



Université Mohamed Khider de Biskra  
Faculté des sciences et de la technologie  
Département de chimie industrielle

# MÉMOIRE DEMASTER

**Domaine : Sciences et Techniques**

**Filière : Génie des procédés**

**Spécialité : Génie chimique**

Réf. : Entrez la référence du  
document

---

Présenté et soutenu par :

**Elfetni Amara**

Le : lundi 07/09/2020

## **Elaboration et caractérisation morphologique de titanate de Baryum dopé**

---

### **Jury :**

<b>Dr Digheche Kalthoum</b>	MCA	Université de Biskra	Président
<b>Dr Guettaf Temam E.</b>	MCB	Université de Biskra	Examineur
<b>Dr Menasra Hayet</b>	MCA	Université de Biskra	Rapporteur

Année universitaire : 2019 - 2020

---





## *Remerciement*



*Tout d'abord, je remercie A LLAH tout puissant de m'avoir donné la force et le courage pour réaliser ce travail.*

*Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de chimie de la faculté des Sciences Exactes et Sciences de la Nature et de la Vie à l'Université Mohamed Khider Biskra.*

*Ainsi, Je tiens également à exprimer nos vifs remerciements les plus sincères à mon encadreur Madame **Dr.Menasra Hayet**, Pour avoir d'abord proposé ce thème, pour son encouragement, son attention, sa patience et surtout ses orientation très avisées qui nous a aidé à poursuivre cette étude jusqu'à la dernière minute.*

*Je suis vivement reconnaissante à l'ensemble des membres du jury :*

*Présidente Madame **Dr Digheche Kalthoum** et l'examineur Monsieur **Dr Guettaf Temame Elhachemi** , pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions. J'associe à ces remerciements l'ensemble de personnel des laboratoires de chimie, pour l'aide matérielle et moyens qu'ils ont mis à ma disposition, pour mener à Bien ce travail de recherche.*

*Je remercie chaleureusement ma famille plus particulièrement mes parents, qui m'ont toujours aidé et encouragé.*

*Enfin je remercie toutes personnes qui ont de près ou de loin contribué à ce résultat.*

## Dédicace

*Je dédie ce travail à chaque être humain  
qui m'a aidé, même si seulement avec  
un mot*

Remerciement .....	I
Dédicace .....	II
Sommaire.....	III
Liste des figures... ..	VII
Liste des tableaux.....	VIII
Liste des Abréviations.....	IX
Introduction Générale .....	1

## Chapitre I : Généralités

<b>I.1. Introduction.....</b>	<b>5</b>
<b>I .2.Les matériaux .....</b>	<b>5</b>
➤ <b>2.1. Définition.....</b>	<b>5</b>
<b>I.3. Les classifications des matériaux.....</b>	<b>6</b>
➤ <b>I.3.1. Matériaux Piézoélectriques .....</b>	<b>6</b>
➤ <b>I .3.2.Matériaux pyroélectriques .....</b>	<b>6</b>
➤ <b>I.3.3. Matériaux Ferroélectriques .....</b>	<b>7</b>
➤ <b>I.3.4. Les matériaux diélectriques .....</b>	<b>8</b>
<b>I. 4. Applications des matériaux pérovskites .....</b>	<b>9</b>
<b>I. 5. Le matériau BaTiO<sub>3</sub> et sa Structure cristalline .....</b>	<b>9</b>
<b>I.6.La relation entre les propriétés diélectriques de BaTiO<sub>3</sub> les phases cristallographiques.....</b>	<b>11</b>
<b>I. 7. Transitions de phases dans les matériaux BT .....</b>	<b>12</b>
<b>I. 8. Température de Curie .....</b>	<b>13</b>
<b>I.9. Les méthodes de synthèses .....</b>	<b>13</b>
➤ <b>I.9. 1. Méthode de réaction à l'état solide .....</b>	<b>14</b>
➤ <b>I.9. 2. Méthode sol-gel .....</b>	<b>14</b>
➤ <b>I.9. 3. Méthode solvothermale.....</b>	<b>15</b>
➤ <b>I.9. 4. Méthode hydrothermale .....</b>	<b>15</b>
<b>I.10. Le dopage de BaTiO<sub>3</sub> .....</b>	<b>16</b>

➤ I.10. 1. Définition de dopage .....	16
➤ I.10. 2. Technologies de dopage .....	17
➤ I.10. 2. a. Dopage par diffusion.....	17
➤ I.10. 2. b. Dopage par technique laser .....	17
➤ I.10. 3. La relation entre le facteur de tolérance et le dopage des BT.....	17
➤ I.10.3.a. Le dopage iso valent de la pérovskite BT.....	18
➤ I.10.3.b. Le dopage aliovalent de la pérovskite BT.....	19
➤ I.10.3.c. Le dopage de BT en site 'o' .....	19
I.11. Les applications de BaTiO <sub>3</sub> dopés.....	20
I.12. Conclusion.....	20
Références Bibliographiques.....	21

## Chapitre II : parité expérimental

II .1.Introduction.....	26
II.2. Choix de matériau BaTiO <sub>3</sub> et des dopants.....	26
II .3. Synthèse de céramique par voie solide.....	26
➤ II. 3. 1. Produit de base et dopants (modificateurs) .....	28
➤ II .3.2. Le mélange.....	28
➤ II .3.3. Etuvage.....	28
➤ II .3.4. Broyage.....	29
➤ II .3.5. Calcination .....	29
➤ II.3.6.Rebroyage .....	31
➤ II.3.7.Elaboration de BaTiO <sub>3</sub> sous forme céramique massives .....	31
➤ II.3.7.a. La mise en forme .....	31
➤ II.3.7.b. Le Frittage .....	32

## SOMMAIRE

✓ Définition.....	32
✓ Conditions opératoires du frittage .....	32
<b>II.4. Techniques de Caractérisation structurales des poudres calcinées et Céramiques frittées.....</b>	<b>33</b>
➤ <b>II.4.1.</b> La densité des céramiques.....	<b>33</b>
➤ <b>II.4.2.</b> La porosité (p) .....	<b>33</b>
➤ <b>II.4.3.</b> Analyse par Diffraction de rayons X(DRX).....	<b>34</b>
➤ <b>II.4.3. a.</b> Principe .....	<b>34</b>
➤ <b>II.4.4.</b> Analyse par MEB.....	<b>36</b>
<b>II.5. Conclusion.....</b>	<b>37</b>
<b>Références Bibliographiques.....</b>	<b>38</b>

## Chapitre III: résultats et discussions

<b>III.1. Introduction .....</b>	<b>41</b>
<b>III.2. stabilité et synthèse des matériaux BZWT choisie .....</b>	<b>41</b>
<b>III.3. Caractérisation structurale des poudres BZWT calcinées .....</b>	<b>42</b>
➤ <b>III.3.1.</b> Identification des phases par DRX.....	<b>43</b>
➤ <b>III.3.2.</b> L'intérêt de la double calcination.....	<b>46</b>
➤ <b>III.3.3.</b> Evolution des paramètres de mailles du système x% BZWT.....	<b>47</b>
➤ <b>III.3.4.</b> Tailles des cristallites par DRX.....	<b>48</b>
<b>III.4. Caractérisation morphologique des matériaux BZWT frittés.....</b>	<b>49</b>
➤ <b>III.4.1.</b> Influence de la température de frittage sur l'évolution de la densité et la porosité des matériaux BZWT.....	<b>49</b>
➤ <b>III.4.2.</b> Influence de la concentration des dopants sur l'évolution de la densité des BZWT frittés.....	<b>51</b>
➤ <b>III.4.3.</b> L'analyse MEB et EDS des compositions BZWT frittés.....	<b>51</b>

## SOMMAIRE

---

<b>III.5. Conclusion .....</b>	<b>52</b>
<b>Références Bibliographiques.....</b>	<b>53</b>
<b>Conclusion Générale.....</b>	<b>54</b>
<b>Résumé.....</b>	<b>55</b>

## Liste des figures

<b>Figure I.01:</b> Effet piézoélectrique directe.....	6
<b>Figure I.02:</b> effet piézoélectrique à l'échelle atomique dans le cas du quartz.....	6
<b>Figure I.03:</b> répartition des classes cristallines selon certaines propriétés des matériaux.....	7
<b>Figure I. 4:</b> Évolution des orientations des domaines ferroélectrique sous l'effet d'un champ électrique .....	7
<b>Figure I. 5 :</b> comportement d'un matériau ferroélectrique en fonction de la température .....	8
<b>Figure I. 6:</b> matériau diélectrique multicouches .....	8
<b>Figure I. 7 :</b> Cellule unitaire du cristal BaTiO <sub>3</sub> (b) La flèche au milieu de la face avant montre le déplacement des ions Ti <sup>4+</sup> et O <sup>2-</sup> du centre.....	10
<b>Figure I.08:</b> Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température pour un cristal de BaTiO <sub>3</sub> .....	11
<b>Figure I. 9 :</b> Transition de phase de type displacif dans BaTiO <sub>3</sub> de structure pérovskite A= Ba, B=Ti.....	13
<b>Figure I.10 :</b> Etapes principales du procédé sol-gel .....	15
<b>Figure. I.11:</b> Représentation d'un autoclave (bloc chauffant) utilisé pour la synthèse solvothermale à partir de constituants A et B. 1 : tube en téflon, 2 : réacteur et 3 : autoclave sans régulateur de pression.....	15
<b>Figure I.12:</b> Dispositif expérimental de la méthode hydrothermale.....	16
<b>Figure I.13:</b> (a)Schéma d'un condensateur (b) Condensateurs céramiques sous forme de disque.....	20
<b>Figure II. 01 :</b> Les principales étapes d'élaboration des céramiques de BaTiO <sub>3</sub> dopés.....	27
<b>Figure II. 2 :</b> Etuve.....	29
<b>Figure II. 3:</b> mortier.....	29
<b>Figure II. 4 :</b> Schéma de cycle, double calcination aux mêmes conditions et températures (à 950 C°) .....	30
<b>Figure II. 5:</b> La presse hydrostatique utilisée pour la préparation des pastilles .....	31
<b>Figure II. 6:</b> Cycle thermique de frittage. ....	32
<b>Figure II. 7:</b> les interférences constructives produisent la condition de Bragg.....	35
<b>Figure II.8 :</b> Ensemble de radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre un faisceau d'électrons et un échantillon....	36
<b>Figure II.9 :</b> Schéma et fonctionnement d'un microscope électronique à balayage.....	37
<b>Figure.III. 1 :</b> Carte cristallographiques de la poudre BaTiO <sub>3</sub> , <b>a)</b> la forme cubique et <b>b)</b> la forme tétraédrique.....	43
<b>Figure III.2.</b> diffractogrammes de 3% BZWT et 7% BZWT .....	44
<b>Figure III. 03:</b> L'indexation de spectre pour les composés : 0 %BZWT, 7 %BZWT, 3%BZWT.....	45
<b>Figure III.4.</b> Comparaison entre la mono et la double calcination de poudre de 7 et 10% BZWT.....	46
<b>Figure III.5.</b> Volume et tétragonalité de maille en fonction de la concentration (x% BZWT) .....	48
<b>Figure.III.6.</b> Evolution de la densité en fonction de la température de frittage du BZWT. ....	50
<b>Figure III.7:</b> Evolution de la porosité en fonction de la température de frittage du BZWT.....	50
<b>Figure III.8:</b> L'évolution de la densité en fonction de la concentration de BZWT.....	51
<b>Figure III.9 :</b> MEB et EDS de la composition 3%BZWT.....	52
<b>Figure III.10 :</b> MEB et EDS de la composition 7%BZWT .....	52

## Liste des tableaux

- Tableau I.01:** quelques applications des matériaux pérovskites
- Tableau I. 2:** Transitions de phase et structure cristallographique du BaTiO<sub>3</sub> dans les différents domaines de la température
- Tableau I.3:** Bibliographie sur le dopage de BT au site A de la pérovskite
- Tableau II. 1:** la masse molaire et degré de pureté pour les oxydes de bases
- Tableau II.2:** Problèmes et causes possibles liés au procédé de calcination
- Tableau III.1:** les résultats de chaque condition de stabilité d'une pérovskite
- Tableau III. 2 :** Région de coexistence des phases Tétragonale-Rhomboédrique
- Tableau.III.03:** Coordinance et rayon ionique des ions de BZWT
- Tableau III.04:** les paramètres de maille et la densité apparente des compositions
- Tableau III.05:** représentation la taille moyenne des cristallites, 3% BZWT et 7% BZWT selon l'angle de diffraction
- Tableau.III.06:** Densité expérimental, Théorique, Taux de densification et porosité de BWZT frittée à 1000°C, 1065°C et 1130°C.

## *Liste des abréviations et symboles*

<b>BT</b>	Titanate de baryum
<b>BZWT</b>	Titanate de baryum-dopé par oxyde de zinc et oxyde de tungstène
<b>DRX</b>	La diffraction de rayon X
<b>MEB</b>	Microscopie électronique à balayage
<b>T<sub>c</sub></b>	Température de curie
<b>e</b>	Epaisseur
<b>ϕ</b>	Diamètre
<b>P</b>	La porosité
<b>d</b>	La densité
<b>t</b>	Facture de tolérance
<b>°C</b>	Unité de température
<b>FWHM</b>	Full width at half maximum (en anglais): la largeur à mihauteur
<b>EDS</b>	spectroscopie à dispersion d'énergie
<b>Å</b>	Angstrom
<b>Pm3m</b>	groupe de symétrie

La recherche de nouveaux matériaux dans le domaine de la chimie appliquée est un enjeu économique important. Cette recherche particulièrement orientée vers la préparation de matériaux performants qui doivent répondre à certains critères : stabilité chimique et mécanique à long terme, facilité de mise en œuvre et cout faible. [01]

La famille des pérovskites  $ABO_3$  est l'objet d'étude nombreuse et diversifiées. La structure cristalline simple des pérovskites  $ABO_3$  - cinq atomes par maille unité - en a fait un modèle pour les études théorique elle est aussi a l'origine de nombreuses applications technologique. L'utilisation des oxydes pérovskites dans les applications technologique s'accompagne naturellement d'un intérêt sans cesse renouvèle pour la connaissance des propriétés de cette famille de matériaux. [02]

Suite aux évolutions technologiques, plusieurs équipes de recherche se sont intéressées au développement de nombreux composés diélectriques répondant aux exigences des différentes applications [03], notre étude dans cette voie de recherche est base sur, la préparation de nouveaux composés à base de titanate de baryum(**BaTiO<sub>3</sub>**).

Le titanate de baryum est un matériau diélectrique avec des propriétés ferroélectriques intéressantes, il existe plusieurs utilisations de ce composé dans de nombreux secteurs industriels. Ce matériau peut être préparé par la voie solide classique et voie chimique [04].

Le  $BaTiO_3$  n'est généralement pas utilisé à l'état pur, mais il est dopé avec des additifs spéciaux pour améliorer ses propriétés physiques dans le but d'applications bien spécifiques [05].

$BaTiO_3$  le composé le plus important parmi les sept phases formées dans le système binaire ;  $BaTiO_3$ ,  $Ba_2TiO_4$ ,  $BaTi_2O_5$ ,  $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ ,  $Ba_4Ti_{13}O_{30}$ ,  $BaTi_4O_9$  et  $Ba_2Ti_9O_{20}$ . ce matériau se présente sous forme de poudre blanche et cristallise dans une structure pérovskite. Il est soluble dans divers acides : l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ), l'acide chlorhydrique (HCl) et l'acide fluorhydrique (HF). Cependant,  $BaTiO_3$  est insoluble dans l'eau et les solutions basiques. Le titanate de baryum pur est un isolant électrique, il devient semi-conducteur lorsque il est dopé avec de faibles quantités de matériaux. [06]

L'objet de ce mémoire est d'élaborer un nouveau matériau à base de  $BaTiO_3$  dopé par les deux oxydes Tungstène et zinc (selon la formule  $Ba(Zn_{1/2},W_{1/2})_{(1-x)}Ti_xO_3$  abrégée BZWT) et d'étudier ces propriétés structurales et morphologiques. Nous avons abordé dans ce travail de nombreux points importants tels que : les méthodes de préparation de  $BaTiO_3$ , l'effet de

dopage sur les propriétés électriques et thermiques du composé  $\text{BaTiO}_3$  et les différentes méthodes utilisés pour les caractérisations structurales et morphologiques.

Le présent travail se compose de trois chapitres :

- Dans le premier chapitre, nous présenterons une définition générale des matériaux, et leurs classification avec certaines de leurs applications, puis nous basons sur le titanate de baryum et ses phases qui changent avec la température, suivi par les méthodes de dopage dans les sites A et B de la pérovskite et son effet sur les différentes propriétés physico-chimiques.
- Le deuxième chapitre décrira la méthode de synthèse des échantillons céramiques choisies, et les techniques de caractérisations employées pendant ces travaux telle que diffraction des rayons X (DRX), microscope électronique à balayage (MEB/ EDX)
- Le troisième chapitre présentera, discussions des résultats d'analyses obtenus des solutions solides BZWT

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

## Références Bibliographiques

- [1] **GH. Hassanine. A. Hassanine** « Synthèse, caractérisation et propriétés photocatalytique d'un composite à base de fer et bismuth  $\text{BiFeO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$  » mémoire de master –université de Biskra -Algérie -2018
- [2] **A .Boudali** « étude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des pérovskites cubiques  $\text{LaAlO}_3$  et  $\text{XTiO}_3$  (X=Ca, Sr, Pb) »thèse doctorat université Oran -Algérie- 2011
- [3] **A. ZYANE.** « Utilisation de voie écologique et économique pour l'élaboration de nouveaux matériaux composites diélectriques verts » thèse doctorat université cadi ayyad faculté des sciences semlalia Marrakech- Maroc - 2016
- [4] **A. ATHAMENA** « Caractérisation morphologique d'un matériau BZT dopée » mémoire de master université Mohamed Khider de Biskra- Algérie- 2018
- [5] **I. ALAOUI** « Contribution à la synthèse et la caractérisation des matériaux céramiques de type pérovskite  $\text{MTiO}_3$  (M=Ba, Ca, Sr) et l'élaboration des solutions solides  $\text{BTZ}_x$  et  $\text{STC}_x$  » diplôme de master universite Sidi Mohammed Ben Abdallah - Maroc - 2017
- [6] **M. MEYAR** « étude du système chimique  $\text{BaTiO}_3\text{-SrF}_2\text{-LiF}$  : synthèse et caractérisations » mémoire de magister universite des sciences et de la technologie Houari Boumediene- Algérie-2005

# CHAPITRE 01 :

## Généralités

- 
- I.1. Introduction
  - I.2. Les matériaux
    - I.2.1. Définition
    - I.3. Les classifications des matériaux
      - I.3.1. Matériaux Piézoélectriques
      - I.3.2. Matériaux pyroélectriques
      - I.3.3. Matériaux Ferroélectriques
      - I.3.4. Les matériaux diélectriques
    - I.4. Applications des matériaux pérovskites
  - I.5. Le matériau BaTiO<sub>3</sub> et sa structure cristalline
  - I.6. La relation entre les propriétés diélectriques de BaTiO<sub>3</sub> les phases cristallographiques
  - I.7. Transitions de phases dans les matériaux BT
  - I.8. Température de Curie
  - I.9. Les méthodes de synthèses
    - I.9.1. Méthode de réaction à l'état solide
    - I.9.2. Méthode sol-gel
    - I.9.3. Méthode solvothermale
    - I.9.4. Méthode hydrothermale
  - I.10. Le dopage de BaTiO<sub>3</sub>
    - I.10.1. Définition de dopage
    - I.10.2. Technologies de dopage
      - I.10.2.a. Dopage par diffusion
      - I.10.2.b. Dopage par technique laser
        - I.10.3. La relation entre le facteur de tolérance et le dopage des BT
          - I.10.3.a. Le dopage isovalent de la pérovskite BT
          - I.10.3.b. Le dopage aliovalent de la pérovskite BT
          - I.10.3.c. le dopage de BT en site 'o'
  - I.11. Les applications de BaTiO<sub>3</sub> dopés
  - I.12. Conclusion
- Références bibliographiques

## I.1. Introduction

La pérovskite a été décrite pour la première fois vers 1830 par le géologue Gustave Rose, son nom provient de celui de Lev Aleksevich Von Pérovski, un minéralogiste russe. Initialement, elle était un minéral précieux, un titanate de calcium  $\text{CaTiO}_3$  avec une structure cubique simple, mais le terme pérovskite désigne, aujourd'hui, un ensemble de composés possédant tous un même arrangement atomique  $\text{ABX}_3$ , où A étant le cation le plus gros, B le plus petit et X l'anion. Cet anion peut être oxyde, fluorure et, en quelques cas, chlorure, bromure, iodure, sulfure ou hydrure. la structure type pérovskite, occupe une place très majoritaire dans les systèmes ternaires connus sous la composition  $\text{ABX}_3$ , cela est dû non seulement à son occurrence large, mais également à une série de propriétés intéressantes et utiles liées à ce type structural. [01]

Dans ce chapitre, nous parlerons des matériaux en général et leurs applications, et notre attention sera concentrée sur le titanate de baryum, tels que les méthodes de préparation et l'application les plus importantes, en plus l'effet de dopage sur les propriétés physique de ce composé.

## I .2. Les matériaux

### I. 2.1. Définition

La recherche de nouveaux matériaux, susceptibles de posséder des propriétés physico-chimiques intéressantes et utiles dans le domaine industriel et en catalyse, a toujours occupé une place de choix parmi les préoccupations des chimistes du solide. Parmi ces matériaux recherchés, nous retrouvons les oxydes mixtes type pérovskites  $\text{ABO}_3$ . [01]

Les propriétés physiques des matériaux sont devenues de plus en plus très importantes pour les chercheurs afin de trouver de nouveaux matériaux qui répondent au besoin du développement technologique et cela pour le confort et la civilisation humaine et les industriels spécialistes dans le domaine des matériaux peu coûteux et modernes pour les technologies avancées. Les matériaux dont la structure des pérovskites contiennent un grand nombre de composés allant des isolants aux supraconducteurs et des composés diamagnétiques aux composés magnétorésistances colossaux [CMR]. [02]

Les matériaux et ses propriétés sont définis par la nature des liaisons chimique, l'arrangement atomique de la microstructure. [03]

### I.3. Les classifications des matériaux

#### I.3.1. Matériaux Piézoélectriques

Ces pérovskites transforment la pression mécanique ou la chaleur en électricité, elles sont utilisées dans les microphones, circuit d'allumage et capteurs sous-marins [01]. La piézoélectricité peut être définie comme étant la propriété qu'ont certains corps à se charger en surface lorsqu'on leur applique une contrainte, c'est l'effet piézoélectrique direct. La réciproque ou effet piézoélectrique inverse existe également : le même corps se déforme sous l'application d'un champ électrique (figure I. 1, 2). [04]

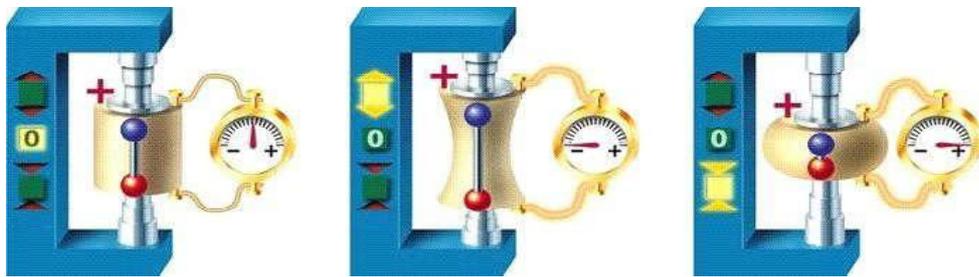


Figure I.01: Effet piézoélectrique direct [05]

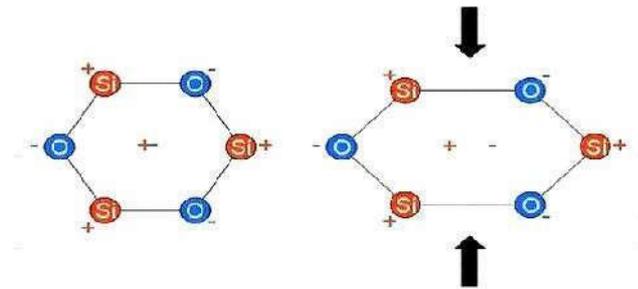
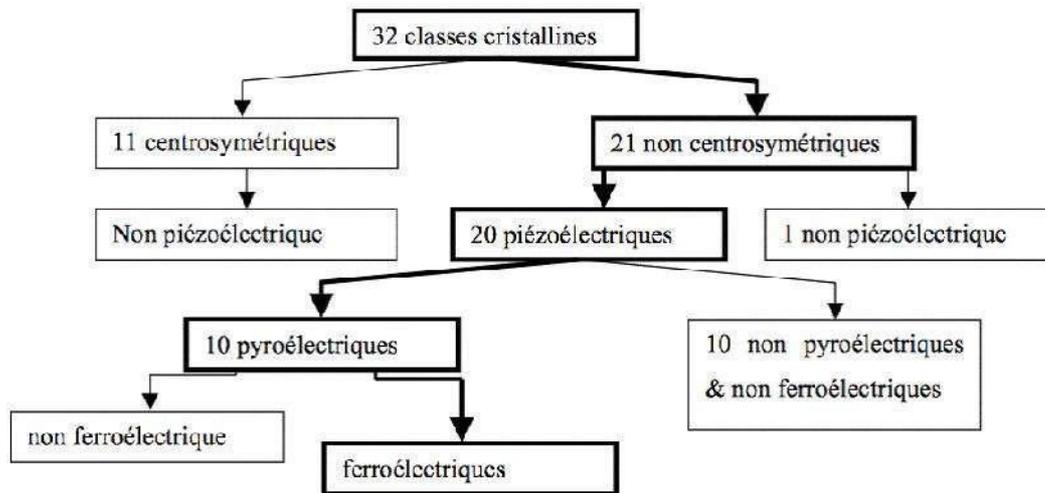


Figure I.02: effet piézoélectrique à l'échelle atomique dans le cas du quartz.[06]

#### I.3.2. Matériaux pyroélectriques

Ces matériaux possèdent un axe polaire unique et peuvent donc présenter une polarisation spontanée le long de cet axe qui dépend généralement de la température. Il y a 10 classes parmi les matériaux piézoélectriques qui sont pyroélectriques (figure I. 3). [04]

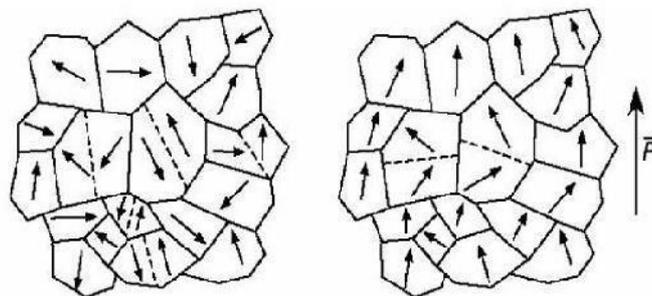


**Figure I.03:** répartition des classes cristallines selon certaines propriétés des matériaux. [06]

### I. 3.3. Matériaux Ferroélectriques

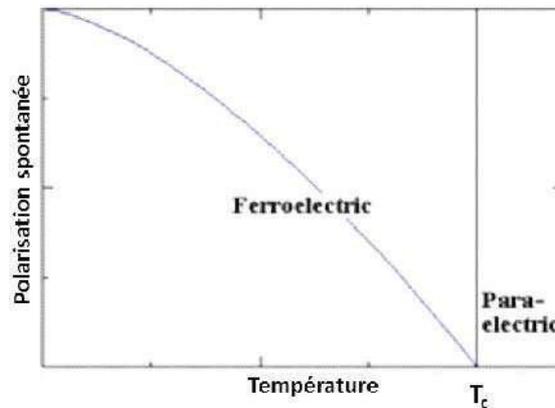
Les matériaux ferroélectriques démontrent une polarisation spontanée de la charge qui peut être contrôlée par un champ électrique externe [02]. La plupart des matériaux ferroélectriques sont fabriqués sous forme de céramique poly-cristalline ou sous forme des couches minces mais il est possible d'obtenir ces matériaux sous forme de monocristaux par des techniques plus coûteuse [07].

Un matériau ferroélectrique est divisé en régions dans lesquelles les dipôles sont orientés de façon unidirectionnelle. Chaque région, appelée domaine ferroélectrique, présente une polarisation spontanée homogène et uniforme. Par contre l'orientation de la polarisation varie d'un domaine à un autre (figure I.4). [05]



**Figure I. 4:** Évolution des orientations des domaines ferroélectrique sous l'effet d'un champ électrique [08]

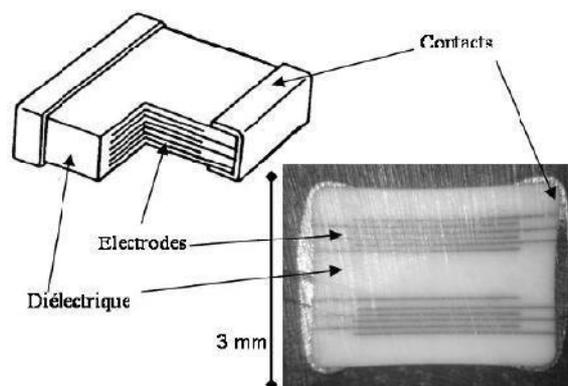
Un matériau ferroélectrique connaît deux états en fonction de sa température : ferroélectrique ou para électrique (Figure I. 5). La transition entre ces deux états se fait à une température, appelée température de curie ( $T_c$ ). [08]



**Figure I. 5 :** comportement d'un matériau ferroélectrique en fonction de la température [11]

### I. 3. 4. Les matériaux diélectriques

Contrairement aux métaux, les matériaux diélectriques (figure I. 6) possèdent des charges électriques localisées (d'où leur propriété d'isolant électrique) qui ne peuvent se déplacer que très faiblement par rapport à leur position d'équilibre [09] ; par une autre définition un diélectrique est un isolant électrique, qui se polarise sous l'effet d'un champ électrique. Leurs charges positives se déplacent selon la direction du champ et leurs charges négatives selon la direction opposée, créant des dipôles électriques plus ou moins orientés parallèlement au champ. En général, l'utilisation d'un matériau diélectrique favorise l'augmentation de la capacité d'un condensateur. [10]



**Figure I. 6:** matériau diélectrique multicouches [07]

## I. 4. Applications des matériaux pérovskites

Selon les propriétés des matériaux on peut citer quelques applications des matériaux pérovskites (tableau I.1).

**Tableau I.01** : quelques applications des matériaux pérovskites [01]

Propriétés		applications
pyroélectricité		Détecteur de gaz
		imageurs IR
piézoélectricité	Directe	déformation champ électrique : générateurs d'impulsion haute tension (allumage des gaz. Briquets) capteurs (accéléromètres, imageurs IR, télécommande, microphones, hydrophones)
	Inverse	Champ électrique déformation : transducteurs ultrasonores de puissance (nettoyage ultrasonore projecteurs sonar en acoustique sous-marine) Actuateurs  Moteurs piézoélectriques (ultrasonore) Imprimante jet d'encre
	Mixte	Capteur sonar Filtres électromécaniques
Ferroélectricité		Condensateurs, déphaseurs H, filtres ultrasonores transducteurs ultrasonores, mémoire non volatiles diodes optiques doubleurs modulateurs
Anti Ferroélectricité		Transducteurs, condensateur de stockage d'énergie

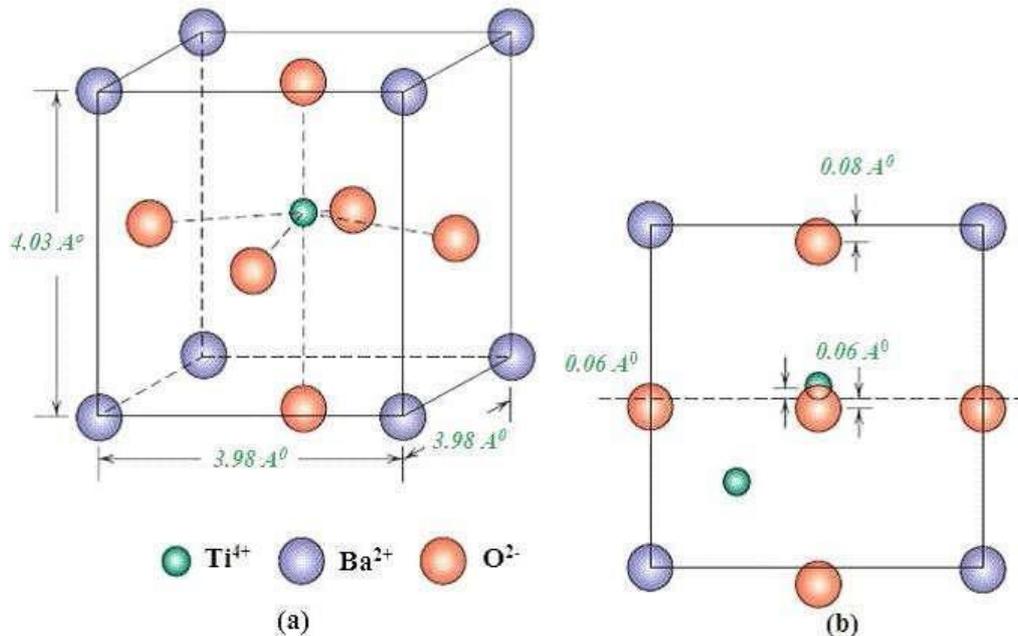
**Anti Ferroélectricité** : Cette caractéristique à l'avantage de ne pas laisser passer le courant électrique et la possibilité de le stocker, en sens inverse de la ferroélectricité

## I.5. Le matériau BaTiO<sub>3</sub> et sa structure cristalline

Le titanate de baryum, est un matériau diélectrique appartenant à la famille des pérovskites, par analogie à la pérovskite naturelle CaTiO<sub>3</sub>. cette famille regroupe les composés ayant pour formule générale A<sup>(II)</sup> B<sup>(IV)</sup>O<sub>3</sub> et dont la maille cristalline est un cube à faces centrées dont les sommets sont occupés par les ions divalents, les centres de

chaque face par les ions  $O^{2-}$  et le centre du cube par les ions tétravalents comme le montre dans la figure I. 7 [04].

Le titanate de baryum est un ferroélectrique dont la structure à température ambiante a été déterminée par Megaw et confirmée matériau par plusieurs auteurs  $BaTiO_3$  est quadratique de groupe d'espace  $P4mm$  à température ambiante avec les paramètres de maille:  $a = 3,986(1) \text{ \AA}$  et  $c = 4,026(1) \text{ \AA}$  [11]

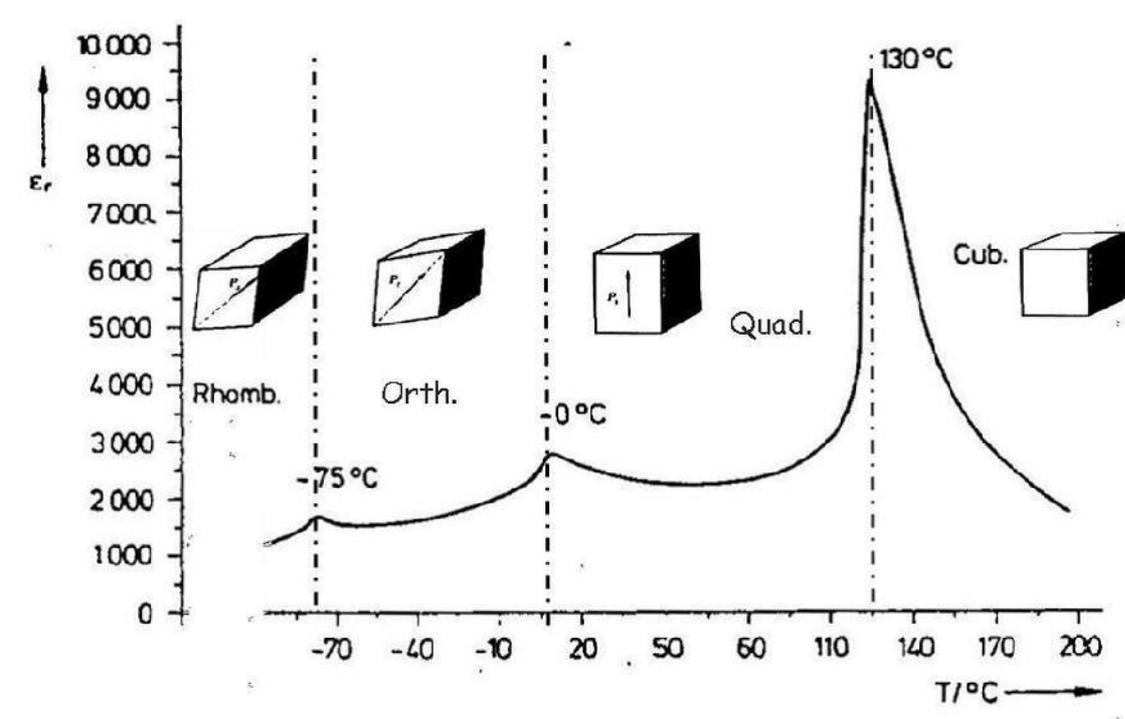


**Figure I. 7 :** Cellule unitaire du cristal  $BaTiO_3$  (b) La flèche au milieu de la face avant montre le déplacement des ions  $Ti^{4+}$  et  $O^{2-}$  du centre [02]

Le titanate de baryum cristallise dans la structure pérovskite. celle-ci, de motif  $ABO_3$ , est composée d'un réseau tridimensionnel de cations  $B^{n+}$  ( $3 \leq n \leq 6$ ) formant avec les anions  $O^{2-}$  des octaèdres  $BO_6$  liés par leurs sommets, et de cations  $A^{m+}$  ( $1 \leq m \leq 3$ ) occupant les sites dodécaédriques. Dans le cas idéal, à haute température,  $BaTiO_3$  est de structure pérovskite cubique (paramètre de maille:  $a = 4 \text{ \AA}$ ,  $Ba^{2+} = A^{m+}$  et  $Ti^{4+} = B^{n+}$ ).  $BaTiO_3$  est de groupe d'espace  $pm3m$  : les cations  $Ti^{4+}$  sont situés au centre de la maille unitaire, les cations  $Ba^{2+}$  aux sommets du cube et les anions  $O^{2-}$  au centre des faces [12]

## I. 6. La relation entre les propriétés diélectriques de BaTiO<sub>3</sub> les phases cristallographiques

Le titanate de baryum a été la première céramique diélectrique développée et même jusqu'à maintenant largement utilisé, également une matière bien connue utilisée pour les condensateurs. Les dimensions cristallographiques de réseau du titanate de baryum change avec la température, en raison de la distorsion des octaèdres de TiO<sub>6</sub>. de ce fait les octaèdres sont couplés ensemble, il existe une très forte polarisation spontanée, ce qui donne lieu à une grande constante diélectrique et par conséquent, une importante dépendance en température aussi en dessous de la température de curie, la structure octaédrique change de symétrie cubique vers tétraédrique du fait la position de l'ion titane devient excentrée correspondant à un dipôle électrique permanent (figure I.7). [13]



**Figure I. 8:** Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température pour un cristal de BaTiO<sub>3</sub> [07]

Donc le titanate de baryum présente différentes phases selon le domaine de température considéré. Les différentes phases et leurs caractéristiques, paramètres de maille, direction de

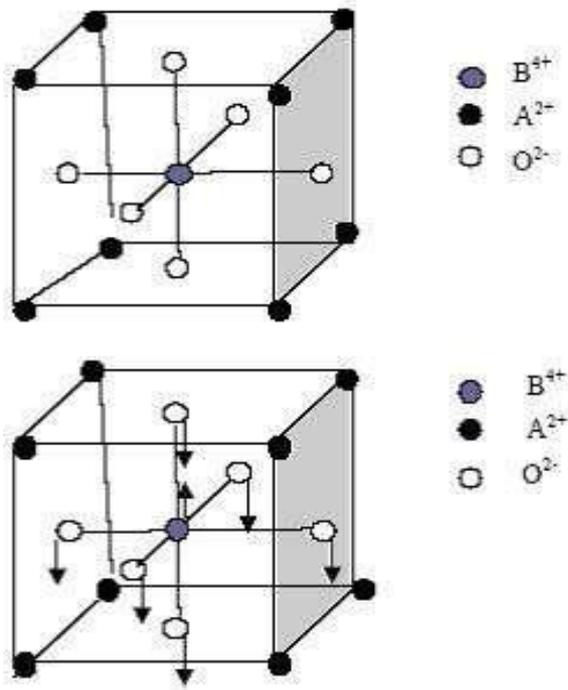
la polarisation spontanée, température de transition et classe cristallographiques sont résumés dans le tableau I.2 [14]

**Tableau I. 2 :** Transitions de phase et structure cristallographique du BaTiO<sub>3</sub> dans les différents domaines de la température [02]

Phases	Ferroélectrique para électrique	Température de Transition		Paramètres de la Maille
Rhomboédrique	Ferroélectrique		-82°C	a=b=c=1.004 Å
Orthorhombique	Ferroélectrique			5°C
Quadratique	Ferroélectrique			a=b=3.992 Å c =4.036 Å
Cubique	Para électrique		134 °C	a=b=c=4.01 Å

### I. 7. Transitions de phases dans les matériaux BT

Les transitions des phases s'accompagnent toujours d'un changement de symétrie cristalline. Ces transitions peuvent être classées selon un critère cristallographique, ou bien selon des considérations thermodynamiques. L'état ferroélectrique dans les cristaux est dû, soit à des déplacements d'atomes (transition de type displacif) comme dans le cas de BaTiO<sub>3</sub> ou KNbO<sub>3</sub>, soit à une mise en ordre d'unités atomiques ou moléculaires (transition ordre – désordre), cas de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. Ceci a pour conséquence de réduire la symétrie du cristal [11].



**Figure I. 9** : Transition de phase de type displacif dans  $\text{BaTiO}_3$  de structure pérovskite  $A=$   
Ba,  $B=\text{Ti}$ . [09]

## I. 8. Température de Curie

La polarisation spontanée décroît avec la température et s'annule au delà de point de curie notée ( $T_C$ ), dans cette température le matériau passe alors de l'état ferroélectrique à l'état para électrique, 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 la température, plus on se rapproche de la phase para électrique plus la polarisation spontanée est petite [15]

## I.9. Les méthodes de synthèses

En général, les propriétés des oxydes mixtes dépendent du mode et des conditions de préparation ainsi que de la température de synthèse. Différentes méthodes ont été utilisées pour les obtenir, nous mentionnons quelque méthode impliquées dans la préparation de titanate de baryum. [16]

### I.9. 1. Méthode de réaction à l'état solide

Au cours de la dernière décennie, un grand nombre de méthodes de synthèse ont été développées pour la préparation de poudres de titanate de baryum, mais la production à grande échelle est souvent basée sur des réactions à l'état solide de poudres mixtes  $\text{BaCO}_3$  et  $\text{TiO}_2$  à des températures élevées (1100-1400 °C)

Cette méthode consiste à traiter thermiquement le mélange de deux ou plusieurs solides (oxydes) pour les faire réagir et former le produit désiré. Les réactifs, des oxydes et/ou des carbonates sous forme de poudres, sont pesés en quantités stœchiométriques et mélangés soigneusement par broyage dans un mortier. La poudre est ensuite soumise à des traitements thermiques adéquats et successifs jusqu'à l'obtention d'une phase pure. La granulométrie des particules joue un rôle très important sur la vitesse de la réaction et sur l'homogénéité du composé obtenu. La diffusion à l'état solide étant lente, un broyage intermédiaire est nécessaire. Bien que cette méthode soit très répandue, elle est associée à plusieurs inconvénients notamment :

- Utilisation des hautes températures, donc pertes de beaucoup d'énergie,
- Lenteur des réactions à l'état solide,
- Hétérogénéité du produit formé avec formation de phases non désirées,
- Coût de revient élevé.

Pour éviter ces inconvénients et améliorer la qualité du produit synthétisé, on fait appel à des méthodes telles que les techniques hydrothermales ou la méthode sol-gel. Ces méthodes présentent l'avantage d'opérer à des températures plus faibles que celles utilisées dans le cas de la méthode de la voie solide. [15, 17]

### I.9. 2. Méthode sol-gel

Le titanate de baryum  $\text{BaTiO}_3$  peut être également synthétisé à basse température par la technique sol-gel, par réaction entre l'acétate de baryum  $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$  et l'isopropoxide de titane (IV)  $\text{Ti}(\text{Opr})_4$  qui donne un gel de  $\text{BaTiO}_3$ . La poudre  $\text{BaTiO}_3$  est obtenue ensuite par séchage du gel résultant à l'étuve, à une température de 110°C, puis calcination à 900°C, les étapes de la méthode sol-gel représentée dans la figure I.10. [18]

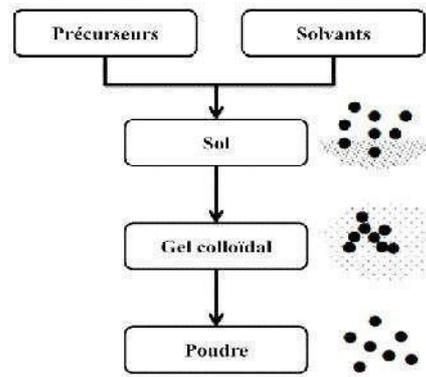


Figure I.10 : Etapes principales du procédé sol-gel [16]

### I.9.3. Méthode solvothermale

La méthode solvothermale est réalisée sous pression autogène. autrement dit, la pression est gouvernée par la nature du mélange réactionnel présent dans le tube en téflon et par le volume occupé par ce mélange dans ce procédé, la température de synthèse est inférieure à 200°C et le coût de production est faible [19]

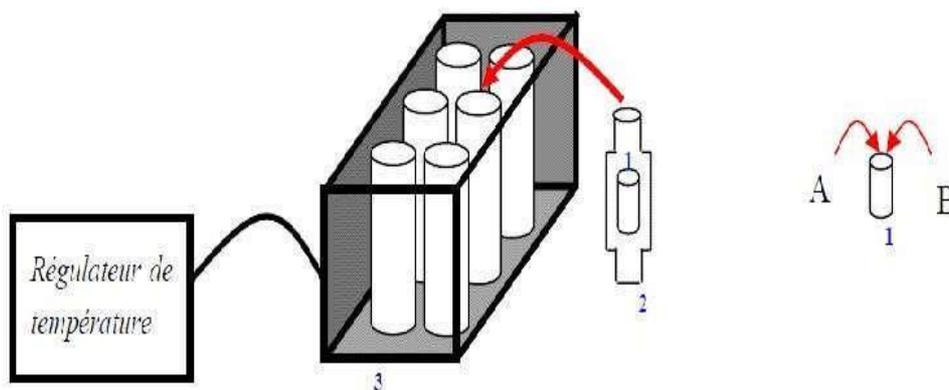


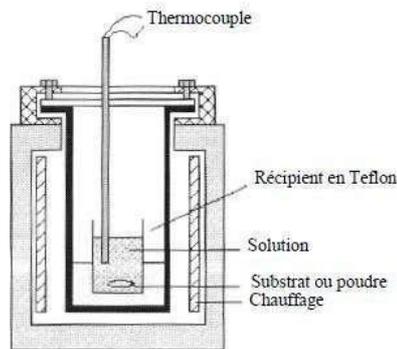
Figure. I.11: Représentation d'un autoclave (bloc chauffant) utilisé pour la synthèse solvothermale à partir de constituants A et B. 1 : tube en téflon, 2 : réacteur et 3 : autoclave sans régulateur de pression [10]

### I.9.4. Méthode hydrothermale

La synthèse hydrothermale (figure I.12) est un processus qui utilise les réactions en phase homogène ou hétérogène en milieu aqueux à température et pression élevées pour cristalliser les matériaux céramiques anhydres directement à partir des solutions cette méthode de synthèse mène directement aux poudres d'oxydes avec une distribution granulométrique étroite évitant l'étape de calcination et ceci à basse température (<350°C). Elle présente d'autres avantages supplémentaires tels que les faibles coûts d'instrumentation, de précurseurs et d'énergie. Les poudres produites possèdent une bonne homogénéité chimique et

géométrique ; elles sont très peu agglomérées ce qui facilite leur mise en suspension pour l'étalement des films épais [20]

La méthode hydrothermale, très importante dans le processus industriel, a été développée pour synthétiser le titanate de baryum sous forme de poudres très fines et pour fabriquer des couches minces (technologie MLC - Manufacture of Multi layer Ceramic Capacitors)... dans les études récentes [21]



**Figure I.12:** Dispositif expérimental de la méthode hydrothermale [04]

## I.10. Le dopage de $BaTiO_3$

Le titanate de baryum est utilisé par les industries électroniques comme matériau de base dans la fabrication des condensateurs multicouches (MLCC's), des condensateurs à couches d'arrêt (BLC), des thermistors PTCR, des détecteurs de gaz et des détecteurs d'humidité.  $BaTiO_3$  n'est pas généralement utilisé à l'état pur, mais il est dopé avec des additifs spéciaux pour moduler ses propriétés dans le but d'applications bien spécifiques. Ces dopants ont pour rôle de créer des défauts électroniques au sein de la pérovskite. à température ambiante, la permittivité du titanate de baryum est de l'ordre de 2000 et peut atteindre les 100000 avec certains ajouts [15]

### I.10. 1. Définition de dopage

Le dopage d'un matériau consiste à introduire, dans sa matrice, des atomes d'un autre matériau. Ces atomes vont se substituer à certains atomes initiaux et ainsi introduire davantage d'électrons ou des trous. les atomes de matériau dopant sont également appelés impuretés, et sont en phase diluée : leur concentration reste négligeable devant celle des atomes du matériau initial [06]

## I.10. 2. Technologies de dopage

Il existe plusieurs méthodes pour effectuer le dopage d'un matériau. Dans la partie suivante on va présenter ces types de dopage :

### I.10. 2. a. Dopage par diffusion

Le dopage par diffusion est réalisé dans un four. Le dopant peut être obtenu à partir :

- Source solide: l'échantillon à doper est placé dans le four en face d'un composé solide contenant le dopant. L'atome dopant est alors transporté jusqu'à l'échantillon par un gaz vecteur inerte, à partir du composé solide qui se sublime.
- Source liquide: le gaz vecteur barbote dans le liquide ou frôle sa surface à une température choisie. La pression partielle du composé dans le gaz est égale à la tension de vapeur du liquide.
- Source gazeuse : Le gaz contenant l'espèce dopante est introduit dans le four. Le dopage a lieu à une température comprise entre 850 °C et 1150 °C, afin de permettre la diffusion des espèces dopantes dans le matériau (échantillon à doper).

### I.10. 2. b. Dopage par technique laser

Le dopant est apporté par un gaz précurseur chimisorbé préalablement par le silicium. Un laser à écimer induit un cycle de fusion/solidification très rapide (de l'ordre de 10-8s) durant lequel le dopant est diffusé dans la phase liquide. La vitesse de diffusion du dopant étant très rapide en phase liquide et négligeable en phase solide, la répétition de ce processus permet d'obtenir une densité de dopants supérieure aux limites de solubilité obtenues avec les techniques classiques [22]

### I.10.3. La relation entre le facteur de tolérance et le dopage des BT

Une grande variété de cations peut être substituée les positions de la structure pérovskite BT (Ba « **site A** » et Ti « **site B** »), si elles sont de taille et nombre d'oxydation similaire. Pendant la substitution, la plupart des structures de pérovskite sont déformées. Certaines des distorsions courantes sont le déplacement des cations octaédriques et l'inclinaison des octaèdres. Les facteurs qui contribuent à ces distorsions sont le rayon ionique des atomes de substitution. Le degré de distorsion dans la pérovskite  $ABO_3$  peut être déterminé à l'aide de l'équation de Goldschmidt /ou facteur Tolérance (t) :

où t / u facteur Tolérance

$$t = \frac{(R_A + R_O)}{\sqrt{2} \times (R_B + R_O)} \dots \dots \dots \text{Eq. I.1}$$

$R_a$ ,  $R_b$ ,  $R_O$  sont les rayons ioniques des atomes A, B, O respectivement.

D'après ce critère, l'empilement de la structure pérovskite est parfait (cubique) si  $t$  égale 1, les distorsions de la phase pérovskite sont remarquables si le facteur de tolérance est situé entre les deux valeurs 0,75 et 1

J. B. Phillip et al. [23] ont résumés l'évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance comme suit:

- Si  $t < 0,75$  ilménite
- Si  $0,75 < t < 1,06$  (pérovskite)
 

}	$0,75 < t < 0,95$ Distorsion Orthorhombique
	$0,96 < t < 0,99$ Distorsion Rhomboédrique
	$0,99 < t < 1,06$ cubique
- Si  $t > 1,06$  Distorsion Hexagonal

Mais d'autres auteurs limitent la distorsion de la pérovskite selon le facteur de tolérance et l'expérience par :

- $t \geq 1$  une pérovskite ferroélectrique
- $t \leq 1$  une pérovskite anti ferroélectrique
- $t = 1$  une pérovskite idéale [24]

### I.10.3.a. Le dopage isovalent de la pérovskite BT

Parmi les divers substituants isovalents disponibles, la plupart des recherches sont effectuées sur  $Sr^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  et  $Ca^{2+}$  au site A tandis que  $Zr^{4+}$  et  $Hf^{4+}$  au site B du  $BaTiO_3$ . Les ions  $Sr^{2+}$  (1,44 Å),  $Ca^{2+}$  (1,34 Å) et  $Pb^{2+}$  (1,19 Å) possèdent des rayons ioniques proches à ceux de  $Ba^{2+}$  (1,61 Å) en coordination 12 et ainsi,  $BaTiO_3$  forme facilement une solution solide stable substituées par  $Sr^{2+}$  et  $Ca^{2+}$  et  $Pb^{2+}$ . [25]

Le tableau suivant donne les références des solutions solide BT substituées en site A de la pérovskite.

**Tableau I.3** : Bibliographie sur le dopage de BT au site A de la pérovskite

<i>Cation</i>	<i>Rayon ionique (Å)</i>	<i>Coordinance</i>	<i>référence</i>
$Sr^{2+}$	1.44	12	[27], [28]
$Ca^{2+}$	1.34		[29], [31]
$Pb^{2+}$	1.19		[26], [27], [30]

### I.10.3.b .Le dopage aliovalent de la pérovskite BT

On appelle la substitution d'ions de taille appropriée mais de valence inégale, bien que limitée en solubilité, le dopage aliovalent. Il peut avoir des effets profonds sur les propriétés diélectriques et piézoélectriques de la pérovskite BaTiO<sub>3</sub>.

Les dopants accepteurs, avec charge de cations 3+, créent des lacunes d'oxygène dans BaTiO<sub>3</sub>. Tandis que les dopants donneurs, avec plus charge 5+, ont plus de porteurs de charge gratuits, créant diffusion des lacunes d'oxygène est beaucoup plus rapide que les lacunes de cations car la distance entre les oxygènes les plus proches (0,28 nm) est plus petit que Ti-Ti ou Ba-Ba (0,4 nm) [32]

les terres rares sont des dopants (accepteurs /ou donneurs) cruciaux dans la conception de la céramique à base de BaTiO<sub>3</sub>. [33] Comme le rayon ionique de la plupart des terres rares à valence 3 + varie de 0,81 Å à 1,32 Å et donc ces substituants pourraient occuper soit du baryum (1,61 Å) soit sites de titane (0,605 Å) qui dépendent du rapport Ba / Ti et du rayon ionique.

En général, plus les rayons ioniques élevé, la nature devient de plus en plus de type donneur, indiquant une augmentation de l'occupation partielle sur le site Ba<sup>2+</sup>. Avec des ions de rayons ioniques supérieurs, à savoir Nd<sup>3+</sup> et Sm<sup>3+</sup>, la nature du donneur est plus perceptible dans les matériaux avec un rapport Ba / Ti inférieur. de plus, les cations ayant des rayons ioniques intermédiaires sont plus enclins à occuper les sites Ba<sup>2+</sup> et Ti<sup>4+</sup>. [34- 37]

### I.10.3.c.le dopage de BT en site 'o'

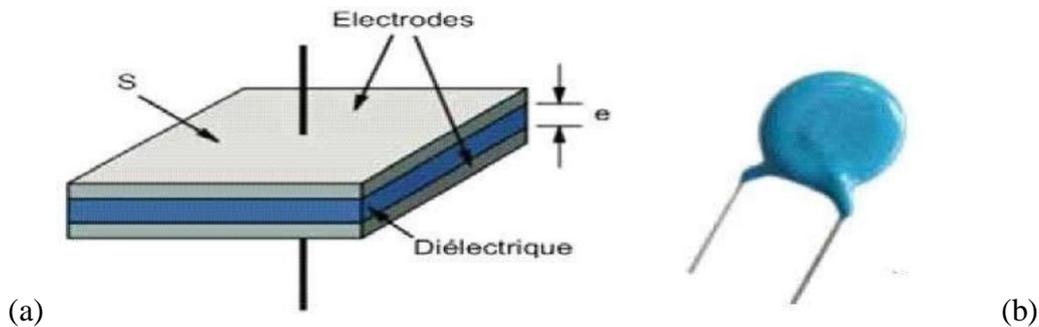
- Ion de fluore F

L'additif des substitutions sur les sites des anions O<sup>2-</sup> pourraient être envisagées, par exemple par des F<sup>-</sup>. la structure résultante serait fortement déformée selon l'axe polaire, mais la nature covalente de la liaison des octaèdres TiO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> serait aussi modifiée rendant l'évolution de T<sub>C</sub> plus délicate a prévoir. De plus, la substitution par des ions de valence différente, quel que soit le type de site substitue, n'est pas souhaitable. En effet, les trous et les lacunes générées induiraient une conductivité dans le matériau, augmentant les pertes diélectriques. [09]

## I.11. Les applications de BaTiO<sub>3</sub> dopés

Le titanate de baryum est utilisé dans la fabrication industrielle de nombreux composants électroniques :

- condensateurs céramiques (**Figure I.13**)
- céramiques ultrasonores
- mémoires
- capteurs. [38]



**Figure I.13:** (a) Schéma d'un condensateur (b) Condensateurs céramiques sous forme de disque

## I.12. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons abordé de nombreux points importants sur titanate de baryum : sa structure cristalline, les transitions de phase, différentes méthodes de synthèses et l'influences de dopage sur les propriétés physico- chimiques.

Dans le chapitre suivant, nous examinerons les méthodes de base de préparation de ce composé et les techniques de caractérisations structurale et morphologique.

### Références bibliographiques

- [1] **B. Bourmal**, «Synthèse et caractérisation structurale des oxydes mixtes de structure pérovskite  $\text{SrCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$  ( $x=0,0,1,0,2,0,3$  » mémoire de master université de Biskra- Algérie- 2019
- [2] **C.Y. BENAÏSSA**, «Structures magnétiques des pérovskites de type  $\text{ABC}_3$  » thèse doctorat université de Mostaganem - Algérie-2018
- [3] **GH. Hassanine, A. Hassanine**, « Synthèse, caractérisation et propriétés photocatalytique d'un composite à base de fer et bismuth  $\text{BiFeO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$  » mémoire de master université de Biskra – Algérie- 2018
- [4] **A . ATHAMENA** « Caractérisation morphologique d'un matériau BZT dopée » mémoire de master université de Biskra - Algérie- 2018
- [5] **H. Ait Laasri**, « Étude et élaboration de matériaux ferroélectriques sans plomb pour le stockage de l'énergie électrique » thèse de doctorat université du littoral côte d'opale-calais-France- 2018
- [6] **F.Z. GADI**, « Etude structurale et les propriétés électriques d'un matériau composite à base  $\text{PZT-Al}_2\text{O}_3$  » mémoire de master. université Biskra -Algérie-2015
- [7] **A. kharief**, « Synthèse, caractérisations et étude structural des céramiques PZT de type pérovskite  $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ca}_x$  [ $(\text{Zr}_Y \text{Ti}_{1-Y})_{0.75} (\text{Sb})_{0.25}$ ] $\text{O}_3$  » thèse de magister université de Constantine-Algérie-2012
- [8] **T. RICHARDOT**, « Développement d'un matériau piézoélectrique sans plomb pour la réalisation de sondes ultrasonores haute fréquence » thèse de doctorat université François Rabelais de tours –France-2016
- [9] **CH. HUBER**, « Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux ferroélectriques accordables pour applications hyperfréquences » thèse de doctorat l'université bordeaux I- France -2003
- [10] **H.KADDOUSSI**, « Etude de l'effet électro calorique en corrélation avec les propriétés structurale, pyroélectrique et ferroélectrique de la solution  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})_{1-y}\text{Sn}_y\text{O}_3$  »thèse de doctorat université de Sfax -Tunisie- 2016
- [11] **D. TALANTIKITE**, « synthèse et caractérisations de phases oxyfluorées dérivées de pérovskites  $\text{ATiO}_3$  : A = Ca, Sr, Ba ». université des sciences et de la technologie houari Boumediene -Algérie- 2008

- [12] **C.voisin**, « mise en forme et élaboration par spark plasma sintering de nano céramique a base de BaTiO<sub>3</sub> étude de processus de recuite de la diffusion de l'oxygène et obstination céramique aux propriétés diélectrique optimise » université Paul Sabatier –Toulouse III-France -2013
- [13] **O. Benamara**, « Etude des propriétés magnétiques des multicouches métal/oxyde »thèse doctorat université 8 Mai 1945 Guelma - Algérie-..
- [14] **S.BAHSINE**, « Caractérisation optique et électro-optique des cristaux photo réfractifs BaTiO<sub>3</sub>, dopés Rh (BaTiO<sub>3</sub>: Rh) et Ba<sub>x</sub> Ca<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> Dopés rhodium »thèse de doctorat université de Metz-France- 2002
- [15] **M.N Collins Omiti**, « Contribution à l'étude physico chimique de BT, BZ et BZT. » Mémoire de master université Sidi Mohammed Ben Abdallah -Maroc -2014-2015
- [16] **F. Bouremmad**, « Les manganites de type pérovskite : synthèse, structure cristalline et propriétés électriques et catalytiques » université mentouri – Constantine- Alegria- 2010
- [17] **K. ISMAIL OSMAN** « synthesis and characterization of BaTiO<sub>3</sub> ferroelectric material » thèse doctorat université Giza-Égypt-2011
- [18] **M. MEYAR** « étude du système chimique BaTiO<sub>3</sub>- SRF<sub>2</sub>-LiF : synthèse et caractérisations » mémoire de magister universite des sciences et de la technologie houari Boumediene-Algérie-2005
- [19] **E. Bacha** « Développement par voie chimique à basse température de couches minces pérovskite de titanates de baryum et de strontium » thèse de doctorat université de Nantes -France-2010
- [20] **A. BAHMANI** « Synthèse, caractérisation et propriétés électriques d'oxydes mixtes dans les systèmes Sr-Ca-Bi-O et Sr-Sn-Ti-O »thèse de doctorat université des sciences et de la technologie d'Oran Mohamed Boudiaf -Algérie -2012
- [21] **T. BEZZI** « Etude des céramiques diélectriques du type BaTiO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub> influence de différentes additions » thèse de doctorat université frères Mentouri Constantine 1- Algérie-2017
- [22] **W.MAHBOUB** « L'effet de dopage sur la structure de la composition pérovskite (Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>) Ti O<sub>3</sub> » mémoire de master. université Biskra -Algérie- 2019
- [23] **J.B. Phillip, P. Majewski, L. Alff, A.Erb, R. Gross** « Structural and doping effects in the half-metallic double perovskite A<sub>2</sub>CrWO<sub>6</sub> (A= Sr, Ba, and Ca » Phs. Rev.,B28, 1444 (13 pages)- 2003

- [24] **H. Menasra.**, « Influence de la température de frittage sur les propriétés structurales, diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire :  $\text{Pb}_{0.95}(\text{La}_{1-z}\text{Bi}_z)_{0.05}[(\text{Zr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4})_{0.95}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{0.05}]\text{O}_3$  » diplôme de doctorat université Biskra – Algérie-2015.
- [25] **Adil Alshoaibi** « Electrical properties of rare earth-doped barium titanate » these of doctorat university of Sheffield -UK- 2017
- [26] **A.M. Slipenyuk, M.D. Glinchuk, I.P. Bykov, L.P. Yurchenko, V.A. Mikheev, O.A. Frenkel, V.D. Tkachenko, E.P. Garmash**, « Study of  $\text{BaTiO}_3$  ceramics doped with Mn and Ce or Nb and Sr » *confiden s matter phys.*, ( 237-244).6-2003
- [27] **M. Kuwabara, K. Hamamoto** « Electric field-induced birefringence in single grain boundaries of PTCR barium titanate ceramics above the curie point, ferroelectrics » (71-81). 290 -2003
- [28] **A. Safari, R.K. Panda, V.F. Janas** « Ferroelectric ceramics: processing, properties and applications, dept. of ceramic science and engineering, rutgers university, Piscataway NJ, (8855)-2000
- [29] **R.K. Zheng, J. Wang, X. Tang, Y. Wang, H.L.W. Chan, C.L. Choy, X.G. Li**, « Effects of Ca doping on the curie temperature, structural, dielectric, and elastic properties of  $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) perovskites » *Journal of applied physics*-2005
- [30] **X. Liu, X. Tan**, « Crystal structure and electrical properties of lead-free  $(1-x)\text{BaTiO}_{3-x}(\text{Bi}_{1/2}\text{A}_{1/2})\text{TiO}_3$  (A= Ag, Li, Na, K, Rb, Cs) ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, (3425-3429). 96 -2013
- [31] **J.Q. Qi, W.P. Chen, Y. Wang, H.L.W. Chan, L.T. Li** « Dielectric properties of barium titanate ceramics doped by  $\text{B}_2\text{O}_3$  vapor, *Journal of Applied Physics*, (6937-6939). 96-2004
- [32] **R. Newnham**, *Rep. Prog. Phys.*, p123.52 -1989
- [33] **M.T. Buscaglia, V. Buscaglia, M. Viviani, P. Nanni, M. Hanuskova**, « Influence of foreign ions on the crystal structure of  $\text{BaTiO}_3$  », *J. Eur. Ceram. Soc.* 20 (2000) 1997–2007
- [34] **Y. Tsur, A. Hitomi, I. Scrymgeour, C.A. Randall**, « Site occupancy of rare earth cations in  $\text{BaTiO}_3$  », *Jpn. J. Appl. Phys.*, (255–258). 40-2001
- [35] **Y. Tsur, T.D. Dunbar, C.A. Randall** « Crystal and defect chemistry of rare earth cations in  $\text{BaTiO}_3$  », *J. Electroceram.*(25–34). 7-2001

- [36] **J.H. Hwang, Y.H. Han**, « Dielectric properties of erbium doped barium titanate », Jpn. J. Appl. Phys., (676–679). 40 -2001
- [37] **Y. Pu, W. Chen, S. Chen, H.T. Langhammer** « Grain boundary reoxidation of barium titanate ceramics doped with lanthum » Ceramica, (214–218). 51 - 2005
- [38] **H. LIDJICI** « étude, élaboration et caractérisation de céramiques piézoélectriques » thèse doctorat université Mentouri-Constantine -Algérie -2011

# CHAPITRE 02 :

## Partie Expérimental

---

II .1.Introduction

II.2. Choix de matériau BaTiO<sub>3</sub> et des dopants

II .3. Synthèse de céramique par voie solide

II. 3. 1. Produits de base et dopants (modificateurs)

II .3.2. Le mélange

II .3.3. Etuvage

II.3.4. Broyage

II .3.5. Calcination

II.3.6. Rebroyage

II.3.7. Elaboration de BaTiO<sub>3</sub> sous forme céramique massives

II.3.7.a. La mise en forme

II.3.7. b. Le Frittage

✓ définition

✓ Conditions opératoires du frittage

II.4.Techniques de Caractérisation structurales des poudres calcinées et Céramiques frittées

II.4.1.La densité des céramiques

II.4.2.La porosité (p)

II.4.3. Analyse par Diffraction de rayons X (DRX)

II.4.3. a. Principe

II.4.4.Analyse par MEB/ EDS

II.5.Conclusion

Référence de bibliographique

## II .1.Introduction

En général, la préparation de la céramique fait intervenir de nombreuses étapes qui peuvent être rassemblées en quatre étapes :

- Préparation de poudre
- Calcination de poudre
- Mise en forme de poudre calcinée
- Frittage de pastille

Ces étapes d'élaboration de la poudre et le procédé de frittage sont des étapes cruciales dans le procédé de fabrication de la céramique [1].

Ce chapitre présente le procédé expérimental de préparation, par voie solide, de nos composés de **BT** dopés par les deux cations  $W^{+6}$  et  $Zn^{+2}$ , et décrit ensuite les techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation structurale et morphologique des matériaux élaborés.

## II.2. Choix de matériau BaTiO<sub>3</sub> et des dopants

Dans ce travail, nous avons élaboré deux matériaux sans plomb à base de BaTiO<sub>3</sub>, dans le but de trouver la zone morphe tropique (**MPB**). les deux nuances répondent à la composition chimique suivante : Ba (Zn<sub>1/2</sub>,W<sub>1/2</sub>)(1-x)Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> avec x= 3, et 7% abrégée BZWT(x%)

Ces deux matériaux ont été choisis, en se référant aux résultats des travaux de Cailan Tian et al. [02] qui ont synthétisées la même composition mais à différentes concentrations x=40, 50, 60, 65, 70, 100%.

Notre laboratoire de recherche à pu, l'année passé, de synthétisé la composition Ba (Zn<sub>1/2</sub>,W<sub>1/2</sub>) 0.1Ti<sub>0.9</sub>O<sub>3</sub> et l'intégré avec un autre matériau à base de NBT pour former un composite [03, 04].

## II .3. Synthèse de céramique par voie solide

La méthode conventionnelle (MC) ou (solide – solide) est l'une des techniques la plus ancienne, simple et la plus largement utilisée dans l'industrie et dans la recherche [05].

La figure II. 1 représente les étapes de synthèse des deux matériaux Ba (Zn <sub>1/2</sub>, W <sub>1/2</sub>) (1-x) Ti x O <sub>3</sub> avec x= 3, et 7% abrégée BZWT(x%) par voie classique.

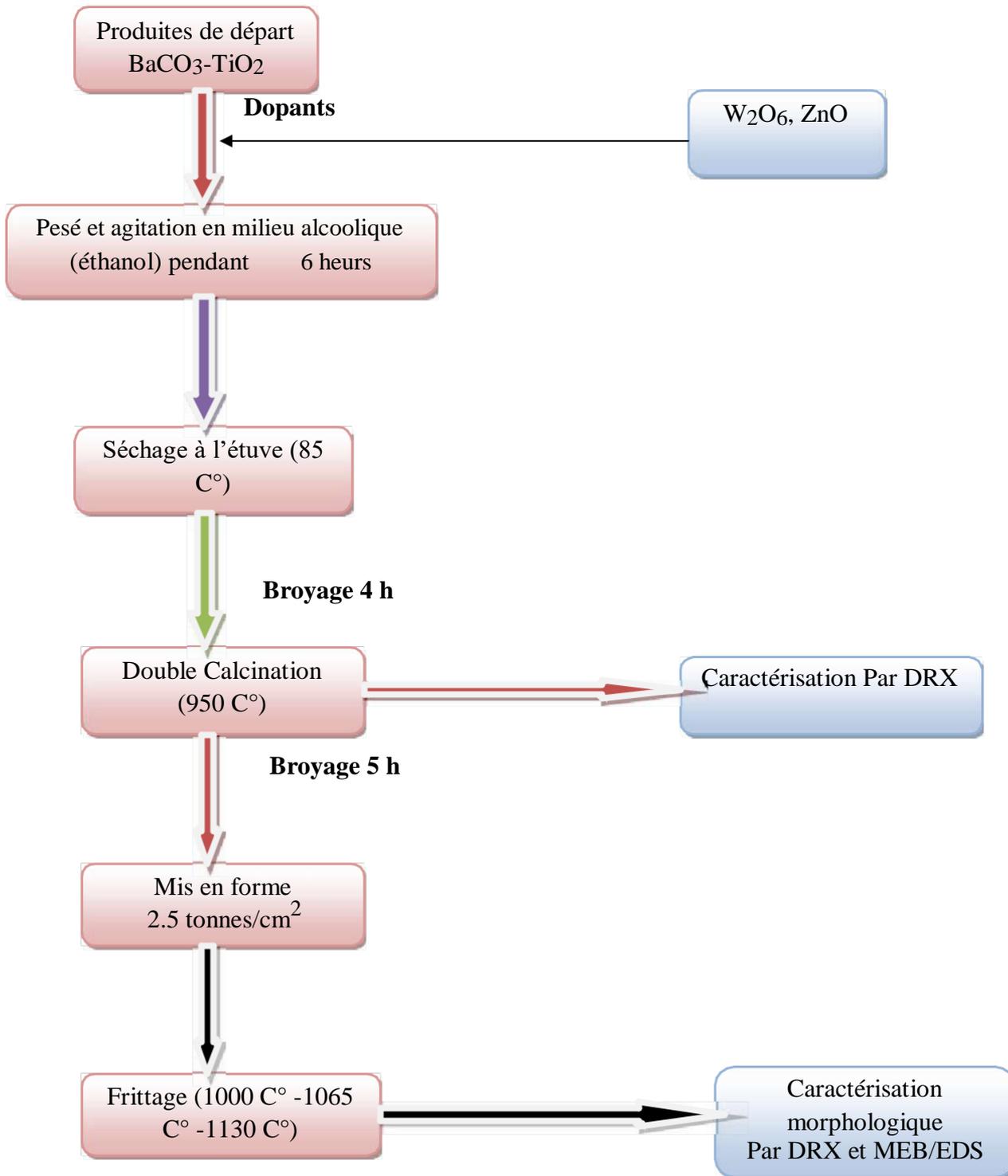


Figure II. 01 : Les principales étapes d'élaboration des céramiques de BaTiO<sub>3</sub> dopés

### II. 3. 1. Produits de base et dopants (modificateurs)

Les solutions solides de notre objectif ont été élaborés à partir des poudres d'oxydes commerciales, consiste de carbonate de baryum ( $\text{BaCO}_3$ ) et oxyde de titan ( $\text{TiO}_2$ ) comme des oxydes de base, et les éléments oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ) et oxyde de tungstène ( $\text{W}_2\text{O}_6$ ) comme des dopants.

Le tableau suivant représente quelques caractéristiques des oxydes de base et des dopants de nos échantillons, comme la formule, le degré de pureté, la masse molaire, et la **provenance**.

**Tableau II. 1 :** la masse molaire et degré de pureté pour les oxydes de bases

	<i>La formule chimique</i>	<i>masse molaire</i>	<i>degré de pureté</i>	<i>Fournisseur</i>
<b>Produits de bases</b>	$\text{BaCO}_3$	197,336	90	BIOCHEM
	$\text{TiO}_2$	79,8650	99	BIOCHEM
<b>dopants</b>	$\text{W}_2\text{O}_6$	81,3800	99.99	Alfa Aesar
	$\text{ZnO}$	431,68	99.99	Alfa Aesar

### II .3.2. Le mélange

Le mélange des oxydes, appelés aussi précurseurs, se fait en milieu alcoolique dans un bécher, l'étape d'homogénéisation de la poudre du mélange est réalisée par l'intermédiaire d'un agitateur magnétique, cela pendant six heures de temps.

### II .3.3. Etuvage

Dans cette étape, l'échantillon est placé à l'intérieur d'un « étuve », à une température de  $85^\circ\text{C}$  pour sécher complètement l'éthanol contenu dans la poudre pendant 22 heures.



**Figure II. 2 :** Etuve

### II .3.4. Broyage

On a fait le broyage à l'aide d'un mortier en verre pendant 4 heures. ceci permet d'obtenir des particules fines, ce qui favorise la formation de phase par diffusion solide /solide plus rapide [06].



**Figure II. 3:** mortier.

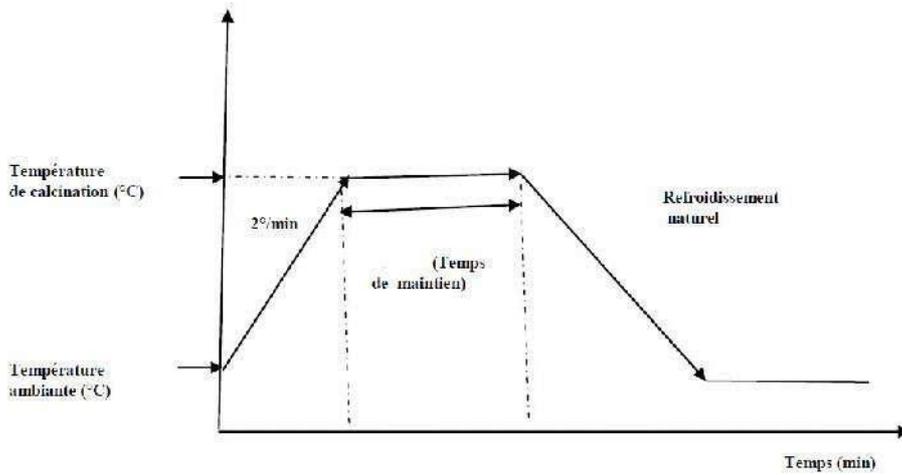
### II .3.5. Calcination

Cette étape est un traitement thermique qui a pour but de transformer un mélange des poudres en un matériau de composition et de structure cristalline bien définis [07].

Dans ce but la, on réalise la calcination à **950 °C** pendant 4 heures suivit par une autre dans les mêmes conditions (double calcination), et par des phénomènes de diffusion en phase solide, le mélange des poudres réagissent pour donner la structure pérovskite.

la réalisation de cette opération ce fait dans un four programmable (Nabertherm-D 2804-Lilienthal/Bremen) avec les caractéristiques suivantes : le pas= 2c/min, le temps de maintien (4hrs), et la rampe de refroidissement naturel (figure II. 4).

Ces conditions de double calcination sont choisies, en se référant aux résultats des travaux de The-Long Phan et al. [08]



**Figure II. 4 :** Schéma de cycle, double calcination aux mêmes conditions et températures (à 950 C°)

On note que l'étape de calcination à un certains nombres de problèmes peuvent survenir, ils sont énumérés dans le Tableau II.2 [09].

**Tableau II.2:** Problèmes et causes possibles liés au procédé de calcination [01]

Problèmes possibles	Causes
Défauts d'homogénéité	Mélange mal préparé, particule de trop grande taille, mauvaise diffusion
Taille de grains trop élevée dans la céramique	Apparition d'une phase liquide (température trop élevée), cristallisation des grains avec grossissement
Nombreuse phases parasites (impuretés).	Défaut de précision des pesées, réaction incomplète (maintien en température trop bref ou température trop basse).
Mauvaise distribution des constituants	Mauvaise homogénéité du mélange, broyage inefficace
Impuretés extrinsèques	Four pollué par des oxydes volatiles (Pb, Bi, Li, etc.) ou réaction avec l'humidité atmosphérique

### II.3.6. Rebroyage

Ce broyage est réalisé après la calcination la différence entre le premier broyage et le deuxième, ce dernier prend 5 heures de temps.

le but de cette opération est de séparer les agglomérats, homogénéiser la poudre qui n'a généralement pas réagi uniformément lors de la calcination, et réduire la taille des particules afin d'augmenter la réactivité de la poudre [10].

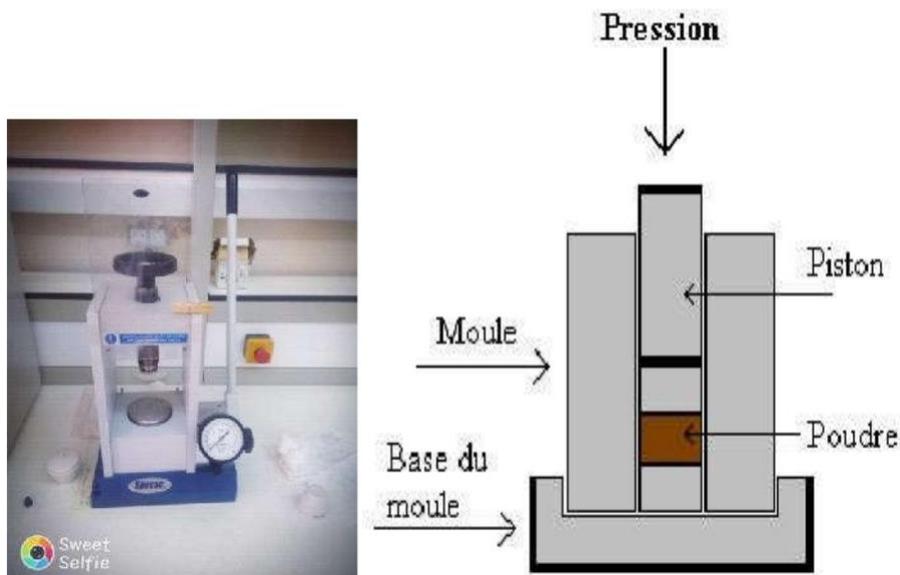
### II.3.7. Elaboration de BaTiO<sub>3</sub> sous forme céramique massives

Après la synthèse des compositions BaTiO<sub>3</sub> sous forme poudre à petits grains, et pour obtenir ces matériaux sous forme céramiques massives, il faut passer par deux étapes principales :

- La mise en forme.
- Le frittage. [01]

#### II.3.7.a. La mise en forme

La poudre est comprimée on utilisant une presse hydrostatique (**figure II.07**) avec une pression de 2.5 tonnes/cm<sup>2</sup>, le produit issu de la compression est appelé (pièce à vert) ou (cru). La compression permet de mettre en contact les particules de poudre et d'augmenter les points de contact entre les grains sous l'action d'une pression, par glissement, écrasement des agglomérats et fragmentation des grains les plus durs, cette étape donne une tenue mécanique au produit avant le frittage [01]



**Figure II. 5:** La presse hydrostatique utilisée pour la préparation des pastilles [02]

### II.3.7. b. Le Frittage

#### ✓ définition

Le frittage est la dernière étape pour l'élaboration d'un matériau céramique. c'est un phénomène compliqué dont le quel on trouve ces dernières années des nombreux études ont été réalisées sur la cinétique et sur le mécanisme du frittage et malgré cela aucune théorie ne semble capable d'expliquer ce processus, soit du point de vue cinétique soit du point de vue thermodynamique [11]

Le frittage peut être décrit ; comme étant la consolidation par action de la chaleur d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact, avec ou sans fusion d'un ou plusieurs constituants [12], ce traitement thermique est considéré comme un processus thermodynamiquement irréversible et s'accompagne par une diminution de l'énergie de surface (surface libre des grains puis surfaces des pores ouverts et fermés). [13]

#### ✓ Conditions opératoires du frittage

Pour obtenir des céramiques utilisables, il faut définir un profil de température [12] : vitesse de la montée ( $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) et de la descente en température, durée du palier. le frittage des échantillons est réalisé dans un four électrique suivant le cycle thermique de la figure II.06.

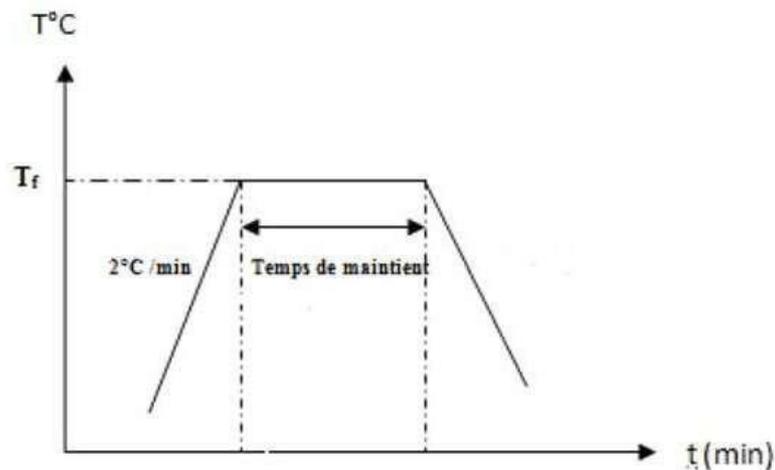


Figure II .6: Cycle thermique de frittage. [05]

On effectue ce traitement thermique à trois températures différentes ( $1000^{\circ}\text{C}$ ,  $1065^{\circ}\text{C}$ , et  $1130^{\circ}\text{C}$ ). La durée de ce processus à chaque température était de 5 heures, avec une vitesse de chauffage  $2\text{C}^{\circ}/\text{min}$ . Le but de ce traitement, est terminer la formation de la phase cristalline et de permettre la densification de la céramique. Cette opération consiste à chauffer

le matériau à haute température mais ci-dessous de la température de fusion. il s'agit de faire croître des liaisons entre les grains [06].

## II.4. Techniques de Caractérisation structurales des poudres calcinées et Céramiques frittées

### II.4. 1. La densité des céramiques

Les propriétés physiques d'une céramique sont liées à sa densité. La densité d'une céramique est définie comme la masse par unité de volume (équation 02). Ce rapport physique dépend fortement de la température de frittage (augmente avec l'augmentation de la température de frittage), plus le matériau est dense plus ces propriétés sont meilleures. Les diamètres des échantillons frittés sont calculés à l'aide d'un palmer électronique [06, 10].

La densité est calculée par la relation suivant :

$$d = \frac{m}{\pi \left(\frac{\varphi}{2}\right)^2 \cdot e} \dots\dots\dots Eq. (II.01)$$

Où :

m : Masse de l'échantillon (g).

φ: Diamètre de l'échantillon (cm).

e : Epaisseur de l'échantillon (cm)

### II.4. 2. La porosité (p) :

L'intérêt de l'étude de la porosité en fonction de la température est multiple, le plus important c'est d'aboutir a des échantillons de céramiques encore moins poreux, parce que leurs propriétés mécaniques dépendent de leur porosité. Ce point constitue un paramètre critique dans la technologie des céramiques. La porosité est exprimée Par la relation suivant: [01]

$$P = 1 - \frac{d}{d_{th}} \dots\dots\dots Eq.(II. 02)$$

Où :

- d : Densité calculée (g/cm<sup>3</sup>).
- d th : Densité théorique (g/cm<sup>3</sup>).

Avec :

$$d_{th} = \frac{M.Z}{V.N} \dots \dots \dots \text{Eq. (II. 03)}$$

Où :

- **M** : masse molaire de l'échantillon.
- **Z** : nombre d'unités formulaires par maille.
- **N** : nombre d'Avogadro
- **V** : volume de la maille

### II.4. 3. Analyse par Diffraction de rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, argiles...) présentant des caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires plus ou moins denses qui désignés par leurs cordonnées (h, k, l) [12] chaque famille de plan donne lieu à un pic de diffraction pour un angle  $2\theta$ , entre les rayons X incidents et les rayons diffractés, relié à la distance inter-réticulaire par la formule de Bragg (équation 04).

Cette technique de caractérisation qui permet d'accéder à un grand nombre d'informations :

- Détermination du caractère cristallin ou amorphe d'une structure.
- Mise en évidence de la structure cristalline du matériau et détection des phases Secondaires.
- Calcul des paramètres de mailles dans le plan et hors du plan, ainsi que de l'épaisseur de la couche mince.
- Détermination des états de contraintes et de la taille des cristallites. [14, 15]

#### II.4. 3.a. Principe

Le principe de la méthode repose sur la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (h k l) favorablement orientée sous un angle  $\Theta$  par rapport au faisceau incident. ceci se traduit dans le diffractogramme, représentant l'intensité en fonction de

l'angle de diffraction  $\Theta$ , par l'observation de raies à partir des quelles peuvent être déterminées les distances réticulaires  $d_{hkl}$ , caractéristiques d'un composé cristallin donné (figure II. 7):

La loi de Bragg<sup>1</sup>  $\Rightarrow 2d_{kl} \sin\Theta = n \lambda \dots\dots\dots Eq.(II. 04)$

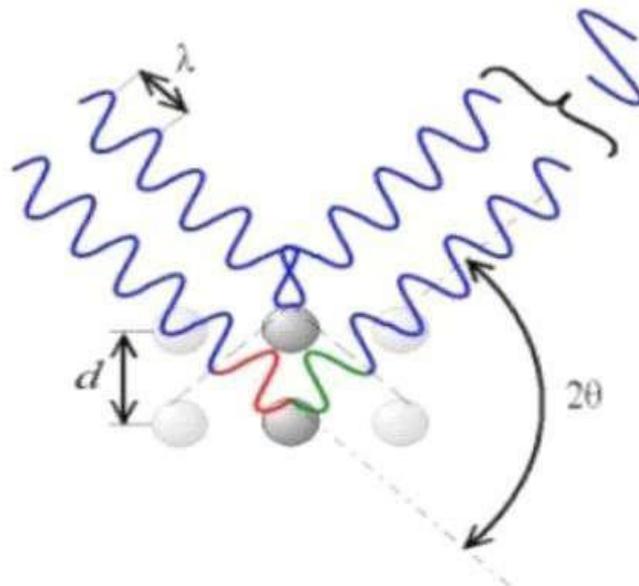
$n$  : est un nombre entier positif appelé ordre de la diffraction

$d$  : la distance inter-réticulaire.

$\Theta$  : l'angle de diffraction.

$\lambda$  : longueur d'onde de rayons X.

On peut démontrer la loi de Bragg géométriquement, considérons deux rayons parallèles frappant deux atomes situés sur une même droite perpendiculaire à la surface, la différence de marche entre les deux faisceaux diffractés par deux plans réticulaires consécutifs est égale à  $2d_{hkl}\sin\theta$ . les interférences sont constructives lorsque cette différence de marche est un multiple entier  $n$  de la longueur d'onde  $\lambda$  [14].



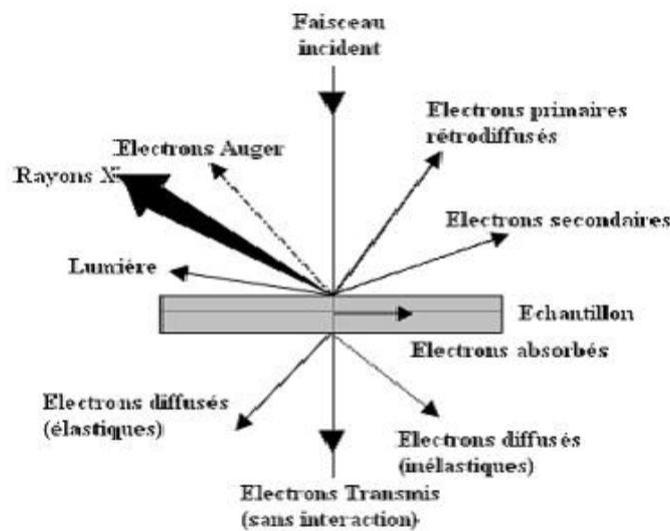
**Figure II. 7:** les interférences constructives produisent la condition de Bragg. [06]

**(1) La loi de Bragg :** est la loi régissant la diffraction des ondes électromagnétiques par un cristal.

#### II.4.4. Analyse par MEB/ EDS

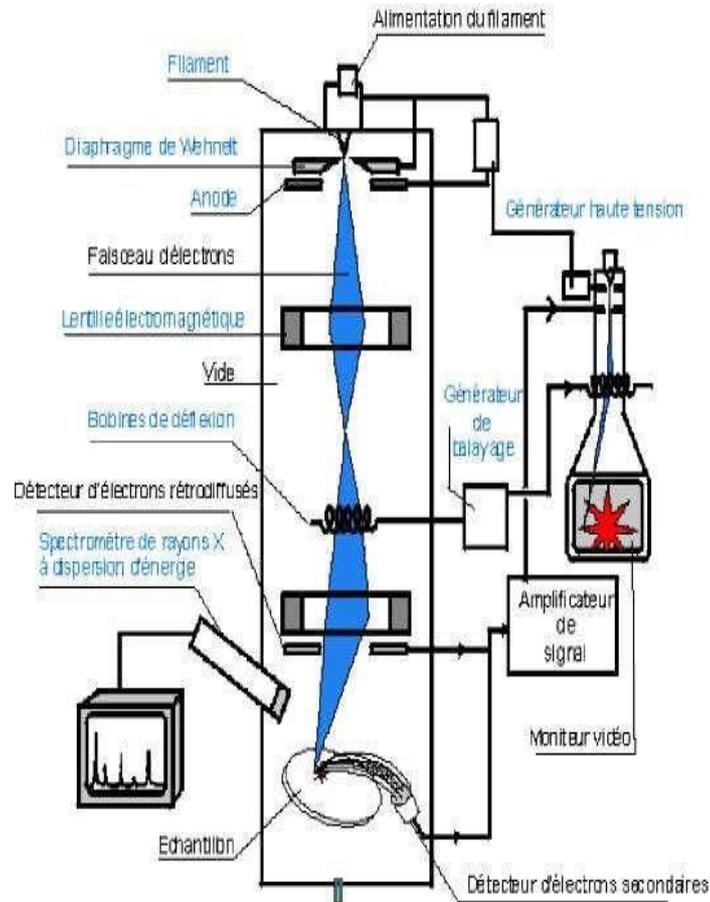
La microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS), deux techniques puissantes d'observation de la topographie des surfaces des matériaux qui fournissent des informations qualitative des éléments constitutifs de nos céramiques.

Le fonctionnement du microscope électronique à balayage est fondé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction des différents types de radiations émises électrons avec l'échantillon la figure II.8, illustre les différents types de radiations émises lors de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec la matière. [16]



**Figure II.8 :** Ensemble de radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre un faisceau d'électrons et un échantillon. [12]

Les micrographies de nos échantillons sont réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage. Il est piloté par un ordinateur grâce à un logiciel d'exploitation. Ces analyses ont pour but d'étudier la morphologie de nos échantillons à la température de calcination et frittage (**Figure II.9**).



**Figure II.9 :** Schéma et fonctionnement d'un microscope électronique à balayage.[11]

## II.5.Conclusion

Dans ce chapitre, on a exposé les diverses étapes d'élaboration des céramiques massives de type BZWT, par la méthode conventionnelle classique (voie solide), ainsi les différentes techniques utilisées pour la caractérisation morphologique et structurale.

**Référence de bibliographique**

- [1] **H. Menasra**, « Influence de la température de frittage sur les propriétés structurales, diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire :  $\text{Pb}_{0.95}(\text{La}_{1-z}\text{Biz})_{0.05}[(\text{Zr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4})_{0.95}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{0.05}]\text{O}_3$  », thèse de doctorat, université Mohamed Khider Biskra- Algérie- 2015.
- [2] **Cailan Tian et al.**, « Crystal structures and microwave dielectric properties of Zn,W co-substituted  $\text{BaTiO}_3$  perovskite ceramics », *Journal of Solid State Chemistry* 242–247.197-2013
- [3] **Menasra Hayet et al.**, « Effect of Zn and W co-doped substitution on structural properties of Pb free ceramics» ,Tebessa –Algérie-24- 27 Fev-2020
- [4] **W. MAHBOUB** « L'effet de dopage sur la structure de la composition pérovskite  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$  » mémoire de master. université Mohamed Khider Biskra – Algérie-2019
- [5] **A. soufi** « synthèse et caractérisation morphologique de matériau BT dopé » mémoire de master Université Mohamed Khider de Biskra -Algérie -2019
- [6] **A. ATHAMENA** « Caractérisation morphologique d'un matériau BZT dopée » mémoire de master université Mohamed Khider de Biskra -Algérie - 2018
- [7] **A. kharief** « Synthèse, caractérisations et étude structural des céramiques PZT de type pérovskite  $\text{Pb}_{1-x}\text{LazCa}_x[(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})_{0.75}(\text{Sb}_{0.25})\text{O}_3$  » thèse de magister université de Constantine - Algérie -2012
- [8] **The-Long Phan et al** : « Influences of annealing temperature on structural characterization and magnetic properties of Mn-doped  $\text{BaTiO}_3$  ceramics, » *Journal of Applied Physics*; doi: 10.1063/1.4733691.112, 013909-2012
- [9] **M. ABBA** « Synthèse, caractérisation et étude des propriétés Piézo-électriques des céramiques de type PZT  $\text{Pb}_{1-y}\text{Lay}[\text{Zr}_x\text{Ti}_z(\text{Mo}_{1/3}\text{In}_{2/3})_{1-(x+z)}]_{1-y/4}\text{O}_3$  » thés de doctorat université Mohamed Khider Biskra- Algérie - 2013
- [10] **F. KAHOUL** « Elaboration et caractérisation de céramiques PZT dopé et détermination de la frontière morpho tropique (FMP) » thèse de doctorat- université Mohamed Khider Biskra-Alegria-2013
- [11] **L. REBIAI** « Etude thermodynamique de matériaux frites a base du kaolin tamazert » diplôme de magister. université mentouri Constantine- Algérie - 2006

- [12] **H. LIDJICI** « étude, élaboration et caractérisation de céramiques piézoélectriques » thèse doctorat université Mentouri Constantine -Algérie -2011
- [13] **F. BENABDALLAH** « Evolution des propriétés diélectriques, ferroélectriques et électromécaniques dans le système pseudo-binaire  $(1-x)\text{BaTi}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_3-x\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$  / Corrélations structures et propriétés » thèse doctorat l'université bordeaux 1 université de Sfax - Tunisie-2013
- [14] **GH. Hassanine. A. Hassanine** « Synthèse, caractérisation et propriétés Photocatalytique d'un composite à base de fer et bismuth  $\text{BiFeO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$  » mémoire de master université de Biskra - Algérie -2018
- [16] **M. Diafi** « Synthèse et propriétés physiques d'oxyde mixtes à base de lanthane calcium et aluminium » thèse de doctorat université de Biskra -Alegria-2013
- [15] **B. Bourmal** «Synthèse et caractérisation structurale des oxydes mixtes de structure pérovskite  $\text{SrCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$  ( $x=0,0,1,0,2,0,3$  » mémoire de master université Mohamed Khider Biskra- Algérie- 2019

# CHAPITRE 03 :

## Résultats et discussions

- 
- III.1. Introduction
  - III.2. Stabilité et synthèse des matériaux BZWT choisie
  - III.3. Caractérisation structurale des poudres BZWT calcinées
    - III.3.1. Identification des phases par DRX
    - III.3.2. L'intérêt de la double calcination
    - III.3.3. Evolution des paramètres de mailles du système x% BZWT.
    - III.3.4. Tailles des cristallites par DRX
  - III.4. Caractérisation morphologique des matériaux BZWT frittés
    - III.4.1. Influence de la température de frittage sur l'évolution de la densité et la porosité des matériaux BZWT
    - III.4.2. Influence de la concentration des dopants sur l'évolution de la densité des BZWT frittés
    - III.4.3. L'analyse MEB et EDS des compositions BZWT frittés
  - III.5. Conclusion :
  - Référence de bibliographique

### III.1.Introduction

L'intérêt porté sur les propriétés des matériaux ayant les caractéristiques ferroélectriques a entraîné le développement d'une grande variété de méthodes pour les préparer. La technique choisie pour former un matériau ne dépend pas seulement de la composition, mais aussi de l'état sous lequel il doit être utilisé (la taille des grains, la porosité, l'état de surface, l'homogénéité. a l'échelle industrielle, les économies d'énergie favorisent les méthodes ne nécessitant pas de hautes températures.

Il existe deux grandes voies de fabrication des céramiques : la synthèse par la méthode solide (méthode céramique) et la synthèse par la méthode liquide ou chimique [01]

Dans ce chapitre nous allons préparer deux matériaux BT dopés aux oxydes de titane et tungstène par la méthode classique, calcinés à 950°C. Ces poudres conduisent aux céramiques massives de BT dopés à température de frittage très haute qui ont été caractérisés par la diffraction des rayons X (DRX), puis par la technique microscopie électronique à balayage (MEB/ EDS).

### III.2.stabilité et synthèse des matériaux BZWT choisie

La synthèse de nos échantillons de type **BT** dopés a été fait par la méthode céramique classique (la voie solide) à partir d'un mélange d'oxydes BaCO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, (des oxydes de basées) et W<sub>2</sub>O<sub>6</sub> et ZnO (dopants). la méthode de synthèse a été décrite dans le chapitre II. les deux matériaux répondent à la composition chimique suivante : Ba (Zn<sub>1/2</sub>,W<sub>1/2</sub>)<sub>(1-x)</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> avec x= 3, et 7% abrégée (x%)BZWT.

Ces deux matériaux ont été choisis, en se référant aux résultats des travaux de Cailan Tian et al. [02] qui ont synthétisées la même composition mais à différentes concentrations x=40, 50, 60, 65, 70, 100%.

Notre laboratoire de recherche à pu, l'année passé, de synthétisé la composition Ba (Zn<sub>1/2</sub>,W<sub>1/2</sub>)<sub>0.1</sub>Ti<sub>0.9</sub>O<sub>3</sub> et l'intégré avec un autre matériau à base de NBT pour former un composite [03, 04]

Les poudres ont subit tout d'abord une double calcination à 950°C puis frittage à différentes températures. Les deux compositions étudiées **BT** dopées sont résumée dans le **tableau III.1**

**Tableau III.1** : les résultats de chaque condition de stabilité d'une pérovskite.

Formule des solutions solides	abréviati on	Conditions géométrique (t)	conditions d'électro neutralité
Ba (Zn <sub>1/2</sub> ,W <sub>1/2</sub> ) <sub>0.03</sub> Ti <sub>0.97</sub> O <sub>3</sub>	3 % BZWT	1.07	6
Ba (Zn <sub>1/2</sub> ,W <sub>1/2</sub> ) <sub>0.07</sub> Ti <sub>0.93</sub> O <sub>3</sub>	7 % BZWT	1.08	

D'après Goldschmidt la structure pérovskite est stable si :  $0.8 < t < 1.09$  et cela est vérifié dans les compositions choisis.

Donc on peut synthétiser ces compositions car toutes les compositions obéissent aux conditions de stabilité d'une pérovskite

### III.3.Caractérisation structurale des poudres BZWT calcinées

La caractérisation du matériau par diffraction de rayons X (DRX) permet d'identifier la structure cristalline des phases préparées et de s'assurer de leur pureté [03].

Les spectres de nos poudres calcinées et frittées sont réalisés à température ambiante sur un diffractomètre verticale, « BLUKER-AXE type D8 » au sien du laboratoire de LPCMA université de Biskra. Les profils de raies ont été analysés à l'aide d'un système automatique de comptage point par point avec un pas de  $0.02^\circ$ .

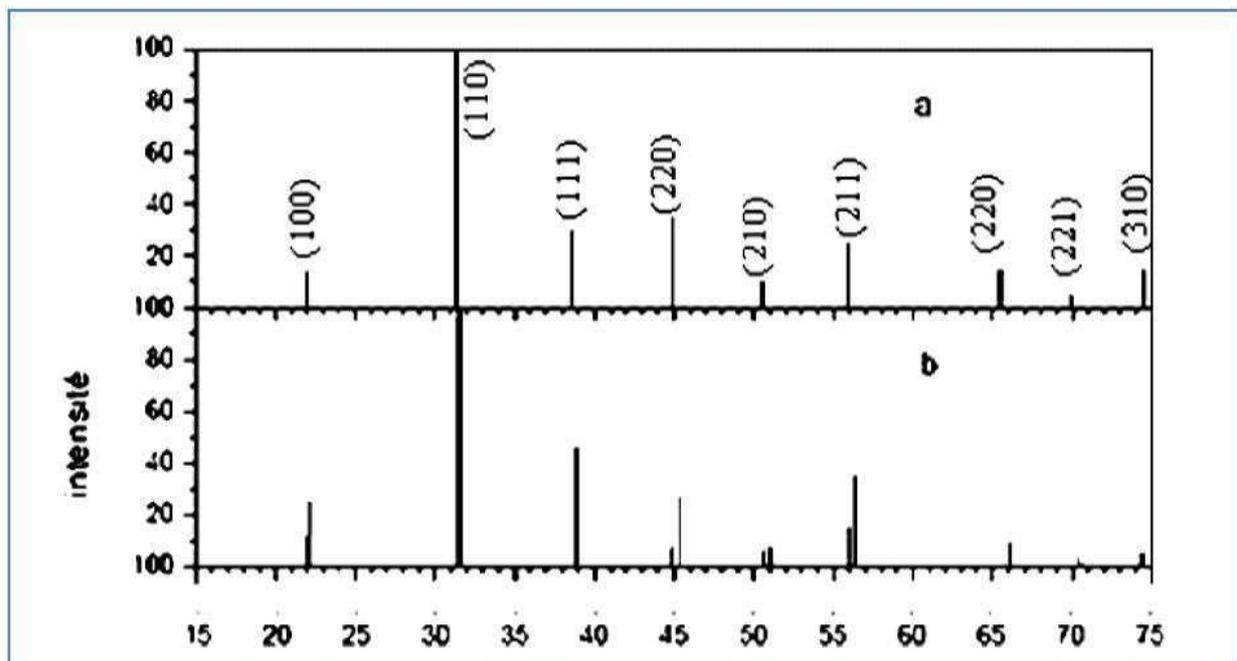
Selon la bibliographie le domaine angulaire  $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$  est suffisants pour l'indentification des différentes phases cristallographiques [01], pour cela tous les diagrammes de diffractions sont enregistrés dans ce domaine.

Il est noté que de nombreux chercheurs ont reporté que la coexistence des phases tétragonale (T) et rhomboédrique (R) peut être détectée dans plusieurs régions du diffractogramme. le tableau III.2 ci-dessous résume les régions en 2 les plus importants de coexistence des phases R et T [09].

**Tableau III. 2.** Région de coexistence des phases Tétraogonale-Rhomboédrique [01]

$2\theta$	(HKL) <sub>T</sub>	(HKL) <sub>R</sub>
21-23	(001) et (100)	(100)
30-33	(101) et (110)	(110) et (10-1)
37-40	(111)	(111) et (11-1)
43-47	(002) et (200)	(200)
53-56	(112) et (211)	(211), (2-1-1) et (21-1)

La figure III.1. montre les deux diffractogramme de BaTiO<sub>3</sub> non dopé

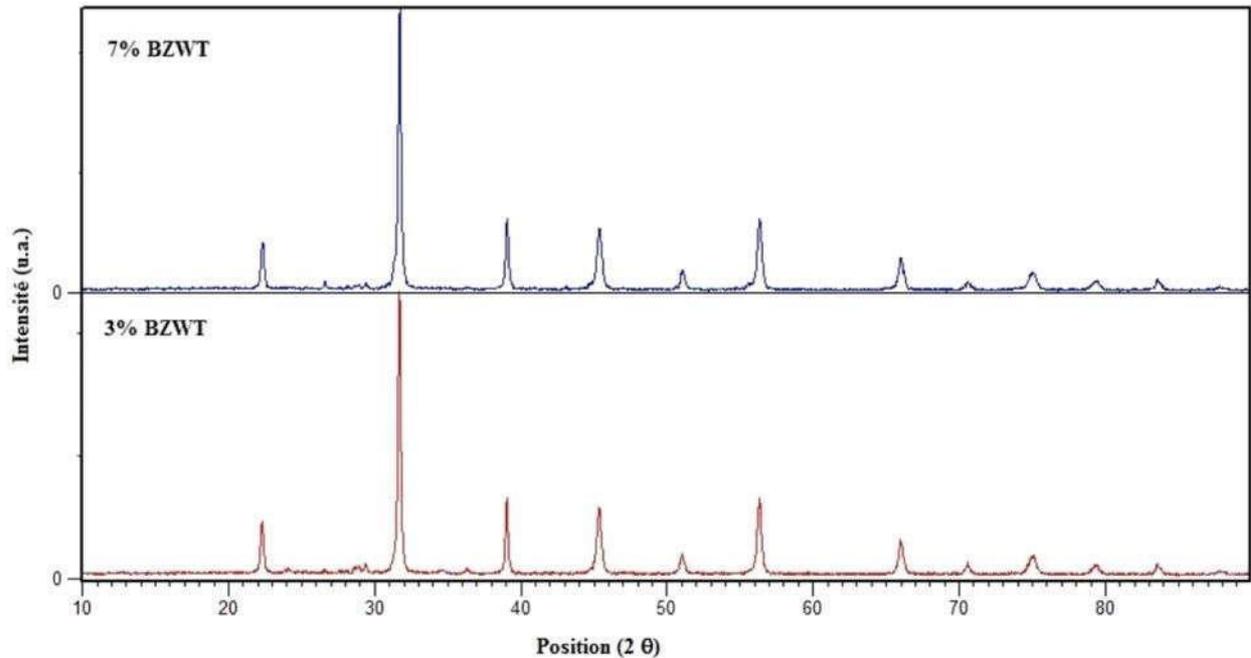


**Figure.III. 1 :** Carte cristallographiques de la poudre BaTiO<sub>3</sub>, a) la forme cubique et b) la forme tétraédrique [01]

### III.3.1. Identification des phases par DRX

La pureté cristalline de la composition BWZT double-calcinée à 950°C a été contrôlée, à température ambiante, par analyse de diffraction des rayons X (DRX) et leurs diffractogrammes ont été traités à l'aide du programme High Score Plus.

Le diffractogramme de la figure III.2 montre que les deux compositions 3 et 7% BZWT ont une symétrie tétraogonale et sans phase parasite.



**Figure III.2.** diffractogrammes de 3% BZWT et 7% BZWT

L'indexation de la plupart des raies de ces compositions se font sur la base des paramètres d'une maille tétragonale iso type de celle de BaTiO<sub>3</sub> [A.S.T.M N° 98-002-7968] et leurs plans (hkl) qui correspond (**figure III.3**).

Puisque nos compositions sont considérées comme une structure monophasé tétragonale, ceci confirme la diffusion homogène de (Zn<sup>2+</sup>, W<sup>6+</sup>) en remplaçant partiellement Ti<sup>4+</sup> (site B de la pérovskite). Cette diffusion homogène est due aux valeurs des rayons ioniques qui sont très proches de valeur de rayon de cation Ti<sup>4+</sup> du site B de la pérovskite BT.

**Tableau.III.03:** Coordinance et rayon ionique des ions de BZWT [02]

Ions	Coordination	Rayons ioniques (Å)
Ba <sup>2+</sup>	12	1.61
Ti <sup>4+</sup>	6	0.605
W <sup>6+</sup>	6	0.6
Zn <sup>2+</sup>	6	0.47

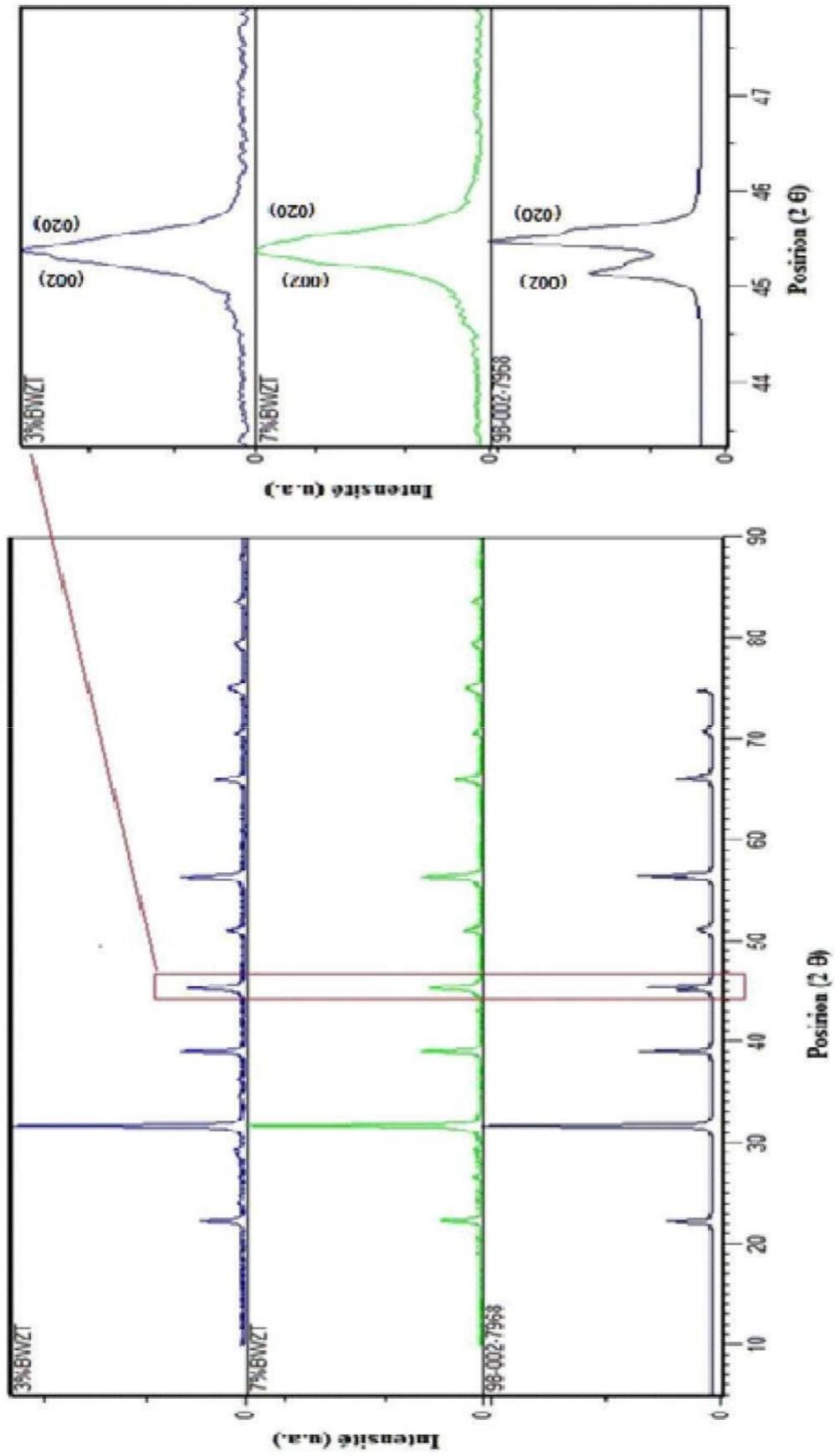
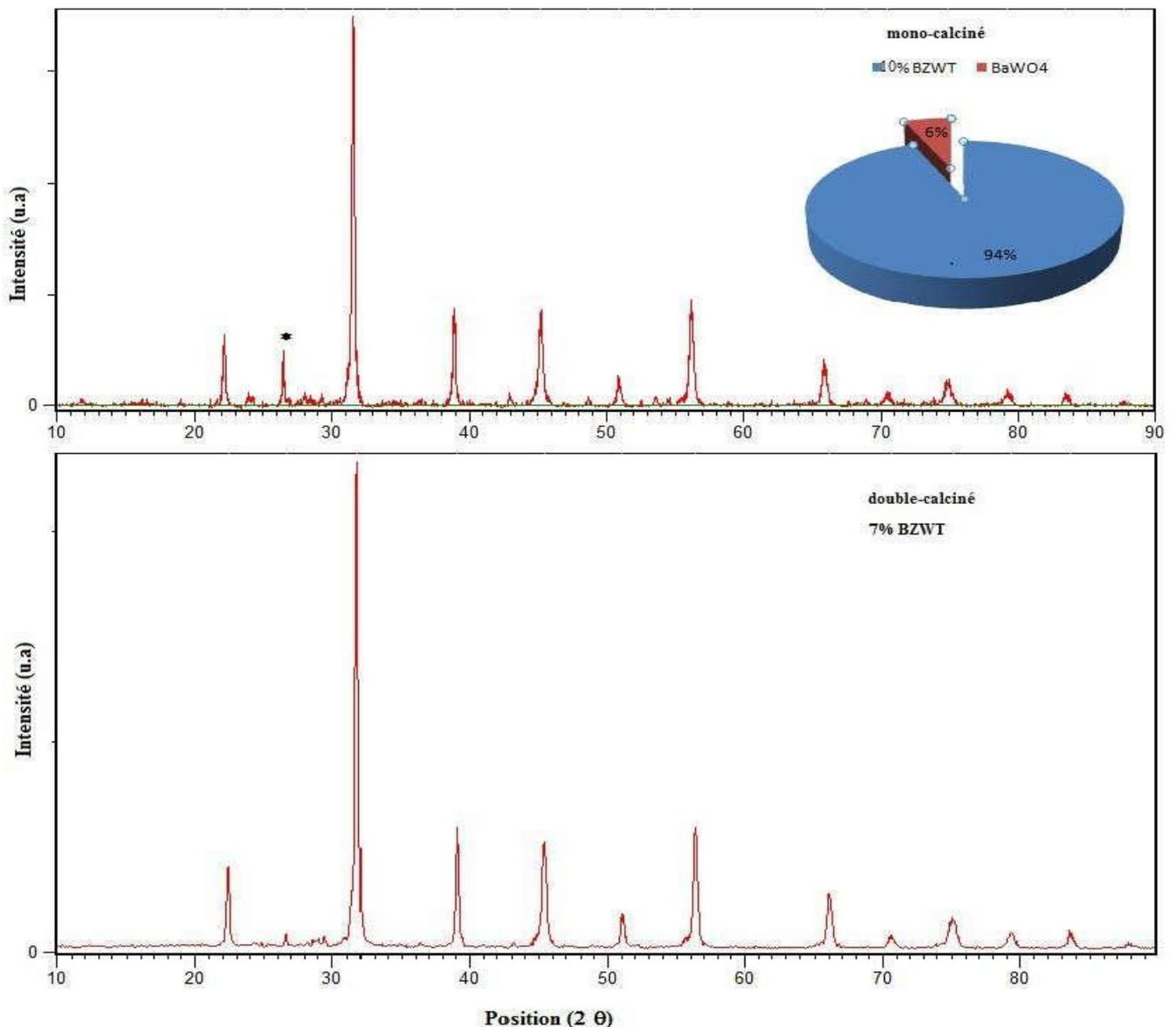


Figure III. 03: L'indexation de spectre pour les composés : 0 %BZWT, 7 %BZWT, et 3%BZWT

### III.3.2.L'intérêt de la double calcination

L'année passé, Mahboube W. [03, 04] a pu synthétisé la composition  $Ba (Zn_{1/2}, W_{1/2}) 0.1Ti_{0.9}O_3$  et l'intégré avec un autre matériau à base de NBT pour former un composite ferroélectrique. Suite a ces travaux et dans le but de l'amélioration des résultats trouvés on a fait la double calcination pour éviter la formation de la phase parasite  $BaWO_4$ .

La figure III.4 illustre la comparaison entre les deux diffractogrammes de BT dopés mono-calciné et double-calciné



**Figure III.4.** Comparaison entre la mono et la double calcination de poudre de 7 et 10% BZWT

### III.3.3. Evolution des paramètres de mailles du système x% BZWT.

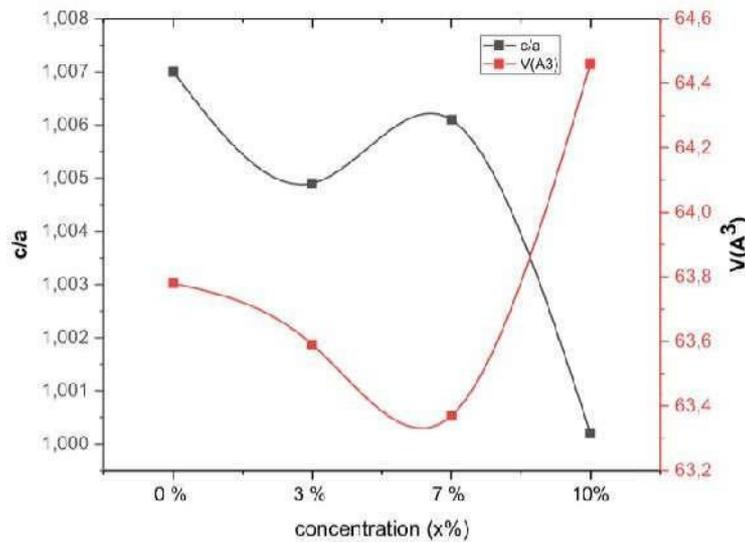
Les paramètres de maille, le degré de tétragonalité et le volume des différentes compositions, sont résumés dans le Tableau III.4. Ils sont calculés à partir des distances inter réticulaires  $d_{hkl}$  donné directement par le logiciel High Score Plus.

**Tableau III. 4** : les paramètres de maille et la densité apparente des compositions

x% BZWT	Système Tétragonale			
	a= b	c	c/a	V(Å <sup>3</sup> )
0 % BZWT (98-002-7968)	3.986	4.0140	1.0070	63.78
3 % BZWT	3.9850	4.0046	1.0049	63.59
7 % BZWT	3.9788	4.0032	1.0061	63.37
10%BZWT*	Système pseudo cubique			
	4.0092	4.0102	1.0002	64.46

Rappelons que la composition 10% BZWT [03.04] à une symétrie pseudo cubique et les paramètres de maille sont illustré dans le tableau III.4. on remarque de ce tableau qu'il y à une petite différence entres les paramètres de mailles (a), (b) et (c) des deux compositions synthétisées et les autres (références), car elle subie une petite diminution avec l'augmentation du taux de dopants.

il apparaît de la figure III.5 qu'il y a une diminution de volume de la maille de symétrie tétragonale en augmentant la concentration des dopants, ce qui s'explique par le remplacement des cations  $Ti^{4+}$  de rayon ionique (0.605 Å) par des cations rayon ionique inférieur ( $W^{6+}$  0.6 Å et  $Zn^{2+}$  0.47 Å).



**Figure III.5.** Volume et tétragonalité de maille en fonction de la concentration (x% BZWT)

### III.3.4. Tailles des cristallites par DRX

L'analyse par diffraction de RX nous informe aussi sur la taille moyenne des cristallites ou **longueur** de cohérence. La méthode la plus connue pour l'évaluer c'est la méthode de Scherrer [05] selon l'équation suivante:

$$D_{DRX} = \frac{k \cdot \lambda}{FWHM \cdot \cos\theta} \dots \dots \dots \text{Eq.(III. 01)}$$

avec :

$D_{DRX}$  : taille des cristallites du pic considéré

K : facteur de correction d'élargissement instrumental (voisin de 1(0.9))

$\lambda$ : longueur d'onde du rayonnement X

FWHM : largeur a mi-hauteur du pic de diffraction à  $\theta$

$\theta$  : angle de diffraction.

Les résultats de calcul de la taille moyenne des cristallites du pic (110) selon l'ongle de diffraction sont illustrés dans le tableau III.5.suivant :

**Tableau III.5 :** représentation la taille moyenne des cristallites, 3% BZWT et 7% BZWT selon l'ongle de diffraction.

X% BZWT	Position [°2 $\theta$ ]	d-spacing [Å]	FWHM [°2 $\theta$ ]	Taille des Crystallites [nm]
3% BZWT	31,6807	2,82438	0,2066	47.346
7% BZWT	31,7158	2,82134	0,1771	56.317

Le choix du pic (110) est basé sur le travail de El ghandouri et al [06].

On remarque que l'augmentation des valeurs de FWHM donne une diminution de la taille moyennes des cristallites ce qui vérifie les valeurs expérimentales de la densité.

### III.4. Caractérisation morphologique des matériaux BZWT frittés

#### III.4.1. Influence de la température de frittage sur l'évolution de la densité et la porosité des matériaux BZWT

Les mesures de la densité et la porosité sont effectuées sur des échantillons en pastilles. La masse volumique ou la densité de composé synthétisé de BZWT est étudiée en fonction de la température de frittage dans la gamme de température 1000°C -1130 °C.

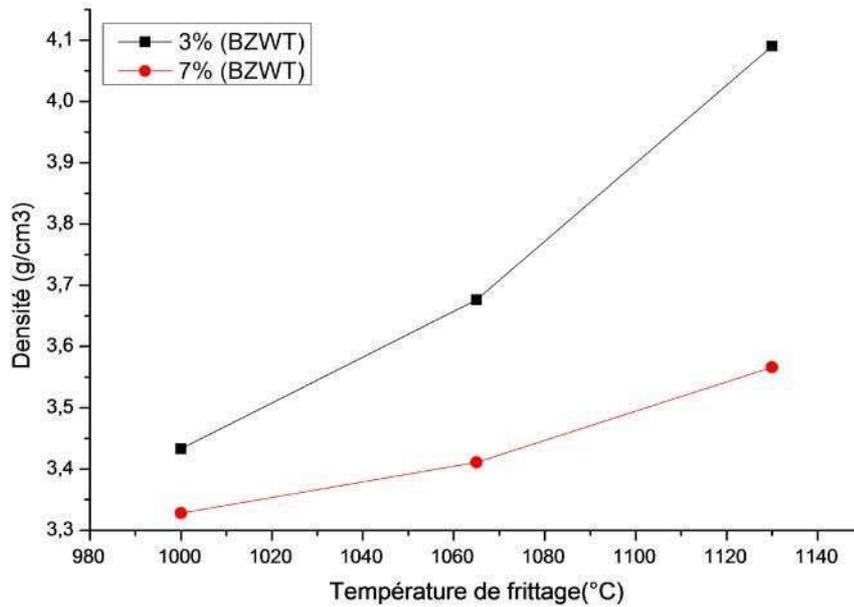
cette étude est nécessaire afin d'optimiser la température de frittage qui influe directement sur la densité, la taille des grains et l'homogénéité en composition du matériau. l'idéal est d'obtenir des céramiques denses constituées de petits grains de l'ordre de quelque  $\mu\text{m}$  de diamètre avec une température de frittage la plus basse possible. [07]

Le tableau III.5 mentionne les résultats expérimentales et théorique de la synthèse des matériaux frittés à différentes températures.

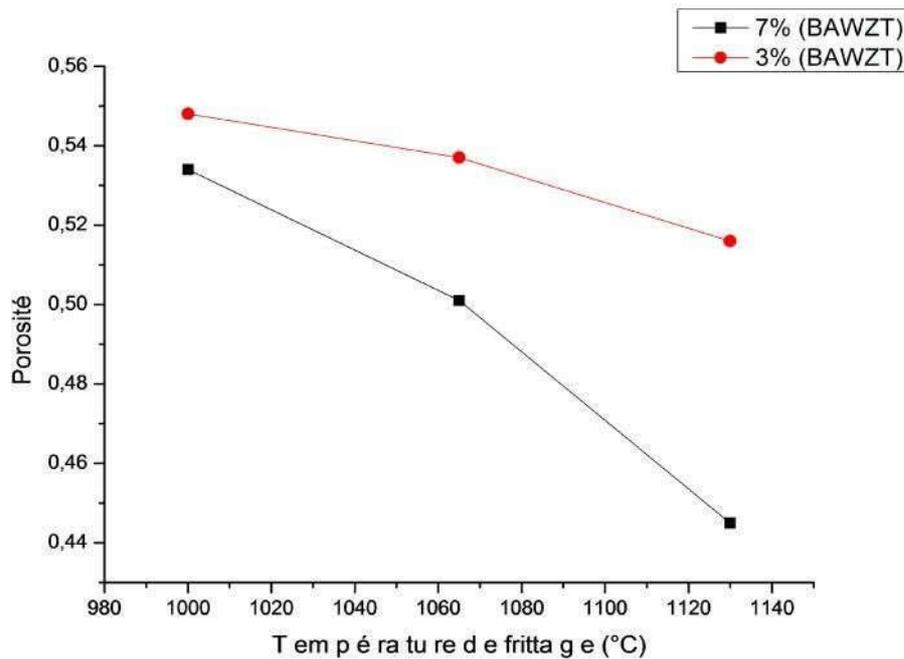
**Tableau.III.6:** Densité expérimental, Théorique, Taux de densification et porosité de BWZT frittée à 1000°C, 1065°C et 1130°C.

Composition	Densité expérimentale. ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )		Densité théorique. ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Taux de densification(%)	porosité(%)
	Température (°C)	Valeur			
3 % BZWT	1000°C	3.433	7.378	46.54	53.46
	1065°C	3.676		49.83	50.17
	1130°C	4.09		55.40	44.56
7 % BZWT	1000°C	3.328	7.497	44.40	55.60
	1065°C	3.411		45.50	54.50
	1130°C	3.566		47.57	52.43

Selon les résultats du tableau III.5 et les courbes III.6 et III.7 de la densité en fonction de la température de frittage on remarque que la composition 3% BZWT présente des valeurs plus élevées de la densité dans chaque température de frittage et inversement pour la porosité.



**Figure.III.6.** Evolution de la densité en fonction de la température de frittage du BZWT.



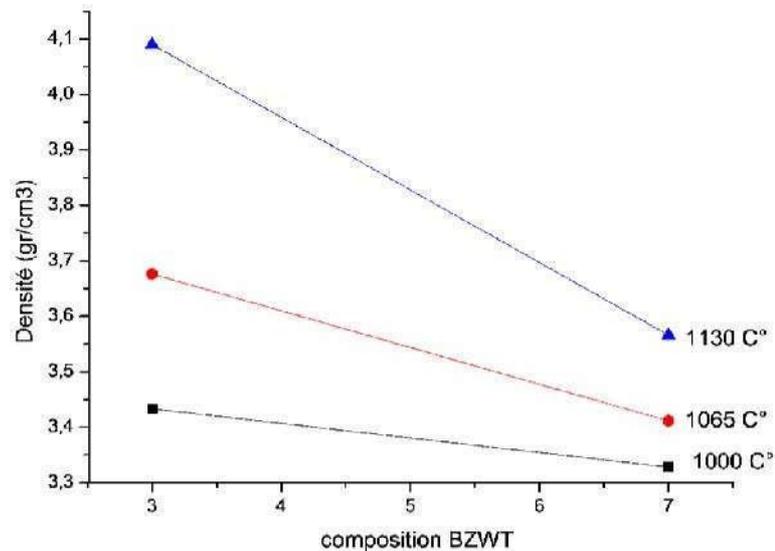
**Figure III.7:** Evolution de la porosité en fonction de la température de frittage du BZWT.

On note aussi une augmentation de la densité des deux composés parallèlement avec l'augmentation de la température de frittage jusqu'à un taux de densification de 55.40% pour la composition 3% BZWT et 47.57% pour 7% BZWT. Cela signifie que nous n'avons pas atteint la bonne densification à la température optimale de frittage. Nous pouvons expliquer

cela par le temps limité pour le travail pratique et aussi ce que le pays et le monde traversent (Covid-19).

### III.4.2. Influence de la concentration des dopants sur l'évolution de la densité des BZWT frittés

D'après la **Figure III.8**, on peut conclure que la céramique BZWT co-dopée avec 3% d'oxydes  $ZnO_2$  et  $W_2O_6$  obtenue après frittage à  $1130^\circ C$  est la plus dense que celle dopée avec un taux de 7% de même oxydes.



**Figure III.8** : L'évolution de la densité en fonction de la concentration de BZWT

Nous pouvons conclure que la microstructure des poudres frittées varie au cours du changement de température de frittage, en raison de deux phénomènes qui coexistent simultanément : celui d'une croissance de la taille et soudage des grains, responsable de la réduction de surface (volume) [08].

### III.4.3. L'analyse MEB et EDS des compositions BZWT frittés

La microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS), deux techniques puissantes d'observation de la topographie des surfaces des matériaux qui fournissent des informations qualitative des éléments constitutifs de nos céramiques.

Les figures III.9 et III.10 présente la morphologie, la pureté, l'uniformité et l'homogénéité de nos matériaux frittés à  $1130^\circ C$  et qui justifie les résultats de la densification à cette température.

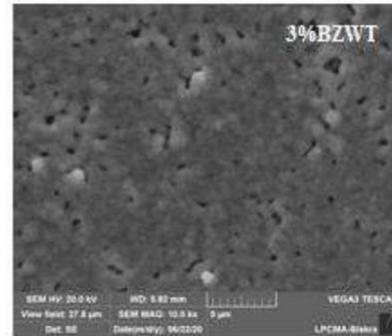
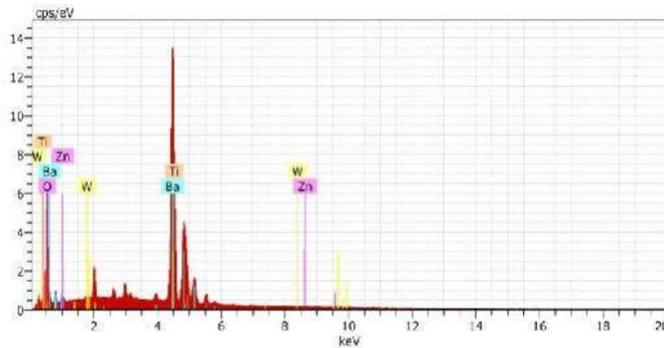


Figure III.9 : MEB et EDS de la composition 3%BZWT

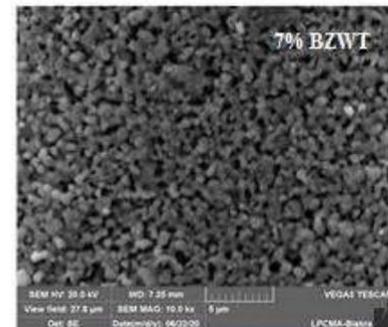
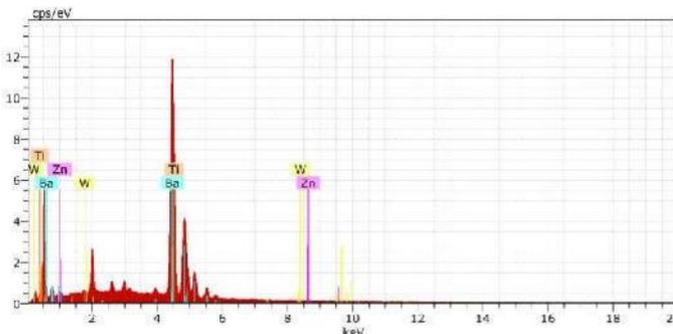


Figure III.10 : MEB et EDS de la composition 7%BZWT

### III.5.Conclusion

Ce travail concerne l'étude des compositions 3% BZWT et 7% BZWT dans le domaine de céramique sans plomb, ces composés qui ont été synthétisés, par la voie solide.

Les compositions ont été traitées thermiquement par calcination à une température de 950 °C mais le frittage était à la température 1130 °C.

La diffraction de rayons X (DRX) une montre que le système BZWT à symétrie tétragonale, et l'étude morphologique des compositions des BT dopée par MEB et EDS, montre que la porosité inter granulaire est très faible avec une distribution étroite des grains

*Référence de bibliographique*

- [1] **A. soufi** « synthèse et caractérisation morphologique de matériau BT dopé » mémoire de master Université Mohamed Khider de Biskra -Algérie-2019
- [2] **Cailan Tian et al.**, Crystal structures and microwave dielectric properties of Zn,W co-substituted BaTiO<sub>3</sub> perovskite ceramics, Journal of Solid State Chemistry (242–247). 197-2013
- [3] **W. MAHBOUB** « L'effet de dopage sur la structure de la composition pérovskite (Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>) Ti O<sub>3</sub> » mémoire de master. Université Mohamed Khider Biskra-Algérie -2019
- [4] **Menasra Hayet et al.**, Effect of Zn and W co-doped Substitution on Structural Properties of Pb free ceramics ,tebessa -Algeria .24-27 fev-2020
- [5] **A. KHORSAND ZAK, W.H. ABD. MAJID. (2010)**, Characterization and X-ray peak broadening analysis in PZT nanoparticles prepared by modified sol–gel method, Ceramics International, 36, pp. 1905-1910
- [6] **El ghandouri A. and al.**, Effect of strontium on the structural and piezoelectric properties of the processed barium titanate, J. Mater. Environ. Sci, Volume 8, Issue S, Page (4945-4962).\_2017
- [7] **Z. Necira**, «Étude de système quaternaire xPbZrO<sub>3</sub>-yPbTiO<sub>3</sub>- zPb(Mg<sub>1/3</sub>, Nb<sub>2/3</sub>)<sub>1/2</sub>O<sub>3</sub>-zPb (Ni<sub>1/3</sub>,Sb<sub>2/3</sub>)<sub>1/2</sub> O<sub>3</sub> près de la frontière morphotropique de phase(FPM) » ,Thèse de doctorat ,université Mohamed Khider Biskra-Algérie-2018
- [8] **N. Amaouz**, Synthèse et caractérisation des matériaux à structure pérovskite complexes de type Ca(1-x)AxTi(1-y)By [A= Sr, B= Zr, ...], Thèse de doctorat en chimie des matériaux, Université. Tizi Ouzou-Algérie-2011
- [9] **A. Kharief**, « Synthèse, caractérisations et étude structural des céramiques PZT de type pérovskite Pb<sub>1-x</sub>LazCa<sub>x</sub> [(Zr<sub>Y</sub> Ti<sub>1-Y</sub>)<sub>0.75</sub> (Sb) 0.25]O<sub>3</sub> » thèse de magister université de Constantine -Algérie-2012

Les recherches menées sur les pérovskites en général et leur utilisation considérant leurs propriétés variées surtout diélectriques sont sans mesure. Ces recherches poussées surtout dans le domaine des sciences des matériaux ont ouvert une porte à énormément de découvertes aussi intéressantes que variées sur les matériaux pérovskites par exemple, la méthode de synthèse choisie.

Dans ce mémoire, nous avons pu synthétiser le composé du titanate de baryum dopé au niveau du site B, par l'oxyde tungstène et l'oxyde de zinc, ou la proportion des oxydes et dopants dans chaque échantillon varie selon la formule chimique suivante :

Ba (Zn<sub>1/2</sub>, W<sub>1/2</sub>)<sub>(1-x)</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> avec x= 3, et 7% abrégée (x%)BZWT.

Les compositions BZWT ont été préparées selon la méthode conventionnelle représentée par trois étapes principale « broyage, calcination, frittage ». en utilisant les techniques expérimentales possibles, telles que la diffraction des rayons X (DRX), pour la caractérisation structurale, et pour l'étude morphologique on utilise la technique microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS). Cette étude a permis d'identifier les différents points suivants :

- la phase BZWT à été bien formée à la température 950°C et la phase parasite (pyrochlore) diminue à partir de double calcination, à la même température
- Les diffractogrammes DRX montrent que les céramiques ont toutes les symétries tétragonale.
- notre étude morphologie confirme, la pureté, l'uniformité et l'homogénéité de nos matériaux frités à 1130°C et qui justifie les résultats de la densification à cette température.

## المخلص

هدفنا في هذا العمل يتمحور حول تحضير وتصنيع مادة تيتانات الباريوم **BT** المنشطة بكل من عنصري أكسيد التنغستين وأكسيد الزنك في الموقع B من صيغة البيروفسكيت  $ABO_3$  حسب الصيغة الكيميائية التالية :  
 $Ba(Zn_{1/2}, W_{1/2})(1-x)Ti_xO_3$  حيث  $x = 7\%$  و  $3\%$  وتختصر  $BZWT(x\%)$ . تحضير المركبات باستعمال الطريقة الكلاسيكية (صلب/صلب) وتعالج حراريا عند درجة  $950\text{ }^\circ\text{C}$  في عملية التكليل وعند درجات حرارة أكبر في عملية التليد

استخدمت تقنيات توصيف مختلفة مثل حيود الاشعة السينية DRX والفحص بالمجهر الالكتروني MEB, بالإضافة الى تقنية مطيافية تشتت الطاقة (EDS)

كلمات المفتاح : DRX, EDS, DRX, MEB, BT, بيروفسكيت

### **Résumé**

Notre objectif dans ce travail consiste à synthétiser le titanate de baryum BT dopé par l'oxyde de tungstène et l'oxyde de zinc dans le site B de la pérovskite  $ABO_3$  selon la formule chimique suivante:  $Ba (Zn_{1/2}, W_{1/2})(1-x)Ti_xO_3$  avec  $x= 3$ , et 7% abrégée (x%)BZWT

Les composés ont été préparés en utilisant la méthode classique (solide/ solide) où la calcination des composés a été effectuée à une température de 950 °C tandis que le processus de frittage a été achevé à des températures supérieure.

Diverses techniques de caractérisation ont été utilisées, telles que la diffraction des rayons X DRX et la microscopie électronique à balayage MEB, en plus de la technique, spectroscopie à dispersion d'énergie EDS.

**Mots-clés** : DRX, MEB/ EDS, BT. Pérovskite

### Summary

Our objective in this work consists in synthesizing of barium titanate BT doped with tungsten oxide and zinc oxide in the B site of the perovskite  $ABO_3$  according to the following chemical formula:  $Ba (Zn_{1/2}, W_{1/2}) (1-x) Ti_xO_3$  with  $x = 3$ , and 7% abbreviated (x%) BZWT

The compounds were prepared using the conventional method (solid / solid) where the calcination of the compounds was carried out at  $950^\circ C$  while the sintering process was completed at higher temperatures.

Various characterization techniques have been used, such as X-ray X-ray diffraction and SEM scanning electron microscopy, in addition to the technique, EDS energy dispersive spectroscopy.

Keywords: DRX, MEB / EDS, BT. Perovskite