



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

— المدرسة الوطنية العليا للتكنولوجيا والهندسة - عنابة —

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE TECHNOLOGIE ET D'INGENIERIE - ANNABA —
(Ex ENSMM)

DEPARTEMENT SCIENCE ET GENIE DES MATERIAUX

MEMOIRE PRESENTE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME
DE MASTER

Domaine : Sciences et Techniques

Filière : Science et Génie des Matériaux

Spécialité : Ingénierie des Surfaces

Intitulé :

**ELABORATION ET CARACTERISATION DE BaTiO_3 DOPE
Sr PAR LA TECHNIQUE REACTION A L'ETAT SOLIDE**

Présenté par : Bordj Chaima

Encadrant : Dr.khiat Abdelmadjid.	MCA	URFA-Sétif
Encadrant : Pr. Retima Mohammed.	Pr	ENSTI
Président :	Grade	ENSTI
Examineur(s)	Grade	ENSTI
Membre(s) Invité(s)	Grade	Établissement d'affiliation

Juin 2023



Département : Science et Génie des Matériaux

AUTORISATION DE DEPOT FINAL DU
MEMOIRE DE MASTER

Je soussigné (e) M BENOUDIA MED CHERIF

Président(e) du jury de soutenance de mémoire de Master, déclare avoir
autorisé l'ingénieur d'état M BORDJ CHAIMA
à déposer son mémoire de master après avoir apporté les corrections
signalées par les membres du jury.

Avis du Promoteur :

Avis de l'Examineur :

Avis favorable

Le 20/07/2023

Dr. TAHRADUI TAREK

Président du Jury

Remerciement

*Au terme de ce travail, on tient à remercier DIEU le tout puissant de nous avoir
donné la*

Santé, la force, le courage, et la volonté pour achever ce travail.

J'exprime aussi mes profonds remerciements à ma fierté, mon exemplaire

*Mon Encadreur Dr. Kfiat abdelmadjid et Pr. RETIMA MOHAMMED pour
avoir proposé et dirigé ce travail*

Ses conseils, ses orientations et qui a été la source généreuse

De l'aide tous en long de ce travail.

Enfin, mes remerciements vont également à l'encontre de toutes personnes

Qui ont participé de près ou de loin, directement ou indirectement

À la réalisation de ce travail.

Merci...

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à ceux qui, quels que soient les termes embrassés, je n'arriverais jamais à leur exprimer mon amour sincère.

A mes chers parents, pour leur amour inestimable, leurs sacrifices, leur confiance, leur soutien, leurs prières tout au long de mes études, et toutes les valeurs qu'ils ont su m'inculquer.

A mon fiancé Oussama ,qui m'a soutenu financièrement et moralement ces cinq dernières années, je vous souhaite à tous santé et bien -être ,et je pris ALLAH de vous protéger pour moi et de ne pas me priver de vous .

A mes chères frères et sœurs qui n'ont pas cessé de me conseiller, encourager et soutenir tout au long de mes études. Que dieu les protège et leurs offre la chance et le bonheur.

A la mémoire de mes défunts grand-mère .

A mon grand- mère, mes oncles et mes tantes. Que dieu leur donne une longue et joyeuse vie.

A mon amies Nour elhouda,je souhaite un avenir plein de joie, de bonheur et de succès

Table de matière

Remerciement

Dédicace

Table de matière

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des organigrammes

Introduction générale

Chapitre I : Etude bibliographique

I . Introduction	3
I . 1 Généralités sur la structure pérovskite.....	3
I .1.1 Définition.....	3
I .1.2 Description de la structure pérovskite.....	4
I .1.3 Classification des pérovskites.....	5
I .2 La piézoélectricité.....	6
I .2.1 La piézoélectricité et la symétrie.....	7
I.2.2 Les Application des matériaux piézoélectriques.....	8
I .3 Titanate de baryum BaTiO ₃	9
I .3.1 Structure pérovskite de la céramique BaTiO ₃	9
I .3.2 Les propriétés structurales.....	10
I .3.3 Cycle d'hystérésis.....	11
I .3.4 Point de Curie.....	12
I . 4 Choix du système et description de la structure Ba _{1-x} Sr _x TiO ₃	12
I.5 Le dopage de BaTiO ₃	13
I.5. 1. Définition de dopage.....	13
I.6 Méthodes de synthèses des poudres d'oxydes de composition Ba _{1-x} Sr _x TiO ₃	14

I.7 Les applications de BaTiO ₃ dopés.....	14
---	----

Chapitre II : Méthodes de synthèse et de caractérisation

II Introduction.....	17
II. 1 Méthode de réaction à l'état solide.....	17
II.1.1 Matières premières.....	18
II.1.2 Mélange et broyage.....	19
II.1.3 Calcination.....	20
II.1.4 Second broyage.....	21
II.2 Les avantages et inconvénients de la voie solide.....	21
II.2.1 Les avantages.....	21
II.2.2 Les limites.....	21
II.3 Techniques de caractérisation.....	22
II.3.1 Spectroscopie infrarouge (IR) à Transformée de Fourier.....	22
II.3.2 Principe de la spectroscopie infrarouge.....	22
II.3.3 L'analyse des spectres infrarouges.....	23
II.3.4 Appareillage.....	24
II.4 Principe de Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	24
II.4.1 L'appareillage.....	25
II.5 La diffraction des rayons X	26
II.5.1 Le principe de DRX	26
II.5.2 Analyse d'un diagramme de diffraction X sur poudre	28
II.5.3 Appareillage	28

***Chapitre III : Synthèse et étude structurale de la solution solide (Ba0, 6Sr 0,
4) TiO3***

III Introduction.....	31
III.1 Méthode de synthèse.....	31
III.1.1 Produits de départ.....	31
III.2 Protocole expérimentale	31
III.3 Caractérisation structurales de poudre calciné.....	34
III.3.1 Analyse par spectrométrie infrarouge(IR).....	34
III.3.2 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	34
III.3.3 Le microanalyse EDX.....	35
III.4 Caractérisation par diffraction de Rayon X (DRX).....	36
 Conclusion Général.....	 37
Résumé.....	38
Références Bibliographiques.....	40
Annexe.....	44

Liste des figures

N°	Figure	Page
Fig I.1:	Minéral CaTiO_3 à l'état naturel	4
Fig I.2:	Représentations de la structure pérovskite	5
Fig I.3:	Maille élémentaire de la structure cristalline pérovskite ABO_3 centrée sur le cation A	5
Fig I.4:	Effet piézoélectrique directe.	6
Fig I.5:	Effet piézoélectrique inverse	7
Fig I.6:	Schémas représentatifs d'une contrainte sur (a) un système Centro – symétrique, et (b) un système non-Centro symétrique, créant une polarisation	8
Fig I.7 :	Structure cristalline cubique du BaTiO_3	10
Fig I.8 :	Transitions de phases successives de BaTiO_3	11
Fig I.9 :	Cycle d'hystérésis $P = f(E)$ d'un matériau ferroélectrique	12
Fig I.10:	Evolution de la permittivité diélectrique et de la polarisation spontanée P_s au point de curie (T_c)	12
Fig I.11 :	Maille représentative de la structure cristalline de $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ pour : a) la phase cubique (para électrique) et b) la phase quadratique (Ferroélectrique).	13
Fig I.12:	(a)Schéma d'un condensateur (b) Condensateurs céramiques sous forme de disque	15

Fig II .1 : mortier en agate	19
Fig II.2: Schéma des cycles de calcination	21
Fig II.3 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.	22
Fig II.4:(a) La vibration de valence. (b) La vibration de déformation angulaire.	23
FigII.5 : Présentation de l'appareil infrarouge JASCO-6800 .	24
Fig II.6 : Microscopie Electronique à Balayage MEB de type QUANTA 250	25
FigII.7 : Diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl).	27
Fig II.8 : Le principe du diffractomètre à poudre.	28
FigII.9 : Diffractomètre Miniflex 600 en configuration (Bragg-Brentano)	29
dite $\ll \theta - \theta \gg$.	
Fig III .1 : Spectre d'absorption IR pour les différents composés BST calcinés à 1050°C	34
Fig III.2 : Photos MEB de la phase BST	35
Fig III.3 : EDX 25 kV de BST avec grossissement de 8013 un et résolution de 127,4(eV).	35
Fig III.4 : Diffractogrammes des rayons X de céramique BST	36

Liste des tableaux

N°	Tableaux	Page
	Tab I.1: Application des matériaux piézoélectriques.	9
	Tab I.2: caractéristiques de BaTiO₃ .	11
	Tab II.1: Problèmes et causes possibles liés au procédé de calcination	20
	Tab III.1 : Caractéristiques des précurseurs de synthèse.	31
	Tab III.2 : Les masses nécessaires des oxydes	33

Liste des organigrammes

N°	Organigramme	Page
	Organigramme II.1 : Principales étapes de fabrication d'une céramique.	18
	Organigramme III.1 : Les différentes étapes de préparation des poudres céramiques	32
	de (Ba _{0.6} ,Sr _{0.4})TiO₃ préparé par voie solide	

Introduction générale

Depuis des années, de nombreux travaux de recherche ont été consacrés à l'étude des matériaux de structure pérovskite ABO_3 , cette famille d'oxydes est probablement la famille d'oxydes la mieux étudiée. L'intérêt pour les composés appartenant à cette famille de structures cristallines découle de la grande et toujours surprenante variété de propriétés présentées et de la flexibilité permettant de s'adapter à presque tous les éléments du système périodique. Un tel matériau peut contenir à la fois différents cations en sites A (par exemple Ba^{2+} , Pb^{2+} , ...) et en sites B (par exemple Ti^{4+} , Nb^{5+} , ...) ce sont la nature et les proportions de ces cations qui gouvernent les propriétés du matériau. De tels matériaux peuvent même assurer plusieurs fonctions, quelquefois simultanément ; on les qualifie alors de matériaux multifonctionnels. On cherche aujourd'hui à intégrer ces matériaux multifonctionnels dans divers domaines : microélectroniques, militaires (sonars), médical, nanotechnologies, ... [1, 2]

Dans le cadre de ce travail, nous avons procédé à la préparation des matériaux dérivés de la pérovskite $BaTiO_3$ par la méthode solide et par changement de composition (substitution partielle au strontium dans des sites de baryum, de composition $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$)[3]

Ensuite, nous nous sommes attachés à la caractérisation physico-chimique (DRX, MEB, FTIR) sur les matériaux finaux obtenus.

Le manuscrit, outre la présente introduction et la conclusion générale, est divisé en trois chapitres :

Le premier chapitre présentera une étude bibliographique, rassemble des généralités sur la structure pérovskite et des notions fondamentales sur les propriétés physiques des céramique (piézoélectricité) et leur application. Il est suivi par une synthèse de la littérature relative aux composés $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$.

Le deuxième chapitre décrit, tout d'abord, le procédé de synthèse des poudres et mis en forme, puis présente les différentes techniques expérimentales de caractérisation utilisées dans cette étude : Microscopie électronique à balayage (MEB), Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), DRX.

Le dernier chapitre sera consacré à la présentation des résultats expérimentaux de la synthèse et aussi à une discussion détaillée de l'ensemble de nos résultats.

Pour terminer, dans la conclusion nous résumons l'essentiel de notre travail, présentons les résultats de nos échantillons et proposons des perspectives pour de possibles développements de ce système.

Chapitre I

Etude bibliographique

I . Introduction

Le chapitre I est un résumé bibliographique des notions de base nécessaires pour aborder ce travail, il est divisé en trois parties. La première partie vise à décrire en détail la structure pérovskite, correspondant au composé de formule générale **ABO₃**, ainsi que des informations générales sur la piézoélectricité et leur applications.

La deuxième partie regroupe des informations basiques sur le matériaux **BaTiO₃** et ses caractéristiques et ces applications.

La dernière partie présente les concepts fondamentaux nécessaires de la céramique étudiée au cours de ces chapitres (**Ba_{0.6},Sr_{0.4}**) **TiO₃** .

I . 1 Généralités sur la structure pérovskite

I .1.1 Définition

Les pérovskites constituent une grande famille de matériaux cristallins de formule ABX₃.

La pérovskite fût découverte pour la première fois pour le titanate de calcium CaTiO₃ en 1839 sur les Monts OURAL (en U.R.S.S) par le minéralogiste russe Gustav Rose qui l'a nommé "pérovskite" en hommage au ministre russe et également minéralogiste Count Lev Aleksevich Von Perovski. Initialement, elle était un minéral précieux, un titanate de calcium CaTiO₃ avec une structure cubique simple, mais le terme pérovskite désigne, aujourd'hui, un ensemble de composés possédant tous un même arrangement atomique ABO₃. Sa maille contient une seule molécule où A représenté un cation de grand rayon (alcalins, alcalinoterreux ou terres rares) avec un nombre de coordination 12 (ex: Ba²⁺, Ca²⁺, Pb²⁺, Rb²⁺, Sr²⁺, Na⁺, K⁺, Bi³⁺...) et B un cation de rayon plus faible (métal de transition, de charge plus importante) avec un nombre de coordination 6 (ex: Ti⁴⁺, Sc³⁺, Fe³⁺, W⁴⁺, Zr⁴⁺, Ta⁵⁺, ...) et l'ion oxygène O²⁻ ou fluorure F⁻ et, en quelques cas, chlorure, bromure, iodure, soufre ou hydruure. [3]



Fig I.1: Minéral CaTiO_3 à l'état naturel

I .1.2 Description de la structure pérovskite

On désigne sous la dénomination générique de pérovskite un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique ABO_3 [4]. La maille prototype contient une seule molécule ABO_3 avec :

- A, un cation de grand rayon ionique (ex : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K, . . .) avec douze anions d'oxygène comme proches voisins (coordination égale à 12).
- B, un cation de rayon ionique plus faible (ex : Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta, . . .), de valence plus grande entourée par six anions d'oxygène comme proches voisins (coordination égale à 6).
- est l'ion d'oxygène, possédant dans cette structure six proches voisins (4 cations du type A et 2 du type B).

La structure pérovskite idéale [5] présente une maille cubique simple où :

- les atomes A occupent les sommets des cubes.
- les atomes B occupent les centres des cubes.
- les atomes d'oxygène O occupent les faces des cubes. (Fig I.3)

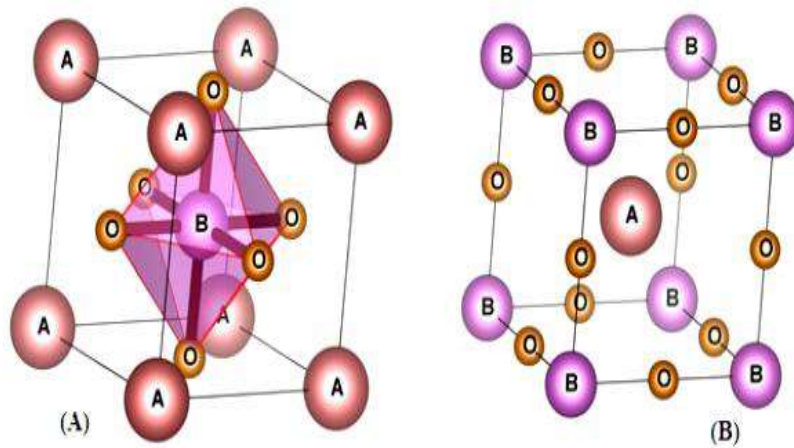


Fig I.2: Représentations de la structure pérovskite

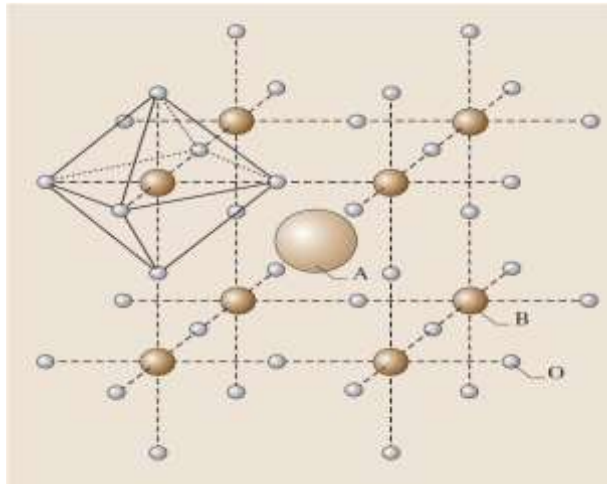


Fig I.3: Maille élémentaire de la structure cristalline pérovskite ABO_3 centrée sur le cation A[6]

I .1.3 Classification des pérovskites

Une classification des pérovskites peut également être proposée en fonction de la nature des sites A et B qui la compose. Il existe donc deux grands types de matériaux pérovskites :

- les pérovskites simples, pour lesquelles les sites A et B sont occupés par un seul type de cation, comme $PbTiO_3$, $BaMnO_3$, $KNbO_3$... ect.
- les pérovskites complexes, où les sites A et/ou B sont occupés simultanément par au moins deux cations différents, comme pour les compositions $(Ba_{1-x}Sr_xTiO_3(Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$, $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $(Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{1-y}Zr_y)O_3$... La répartition des divers cations dans les sites du réseau cationique B dépend de plusieurs facteurs, notamment de leur charge et de leur rayon ionique. [3]

I .2 La piézoélectricité

On appelle piézoélectricité, la propriété que possèdent certains matériaux (cristaux, céramiques, polymères ou composites) à pouvoir transformer une énergie électrique en une énergie mécanique.

L'effet piézoélectrique direct a été mis en évidence par Pierre et Jacques Curie en 1880 [7]. Cet effet se produit pour certains matériaux dont la réponse à l'application d'une contrainte mécanique est sous forme d'une polarisation électrique (**Fig I.4**).

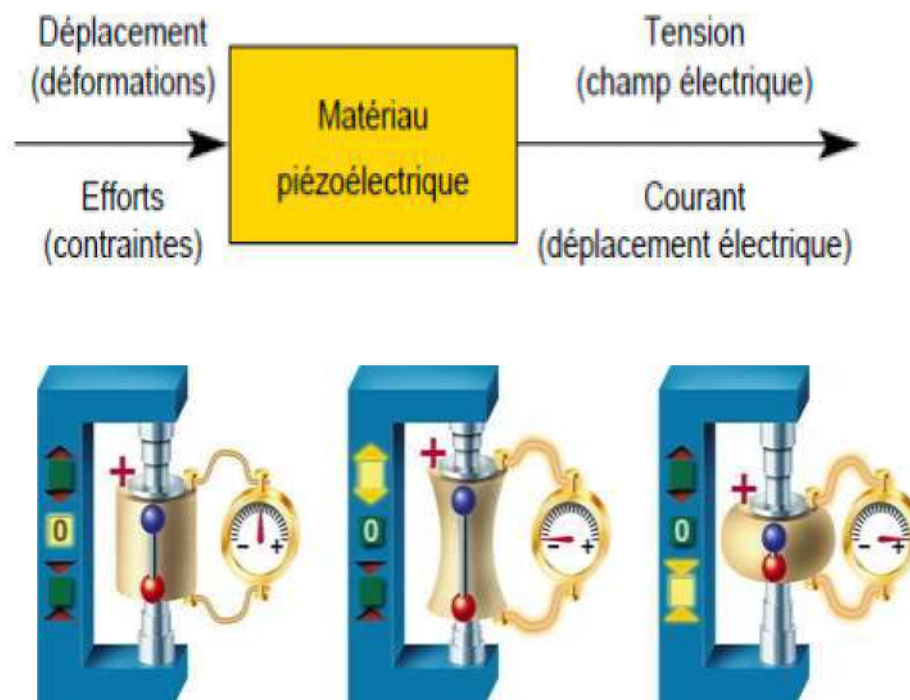


Fig I.4: Effet piézoélectrique directe.[8]

L'effet piézoélectrique inverse est caractérisé par déformation (expansion ou contraction) suite à l'application d'un champ électrique, dont la nature dépend de la direction du champ électrique (**Fig I.5**). Il a fallu attendre 1946 pour que Cady propose une définition précise liant propriétés piézoélectriques et symétrie cristalline : « Polarisation électrique produite par des contraintes mécaniques dans les cristaux se rapportent à certaines classes, polarisation étant proportionnelle proportionnelle à la contrainte, et changeante de signe avec la contrainte électrique»

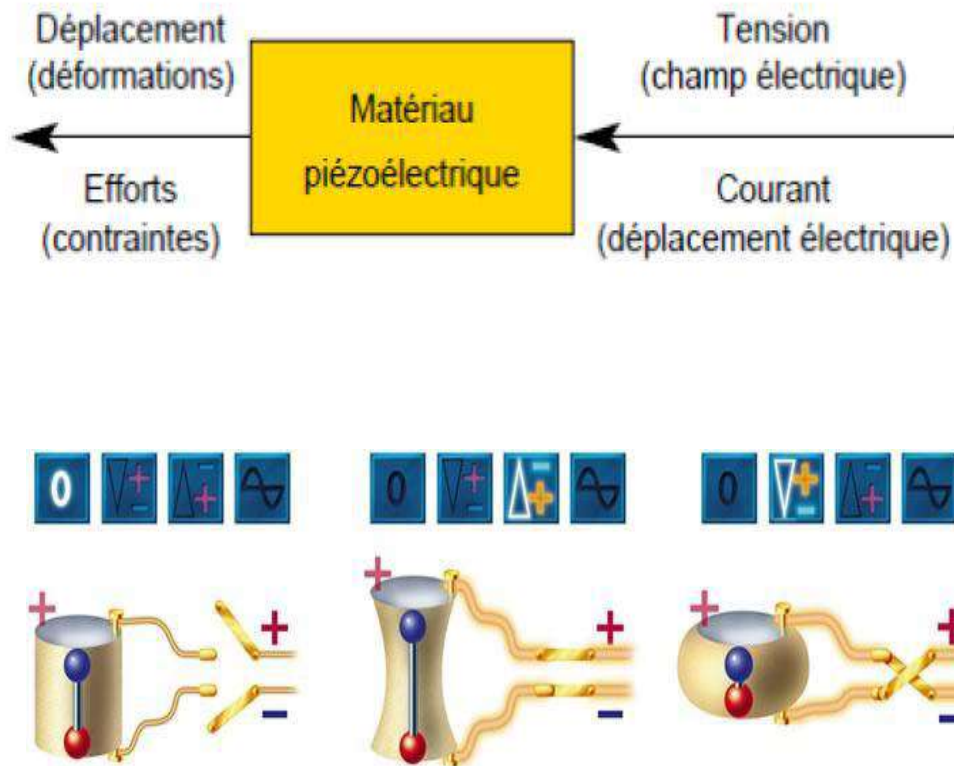


Fig I.5: Effet piézoélectrique inverse

I .2.1 La piézoélectricité et la symétrie

L'effet piézoélectrique ne peut s'observer que dans un certain nombre de cristaux non conducteurs dans lesquels existe une anisotropie qui privilégie un axe d'apparition des charges, l'axe de polarisation [10]. Parmi les 20 classes piézoélectriques, il y a 10 classes possédant un axe polaire unique en absence de contrainte et 10 classes sans cet axe (comme le Quartz). Dans ce cas, les dipôles s'orientent dans différentes directions de sorte que leur résultante est nulle. Sous l'application d'une contrainte mécanique, une direction est favorisée, ce qui fait apparaître une polarisation nette et l'effet piézoélectrique. A l'échelle atomique, la piézoélectricité peut se manifester par une polarisation de la maille. A l'échelle de la maille, elle résulte de la création de dipôles internes par séparation du centre de gravité des charges négatives et positives suite aux déformations sous l'action des contraintes [9,11]

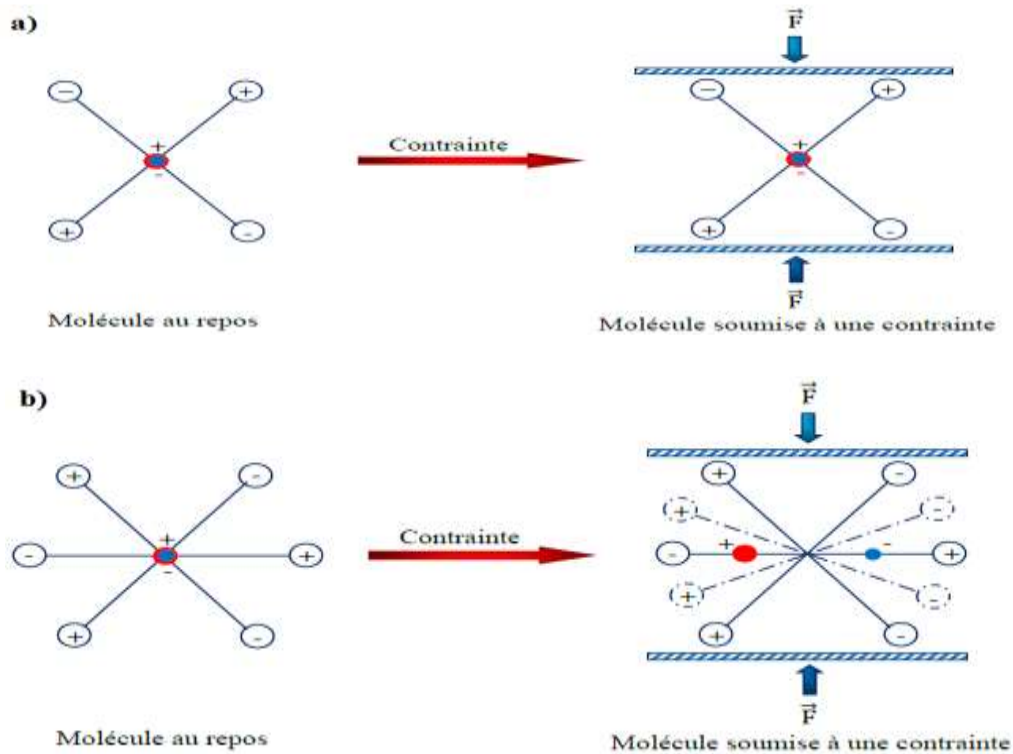


Fig 1.6: Schémas représentatifs d'une contrainte sur (a) un système centrosymétrique, et (b) un système non-centrosymétrique, créant une polarisation [12]

I.2.2 Les Application des matériaux piézoélectriques

Les applications des matériaux piézoélectriques sont très diverses du fait de l'existence des effets direct et indirect. On peut distinguer quatre grands groupes d'applications des céramiques piézoélectriques :

- **Générateurs de puissance** : utilisation de l'effet direct à partir de contraintes mécaniques,
- **Actionneur** : utilisation de l'effet indirect, de légers mouvements sont provoqués sous l'application d'un champ,
- **Génération de vibrations acoustiques et ultrasoniques** : utilisation de l'effet indirect, l'application d'un champ alternatif permet d'engendrer des vibrations,
- **Contrôle de fréquence** : l'utilisation du phénomène de basse impédance à la fréquence de résonance du matériau permet la sélection de bandes de fréquence.[13]

Le **tabl I.1** rassemble pour chaque domaine les applications les plus courantes [3]

Applications basée sur l'effet piézoélectrique direct	Applications basée Sur l'effet piézoélectrique inverse	Applications basée sur les deux effets
<i>Générateurs d'impulsion haute tension :</i> - Allumage des explosifs - Allumage des gaz - Briquets <i>Capteurs :</i> - Microphones - Hydrophones - Télécommandes - Accéléromètre - Capteur de choc (air bag) - Bouton poussoir	<i>Transducteurs ultrasonores de haute puissance :</i> - Perçages et soudage - Ultrasonore Nettoyage - Moteurs ultrasonores - Projecteur sonore <i>Dispositif de positionnement :</i> - Contrôle des petits mouvements en mécanique - Actionneurs pour positionnement des miroirs - Imprimante à jet d'encre	<i>Transducteurs ultrasonores de faible puissance :</i> - Contrôle non destructif - Transducteur d'ultrasons Pour applications médicales (échographie) - Lignes à retard - Filtres électromécaniques - Transducteur sonar.

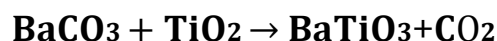
Tabl I.1: Application des matériaux piézoélectriques.

I .3 Titanate de baryum BaTiO3

I .3.1 Structure pérovskite de la céramique BaTiO3

Le titanate de baryum (BT) possède une structure cristalline pérovskite ABO₃, Que l'on peut assimiler à une structure cubique a face centrée (CFC) (**Fig. I.7**), dont les nœuds de la maille sont occupés par les cations de baryums Ba²⁺, les centres de faces sont occupées par les anions d'oxygènes (O²⁻), est le cation de titane (Ti⁴⁺) occupe le site octaédrique crée par les six anions d'oxygènes.[14]

Le titanate de baryum BaTiO₃ est préparé à partir de BaCO₃ et TiO₂ selon le schéma réactionnel suivant :



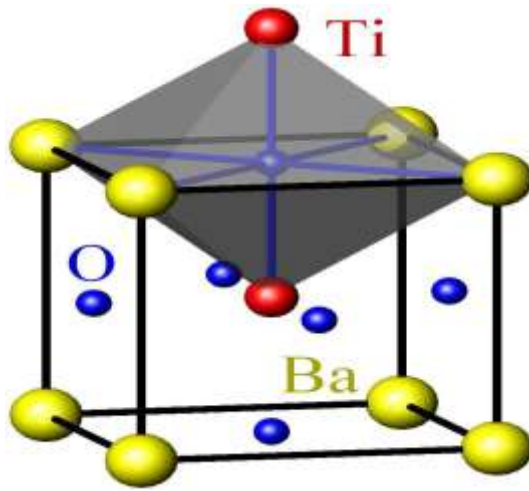


Fig I.7 : Structure cristalline cubique du BaTiO₃[13]

I .3.2 Les propriétés structurales

Le composé BaTiO₃ possède trois transitions de phase : cubique -quadratique, quadratique-orthorhombique et orthorhombique-rhomboédrique. Nous avons représenté sur la (fig I.8) les transitions de phase successives du titanate de baryum; concernant la phase orthorhombique, celle-ci est représentée en traits pleins et la phase monoclinique est représentée en pointillés. Les températures de transition sont respectivement 135 °C [15], 5 °C [17, 16] et - 90°C [18]. Au-dessus de 135 °C (température de Curie) et dans des conditions normales de pression, le titanate de baryum se présente sous la forme d'une maille pérovskite idéale de paramètre de maille $a = 0.4031$ nm. Les ions oxygènes décrivent un octaèdre dont le centre est l'ion titane. Le moment dipolaire de la maille de BaTiO₃ dans l'état cubique est donc nul. Au-dessous de la température de Curie, la structure cristalline du matériau change pour devenir quadratique. La transition de phase est de type displacive : les ions se déplacent dans la maille entraînant un changement de volume de celle-ci. Dans une première approximation, seul l'ion titane (fig I.8) se déplace selon l'une des directions [100], [010] ou [001] de la maille cubique si on considère que les autres atomes sont fixés dans la maille. Les paramètres de maille de la phase quadratique sont $a = 0,3993$ nm et $c = 0,4036$ nm.[4]

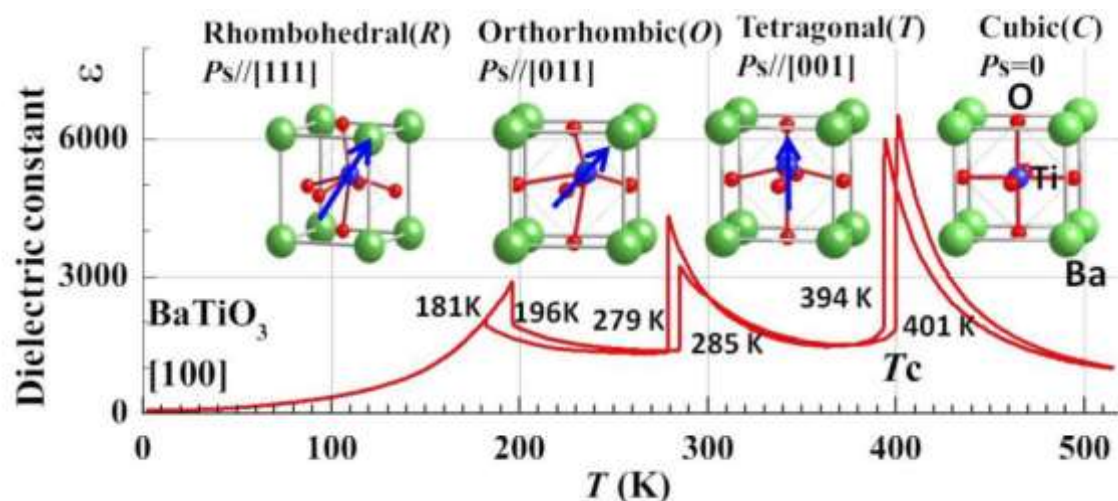


Fig I.8 : Transitions de phases successives de BaTiO3

Le (Tab I.2) regroupe quelques caractéristiques de BaTiO3 [5]

Caractéristique	Valeurs
Densité	6.02
Température de fusion °C	1650
Masse molaire (g/mol)	233.24
Module d'Young (Gpa)	67
Dureté(Molis)	5
Constante de déformation piézoélectrique	78

Tab I.2: caractéristiques de BaTiO3 [19].

1.3.3 Cycle d'hystérésis

Les ferroélectriques sont aussi caractérisés par un cycle d'hystérésis obtenu en représentant la polarisation en fonction du champ électrique appliqué (**Fig I .9**). Lors d'une première polarisation, celle-ci augmente avec le champ électrique appliqué et finit par être saturée. Cette valeur de polarisation saturante, P_s , est atteinte lorsque tous les dipôles sont parallèles à la direction du champ appliqué. Lorsque le champ appliqué décroît, la polarisation décroît aussi et prend la valeur P_r quand le champ devient nul. P_r est dit polarisation rémanente ou polarisation en absence du champ extérieur. La polarisation du matériau devient nulle lorsqu'on lui applique un champ égal au champ coercitif, E_c , nécessaire pour inverser les dipôles.[7].

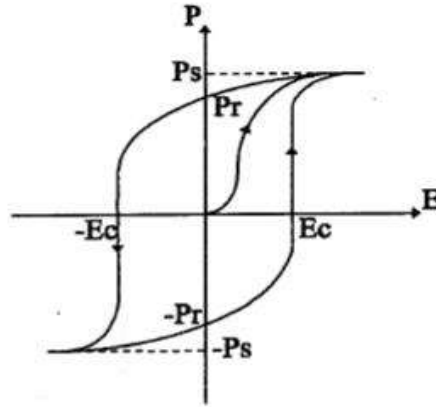


Fig I .9 : Cycle d'hystérésis $P = f(E)$ d'un matériau ferroélectrique

1.3.4 Point de Curie

Le point de Curie, T_c , est la température à laquelle un matériau ferroélectrique subit une transition de phase structurale vers un état où la polarisation spontanée disparaît (fig I .10). Au point de Curie, la permittivité diélectrique relative atteint une valeur maximale. Au-delà de T_c , le matériau ferroélectrique devient para électrique et suit la loi de Curie Weiss:[20]

$$\epsilon r = C/(T-T_c)$$

C : Constante de Curie

T :température (°K)

T_c : température de Curie Weiss (°K)

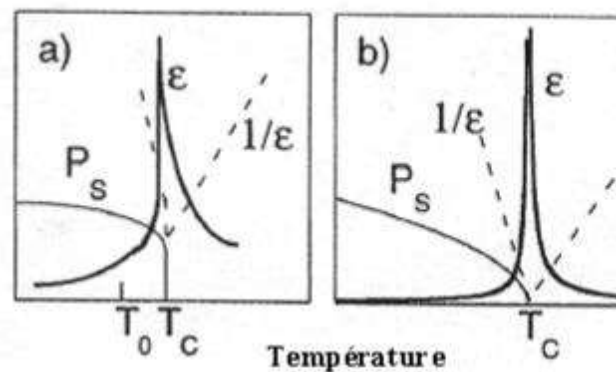


Fig I . 10: Evolution de la permittivité diélectrique et de la polarisation spontanée P_s au point de curie (T_c)

I . 4 Description de la structure $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$

Dans un matériau ABO_3 , cristallisant dans la structure pérovskite, on peut représenter l'arrangement atomique à haute température comme un réseau cubique tridimensionnel et

périodique, où les sommets des cubes sont occupés par les cations A^{m+} ($1 \leq m \leq 3$), les centres des faces par les anions O^{2-} , formant ainsi des octaèdres au centre desquels sont situés les plus petits cations du composé B^{n+} ($3 \leq n \leq 6$). Dans le cas de la solution solide $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$, les sites A seront occupés par les cations Ba^{2+} et / ou Sr^{2+} tandis que les sites B seront occupés par les cations Ti^{4+} (**Fig 1.11**). Le groupe d'espace à haute température est $Pm\bar{3}m$, ce qui sous-entend un centre de symétrie d'inversion interdisant tout vecteur de polarisation spontanée (état para électrique).[8]

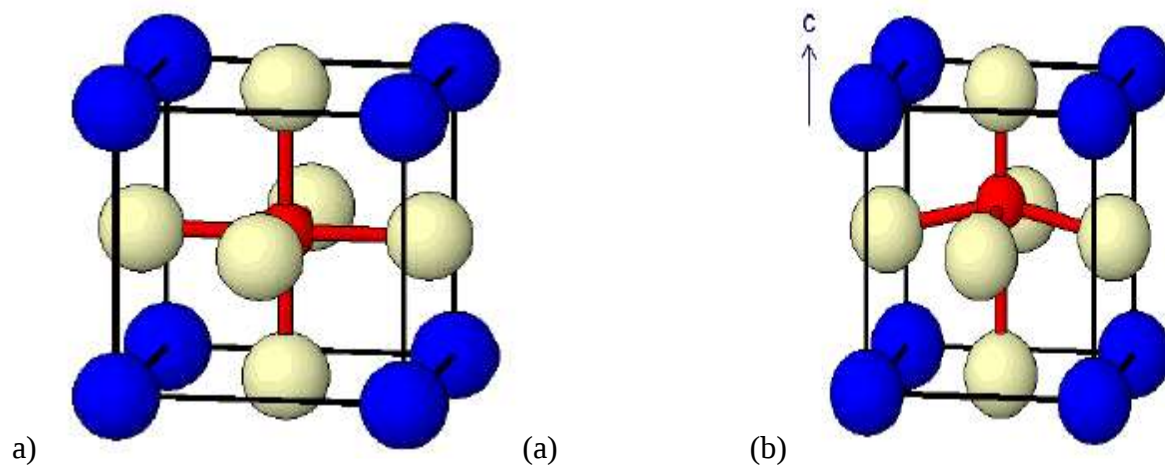


Fig I .11 : Maille représentative de la structure cristalline de $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ pour : a) la phase cubique (para électrique) et b) la phase quadratique (ferroélectrique).

I.5 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 (M L C C'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 [21]

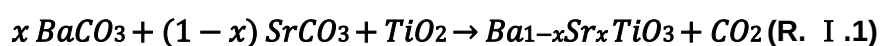
I.5. 1. Définition de dopage

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 [22][23].

1.6 Méthodes de synthèses des poudres d'oxydes de composition $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$

De nombreuses techniques de synthèse permettent d'obtenir ces poudres d'oxydes. Les réactions solide-solide sont sans doute les plus utilisées, car relativement simples à mettre en place et bien maîtrisées. Généralement, des carbonates de baryum et de strontium sont broyés en présence d'oxyde de titane. L'oxyde, de formule $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ est obtenu selon la réaction (R. I .1), après un traitement thermique de calcination, dont la température et la durée peuvent respectivement varier de 700°C à 1200°C et de 2 à 6h, selon la granulométrie des précurseurs utilisés [24].



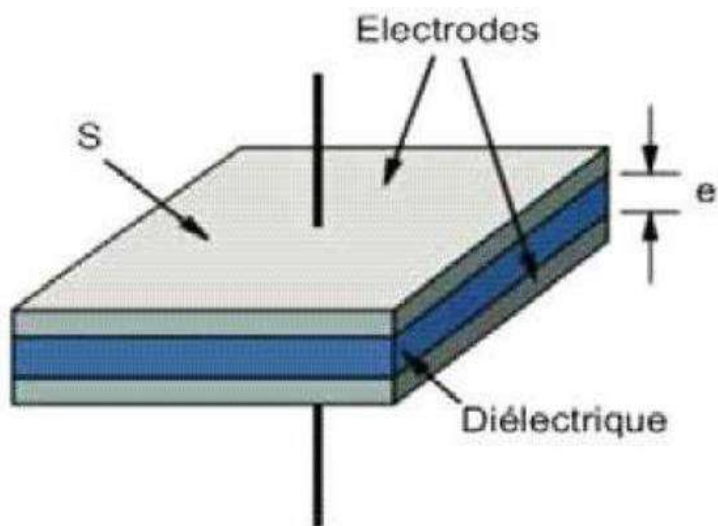
Le principal inconvénient de ces synthèses est le faible contrôle de la microstructure. En effet, les réactions entre précurseurs à l'état solide nécessitent généralement des températures de calcination élevées favorisant la croissance granulaire. Ainsi des tailles de grains de plusieurs microns voire plusieurs dizaines de microns sont couramment rapportées [25].

Un des leviers expérimentaux pour limiter cette croissance des grains est de synthétiser l'oxyde à plus basse température et pendant un temps plus court. La mécano- synthèse, en activant la réaction par un broyage hautement énergétique, se présente comme un candidat potentiel dans la réalisation de cet objectif.[8]

1.7 Les applications de $BaTiO_3$ dopés

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

- condensateurs céramiques (Fig I.12)
- céramiques ultrasonores
- mémoires
- capteurs.[26]
- résonateur [9]



(a)



(b)

FigI.12: (a)Schéma d'un condensateur (b) Condensateurs céramiques sous forme de disque

Chapitre II
Méthodes de synthèse et de
caractérisation

II Introduction

L'intérêt pour les propriétés des matériaux à propriétés piézoélectriques, telles que les solutions solides de type BT et leurs dérivés, a conduit au développement de diverses méthodes pour leur préparation.

Le choix de la technique de mise en forme du matériau dépend non seulement de la composition, mais aussi de l'état qui doit être utilisé (granulométrie, porosité, état de surface, homogénéité...) à l'échelle industrielle, les économies d'énergie favorisent les méthodes qui ne pas besoin de hautes températures.

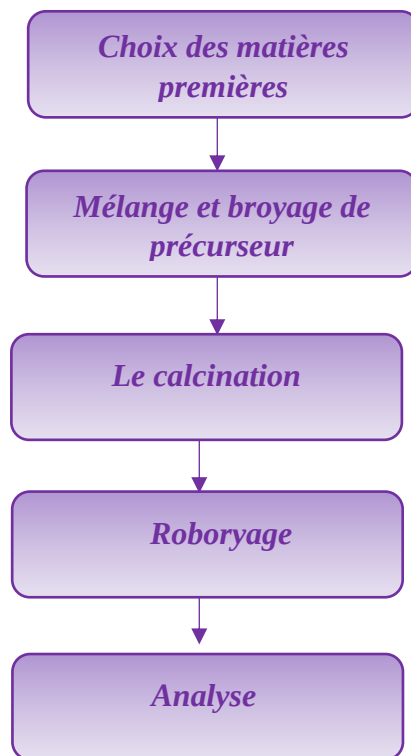
Les différents procédés de fabrication de poudres peuvent être divisés en deux catégories :

- Les procédés par vois solides.
- Les procédé par vois liquide.

Nous nous intéressons au développement de procédés pour la céramique, un procédé facile à mettre en œuvre et peu coûteux. Dans ce chapitre, nous présenterons la préparation des échantillons et nous décrirons les principales méthodes et les différentes méthodes d'analyse de l'état cristallin.

II . 1 Méthode de réaction à l'état solide

Cette méthode conventionnelle, utilisée pour la synthèse des poudres céramiques, consiste en un mélange direct des oxydes métalliques, des hydroxydes ou des sels à l'état solide. Ce processus comprend trois étapes : mélange des précurseurs, réaction à l'état solide et broyage. (**Organigramme II.1**). Cette procédure reste la plus utilisée dans l'industrie pour la fabrication des céramiques massives, grâce sa simplicité et à son faible coût.[27]. Mais cette méthode possède des inconvénients (la difficulté de réduire la taille des grains, défaut d'homogénéité et les pollutions de la poudre par le broyeur ou la nacelle).[3]



Organigramme II.1 : Principales étapes de fabrication d'une céramique.

II.1.1 Matières premières

✓ Le dioxyde de Titane TiO_2

C'est une poudre blanche au froid et jaune au chaud. Il présente un point de fusion à 2000°C et un point d'ébullition à 3000°C . Le rutile TiO_2 est de structure quadratique et de paramètres $a=4.59 \text{ \AA}$ et $c= 2.96 \text{ \AA}$.

✓ Carbonate de baryum BaCO_3

C'est une poudre blanche présente un point de fusion à 811°C et un point d'ébullition à 1450°C . System cristallin orthorhombique, dimension de la maille $a = 5.31 \text{ \AA}$, $b = 8.904 \text{ \AA}$ et $c = 6.43 \text{ \AA}$. Densité 4.3 et la masse molaire 197.37 g/mol . [4]

✓ L'oxyde de strontium ou strontiane SrO

de formule brute SrO , se forme quand du strontium brûle dans de l'oxygène. Dans l'air, la même réaction forme un mélange de l'oxyde et du nitrure de strontium, Sr_3N_2 . La strontiane peut être aussi formée par la décomposition du carbonate de strontium, SrCO_3 à la chaleur. C'est un oxyde fortement basique.[42]

II.1.2 Mélange et broyage

Il s'agit d'une des phases essentielles du cycle de fabrication d'un solide à structure pérovskite. Le broyage permet d'obtenir des particules fines, ce qui favorise la formation de phase par diffusion solide /solide plus rapide.

Les poudres d'oxydes et de carbonates sont tout d'abord pesées et mélangés suivant les quantités stœchiométriques prévues par l'équation de réaction puis broyés manuellement dans un mortier en agate en milieu sec durant 2 heures en prenant soin de bien mélanger les différents oxydes, d'homogénéiser l'échantillon et de réduire la taille des grains.



Fig II.1 : mortier en agate

On note que l'étape de calcination à un certains nombres de problèmes peuvent survenir, ils sont énumérés dans le **Tab II.1** [11].

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

Tab II.1: Problèmes et causes possibles liés au procédé de calcination[28]

II.1.3 Calcination

On fait la calcination pour la formation de la phase pérovskite. Le mélange stœchiométrique des produits de départ est placé dans un creuset en Alumine, puis introduit dans le four pour le traitement thermique. Des calcinations à l'air d'une durée de 3 heures sont effectuées dans un domaine de température variant entre 1050°C et 1100°C. La vitesse de chauffe et de refroidissement est de 5°C par minute. La durée, la température de calcination ainsi que la vitesse de chauffe et de refroidissement dépendent de la nature des phases préparées. La calcination a pour but de transformer un mélange de poudres en un matériau de composition et de structure cristalline bien définies. Elle consiste à faire subir aux matériaux pulvérulents ils vont, par des phénomènes de diffusion en phase solide, réagir, et former la phase cristalline recherchée. Au cours de cette réaction il y a dégagement de dioxyde de carbone donnant lieu à la phase ABO_3 , ou de dioxyde d'oxygène et éventuellement d'un peu de vapeur d'eau. Les pesées du creuset contenant l'échantillon avant et après le traitement thermique permettent de

contrôler les éventuelles pertes de masse. Dans le cas général la taille des grains après calcination n'est pas optimale pour réussir les étapes ultérieures. La poudre obtenue est donc broyée en particule de dimension bien déterminée.

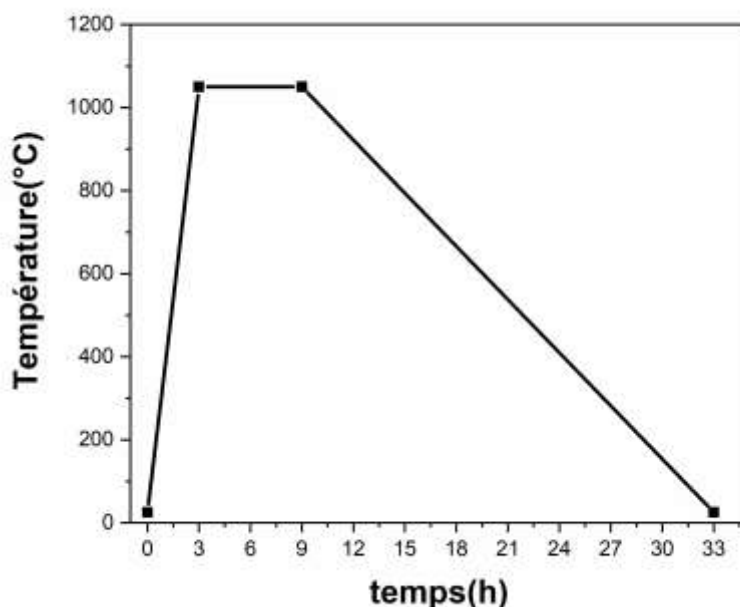


Fig II.2: Schéma des cycles de calcination

II.1.4 Second broyage

Le produit de la calcination est rebroyé une autre fois pour diminuer la taille de particules, afin d'augmenter la réactivité de la poudre, dans un mortier en agate pendant 2 heures .[5]

II.2 Les avantages et inconvénients de la voie solide

II.2.1 Les avantages

L'avantage de cette technique est qu'elle est assez facile et rapide à mettre en œuvre, car elle nécessite aucune préparation antérieure des précurseurs et est très économique. Cette méthode est largement utilisée dans l'industrie et au laboratoire.

II.2.2 Les limites

En dépit d'une utilisation très répandue, cette méthode simple présente cependant plusieurs inconvénients [29,30] :

- Faible vitesse des réactions de diffusion à l'état solide qui dépend du cycle thermique utilisé (vitesse de chauffage et temps de recuit).
- Mise en jeu de hautes températures qui nécessitent l'apport de grandes quantités d'énergie.

- Hétérogénéité de composition dans le produit final.
- Nécessité de broyage.

II.3 Techniques de caractérisation :

II.3.1 Spectroscopie infrarouge (IR) à Transformée de Fourier

Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une méthode d'identification basée sur l'absorption par l'échantillon du rayon IR. Cette technique peut donner des renseignements sur des particularités des structures puisque la fréquence de vibration cation-oxygène dépend de la masse du cation, de la forme de la liaison cation-oxygène et du paramètre de maille. Les liaisons vont donc vibrer à des fréquences différentes, une création de tables d'absorption s'effectue. En observant cette absorption pour une fréquence donnée, on est capable d'en déduire la nature de la liaison. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence

d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre à un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau [24].

II.3.2 Principe de la spectroscopie infrarouge

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. La figure II.3 décrit le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

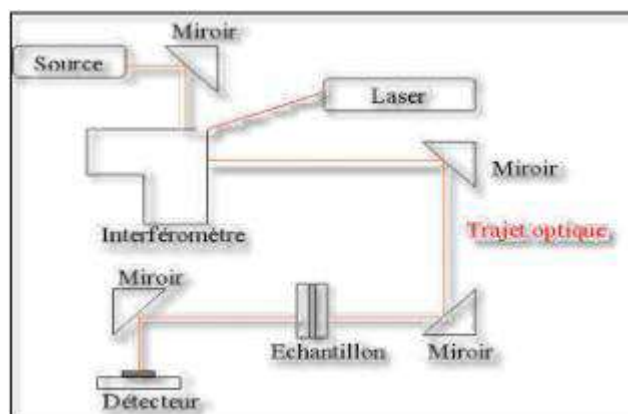


Fig II.3 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

Le faisceau infrarouge, provenant de la source, est dirigé vers l'interféromètre de

Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la Séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique. Le signal du détecteur apparaît comme un interferogramme c'est à dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir.

II.3.3 L'analyse des spectres infrarouges

Pour analyser l'échantillon, 0.001g de la poudre à analyser et 0.2g de KBr seront préparés. Sous pression on forme une pastille translucide, ensuite on fait l'analyse à l'aide d'un spectromètre Transformée de Fourier. Des modes de vibrations spécifiques et caractéristiques des liaisons chimiques

seront effectuées par le rayonnement infrarouge. Le rayonnement incident pénètre la pastille, alors on aura une transmission par l'échantillon, ce phénomène conduit à identifier les espèces chimique [25]. Les modes de vibrations rencontrés sont :

- **Vibration de valence ou d'élongation (Fig. II.4.a):** vibrations entre deux atomes donnés au cours desquelles la distance interatomique varie selon l'axe de la liaison [21].
- **Vibration de déformation angulaire (Fig. II.4.b) :** vibrations au cours desquelles l'angle formé par deux liaisons contiguës varie. On distingue: les vibrations de déformation dans le plan symétrique (rocking) et asymétrique (en ciseaux), les vibrations de déformation hors du plan symétrique (en balancement) et asymétrique (twisting)

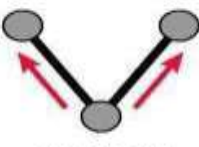
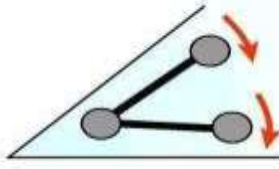
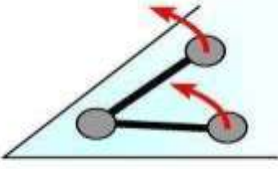
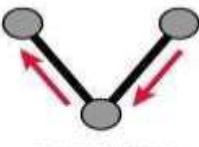
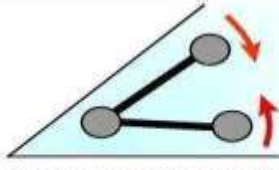
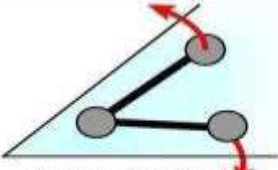
vibrations d'allongement (stretching)	vibrations de déformation (bending)	
	dans le plan	hors du plan
 symétrique	 bascule (rocking)	 balancement (wagging)
 asymétrique	 cisaillement (scissoring)	 torsion (twisting)

Fig II.4: (a) La vibration de valence. (b) La vibration de déformation angulaire.

II.3.4 Appareillage :

L'appareil utilisé est un spectromètre à transformée de Fourier FTIR-6800 de type JASCO dans le domaine de longueurs d'ondes compris entre 4000-400 cm^{-1} (Fig. II.6).



FigII.5 : Présentation de l'appareil infrarouge JASCO-6800 .

II.4 Principe de Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution, de la surface d'un échantillon. Le principe de fonctionnement est le suivant : dans une enceinte sous vide, un faisceau d'électrons accélérés par un champ électrique et focalisés à l'aide des lentilles magnétiques balaye la surface de l'échantillon qui, en réponse, remet, des électrons secondaires, rétrodiffusés, Auger et des rayons X. De, par leurs faibles énergies (environ 50 eV), les électrons secondaires (SE) sont émis dans les couches superficielles proches de la surface. Ils peuvent être facilement déviés avec une faible différence de potentiel et recueillis par les détecteurs pour former une image topographique de la surface de l'échantillon (la forme, la taille des grains et la microporosité des céramiques) dans une large gamme de grossissements. Les électrons rétrodiffusés (BSE) sont des électrons résultant de l'interaction quasi-élastique des électrons du faisceau primaire avec les

noyaux des atomes de l'échantillon et qui sont réémis dans une direction proche de leur direction d'origine. Ils possèdent une énergie relativement élevée et beaucoup plus importante que celle des électrons secondaires (jusqu' à 30 keV). Ce type d'électrons est généralement sensible au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon. En effet, les zones formées d'atomes lourds ont la particularité de réémettre plus d'électrons que celles formées d'atomes légers et apparaissent ainsi plus brillantes [21]. On parle donc, de contraste chimique ou de numéro atomique. Ainsi, les électrons rétrodiffusés peuvent fournir des images permettant une analyse chimique qualitative d'un échantillon (homogénéité chimique). Un couplage MEB-microanalyse (EDX) permet d'effectuer des analyses élémentaires par détection des raies caractéristiques X des éléments en présence. Il permet des analyses ponctuelles avec une résolution spatiale de l'ordre de $1\text{ }\mu\text{m}^3$

II.4.1 L'appareillage

Le microscope électronique à balayage utilisé dans ce travail est un appareil de type **QUANTA 250** qui se trouve au sein du laboratoire de Métallurgie « ENSMM » (Fig II.7).

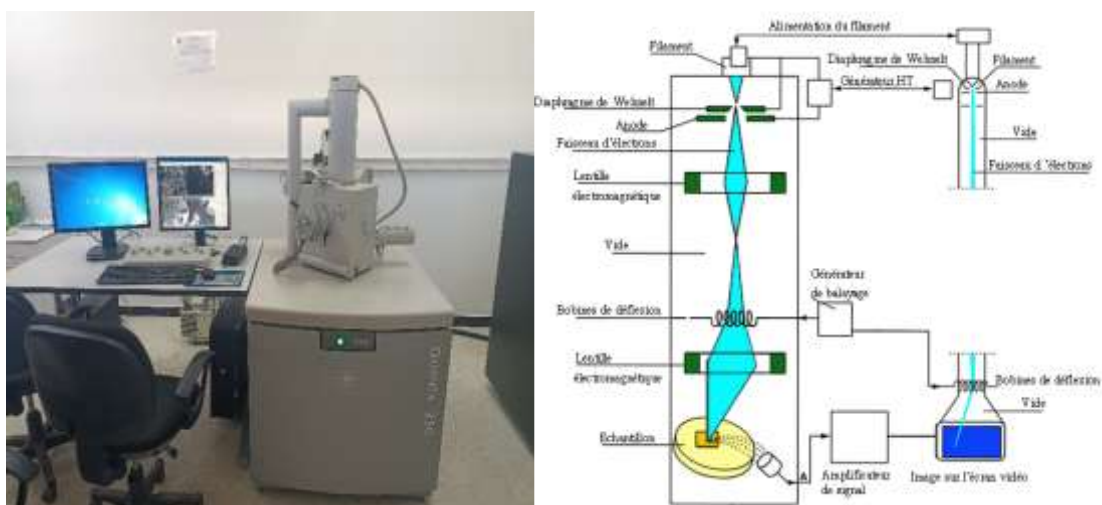


Fig II.6 : Microscopie Electronique à Balayage MEB de type QUANTA 250 .

En raison du caractère semi-conducteur de nos céramiques, l'observation à l'aide du MEB nécessite la métallisation préalable des échantillons (poudre) par une fine couche d'argent à l'aide d'un pulvérisateur cathodique, qui assure l'évacuation des charges suite au bombardement de l'échantillon par le faisceau primaire d'électrons. Cette technique permet d'obtenir une meilleure résolution de l'image.

II.5 La diffraction des rayons X

Les premières expériences de diffraction des rayons X réalisées en 1912 par W. Friedrich et P. Knipping selon les idées de M. von Laue, puis les travaux de W. et L. Bragg sont venus confirmer la justesse du postulat de Bravais. Les mesures de diffraction ont apporté la preuve expérimentale directe de la nature ordonnée et périodique de l'arrangement cristallin [34].

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode de caractérisation qui est maintenant bien connue et très courante. Deux types d'échantillons sont le plus souvent analysés par cette méthode : les monocristaux et les échantillons de poudre polycristallins. Certains l'utilisent toutefois sur d'autres types d'échantillons tels que les cristaux liquides les solutions colloïdales et même sur les phases amorphes, mais dans ces cas particuliers, l'information obtenue est différente et la qualité du patron acquis doit être exceptionnelle pour pouvoir l'utiliser [35].

A l'aide de cette technique on peut obtenir des informations Structurales (symétrie cristalline, paramètres de maille, distribution des atomes au sein de la maille élémentaire), texturales (dimensions des cristallites, tensions internes du réseau) et de composition (qualitatives et quantitatives, en comparant la position et l'intensité des raies de diffraction obtenues) [36].

II.5.1 Le principe de DRX

Chaque cristal possède une unité chimique qui se répète régulièrement selon un système de trois axes formant ainsi des mailles. Ces mailles ont des longueurs d'arêtes et des angles qui leur sont propres. On peut donc identifier les solides cristallins selon leurs mailles. On peut aussi associer à un cristal plusieurs familles de plans (hkl), appelés réticulaires. Ces plans sont caractérisés par leur orientation, leur distance inter réticulaire d_{hkl} , la densité des points dans chacun d'eux et le nombre de plans équivalents [37].

La poudre, constituée d'une infinité de grains (cristallites), est bombardée par un faisceau de rayon X monochromatique de longueur d'onde connue ($0.1 < \lambda < 10$ nm). Ce rayonnement, qui est produit grâce à une anticathode de cuivre, pénètre le cristal, il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques (hkl) (**Fig II.7**) qui sont en phases vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté. La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par la loi de Bragg [38].

$$2 d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl} = n \cdot \lambda$$

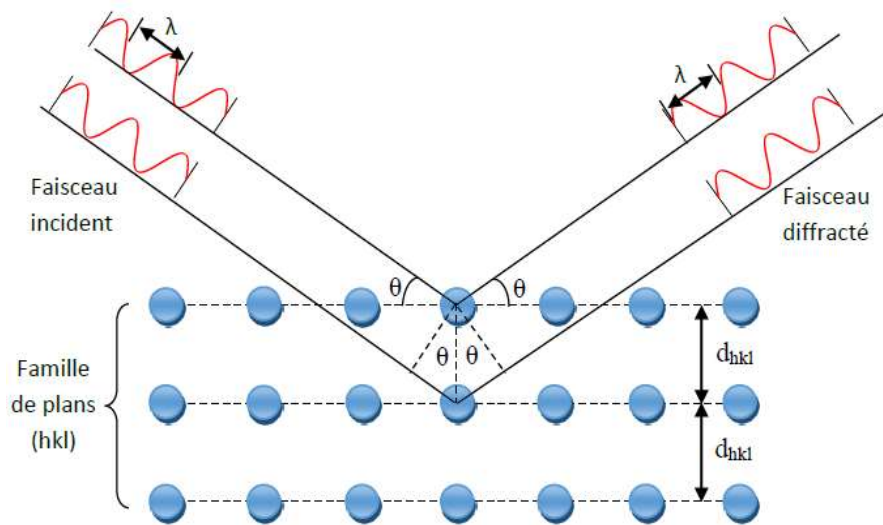
Où

d_{hkl} : la distance inter-réticulaire.

λ : la longueur d'onde de l'anticathode utilisée.

θ : l'angle de diffraction.

n : l'ordre de la réflexion.



FigII.7 : Diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl).

Donc, cette technique de base à toute étude cristallographique repose sur les deux faits suivants :

- Structure périodique du cristal.
- Nature électromagnétique des rayons X.

En fait, l'échantillon est placé au centre d'un dispositif rotatif et tourne lui-même d'un mouvement uniforme autour de l'axe situé dans son plan (cercle goniométrique). Le faisceau incident qui se diffracte sur la structure cristalline du matériau vérifie la loi de Bragg [39]. Le cercle goniométrique mesure l'intensité du rayonnement X diffracté sur le matériau.

L'enregistrement réalisé est la courbe de l'intensité des rayons X diffractés en fonction des angles de diffraction.

Un détecteur mesure l'intensité du rayonnement (X) diffracté dans certaines directions. Il tourne autour du même axe mais à une vitesse double de celle de l'échantillon. Pour un angle d'incidence (θ), l'angle mesuré par le déplacement du compteur sera donc (2θ). Le rayon diffracté est transmis sous forme de signal qui est amplifié et enregistré sous forme d'un diagramme $I = f(2\theta)$ (Fig II.8) [40].

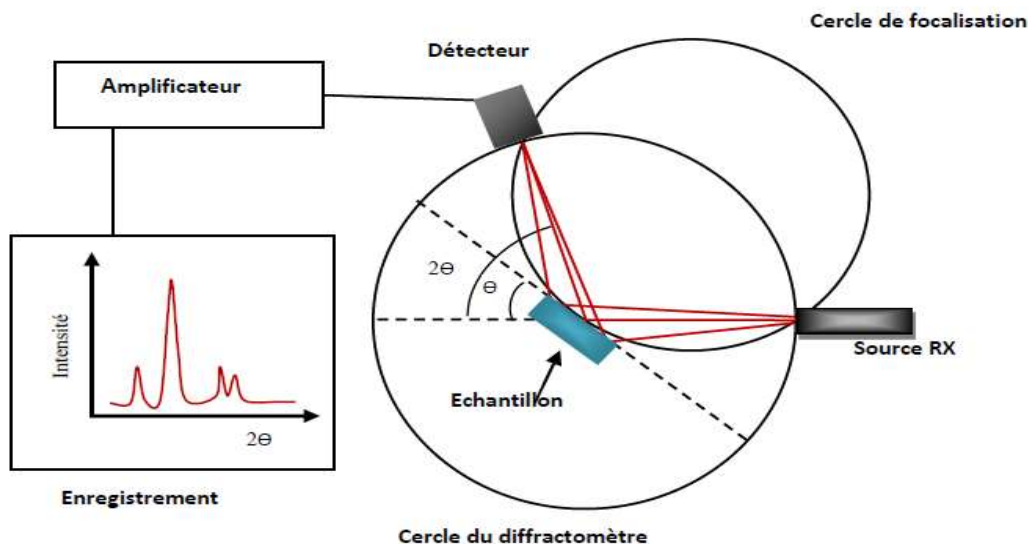


Fig II.8 : Le principe du diffractomètre à poudre.

II.4.2 Analyse d'un diagramme de diffraction X sur poudre

Les expériences de diffractions des rayons X fournissent une liste de pics (ou raies) de diffractions ; chaque pic correspond à une famille de plan réticulaire d'indice (hkl).

L'identification de la phase et de ses paramètres de maille est ensuite réalisée par comparaison avec les bases de données existantes sur les matériaux (fiches ASTM : American Society for Testing Materials).

Une analyse soignée des diffractogrammes permet d'accéder à diverses caractéristiques d'un matériau cristallisé [41] :

- **La position** : la détermination des positions des raies permet l'identification de la phase cristalline et le calcul de ses paramètres de maille.
- **La forme** : la forme des raies donne des informations sur la taille des domaines cohérents de diffraction et sur le taux de défauts de structure présents dans l'échantillon.
- **Intensité relative** : la détermination des intensités relatives des raies permet de remonter à la position des différents atomes dans la maille cristalline.

II.4.3 Appareillage

L'analyse par diffraction des rayons X est réalisée par un diffractomètre de poudres du type (MiniFlex600 RigaKu), au sein du laboratoire de physique des couches minces et applications « lpcma » au sein de centre de recherche (CRTI) Alger (Fig II.9).



FigII.9 : Diffractomètre Miniflex 600 en configuration (Bragg-Brentano) dite « θ - θ ».

Chapitre III

***Synthèse et étude structurale de la
solution solide $(\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4})\text{TiO}_3$***

III Introduction

Ce chapitre présente les différentes étapes de la synthèse des poudres de **BST** par la méthode classique céramique. Les différentes techniques de caractérisation sont aussi présentées (l'analyse des composés par l'infrarouge FTIR, La caractérisation des phases par la microscopie électronique à balayage MEB).

III.1 Méthode de synthèse

III.1.1 Produits de départ

Les échantillons ont été élaborés à partir des poudres commerciales, dont le nom, la formule chimique, la masse molaire, sont rassemblées dans le **Tab III.1**.

Nom du composé Produits	Formule chimique	Masse molaire (g /mol)	La Pureté (%)	Etat physique
Carbonate de baryum	<i>BaCO₃</i>	197,3	90	POUDRE BLANCHE
oxyde de strontium (strontiane)	<i>SrO</i>	87,62	99	POUDRE BLANCHE
dioxyde de Titane	<i>TiO₂</i>	79,9	99	POUDRE BLANCHE
BST	<i>(Ba_{0.6},Sr_{0.4})TiO₂</i>	212,428	/	POUDRE BLANCHE

Tab III.1 : Caractéristiques des précurseurs de synthèse.

III.2 Protocole expérimentale :

Les échantillons (Ba_{0.6},Sr_{0.4})TiO₃ , ont été préparés selon la voie solide sous air.

Dans notre préparation, nous avons utilisé le carbonate de baryum « BaCO₃ », l'oxyde de titane « TiO₂ » et l'oxyde de Strontium « SrO » comme des précurseurs.

Les différentes étapes relatives à la préparation des poudres sont schématisées sur (l'Organigramme II .1)

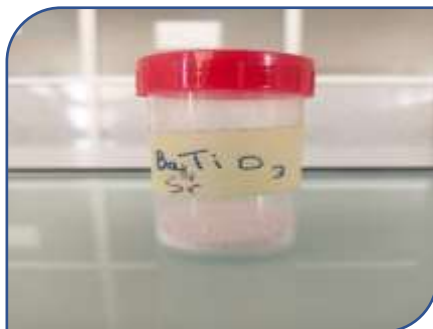


1. Mélange des précurseurs des Trois compositions

2. Broyage en mortier (2h)



3. Calcination à 1050°C (3h)



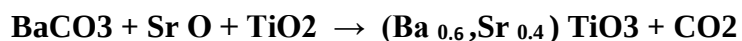
4. Rebroyage (2h) et le Produits final

Organigramme III . 1 Les différentes étapes de préparation des poudres céramiques de (Ba_{0.6},Sr_{0.4})TiO₃ préparé par voie solide

Les précurseurs, TiO₂, SrO et BaCO₃ (Tab III. 3) ont été utilisés comme matières premières, pesés avec précision selon les proportions stœchiométriques, puis mélangés .

Le mélange a été bien broyé pendant 2h, à l'aide d'un pilon et d'un mortier en agate . puis les échantillons a été calcinés à 1050°C dans des creusets d'alumine pendant 3h dans un four

programmable avec une vitesse de chauffage de 5°C/min. Après traitement thermique, la chamotte est rebroyée pendant 2h, dans un mortier en agate. La synthèse de nos compositions se fait selon la réaction suivante :



Le Calcul des masses nécessaires pour la préparation de 10g de $(\text{Ba}_{0.6}, \text{Sr}_{0.4}) \text{TiO}_3$ se fait selon les relations suivantes :

$$n(\text{BST}) = \frac{m(\text{BST})}{M(\text{BST})}$$

$$n(\text{Ba}) = 0,6 \times n(\text{BST})$$

$$n(\text{Sr}) = 0,4 \times n(\text{BST})$$

$$m(\text{BaCO}_3) = n(\text{Ba}) \times M(\text{BaCO}_3)$$

$$m(\text{SrO}) = n(\text{Sr}) \times M(\text{SrO})$$

$$m(\text{TiO}_2) = n(\text{BST}) \times M(\text{TiO}_2)$$

Le **Tab III.3** Résume les masses nécessaires des oxydes pour obtenir 10g de BST :

m(BaCO ₃)	m(SrO)	m(TiO ₂)
5,56g	1,951g	3,7553g

Tab III.3 : Les masses nécessaires des oxydes

III.3 Caractérisation structurales de poudre calciné

III.3.1 Analyse par spectrométrie infrarouge(IR)

La spectroscopie Infrarouge à Transformé de fourrier (ou FTIR : Fourier transformed Infra Red Spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériaux analysé.

Dans les solides inorganique, l'étude des phénomènes d'adsorption en infrarouge permet d'identifier certains groupements, dans notre cas (oxydes) les bandes B-O et O-B-O de la Structure ABO₃ [31], apporte des informations structurales à partir de leurs propriétés vibrationnelle. L'étude par spectroscopie Infrarouge a Transformé de fourrier a été effectuée sur le poudre (Ba_{0,6}, Sr_{0,4})TiO₃ calcinées à 1050°C.

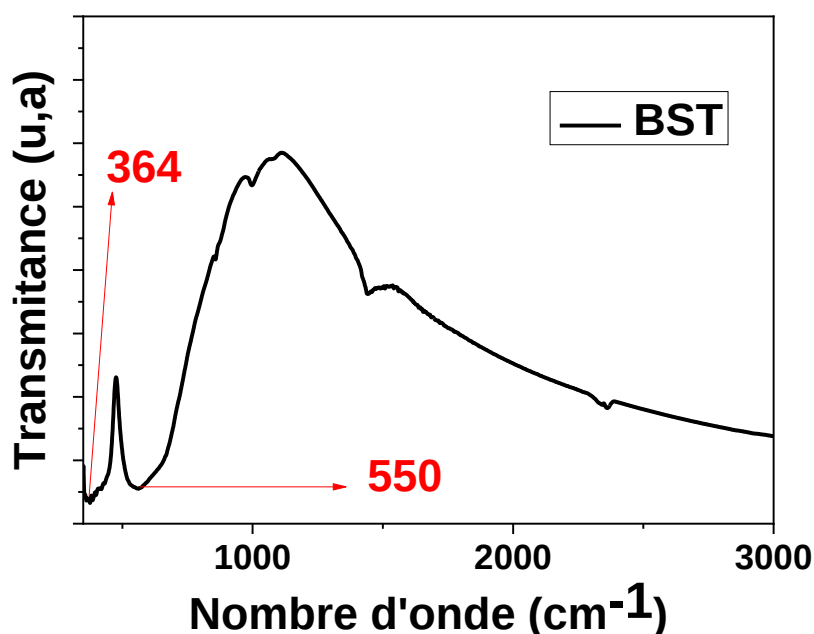


Fig III .1: Spectre d'absorption IR pour les différents composés BST calcinés à 1050°C

Donc d'après cette figure, on a observé deux large bandes de forte intensité 364 et 550 (cm⁻¹) attribuée aux vibrations d'élongation de Sr-Ti et Ba-Sr respectivement de la structure pérovskite ABO₃[32]. Ce qui confirme la formation et la stabilisation de la structure pérovskite à 1050 °C. Une bande de faible intensité à 1446 (cm⁻¹) peut être attribuée à des espèces d'impureté, l'origine de cette contamination est probablement la pollution en hydrocarbure de l'atmosphère [33].

III.3.2 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Par ailleurs, l'étude par microscopie électronique à balayage montre que les phases obtenues sont assez hétérogènes et bien compactes avec des zones sombres et claires (chargées). Il y a des agglomérations. L'analyse effectuée a révélé une distribution granulaire aléatoire avec

différentes tailles de grains varie entre 2 nm à 1 μ m. La plupart des grain se sont de taille entre 2nm et 0,2 μ m , ceux-ci présentent une géométrie irrégulière avec une structure compacte pour chaque composition. Une légère porosité est observée et consiste en des petits pores inter granulaires. **la figure III.3.1** représente la micrographie de la phase (Ba_{0,6} , Sr_{0,4})TiO₃.

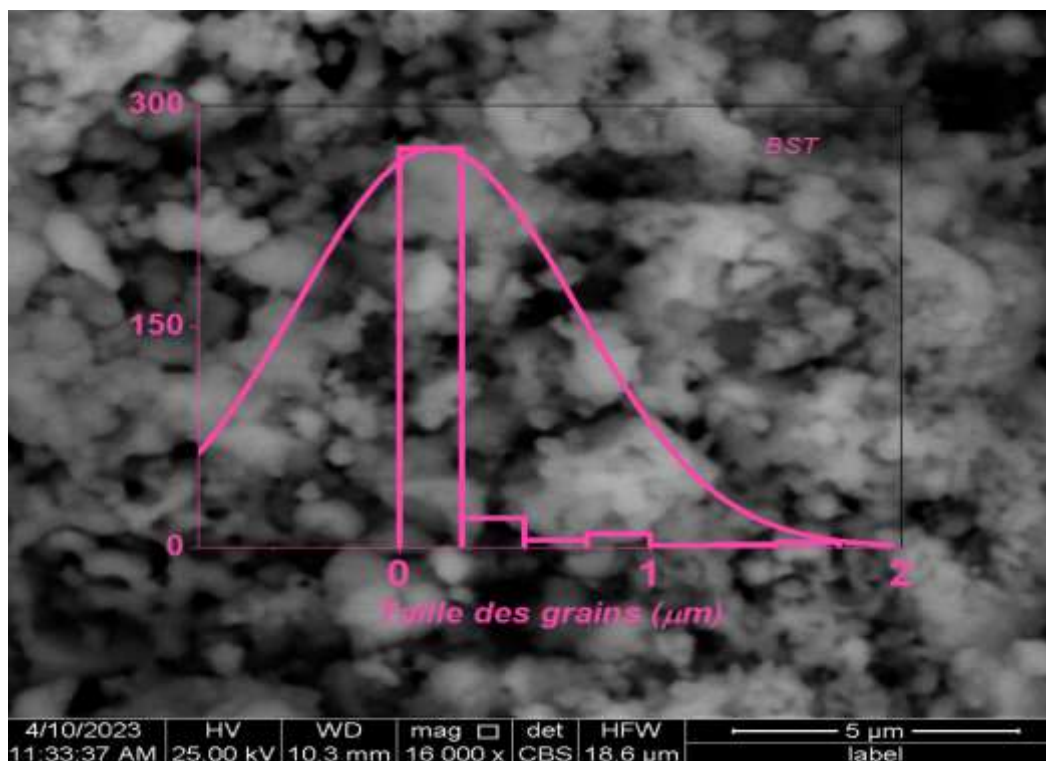


Fig III.2 : Photos MEB de la phase BST

III.3.3 Le microanalyse EDX

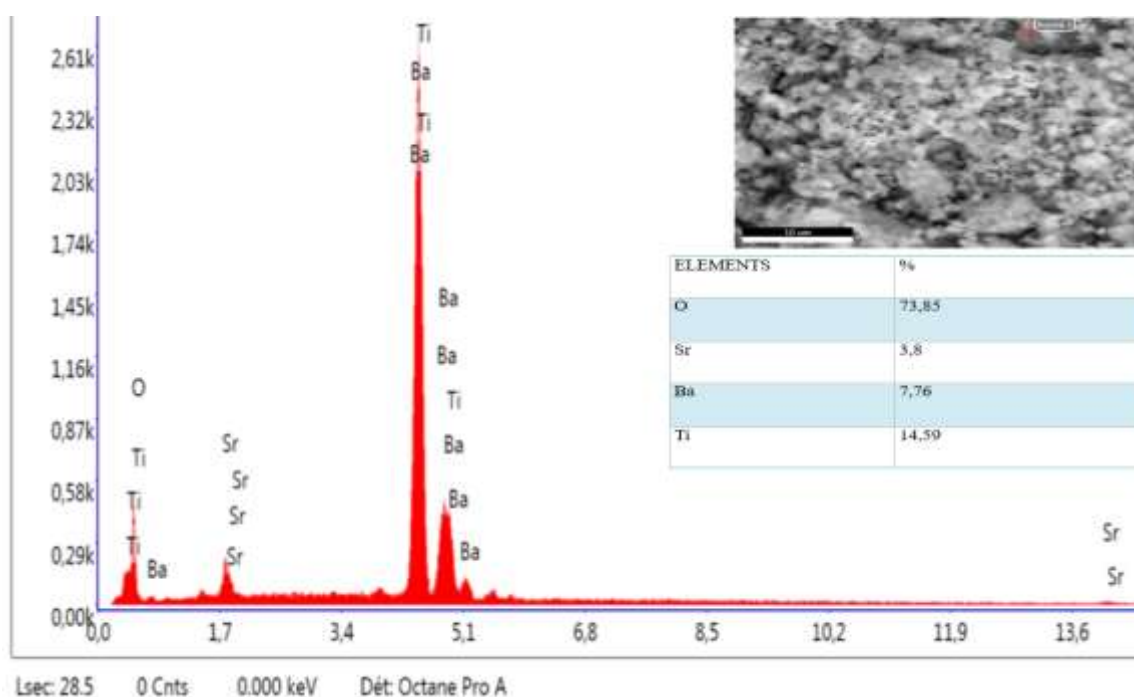


Fig III.3.2 : EDX 25 kV de BST avec grossissement de 8013 un et résolution de 127,4(eV).

III.4 Caractérisation par diffraction de Rayon X (DRX)

Les diffractogrammes de RX de composé $(\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})\text{TiO}_3$ qui sont élaboré par voie solide à 1050°C pendant 3h sont présentés sur la figure III.4. Le poudre solide synthétisé présentent de diagramme de rayons X de matériaux bien cristallisés (pics intenses).

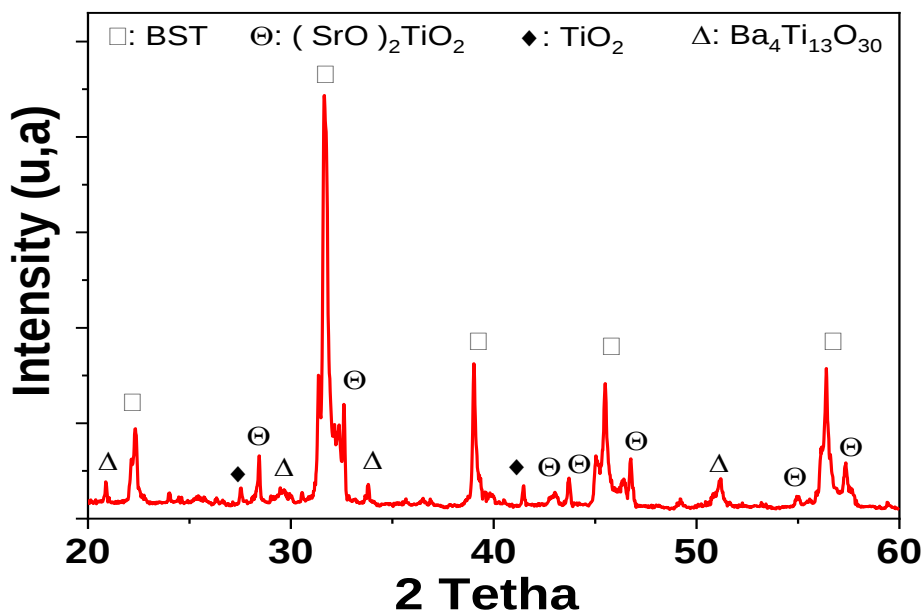


Fig III.4 : Diffractogrammes des rayons X de céramique BST

L'analyse de ces spectres par la comparaison entre les fiches ASTM N° de la pérovskite BaTiO_3 dopé Sr et le diagrammes de diffraction obtenus montre que nos poudres cristallisent dans une phase de type pérovskite pur de structure cubique de groupe spatial Pm-3m et pic plus intense (pic situé à $2\theta = 31.63^\circ$) dans le plan cristallin (1 1 0), avec la présence des phases secondaire $(\text{SrO})_2\text{TiO}_2$ avec une structure tétragonale (pic situé à $2\theta = 31.34^\circ$), $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$ orthorhombique avec des traces de ne réagir pas dans la réaction (TiO_2) se forme tétragones.

Conclusion Général

Ces travaux de recherche avaient donc pour objectifs l'élaboration et la caractérisation de matériaux céramiques piézoélectrique par la méthode de synthèse classique céramique .

Dans le but de comprendre l'influence des taux de dopage (strontium) sur le développement des structures et microstructures de la simple pérovskite BaTiO_3 et de la série des pérovskites. Nous nous sommes intéressés à la synthèse des céramiques par méthode conventionnelles, leurs mise en forme et à leurs caractérisations.

La synthèse de nos composé est basée sur la réaction à l'état solide obéirais à le processus

de calcination à partir de mélanges de poudres constitués de carbonates et d'oxydes

(BaCO_3 , SrO , TiO_2) chauffé à 1050°C pendant 3h. Pour la caractérisation physico-chimique

de BST , nous avons utilisé les techniques suivantes : MEB, IR, DRX.

Les différents résultats obtenus nous ont permis d'arriver aux conclusions suivantes :

- L'analyse morphologique réalisée par MEB a révélé une distribution granulaire avec différentes tailles de grains. La taille moyenne de grain en nm avec une petite porosité inter granulaires et agglomération et avec de poudre synthétisée résiduelle sur les grains qui rendent la microstructure moins compacte.
- L'analyse des échantillons par infrarouge signale que les vibrations caractéristiques d'un composé pérovskite de formule BST sont présents.
- La caractérisation par DRX montre que nos poudres cristallisent dans une phase de type pérovskite non pur, avec la présence de phase secondaire cubique $(\text{SrO}_2)\text{TiO}_2$ avec des traces de ne réagir pas dans la réaction (TiO_2)

Résumé

Motivé par la grande croissance présentée dans la dernière décennie dans la recherche sur les céramiques piézoélectriques et le fait que certains systèmes céramiques, tels que ceux à base de strontium, ont déjà été identifiés comme des candidats prometteurs pour le remplacement du titanate de zirconate de plomb (PZT) dans ses applications technologiques, a été proposé comme objectif de ce travail, d'étudier l'influence de l'ajout de Sr sur les propriétés physico-chimiques du matériau, présentées par le système $Ba_{(1-x)}Sr_xTiO_3$ (BST).

Les poudres du composé étudié ont été réalisées par réaction à l'état solide en utilisant les précurseurs $BaCO_3$, SrO et TiO_2 , ensuite les céramiques synthétisées sont calcinées à $T=1050^\circ C$. Où il a été possible d'obtenir des compositions pour $x = 0,4$. La caractérisation structurale a été réalisée à l'aide de techniques de diffraction des rayons X (DRX) et de spectroscopie IR. Les aspects morphologiques et compositionnels des échantillons calcinés ont été étudiés par microscopie électronique à balayage (MEB).

Mots clés : piézoélectriques, céramique, BST, DRX, MEB, IR.

المخلص

بدافع من النمو الكبير الذي تم تقديمه في العقد الماضي في البحث عن السيراميك الكهروضغطي وحقيقة أن بعض أنظمة السيراميك، مثل تلك القائمة على السترونتيوم، قد تم تحديدها بالفعل كمرشحين واعددين لاستبدال تيتانات الرصاص الزركوني على الخواص الفيزيائية والكيميائية Sr في تم اقتراح التطبيقات التكنولوجية كهدف من هذا العمل، لدراسة تأثير إضافة (PZT) $Ba_{(1-x)}Sr_xTiO_3$ (BST) للمادة، التي قدمها النظام.

ثم يتم، TiO_2 و SrO و $BaCO_3$ تم إنتاج مساحيق المركب المدروس عن طريق التفاعل في الحالة الصلبة باستخدام السلائف درجة مئوية. حيث كان من الممكن الحصول على تركيبات لـ $x=0.4$. تم إجراء $T = 1050$ تحميص السيراميك المركب عند وتقنيات التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء. تمت دراسة الجوانب (XRD) التوصيف الهيكلي باستخدام تقنيات حيود الأشعة السينية (MEB) المورفولوجية والتركيبية للعينات المكلسة عن طريق المسح المجهر الإلكتروني (الإلكتروني).

الكلمات المفتاحية: BST, MEB, DRX, كهروضغطية، سيراميك:

Abstract

Motivated by the great growth presented in the last decade in the research on piezoelectric ceramics and the fact that certain ceramic systems, such as those based on strontium, have already been identified as promising candidates for the replacement of lead zirconate titanate (PZT) in its technological applications, was proposed as the objective of this work, to study the influence of the addition of Sr on the physico-chemical properties of the material, presented by the system $Ba_{(1-x)}Sr_xTiO_3$ (TSB).

The powders of the compound studied were produced by reaction in the solid state using the precursors BaCO₃, SrO and TiO₂, then the ceramics synthesized are calcined at T=1050C°. Where it was possible to obtain composition for x=0.4. Structural characterization was performed using X-ray diffraction (XRD) and IR spectroscopy techniques. The morphological and compositional aspects of the calcined samples were studied by scanning electron microscopy (SEM).

Keywords : piezoelectric, ceramic, BST, DRX, SEM, IR.

Références Bibliographiques

- [1] Roukos, R. (2015). Transitions de phases dans des oxydes complexes de structure pérovskite : cas du système $(1-x) \text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3-x\text{CaTiO}_3$ (Doctoral dissertation, Université de Bourgogne).
- [2] Johnsson, M., & Lemmens, P. (2007). Crystallography and chemistry of perovskites. Handbook of magnetism and advanced magnetism materials.
- [3] H. Bayou, Y. Kerroud, M. Benamira, K. Telmani, W. Remache, and N. Boutal, “Elaboration et caractérisation de quelques oxydes mixtes de type pérovskite à base de titane : application à la dégradation photocatalytique d ’ un colorant cationique .,” 2022.
- [4]A. Hizebry, Propagation de fissures dans les céramiques piézoélectriques de type PZT : effet de dopage au potassium et au niobium, thèse doctorat en génie des matériaux, Lyon (France) ,2007.
- [5]C. Millon, Contributions à l’étude de procédés de réalisation de structures métal/PZT/métal Sur silicium pour microsystèmes piézoélectriques, thèse doctorat en dispositifs de l’électronique intégrée, INSA Lyon (France), 2003
- [6]BOUAM HADJER ET SOUFI CHAHRAZAD « ETUDE COMPARATIVE SUR LA SYNTHÈSE DES OXYDES MIXTES DE STRUCTURE PEROVSKITE .2022
- [7]R.C. Smith, Smart Material Systems – Model development, Society of Industrial and Applied Mathematics, Philadelphia (USA), 2005.
- [8] W.G. Cady, Piezoelectricity, McGraw-Hill, New York (USA), 1946.
- [9] Jaber, N. (2015). Etude des films minces de BiFeO_3 dopé Ga déposés par ablation laser combinatoire: caractérisation structurales, piézoélectriques et ferroélectriques (Doctoral dissertation, Tours).
- [10] Courjon, D., & Bainier, C. (2001). Le champ proche optique : Théorie et applications. Springer Science & Business Media.
- [11] H. Bayou, Y. Kerroud, M. Benamira, K. Telmani, W. Remache, and N. Boutal, “Elaboration et caractérisation de quelques oxydes mixtes de type pérovskite à base de titane : application à la dégradation photocatalytique d ’ un colorant cationique .,” 202.

- [12] Bah, M. (2014). Synthèse et propriétés fonctionnelles de céramiques et monocristaux piézoélectriques sans plomb (K, Na) NbO₃ (Doctoral dissertation, Tours).
- [13] S. S. Sous and S. Hamid, “Elaboration et caractérisation des céramiques poreuses à base de BaTiO₃,” 2020.
- [14] Ling Ju, Master of Science in Chemistry, Synthesis and Investigation on Phase Transition of BaTiO₃ and Cr³⁺ -Doped BaTiO₃ Nanocrystals, Waterloo, Ontario, Canada, (2009).
- [15] S.Nenez. Céramiques diélectriques commandable pour applications micro-ondes : composites à base de titanate de baryum-strontium et d'un oxyde non ferroélectrique. Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, (2001).
- [16] S.L.Swartz. Topics in electronic ceramics. IEEE transaction on electrical insulation.25. (5), 935, (1990). [16] M. Bertin. J. B. Faraux et J. Renault, Milieu diélectrique et milieu aimanté. Dunod, Paris (1984).
- [17] W.D.Kingery. Intoduction to ceramics. Wiley-interscience publication, John wiley and sons, New York (1996).
- [18]. M. Gonon, Advanced ceramics, cours, Faculté Polytechnique de Mons-Belgique, 2017.
- [19] Pechini, M.P., Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using same to the form a capacitor, 1967, Google Patents.
- [20] P. A. Notions, “Synthèse Et Caractérisation Des Céramiques CCTO Pures Et Dopées Au Baryum Et Au Lanthane”.
- [21] 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
- [22] F. Bouremmad, « Les manganites de type pérovskite : synthèse, structure cristalline et propriétés électriques et catalytiques » université mentouri – Constantine- Alegria- 2010
- [23] W.MAHBOUB « L'effet de dopage sur la structure de la composition pérovskite (Bi_{0.5}Na_{0.5}) Ti O₃ » mémoire de master. université Biskra -Algérie- 2019
- [24] : H.V. Alexandru, C. Berbecaru, F. Stanculescu, A. Ioachim, M. G. Banciu, M.I. Toacsen, L. Nedelcu, D. Ghetu, G. Stoica, “Ferroelectric solid solutions (Ba, Sr)TiO₃

- for microwave applications”, Mater. Sci. Eng. B, 118, 92-96, (2005).
- [25] : G. Fantozzi, S. Le Gallet, J. C. Nièpce, "Science & Technologies Céramiques", EDP Sciences 2011.
- [26] H. LIDJICI « étude, élaboration et caractérisation de céramiques piézoélectriques » thèse doctorat université Mentouri-Constantine -Algérie -2011
- [27]. T. LAMCHARFI. "Elaboration par voie hydrothermale et caractérisation des céramiques ferroélectriques de type pérovskite PZT dopées au Lanthane $Pb_{1-y}La_y(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ". These d'état en physique, l'Université de Bordeaux I. (2005).
- [28] H. Mostaghaci, and R.J. Brook. Ceram. Trans. J, Vol 84, p 203, (1985).
- [29] L. Smart, E. Moore, Masson Paris, (1997).
- [30] Boudaren, C. (2002). Thèse de doctorat d'état, Université de Constantine.
- [31] G. Pecchi et ses coll , “Structural ,magnetic and catalytic properties of perovskite type mixed oxides $LaMn_{1-y}Co_yO_3$ ($y=0.0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.0$) ”, J of Mol .Ctaly. A., Chem. 282,2008, pp. 158-166.
- [32] Doreir BENZEBEIRI, Synthèse, étude structural et caractérisations des céramiques PZT de type pérovskite $Pb_{1-x}Ca_x[(Zr_{0.53}, Ti_{0.47})_{0.75}Sb_{0.25}]O_3$, Mémoire de magistère, Université de Constantine, 2012.
- [33] I. Talha, Synthèse et caractérisation structurale d'un composé de type PBZT –PMI, Mémoire de master, Université de Biskra, 2017

- [34] Rousseau, J. J., & Gibaud, A. (2007). Cristallographie géométrique et radiocristallographie. Paris : Dunod.
- [35] Martin, J. (2012). Développement d'une méthode d'analyse quantitative du quartz dans différentes matrices par diffraction des rayons X combinée à la méthode Rietveld.
- [36] Chadli, I. (2017). Synthèse et caractérisation des sels précurseurs Par la méthode sol gel (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra).
- [37] Fodil, H. (2016). Etude physicochimique des oxydes mixtes $\text{BaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra).
- [38] Guymont, M. (2003). Structure de la matière : atomes, liaisons chimiques et cristallographie. Belin.
- [39] Choudar, F. Synthèse et caractérisation structurale des composés de structure de la fossite AMO_2 .
- [40] Necira, Z. (2018). Étude de système quaternaire $x\text{PbZrO}_3\text{-yPbTiO}_3\text{-zPb}(\text{Mg}_{1/3}, \text{Nb}_{2/3})_{1/2}\text{O}_3\text{-zPb}(\text{Ni}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{1/2}\text{O}_3$ près de la frontière morphotropique de phase (FPM) (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra).
- [41] Berti, G., Delhez, R., Norval, S., Peplinski, B., Tolle, E. et Verollet, J. (2004). Standardisation des méthodes de diffraction des rayons X sur poudre. Dans Materials Science Forum (Vol. 443, pp. 31-34). Trans Tech Publications Ltd.
- [42]WWW.Wékipidia.com

ANNEXE :

Date: 12/06/2023 Time: 10:22:08

File: 03

User: KHAYAT-PST31

Name and formula

Reference code: 01-070-3628
Compound name: Barium Strontium Titanium Oxide
ICSD name: Barium Strontium Titanium Oxide
Empirical formula: $\text{Ba}_{0.592}\text{O}_3\text{Sr}_{0.408}\text{Ti}$
Chemical formula: $(\text{Ba}_{0.592}\text{Sr}_{0.408})\text{TiO}_3$

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
Space group: Pm-3m
Space group number: 221
a (Å): 3,9850
b (Å): 3,9850
c (Å): 3,9850
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000
Calculated density (g/cm³): 5,59
Volume of cell (10⁶ pm³): 63,28
Z: 1,00
RIR: 9,69

Subfiles and quality

Subfiles: Corrosion
ICSD Pattern
Inorganic
Quality: Calculated (C)

Comments

ICSD collection code: 090006
Creation Date: 01/01/1970
Modification Date: 01/01/1970
ICSD Collection Code: 090006
Test from ICSD: REF Crystal Engineering
Test from ICSD: CLAS m-3m (Hermann-Mauguin) - Oh (Schoenflies)
Test from ICSD: PRS cP5
Test from ICSD: ANX ABX3
Test from ICSD: WYCK c b a
Calculated Pattern Original Remarks: REM K Sample is Ce-doped
Ba Sr Ti Ce O3: growth and crystal structure.

References

Primary reference: Calculated from ICSD using POWD-12++
Structure: Varatharajan, R., Santhanaraghavan, P., Jayavel, R., Bocelli, G., Right, L., Ramasamy, P.,

1 Of 2

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	3,98500	22,291	13,0
2	1	1	0	2,81782	31,729	100,0
3	1	1	1	2,30074	39,121	21,5
4	2	0	0	1,99250	45,486	32,0
5	2	1	0	1,78215	51,218	5,3
6	2	1	1	1,62687	56,522	29,3
7	2	2	0	1,40891	66,287	14,6
8	2	2	1	1,32833	70,887	2,4
9	3	1	0	1,26017	75,362	9,9
10	3	1	1	1,20152	79,748	4,2
11	2	2	2	1,15037	84,074	3,8
12	3	2	0	1,10524	88,366	0,9

Stick Pattern