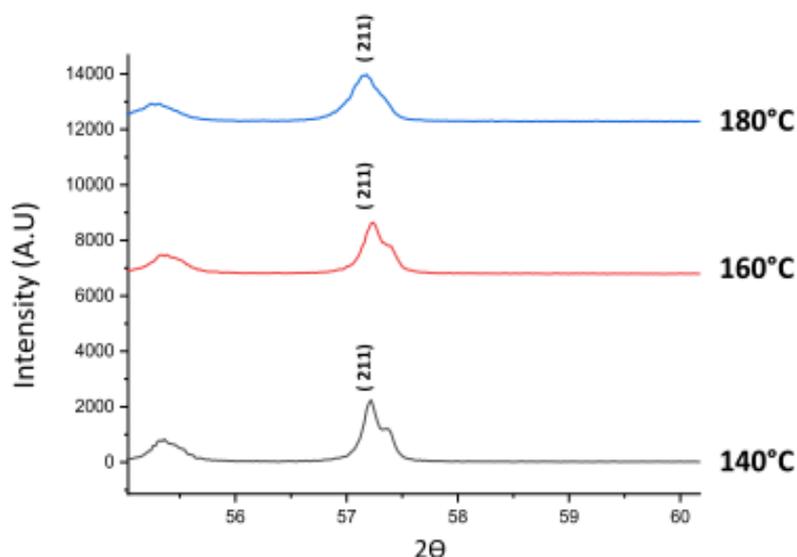
### **b. PT élaboré par voie hydrothermale**

La figure I.5 présente les spectres des rayons X de la phase PbTiO<sub>3</sub> en fonction de la température. On remarque que dès 140°C, le PbTiO<sub>3</sub> commence à cristalliser. En augmentant la température à 160°C, on observe que l'intensité des pics secondaires diminue. A partir de 180°C on obtient une phase pure avec la présence de tous les pics caractéristiques de la phase type pérovskite de symétrie quadratique.



**Figure I. 5 :** Diffractogrammes des rayons X de la poudre de PT élaborée par voie hydrothermale et traité à différentes températures pendant 24H.

Un zoom sur l'évolution du pic (211) dans l'intervalle  $56 \leq 2\theta \leq 58$  est illustré sur la figure I.6. On observe qu'à la température  $140^\circ\text{C}$ , il ya un dédoublement de pic (211). En augmentant la température à  $160^\circ\text{C}$ , on remarque que ce dédoublement de pic (211) a tendance à se fusionner. A partir de  $180^\circ\text{C}$ , on observe un seul pic (211) caractéristique de la phase  $\text{PbTiO}_3$ , ce qui entraîne une cristallisation du composé dans une phase pérovskite pure. Par conséquent, la phase de  $\text{PbTiO}_3$  pure est obtenue à  $180^\circ\text{C}$  et elle est de symétrie quadratique, du groupe d'espace  $P4mm$ .



**Figure I. 6 :** Zoom sur le pic (211) dans l'intervalle de  $56 \leq 2\theta \leq 58$ .

- **Raffinement Rietveld**

Le raffinement Rietveld du composé  $\text{PbTiO}_3$  montre que ce dernier cristallise dans une phase type pérovskite de symétrie quadratique de groupe d'espace  $P4mm$  avec les paramètres de maille :  $a = b = 3.91066 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.14842 \text{ \AA}$ , et d'angle  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Les résultats de l'affinement sont illustrés dans les tableaux I.4 suivant :

<b>PT pure</b>	<b>paramètres</b>
<b>a (Å)</b>	3.91066
<b>b (Å)</b>	3.91066
<b>c (Å)</b>	4.14842
<b>c/a</b>	1.0608
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	63.443
<b>Taille des grains (nm)</b>	33,7047
<b>Groupe d'espace</b>	P4mm

**Tableau I. 4:** Les paramètres structuraux raffinés du  $\text{PbTiO}_3$ .

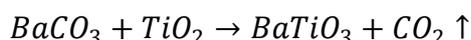
Nous constatons que l'ensemble des paramètres structuraux par voie hydrothermale sont proches de celles que l'on trouve dans la littérature [23] et sont comparables à eux trouvés par la voie solide calcinée à  $900^\circ\text{C}$ . Aussi, la synthèse par voie hydrothermale nous a permis d'élaborer notre matériau  $\text{PbTiO}_3$  dans les conditions les plus optimales à  $180^\circ\text{C}$  pendant 24 heures et une concentration de KOH de 10 M. Cette technique nous a permis de réduire la température de formation de la phase désirée par rapport à la voie solide ( $900^\circ\text{C}$ ).

## Chapitre II : Elaboration et caractérisation de Titanate de Baryum

### **BaTiO<sub>3</sub>**

#### **II.1 La synthèse de Titanate de baryum (BT) par voie solide**

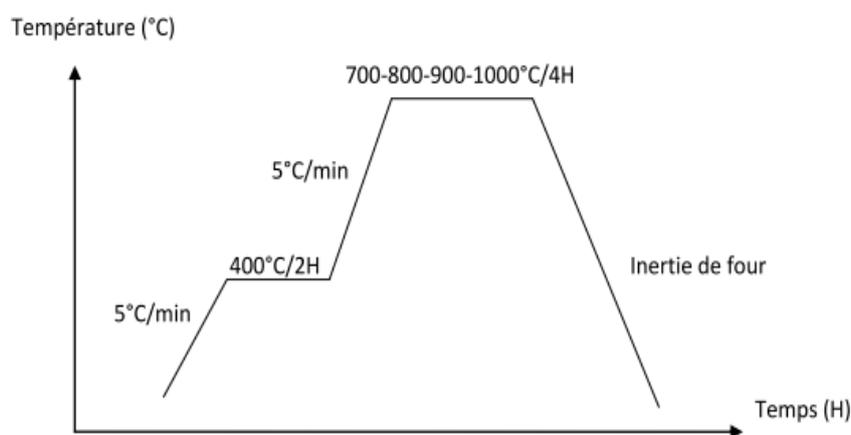
La synthèse est réalisée sous forme de poudre à l'état solide à partir de l'oxyde de titane TiO<sub>2</sub> et de carbonate de Baryum BaCO<sub>3</sub>, selon la réaction suivante :



Les matières premières sous forme de poudres sont pesées puis mélangées en proportions stœchiométriques du composé souhaité. Les précurseurs sont broyés pendant une heure dans un mortier en porcelaine, de manière à réaliser une parfaite homogénéisation.

Le mélange résultant est traité à des températures comprises entre 700 et 1000°C. Ces températures ont été choisies sur la base de travaux antérieurs dans le but de déterminer exactement les conditions optimales de calcination conduisant à la formation d'une structure cristalline pure.

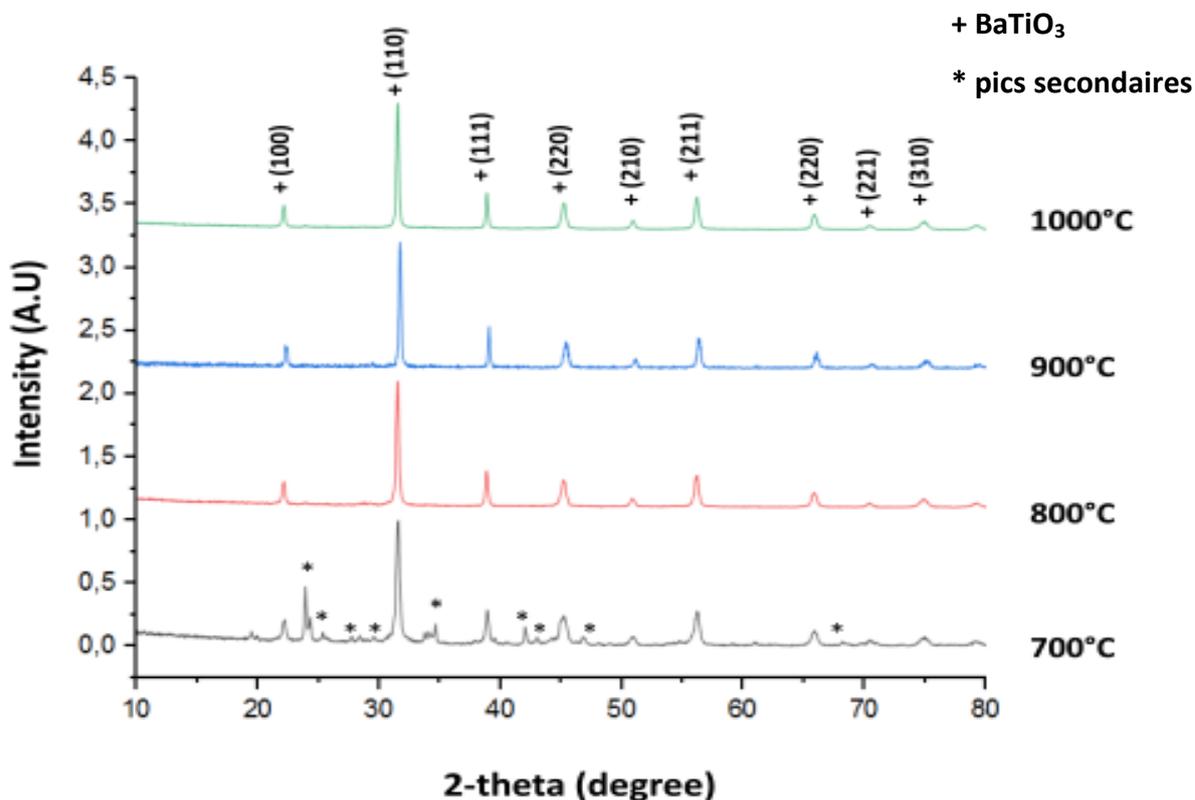
Pour la calcination, les poudres broyées sont chamotées à 400°C pendant 2 heures (premier palier) avec une montée en température de 5°C/min afin d'éviter l'expulsion de la poudre. Ces poudres sont rebroyées pendant 30 min et subissent ensuite un deuxième palier, permettant l'obtention de la pérovskite désirée. Le cycle de calcination utilisé est illustré sur la figure II.1.



**Figure II. 1:** Cycle de calcination de la poudre BaTiO<sub>3</sub>.

## II.2 Caractérisation des poudres par diffraction de rayon X

Les poudres de  $\text{BaTiO}_3$  obtenues pour chaque température de synthèse (700, 800, 900 et 1000°C) ont été analysées par DRX. La figure II.2 présente les spectres de rayon X de la phase BT préparée par voie solide pendant 4 heures. La plage de mesure choisie de  $10^\circ$  à  $80^\circ$ .



**Figure II. 2:** Diffractogrammes des rayons X de la poudre BT élaborée par voie solide et calcinée à différentes températures pendant 4 heures.

L'analyse de ces spectres montre que la formation de la phase type pérovskite de  $\text{BaTiO}_3$  se produit à  $700^\circ\text{C}$  avec la présence de beaucoup de pics secondaires de différentes intensités correspondant aux précurseurs de départ. En augmentant la température à  $800^\circ\text{C}$  et aussi à  $900^\circ\text{C}$ , on observe que l'intensité de ces phases secondaires diminue jusqu'à être presque absente. A partir de  $1000^\circ\text{C}$  on obtient une phase pure, sans présence de phases secondaires et avec la présence de tous les pics caractéristiques de la phase type pérovskite de symétrie cubique.

Notre poudre étant calcinée à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 4 heures tandis que la poudre commerciale a été calcinée à une température supérieure à  $1000^\circ\text{C}$  [5]. Nous avons donc réussi à obtenir la cristallisation de BT dans la phase souhaitée à une température de calcination plus faible.

Le raffinement Reitveld du composé  $\text{BaTiO}_3$  montre que ce dernier cristallise dans une phase type pérovskite de symétrie cubique de groupe d'espace  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$  avec les paramètres de maille :  $a = b = c = 3.9984 \text{ \AA}$ , et d'angle  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Les résultats de l'affinement sont illustrés dans les tableaux II.1 suivant :

<b>PT pure</b>	<b>paramètres</b>
<b>a (Å)</b>	3.9984
<b>b (Å)</b>	3.9984
<b>c (Å)</b>	3.9984
<b>c/a</b>	1
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	63.9232
<b>Groupe d'espace</b>	$\text{Pm}\bar{3}\text{m}$

**Tableau II. 1:** Les paramètres structuraux raffinés du  $\text{BaTiO}_3$ .

## **Chapitre III : Elaboration et caractérisation physico-chimique du composé $\text{Pb}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$**

### **III.1 Introduction**

Dans le but de minimiser la distorsion du réseau du PT qui limite l'utilisation de ce matériau à l'état non dopé (pur) dans le domaine de l'électronique et de microélectronique [24], nous avons dopé le PT par le nickel pour obtenir des matériaux pouvant être stables mécaniquement (sans craquement).

Nous avons vu dans la partie I que plusieurs techniques ont été développées pour synthétiser les matériaux tels que la réaction à l'état solide [25], la technique sol-gel [26], aussi bien que la méthode hydrothermale [27]. Ces différentes méthodes peuvent être appliquées à la synthèse de matériaux à base du PT. La voie solide est parmi ces techniques de synthèse utilisée, la plus conventionnelle dans l'élaboration de matériaux sous différentes formes et de bonne qualité [28]. Nous avons donc adopté cette technique pour la préparation des poudres de titanate de Plomb dopé au Nickel de composition  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$  (noté PNT). Nous rappelons que cette méthode consiste à faire réagir à l'état solide et à des températures plus au moins élevées des réactifs qui sont en général des carbonates et/ou des oxydes.

Initialement, nous avons préparé une série de matériaux de composition  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0,18$ ) par la voie solide. Les poudres obtenues ont été caractérisées par la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie de dispersion en énergie des rayons X (SDE). Les résultats expérimentaux obtenus confirment l'insertion du nickel dans la structure PT.

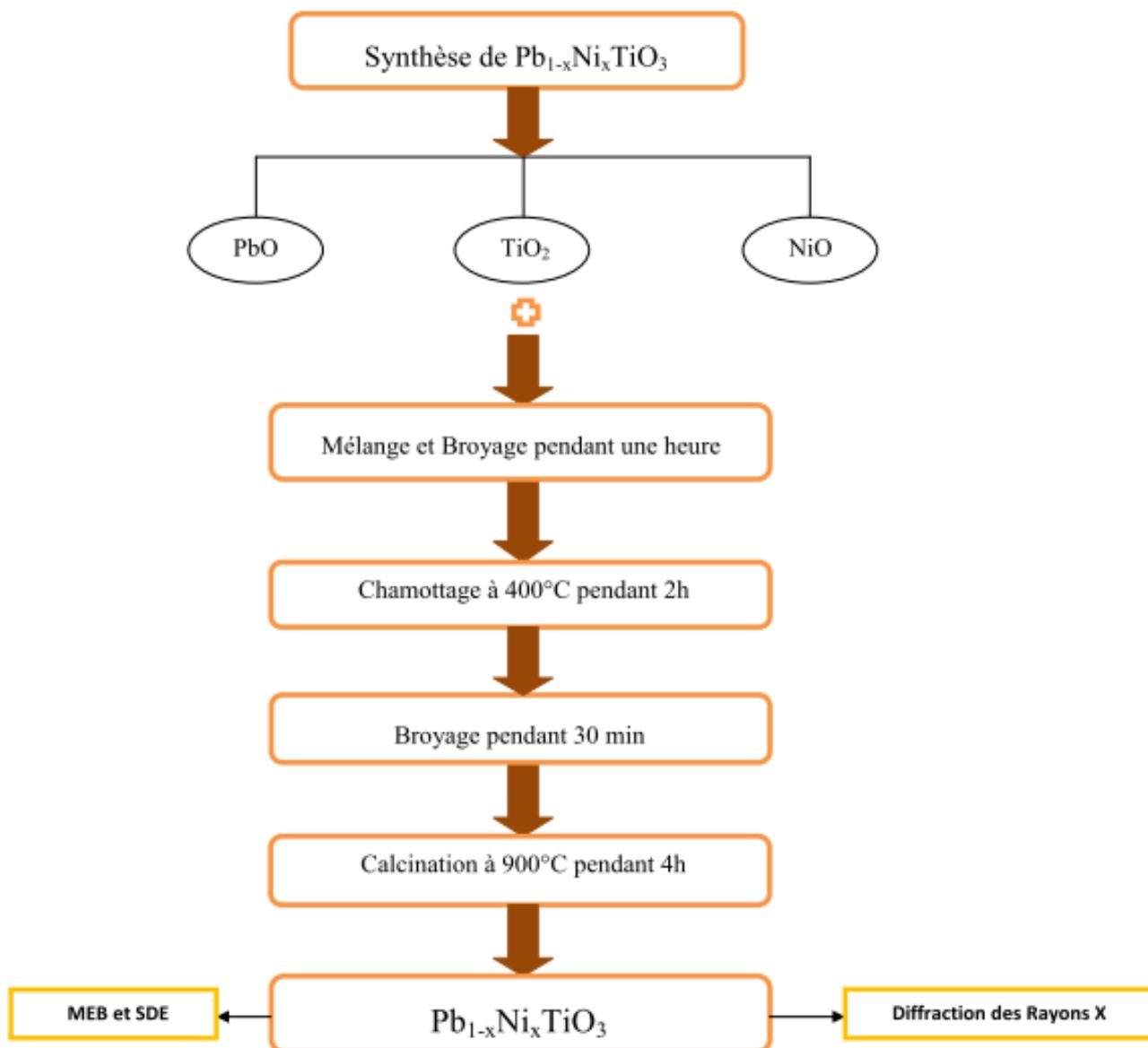
### **III.2 Synthèse des matériaux de composition $\text{Pb}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$ ( $0 \leq x \leq 0,18$ ) par voie solide :**

Les réactifs de départ utilisés sont l'oxyde de plomb (PbO), l'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) et l'oxyde de nickel (NiO). Ils sont pesés puis mélangés en proportions stœchiométriques, puis broyés dans un mortier en porcelaine pendant une heure, de manière à réaliser une parfaite homogénéisation. Les caractéristiques des réactifs commerciaux sont rassemblées dans le tableau III.1.

Précurseurs	Pureté (%)	Fournisseurs	T° fusion (°C)	Densité
PbO	99.5	Sigma- Aldrich	888	9.53
TiO <sub>2</sub>	99	Sigma- Aldrich	1840	4.23
NiO	76	Sigma- Aldrich	1984	6.7

**Tableau III. 1:** Les précurseurs commerciaux utilisés.

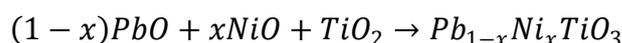
Les étapes utilisées pour la synthèse des poudres de composition  $Pb_{1-x}Ni_xTiO_3$  ( $0 \leq x \leq 0,18$ ) sont schématisées dans l'organigramme de la figure III.1.



**Figure III. 1:** Etapes de la synthèse des matériaux  $PN_xT$  par la voie solide.

On se base sur l'étude de traitement thermique de  $PbTiO_3$  pur synthétisé par la voie solide afin de trouver la température optimale pour la formation de la phase désirée. Le mélange des réactifs de départ, est traité thermiquement à  $400^\circ C$  pendant 2h pour le premier palier (chamottage) et à  $900^\circ C$  pendant 4 heures pour la deuxième palier (calcination).

L'équation bilan de la réaction de synthèse mise en œuvre dans le procédé solide est la suivante :



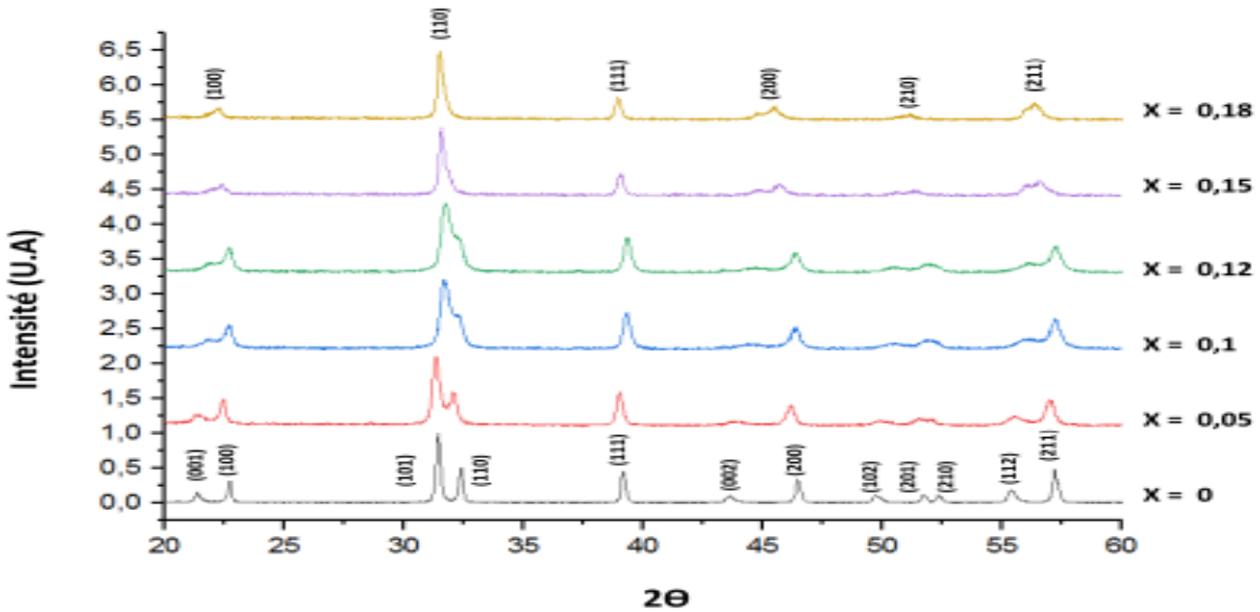
### III.3 Caractérisation des matériaux de Titanate de plomb dopé au Nickel :

Afin de caractériser nos matériaux  $PN_xT$  synthétisés, nous avons utilisé les méthodes introduites dans la partie I. Nous présentons ici leur mise en œuvre et les résultats obtenus (DRX, MEB et SDE).

#### III.3.1 Caractérisation structurale par diffraction des rayons X

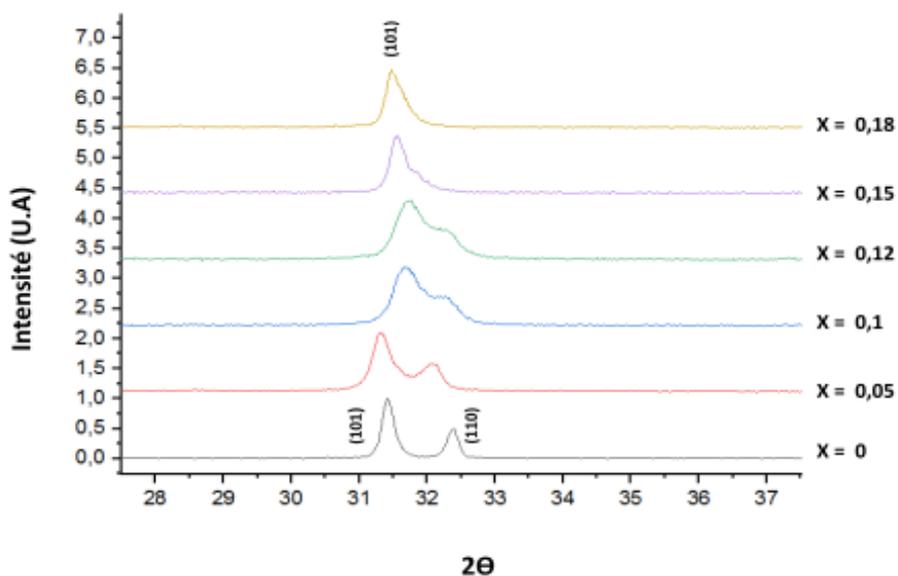
Le diffractomètre utilisé pour cette caractérisation est le XPERT- PRO piloté par ordinateur et utilisant une cathode en cuivre  $K-\alpha$  ( $\lambda = 1.54060$ ). Un balayage a été adopté avec un pas de  $0.017^\circ$  et un temps/pas d'une seconde. La plage angulaire de mesure a été choisie de  $20^\circ$  à  $60^\circ$  en  $2\theta$ .

La figure III.2 présente les diffractogrammes de diffraction des rayons X obtenus pour les matériaux  $Pb_{1-x}Ni_xTiO_3$  à des différentes compositions ( $x=0$  ; 0.05 ; 0.1 ; 0.12 ; 0.15 et 0.18), synthétisés à  $900^\circ C$  pendant 4 heures. Le diagramme de DRX montre que la poudre de PT cristallise dans la phase pérovskite pure de symétrie quadratique, ce qui est en bon accord avec la littérature [29]. Les diffractogrammes des RX des échantillons de  $PN_xT$  pour les valeurs de concentration  $x\%$  étudiés, cristallisent également dans la phase pérovskite sans présence de phase secondaire. On peut donc déduire que la température choisie est suffisante pour la cristallisation complète des matériaux  $PN_xT$ .



**Figure III. 2:** Spectres DRX de  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.18$ ) préparés par la voie solide.

Les spectres correspondant respectivement à des taux 0.05, 0.1 et 0.12 en nickel, montrent une phase qui s'indexe dans la structure de symétrie quadratique de  $\text{PbTiO}_3$ . A partir d'une concentration de 0.15 en nickel, le dédoublement des pics disparaît (figure III.3), ce qui entraîne une cristallisation du composé dans une phase pérovskite de symétrie pseudo-cubique à la concentration de 0.18 en nickel.



**Figure III. 3:** Zoom sur les pics (101) et (110) dans l'intervalle de  $30 \leq 2\theta \leq 34$ .

On observe la fusion des deux pics (101) et (110) caractéristique de la phase quadratique de  $\text{PbTiO}_3$  en un seul pic (101) caractéristique de la phase cubique. Ceci montre une transition de la phase quadratique vers la phase pseudo-cubique (figure III.3) lorsque le taux d'insertion de Ni augmente. Ceci confirme l'incorporation de Ni dans la matrice de  $\text{PbTiO}_3$ .

Nous pouvons ainsi déduire 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 Nickel tendant vers une cristallisation dans une phase pseudo-cubique. Pour confirmer notre interprétation de ces résultats des RX, nous avons déterminé l'évolution des paramètres de maille ainsi que leur rapport (quadraticité  $c/a$ ) en fonction de la concentration de Ni (tableau III.2 et la figure III.4.a et b).

Taux en Nickel	$a = b$ (Å)	$c$ (Å)	$c/a$	Volume (Å <sup>3</sup> )
$x = 0$	3.907751	4.1138	1.052	62.8198
$x = 0.05$	3.9503	4.0858	1.0343	63.7583
$x = 0.1$	3.9690	4.0652	1.0242	64.0389
$x = 0.12$	3.9821	4.0351	1.0133	63.9850
$x = 0.15$	3.9921	4.0234	1.0078	64.1203
$x = 0.18$	4.0072	4.0072	1	64.3462

**Tableau III. 2:** Valeurs des paramètres de maille des poudres  $\text{PN}_x\text{T}$ .

Le tableau III.2 et la figure III.4.a montrent que :

- Le paramètre  $a$  subi une augmentation moyenne de 6.13% lorsque le % en Ni passe de 0 (PT) à 0.1 ( $\text{Pb}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{TiO}_3$ ). Ensuite une autre augmentation assez faible de 3.82% lorsque  $x$  passe de 0.1 à 0.18 en nickel ( $\text{Pb}_{0.82}\text{Ni}_{0.18}\text{TiO}_3$ ).
- Par contre le paramètre  $c$  subit une diminution de 4.86% entre 0% et 10% en Ni, puis une décroissance importante de 5.8% lorsque  $x$  passe de 0.1 à 0.18 en Ni.
- La quadraticité passe de la valeur  $c/a = 1.052$  pour  $\text{PbTiO}_3$  pur à la valeur 1 pour le  $\text{Pb}_{0.82}\text{Ni}_{0.18}\text{TiO}_3$ . La figure III.4.b montre que plus le taux en nickel augmente plus la tétragonalité  $c/a$  de la phase diminue et tend vers 1.

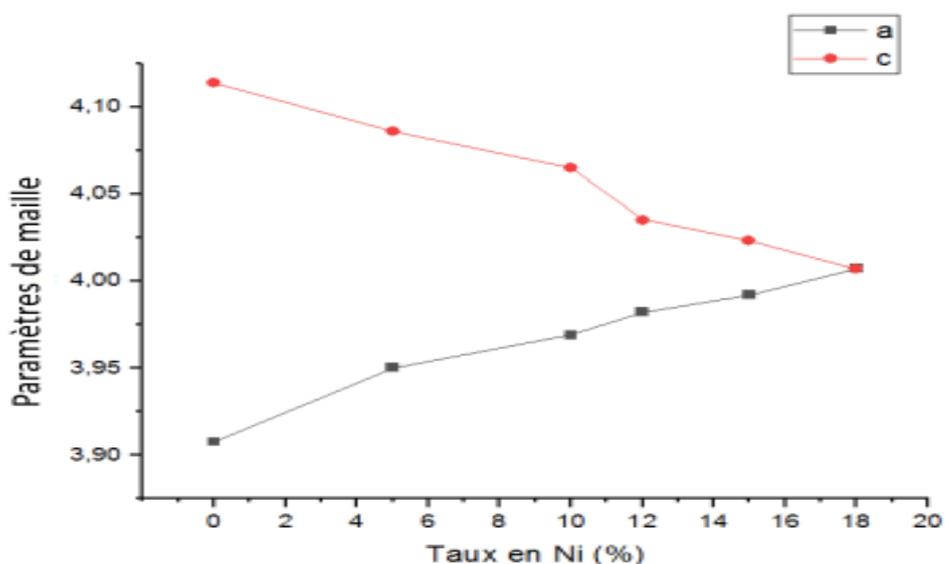


Figure III. 4.a : Evolution des paramètres (c et a) de maille, en fonction de taux de Ni.

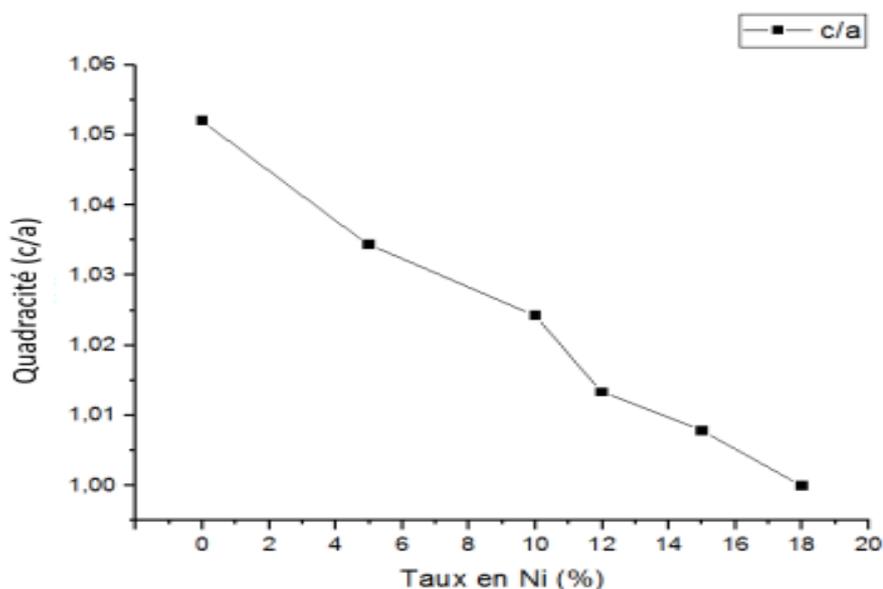


Figure III. 4.b : Evolution de la valeur de la quadracté (c/a) en fonction du taux de Ni.

Nous pouvons ainsi conclure que plus le taux d'insertion du nickel augmente, plus la quadracté  $c/a$  diminue. Ceci confirme que l'insertion de Ni dans PT entraîne une transition de phase quadratique vers la phase pseudo-cubique lorsque le pourcentage de Ni augmente.

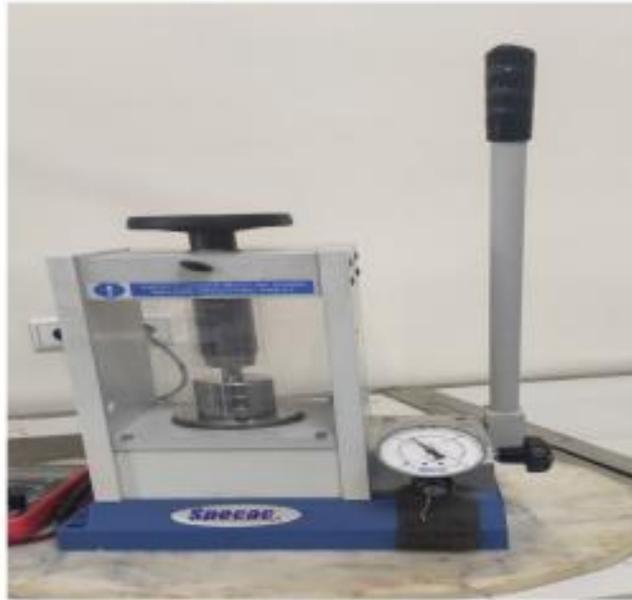
### III.3.2 Caractérisation par microscopie électronique à balayage, MEB

Nous avons utilisé cette caractérisation pour étudier la morphologie des poudres PT dopés aux nickel et préparées par la voie solide à 900°C pendant 4 heures et la microstructure des pastilles frittées à 1100°C pendant 4 heures. Dans cette partie, nous détaillons la méthode de préparation des pastilles des matériaux de composition de  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$  par la technique de compactage ou la mise en forme du pressage uni-axial à froid et ensuite l'étape de frittage de nos pastilles.

#### a. La mise en forme des céramiques $\text{Pb}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$

La technique du pressage uniaxial à froid est une méthode largement utilisée pour sa simplicité. Le moule que nous avons utilisé est en acier inoxydable de forme cylindrique. La poudre pressée mise sous forme de pastille présente souvent des fissures et des éclatements. Pour résoudre ce problème, nous utilisons des plastifiants organiques tels que l'alcool polyvinylique (APV). Le rôle de ce liant organique est d'améliorer la plasticité de la poudre lors du pressage en favorisant l'agglomération des grains et ainsi de limiter les problèmes d'adhérence sur les parois du moule.

La solution de départ est une solution visqueuse d'APV à 12% en masse. Cette solution est diluée à 2% de sa masse pour avoir une solution liquide facile à manipuler. Après, la poudre des échantillons de composition  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$  est mélangée sous agitation dans l'eau avec l'APV pendant 30 min. La solution obtenue est ensuite mise dans l'étuve à 80°C pendant 24 heures. Après séchage, la poudre obtenue est broyée pour éliminer les agglomérats, de façon que l'APV puisse former des ponts plastiques entre les grains, favorisant ainsi la rigidité mécanique de la poudre pressée. Le mélange (poudre  $\text{PN}_x\text{T}$  + APV) est compacté par pressage uniaxial à froid à une pression de 6 tonnes sous forme de pastilles de 12 mm de diamètre et une épaisseur de 1 à 1,5 mm (figure III.5). Après le compactage, nos pastilles ne doivent présenter ni fissuration ni feuilletage.

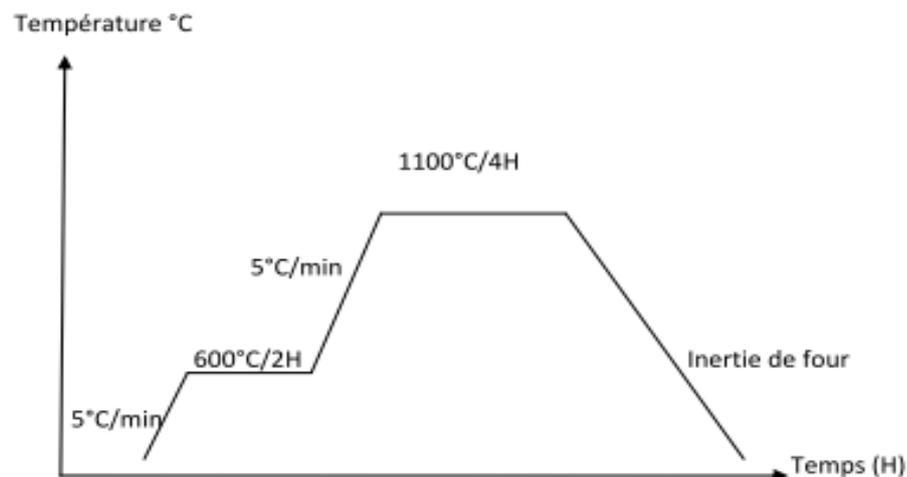


**Figure III. 5:** Mise en forme des pastilles du composé  $Pb_{1-x}Ni_xTiO_3$  pour le frittage.

### b. Frittage des échantillons $Pb_{1-x}Ni_xTiO_3$

Le frittage est un traitement thermique qui permet d'obtenir un matériau plus dense à partir d'une poudre compactée. Au cours de ce processus, les grains de la poudre s'agglomèrent et les pores disparaissent. Les pastilles de nos échantillons, sont tout d'abord enrobées avec une poudre à base du plomb ( $PbTiO_3$ ) et frittées naturellement sous air selon le cycle thermique présenté à la figure III.6.

Le cycle thermique utilisé a un premier palier à  $600^\circ\text{C}$  pendant 2 heures (vitesse de montée de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ). Ce premier traitement a pour but d'éliminer complètement le liant. Le deuxième palier est réalisé à  $1100^\circ\text{C}$  pendant 4 heures. Ce cycle est le même que celui adopté par Singh et al [30].



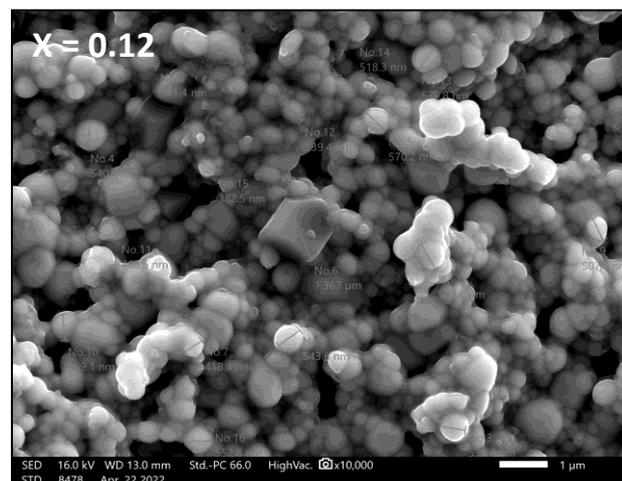
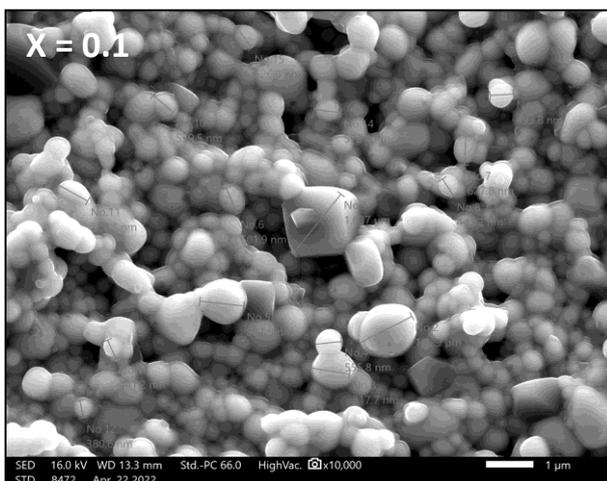
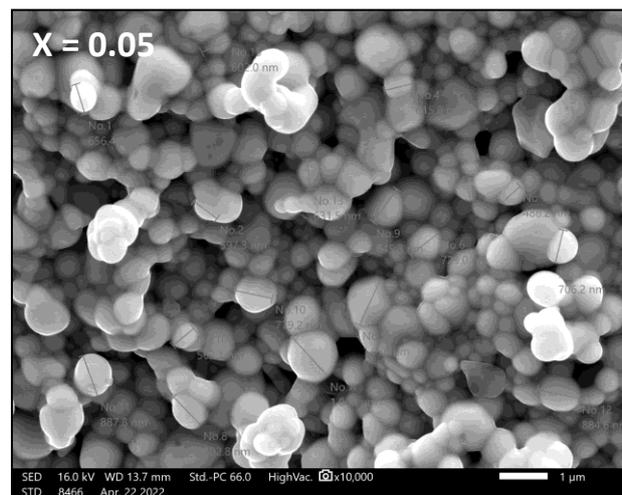
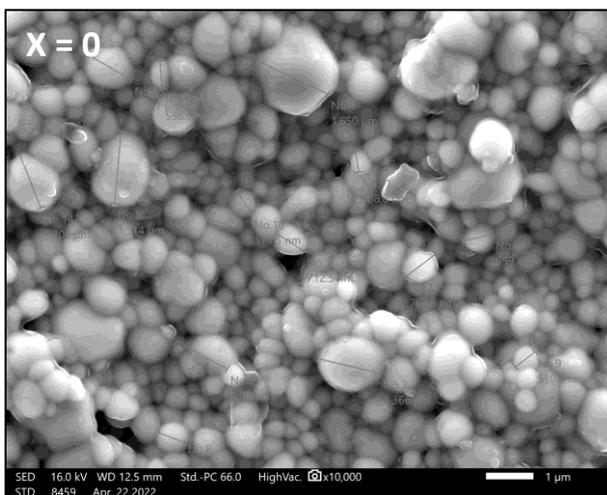
**Figure III. 6:** Cycle thermique du frittage des pastilles de  $Pb_{1-x}Ni_xTiO_3$ .

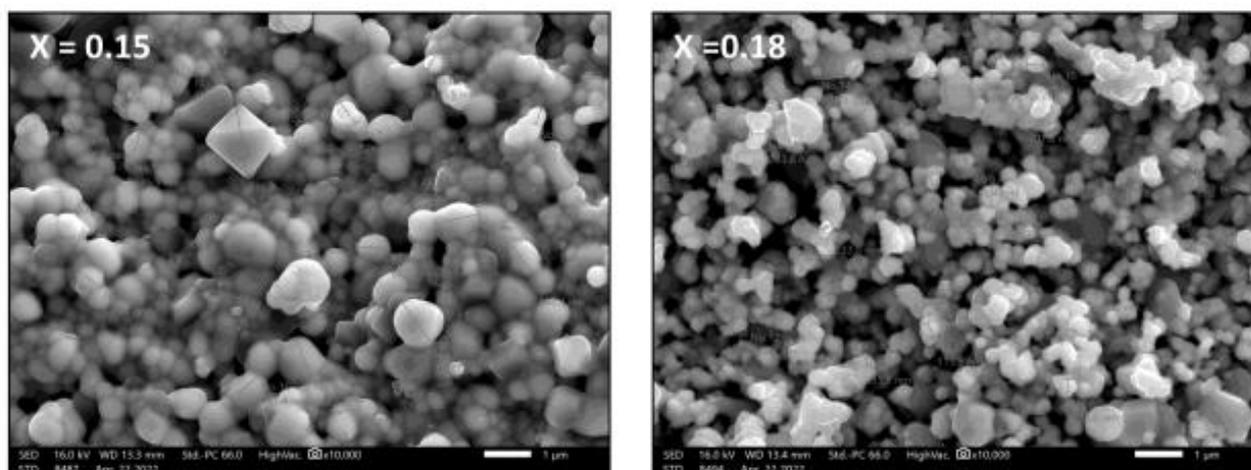
### c. Caractérisation par MEB des pastilles de $\text{Pb}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$

La figure III.7, présente la microstructure des échantillons de  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.18$ ) préparés par voie solide, pressés à froid, compactés (+ APV) et frittés à  $1100^\circ\text{C}$  pendant 4H.

Les images MEB présentent la morphologie et l'aspect des grains de la céramique  $\text{PN}_x\text{T}$ . Ils montrent une structure quasiment homogène avec des grains de différentes tailles et de forme assez régulière avec une porosité faible. On remarque que la taille des grains diminue avec le taux en Ni. En effet pour  $x = 0.05$  ( $\text{PN}_{0.05}\text{T}$ ) la taille moyenne des grains est d'environ 742.762 nm (tableau III.3). Cette valeur qui décroît atteint une taille moyenne d'environ 332.831 nm quand le taux de nickel est de 18% ( $x=0.18$ ).

Ceci peut être interprété par le fait que la substitution des ions  $\text{Pb}^{2+}$  par  $\text{Ni}^{2+}$ , diminue la valeur des paramètres de la maille et donc le volume de la structure cristalline ainsi que la taille des grains. Cette analyse confirme les résultats obtenus par DRX.



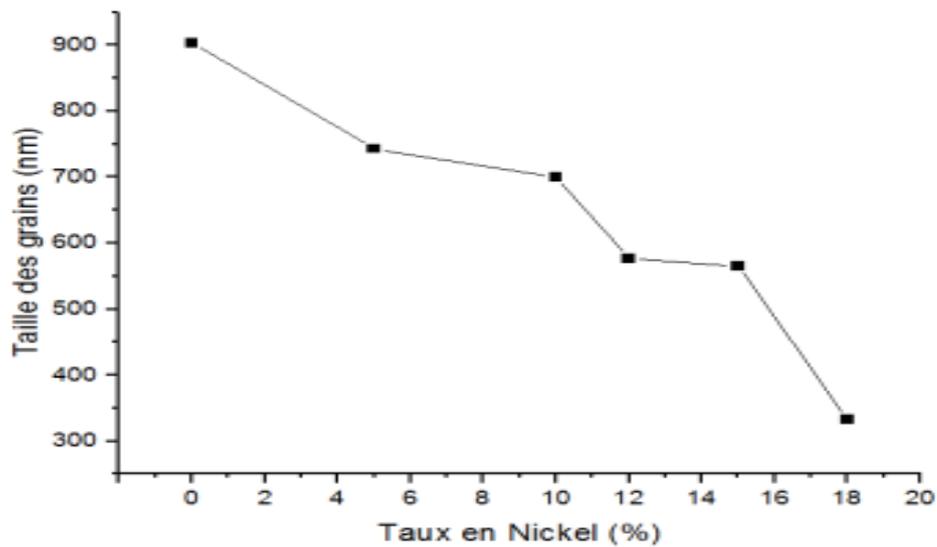


**Figure III. 7 :** Images MEB des pastilles de  $\text{PN}_x\text{T}$  ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.12, 0.15$  et  $0.18$ ) synthétisées par la voie solide et frittées à 4h à  $1100^\circ\text{C}$ .

Taux en Ni (x%)	Taille des grains (nm)
0	902.521
5	742.762
10	700
12	576.55
15	564.5
18	332.831

**Tableau III. 3:** Taille des grains des céramiques  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$  des pastilles frittées à  $1100^\circ\text{C}$  pendant 4 heures.

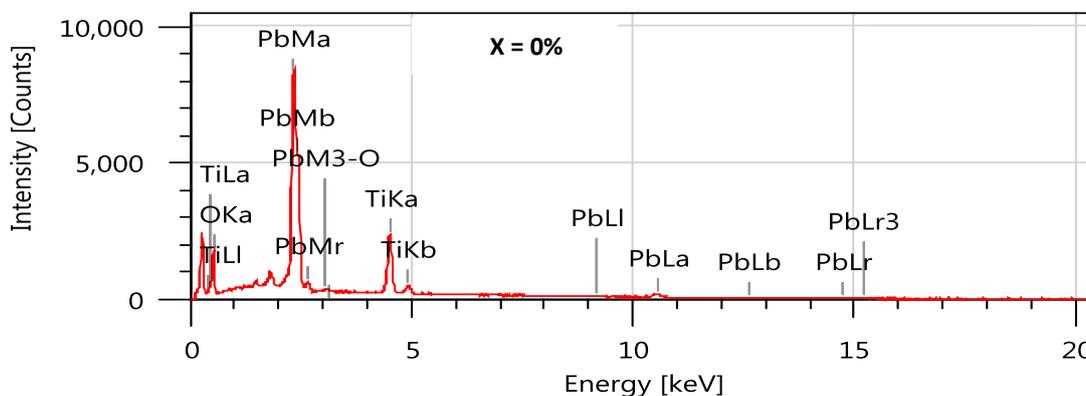
Nous avons tracé l'évolution de la taille des grains des composés  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$  frittées en fonction du taux en Nickel (figure III.8). Le graphe montre une décroissance importante de la taille des grains avec l'augmentation de la teneur en nickel, ceci peut être expliqué par la perturbation de titanate de plomb par l'introduction de nickel.

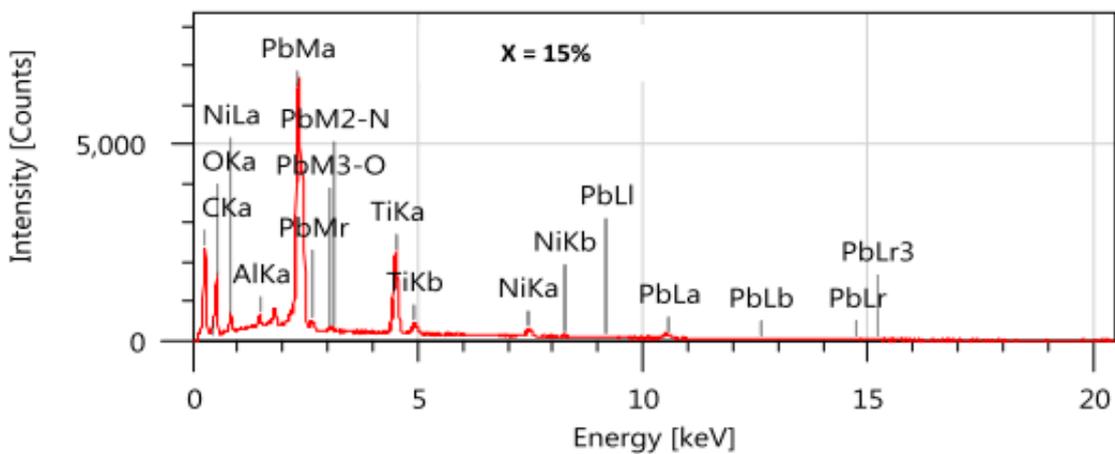
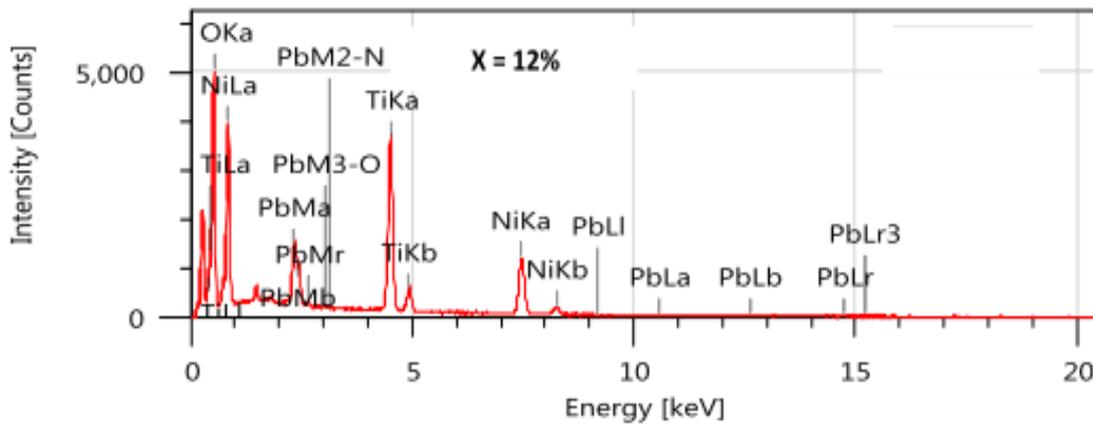
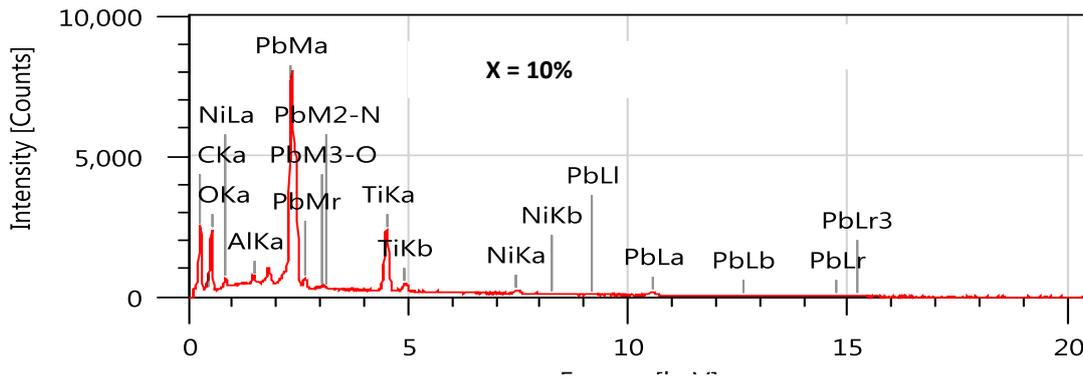
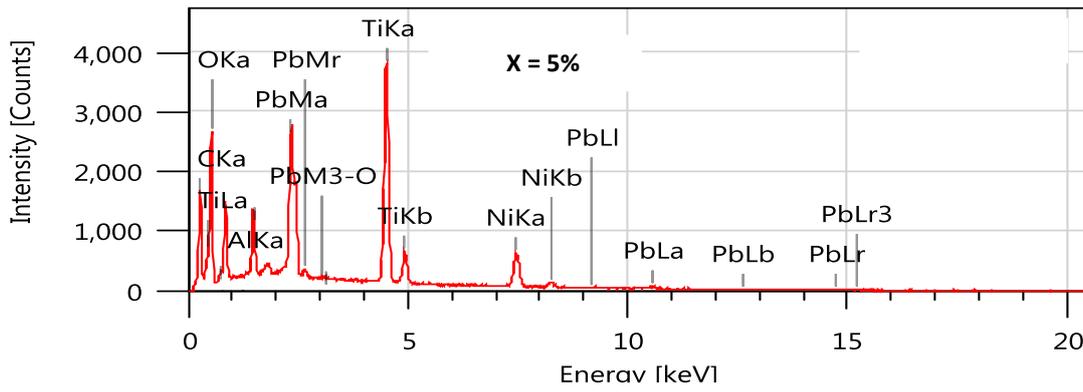


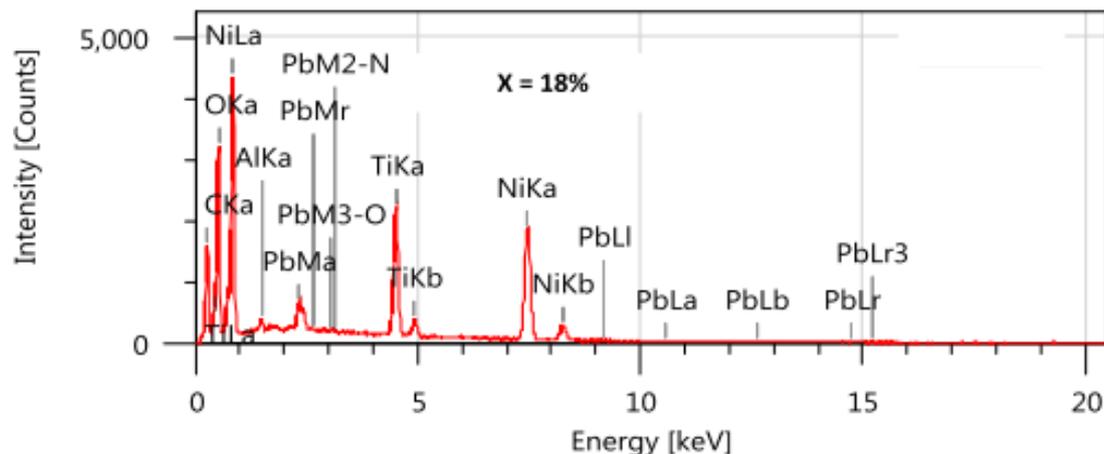
**Figure III. 8 :** Variation de la taille des grains des pastilles  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$  et frittées à  $1100^\circ\text{C}$  pendant 4 heures.

### III.3.3 La spectroscopie X à dispersion d'énergie (SDE) de $\text{Pb}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$

Pour vérifier la stœchiométrie de nos pastilles frittées, nous avons utilisé la spectroscopie de dispersion en énergie des rayons X (SDE) [31]. Cette technique a été utilisée pour s'assurer de la stœchiométrie et déterminer la présence éventuelle d'éléments chimiques dans nos céramiques  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$ . Les spectres obtenus montrent que toutes les raies caractéristiques d'éléments chimiques Pb, Ni, Ti et O sont présentes dans nos échantillons élaborés. Cependant, il est évident que l'intensité de Ni augmente avec l'augmentation du taux de nickel dans  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$  ce qui confirme l'incorporation de Ni dans le titanate de plomb. Les raies de cette caractérisation sont présentées sur la figure III.9.







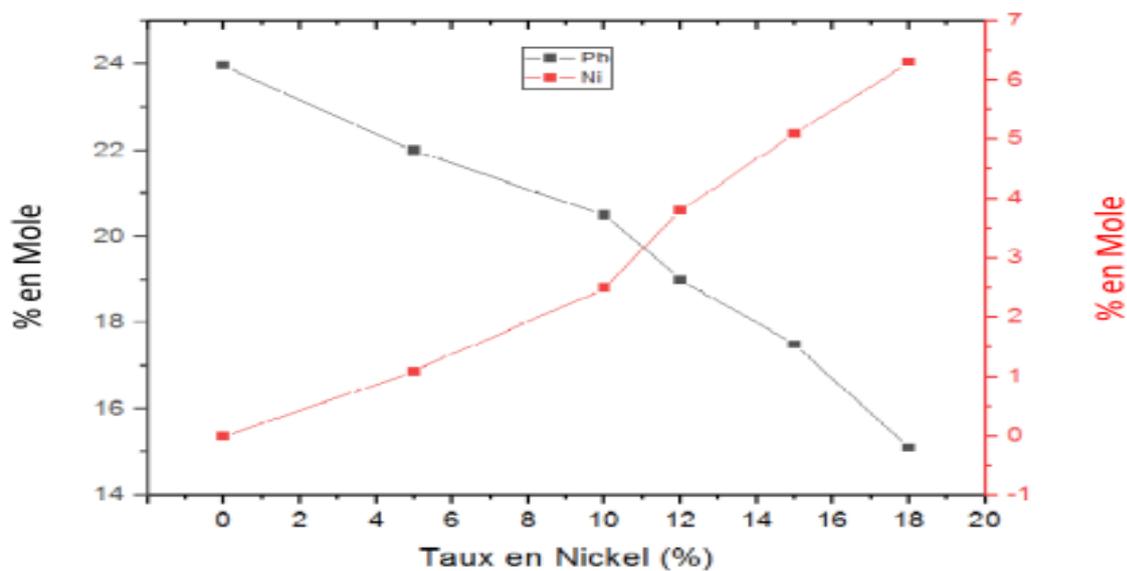
**Figure III. 9 :** L'analyse SDE des échantillons  $Pb_{1-x}Ni_xTiO_3$  ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.12, 0.15$  et  $0.18$ ) préparés par la voie solide.

Le tableau III.4 présente les pourcentages expérimentaux donnés par SDE, pour divers éléments chimiques utilisés pour préparer des échantillons  $Pb_{1-x}Ni_xTiO_3$ .

x (%)	% Expérimentale			
	Pb	Ni	Ti	O
0	23.96	0	21.17	54.87
5	22	1.09	20.9	54
10	20.5	2.5	21	55
12	19	3.8	21.2	54.5
15	17.5	5.1	21.1	55.1
18	15.1	6.3	20.8	53

**Tableau III. 4:** Comparaison des pourcentages en Mole des éléments Pb, Ni, Ti et O obtenus par l'analyse SDE.

L'analyse des résultats montre d'abord une augmentation en pourcentage en Mole du Nickel et la diminution de celle de Plomb (figure III.10), mettant en certitude l'incorporation du nickel dans le  $PbTiO_3$  à la place du plomb (incorporation du site A de la structure  $ABO_3$ ).



**Figure III. 10 :** Variation de pourcentage en Mole des éléments (Pb et Ni) obtenus par l'analyse SDE.

On observe une diminution du pourcentage en mole du plomb et une augmentation rapide en nickel pour des taux supérieurs à 10% en Ni. Cette diminution rapide de Pb remarqué au-delà de 10% en Ni vers un pourcentage de 18% en Ni peut être expliquée par la substitution de Pb par Ni dans le site A de la maille  $ABO_3$ .

## CONCLUSION GENERALE

La présente mémoire a pour but de synthétiser et d'étudier les propriétés physico-chimiques des matériaux PT dopés afin de déterminer l'effet des conditions de préparation et des substituants et/ou dopants sur les propriétés structurales.

Le travail présenté dans ce mémoire est consacré à la synthèse et à l'étude des propriétés physico-chimiques des matériaux de type pérovskite à base de  $\text{PbTiO}_3$  (pur et dopé) et  $\text{BaTiO}_3$  pur, en raison de leurs structures relativement simple, de l'existence de phase ferroélectrique et de la possibilité de modifier ses propriétés physico-chimiques par de nombreuses substitutions ioniques. Cependant, un matériau comme le titanate de plomb PT présente certains inconvénients majeurs qui défavorisent son utilisation dans le domaine pratique. En effet sa grande quadracité ( $c/a$ ) qui pénalise son intégration dans des applications pratiques et dans le domaine de l'électronique et de microélectronique. L'intérêt de notre travail consiste également à optimiser ce paramètre ainsi minimiser la distorsion du réseau du titanate de plomb qui limite l'utilisation de ce matériau à l'état non dopé pour obtenir des céramiques stables mécaniquement.

Ce travail représente un travail expérimental depuis la synthèse des poudres jusqu'aux nombreuses caractérisations structurales et spectroscopiques. Nous avons concentré des études sur l'effet des conditions de préparation des composés, telles que la température et le temps du traitement thermique, mais aussi le rôle du  $\text{Ni}^{2+}$  comme substituant et son incorporation dans la structure cristalline et son effet sur les propriétés du matériau.

À partir d'une étude bibliographique, nous avons commencé par rappeler les généralités sur la structure pérovskite  $\text{ABO}_3$  à laquelle appartiennent les matériaux étudiés dans ce travail. Ensuite, nous avons présenté les techniques utilisées pour la synthèse et l'élaboration de ces matériaux en particulier la voie solide utilisée pour préparer les composés BT purs et PT purs et substitués par nickel et la voie hydrothermale pour élaborer les matériaux PT purs. Nous y avons également présenté les techniques de caractérisation physico-chimiques que nous avons utilisées par la suite pour caractériser les différents échantillons.

La synthèse des échantillons PT pur et dopé au nickel ( $\text{Pb}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$ ) ont été synthétisé par voie solide. Leur caractérisation par diffraction des rayons X (XRD), Microscope électronique à balayage (MEB) et spectroscopie X à dispersion d'énergie (SDE).

La caractérisation structurale de  $\text{PN}_x\text{T}$  par diffraction des rayons X (DRX), montre que les poudres cristallisent bien dans la phase pérovskite pure sans présence de phases secondaires. Nous avons mis en évidence que la substitution du plomb par le nickel diminue les paramètres du réseau (a et c) et le volume du réseau entraînant ainsi une transition de la phase quadratique vers la phase pseudo-cubique. Le nickel diminue la quadracité (c/a) de la maille de  $\text{PbTiO}_3$ , elle passe de 1.052 pour PT pur à 1.0078 pour  $\text{PN}_{0.15}\text{T}$ . Ceci met en évidence l'incorporation du Ni dans la maille du PT.

La caractérisation microstructurale des pastilles de  $\text{PN}_x\text{T}$  frittées à  $1100^\circ\text{C}$  pendant 4 heures par MEB, a montré que les grains sont assez homogènes, de taille nanométrique et la taille moyenne des grains diminue avec l'augmentation du taux de Ni. Le nickel permet de diminuer la taille des grains de PT.

La caractérisation des pastilles de  $\text{PN}_x\text{T}$  par SDE, montre d'abord une augmentation en pourcentage en Mole du Nickel et la diminution de celle de Plomb, mettant en évidence l'incorporation du Ni dans la matrice  $\text{PbTiO}_3$  à la place du plomb (incorporation du site A de la structure  $\text{ABO}_3$ ).

## Références

- [1] E. C. Souza and R. Muccillo, "Properties and applications of perovskite proton conductors." *Materials Research* 13 (2010) 385-394.
- [2] H. Huang, L. Polavarapu, J. A. Sichert, A. S. Susha, "Colloidal lead halide perovskite nanocrystals : synthesis, optical properties and applications." *NPG Asia Materials* 8 (2016) 328-328.
- [3] S. Bera and N. Pradhan, "Perovskite nanocrystal heterostructures : synthesis, optical properties, and applications." *ACS Energy Letters* 5 (2020) 2858-2872.
- [4] J. N. Wilson, J. M. Frost, S. K. Wallace, A. Walsh, "Dielectric and ferroic properties of metal halide perovskites." *APL Materials* 7 (2019) 010901.
- [5] Synthèse et Caractérisation de matériaux de Titanate de Baryum purs et dopés au Strontium et au Zirconium. A. Elbasset. Thèse doct. Université Sidi Mohamed Ben Abdellah Fès (2014).
- [6] A. Castro, P. Ferreira, B. J. Rodriguez, "The role of nanoporosity on the local piezo and ferroelectric properties of lead titanate thin films." *Journal of Materials Chemistry C* (2015) 1035-1043.
- [7] A. Šutka, M. Timusk, V. Kisand, E. Dauksta, "Fabrication of lead Titanate  $\text{PbTiO}_3$  Nanofiber Mats Via Electrospinning." *International Journal of Applied Ceramic Technology* 12 (2015) 117-121.
- [8] B. Fan, F. Liu, G. Yang, H. Li, G. Zhang, S. Jiang, Q. Wang. "Dielectric materials for high-temperature capacitors." *IET Nanodielectrics* 1 (2018) 32-40.
- [9] Elaboration par voie sol-gel et Etude Physico-chimique et diélectrique de  $\text{PbTiO}_3$  Dopé au calcium et au lanthane. A. Elmsbahi. Thèse doct, Université Fés (2006).
- [10] R. Velchuri, B. V. Kumar, V. R. Devi, G. Prasad, & M. Vithal, "Solid state metathesis synthesis of  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  and  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ." *Ceramics International* 36 (2010) 1485-1489.
- [11] R. Abirami, T. S. Senthil, S. Kalpana, L. Kungumadevi, & M. Kang, "Hydrothermal synthesis of pure  $\text{PbTiO}_3$  and silver doped  $\text{PbTiO}_3$  perovskite nanoparticles for enhanced photocatalytic activity." *Materials Letters* 279 (2020) 128507.

- [12] Nouveaux matériaux sans plomb à base de bismuth : vers des composés de type  $(A,A')(B)O_3$  et  $(A,A')(BB')O_3$ . J. Lelièvre. Thèse doct. Université de Limoges, 12 Octobre (2017).
- [13] Synthèse et caractérisation des matériaux PT : Mg et LN : Mg/Ho en vue de fabrication de fibres cristallins. F. Z. Fadil. Thèse doct. Université Sidi Mohamed Ben Abdellah Fès (2012).
- [14] Influence des substituants et/ou dopants sur les propriétés physico-chimiques des matériaux de type pérovskite à base de  $PbTiO_3$ . E.H. Lahrar. Thèse doct. Université Sidi Mohamed Ben Abdellah Fès (2022).
- [15] Propriétés physicochimiques des pérovskites diélectriques  $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$  (PFN) et  $Pb_{1-x}La_xTi_{1-x/4}O_3$  élaborées par voie hydrothermale. M. Zouhairi. Thèse doct. Université Sidi Mohamed Ben Abdellah Fès (2013).
- [16] C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, 1990.
- [17] W.I. Dawson, "Hydrothermal Synthesis of Advanced ceramic powders", Am. ceram. Soc. Bull, Vol 67 (10) 1673-78 (1988).
- [18] Synthèses et caractérisation spectroscopique par sondes structurales de terres rares luminescentes ( $Yb^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ) des nanopoudres et des monocristaux pour l'optique. J. AMAMI Thèse doct, Université Lyon I, 25 Avril (2002).
- [19] N. Sahu, M. Kar, and S. Panigrahi. "Rietveld refinement, microstructure and electrical properties of  $PbTiO_3$  ceramic materials. " Arch. Phys. Res. 1 (2010) 75-87.
- [20] P. Jangade, R. Arjunwadkar, M. A. Nagarawadi. "Structural characterization of lead titanate ( $PbTiO_3$ ) sample using FULLPROF." IOSR Journal of Applied Physics 8 (2016) 57-60.
- [21] Powder Diffraction File no. 06-0452, International Center for Diffraction Data, Newton Square, PA, (2000).
- [22] U. Holzwarth, and N. Gibson. "The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation'." Nature nanotechnology 6 (2011) 534-534.
- [23] R. Abirami, T. S. Senthil, S. Kalpana, L. Kungumadevi, & M. Kang, "Hydrothermal synthesis of pure  $PbTiO_3$  and silver doped  $PbTiO_3$  perovskite nanoparticles for enhanced photocatalytic activity." Materials Letters 279 (2020) 128507.

- [24] Céramiques pérovskites ferroélectriques : relaxations diélectriques en large bande de fréquence ( $10^2 - 10^9$ Hz). C. Elissaldi. Thèse doct, Université Bordeaux I (1994).
- [25] T. Yamamoto, H. Igarashi et K. Okazaki, "Dielectric, electromechanical, optical, and mechanical properties of lanthanum-modified lead titanate ceramics." *Journal of the American Ceramic Soc.* 66 (1983) 363-366.
- [26] S. Komarneni, I. R. Abothu et A. V. P. Rao, "Sol-gel processing of some electroceramic powders." *Journal of sol-gel science and technology* 15 (1999) 263-270.
- [27] T. Lamcharfi, S. Sayouri, M. Zenkour, E. Ech-chamikh, A. Outzourhit, D. Mezzane, L. Hajji. *Phys. Chem. News*, Vol 23, (2005) 79-83.
- [28] L. Mrharrab, Y. Ababou, S. Sayouri and A. Elbasset, "Elaboration and characterization of compounds of perovskite structure of formula  $Pb(X_{0.20}Ti_{0.80})O_3$  (X= LA, MG, MN, CA, CU, BI and V)." *International Journal of Recent Advances in Multidisciplinary Research* Vol. 02, Issue 10, pp.0801-0807, October, 2015.
- [29] G. Shirane, R. Pepinsky, and B. Frazer, "X-ray and neutron diffraction study of ferroelectric  $PbTiO_3$ ." *Acta Crystallographica* 9 (1956) 131-140.
- [30] S. Singh, O. P. Thakur, C. Prakash, Improved piezoelectric properties via mechano-chemical activation in modified PCT ceramics." *Materials chemistry and physics* 94 (2005) 7-12.
- [31] M. Kallati, N. El moudden, A. Kaal, A. Elghazouali et S. Sayouri, *Annales de chimie des Sciences des Matériaux.*, 27 (2002) 43-50.