N° d'ordre 02 /2022

THESE DE DOCTORAT

Présentée par

Mr : LAHRAR EL Houcine

Spécialité : Sciences et génie des matériaux et des procédés

Influence des substituants et/ou dopants sur les propriétés physico-chimiques des matériaux de type pérovskite à base de $PbTiO_3$

Thèse présentée et soutenue le samedi 08 janvier 2022 devant le jury composé de :

Nom Prénom	Titre	Etablissement	
Abdellah OULMEKKI	PES	Faculté des Sciences et Techniques-Fès	Président
Mounir EL HEZZAT	PH	Faculté des Sciences - Kenitra	Rapporteur
Ali MOULINE	PES	Faculté des Sciences - Meknès	Rapporteur
Noureddine IDRISSI KANDRI	PES	Faculté des Sciences et Techniques-Fès	Rapporteur
Farid ABDI	PES	Faculté des Sciences et Techniques-Fès	Examinateur
Jamil TOYIR	PES	Faculté Polydisciplinaire - Taza	Examinateur
EL Houssine EL GHADRAOUI Ahmed HARRACH	PES PES	Faculté des Sciences et Techniques-Fès	Directeur(s) de thèse
Mohammed ZOUHAIRI	Faculté des Sciences - Meknès		Invité

Laboratoire d'accueil : **L**aboratoire **P**rocédés, **M**atériaux et **E**nvironnement

Etablissement : Faculté des Sciences et Techniques de Fès

Dédicaces

Je dédie cet humble travail

A mes Chers et Respectueux Parents Mr. ***Alouane*** *et Mme.* ***Maria***

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

Je vous offre cet humble travail pour prouver que vous avez su combler tous mes sacrifices et ma grande tendresse. Que Dieu tout puissant vous bénisse et vous apporte santé et bonheur.

A mon frère jumeau ***El Hassane*** *et* ***ma sœur Fatimazahrae*** *pour leur encouragement et leur affection*

A ma famille en témoignage de mon profond respect.

A tous ceux qui m'ont aidé à l'élaboration de ce travail.

À la mémoire de ma grande mère ***Fatima*** *Qu'ALLAH lui accorde la miséricorde divine*

LAHRAR EL Houcine

Remerciements

A l'issue de la rédaction de cette recherche, je suis convaincu que la thèse est loin d'être un travail solitaire. En effet, je n'aurais jamais pu réaliser ce travail doctoral sans le soutien d'un grand nombre de personnes dont la générosité, la bonne humeur et l'intérêt manifestés à l'égard de ma recherche m'ont permis de progresser dans cette phase délicate de « l'apprenti-chercheur ».

Tout d'abord, je tiens à remercier mes directeurs de thèse Monsieur **El Houssine EL GHADRAOUI** et Monsieur **Ahmed HARRACH**, pour la confiance qu'ils m'ont accordée tout au long de la préparation de ce mémoire. Ainsi, je tiens à leur exprimer mon profond respect et mes vifs remerciements de m'avoir accueilli au sein de leurs unités de recherche et de m'avoir donné la belle opportunité de faire partie de leurs équipes. Je tiens également à exprimer mon grand respect et ma reconnaissance pour leurs qualités humaines qui sont très rares. J'ai toujours profité de leurs encouragements, de leurs conseils et de leur appui moral, aussi bien pour moi que pour tous les membres de l'équipe. Qu'ils trouvent ici ma plus profonde gratitude. Je vous remercie infiniment de m'avoir accepté tel que je suis.

Mes gratitudes vont également au Professeur Mr. **Abdellah OULMEKKI**, Directeur du Laboratoire Matériaux, Procédés et Environnement, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire, de façon à ce que je puisse réaliser ma thèse de doctorat. Je lui adresse mes vifs remerciements pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider mon jury de thèse.

Je remercie les rapporteurs de cette thèse Messieurs **Mounir El HEZZAT** professeur à la Faculté des Sciences de Kénitra, **Ali MOULINE** professeur à Faculté des Sciences de Meknès et **Noureddine IDRISSI KANDRI** professeur à la Faculté des Sciences et Techniques de Fès qui m'ont fait l'honneur de juger ce travail et d'en être rapporteurs.

Je remercie Mr. **Jamil TOYIR** professeur à la Faculté Polydisciplinaire de Taza, et Mr. **Farid ABDI** professeur à la Faculté des Sciences et Techniques de Fès d'avoir accepté d'examiner et de juger le travail de cette thèse.

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

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude au Professeur **Abdelaziz ZAROUALE** pour ses encouragements, ses discussion friteuses et pour le grand intérêt qu'il a apporté à mes réalisations.

Je souhaite remercier mes amis (Hafes, Issam, Yassine, Youssef, Ouafae, Malak, Mohammed, Hamza, Imane, …), sur qui j'ai toujours pu compter pour passer de bons moments de joie et de fête.

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

Résumé

Les matériaux ferroélectriques de type pérovskite $PbTiO_3$ présentent un grand intérêt en raison de leur structure relativement simple, de l'existence de phases ferroélectriques et de la possibilité de modifier leurs propriétés physico-chimiques par de nombreuses substitutions ioniques. De plus, ces matériaux présentent des propriétés physiques qui les rendent très utilisés dans de nombreuses applications dans des domaines variés.

Ce travail est consacré à l'élaboration et à la caractérisation de matériaux de type pérovskite à base de $PbTiO_3$ par différentes voies de synthèse (solide, sol-gel et hydrothermale), sous forme de poudres. Pour chaque voie de synthèse, différents paramètres ayant une influence sur la structure et les propriétés physico-chimiques ont été étudiés. En optimisant ces paramètres, il a été possible de réduire la température de la synthèse du $PbTiO_3$ à 200°C, au lieu de 900°C trouvée par la méthode conventionnelle et 700°C par la voie sol-gel. Ainsi, la voie hydrothermale a permis l'obtention des grains de petite taille avec une morphologie uniforme à partir des oxydes comme précurseurs à basse température (200°C). Les mesures physiques ont montré l'influence de la méthode de synthèse sur les propriétés diélectriques de $PbTiO_3$.

Ensuite, une étude sur le rôle des dopants (ou substituants), leurs incorporations dans la structure et leurs effets sur les propriétés physico-chimiques et diélectriques a été réalisée. Les propriétés structurales, microstructurales et diélectriques des matériaux $Pb_{1-x}M_xTiO_3$ élaborés par la voie hydrothermale ont été étudiées (M = alcalineux terreux et $0 \leq x \leq 1$). L'analyse par diffraction de rayons X a montré une cristallisation dans une phase de type pérovskite pure et que le strontium (Sr) peut substituer Pb avec une diminution de la valeur de la quadracité, c/a, entrainant une transition de la phase quadratique vers une phase pseudo-cubique. Pour le calcium (Ca), on obtient une structure type pérovskite pour $0 \leq x \leq 0,5$ avec une transformation de phase, confirmant une bonne incorporation de Ca dans la structure de $PbTiO_3$. La spectroscopie Raman a été utilisée comme technique efficace pour étudier l'évolution structurelle des matériaux étudiés $Pb_{1-x}M_xTiO_3$. L'analyse par microscopie électronique à balayage a montré que l'insertion de ces deux ions (Sr^{2+} et Ca^{2+}) dans la matrice de $PbTiO_3$ réduit fortement la taille des grains et affecte leurs formes. En outre, les résultats des mesures diélectriques effectuées sur ces matériaux ont montré que Sr et Ca influencent de façon notable la température de transition ferro - paraélectrique (Tm), le caractère diffus, la permittivité et les pertes diélectriques.

Mots clés : $PbTiO_3$, Sol-gel, Hydrothermale, DRX, RAMAN, Substitution, Ferroélectriques, Permittivité diélectrique, insertion, MEB, Matériaux, pertes diélectriques

Abstract

Ferroelectric materials of the $PbTiO_3$ perovskite type are of great interest because of their relatively simple structure, the existence of ferroelectric phases and the possibility of modifying their physicochemical properties by numerous ionic substitutions. Moreover, these materials present physical properties which make them very used in many applications in various fields.

This work is devoted to the elaboration and characterization of $PbTiO_3$ based perovskite materials by different synthesis routes (solid, sol-gel and hydrothermal), in powder form. For each synthesis route, different parameters influencing the structure and physicochemical properties have been studied. By optimizing these parameters, it was possible to reduce the temperature of the $PbTiO_3$ synthesis to 200°C, instead of 900°C found by the conventional method and 700°C by the sol-gel route. Thus, the hydrothermal route allowed to obtain small grains with uniform morphology from oxides as precursors at low temperature (200°C). Physical measurements showed the influence of the synthesis method on the dielectric properties of $PbTiO_3$.

Then, a study on the role of dopants (or substituents), their incorporation in the structure and their effects on the physicochemical and dielectric properties was performed. The structural, microstructural and dielectric properties of $Pb_{1-x}M_xTiO_3$ materials elaborated by the hydrothermal route were studied (M = earthy alkaline and $0 \leq x \leq 1$) X-ray diffraction analysis showed a crystallization in a pure perovskite-like phase and that strontium (Sr) can substitute Pb in its site with a decrease in the value of the quadracity, c/a, leading to a transition from the quadratic phase to a pseudo-cubic phase. For calcium (Ca), a perovskite-like structure is obtained for $0 \leq x \leq 0.5$ and a phase transformation $x \leq 0.5$ is observed, confirming a good incorporation of Ca into the structure of $PbTiO_3$. Raman spectroscopy was used as an effective technique to study the structural evolution of the studied materials $Pb_{1-x}M_xTiO_3$. Scanning electron microscopy analysis showed that the insertion of these two ions (Sr^{2+} and Ca^{2+}) into the $PbTiO_3$ matrix strongly reduces the grain size and affects their shapes. Moreover, the results of dielectric measurements carried out on these materials have shown that Sr and Ca have a significant influence on the ferro-para electric transition temperature (T_m), the diffuseness, the permittivity and the dielectric losses.

Keywords: $PbTiO_3$, Sol-gel, Hydrothermal, XRD, RAMAN, Substitution, Ferroelectric, Dielectric Permittivity, insertion, SEM, Materials, dielectric losses

Table des matières

Remerciements .....

Résumé .....

Introduction générale 1

CHAPITRE I :

Généralités et rappels bibliographiques

I.1 Généralités sur les matériaux de type pérovskite 6
I.1.1 Définition 6
I.1.2 Historique 6
I.1.3 Polarisation d'un ferroélectrique 8
I.1.4 Propriétés diélectriques 10
I.1.5 Point de Curie 10
I.1.6 Type de transition 11
I.1.7 Cycle d'hystérésis ferroélectrique 12
I.1.8 Classes cristallines 13
I.1.9 Classification des ferroélectriques 14
I.1.10 La piézoélectricité 15
I.1.11 La pyroélectricité 15
I.2 La structure type pérovskite ABO_3 16
I.2.1 Généralités 16
I.2.2 Structure type pérovskite 16
I.2.3 Types de pérovskite 18
I.2.4 Conditions de stabilité de la phase pérovskite 18
I.3 Classification des dopants 21
I.3.1 Dopants isovalents 21
I.3.2 Dopants accepteurs 21
I.3.3 Dopants donneurs 21
I.3.4 Dopants polyvalents 22

CHAPITRE II :

Méthodes de synthèse et techniques de caractérisation

II.1 Les techniques d'élaboration d'une céramique 26
II.1.1 Introduction 26
II.1.2 Les produits de départ (les matières premières) 27
II.1.3 Mélange et broyage 27
II.1.4 Chamottage ou calcination 27

II.1.5 Broyage de chamotte 28
II.1.6 La mise en forme et le frittage 28
II.2 Les méthodes d'élaboration des poudres céramiques 31
II.2.1 Synthèse de la poudre $PbTiO_3$ par la voie solide 31
II.2.2 Synthèse de la poudre $PbTiO_3$ par la voie sol gel 33
II.2.3 Synthèse de la poudre $PbTiO_3$ par la voie hydrothermale 38
II.3 Les méthodes de caractérisations physico-chimiques des matériaux 41
II.3.1 Diffraction des Rayons 41
II.3.2 Affinement structural 43
II.3.3 Spectroscopie Raman 44
II.3.4 La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et la spectroscopie de dispersion en énergie des rayons X (SDE) 46
II.3.5 Les mesures des propriétés diélectriques 47
II.4 Conclusion 50

CHAPITRE III :

Elaboration et caractérisation du Titanate de Plomb ($PbTiO_3$)

III.1 Les propriétés du titanate de plomb, $PbTiO_3$ 54
III.1.1 Les propriétés structurales de $PbTiO_3$ 54
III.1.2 Le dopage de $PbTiO_3$ 56
III.1.3 Les applications du titanate de plomb $PbTiO_3$ 57
III.2 La synthèse du Titanate de Plomb (PT) 57
III.2.1 Synthèse de la poudre $PbTiO_3$ par voie solide 57
III.2.1.1 Cycle de Calcination 58
III.2.1.2 Caractérisation des poudres par diffraction de rayons X 59
III.2.1.3 Caractérisation par Microscopie Electronique à Balayage MEB 63
III.2.1.4 La spectroscopie de dispersion en énergie des rayons X 67
III.2.1.5 La caractérisation par Spectroscopie Raman 68
III.2.1.6 Études des propriétés diélectriques 70
III.2.1.7 La loi d'Uchino modifiée 71
III.2.2 Synthèse de la céramique $PbTiO_3$ par voie sol-gel 72
III.2.2.1 Caractérisation par diffraction des rayons X, DRX 74
III.2.2.2 Analyse par MEB 76
III.2.2.3 Étude vibrationnelle 77
III.2.2.4 Études des propriétés diélectriques 79
III.2.3 Synthèse de $PbTiO_3$ par la voie hydrothermale 80

III.2.3.1 Caractérisation par diffraction de rayons X 81
III.2.3.2 Contrôle de la morphologie (MEB) 84
III.2.3.3 La spectroscopie X à dispersion d'énergie (SDE) 86
III.3.2.1 Étude vibrationnelle par spectroscopie Raman 87
III.2.3.5 Propriétés diélectriques de la céramique $PbTiO_3$ 88
III.3 Conclusion 89

CHAPITRE IV :
Elaboration et Caractérisation du Titanate de Plomb dopé au Sr (PT:Sr)

IV.1 Introduction 95
IV.2 Elaboration et caractérisation physico-chimique du composé $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$ 95
IV.2.1 Synthèse des céramiques $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) par la voie hydrothermale 95
IV.2.2 Caractérisation des céramiques de Titanate de Plomb dopé au Strontium 97
IV.3.2.1 Caractérisation structurale par diffraction des rayons X 97
IV.2.2.2 Spectroscopie Raman 108
IV.2.2.3 Caractérisation par microscope électronique à balayage 114
IV.2.2.4 La spectroscopie X à dispersion d'énergie (SDE) de $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$ 122
IV.2.2.5 Etude diélectrique 126
IV.2.2.5 Transition diffuse 137
IV.3 Conclusion 139

CHAPITRE V :
Elaboration et Caractérisation du Titanate de Plomb dopé au Calcium (PT:Ca)

V.1 Introduction 145
V.2 GENERALITES 146
V.2.1 Etude bibliographique sur le Titanate de Calcium 146
V.2.2 Propriétés de $CaTiO_3$: 148
V.2.3 Structure de la phase $CaTiO_3$ 149
V.2.4 Les applications de $CaTiO_3$ 151

V.2.5 Synthèse de $CaTiO_3$ par voie hydrothermale 151
V.2.6 Caractérisation de la phase $CaTiO_3$ par DRX 152
V.2.7 Caractérisation de $CaTiO_3$ par spectroscopie Raman..... 154
V.2.8 Caractérisation microstructurale..... 155
V.3 La synthèse du Titanate de Plomb dopé avec Ca:($Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$) 157
V.3.1 Synthèse des poudres $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) par la voie hydrothermale..... 157
V.3.2 Caractérisation par difractions des rayons X..... 159
V.3.3 Spectroscopie Raman 172
V.3.4 Caractérisation microstucturale..... 179
V.3.5 Spectroscopie X à dispersion d'énergie (SDE) de $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$..... 183
V.3.6 Caractérisation diélectrique..... 187
V.3.7 Transition de la phase diffuse..... 197
V.4 Conclusion 199
Conclusion générale 209

Liste des figures

Chapitre I :

Figure I.1 : Les différents types de polarisation.	9
Figure I.2 : Schéma représentatif de l'évolution de la permittivité diélectrique et de polarisation spontanée en fonction de la température pour une transition du premier ordre (a) et pour une transition du deuxième ordre (b).	11
Figure I. 3 : Cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique P = f(E).	12
Figure I.4 : Evolution du cycle d'hystérésis électrique en fonction de la température.	13
Figure. I.5 : Organigramme des classes cristallines.	13
Figure. I.6 : Principales différences caractéristiques entre ferroélectrique classique (a) et relaxeur (b).	14
Figure. I.7 : Illustration de l'effet direct (a) et l'effet inverse (b) de la piézoélectricité.	15
Figure I.8 : Structure pérovskite.	17
Figure I.9 : Les huit octaèdres présents dans la structure pérovskite.	17
Figure I.10 : Directions de déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre BO_6.	17
Figure I.11 : Maille de la pérovskite simple ABO_3.	19

Chapitre II :

Figure II.1 : Principales étapes de préparation d'une céramique.	26
Figure II.2 : Mortier en agate.	27
Figure II.3 : Illustration de la presse uniaxiale à froid utilisée pour le compactage de la poudre.	29
Figure II.4 : Les mécanismes de transfert de matières.	30

Figure II.5 : Cycle thermique du frittage.	33
Figure II.6: Modèle de gélification par voie PEM.	35
Figure II.7 **:** Etapes du procédé de déstabilisation de solutions colloïdales.	36
Figure II.8 : Organigramme de préparation de la poudre $PbTiO_3$ par voie sol-gel.	37
Figure II.9 : Composants de l'autoclave utilisé en synthèse hydrothermale.	39
Figure II.10 : Schéma de la synthèse par la voie hydrothermale.	41
Figure II.11 : Dispositif de diffraction des Rayons X.	42
Figure II.12 : Interactions photons-matière et processus de diffusion Raman. Les entiers affectés aux niveaux d'énergie V sont arbitraires.	45
Figure II.13 : Spectroscopie Raman.	46
Figure II. 14 : Microscopie électronique à balayage.	47
Figure II. 15 : Dispositif expérimental des mesures diélectriques.	48
Figure II.16 : Circuit équivalent d'un condensateur diélectrique avec pertes.	49

Chapitre III :

Figure III.1 : Le diagramme binaire du système $PbO\text{-}TiO_2$.	54
Figure III.2 : Structure $PbTiO_3$, (a) : maille en phase ferroélectrique ($T<T_c$), (b) : maille cubique en phase paraélectrique ($T>T_c$).	55
Figure III.3 : Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres $[BO_6]$	55
Figure III.4 : Etape d'élaboration de $PbTiO_3$ par voie solide.	58
Figure III.5 : Cycle de calcination de la poudre PT.	59
Figure III.6 : Diffractogrammes RX de la poudre $PbTiO_3$ calcinée à différentes températures (700,800, 900 et 1000°C).	60

Figure III.7 : Affinement Rietveld du composé $PbTiO_3$ calciné à 900°C.	61
Figure III.8 : Mise en forme des pastilles du matériau $PbTiO_3$ pour le frittage classique.	65
Figure III.9 : Cycle thermique de frittage de pastilles de PT.	66
Figure III.10 : Pastille enrobée.	66
Figure III.11 : Image MEB de la pastille PT préparée par voie solide et frittée à 1100 °C /4h.	67
Figure III.12 : Analyse SDE de l'échantillon PT fritté à 1100 °C (4h).	68
Figure III.13 : Spectres Raman de PT pur préparé par voie solide et calciné à 900°C/4H.	69
Figure III.14 : Déconvolution du spectre Raman du $PbTiO_3$.	70
Figure III.15 : Evolution de la constante diélectrique de $PbTiO_3$ fritté à 1100°C/4H.	71
Figure III.16 : Modélisation du comportement diffus du composé $PbTiO_3$.	72
Figure III.17 : Les différentes étapes de préparation des poudres céramiques $PbTiO_3$ préparées par voie sol-gel.	73
Figure III.18 : Cycle thermique de calcination du $PbTiO_3$ élaboré par la voie sol-gel.	74
Figure III.19 : Spectres DRX de PT préparé par voie sol gel à 600, 700, 800°C /4h.	75
Figure III.20 : Cycle thermique de frittage.	76
Figure III.21 : Image MEB de la pastille PT préparée par voie sol gel et frittée à 1100 °C /4h.	77
Figure III.22 : Spectre Raman de PT pur préparé par voie sol gel et calciné à 700°C/4H.	78
Figure III.23 : Déconvolution du spectre Raman du $PbTiO_3$.	79
Figure III.24 : Evolution de la permittivité diélectrique de $PbTiO_3$ pure en fonction de la température pour différentes fréquences.	80

Figure III.25 : Les différentes étapes de préparation des poudres $PbTiO_3$ préparées par voie hydrothermale.	81
Figure III.26 : Diffractogramme des rayons X de la poudre de PT élaborée par voie hydrothermale et traitée à différentes températures pendant 24H.	82
Figure III.27 : Affinement Rietveld du composé $PbTiO_3$ préparé par la voie hydrothermale.	83
Figure III.28 : Cycle thermique de frittage de PT synthétisé par la voie hydrothermale.	85
Figure III.29 : Image MEB de la pastille PT préparée par la voie hydrothermale.	85
Figure III.30 : Analyse SDE d'échantillon PT élaboré par la voie hydrothermale.	86
Figure III.31 : Spectres Raman de PT pur préparé par voie hydrothermale.	87
Figure III.32 : Déconvolution du spectre Raman du $PbTiO_3$.	87
Figure III.33 : Evolution de la constante diélectrique du composé $PbTiO_3$ élaboré par la voie hydrothermale en fonction de la température.	88

Chapitre IV :

Figure IV.1 : Etapes de la synthèse des céramiques PST par la voie hydrothermale.	96
Figure IV.2 : Spectres DRX de $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) préparés par la voie hydrothermale.	98
Figure IV.3 : Zoom sur les pics (101) et (110) dans l'intervalle de $30 \leq 2\theta \leq 34$.	98
Figure IV.4 : Zoom sur le pic (111) dans l'intervalle de $38 \leq 2\theta \leq 40$.	99
Figure IV.5 : Affinement Rietveld pour les composés $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) synthétisé par la voie hydrothermale.	102
Figure IV.6.a : Evolution des paramètres de maille (a et c), en fonction du taux de Sr.	103
Figure IV.6.b : Evolution de la quadracité (c/a) et le volume de la maille en fonction du taux de Sr.	104

Figure IV. 7: Schéma explicatif de la structure de PS_xT, (a) : x = 0, (b) : $0,1 \leq x \leq 0,7$, et (c) : x=1.	106
Figure IV.8 : Variation de la taille des grains en fonction du taux de Sr dans $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$, élaborés par la voie hydrothermale.	107
Figure IV. 9 : Spectre Raman de $PbTiO_3$ pur.	108
Figure IV.10 : Spectres Raman de PST élaborés par la voie hydrothermale.	109
Figure IV.11 : Déconvolution du spectre Raman des composés $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) obtenus par la voie hydrothermale.	112
Figure IV.12 : Variations de la position et de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des modes $E(TO_2)$, $E(TO_3)$ et $A_1(TO_1)$ de $PbTiO_3$ en fonction du taux de strontium.	114
Figure IV.13 : Cycle de frittage des pastilles de $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$.	116
Figure IV.14 : Images MEB de la poudre $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$ (x= 0 ; 0,3 ; 0,5 ; 0,7) élaborée par voie hydrothermale.	118
Figure IV.15 : Images MEB des pastilles de PS_xT (x= 0 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,5 ; 0,6 et 0,7) synthétisées par la voie hydrothermale et frittées 4h à 1100°C.	120
Figure IV. 16 : Variation de la taille des grains des pastilles de $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$ frittées à 1100°C pendant 4 heures.	121
Figure IV.17 : Evolution de la taille des grains des poudres PS_xT non frittées et des pastilles frittées à 1100°C pendant 4H.	122
Figure IV.18 : L'analyse SDE des échantillons $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) préparés par la voie hydrothermale.	125
Figure IV.19 : Variation de pourcentage en Mole des éléments (Pb et Sr) obtenus par l'analyse SDE.	126
Figure IV.20.a : Evolution de ε_r en fonction de la température, à différentes fréquences, de la céramique $PbTiO_3$ frittée 1100°C pendant 4H.	127
Figure IV.20.b : Evolution de ε_r en fonction de la température, à différentes fréquences, de la céramique $Pb_{0,9}Sr_{0,1}TiO_3$ frittée 1100°C pendant 4H.	128

Figure IV.20.c : Evolution de ε_r en fonction de la température, à différentes fréquences, de la céramique $Pb_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$ frittée 1100°C pendant 4H.	128
Figure IV.20.d : Evolution de ε_r en fonction de la température, à différentes fréquences, de la céramique $Pb_{0,7}Sr_{0,3}TiO_3$ frittée 1100°C pendant 4H.	128
Figure IV.20.e : Evolution de ε_r en fonction de la température, à différentes fréquences, de la céramique $Pb_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$ frittée 1100°C pendant 4H.	129
Figure IV.20.f : Evolution de ε_r en fonction de la température, à différentes fréquences, de la céramique $Pb_{0,5}Sr_{0,5}TiO_3$ frittée 1100°C pendant 4H.	129
Figure IV.20.g : Evolution de ε_r en fonction de la température, à différentes fréquences, de la céramique $Pb_{0,5}Sr_{0,5}TiO_3$ frittée 1100°C pendant 4H.	129
Figure IV.21 : Variation de la température de transition Tm en fonction du taux de Sr des composés $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 0,6$).	131
Figure IV.22 : Variation du maximum de la constante diélectrique relative des composés $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 0,6$) en fonction du taux de Sr obtenues à deux fréquences (1KHz et 1,2MHz).	132
Figure IV.23 : Evolution des pertes diélectriques en fonction de la température et de la fréquence pour les céramiques $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 0,6$) frittés à 1100 °C.	135
Figure IV.24 : Variation des pertes diélectriques en fonction du taux de Sr pour une fréquence de 1KHz.	137
Figure IV.25 : Evolution de la loi d'Uchino de PS_xT (x = 0,0 ; 0,2 ; 0,4 et 0,6) dans le domaine para-électrique ($T > T_m$) à 1KHz.	138

Chapitre V :

Figure V.1 : Structure de la pérovskite idéale $CaTiO_3$.	147
Figure V.2 : Vue en perspective du réseau cristallin $CaTiO_3$.	147
Figure V.3 : Diagramme de phase du système $CaO\text{-}TiO_2$.	149

Figure V.4 : Transitions de phases et paramètres cristallins de $CaTiO_3$.	150
Figure V.5 : Etapes d'élaboration de la poudre pure de la céramique de CT, par voie hydrothermale.	152
Figure V.6 : Evolution des diffractogrammes de DRX de la poudre $CaTiO_3$ élaborée par voie hydrothermale et traitée à différentes températures.	153
Figure V.7 : Spectre Raman de $CaTiO_3$ préparé par voie hydrothermale.	154
Figure V.8 : Images MEB de la poudre CT élaboré par voie hydrothermale et frittée à 1100°C pendant 4heures.	156
Figure V.9 : Les différentes étapes de préparation des poudres des composés $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$, par voie hydrothermale.	158
Figure V. 10 : Diagrammes de diffraction des rayons X obtenus sur des poudres de $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) préparés par voie hydrothermale.	159
Figure V.11.a : Spectre des RX de $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 0,5$).	160
Figure V.11.b : Le zoom de pics (101) et (110) dans l'intervalle de $30° \leq 2\theta \leq 34°$.	160
Figure V.11.c : Zoom sur le pic (111) dans l'intervalle de $38° \leq 2\theta \leq 40°$.	161
Figure V.11.d : Spectres des RX de $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($0,6 \leq x \leq 0,9$).	162
Figure V.11.e : Spectres des RX de $CaTiO_3$ pur.	162
Figure V.12.a : Evolution des paramètres a et c de la maille des composés PC_xT ($0 \leq x \leq 0,5$).	164
Figure V. 12.b : Evolution du rapport c/a et du volume de la maille des composés PC_xT ($0 \leq x \leq 0,5$).	164
Figure V.13 : Affinement Rietveld pour les composés $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($0,5 \leq x \leq 1$) synthétisés par la voie hydrothermale.	166
Figure V.14 : Variation du volume de la maille unitaire orthorhombique et pseudo-cubique en fonction du %Ca.	167
Figure V.15 : Évolution des pourcentages des phases : orthorhombique et pseudo-cubique en fonction du %Ca.	168

Figure V.16: : Domaines d'existence de composé $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) à température ambiante.	169
Figure V.17 : Diagramme de Williamson-Hall des composé $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ (x=0,0 ; 0,5 et 1).	171
Figure V.18.a : Spectres Raman des poudres PC_xT (x = 0,0 et 0,1).	172
Figure V.18.b : Spectres Raman des poudres PC_xT ($0.1 \leq x \leq 0,9$) préparés par voie hydrothermale.	173
Figure V.18.c : Spectres Raman de $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ (x= 0,7 ; 0,9 et 1)	174
Figure V.19 : Déconvolution du spectre Raman des composés $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ (x = 0,0 ; 0,1 ; 0,3 ; 0,5 ; 0,7 ; 0,9 et 1) obtenus par la voie hydrothermale.	177
Figure V.20.a : Variation des fréquences des modes $E(TO_1)$ et $A_1(TO_1)$ en fonction du taux de calcium.	178
Figure V.20.b : Variation de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des modes $E(TO_1)$ et $A_1(TO_1)$ en fonction du taux de calcium.	179
Figure V.21 : Cycle thermique de frittage des composés PC_xT élaborés par la voie hydrothermale.	180
Figure V.22 : Micrographies par microscopie électronique à balayage des céramiques $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$: (a) x = 0,0 ; (b) x = 0,2 ; (c) x = 0,4 ; (d) x = 0,6 (e) x = 0,8 et (f) x= 1.	181
Figure V.23 : Évolution de la taille moyenne des cristallites et de la taille moyenne des grains des échantillons $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ en fonction de la concentration en Ca.	183
Figure V.24 : Spectres d'analyse SDE des échantillons $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) préparés par voie hydrothermale.	185
Figure V.25 : Variation du pourcentage massique des éléments (Pb, Ca, Ti et O) obtenus par l'analyse SDE.	186
Figure V.26 : Evolution de la constante diélectrique ε_r des composés PC_xT ($0 \leq x \leq 0,6$) préparés par voie hydrothermale et frittés à 1100°C pendant 4h en fonction de la température à différentes fréquences.	190
Figure V.27 : Variation de la température de transition Tm en fonction du taux de Ca des composés $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 0,6$).	192

Figure V.28 : Variation du maximum de la constante diélectrique relative des composés $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 0,6$) en fonction du taux de Ca pour une fréquence de 1KHz	192
Figure V.29 : Evolution des pertes diélectriques en fonction de la température et la fréquence pour les composés $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ frittés à 1100 °C pendant 4h.	196
Figure V.30 : Variation des pertes diélectriques en fonction du taux de Ca pour une fréquence de 1KHz.	197
Figure V.31 : Modélisation du comportement thermique paraélectrique ($T > T_m$) des céramiques $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ (x = 0,0 ; 0,1 ; 0,3 et 0,6) à 1 KHz.	198

Liste des tableaux

Chapitre I :

Tableau I.1 : Principaux matériaux ferroélectriques et historique.	7
Tableau I.2 : Évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance t	20

Chapitre II :

Tableau II. 1 : Les précurseurs utilisés pour la synthèse des céramiques.	31
Tableau II.2 : Les paramètres de synthèse.	38

Chapitre III :

Tableau III.1 : Dopants typiques des PT et leurs effets majeurs.	56
Tableau III.2 : Produits utilisés pour la synthèse de la poudre PT.	57
Tableau III.3 : Paramètres structuraux de la poudre $PbTiO_3$ calcinée à 900°C.	60
Tableau III.4 : Les paramètres structuraux affinés du $PbTiO_3$ calciné à 900°C.	62
Tableau III.5 : les positions atomiques affinés du $PbTiO_3$.	62
Tableau III.6 : Taille des grains et la largeur à mi-hauteur des raies du spectre RX de $PbTiO_3$	63
Tableau III.7 : Résultats d'analyse SDE réalisée sur l'échantillon de PT frittés à 1100 °C/4h.	68
Tableau III.8 : Précurseurs utilisés pour la synthèse des poudres PT.	73

Tableau III.9 : Paramètres structuraux de $PbTiO_3$.	76
Tableau III.10 : Modes Raman du PT et leurs fréquences.	78
Tableau III.11 : Les paramètres structuraux affinés du $PbTiO_3$.	83
Tableau III.12 : les positions atomiques affinés du $PbTiO_3$ élaboré par la voie hydrothermale.	84
Tableau III.13 : Résultats d'analyse SDE réalisée sur l'échantillon de PT.	86

Chapitre IV :

Tableau IV.1 : Les précurseurs commerciaux utilisés.	96
Tableau IV.2 : Les pics de diffraction RX et leurs positions pour $PbTiO_3$ et $Pb_{0,4}Sr_{0,6}TiO_3$.	100
Tableau IV.3 : Paramètres de maille des poudres PS_xT obtenus à partir d'affinement Rietveld.	102
Tableau IV.4 : Taille des grains et la largeur à mi-hauteur FWHM des composés $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 100$).	107
Tableau IV.5 : Taille des grains des céramiques $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$ des pastilles frittées à 1100°C (4h).	120
Tableau IV.6 : Comparaison des pourcentages en Mole des éléments Pb, Sr et Ti obtenus par l'analyse SDE.	125
Tableau IV.7 : Les propriétés physiques (T_m et ε_r) de $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 0,6$) obtenues à deux fréquences (1KHz et 1.2MHz).	131
Tableau IV.8 : Les pertes diélectriques des composés PS_xT en fonction du taux Sr pour deux fréquences de 1KHz et 1,2MHz.	136
Tableaux IV.9 : Valeurs de paramètres (γ, δ) de PS_xT pour une fréquence de 1KHz.	139

Chapitre V :

Tableau V.1 : Précurseurs utilisés dans la préparation de $CaTiO_3$.	151
Tableau V.2 : Valeurs des paramètres a et c, de la quadracité c/a et des volumes des mailles des composés PC_xT ($0 \leq x \leq 0.5$) élaborés par voie hydrothermale.	163
Tableau V.3 : Paramètres de maille des composés PC_xT ($0,5 \leq x \leq 1$) élaborés par voie hydrothermale obtenus à partir d'affinement de Rietveld.	167
Tableau V.4 : Taille moyenne des cristallites et la contrainte moyenne des composés $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 100$).	170
Tableau V.5 : Taille moyenne des grains des échantillons $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ frittés à 1100°C pendant 4heures en fonction de x.	182
Tableau V.6 : les pourcentages expérimentaux massiques et atomiques des éléments Pb, Ca, Ti et O obtenus par SDE pour les différents composés $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$.	186
Tableau V.7 : Les propriétés physiques (T_m et ε_r) de $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$) obtenues à deux fréquences (1KHz et 1.2MHz).	191
Tableau V.8 : Les pertes diélectriques des composés PC_xT en fonction du taux de Ca pour une fréquence de 1KHz.	196
Tableau V.9 : Valeurs de γ et δ des échantillons $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ en fonction de x à 1KHz.	199

INTRODUCTION GENERALE

Les matériaux de type pérovskite sont très étudiés en raison de leur structure relativement simple et la possibilité de modifier leurs caractéristiques physico-chimiques par des substitutions ioniques sur les sites A et/ou B de la structure ABO_3. Ces matériaux présentent un grand intérêt en raison de l'existence d'un nombre important de phases ferroélectriques. De plus ces matériaux se caractérisent par des propriétés physiques, diélectriques, électro-optiques, optiques non linéaires et électroniques performantes [1-4], qui en font des matériaux très utilisés dans de nombreuses applications dans différents domaines.

Le titanate de plomb ($PbTiO_3$) est un des matériaux modèles les plus étudiés du fait de ses propriétés ferroélectriques, piézoélectriques et pyroélectriques remarquables [5]. Ces diverses propriétés sont à l'origine de multiples applications performantes de ces matériaux à l'état massif, sous forme de couches minces, ou sous forme des fibres monocristallines, dans divers types d'appareils, tels que les condensateurs, les informations de stockage, les actionneurs piézoélectriques, les capteurs infrarouges et les transducteurs ultrasoniques dans les applications médicales et sonar [6-10].

Les propriétés physico-chimiques du titanate de plomb sont très sensibles à la substitution dans le site A ou site B, de leur structure pérovskite ABO_3 et peuvent être efficacement modifiées et contrôlées par insertion et/ou substitution avec différents éléments dopants [11,12]. Le rôle des substituants est généralement l'amélioration des propriétés de ce matériau en vue de ses adaptations à des applications bien spécifiques [13].

Jusqu'à présent, nombreux sont les chercheurs qui ont montré un grand intérêt pour optimiser l'application plus efficace du PT. Le dopage revêt une importance fondamentale pour le contrôle de la phase cristallographique et la modification des propriétés physiques. Une variété à différents substituants a été introduite dans le réseau de $PbTiO_3$, telles que le PFN [14], PLT [15] et PYT [16]. Dans cette étude, les cations Sr^{2+} et Ca^{2+} ont été choisi comme substituants isovalents des ions Pb^{+2} dans le but d'améliorer les propriétés physico-chimiques de $PbTiO_3$.

Plusieurs techniques ont été utilisées pour synthétiser les matériaux céramiques telles que la voie solide [17], co-précipitation [18], sol-gel [19] et aussi la voie hydrothermale [20].

Dans ce travail de recherche, l'un des procédés utilisés pour préparer les matériaux $PbTiO_3$, $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$ et $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ noté respectivement PT, PS_xT et PC_xT est le procédé hydrothermal. Cette méthode consiste en un traitement thermique sous pression dans un autoclave contenant une solution aqueuse en milieu basique en présence d'oxydes, d'hydroxydes ou de carbonate [21,22]. La réaction a lieu à une température comprise entre 100 et 374°C et une pression qui peut atteindre 15MPa.

Ce manuscrit se compose de cinq chapitres :

Le chapitre I : donne un rappel de quelques généralités sur les matériaux de type pérovskite et les propriétés ferroélectriques qui caractérisent cette famille de matériaux, ainsi que la description de la structure pérovskite.

Le chapitre II : décrit les procédés expérimentaux utilisés pour la synthèse et l'élaboration de nos matériaux (solide, sol-gel et hydrothermale) ainsi que les méthodes et les techniques de caractérisation physico-chimiques et diélectriques effectuées sur nos différents composés.

Le chapitre III : donne une étude bibliographique sur les propriétés physico-chimiques du titanate de plomb $PbTiO_3$. Ce derniers a été élaboré par les trois méthodes (voie solide, sol-gel et hydrothermale) et caractérisé par les différentes techniques de caractérisation (DRX, MEB, Spectroscopie Raman, et mesures diélectriques).

Le chapitre IV : présente la technique expérimentale utilisée pour la synthèse des matériaux $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$ $0 \leq x \leq 1$. Ensuite nous présentons les résultats des caractérisations physico-chimiques en fonction de la concentration de dopant (ou substituant) à l'aide de plusieurs techniques expérimentales.

Le chapitre V : présente une étude bibliographique sur les propriétés physico-chimiques de titanate de calcium. L'effet de la substitution des ions Pb^{2+} par des ions Ca^{2+} sur les propriétés structurales, microstructurales et diélectriques de $PbTiO_3$ a été étudié.

Enfin une conclusion générale résume l'essentiel de notre travail et les perspectives sur le développement d'autre méthodes pour l'amélioration des propriétés physico-chimiques de ces matériaux.

Références

[1] E. C. Souza and R. Muccillo, "Properties and applications of perovskite proton conductors." Materials Research 13 (2010) 385-394.

[2] H. Huang, L. Polavarapu, J. A. Sichert, A. S. Susha, "Colloidal lead halide perovskite nanocrystals: synthesis, optical properties and applications." NPG Asia Materials 8 (2016) 328-328.

[3] S. Bera and N. Pradhan, "Perovskite nanocrystal heterostructures: synthesis, optical properties, and applications." ACS Energy Letters 5 (2020) 2858-2872.

[4] J. N. Wilson, J. M. Frost, S. K. Wallace, A. Walsh, "Dielectric and ferroic properties of metal halide perovskites." APL Materials 7 (2019) 010901.

[5] H. S. Bhatti, S. T. Hussain, F. A. Khan, S. Hussain, "Synthesis and induced multiferroicity of perovskite $PbTiO_3$; a review." Applied Surface Science 367 (2016) 291-306.

[6] A. Castro, P. Ferreira, B. J. Rodriguez, "The role of nanoporosity on the local piezo and ferroelectric properties of lead titanate thin films." Journal of Materials Chemistry C (2015) 1035-1043.

[7] A. Šutka, M. Timusk, V. Kisand, E. Dauksta, "Fabrication of Lead Titanate $PbTiO_3$ Nanofiber Mats Via Electrospinning." International Journal of Applied Ceramic Technology 12 (2015) 117-121.

[8] N. P. Sherlock, and J. M. Richard. "Electromechanical nonlinearities and losses in piezoelectric sonar transducer materials." IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control 59 (2012) 1618-1623.

[9] Z. Nurbaya, and M. Rusop. "Low Leakage Current Density Behaviour of Nanofilms $PbTiO_3$ Based MIM Capacitor." Advanced Science Letters 20 (2014) 2258-2263.

[10] B. Fan, F. Liu, G. Yang, H. Li, G. Zhang, S. Jiang, Q. Wang. "Dielectric materials for high-temperature capacitors." IET Nanodielectrics 1 (2018) 32-40.

[11] Z. Xiao, J. Zhang, J. Zhu, H. Xu, "Hydrothermal Synthesis and Up-conversion Luminescence of Ho^{3+}/Yb^{3+} Co-doped $PbTiO_3$." Journal of inorganic and general chemistry 645 (2019) 1111-1117.

[12] A. Elbasset, T. Lamcharfi, F. Abdi, L. Mrharrab, S. Sayouri, "Effect of Doping with Cobalt or Copper on the Structure of Lead Titanate PT." Indian Journal of Science and Technology 8 (2015) 1.

[13] Zhang, Chengsong, et al. "Effect of elemental doping on the catalytic activity of ABO_3 perovskite oxides during low-pressure gas nitriding." Applied Surface Science 542 (2021) 148706.

[14] M. Zouhairi, E. H. El Ghadraoui, H. Bali, T. Lamcharfi, "Contribution to the preparation and physico-chemical characterization of lead-based perovskite $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$." Phys. Chem. News 63 (2012) 116-120.

[15] M. Zouhairi, O. El Ghadraoui, H. Bali, T. Lamcharfi, F. Abdi, & L. Mrharrab, " Synthesis and structural characterizations of hydrothermally processed $Pb_{1-x}La_xTi_{1-x/4}O_3$ ceramic powders." Phys. Chem. News 72 (2014) 42-48.

[16] A. Elbasset, L. Mrharrab, and S. Sayouri. "Studies of the Substitution Yttrium in $PbTiO_3$ Systems." Oriental Journal of Chemistry 33 (2017) 363.

[17] R. Velchuri, B. V. Kumar, V. R. Devi, G. Prasad, & M. Vithal, "Solid state metathesis synthesis of $BaTiO_3$, $PbTiO_3$, $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ and $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$." Ceramics International 36 (2010) 1485-1489.

[18] M. A. Gabal, "Synthesis and characterization of nanocrystalline $PbTiO_3$." Industrial & engineering chemistry research 50 (2011) 13771-13777.

[19] M. K. Gerges, M. Massaud and M. R. Gehad, "Structural, optical and electrical properties of $PbTiO_3$ nanoparticles prepared by Sol-Gel method." IJLRET 2 (2016) 42-49.

[20] R. Abirami, T. S. Senthil, S. Kalpana, L. Kungumadevi, & M. Kang, «Hydrothermal synthesis of pure $PbTiO_3$ and silver doped $PbTiO_3$ perovskite nanoparticles for enhanced photocatalytic activity." Materials Letters 279 (2020) 128507.

[21] J. Livage, "Hydrothermal synthesis of nanostructured vanadium oxides." Materials 3 (2010) 4175-4195.

[22] H. Hayashi and H. Yukiya, "Hydrothermal synthesis of metal oxide nanoparticles in supercritical water." Materials 3 (2010) 3794-3817.

CHAPITRE I

GENERALITES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

Dans ce chapitre, on présente une étude bibliographique sur les principales propriétés des matériaux ferroélectriques et quelques généralités sur la structure type pérovskite ABO_3 dans laquelle cristallise les matériaux étudiés, aussi on présente l'influence et l'intérêt des substituants sur les propriétés physico-chimiques sur ces matériaux.

I.1 Généralités sur les matériaux de type pérovskite :

I.1.1 Définition

Un matériau ferroélectrique possède une polarisation spontanée Ps même en absence d'un champ électrique extérieur. Celle-ci est susceptible d'être réorientée ou même renversée sous l'action des paramètres extérieurs [1] (champ électrique, contraint mécanique, …). Ce renversement est généralement réversible et est accompagné d'un cycle d'hystérésis qui est la signature ferroélectrique du matériau.

Lorsque la température augmente, le matériau ferroélectrique subit une transition de phase accompagnée d'une disparition de la polarisation spontanée Ps et un changement de symétrie du cristal. Cette température de transition s'appelle température de Curie-Weiss notée Tc [2].

A cette température de transition la permittivité diélectrique est maximale et le matériau passe d'une phase polaire à une phase non polaire.

I.1.2 Historique

L'étude du comportement ferroélectrique des matériaux a réellement commencé en 1940 [3], mais certains de ces matériaux étaient déjà connus quelques décades auparavant : le sel de Rochelle en 1921 [4] et le phosphate de potassium en 1935 [5] sont deux exemples qui ont été très largement étudiés.

Pour expliquer le comportement ferroélectrique, plusieurs modèles ont été établis et développés en se basant sur la liaison hydrogène comme élément principal de la ferroélectricité. Ces études ont été rapidement abandonnées à cause de la découverte, par Wul et Goldman [6], d'un nouveau matériau ferroélectrique sans liaison hydrogène, le titanate de baryum ou $BaTiO_3$, de structure cristalline relativement simple : la structure pérovskite. La voie a été alors ouverte pour la recherche de matériaux ferroélectriques cristallisant dans la structure pérovskite.

Vers la fin des années 50 du $20^{ème}$ siècle, une nouvelle classe de pérovskites à base de plomb et de métaux de transition, de formule générale $Pb(A_xB_y)O_3$, dite structure pérovskite complexe, a vu le jour suite à la synthèse du composé modèle $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN) [7]. Ce dernier présente une transition diffuse induisant une nouvelle famille de ferroélectriques : les composés ferroélectriques relaxeurs.

Les deux paramètres essentiels liées au phénomène de ferroélectricité permettant de classer les matériaux ferroélectriques sont la température de Curie Tc et la polarisation spontanée Ps, considérée comme la signature du matériau ferroélectrique. Le tableau I.1 donne ces deux paramètres pour les principaux composés ferroélectriques connus et étudiés.

Tableau I.1: Principaux matériaux ferroélectriques et historique [8-10].

Nom et formule chimique	**Température de Curie T_C (°C)**	**Polarisation spontanée, Ps ($\mu C/cm^2$)**	**Année**
Sel de Rochelle $NaC_4H_4O_6,4H_2O$	23	0.25	1921
Dihydrogèno Phosphate de Potassium KH_2PO_4 (KDP)	-150	4	1935
DihydrogènoArsenate de Potassium KH_2AsO_4	-177	5	1938
Dideutrium Phosphate de Potassium KD_2PO_4	-60	5.5	1942
Titanate de Baryum $BaTiO_3$	120	26	1945
Titanate de Plomb $PbTiO_3$	490	>50	1950
Niobate de Potassium $KNbO_3$	415	30	1951
TitanoZirconate de Plomb $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$	350	>40	1952

I.1.3 Polarisation d'un ferroélectrique

Un matériau ferroélectrique est constitué par des petites régions dans lesquelles les dipôles ont la même orientation. Par contre leurs directions dans les régions voisines forment des angles bien définis, et la frontière qui les sépare s'appelle paroi (des domaines).

A l'échelle macroscopique le matériau est neutre, mais il peut exister dans le matériau des groupements de molécules ou d'atomes dont les barycentres des charges positives et des charges négatives ne coïncident pas. Ce qui induit une polarisation permanente.

L'application d'un champ électrique tend à aligner des dipôles dans la direction du champ. Le vecteur polarisation P correspond en intensité, dans le cas d'un diélectrique polarisé, à la densité de charge liées à la surface des armatures. La polarisation est le résultat de plusieurs contributions (figure. I.1). Elle s'écrit sous la forme :

$$\mathbf{P_t = P_e + P_a + P_d + P_c} \qquad \text{Equation I.1}$$

P_e : Polarisation électronique **P_d :** Polarisation dipolaire

P_a : Polarisation ionique **P_c :** Polarisation interfaciale

• Polarisation électronique P_e

Elle provient du déplacement des centres de gravité du nuage électronique par rapport au noyau, provoque l'apparition de moments dipolaires dirigés suivant le champ électrique appliqué. Ce mécanisme s'établit en un temps très court, et persiste jusqu'à des fréquences élevées (10^{16} Hz).

• Polarisation ionique ou atomique P_a

Elle correspond à la vibration des ions les uns par rapport aux autres donnant naissance à une polarisation ionique ou atomique. Cette polarisation se manifeste à des fréquences plus basses que celles associées à la polarisation électronique. Leur polarisation est présente jusqu'à des fréquences de 10^{11}Hz.

• Polarisation dipolaire P_d

En l'absence du champ appliqué, les dipôles permanents sont initialement présents dans le matériau. Cependant, du fait de l'orientation spatiale aléatoirement nulle, sous l'action d'un champ électrique, ces moments ont tendance à s'orienter parallèlement à celui-ci et apporter ainsi leur contribution à la polarisation totale. Ce type de polarisation dépend fortement de la température, et il persiste jusqu'à des fréquences voisines de 10^8 Hz.

• **Polarisation par charge d'espace P_c**

Ce sont les porteurs de charges libres du matériau qui participent à la création de ce type de polarisation, sous l'action d'un champ appliqué, les électrons ou ions peuvent se déplacer et se concentrer au niveau des défauts du réseau cristallin (lacunes, ions en position interstitielles…) ou des joints de grains créant ainsi des dipôles. Cette polarisation se manifeste aux basses fréquences (10^3-10^5 Hz).

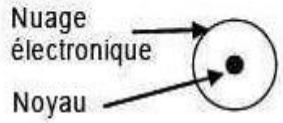
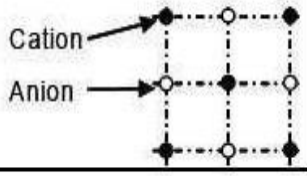
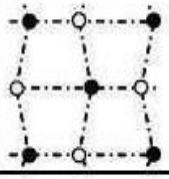
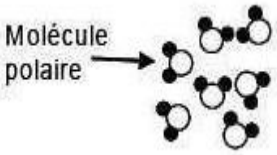
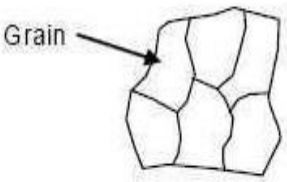
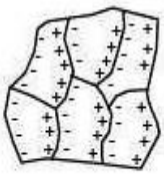
Durée d'établissement	Type de Polarisabilité	En l'absence de champ E=0	Sous champ électrique E →	Description
10^{-14} à 10^{-16} s	Electronique			Déplacement du centre d'inertie du nuage électronique par rapport au centre d'inertie du noyau des atomes
10^{-10} à 10^{-13} s	Ionique ou Atomique			Déplacement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

Figure I.1: Les différents types de polarisation [11].

I.1.4 Propriétés diélectriques

Les propriétés diélectriques d'un matériau sont dues à la polarisation de ce dernier à différents niveaux : électronique, atomique, moléculaire et macroscopique, lorsqu'il est soumis à l'action d'un champ électrique.

La description des propriétés diélectriques est souvent liée aux trois grandeurs vectorielles suivantes :

Le déplacement **D**

Le champ électrique **E**

La polarisation **P**

Pour un matériau linéaire, homogène et isotrope, ces trois grandeurs sont liées par les relations suivantes :

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi \mathbf{E} \qquad \text{Equation I.2}$$

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \varepsilon_0 (1+\chi)\, \mathbf{E} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \mathbf{E} = \varepsilon \mathbf{E} \qquad \text{Equation I.3}$$

χ : susceptibilité diélectrique

ε : permittivité diélectrique de matériau

ε_0 : permittivité diélectrique du vide

ε_r : permittivité diélectrique relative ($\varepsilon_r = \varepsilon/\varepsilon_0$)

I.1.5 Point de Curie

La polarisation spontanée décroit avec la température et s'annule au-delà de point de Curie [12]. 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 disparait. Au point de Curie, la permittivité diélectrique relative atteint une valeur maximale.

Quand $T=T_c$, la permittivité diélectrique relative atteint le maximum et le matériau passe d'un état polaire qui est ferroélectrique vers un état non polaire para électrique. L'expérience montre qu'il existe souvent des germes précurseurs de la phase basse température vis-à-vis de la phase haute température. Ces germes sont localement dans un état métastable. Ils correspondent à des fluctuations ferroélectriques dans une matrice para électrique. A l'approche de T_c ($T<T_c$), la taille de ces germes augmente jusqu'à l'ensemble du cristal.

Au-delà de T_c ($T > T_c$), le matériau étant devenu para électrique, la permittivité relative décroit et suit la loi de Curie Weiss :

$$\boldsymbol{\varepsilon_r} = \frac{C}{T - T_c} \qquad \text{Equation I.4}$$

C : constante de Curie, T : température (K), T_c : température de Curie Weiss (K)

I.1.6 Type de transition

Une transition de phase ferroélectrique peut être étudiée expérimentalement par des mesures diélectriques ou de polarisation. Habituellement on observe des anomalies des propriétés diélectriques à la température de Curie. La forme de l'évolution de la polarisation, de la constante diélectrique ou de toutes autres grandeurs physiques, dépend de la nature de la transition.

Dans le cas des matériaux ferroélectriques on peut distinguer deux types de transitions de phase :

- Transitions de phase du premier ordre ou discontinue : la polarisation spontanée décroit lorsque la température augmente, mais en subissant une chute au point de Curie (Figure. I.2.a), indiquant ainsi une transition du premier ordre. Elle peut être attribuée à une transition de phase, dite displacive, car elle est associée au déplacement d'un ou de plusieurs atomes par rapport aux autres, ce qui se traduit par une nouvelle structure.
- Transitions de phase du deuxième ordre ou continue : elle est caractérisée par des variations thermiques continues de la permittivité et de la polarisation. La température de Curie-Weiss T_0 est égale à la température de Curie T_c (Figure I.2.b).

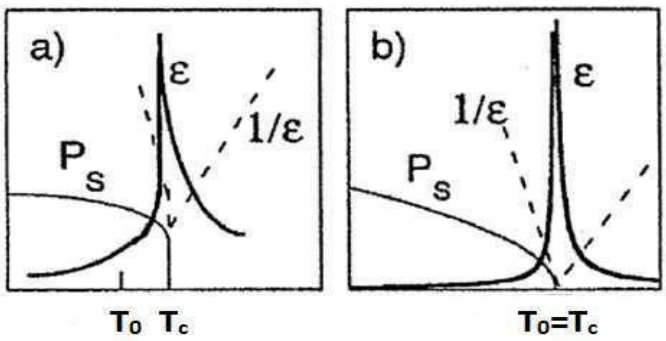


Figure I.2: Schéma représentatif de l'évolution de la permittivité diélectrique et de polarisation spontanée en fonction de la température pour une transition du premier ordre (a) et pour une transition du deuxième ordre (b) [13].

I.1.7 Cycle d'hystérésis ferroélectrique

Un matériau ferroélectrique est caractérisé par un cycle d'hystérésis qui décrit le changement de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué. Ce phénomène est illustré dans la figure I.3 présentant l'évolution de la polarisation P en fonction du champ électrique E.

En dessous de la température de Curie (Tc), T < Tc, le matériau est ferroélectrique, ce qui est mise en évidence par l'existence de ce cycle d'hystérésis. La polarisation de saturation, P_{Sat}, est atteinte lorsque tous les dipôles sont parallèles à la direction du champ appliqué. Lorsque le champ décroit, la polarisation décroit aussi et prend la valeur Pr, dite polarisation rémanente, quand le champ devient nul. La polarisation ne peut s'annuler qu'après l'application d'un champ égal au champ coercitif E_c.

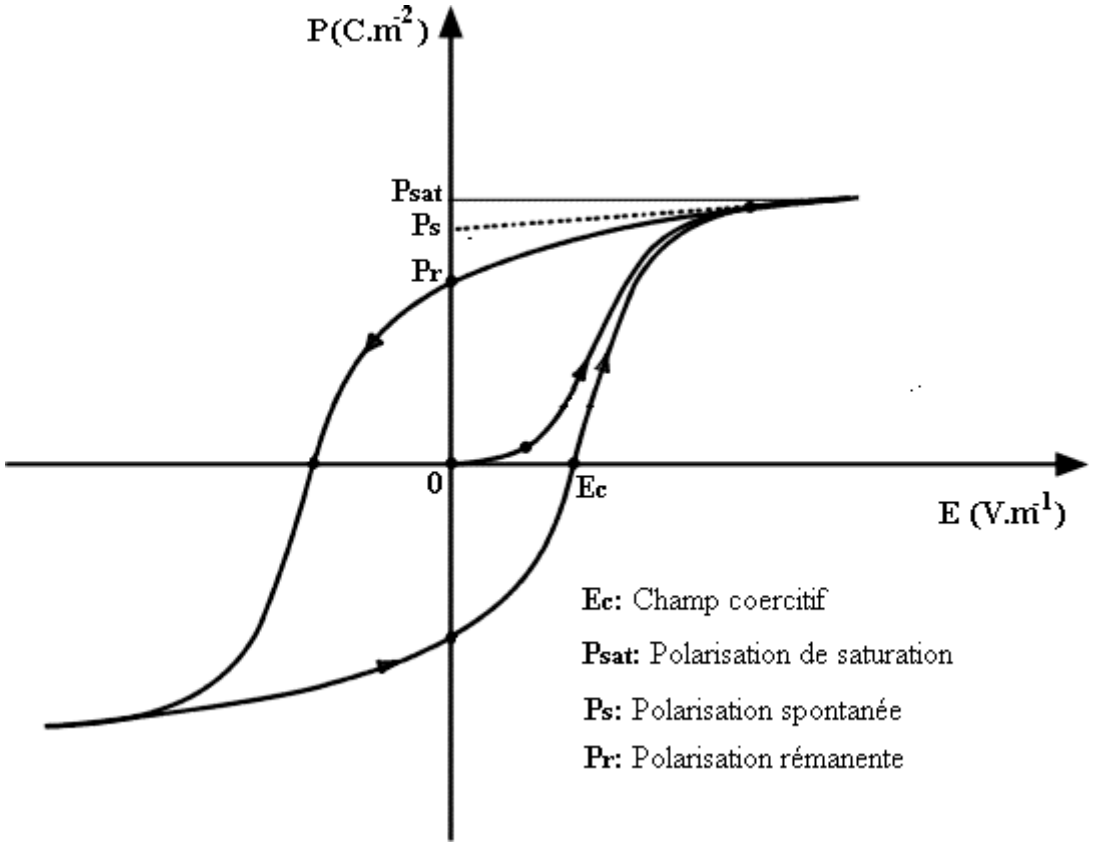


Figure I.3: Cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique P = f(E).

Au-dessus de la température de Curie, T >Tc le cycle d'hystérésis disparaît (figure I.4), le matériau est alors dans une phase paraélectrique.

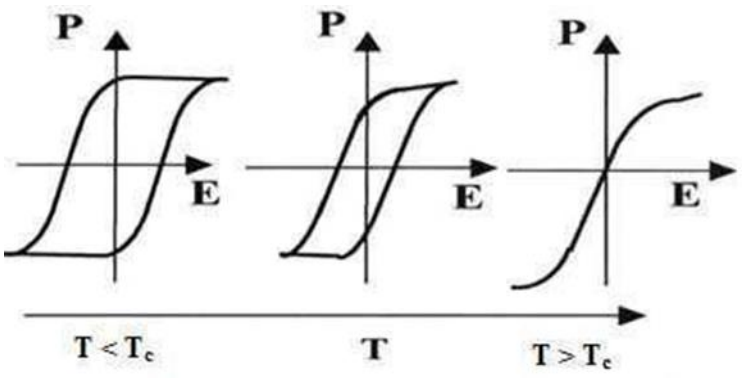


Figure I.4: Evolution du cycle d'hystérésis électrique en fonction de la température.

I.1.8 Classes cristallines

Il existe 32 classes cristallines dont 21 sont non centro-symétriques, parmi lesquelles 20 sont piézoélectriques. Pour que le matériau soit piézoélectrique, sa structure doit être non centro-symétrique. Parmi ces classes piézoélectriques, on trouve 10 qui sont pyroélectriques, c'est à dire des matériaux dont leur polarisation spontanée est sensible à la température. Enfin les matériaux ferroélectriques forment un sous-groupe des matériaux pyroélectriques, pour lesquelles la polarisation spontanée varie et peut être inversée sous l'effet d'un champ électrique extérieur. La figure I.5 résume la classification en classes cristallines des matériaux solides.

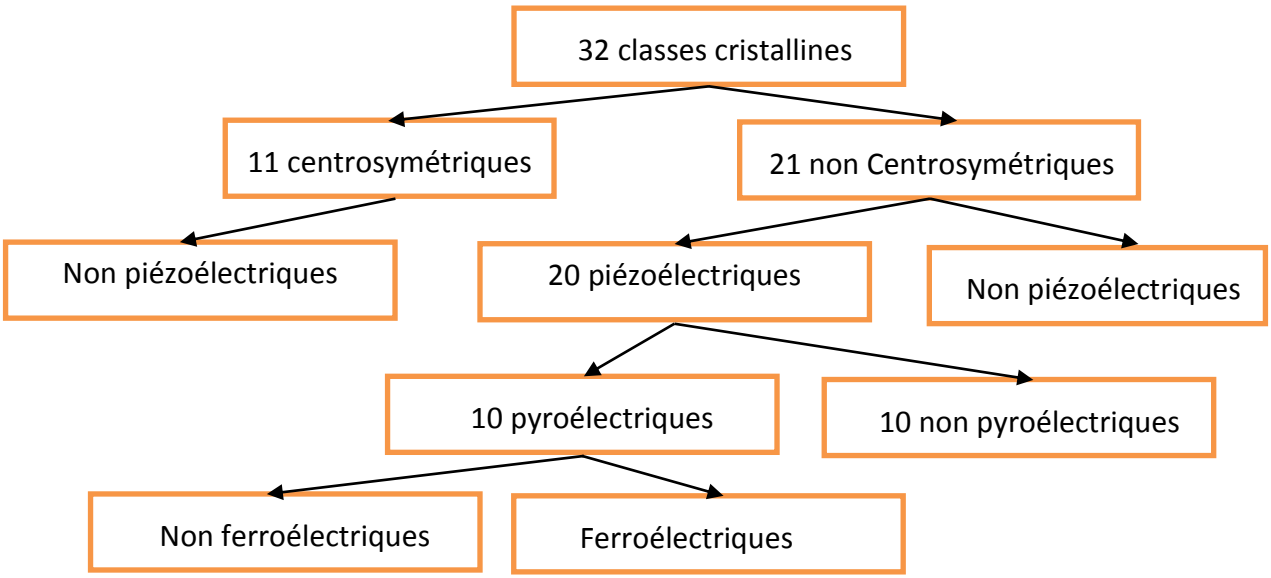


Figure I.5: Organigramme des classes cristallines.

I.1.9 Classification des ferroélectriques

Parmi les matériaux ferroélectriques, il est possible de distinguer, selon les caractéristiques de leurs transitions mais aussi par leur comportement en fréquence, les ferroélectriques classiques et les ferroélectriques relaxeurs.

a. Les ferroélectriques normaux ou classiques :

Ils présentent une transition de phase ferroélectrique-paraélectrique du 1er ordre ou (et) du 2ème ordre au point de Curie. L'évolution de la partie réelle de la constante diélectrique en fonction de la température présente un maximum étroit à la température de transition, Tc, qui est indépendante de la fréquence [14]. De même que les pertes diélectriques passent par un maximum juste avant Tc puis par un minimum à cette température (Tc). Au-delà de la température Tc, la constante diélectrique relative suit la loi de Curie-Weiss (figure I.6.a).

b. Les relaxeurs :

Les ferroélectriques relaxeurs présentent une transition de phase diffuse. Par ailleurs, la température de maximum de la partie réelle de la permittivité (ε') se déplace vers les hautes températures lorsque la fréquence augmente (figure I.6.b). Cette température ne correspond donc plus à la température de Curie, sa dénomination par Tm (température de maximum de permittivité) est dès lors plus appropriée. Le comportement en fréquence peut être décrit dans la phase ferroélectrique comme une relaxation : une chute brutale de la partie réelle (ε') associée à un maximum de la partie imaginaire (ε'').

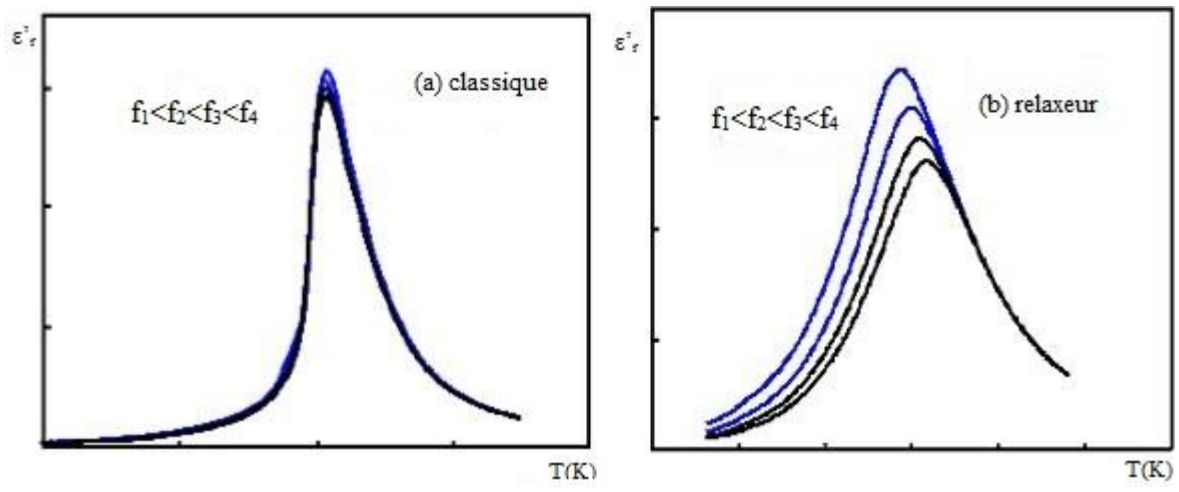


Figure I.6 : Principales différences caractéristiques entre ferroélectrique classique (a) et relaxeur (b).

I.1.10 La piézoélectricité

On appelle piézoélectricité, l'aptitude de certains matériaux (cristaux, céramiques, ou polymères), à pouvoir transformer une énergie mécanique en une énergie électrique. C'est l'effet piézoélectrique direct. Une polarisation électrique est alors induite par une déformation mécanique (contrainte mécanique). Cette polarisation est proportionnelle à la déformation et change de signe avec elle. Il existe un effet réciproque encore appelé effet piézoélectrique inverse. Dans ce cas, l'application d'un champ électrique externe provoquera une déformation mécanique du matériau [15,16]. Les effets piézoélectriques direct et inverse sont schématisés dans les figures I.7.

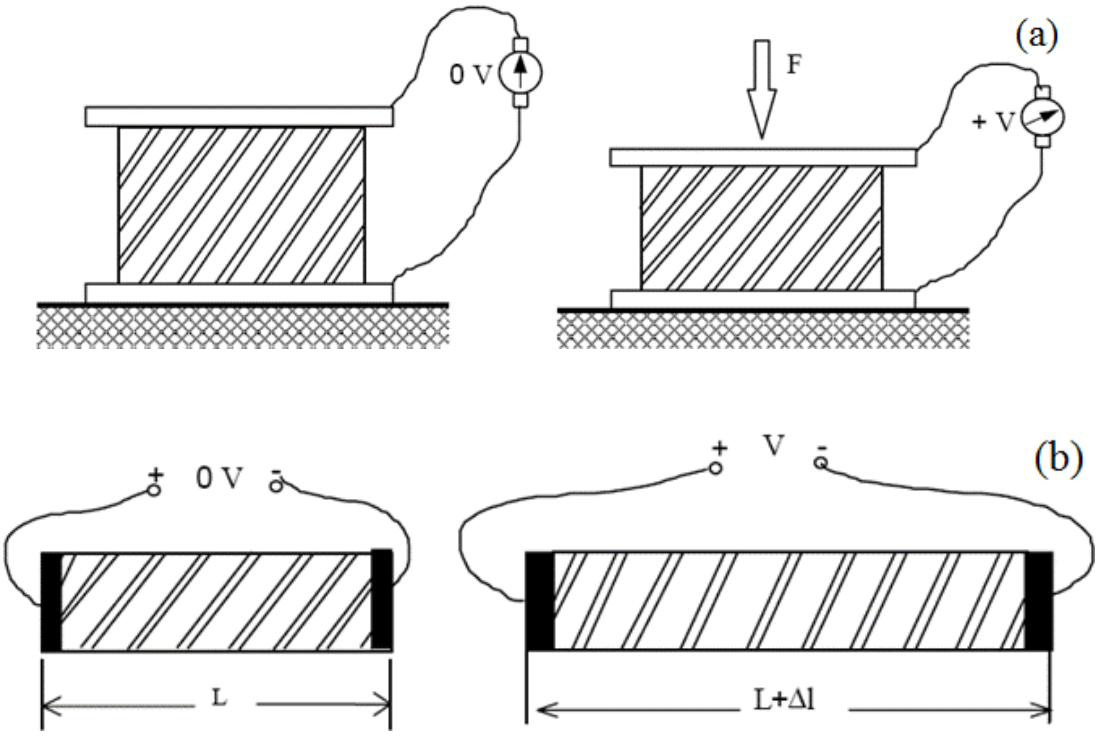


Figure I.7: Illustration de l'effet direct (a) et l'effet inverse (b) de la piézoélectricité.

I.1.11 La pyroélectricité

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

I.2 La structure type pérovskite ABO_3

I.2.1 Généralités

Le nom pérovskite a été décrit pour la première fois vers 1830 par le géologue Gustave Rose, son nom provient de celui de Lev Aleksevich Von Pérovski, un minéralogiste russe. Au début, le nom pérovskite désignait le titanate de calcium $CaTiO_3$. Il était un minéral précieux, avec une structure cubique simple. Néanmoins le terme pérovskite désigne aujourd'hui un ensemble de composés possédant un même arrangement atomique ABX_3, où A étant le cation le plus gros, B le plus petit et X l'anion. Cet anion peut être l'oxygène, fluorure F^- et en quelques cas, chlorure Cl^-, bromure Br^-, iodure I^-, sulfure S^{2-} ou hydrure H^- [17].

I.2.2 Structure type pérovskite

La maille élémentaire d'une pérovskite idéale ABO_3 est cubique (figure I.8). Les cations alcalino-terreux ou terres rares A sont situés au sommet du cube (coordinence 12), les cations B (coordinance 6) de métaux de transitions plus petits au centre, et les anions oxygène au milieu de chaque face. Dans sa description classique, sous forme d'enchaînement d'octaèdres $[BO_6]$ selon la direction [100], il y a alternance des plans AO et BO_2 suivant cette même direction aussi. Les cations A, de plus grande taille, se placent au centre de la large cavité cuboctaèdrique formée par 8 octaèdres BO_6 (figure I.9) [18].

Les ions occupent les positions cristallographiques suivantes dans la maille :

A aux sommets de la maille : (0, 0, 0).

B au centre de la maille : (½, ½, ½).

O aux centres des faces : (½, ½ ,0) (½, 0, ½) (0, ½, ½).

Ces placements des ions B sont essentiellement dus à un problème de liaison B-O dans l'octaèdre d'oxygène. Ces directions correspondent à une déformation des octaèdres d'oxygène avec décentrage de l'ion B dans son site cristallographique, qui se produit suivant certaines directions privilégiées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin. Ces directions sont illustrées sur la figure I.10

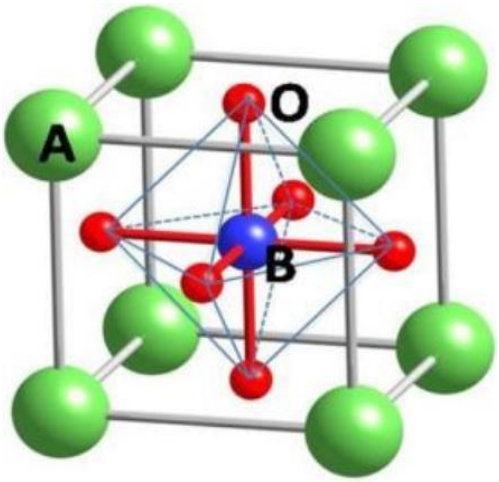


Figure I.8: Structure pérovskite.

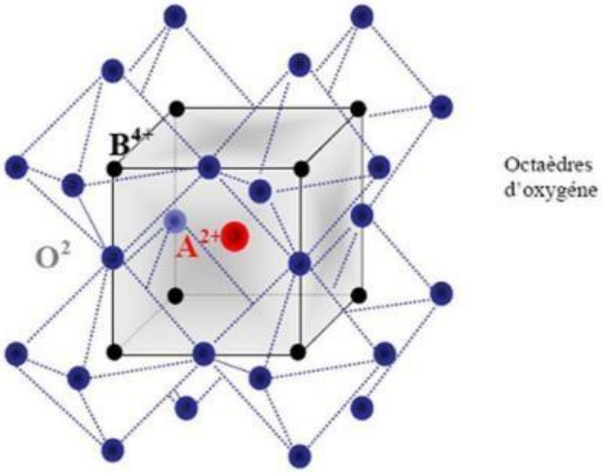


Figure I.9: Les huit octaèdres présents dans la structure pérovskite.

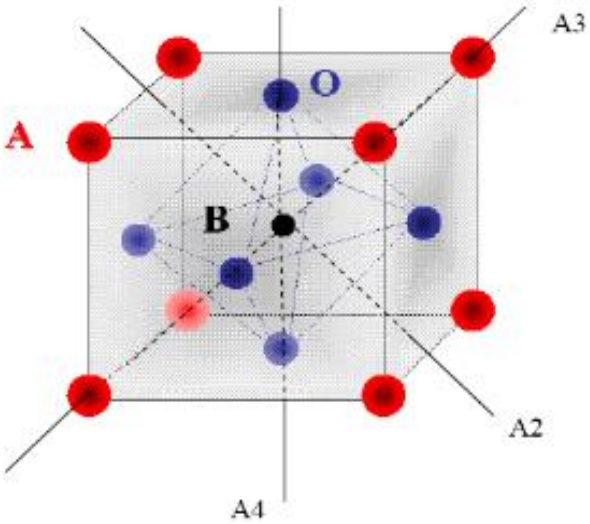


Figure I.10: Directions de déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre BO_6.

I.2.3 Types de pérovskite

Une classification des pérovskites peut également être proposée en fonction de la nature des sites.

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

- Les pérovskites simples dont les sites A ou B sont occupés par un seul type d'atome : $PbTiO_3$, $KNbO_3$, $SrTiO_3$, $BaTiO_3$….
- Les pérovskites complexes dont l'un des deux sites A et/ou B est occupé par deux types d'atomes : $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$, $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$, $Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$, $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$…

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

I.2.4 Conditions de stabilité de la phase pérovskite

Il existe quatre paramètres essentiels qui rendent compte de la stabilité de la structure type pérovskite :

a. Condition d'électro neutralité

Soit le composé de structure pérovskite suivant :

$$(A^1_1 A^2_2 A^3_3 \ldots\ldots\ldots\ldots A^k_n)(B^1_1 B^2_2 B^3_3 \cdots\cdots\cdots B^l_n)O_3$$

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

$$\sum_{i=1}^{k} (X_{Ai} n_{Ai}) + \sum_{j=1}^{L} (X_{Bj} n_{Bj}) = 6 \qquad \text{Equation I.5}$$

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

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

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

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

b. Condition Géométrique (Facteur de tolérance t)

Goldsdmidt a défini un critère dimensionnel, appelé facteur de tolérance t qui tient compte de la taille des ions pour caractériser les différentes structures dérivées de la structure pérovskite.

Considérons la maille pérovskite idéale (cubique) présentée sur la figure I.11. Le cation A se trouve au centre de la maille, et les cations B sur les sommets. Pour le triangle isocèle (marqué sur la figure avec des ligne épaisse), la longueur du coté est rB + rO et celle de l'hypoténuse est rA + rO. On peut alors écrire :

$$2(r_B+r_O)^2 = (r_A+r_O)^2, \text{ soit } \sqrt{2}\,(r_B+r_O) = (r_A+r_O) \qquad \text{Equation I.6}$$

Le rapport $\frac{(R_A+R_O)}{\sqrt{2}\,(R_B+R_O)}$ égal à 1 pour la structure cubique idéale.

Le facteur de tolérance t est défini comme suit :

$$t = \frac{(R_A+R_O)}{\sqrt{2}\,(R_B+R_O)} \qquad \text{Ou} \qquad t = \frac{d_{A-O}}{\sqrt{2} * d_{B-O}} \qquad \text{Equation I.7}$$

Où : R_A, R_B, et R_O sont respectivement les rayons ioniques des cations A, B et de l'oxygène, d_{A-O} et d_{B-O} les distances cation-oxygène.

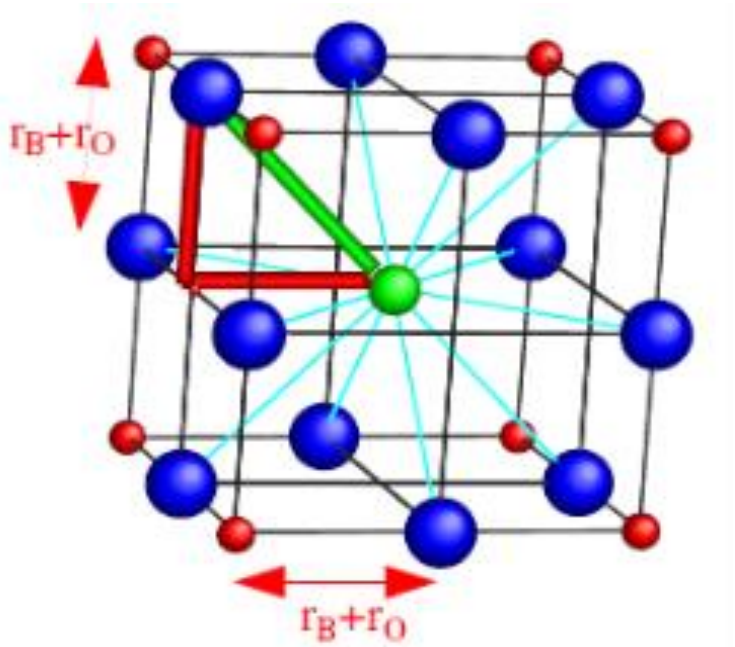


Figure I.11: Maille de la pérovskite simple ABO_3.

D'après ce critère, la structure cubique est observée pour t très proche de 1, les limites de stabilité de la phase pérovskite étant définies par t compris entre 0,75 et 1,06. En fonction de la valeur du facteur de tolérance, on peut distinguer plusieurs symétries, schématisées dans le tableau suivant (tableau I.2) :

Tableau I.2 : Évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance **t**.

<table>
<tr><td rowspan="2">t < 0,75
ilménite</td><td colspan="3">0,75 < t < 1,06
Pérovskite</td><td rowspan="2">t > 1,06
Hexagonal</td></tr>
<tr><td>0,75 < t < 0,95
Distorsion
orthorhombique</td><td>0,96 < t < 0,99
Distorsion
rhomboédrique</td><td>0,99 < t < 1,06
Cubique</td></tr>
</table>

Pour t = 1, il y a empilement compact parfait.

Pour t > 1, le cation B peut être mobile dans le réseau.

Pour t < 1, c'est le cation A qui peut être mobile dans le réseau.

La structure type pérovskite est alors d'autant plus stable que t est proche de 1.

c. L'iconicité des liaisons anions-cations :

La différence d'électronégativité entre les ions d'une structure pérovskite ABO_3 donne un aperçu de la stabilité de la structure [19]. Les structures pérovskites seront d'autant plus stables thermiquement que le caractère ionique des liaisons cation-anion sera prononcé. L'iconicité des liaisons est déterminée par l'électronégativité moyenne :

$$\Delta E = \frac{\chi_{A-O} + \chi_{B-O}}{2} \qquad \text{Equation I.8}$$

Où χ_{A-O} et χ_{B-O} sont respectivement les différences d'électronégativité entre les cations des sites A et B et les oxygènes associés.

I.3 Classification des dopants

Les matériaux ferroélectriques de type pérovskite sont rarement utilisés pour des applications techniques ou très spécifiques dans leur formulation simple : Afin d'optimiser leur utilisation, ils sont généralement modifiés par l'ajout d'un ou plusieurs cations étrangers qui vont se substituer aux sites A et/ou B de la structure pérovskite ABO_3 et parfois par des anions en remplacent l'oxygène. Les dopants sont généralement classés en trois catégories [20].

I.3.1 Dopants isovalents

Ce sont les ions ayant la même valence et des rayons ioniques généralement voisins. Ainsi les dopants les plus connus qui peuvent remplacer l'ion A (en référence, Pb^{2+}) sont Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, La substitution de Pb^{2+} par ces éléments permet d'augmenter le caractère ionique de la maille pérovskite, d'abaisser la tétragonalité c/a, diminuer la température de curie Tc, et d'améliorer les propriétés diélectriques [21].

I.3.2 Dopants accepteurs

Les additifs accepteurs sont communément appelés dopants durs. On peut citer Na^{+} et K^{+} en site A et Co^{2+}, Co^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Mn^{3+}, Ni^{2+}, Mg^{2+}, Ho^{3+}, Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, Cr^{3+} et Sc^{3+} en site B de la structure pérovskite. En effet, la substitution par ces dopants provoque une augmentation de la conductivité, du champ coercitif, du facteur de qualité mécanique, et une diminution de la constante diélectrique, des pertes diélectriques et des coefficients de couplage [22].

I.3.3 Dopants donneurs

Les additifs donneurs ou dopants doux, sont des ions dont la valence est supérieure à celle de l'ion substitué. Parmi les dopants doux, on peut citer Ho^{3+}, La^{3+}, Nd^{3+}, Bi^{3+}, Sb^{3+} et d'autres terres rares en site A, ainsi que Nb^{5+}, Sb^{5+}, et W^{6+} en site B. Le principal effet, induit par les dopants donneurs, est l'augmentation de la permittivité et des pertes diélectriques. On observe également une diminution de la conductivité, du champ coercitif, du point de Curie et des facteurs de qualité mécanique [23].

I.3.4 Dopants polyvalents

Ce sont les dopants qui possèdent une valence variable, tel que le manganèse et l'uranium. Ces additifs peuvent changer de valence (nombre d'oxydation variable) pour s'adapter à la valence du site vacant à occuper [23].

Références

[1] B. Guiffard, Elaboration et caractérisation des céramiques ferroélectriques de type PZT fluorés, Thèse doct, INSA de Lyon (1999).

[2] A. Elmsbahi, Elaboration par voie sol-gel et Etude Physico-chimique et diélectrique de $PbTiO_3$ Dopé au calcium et au lanthane. Thèse doct, Université Sidi Mohemed Ben Abdellah Fés (2006).

[3] Mueller, Hans. "The dielectric anomalies of Rochelle salt." Annals of the New York Academy of Sciences 40 (1940) 321-356.

[4] Valasek, Joseph. "Piezo-electric and allied phenomena in Rochelle salt." Physical review 17 (1921) 475.

[5] G. Busch, and P. Scherrer. "A new seignette-electric substance." Natural sciences 23 (1935) 737-737.

[6] Wul, B. M., and I. M. Goldman. "Dielectric constant of barium titanate as a function of strength of an alternating field." Compt. Rend. Acad. Sci. URSS 49 (1945) 177-80.

[7] A. Molak, M. Paluch, and S. Pawlus. "Electrical properties of $Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ceramics under hydrostatic pressure: Relaxation dynamics and its relation to the subsystem of defects." Physical Review B 78 (2008) 134207.

[8] Haertling, Gene H. "Ferroelectric ceramics: history and technology." Journal of the American Ceramic Society 82 (1999) 797-818.

[9] Whatmore, Roger. "Ferroelectric materials." Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials. Springer, Cham, (2017) 1-1.

[10] Liu, Gang, et al. "Losses in ferroelectric materials." Materials Science and Engineering: R: Reports 89 (2015) 1- 48.

[11] Duclos, Jean-Yves, and André-Marie Taptué. "Polarization." Handbook of income distribution 2 (2015) 301-358.

[12] C. R. Bowen, H. A. Kim, P. M. Weaver, "Piezoelectric and ferroelectric materials and structures." Energy & Environmental Science 7 (2014) 25-44.

[13] G. Lippman, "Principe de la conservation de l'électricité". Annales de chimie et de physique 24 (1881) 145.

[14] F. Abdi, M.D. Fontana, M. Aillerie, C. Carabatos - Nedelec & K. Wojcik, "Electro-optic measurements in $PbTiO_3$ single crystals." Ferroelectrics 107 (1990) 3-8.

[15] S. M. Kostritskii, O. G. Sevostyanov, P. Bourson, M. Aillerie, M. D. Fontana, "Comparative study of composition dependences of photorefractive and related effects in $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$ crystals." Ferroelectrics 352 (2007) 61-71.

[16] F. Abdi, M.D. Fontana, M. Aillerie & G. Godefroy, "DiP223: Strongly temperature dependent electro-optic coefficients in $BaTiO_3$." Ferroelectrics 133 (1992) 175-180.

[17] T. Hiroki, K. Goto, and M. Nagayama, "Effect of anions on the oxygenation of ferrous ion in neutral solutions." Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry 38 (1976) 113-117.

[18] G. Pilania, P. V. Balachandran, J. E. Gubernatis, & T. Lookman, "Classification of ABO_3 perovskite solids." Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials 71 (2015) 507-513.

[19] J. W. Lee, and N. G. Park, "Chemical approaches for stabilizing perovskite." Advanced Energy Materials 10 (2020) 1903249.

[20] A. Benayad, Matériaux, monocristallins à forte activité piézoélectrique, élaboration, caractérisation et application. Thèse doct. Université Béchar (2005)

[21] T. Lamcharfi, Elaboration par voie hydrothermale et caractérisations des céramiques ferroélectriques de type pérovskite PZT dopées au lanthane Thèse doct d'état. Université - Fés (2005)

[22] A. Aydi, Elaboration et caractérisations diélectriques de céramique ferroélectriques et/ou relaxeur de formule $MSnO_3$-$NaNbO_3$ (M =Ba, Ca), thèse doct. Université de Limoge 5 Mars (2005)

[23] Benoit GUIFFARD, Elaboration et caractérisation de céramiques ferroélectriques de type PZT Fluoré. Thèse doct. Université Msila 01 Octobre (1999).

CHAPITRE II

METHODES DE SYNTHESE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES MATERIAUX

Dans ce chapitre, nous allons présenter les principales méthodes de préparation et mise en forme des céramiques et parmi elle, celles utilisée dans ce travail. Ensuite, un rappel sur le fonctionnement des différentes techniques de caractérisation mise en œuvre, à savoir la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie Raman pour les caractérisations physico-chimiques. En ce qui concerne la caractérisation des propriétés diélectriques, nous allons détailler le montage électrique qui permet de mesurer la constante et les pertes diélectriques.

II.1 Les techniques d'élaboration d'une céramique

II.1.1 Introduction

Le terme céramique ne recouvre pas un type de composition chimique, mais un matériau généralement poly-cristallin et très bien densifié obtenu suivant un mode de mise en œuvre particulier. Dans le cas des céramiques techniques notamment pour l'électronique, la maîtrise de l'élaboration permet d'obtenir des propriétés diverses, diélectriques, physico-chimiques, magnétiques, et mécaniques performantes ainsi utiles pour des applications diverses.

En général, les propriétés physico-chimiques des matériaux dépendent de la méthode d'élaboration et des conditions de préparation ainsi que de la température de synthèse. Différentes méthodes d'élaborations de ces matériaux ont été utilisées. Nous montrons dans ce chapitre les différentes méthodes et techniques utilisées pour la synthèse et la caractérisation de nos échantillons ainsi que le principe de la méthode d'affinement Rietveld.

La préparation des matériaux céramiques fait intervenir de nombreuses étapes qui peuvent être regroupées en cinq blocs (figure II.1).

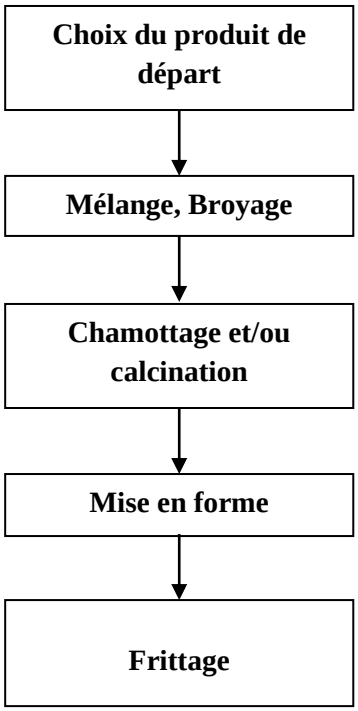


Figure II.1: Principales étapes de préparation d'une céramique.

II.1.2 Les produits de départ (les matières premières)

Ils sont constitués en général, d'oxydes, de carbonates, de nitrates, etc. Une poudre idéale peut être décrite comme étant formée de grains de petites tailles, de forme régulière, avec une répartition de taille étroite. Le problème principal concernant les matières premières sous forme de poudres, est la difficulté d'évaluer les paramètres fondamentaux tels que la réactivité et les propriétés thermique du matériau qui jouent un rôle très important dans leurs utilisations [1].

II.1.3 Mélange et broyage

Il s'agit d'une des étapes importantes du cycle d'élaboration d'une céramique massive. C'est au cours de cette opération qu'on réduit la taille des grains, on favorise l'homogénéité de mélange et on obtient une répartition uniforme des précurseurs. Les réactifs sont prises en quantités stœchiométriques selon l'équation de réaction. L'échantillon est broyé dans un mortier en agate (figure II.2) pendant plusieurs minutes.



Figure II.2: Mortier en agate.

II.1.4 Chamottage ou calcination

Un traitement thermique a pour but de transformer un mélange de poudres en un matériau de composition et de structure cristalline bien définis. Dans ce but, les matériaux sont soumis à un cycle thermique approprié. Le chamottage se fait dans des fours à régulation programmables permettant d'ajuster les principaux paramètres du traitement qui sont la vitesse de montée en température, la durée du (ou des) palier(s) thermique(s), la rampe de refroidissement ainsi que la composition de l'atmosphère du four.

II.1.5 Broyage de chamotte

Après le traitement thermique, le matériau est alors broyé afin de réduire la taille des agglomérats, assurer une homogénéité pour augmenter sa réactivité. Le mélange est alors broyé à sec dans un mortier en agate. La taille des grains diminue avec la durée de broyage pour atteindre une taille de l'ordre de micromètres.

II.1.6 La mise en forme et le frittage

Pour l'élaboration du matériau, sous forme de céramique massive, il faut passer par deux étapes essentielles qui sont la mise en forme et le frittage.

a. La mise en forme

Après la synthèse et la calcination du matériau, l'étape qui suit est la mise en forme ou le compactage. En effet, avant le frittage, il est nécessaire de compacter la poudre, pour augmenter la densité de la céramique. Le compactage a pour rôle de donner la forme désirée à la céramique et d'éliminer les pores inter-granulaires de la poudre [1-3].

Pour cette présente étude, nous avons utilisé la méthode de pressage uni-axiale à froid qui correspond à la technique la plus utilisée, car les outils nécessaires, pour la mise en application, sont extrêmement simples et économiques. Dans cette méthode, il suffit de mettre bien étaler la poudre, bien broyée, dans un moule (cylindrique) en acier inoxydable, qu'on place dans une presse hydraulique à axe de pression vertical pour engendrer l'effort de pressage. La force est appliquée le long de l'axe unique de la presse (figure II.3). Les pastilles obtenues présentent généralement des défauts (éclatements, fissures, etc.), et des plastifiants organiques tels que l'alcool polyvinylique (PVA) sont généralement utilisés pour y remédier. L'APV est une sorte de liant qui peut favoriser le glissement entre les grains, homogénéiser la pression pendant le processus de la mise en forme et améliorer la résistance de la pastille. Habituellement, une petite quantité de l'APV est mélangée à la poudre et sa combustion entraînera une certaine porosité [1-3].

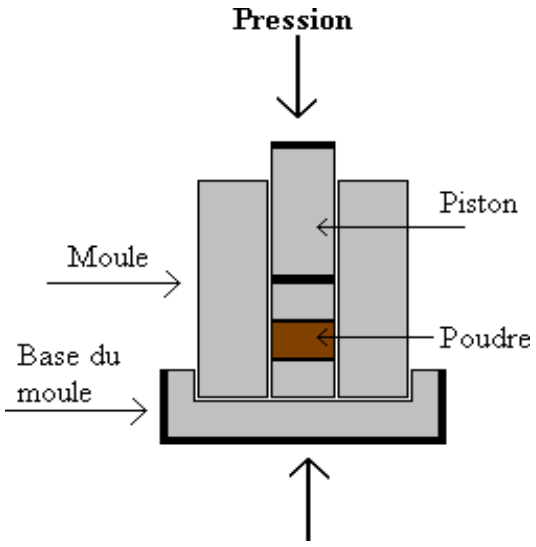


Figure II.3: Illustration de la presse uniaxiale à froid utilisée pour le compactage de la poudre.

b. Le frittage

Le frittage est la dernière étape du cycle d'élaboration des matériaux céramiques. Il peut être défini comme une consolidation par agglomération granulaire plus ou moins dense, avec ou sans fusion d'un ou plusieurs de ses composants [3,4]. Par conséquent, il minimise l'énergie libre de la surface solide par intervention de plusieurs mécanismes de transfert de matière comme le montre la figure II.4. Ce transfert de la matière aura tendance à faire converger la surface entre les grains en tension à partir de la surface du grain ou du joint de grains [1].

- A partir de la surface des grains, la matière peut diffuser par voie gazeuse, c'est ce que l'on appelle le processus d'évaporation-condensation (figure II.4.a). Cette matière peut également diffuser à travers la couche superficielle ou diffusion de surface (figure II.4b). Enfin la matière peut passer par l'intérieur des grains, c'est ce que l'on appelle la diffusion volumique ou diffusion en volume (figure II.4.c).
- A partir du centre du joint de grains, la matière peut passer par l'intérieur du grain, ce qui correspond à une diffusion volumique (figure II.4.d) ou intergranulaire (figure II.4.e).

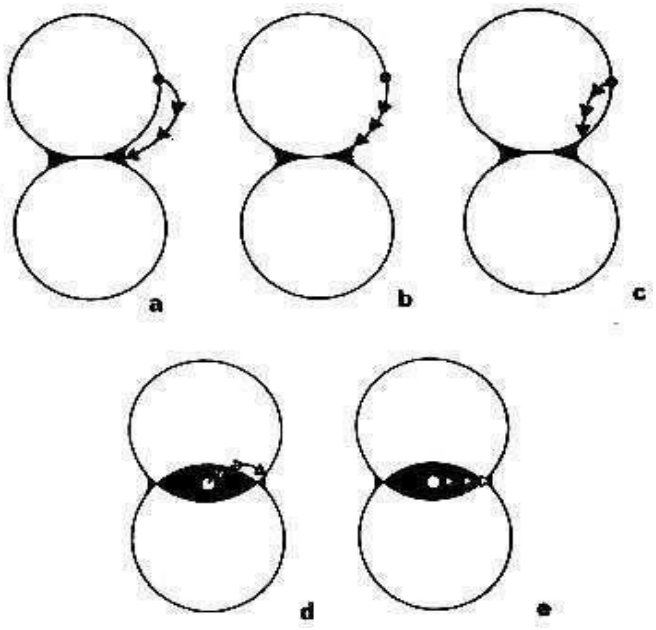


Figure II.4: Les mécanismes de transfert de matières [1].

Avec

a- Evaporation /condensation et dissolution /cristallisation
b- Diffusion superficielle
c- Diffusion volumique à partir d'une surface convexe
d- Diffusion volumique à partir du joint de grain.
e- Diffusion intergranulaire.

Durant l'étape du frittage, on distingue trois étapes essentielles qui s'engendrent pendant la montée en température et le palier de frittage. Aux basses températures, en présence d'une phase liquide, il y a d'abord un réarrangement des particules favorisé par une contrainte interne, qui collent ensemble en développant des zones de raccordement. À des températures plus élevées, il y a densification et élimination des pores intercristallins. Par suite, les grains grossissent et les porosités sont progressivement éliminées. Dans les deux dernières étapes du frittage, il y a principalement des phénomènes de diffusion volumique et de joints de grain [1].

Le frittage de l'échantillon est une opération délicate car il dépend essentiellement de deux paramètres, à savoir la température (cinétique et palier) et l'atmosphère de frittage. Ces deux paramètres affectent directement la densité, la granulométrie et l'homogénéité de la composition du matériau. Afin d'obtenir des céramiques plus denses et éviter tous les phénomènes de volatilisation qui affectent directement la composition stœchiométrique,

plusieurs études ont été menées pour atteindre les conditions expérimentales, de sorte qu'il est possible d'obtenir des matériaux mieux cristallisés et densifiés lors du processus de frittage.

Enfin, en ce qui concerne l'étape de frittage dans la préparation de la céramique, divers paramètres qui affectent la qualité de la céramique doivent être optimisés. Ces paramètres sont la granulométrie de la poudre de matière première, les additifs, l'état d'agglomération, la pression de compactage, le cycle de température (vitesse de montée, température et durée du palier) et l'atmosphère de frittage [5].

II.2 Les méthodes d'élaboration des poudres céramiques

II.2.1 Synthèse de la poudre $PbTiO_3$ par la voie solide

Dans cette étape, les différentes étapes du protocole expérimental établi lors de la synthèse de $PbTiO_3$ via la voie solide seront décrites. La synthèse de poudres par méthode solide est une technique de mise en œuvre relativement simple, et a en fait été largement utilisée dans les laboratoires et l'industrie. Elle consiste à préparer un mélange pris en quantités stœchiométriques de poudres à partir d'oxydes de plomb (PbO) et de titane (TiO_2) dont la pureté et le fabricant sont précisées dans le tableau II.1

Tableau II.1 : Les précurseurs utilisés pour la synthèse des céramiques.

Précurseurs	Pureté (%)	Fournisseurs	Solubilité (mg/l)	T° fusion (°C)
PbO	99.5	Polyscience Inc.	Indéterminée	888
TiO_2	99	Sigma- Aldrich	Indéterminée	1840

Certains paramètres doivent être pris en compte, car ils peuvent limiter l'efficacité ou la pertinence de l'utilisation de cette voie. Tout d'abord, il s'agit de températures généralement supérieures à 800°C, les matériels (nacelles, creusets, tubes de réaction, parois des fours) doivent résister à cette contrainte (forte énergie) dans le temps. La réaction solide-solide, à l'interface des réactifs, s'effectue par diffusion des espèces réactionnelles. Bien que les matières premières soient finement broyées pour maximiser la surface de réaction (ou de contact) et pour favoriser le mécanisme de diffusion grâce à une température de synthèse plus élevée, il peut être nécessaire d'intervenir dans l'étape de synthèse pour renouveler la surface

et effectuer un broyage continu. Cela rend la diffusion d'espèces réactives au centre des grains plus facile et plus courte, mais le temps de réaction généralement observé est de plusieurs heures voire des dizaines d'heures. Il faut également noter que dans ce cas et lorsqu'elle dépasse 800°C, la stabilité du composé résultant et la diffusion des espèces chimiques à l'interface avec l'élément de support (nacelle, creuset, plaque) doivent être contrôlées. Le protocole expérimental de synthèse des poudres est le suivant :

- Les poudres d'oxydes de plomb (PbO) et de titane (TiO_2) sont séchées à 80°C pendant 12 heures pour éliminer toutes les substances présentes en surface.
- Ces poudres sont ensuite pesées selon les quantités stœchiométriques du composé souhaité. Ainsi, pour réaliser 2,5 g de poudre de $PbTiO_3$, il est nécessaire de mélanger 1,8411 g de PbO et 0,6588 g de TiO_2.
- Les précurseurs sont mélangés et broyés dans un mortier pour diminuer la taille des grains, augmenter la réactivité et l'homogénéité du mélange.
- Le mélange ainsi obtenu est calciné à une température et une durée correspondant à la composition souhaitée.
- Un broyage final est ensuite effectué pour obtenir une poudre fine et diverses analyses physico-chimiques peuvent être effectuées.

II.2.1.1 Elaboration des céramiques

L'élaboration des céramiques est effectuée en trois étapes : la mise en forme, le frittage puis la rectification. La première étape, comme son nom l'indique, consiste à donner une forme bien déterminer à la céramique. La seconde a pour but de consolider et de densifier la céramique via des mécanismes de diffusion de la matière à haute température. La rectification consiste à affiner les parois de la céramique par polissage.

a. Les mises en forme des céramiques

Afin d'améliorer la résistance mécanique des pastilles crues, la poudre est mélangée en présence de quelques gouttes d'une solution aqueuse de plastifiant d'alcool polyvinylique (PVA). Après séchage, les poudres sont ensuite broyées dans un mortier en agate. Par conséquent, le compactage de la poudre est réalisé par pressage uniaxial dans un moule cylindrique (d = 12 mm) sous une pression d'environ 10 tonnes. Les pastilles ainsi préparées ont un diamètre d'environ 12 mm et une épaisseur de 1 à 1,5 mm.

b. Le frittage

Le cycle thermique utilisé a commencé par un premier palier d'une heure à 600°C (vitesse de montée de 5°/min) (figure II.5). Ce premier traitement vise à éliminer le liant. Le deuxième palier est réalisé à 1100°C pendant 4 heures, ce qui peut faire la croissance des grains, la consolidation et la densification des céramiques. Par conséquent, afin d'éviter tous les phénomènes de volatilisation qui affectent directement la composition stœchiométrique, une technique d'enrobage des pastilles est appliquée.

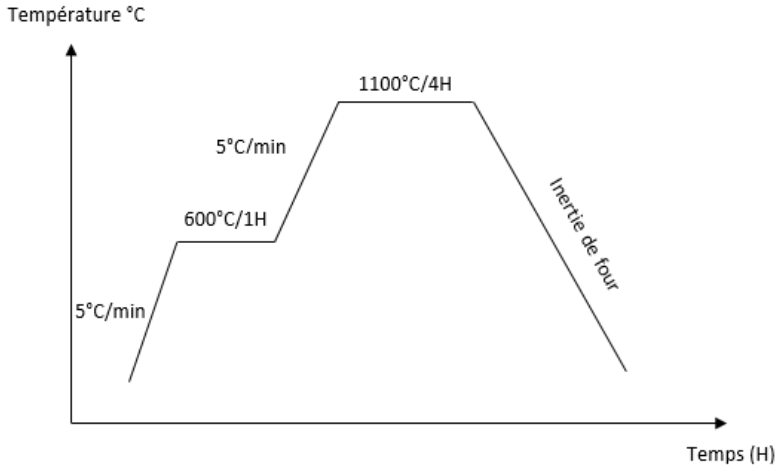


Figure II.5 : Cycle thermique du frittage.

c. La rectification

Après frittage, les pastilles présentent une légère déformation. Par conséquent, un polissage est effectué pour améliorer le parallélisme entre les surfaces des pastilles.

II.2.2 Synthèse de la poudre $PbTiO_3$ par la voie sol gel

II.2.2.1 Principe et mécanisme de la voie sol-gel

La synthèse par voie sol-gel est une technique d'élaboration dite « chimie douce ». Ce procédé permet de mettre en évidence un avantage essentiel de ce type de procédé, qui consiste à élaborer des matériaux, tels que les verres et les céramiques, à des températures qui sont légèrement basses. La particularité de ce procédé réside dans la possibilité de travailler en solution tout au long du processus, ce qui constitue un avantage incontestable en ce qui concerne l'homogénéité des mélanges à l'échelle moléculaire, voire atomique. De cette

manière, il est aisé de contrôler facilement la stœchiométrie des composés élaborés dont la formule chimique présente une grande complexité et les acquièrent avec une grande pureté.

Cette technique consiste à former un solide à partir des produits de départ en solution. Les précurseurs sont généralement des alcoxydes (organométalliques), de formule générale M(OR)n où M est le métal et R le groupe alkyl. Cette technique de (synthèse à basse température) met en jeu des réactions de polymérisation inorganique en phase aqueuse, qui permet de former deux états : le sol et le gel.

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

Deux techniques peuvent être utilisées pour obtenir des gels à partir de sols : la polymérisation d'espèces moléculaires (PEM) et la déstabilisation de solutions colloïdales (DSC) [6].

a. La polymérisation d'espèces moléculaires (PEM)

La PEM est basée sur le contrôle des réactions d'hydrolyse et de condensation-polymérisation des composés organiques en solution. En phase organique, la réaction de polymérisation dépend du choix de l'acide et est irréversible (figure II.6).

Dans le cas où le précurseur est un alcoxyde M (OR)n, (M : un atome métallique, R : une chaîne alkyle), on obtient après hydrolyse et polymérisation : un oxyde polymérique (M-O-M). La réaction d'hydrolyse peut être schématisée comme suit :

$$M(OR)_n + H_2O \rightarrow M(OH)(OR)_{n-1} + ROH$$

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

Deux schémas sont possibles pour la polymérisation :

$$M(OH)(OR)_{n-1} + M(OR)_n \rightarrow (RO)_{n-1}MOM(RO)_{n-1} + ROH$$

Où $$2M(OH)(OR)_{n-1} \rightarrow (RO)_{n-1}MOM(RO)_{n-1} + H_2O$$

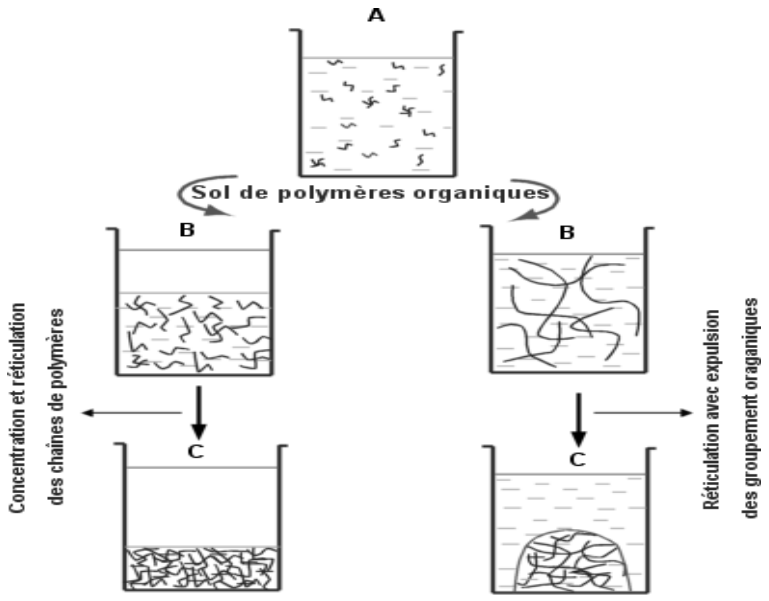


Figure II.6: Modèle de gélification par voie PEM.

b. La déstabilisation de solutions colloïdales (DSC)

Dans cette méthode, la solution colloïdale est obtenue par peptisation (formation d'une dispersion stable de particules colloïdale), puis déstabilisée au niveau des interactions entre les particules [7]. La description des différentes étapes de la DSC est illustrée sur la figure II.7. Cette méthode sera utilisée dans ce travail pour préparer nos échantillons PT.

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

- Hydrolyse de l'alcoxyde, qui donne lieu à un précipité blanc d'oxydes hydratés (MO_2, nH_2O) ou d'hydroxyde métallique ($MO(OH)_2$, nH_2O) (Figure II.7.a).
- Peptisation de cette suspension d'hydroxyde métallique par ajout d'électrolyte HNO_3, NH_4OH. La peptisation consiste à créer une charge sur la surface des particules par adsorption ou désorption de proton ; ensuite les répulsions entre les particules de même charge dans le milieu liquide permettent d'obtenir le sol. (Figure II.7.b).
- Déstabilisation du sol par ajout d'électrolyte (acide ou base) ou évaporation du solvant permettant l'obtention du gel (Figure II.7.c).

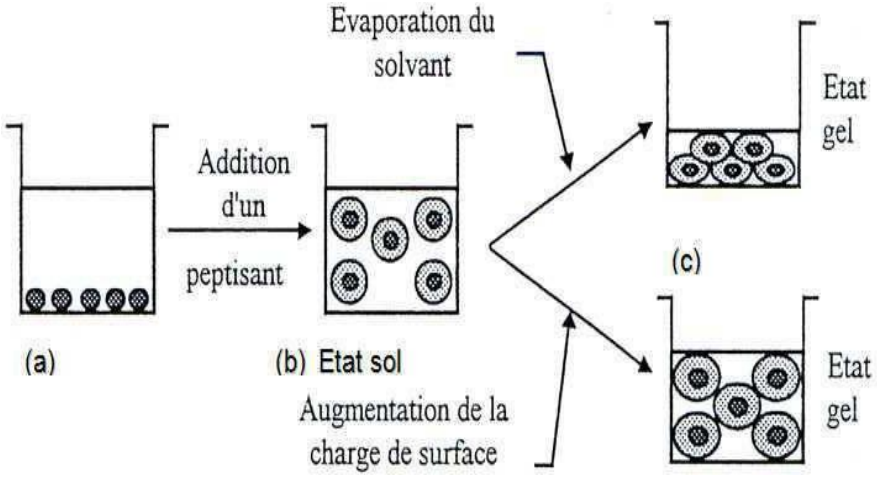


Figure II.7 : Etapes du procédé de déstabilisation de solutions colloïdales.

Les principaux résultats de la comparaison des méthodes DSC et PEM peuvent être résumés dans les points suivants.

En ce qui concerne les points forts de la méthode DSC :

- Manipulation sous atmosphère libre. Alors que pour la méthode PEM, il est nécessaire de travailler dans des conditions inertes ou de manipuler le plus tôt possible pour éviter l'hydrolyse de l'alkoxyde au contact de l'air.
- L'utilisation d'un solvant aqueux (H_2O) pour la DSC est moins risquée et à moindre coût que les solvants organiques généralement utilisés en PEM.
- Le sol est très stable au fil du temps. La transition sol-gel est très souvent réversible.
- Possibilité de pouvoir contrôler la granulométrie, et par conséquent la porosité de la céramique.
- Poudres de qualité excellente (fines et homogènes).

En ce qui concerne les points faibles de la méthode DSC

- Coût élevé des matières premières.
- Résidus de carbone et d'hydroxydes.

II.2.2.2 Protocole de préparation de la céramique $PbTiO_3$

Le matériau recherché est composé d'un réseau de pérovskites, le site A du réseau de pérovskites est occupé par le plomb Pb^{2+}, et le site B par les cations Ti^{4+}. Les alcoolates métalliques mixtes (plusieurs atomes métalliques ; M1, M2, etc.) sont coûteux et difficiles à manipuler. Ils sont généralement très sensibles à l'humidité et ont tendance à se décomposer

rapidement. En outre, pour la synthèse de $PbTiO_3$ par voie sol-gel nous avons choisi l'acétate de plomb ($Pb(CH_3COO)_2$, $3H_2O$) et l'alcoxyde de titane $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$. Les alcoxydes de titane qui sont facilement disponibles ne sont pas généralement stables lorsqu'ils sont exposés à l'eau ou à l'humidité atmosphérique [8]. Les enthalpies d'hydratation des alcoxydes de titane les plus courants sont rapportés par Golubko et al. [9].

Les différentes étapes de synthèse sont présentées dans l'organigramme de la figure II.8. La solution N° (1) est obtenue par dissolution d'acétate de plomb dans l'eau distillée. Ainsi, L'isopropoxyde de titane est mélangé avec l'acide lactique sous agitation et on obtient ainsi la solution N° (2). Ensuite, on ajoute goutte à goutte la solution N° (2) à la solution N° (1) en maintenant toujours l'agitation. Le mélange obtenu est ensuite agité pendant deux heures. On obtient à la fin une solution visqueuse blanchâtre et homogène (sol). Cette expérience se déroule au voisinage de la température ambiante. La solution obtenue est séchée à 80°C pendant 24 heures ensuite broyée dans un mortier en agate pour obtenir de la poudre.

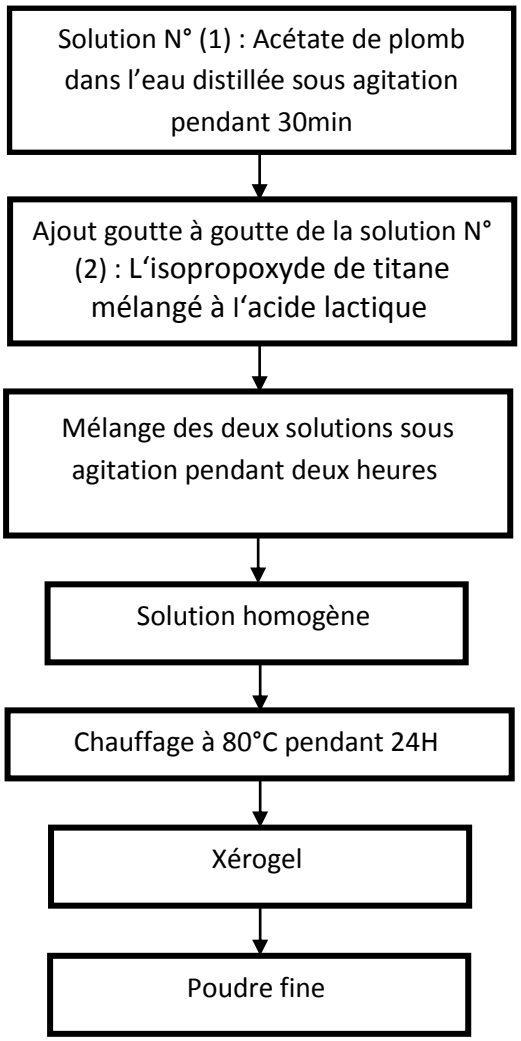


Figure II.8 : Organigramme de préparation de la poudre $PbTiO_3$ par voie sol-gel.

II.2.3 Synthèse de la poudre $PbTiO_3$ par la voie hydrothermale

II.2.3.1 Principe et mécanisme de la voie hydrothermale

Le terme hydrothermal est dérivé de la géologie et fait essentiellement référence aux eaux souterraines chaudes dans lesquelles se trouvent des minéraux dissous. Par conséquent, la réaction hydro-solvothermique classique est une réaction réalisée dans une enceinte fermée (autoclave) en présence d'un solvant à une température supérieure au point d'ébullition du solvant. Lorsque le solvant utilisé est l'eau, la réaction est dite hydrothermale. Le solvant est utilisé pour dissoudre le réactif et le mettre en contact. Ils ne réagiront pas chimiquement avec les composés dissous. Selon les conditions de température et de pression utilisées, la synthèse par la voie hydrothermale est différente des autres voies chimiques utilisées pour la synthèse des céramiques. Le mécanisme de base de ces réactions est la dissolution du précurseur de départ (provoquée par l'hydrolyse et le pH du milieu réactionnel), puis la précipitation du produit obtenu par le processus de nucléation et de croissance. Plusieurs protocoles de synthèses hydrothermales de poudres $PbTiO_3$ ont été mentionnés dans la littérature [10] [11] [12]. Leur principale différence réside dans le choix du précurseur, pH du milieu et la concentration des réactifs. Par conséquent, la méthode de synthèse hydrothermale mise en œuvre dans ce travail comprend : en milieu aqueux, en fonction du temps, du pH du milieu réactionnel et des différents cations, la réaction est effectuée à une température de 140 à 200°C.

II.2.3.2 Contrôle des paramètres de synthèse

L'élaboration des matériaux fait intervenir un grand nombre de paramètres, dont les plus pertinents sont les suivants :

Tableau II.2 : Les paramètres de synthèse.

Paramètres thermodynamiques	- La température - La pression
Paramètres physico-chimiques	- La nature du solvant - La nature du précurseur - Le pH du milieu de synthèse (en milieu aqueux) - La durée de la réaction

II.2.3.3 Le dispositif expérimental utilisé dans la synthèse hydrothermale

L'équipement de synthèse utilisé est un autoclave dont le principe remonte au digesteur Papin inventé en 1679 [13]. Généralement, cet autoclave est un cylindre avec une parois épaisse, en acier avec une fermeture hermétique qui doit résister à des températures et des pressions élevées pendant une période de temps considérable. Afin d'éviter la corrosion de la cavité interne de l'autoclave, des inserts de protection sont généralement utilisés. Si la température de synthèse est inférieure à 220°C, la forme de l'insert est la même que celle d'un autoclave et est généralement en Téflon. Cependant, à des températures élevées, le revêtement doit être constitué de matériaux précieux ou nobles.

Tous les équipements sont représentés sur la figure II.9. L'autoclave idéal doit avoir les caractéristiques suivantes :

- Facile à assembler et à démonter.
- Hauteur ajustée pour obtenir le gradient de température souhaité.
- Aucune fuite, capable de résister aux différentes températures et pressions requises.
- Inerte aux acides, bases et oxydants.
- Suffisamment robuste pour résister aux expériences à haute température et haute pression



Figure II.9 : Composants de l‘autoclave utilisé en synthèse hydrothermale.

L'autoclave est composé uniquement de matériaux métalliques capables de résister à la pression. Le matériau de fabrication utilisé dans notre autoclave est un alliage C45. D'autres alliages (par exemple Hastelloy C276 ou Inconel 600) peuvent être utilisés pour des applications corrosives ou à haute température (par exemple 900°C) [14]. Cependant, nous avons rencontré des problèmes liés au vieillissement de l'acier ou du téflon, qui se manifestaient par une expansion inattendue due aux cycles d'utilisation de ces matériaux.

II.2.3.4 Protocole de préparation de l'échantillon $PbTiO_3$

a. Choix des matières premières

Les précurseurs utilisés pour la synthèse par la voie hydrothermale se présentent généralement sous forme de solutions, de gels ou de suspensions. Le mécanisme de réaction implique la dissolution du précurseur de départ (provoquée par l'hydrolyse et le pH du milieu réactionnel), puis la formation du produit souhaité.

La synthèse de $PbTiO_3$ par la méthode hydrothermale nécessite l'utilisation des précurseurs tels que :

- L'oxyde de plomb (PbO) : pour ce faire, il convient d'ajouter du NaOH ou du KOH afin que la dissolution puisse avoir lieu à haute température.
- L'oxyde de titane (TiO_2) : Une concentration suffisamment élevée de KOH est utilisée afin que le précurseur se dissout dans l'autoclave à la température de réaction.

Les réactifs sont mis dans un autoclave chauffé dans un four à moufle pour assurer un chauffage plus uniforme. La réaction est effectuée à une température modérée, généralement inférieure à 250°C. De nombreux paramètres peuvent être ajustés, tels que la température, la pression, la durée, la nature des réactifs et le pH de la réaction. Ces paramètres ont un impact sur le contrôle de la morphologie, de la pureté de la poudre.

b. Mode opératoire

La synthèse des composés PT est réalisée sous forme de poudres à partir des précurseurs oxydes PbO et TiO_2, pris en quantités stœchiométriques. Le mélange réactionnel est broyé pendant une heure pour réduire la taille des particules et favoriser l'homogénéité des précurseurs. Une solution de KOH (10 M) a été ajouté goutte à goutte à ce mélange jusqu'à l'obtention d'une solution basique (pH égal à 10). La solution hétérogène obtenue subit une agitation pendant une heure et mise dans un autoclave en téflon (capacité 60 ml) rempli à 80%

de son volume. L'ensemble subit un traitement à 180°C pendant 24h, avec une montée de 5°C/min, et une descente à l'inertie de four. Le précipité obtenu est lavé avec de l'eau distillée jusqu'à la neutralité, puis séchée à l'étuve (80°C) pendant 24 heures. Les différentes étapes de synthèse sont données dans l'organigramme de la figure II.10 :

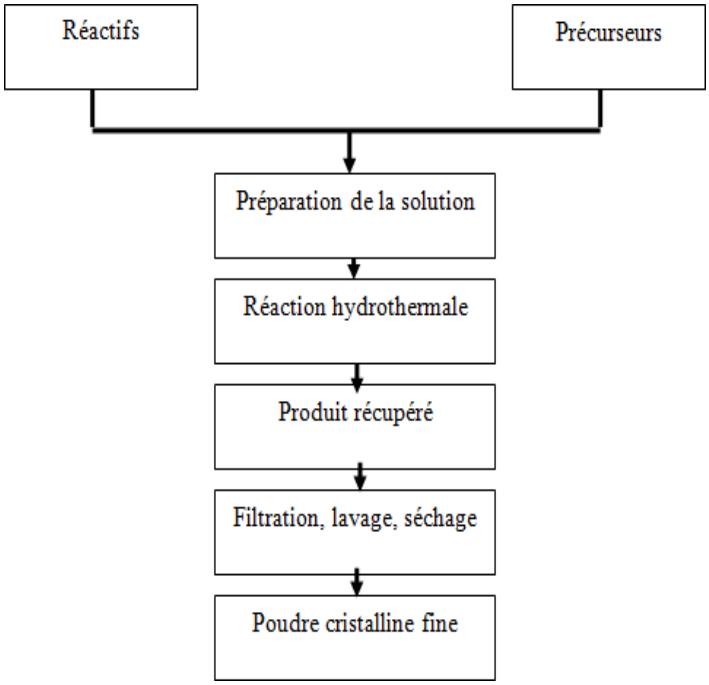


Figure II.10 : Schéma de la synthèse par la voie hydrothermale.

II.3 Les méthodes de caractérisation physico-chimiques des matériaux

II.3.1 Diffraction des Rayons X

La diffractométrie des rayons X (figure II.11) est une méthode d'analyse physico-chimique. Elle permet la caractérisation de la matière cristallisée (minéraux, métaux, céramiques, produits organiques cristallisés).

Le rôle essentiel de la spectroscopie de diffraction des rayons X est l'identification du type de structure cristalline formée au cours de l'évolution du processus thermique. Elle permet de mettre en évidence les changements qui peuvent se produire sur les niveaux structuraux, suite à la variation de quelques paramètres internes (composition) ou externes (température). Il existe des diffractomètres permettant la caractérisation des poudres et d'autres pour la caractérisation des solides, la différence portant essentiellement sur la tête porte échantillon.

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

Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante, dite loi de Bragg [15] :

$$2d \sin\theta = n\lambda \qquad \text{Equation II.1}$$

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

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

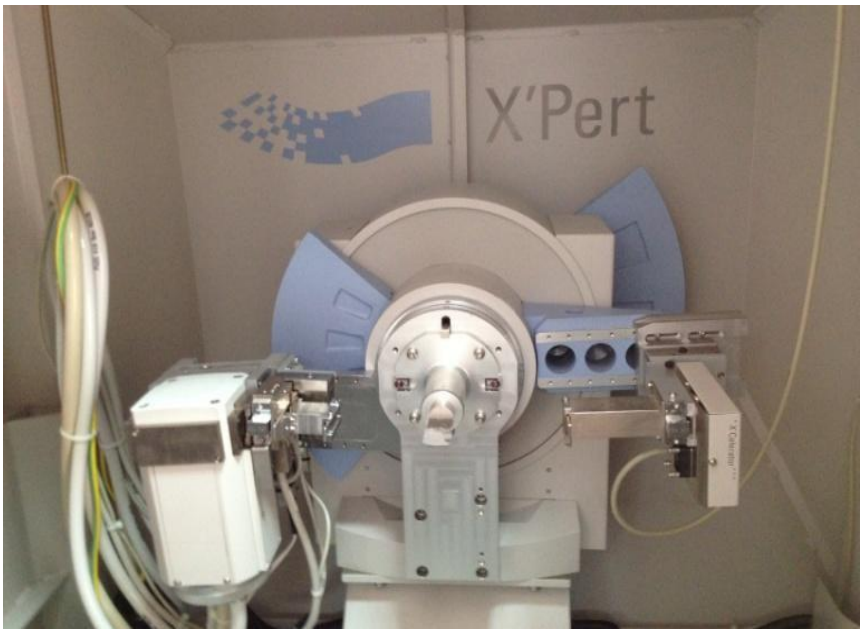


Figure II.11 : Dispositif de diffraction des Rayons X.

Le logiciel X'pert HighScore [16] a été utilisé pour identifier la phase cristalline dans l'échantillon, alors que l'affinement Rietveld [17] a été utilisé pour mieux déterminer la composition de la phase.

II.3.2 Affinement structural

L'affinement structurelle par la méthode de Rietveld [17] consiste à simuler l'ensemble du diagramme de diffraction en rendant la position, l'intensité et le profil de chaque diagramme de diffraction aussi proches que possible. L'intensité des raies est proportionnelle au carré du module du facteur de structure, qui lui-même dépend de la position et de la nature de l'atome. Lors de l'affinement, les intensités des raies sont affinées en modifiant légèrement la position des atomes, e taux d'occupation et la fonction d'agitation thermique du site. Les positions des raies sont affinées en modifiant les paramètres de la maille élémentaire. Cet affinement, basé sur un principe d'optimisation locale, nécessite donc d'avoir un modèle de départ proche de la réalité. La méthode utilisée est celle de la minimisation des moindres carrés entre l'intensité calculée à partir du modèle et l'intensité mesurée en chaque point du diagramme.

$$S = \sum_i W_i \left(Y_i^{obs} - Y_i^{calc}\right)^2 \qquad \text{Equation II.2}$$

Où Wi est un coefficient dépendant du taux de comptage, inversement proportionnel au nombre de coups mesurés par le détecteur Y_i^{calc} peut être exprimé de la façon suivante :

$$Y_i^{calc} = S \sum_{hkl} mL_{hkl} |F_{hkl}|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) P_{hkl} A + Y_{bi} \qquad \text{Equation II.3}$$

Avec :

S : facteur d'échelle, m : multiplicité de la raie, L_{hkl} : facteur de Lorentz et de polarisation, F_{hkl} : facteur de structure, ϕ : fonction de profil, Θ_{hkl} : position du pic de Bragg, Θ_i : position calculée, P_{hkl} facteur prenant en compte l'orientation préférentielle, A : coefficient d'absorption de l'échantillon et Y_{bi} : contribution du fond continu.

Le fond continu est le résultat de deux contributions ; le montage en lui-même et l'échantillon, siège possible d'une diffusion incohérente. Le bruit de fond peut être modélisé à l'aide d'une fonction polynomiale. Pour rendre compte de la pertinence du résultat, des facteurs, appelés facteurs de confiance, sont définis.

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_i \left| I_i^{abs} - I_i^{calc} \right|}{\sum_i I_i^{abs}} \quad \text{Equation II.4}$$

$$R = \frac{\sum_i \left| Y_i^{abs} - Y_i^{calc} \right|}{\sum_i Y_i^{abs}} \; R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i W_i \left| Y_i^{abs} - Y_i^{calc} \right|^2}{\sum_i W_i (Y_i^{abs})^2}} \quad \text{Equation II.5}$$

Le second facteur R_{wp} est pondéré en fonction de l'intensité des raies. Le paramètre w_i permet d'associer à chaque intensité un poids inversement proportionnel au nombre de coups mesurés. Ce facteur prend en compte aussi bien les réflexions de faible intensité et les pieds de raie. R_{exp} est l'estimation de l'erreur minimale. Il dépend de la statistique de comptage.

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N-P}{\sum_i W_i (Y_i^{abs})^2}} \quad \text{Equation II.6}$$

Avec N le nombre d'observations et P le nombre de variables affinées.

Un dernier terme permet de juger si l'introduction de nouvelles variables améliore l'affinement. Il s'agit du facteur de validité de l'affinement (goodness of Fit).

$$G_{ofF} = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad \text{Equation II.7}$$

II.3.3 Spectroscopie Raman

a. Principe

La spectroscopie Raman [18] est une méthode non destructive permettant de caractériser la composition moléculaire et la structure d'un matériau. La diffusion Raman résulte de l'interaction lumière-matière et permet d'accéder aux vibrations moléculaires et cristallines (phonons). Cette technique est complémentaire de la spectroscopie infrarouge [19] qui permet également d'étudier les modes vibrationnels d'un matériau. La technique « Raman » consiste à focaliser (avec une lentille) un faisceau de lumière monochromatique sur l'échantillon à étudier et à analyser la lumière diffusée. Cette lumière est recueillie à l'aide d'une autre lentille (ou la même lentille, dans le cas d'une rétrodiffusion) et analysée par un spectromètre. Les intensités sont mesurées avec un détecteur (monocanal type photomultiplicateur ou multicanal type CCD). Les applications très diverses concernent la physique et la chimie des matériaux, la biologie, etc. C'est une des rares méthodes qui permettent d'obtenir une caractérisation chimique d'un matériau dans de larges gammes de températures. De plus, elle ne nécessite qu'une très petite quantité de matière et sans préparation au préalable. Il est également possible, si on possède une référence, d'estimer les concentrations d'espèces chimiques constituant un composé.

b. Processus de diffusion Raman

La diffusion Raman [20] est un processus non-linéaire (NL) dans lequel un photon incident crée ou annihile une ou plusieurs quasi-particules (phonons) et est diffusé avec une énergie différente. Cependant, l'interaction entre la matière et une radiation lumineuse monochromatique d'excitation (laser) conduit à une diffusion élastique appelée diffusion Rayleigh, et une diffusion inélastique, avec donc échange d'énergie et modification de la fréquence. Cette diffusion inélastique est appelée diffusion Raman lorsqu'elle est associée aux phonons optiques, alors que les phonons acoustiques sont associés avec la diffusion Brillouin [21]. Comme indiqué sur la figure II.12, l'interaction entre la lumière incidente caractérisée par un photon d'énergie $h_{\nu i}$ et une molécule se trouvant dans un état d'énergie donné peut engendrer différents phénomènes :

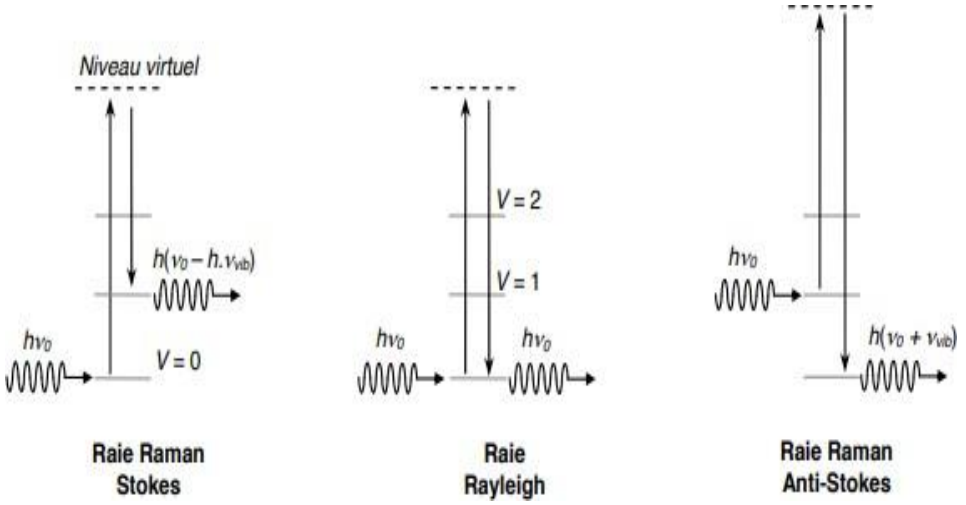


Figure II.12 : Interactions photons-matière et processus de diffusion Raman. Les entiers affectés aux niveaux d'énergie V sont arbitraires.

c. Appareillage

La convergence de nombreux progrès en optique, en microélectronique et en informatique, a permis de se libérer des limitations liées à la technique de diffusion Raman. Elle s'est traduite par la mise au point de spectromètres de hautes performances donnant accès à un vaste champ d'applications.

La spectroscopie Raman permet ainsi d'étudier des transitions vibrationnelles des atomes à partir du processus de diffusion inélastique de la lumière. Le spectre Raman est alors constitué de bandes fines, dont les fréquences sont comprises entre 100 et 3000 cm^{-1}.

L‘intensité Raman correspond à un maximum centré autour de la position zéro du mode propre de vibration. La spectroscopie Raman nous renseigne principalement sur :

- La nature du cristal (à la fois sa structure et sa composition chimique) ;
- L‘état de cristallinité d‘un minéral ;
- Son degré d‘ordre. On peut également distinguer des cristaux polymorphes (composition chimique identique mais de structure différente).

Les mesures ont été effectuées à l‘aide d‘un spectromètre Raman (figure II.13) équipé d‘un laser de longueur d‘onde 633nm.



Figure II.13 : Spectroscopie Raman.

II.3.4 La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et la spectroscopie de dispersion en énergie des rayons X (SDE)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy) (figure II.14) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution, de la surface d’un échantillon.

Le bombardement de l'échantillon par des électrons conduit à un spectre constitué par une série de raies monochromatiques dont les intensités sont fonctions des concentrations des électrons existants. La longueur d'onde de chaque raie est caractéristique de la structure électronique d'un élément donné. L'interaction électrons-matière donne naissance à divers

signaux électriques qui traduisent des informations sur l'objet dont ils sont issus ; par exemple les électrons secondaires du faisceau primaire étant faiblement énergétiques (50 eV), ils donneront des renseignements quantitatifs de la surface de l'échantillon. La microscopie électronique à balayage (SEM) fournit également des informations sur la morphologie des précipités et des cristaux. En fait, on peut scanner un échantillon avec une sonde électronique, qui envoie diverses formes d'informations, qui sont converties en signaux électroniques. Ainsi, à un instant donné, il existe une correspondance ponctuelle entre le point de l'objet et le point de l'image sur l'écran. L'image est retransmise point par point et ne devient complète qu'après le cycle de balayage. L'analyse quantitative nécessite une planéité de l'échantillon et une bonne conductivité électronique.



Figure II.14 : Microscopie électronique à balayage.

La technologie de spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (SDE) est basée sur l'énergie photonique émise lors de la désexcitation des électrons des niveaux d'énergie externes aux niveaux d'énergie profonds. Ensuite, les photons sont analysés et comptés en fonction de leur énergie. Cette énergie est caractéristique des transitions électroniques (c'est-à-dire des espèces chimiques données).

II.3.5 Les mesures des propriétés diélectriques

Dans la connaissance d'un matériau diélectrique, les principales propriétés électriques à connaître sont [22] :

- Variation de la permittivité diélectrique en fonction de la température, pour différentes fréquences, ou en fonction de la fréquence, à température constante.
- Variation de pertes diélectriques, tan(δ), en fonction de la température, pour différentes fréquences.

Les mesures diélectriques sont réalisées sur une pastille ayant la forme d'un disque de 12 mm de diamètre et d'1mm d'épaisseur. Après frittage, les deux faces de la pastille sont polies à sec à l'aide d'un papier abrasif. Les faces de la pastille sont ensuite métallisées par une mince couche de laque d'argent, puis séchée dans une étuve à 80°C pour qu'il y ait une diffusion de la matière à l'interface métal–céramique et par conséquent renforcer l'adhérence, formant ainsi un condensateur plan. La méthode de mesure utilisée est l'impédance complexe. Il s'agit d'étudier la réponse d'un matériau (généralement un diélectrique) sous l'action d'un champ alternatif à fréquence variable. Cette réponse, propriété électrique caractéristique d'un matériau, est appelée, dans le cas des isolants, permittivité diélectrique (ε_r)et pour ce faire, nous avons utilisé le LCR-Mètre (Agilent 4284A) du laboratoire LSSC.

La pastille est insérée dans un four de régulation thermique programmable à température contrôlée. L'ensemble (impédance mètre, four) est piloté automatiquement par un ordinateur (figure II.15).



Figure II.15: Dispositif expérimental des mesures diélectriques.

La capacité d'un condensateur plan est liée à la constante diélectrique relative ε_r du matériau céramique le constituant par la formule :

$$C = \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{S}{e} = \varepsilon_r C_0 \qquad \text{Equation II.8}$$

ε_0 : constante diélectrique absolue du vide avec $\varepsilon_0 = \frac{1}{36\pi 10^9} (\frac{F}{m})$

S : surface de métallisation

e : épaisseur du condensateur

Le diélectrique du condensateur n'est jamais parfait, c'est-à-dire qu'il présente une résistance de fuite R. Par conséquent, lorsqu'une tension sinusoïdale est appliquée, le courant circulant à travers le condensateur a un élément de capacité Ic correspondant à l'impédance impédance 1/jCω et un élément de résistance is d'impédance R (figure II.16).

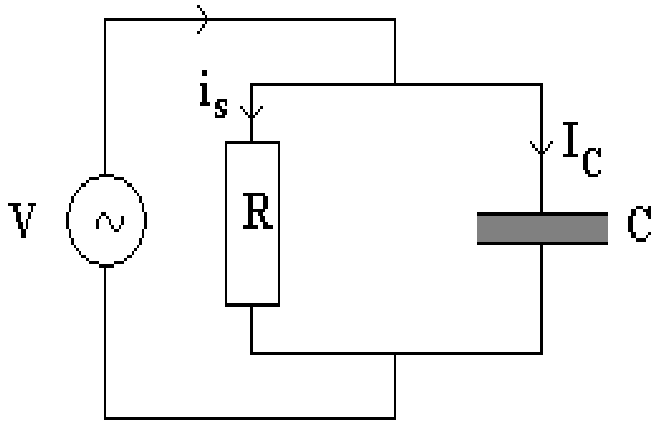


Figure II.16: Circuit équivalent d'un condensateur diélectrique avec pertes.

La relation entre l'impédance d'un condensateur avec résistance de fuite et sa capacité complexe C * est la suivante :

$$jC_0\varepsilon^*\omega = j\omega\left(\varepsilon_r' - j\varepsilon_r''\right)C_0 = jC_0\omega\varepsilon_r' + C_0\omega\varepsilon_r''$$

$$\frac{1}{Z} = jC^*\omega = j\varepsilon_0\varepsilon^*\frac{S}{e}\omega = jC\omega + \frac{1}{R} \qquad \text{Equation II.9}$$

Où $\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon''$ est l'expression complexe de la permittivité. Equation II.10

On déduit donc : $C = C_0\varepsilon_r'$ Equation II.11

Et $\frac{1}{R} = \omega C_0 \varepsilon_r''$ Equation II.12

Avec $C_0 = \varepsilon_0 \frac{S}{e}$ Equation II.13

La résistance du schéma équivalent au condensateur avec un diélectrique représente les pertes diélectriques dans ce dernier ; elle dépend de la fréquence appliquée. En réalité, une partie de cette conductance correspond à la conductance intrinsèque du matériau 1/r, et l'autre partie C"ω est due aux phénomènes de dissipation dans le diélectrique. Son expression :

$$C^{"}\omega = \omega C_0 \varepsilon^{"} = \frac{1}{R} - \frac{1}{r} \qquad \text{Equation II.14}$$

La tangente de l'angle de perte est définie par le rapport de l'intensité du courant dû aux pertes diélectriques à l'intensité circulant dans le condensateur (figure II.16) :

$$\tan(\delta) = \frac{I_s}{I_c} = (\omega RC)^{-1} = \frac{\varepsilon^{"}}{\varepsilon'} \qquad \text{Equation II.15}$$

II.4 Conclusion

Ce deuxième chapitre présente les méthodes expérimentales les plus couramment utilisées pour la synthèse et la caractérisation physico-chimique des composés $PbTiO_3$ et ses dérivés. Des modes opératoires d'élaboration ont été mis en place à partir de précurseurs moins chers, plus abondants. En outre, les paramètres affectant la synthèse et la formation de la phase désirée sont mentionnés : la température et la durée du traitement thermique et le pH du milieu réactionnel. Il convient également de noter qu'aucune des techniques expérimentales citées ci-dessus n'est suffisante pour caractériser pleinement ses performances à elle seule.

Références

[1] A. Sternberg, "Transparent ferroelectric ceramics: properties and applications." Ferroelectrics 91 (1989) 53-67.

[2] Thèse Zouhairi Med, ‘’Propriétés physicochimiques des pérovskites diélectriques élaborés par voie hydrothermale’’ Faculté des Sciences et Techniques Fès P. 35 (2013).

[3] D. Tadic, F. Bechmann, K. Schwarz, M. Epple, "A novel method to produce hydroxyapatite objects with interconnecting porosity that avoids sintering." Biomaterials 25 (2004) 3335-3340.

[4] D. Segal, Chemical Synthesis of Advanced Ceramic Materials, No.1. Cambridge University Press (1991).

[5] A. Rabenan, “The role of hydrothermal synthesis in preparative chemistry.” Angew. Chem. 97 (1985) 1017-1032.

[6] R. A. Laudise. “Hydrothermal synthesis of crystals.” J. Chem. Eng. News 9 (1987) 30-43.

[7] R. E. Riman, L. Wojciech and M. L. Malgorzata. "Hydrothermal crystallization of ceramics." Annales de Chimie Science des Materiaux 27 (2002) 23-30.

[8] R. E. Riman “The Chemical synthesis of Ceramic Powders.” Surface and Colloid Chemistry in Advanced Ceramic Processing 2 (1995) 29-62.

[9] N. V. Golubko, G. Kaleva, Y. E. Roginskaya, E. D. Politova, "Sol-gel synthesis of lanthanum-gallate-based ceramic coatings." Inorganic Materials 43 (2007) 1235-1240.

[10] W. I. Dawson, “Hydrothermal Synthesis of Advanced Ceramic powders.” Am. Ceram. Soc. Bull. 67 (1988) 73-78.

[11] T. Tchihara, T. Tsurumi, K. Asaga, K.H. Lee and M. Daimon, “Hydrothermal Synthesis of PZT Powder and Piezoelectric Properties of Ceramics.” J. Ceram. Soc. Jpn. Int. Ed., 98 (1990) 155-160.

[12] C. H. Lin, S.C. Pei and T.S. Chin, “Hydrothermal Synthesis of PZT Ceramic Powder.” Ceramic Transactions 32 (1993) 261-374.

[13] K. Byrappa, and T. Adschiri. "Hydrothermal technology for nanotechnology." Progress in crystal growth and characterization of materials 53 (2007) 117-166.

[14] M. Kalpana, and S. Mohith. "Study on autoclaved aerated concrete." Materials Today: Proceedings 22 (2020) 894-896.

[15] J. Kacher, C. Landon, C. Adams, "Bragg's Law diffraction simulations for electron backscatter diffraction analysis." Ultramicroscopy 109 (2009) 1148-1156.

[16] J. Tolosa and C. A. Ortiz. "Caracterización de películas delgadas mediante el difractómetro X'Pert-PRO PANalytical." Momento 48 (2014) 38-51.

[17] H. M. Rietveld, "The rietveld method." Physica Scripta 89 (2014) 098002.

[18] Long, Derek Albert. "Raman spectroscopy." New York 1 (1977).

[19] L. M. Ng and R. Simmons. "Infrared spectroscopy." Analytical chemistry 71 (1999) 343-350.

[20] A. Campion and P. Kambhampati. "Surface-enhanced Raman scattering." Chemical society reviews 27 (1998) 241-250.

[21] E. J. Heller, R. Sundberg, and D. Tannor. "Simple aspects of Raman scattering." The Journal of Physical Chemistry 86 (1982) 1822-1833.

[22] S. Laszlo, D. Walsh, and R. A. Richard, Syms. Electrical properties of materials. Oxford university press, (2014).

CHAPITRE III

ELABORATION ET CARACTERISATION DU TITANATE DE PLOMB ($PbTiO_3$)

Dans ce chapitre, nous présentons une étude bibliographique sur les propriétés physiques et structurales de titanate de plomb $PbTiO_3$, ainsi que sa synthèse par voie solide, sol gel et hydrothermale. Ensuite, nous focalisons pour déterminer par diffraction des rayons X et spectroscopie RAMAN, la phase de cristallisation et le groupe de symétrie, puis nous étudions les propretés diélectriques de ce matériau.

III.1 Les propriétés du titanate de plomb, $PbTiO_3$

III.1.1 Les propriétés structurales de $PbTiO_3$

Les matériaux ferroélectriques de type pérovskite, en particulier les dérivés du titanate de plomb PT, sont utilisés dans l'industrie de l'électronique, sous forme de céramiques massives ou de monocristaux, ou de couches minces. Le titanate de plomb (PT), cristallise dans la structure type pérovskite. A température ambiante, c'est un matériau ferroélectrique de symétrie quadratique. Il présente une transition de phase à 490°C (point de Curie assez élevé), passant ainsi de la phase ferroélectrique vers une phase non polaire paraélectrique de symétrie pseudo-cubique. Ce matériau présente des propriétés piézoélectriques et pyroélectriques remarquables.

Le diagramme binaire de PbO-TiO_2 (figure III.1) [1], montre que la formation de $PbTiO_3$ a lieu à partir d'une température de calcination relativement basse de 490°C. Ce diagramme indique aussi qu'un rapport molaire de PbO/TiO_2 doit être rigoureusement maintenu égal à l'unité pendant la phase de préparation pour éviter la formation d'autres phases parasites telles que PbO ou TiO_2.

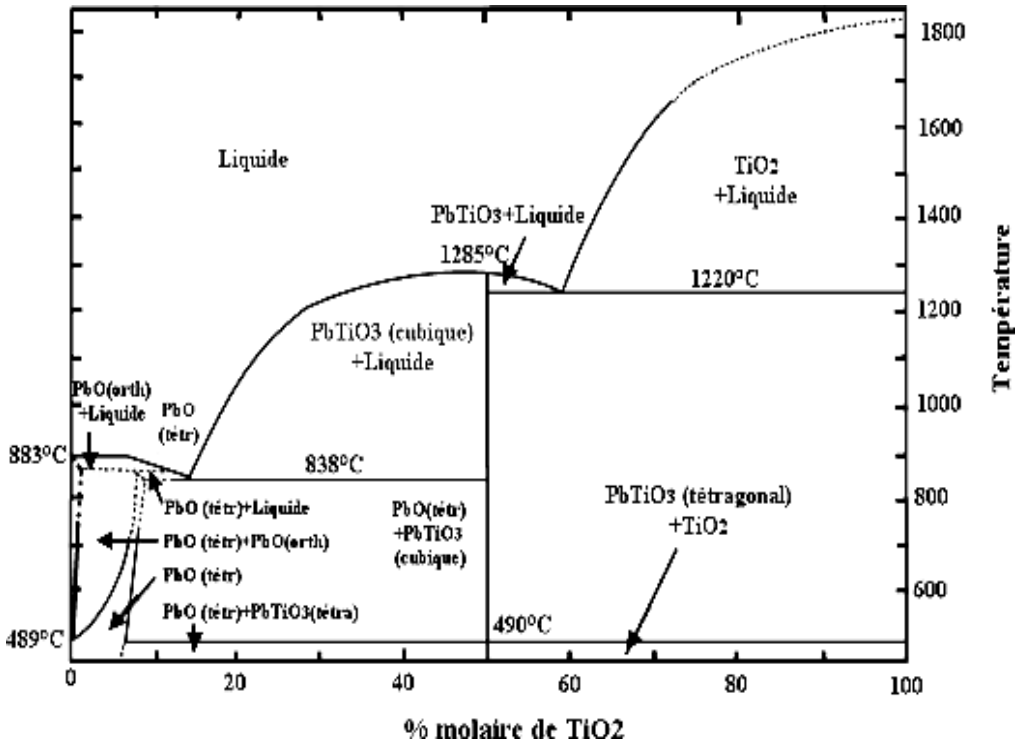


Figure III.1: Le diagramme binaire du système PbO-TiO_2.

La maille élémentaire du titanate de plomb est un exemple typique de la structure pérovskite. Dans sa configuration la plus simple, l'arrangement atomique de cette structure peut être décrit à partir de la maille cubique (figure III.2). L'empilement des atomes est tel que les sommets du cube sont occupés par les cations Pb^{2+} de coordinence 12 (site A), le centre est comblé par l'ion Ti^{4+} de coordinence 6 et les oxygènes sont placés dans les centres des faces. Les ions d'oxygènes forment un octaèdre BO_6 au centre du quel est placé l'ion Ti^{4+}. Ces octaèdres sont reliés par les sommets et forment un réseau tridimensionnel. La structure pérovskite peut être reconstruite à partir de cet arrangement comme le montre la figure III.3.

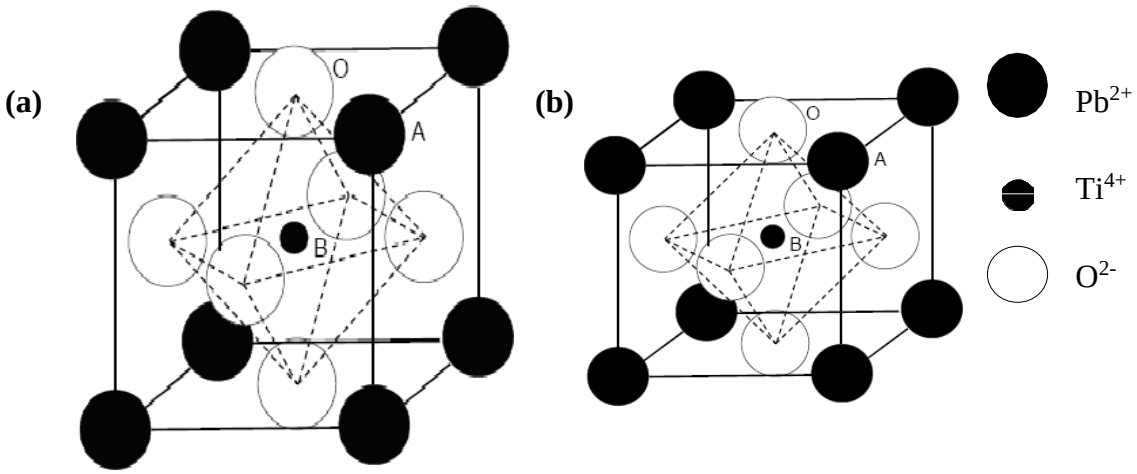


Figure III.2: Structure $PbTiO_3$, (a) : maille en phase ferroélectrique (T<Tc), (b) : maille cubique en phase paraélectrique (T>Tc).

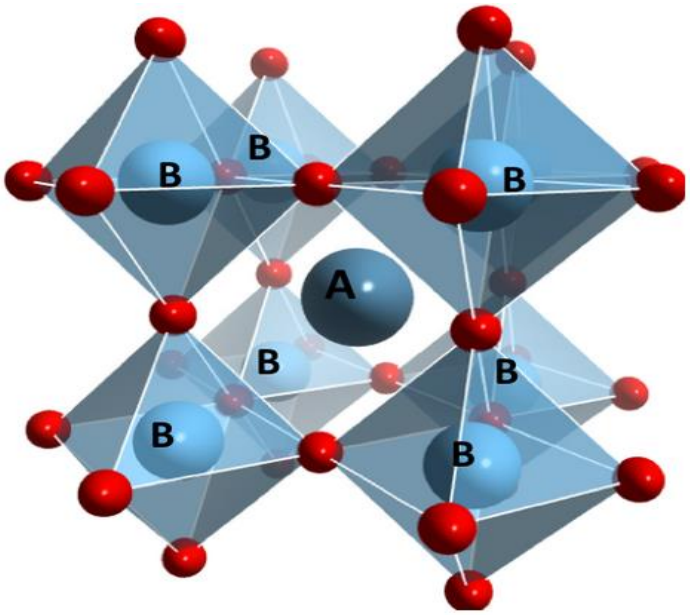


Figure III.3: Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres [BO_6].

III.1.2 Le dopage de $PbTiO_3$

Le titanate de plomb $PbTiO_3$ est connu par sa température de transition de Curie de premier ordre de nature displacive [2]. Ce matériau est très fragile et peut craquer pendant le processus de frittage et de polarisation en raison de sa quadracité de 1.064 inhabituelle et sa faible constante diélectrique [2]. Ces différentes propriétés limitent fortement l'utilisation de ce matériau à l'état non dopé [3].

Les propriétés structurales des matériaux pérovskites se sont révélées très sensibles à l'ajout de dopants [4]. Les matériaux pérovskites sont généralement modifiés en introduisant des éléments de substitution (dopants) dans le site A et/ou le site B de la structure pérovskite ABO_3. Le rôle des dopants est généralement de modifier, améliorer ou optimiser certaines propriétés de ces matériaux pour les adapter à des applications spécifiques. Par conséquent, bien que le titanate de plomb non dopés ait de bonnes propriétés, il est rarement utilisé sous leur forme pure et est souvent dopé par d'autres ions (appelés dopants ou additifs) par substitution des ions Pb^{2+} ou Ti^{4+}. Le tableau III.1 présente une liste des substituants et/ou dopants utilisés et les propriétés qu'ils peuvent modifier lorsqu'ils sont présents dans la structure du PT.

Tableau III.1: Dopants typiques des PT et leurs effets majeurs [4].

Dopants (rayon en Å)	Effet majeur
Isovalents Sr^{2+} (1,12) ou Ca^{2+} (0,99) pour Pb^{2+} (1,19)	↓ Point de Curie ↑ Permittivité
Doux Nd^{3+} (0,995), La^{3+} (1,061), Sb^{3+} (0,76) pour Pb^{2+} (1,19) Nb^{5+} (0,69), Ta^{5+} (0,64), ou W^{6+} (0,62) pour Ti^{4+} (0,605) ou Zr^{4+} (0,72)	↑ Permittivité ↑ Pertes diélectriques ↑ Coefficient de couplage ↓ Champ coercitif ↓ conductivité
Durs Na^{+} (1,02) ou K^{+} (1,38) pour Pb^{2+} (1,19) Al^{3+} (0,535), Fe^{3+} (0,645), ou Cr^{3+} (0,52) pour Ti^{4+} (0,605) ou Zr^{4+} (0,72)	↑ Champ coercitif ↑ Conductivité ↓ Permittivité ↓ Pertes diélectriques ↓ Coefficient de couplage

III.1.3 Les applications du titanate de plomb $PbTiO_3$

Le matériau PT présente des propriétés ferroélectriques, et piézoélectriques intéressantes, ce qui le rend attrayant dans de nombreuses applications telles que les mémoires RAM de type ferroélectriques couramment utilisées dans les ordinateurs, dans les capteurs ultrasonores, les équipements des télécommunications, les dissipateurs électroniques, les modulateurs électro-optiques et dans les dispositifs de génération de second harmonique [4]. Les pérovskites à base de titanate de plomb $PbTiO_3$ ont toujours suscité un grand intérêt en raison de leurs bonnes propriétés diélectriques. Ces matériaux présentent de nombreux avantages par rapport aux matériaux ferroélectriques conventionnels dérivés du $BaTiO_3$ [5].

III.2 La synthèse du Titanate de Plomb (PT)

III.2.1 Synthèse de la poudre $PbTiO_3$ par voie solide

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

Tableau III.2: Produits utilisés pour la synthèse de la poudre PT.

Produits	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Fournisseur
PbO	223,19	99,5	Polyscience Inc.
TiO_2	79,86	99	Sigma- Aldrich

Le titanate de plomb est préalablement préparé par mélange réactionnel de l'oxyde de plomb PbO avec l'oxyde de titane TiO_2, selon la réaction suivante :

$$PbO + TiO_2 \longrightarrow PbTiO_3 \qquad \text{Equation III.1}$$

Les produits de départ sous forme de poudres sont pris en quantités stœchiométriques. Les mélanges sont ensuite broyés pendant une heure dans un mortier en porcelaine. Cette opération a pour but de réduire la taille des particules et de favoriser l'homogénéité du mélange. La figure III.4 ci- dessous présente les différentes étapes d'élaboration de la poudre $PbTiO_3$.

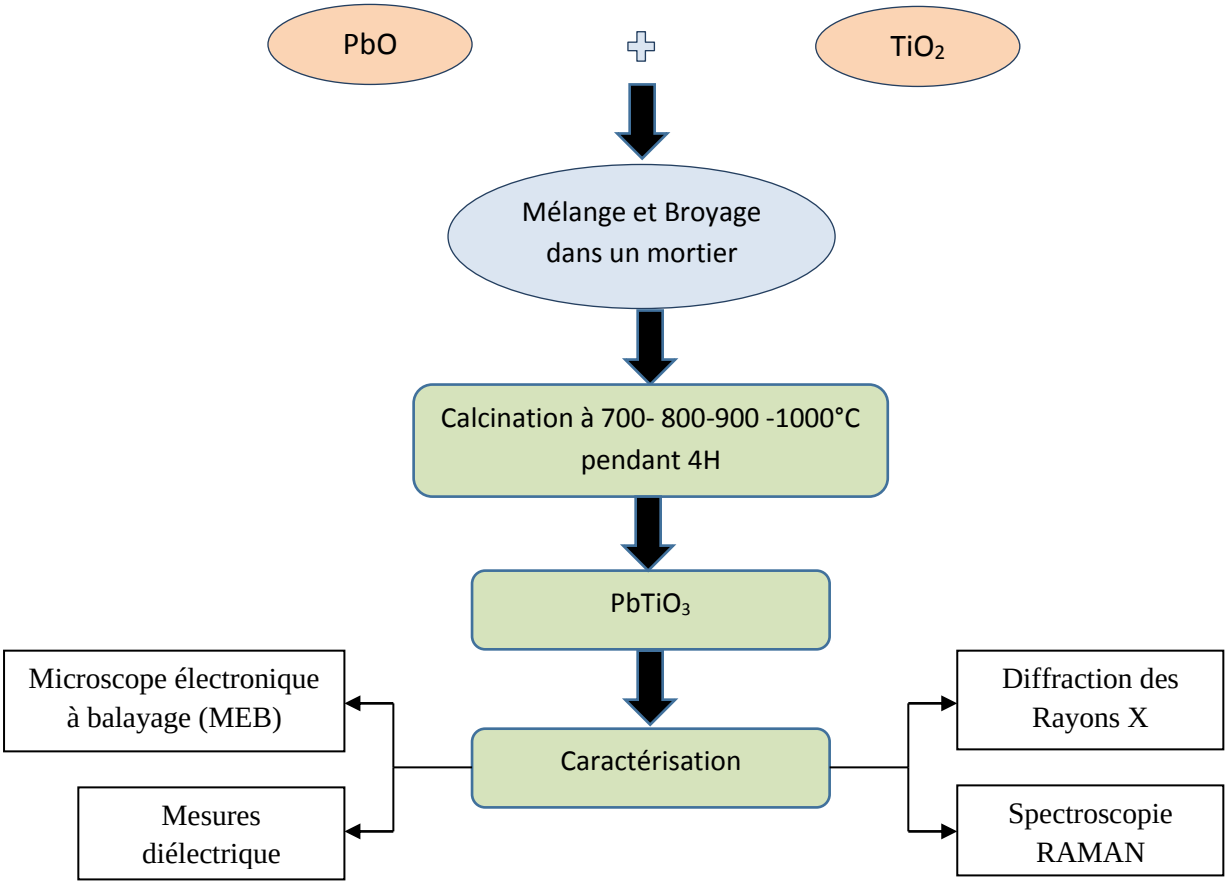


Figure III.4: Etape d'élaboration et caractérisation de $PbTiO_3$ par voie solide.

III.2.1.1 Cycle de Calcination

Comme la majorité des matériaux, le composé $PbTiO_3$ a été synthétisé par réaction à l'état solide à partir des oxydes PbO et TiO_2 de grande pureté. Le mélange obtenu est traité à des températures comprises entre 700 et 1000°C pendant 4 heures. Ces températures ont été sélectionnées sur la base de travaux antérieurs afin de déterminer correctement les conditions optimales de calcination conduisant à la formation d'une structure cristalline pure [6,7].

Pour la calcination, les poudres broyées sont mises dans un creuset en alumine puis placées au centre du four à moufle de laboratoire de la série Chamber Furnaces 1300. Le premier palier est réalisé à 400°C pendant une heure avec une montée en température de 5°C/min pour éviter l'éjection de la poudre. Ce premier palier est utile pour l'élimination de la matière organique et de toute l'eau présente. Ces poudres subissent ensuite un deuxième palier, permettant l'obtention de la pérovskite désirée. Le cycle thermique utilisé est illustré sur la figure III.5.

Après le traitement thermique, les poudres sont récupérées et subissent un autre broyage pendant 30 min dans un mortier d'agate afin d'assurer l'homogénéité et diminuer la taille des agglomérats formés.

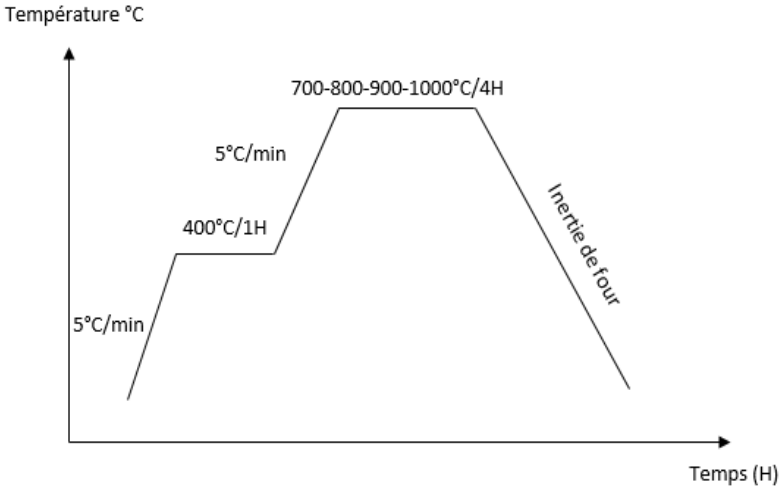


Figure III.5: Cycle de calcination de la poudre PT.

Afin de vérifier l'efficacité de ce cycle thermique de calcination, nous avons effectué une caractérisation par diffraction des rayons X. De plus, la méthode Rietveld [8] a été utilisée pour affiner complètement les paramètres du réseau.

III.2.1.2 Caractérisation des poudres par diffraction de rayons X

Le diffractomètre utilisé pour cette caractérisation est le XPERT-PRO piloté par ordinateur et utilisant une cathode en cuivre K-α (λ = 1.5405980 Å). Un balayage a été adopté avec un pas de 0,017° et un temps/pas d'une seconde. La plage angulaire de mesure a été choisie de 10° à 60°.

La figure III.6 présente les diffractogrammes de diffraction des rayons X obtenus pour le composé $PbTiO_3$ élaboré par voie solide et calciné à différentes températures 700ºC, 800°C, 900ºC et 1000ºC pendant 4 heures. Les spectres DRX montrent que la formation de la phase pérovskite de $PbTiO_3$ se produit à partir de 700ºC avec la présence de quelques pics de faible intensité correspondant aux réactifs de départ. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Vijendra et al [9] qui ont réalisé des expériences supplémentaires dans lesquelles le PbO et TiO_2 ont été préparés par voie solide et calcinés à différentes températures. Ainsi, les phases secondaires, marquées par un astérisque, est le TiO_2 [10]. En augmentant la température à 800ºC, on observe que l'intensité de ces phases secondaires diminue, et ces intensités disparaissent complètement à 900°C et 1000°C. Cela indique que la réaction s'est

terminée à 900°C. Finalement, la température de calcination de $PbTiO_3$ élaboré par voie solide est de 900°C pendant 4 heures.

Les différents pics de PT sont indexés par comparaison avec les valeurs affichées sur la fiche correspondante (JCPDF data file no 06-0452) [11]. Ainsi la phase obtenue est de symétrie quadratique et de groupe d'espace P4mm.

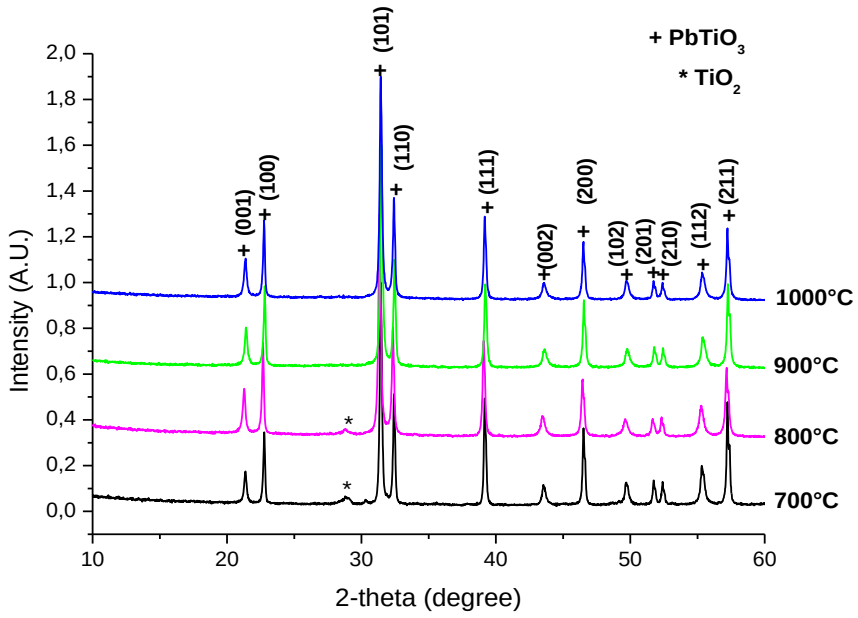


Figure III.6 : Diffractogrammes RX de la poudre $PbTiO_3$ calcinée à 700, 800, 900 et 1000°C.

Le tableau III.3 montre l'évolution de la position des raies observées, largeur à mi-hauteur (FWHM), le plan hkl correspondant à chaque θ ainsi que la distance inter réticulaire d_{hkl} calculée par le logiciel HighScore Plus [12].

Tableau III-3 : Paramètres structuraux de la poudre $PbTiO_3$ calcinée à 900°C.

Position [°2Th.]	Intensité des pics [cts]	FWHM [°2Th.]	d_{hkl} [Å]	hkl
21,4018	1290,97	0,13382	4,15408	010
22,7653	2475,96	0,10037	3,90623	100
31,4225	7402,60	0,1224	2,84464	101
32,4144	3376,56	0,102	2,75982	110
39,1667	2771,38	0,102	2,29828	111
43,5240	511,284	0,1428	2,07767	002
46.5131	1942,44	0,1224	1,95087	200
49,6812	612,473	0,1224	1,83363	102
51,7283	625,532	0,102	1,76577	201
52,3876	521,296	0,0816	1,74509	210
55,3366	855,982	0,408	1,65887	112
57,2265	2412,47	0,0816	1,60849	211

a. Affinement Rietveld

Pour plus d'informations, les données de diffraction des rayons X ont été ensuite affinées par la méthode d'affinement Rietveld à l'aide du logiciel FullProf Suite [13] dont la méthodologie est mentionnée dans le chapitre II. L'affinement du composé $PbTiO_3$ est développé en testant plusieurs phases, dont la structure quadratique de groupe d'espace P4mm peut atteindre des facteurs de qualité très élevés. Ensuite, à l'aide de la fonction Pseudo-Voigt, un affinement de profil a été effectué permettant d'affiner les positions des angles de Bragg et de déterminer les paramètres de maille quadratique de $PbTiO_3$: a = b = 3,9024 Å, c = 4,1514 Å et les angles $\alpha = \beta = \gamma = 90°$. Le résultat de cet affinement est illustré sur la figure III.7.

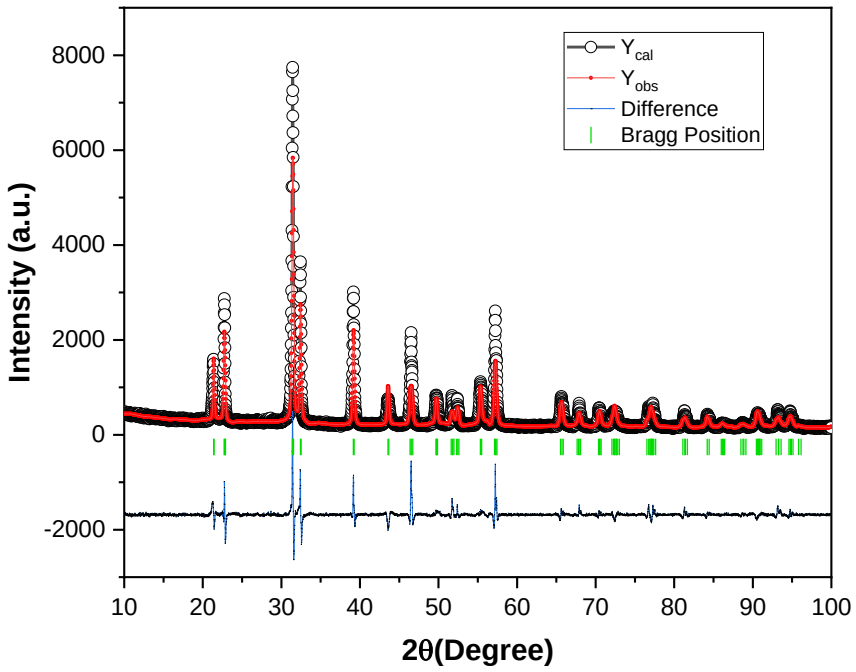


Figure III.7 : Affinement Rietveld du composé $PbTiO_3$ calciné à 900°C.

Les résultats obtenus montrent une bonne superposition entre le diffractogramme observé (ou théorique) en rouge et celui calculé (ou expérimental) en noir présentant une différence illustrée par une ligne bleue ($Y_{Observé}$- $Y_{Calculé}$). Les paramètres d'ajustement, notamment le R_{wp} suggère que les résultats d'affinement sont bien fiables, ainsi, après un affinement répété, la valeur de facteur de qualité (R_{wp}) de l'échantillon est inférieure à 3.5 %.

Les paramètres de réseau cristallin, le volume de la maille, la tétragonalité c/a, ainsi que les positions atomiques sont présentées sur les tableaux III.4 et III.5.

Tableau III.4 : Les paramètres structuraux affinés du $PbTiO_3$ calciné à 900°C.

PT pure	paramètres
a (Å)	3,9024
b (Å)	3,9024
c (Å)	4,1514
c/a	1,0638
V ($Å^3$)	63,2205
Groupe d'espace	P4mm
Rwp%	3,12

Tableau III.5 : les positions atomiques affinés du $PbTiO_3$.

Atomes	X	Y	Z
Pb	0,00000	0,00000	0,00000
Ti	0,50000	0,50000	0,50000
O1	0,50000	0,50000	0,00000
O2	0,50000	0,00000	0,50000
O3	0,00000	0,50000	0,50000

b. Taille des grains : Equation de Scherrer

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

$$T_G = \frac{k*\lambda}{FWHM*\cos 2\theta} \qquad \text{Equation III.2}$$

Où :

- K est une constante qui varie de 0,9 à 1,6, dont la valeur la plus utilisée est 0.9,
- λ est la longueur d'onde de la source utilisée, 1.54059 Å,
- FWHM est la largeur à mi-hauteur du pic le mieux résolu, du spectre de diffraction,
- 2θ est l'angle (position) de ce pic de réflexion dans le spectre de diffraction.

Les spectres de diffractions des rayons X ont été exploités pour déterminer la taille des grains. Certains auteurs rapportent que cette équation est une méthode fiable pour calculer la taille moyenne des grains [14]. Cette formule est la relation entre la FWHM des pics du spectre de diffraction des rayons X et la taille moyenne des grains. Selon cette formule, des pics plus intenses indiqueront des grains plus petits, et vice versa.

Le tableau III.6 présente les tailles des grains calculées pour PT élaboré par voie solide et calciné à 900°C. Il faut noter que nous avons utilisé tous les pics indexés pour calculer la taille moyenne de l'échantillon.

Tableau III.6 : Taille des grains et la largeur à mi-hauteur des raies du spectre RX de $PbTiO_3$

Position [°2Th,]	FWHM [°2Th,]	Taille (nm)
21,4018	0,13382	60,392597
22,7653	0,10037	80,706629
31,4225	0,1224	67,397094
32,4144	0,102	81,076963
39,1667	0,102	82,634876
43,524	0,1428	59,877999
46,5131	0,1224	70,616948
49,6812	0,1224	71,493633
51,7283	0,102	86,521648
52,3876	0,0816	108,45636
55,3366	0,408	21,976738
57,2265	0,0816	110,85732
Taille moyenne		75,16740

III.2.1.3 Caractérisation par Microscopie Electronique à Balayage MEB

Nous rappelons que la technique de la microscopie électronique à balayage permet d'obtenir des informations sur la microstructure du matériau telles que la morphologie, la distribution et la taille des grains ainsi que le type de porosité existant dans la céramique. Les micrographies de nos échantillons ont été réalisés à l'aide d'un microscope électronique à balayage modèle Quanta 200 FEI.

Nous avons utilisé cette caractérisation pour étudier la morphologie des poudres de $PbTiO_3$ calcinées à 900°C pendant 4heures et la microstructure des pastilles de $PbTiO_3$ frittées à 1100°C pendant quatre heures (4H).

Dans les paragraphes suivants, nous détaillions la méthode de préparation des pastilles de $PbTiO_3$ et ensuite l'étape du frittage de nos céramiques. Après l'élaboration et la calcination de la poudre crue, l'étape qui suit est le compactage ou la mise en forme. Nous avons utilisé comme technique de mise en forme, le pressage uniaxial à froid.

a. La mise en forme de la céramique $PbTiO_3$

Le pressage uniaxial est une méthode de mise en forme classique dans le domaine des céramiques dont le but d'obtenir une forme bien précise d'un comprimé cohésif et le plus dense possible. La cohésion est rarement assurée par les seules forces de surfaces entre les grains. C'est pour cela qu'on ajoute un composé organiques (Alcool polyvinylique APV) dont les molécules jouent le rôle de « colle » entre les grains.

Avant le compactage, la poudre est broyée dans de nouveau un mortier en agate pendant une heure pour réduire la taille des grains. Par conséquent, la méthode de pressage à froid uniaxiale est largement utilisée (figure III.8) en raison de sa simplicité. Le moule que nous avons utilisé est en acier inoxydable cylindrique.

La poudre pressée sous forme de pastille présente souvent des fissures et des éclatements. Pour remédier à ce problème, nous avons recours à des plastifiants organiques tels que l'alcool polyvinylique (APV), le rôle de ce liant organique est d'améliorer la plasticité de la poudre lors du pressage en favorisant l'agglomération des grains et aussi de limiter les problèmes d'adhérence sur les parois du moule en acier.

La solution du liant organique de départ est une solution visqueuse d'APV à 12% en masse. Cette solution est diluée à 3% de sa masse pour avoir une solution moins visqueuse facile à manipuler. Ensuite, la poudre du composé $PbTiO_3$ est mélangée sous agitation dans l'eau ou dans l'acétone avec l'APV. La solution obtenue est ensuite mise dans l'étuve à 80°C. Apres séchage, la poudre obtenue est broyée à nouveau pour réduire les agglomérats, afin que l'APV puisse former des ponts plastiques entre les grains, favorisant ainsi la rigidité mécanique de la poudre pressée.

Le mélange $PbTiO_3$ et APV est compacté par pressage uniaxial à froid à une pression de 10 tonnes sous forme de pastilles de 12 mm de diamètre et de 1mm d'épaisseur. Après le compactage, les pastilles ne doivent présenter ni fissuration ni feuilletage.



Figure III.8 : Mise en forme des pastilles du matériau $PbTiO_3$ pour le frittage classique.

b. Le frittage des échantillons de $PbTiO_3$

Les céramiques sont généralement utilisées dans leur domaine d'applications sous forme de matériau consolidé et dense. Le frittage est un traitement thermique qui permet d'obtenir un matériau plus dense à partir d'une poudre compactée. Au cours de ce processus, les grains de la poudre s'agglomèrent et la porosité diminue.

Le frittage des pastilles (mélange PT+APV) est réalisé à l'air libre dans un four électrique suivant le cycle thermique présenté à la figure III.9. Ce cycle commence par une montée en température jusqu'à 600°C à la vitesse de 5°C/min suivi d'un palier de 1 heure pour éliminer totalement l'APV. Une montée en température est effectuée à la même vitesse jusqu'à la température de frittage de 1100°C pendant 4 heures suivi d'un refroidissement selon l'inertie du four. Ce cycle thermique est le même que celui adopté par Singh et al [15]. En effet, nous avons choisi ce mode de fonctionnement car une montée trop rapide provoquera une fissuration de la céramique. D'autre part, au contraire, une température trop lente provoquera une croissance granulaire.

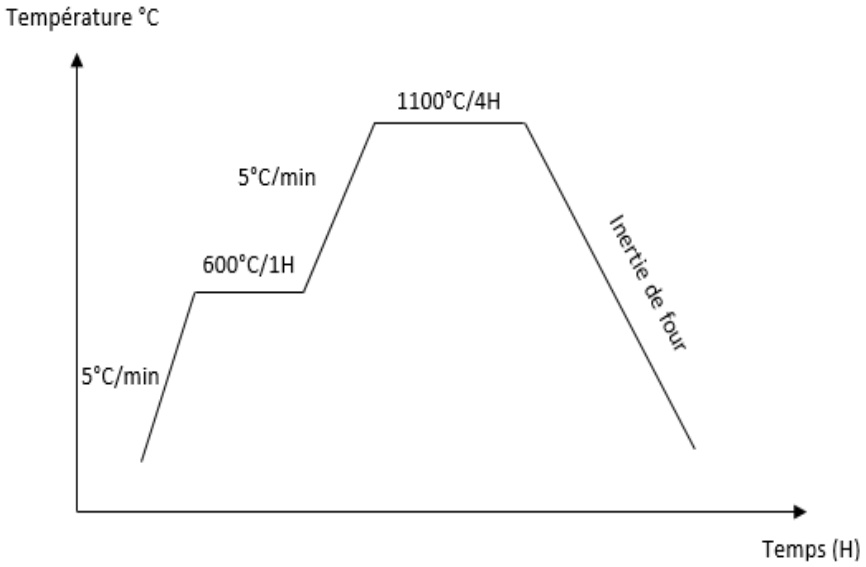


Figure III.9 : Cycle thermique de frittage de pastilles de PT.

Le principal problème qui se pose lors du frittage de la pastille de $PbTiO_3$ à haute température est la perte de plomb causée par la volatilisation du PbO qui est très volatile [16]. Afin de limiter cette perte, lors du processus de frittage, la pastille est maintenue dans une atmosphère riche en PbO par enrobage avec une poudre à base du plomb ($PbTiO_3$) [17].

La pastille à fritter est enrobée par une poudre de PT préparé et calciné à 1000°C pendant 4H. L'ensemble, placé sur une plaque en céramique et couverte par un petit creuset et mis dans le four (figure III.10). L'enrobage sert ainsi à enrichir l'environnement des pastilles en vapeur de PbO, afin de réduire les pertes en plomb [18].

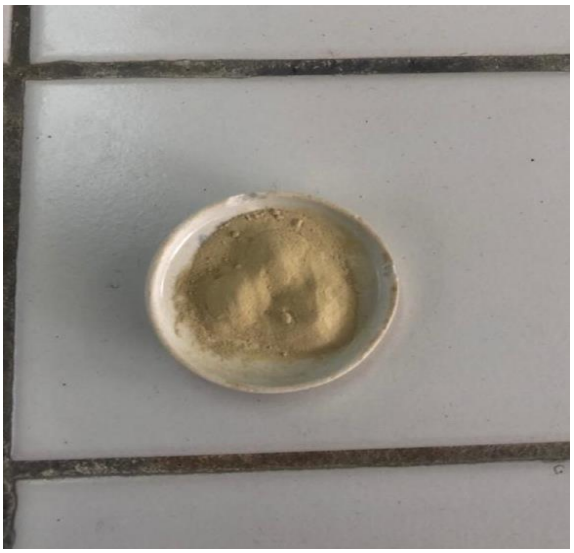


Figure III.10 : Pastille enrobée.

c. Micrographies MEB

La figure III.11 présente la microstructure de la céramique $PbTiO_3$, élaborée par voie solide et frittée à 1100°C pendant 4H. Cette micrographie est faite sur une fracture de l'échantillon. Elle montre que la texture des images est uniforme, ainsi que les grains sont arrondis et de diamètre inférieur à 8µm. De plus, la porosité résiduelle est assez remarquable et que la taille des pores varie suite à la génération du processus de frittage, qui inhibe et ralentit le mouvement des joints de grains dégradant ainsi le transport de masse lors de la diffusion en volume.

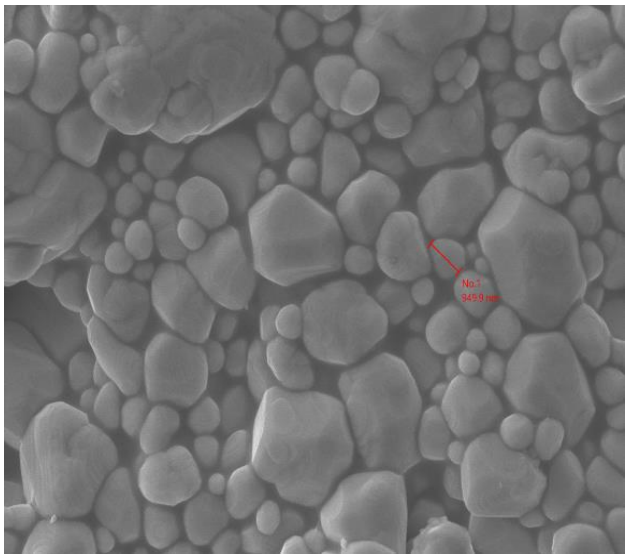


Figure III.11 : Image MEB de la pastille PT préparée par voie solide et frittée à 1100 °C /4h.

III.2.1.4 La spectroscopie de dispersion en énergie des rayons X

Pour vérifier, la stœchiométrie de notre pastille frittée, nous avons utilisé l'analyse de DRX et la spectroscopie de dispersion en énergie des rayons X (SDE). Cette technologie permet d'assurer la stœchiométrie et de déterminer les éléments chimiques susceptibles d'être présents dans notre matériau PT. Toutes les raies caractéristiques de nos éléments chimiques Pb, Ti et O sont présentes dans la céramique $PbTiO_3$ que nous avons préparée (figure III.12). Les résultats SDE pour l'échantillon PT sont illustrés dans le tableau III.7.

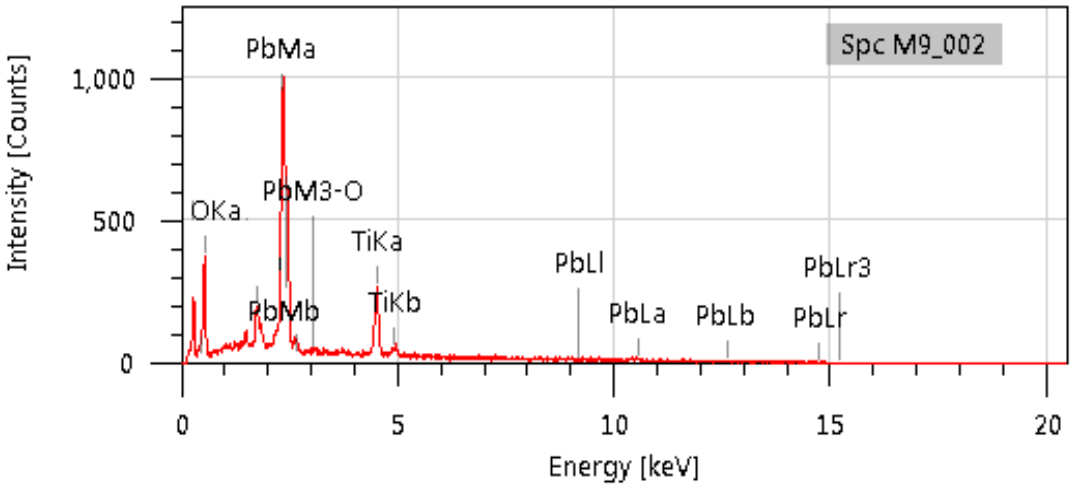


Figure III.12 : Analyse SDE de l'échantillon PT fritté à 1100 °C (4h).

Les résultats d'analyse SDE de notre échantillon sont présentés dans le tableau III.7.

Tableau III.7 : Résultats d'analyse SDE réalisée sur l'échantillon de PT frittés à 1100 °C/4h.

Eléments	Pourcentage massique (%)	Pourcentage atomique (%)
O	22,53	69,83
Ti	14,78	14,75
Pb	62,69	15,42
Total	100,00	100,00

III.2.1.5 La caractérisation par Spectroscopie Raman

Comme mentionné dans le chapitre précédent, la spectroscopie Raman fournit des informations sur la structure des composés : nature et environnement des atomes, liaisons interatomiques, symétrie, structure cristalline et les différents modes vibrationnelles au sien du réseau à température ambiante [18].

L'analyse par spectroscopie Raman a été réalisée à l'aide d'un appareil de type Labram O10 (Jobin-Yvon) (voir chapitre II), qui a une bonne résolution spatiale, notamment aux basses fréquences (100-1000 cm^{-1}).

La figure III.13 présente le spectre Raman à température ambiante de titanate de plomb (PT) préparé par voie solide et calciné à 900°C pendant 4H.

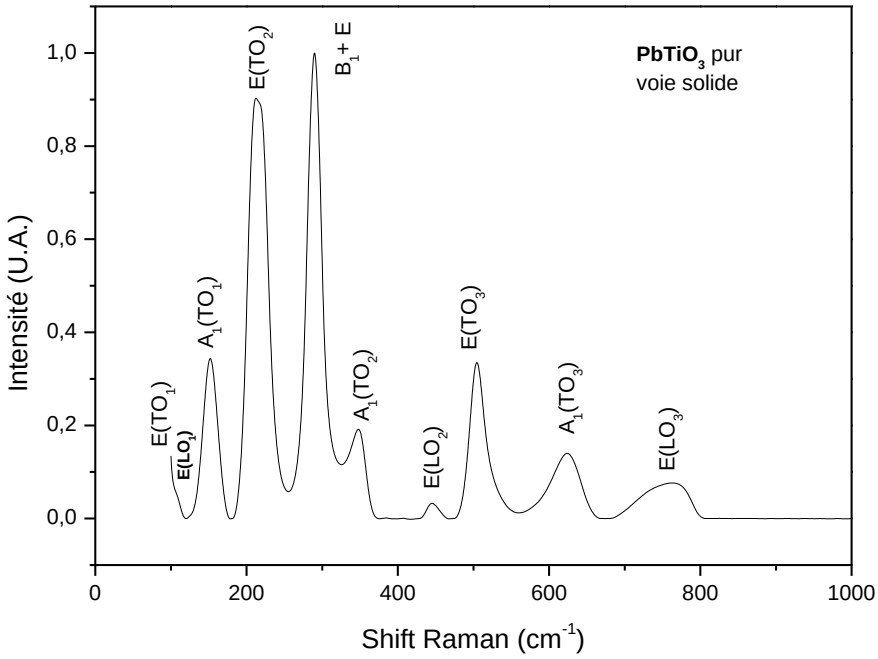


Figure III.13 : Spectres Raman de PT pur préparé par voie solide et calciné à 900°C/4H.

On observe l'existence de 10 modes phonons actifs $E(LO_3)$, $A_1(TO_3)$, $E(TO_3)$, $E(LO_2)$, $A_1(TO_2)$, B_1+E, $E(TO_2)$, $A1(TO_1)$, E (LO_1) et $E(TO_1)$ caractéristiques de la phase quadratique de $PbTiO_3$. Ce résultat obtenu est en bon accord avec les travaux déjà publiés [19,20].

On constate que le pic à 88 cm^{-1} est attribué au mode $E(TO_1)$ et est une condition préalable à l'existence de phénomènes de longue portée et est souvent utilisé comme une empreinte digitale pour l'existence de la ferroélectricité [21]. Les pics à ~129 et 152 cm^{-1} sont attribués aux modes $E(LO_1)$ et $A_1(TO_1)$ respectivement. Le pic intense à 212 cm^{-1} indique le mode $E(TO_2)$.

La bande nette centrée à 289 cm^{-1} est attribuée aux modes B_1+E [22], tandis que d'autres auteurs ont indiqué ce pic pour les modes $E(TO_4)$ et $E(LO_4)$ [23]. La faible intensité et un large pic à 347 cm^{-1} sont liés au mode $A_1(TO_2)$, tandis qu'un autre large spectre ~445cm^{-1} indique l'existence des modes $E(LO_2)$ ou $E(LO_3)$.

Les pics intenses à 504 cm^{-1} sont une caractéristique du mode $E(TO_3)$ [24]. Un pic assez intense, mais très large à 624 cm^{-1} indique la présence du mode $A_1(TO_3)$. Il convient de noter que le mode $A_1(TO_3)$ dans les films $PbTiO_3$ est généralement situé à 650 cm^{-1} [23]. Le pic large centré dans la plage de 660 - 830 cm-1 pourrait être divisé en deux bandes centrées à 715 cm^{-1} et 763 cm^{-1}, ce qui est attribué aux modes respectivement $E(LO_3)$ et $A_1(LO_3)$ [22-24].

La déconvolution spectrale a été effectuée en utilisant la fonction de forme (Gauss and Lorentzian), ce qui nous a permis d'observer les dix modes de vibrations de PT (figure III.14).

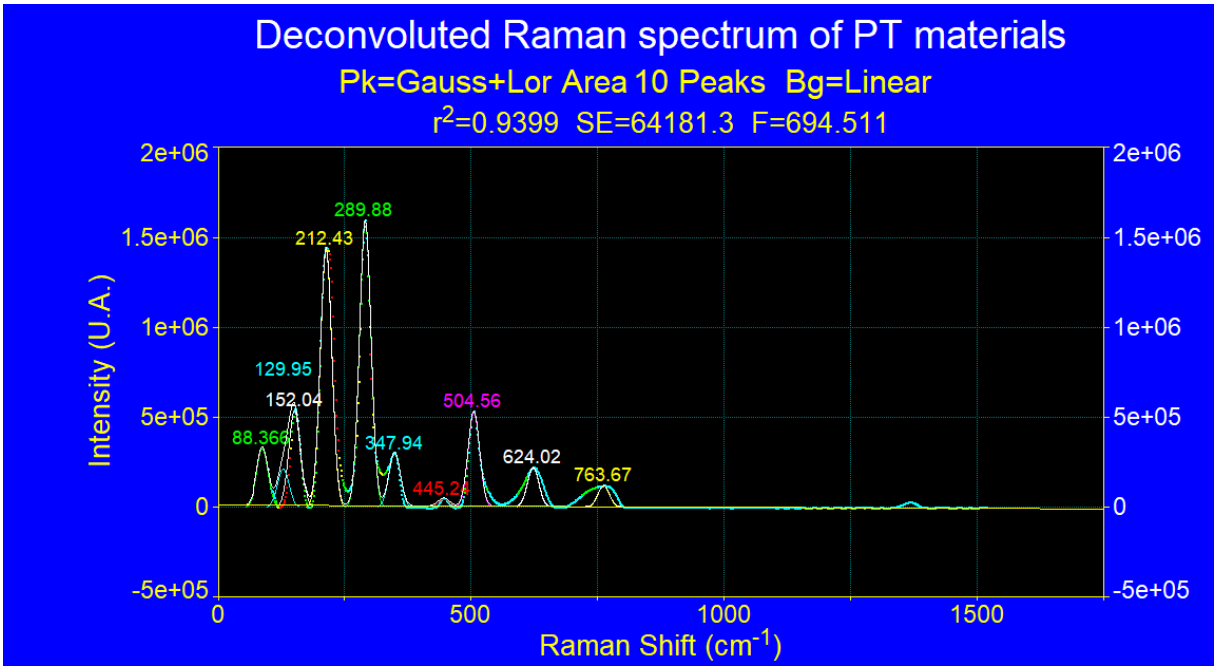


Figure III.14 : Déconvolution du spectre Raman du $PbTiO_3$.

III.2.1.6 Études des propriétés diélectriques

Les mesures diélectriques ont été effectuées sur une pastille de $PbTiO_3$ d'un diamètre d'environ 12 mm et d'une épaisseur de 1mm, frittée à 1100°C pendant 4 heures. La pastille ensuite est polie à l'aide d'un papier abrasif très fin, puis métallisée par un dépôt d'une couche conductrice de la laque d'argent. Les mesures diélectriques ont été réalisées en utilisant un four de type Nabertherm, muni d'une vitesse de montée de 5°C/min dans différentes plages de fréquences. L'ensemble est piloté par un ordinateur.

La figure III.15 montre l'évolution en fonction de la température de la constante diélectrique relative diélectrique du $PbTiO_3$ à différentes fréquences [1KHz – 1,2MHz].

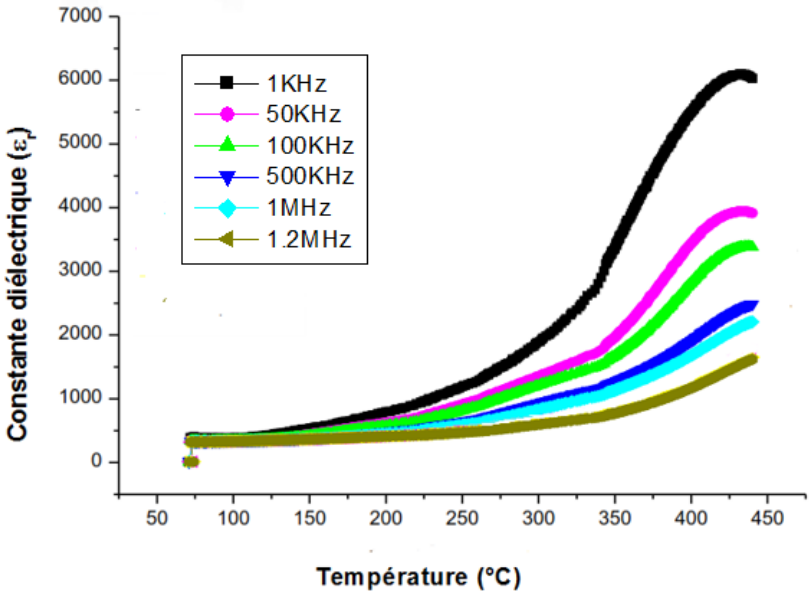


Figure III.15 : Evolution de la constante diélectrique de $PbTiO_3$ fritté à 1100°C/4H.

On remarque que la permittivité diélectrique augmente lorsque la température augmente, vers un maximum (on voit la trace du maximum, mais nous n'avons pas pu aller à des températures plus élevées pour le montrer). Par comparaison avec la littérature [25] ce maximum est attribué à une transition ferroélectrique qui est polaire vers la phase para électrique non polaire à Tc (température de Curie), qui est indépendante de la fréquence. La valeur maximale de la constante diélectrique (ε_{rmax}) à Tc est d'environ 6100 à 1KHz. Cette valeur est plus élevée que celle donnée dans la littérature [26,27]. Cette augmentation de la permittivité est probablement influencée par l'augmentation de la taille moyenne des grains (8µm) observée dans les échantillons. [28,29]

III.2.1.7 La loi d'Uchino modifiée

Afin de préciser le comportement du matériau et de mettre en évidence les caractéristiques de diffusion de la transition, la loi d'Uchino modifiée permet de décrire la transition. La figure III.16 montre l'ajustement linéaire du comportement diélectrique de la pastille de PT, étudie à l'aide de loi d'Uchino modifiée pour déterminer les paramètres γ et δ qui définissent respectivement le caractère diffus de la transition et relaxeur.

$$\ln\left[\left(\frac{\varepsilon_{max}}{\varepsilon_r}\right)-1\right]=\gamma\ln[T-T_m]-\gamma\ln(2\delta) \qquad \text{Equation III.3}$$

Où :

- ε_{max}: Constante diélectrique à la température maximale T_m ;
- γ : Constante, comprise entre 1 (ferroélectrique normal) et 2 (relaxeur) dont la valeur traduit le caractère plus ou moins diffus de la transition dans le matériau.

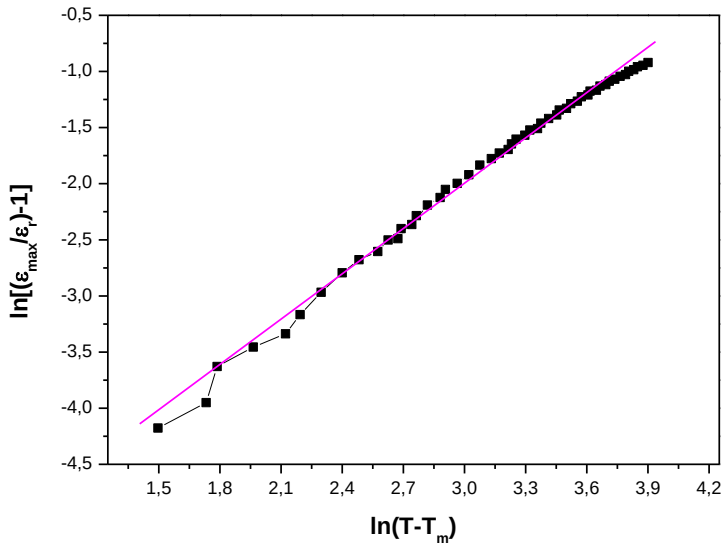


Figure III.16 : Modélisation du comportement diffus du composé $PbTiO_3$.

Les points expérimentaux s'alignent bien sur une droite. Ceci montre que ce composé suit bien cette loi de puissance modifiée, dont l'approche théorique permet la détermination du coefficient γ qui mesure le degré de déviation du comportement thermique par rapport à la loi standard de Curie-Weiss. La valeur de γ obtenue est de l'ordre 1,354 et celle de δ est de 35,40, ceci confirme clairement que ce matériau présente un caractère très diffus. Ceci est considéré comme résultant des contraintes inter-cristallins qui se manifestent lors de l'absence de l'ordre atomique au sein du matériau [30].

III.2.2 Synthèse de la céramique $PbTiO_3$ par voie sol-gel

Cette partie est consacrée à la synthèse du matériau $PbTiO_3$ par la voie sol- gel, en utilisant le principe de la déstabilisation de solutions colloïdales (DSC) présenté dans le chapitre II. Dans cette préparation nous avons utilisé l'acétate de plomb trihydraté $Pb(CH_3COO)_2,3H_2O$, et l'alcoxyde de titane Ti $[OCH(CH_3)_2]_4$ comme précurseurs. Le tableau III.8, présente les caractéristiques techniques des précurseurs utilisés pour la préparation de $PbTiO_3$.

Tableau III.8 : Précurseurs utilisés pour la synthèse des poudres PT.

Précurseur	Formule chimique	Pureté	Fournisseur
Acétate de plomb	$Pb(CH_3COO)_2, 3H_2O$	99,9%	Johnson Matthey GMBH Alfa Karlsrube
Alcoxyde de Titanate	$Ti[OCH(CH_3)_2]_4$	97,9%	

Les différentes étapes relatives à la préparation de la poudre PT par voie sol-gel sont schématisées sur l'organigramme de la figure III.17

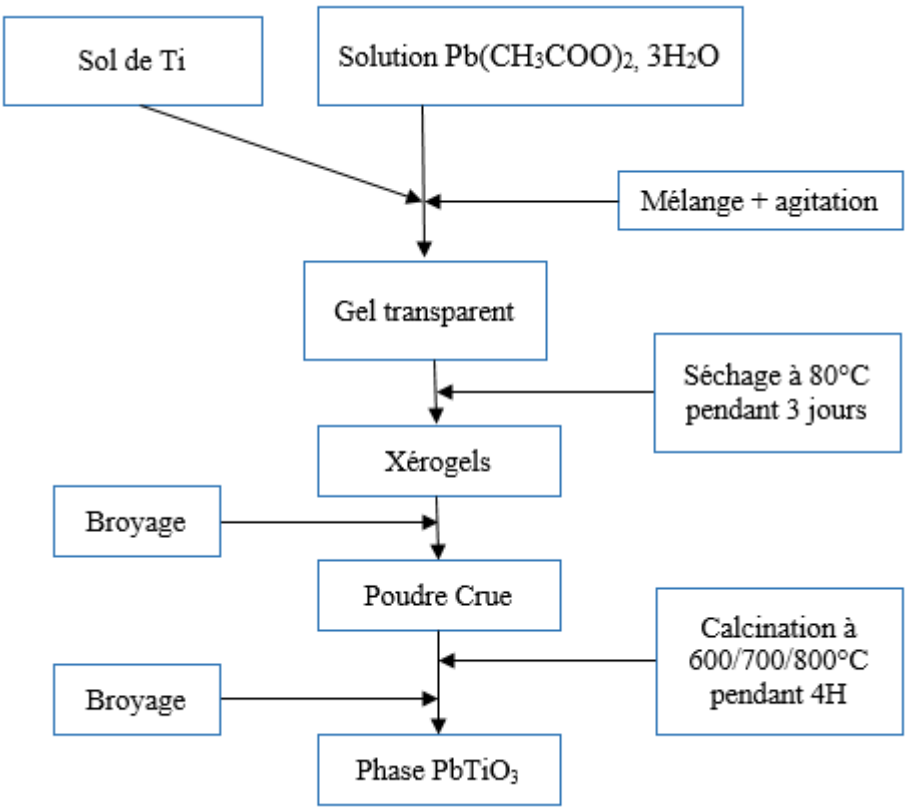


Figure III.17 : Les différentes étapes de préparation des poudres céramiques $PbTiO_3$ préparées par voie sol-gel.

La première étape consiste à préparer une solution colloïdale d'alcoxyde de titane TiO_2, avec des rapports molaires alcoxyde/acide lactique de 2% et alcoxyde/eau de 3% pour avoir un sol de titane très stable [31]. La préparation de 500 ml de sol de titane à 1mol/l nécessite : 143,5g d'alcoxyde de titane, 22,5g d'acides lactique et 300g d'eau. Un excès en titane de 1 % a été ajouté à la solution d'acide lactique pour tenir compte des pertes en Ti dues

à l'hydrolyse et à l'opération de filtration du sol. L'alcoxyde de titane a été introduit dans la solution d'acide lactique sous agitation à 80°C, et un précipité blanc laiteux a été immédiatement obtenu. Le mélange obtenu est soumis à une agitation continue pendant 12h environ. Ce mélange transite progressivement d'une solution laiteuse à un sol entièrement transparent. La transparence (aucune précipitation) de ce sol dure près d'une année.

La deuxième étape consiste à préparer la solution d'acétate de plomb. Dans une fiole jaugée de 200ml on dissout une masse de 37,93 g d'acétate de plomb dans l'acide acétique. Le mélange est agité à 60 ° C pendant 1 heure pour obtenir une solution transparente. La solution obtenue a été ajustée à 0,5mol/L en Pb par ajout d'eau distillée.

La dernière étape, consiste à ajouter à la solution d'acétate de plomb, le sol de titane préparé, sous agitation afin d'assurer l'homogénéité de la solution finale. Le gel préparé est séché à l'étuve à 80°C pendant 3 jours permettant d'obtenir le xérogel. Ce dernier est broyé pour éliminer les agglomérats et augmenter sa réactivité.

La poudre obtenue est calcinée dans un creuset d'alumine à différentes températures (600, 700 et 800°C) pendant 4 heures. La calcination est réalisée dans un four à l'air libre selon le cycle thermique illustré sur la figure III.18.

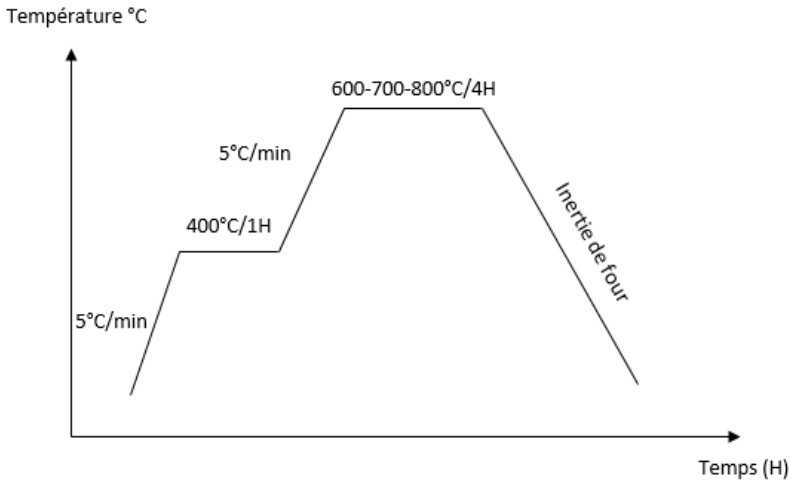


Figure III.18 : Cycle thermique de calcination du $PbTiO_3$ élaboré par la voie sol-gel.

III.2.2.1 Caractérisation par diffraction des rayons X, DRX

Le diffractomètre utilisé pour cette mesure est le XPERT-PRO piloté par ordinateur et utilisant une cathode en cuivre K-α (λ = 1.5405980 Å). Un balayage a été adopté avec un pas de 0,017° et un temps de 1s/pas. La plage de mesure choisie est de 10° à 60°.

La figure III.19 rassemble les différents diffractogrammes de $PbTiO_3$ élaborés par la voie sol-gel et calcinée à différentes températures.

Le $PbTiO_3$ cristallise à partir de 600°C pendant 4 heures, température à laquelle on constate l'apparition de tous les pics caractéristiques de la phase quadratique avec la présence d'un pic de faible intensité vers 28,6° dont l'identification est difficile.

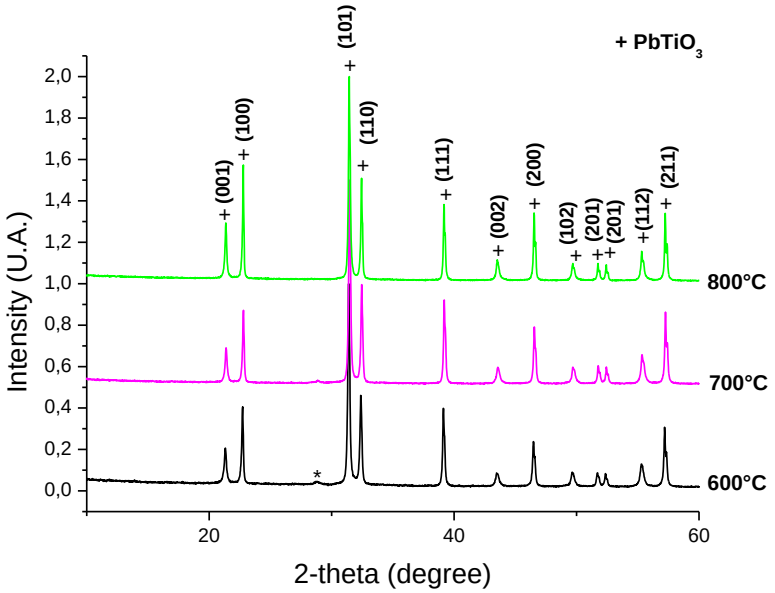


Figure III.19 : Spectres DRX de PT préparé par voie sol-gel à 600, 700, 800°C /4h.

L'analyse du diffractogramme de la poudre $PbTiO_3$ calcinée à 700 et 800°C montre la formation d'une phase pérovskite pure. Le tableau III.9 rassemble les paramètres cristallins de l'échantillon $PbTiO_3$ calciné à 700 et 800°C, l'évolution de la position de la raie la plus intense, largeur à mi-hauteur (FWHM) et la taille moyenne des grains calculée à partir l'équation de Debye-Scherrer par le logiciel HighScore Plus [12]. On peut voir que lorsque la température de calcination augmente, la taille des grains diminue, tandis que les paramètres du réseau augmentent légèrement.

On constate également une légère différence au niveau de la position des pics, ce qui met en évidence l'influence de la température de calcination. On peut donc conclure que la température de calcination 700°C pendant 4 heures est adéquate pour la formation de la phase désirée de notre matériau.

Tableau III.9 : Paramètres structuraux de $PbTiO_3$.

Paramètres de maille	700 °C	800°C
a (Å)	3,9009	3,9002
b (Å)	3,9009	3,9002
c (Å)	4,1501	4,155
c/a	1,06388	1,06532
V ($Å^3$)	63,152	63,2040
FWHM	0,102	0,106
Taille des grains (nm)	59,41	55,33
Groupe d'espace	P4mm	P4mm
Position 2theta [°] (111)	39,1713	39,2505

L'identification du spectre DRX de la poudre PT révèle la formation de la phase quadratique avec les paramètres de maille suivants : a = 3,9009Å, c = 4,1501Å et d'angles $\alpha = \beta = \gamma = 90°$ conformément au fichier (JCPDF data file no 06-0452) [11].

III.2.2.2 Analyse par MEB

Le frittage est la dernière étape du processus de l'élaboration d'une céramique ; il consiste à éliminer les pores et à augmenter la densité, tout en conservant la stœchiométrie et la composition initiales. Notre matériau est fritté selon le cycle de frittage présenté à la figure III.20 suivante.

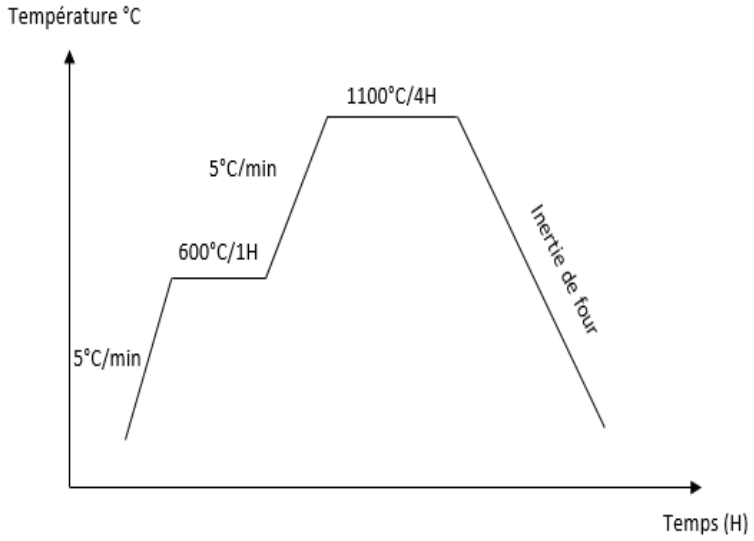


Figure III.20 : Cycle thermique de frittage.

L'image MEB présentée à la figure III.21 montre la morphologie et la taille des grains de $PbTiO_3$ élaboré par voie sol gel, compacté et fritté à 1100°C pendant 4heures. La microstructure montre que le matériau $PbTiO_3$ a une faible densité (présence des pores), ses grains cristallins sont uniformes et la déformation est assez régulière. On observe également que l'échantillon est composé d'un mélange de grains de taille différente, allant de 1,464 µm à 7,78 µm de diamètre avec une la taille moyenne d'environ ~ 5,27 µm.

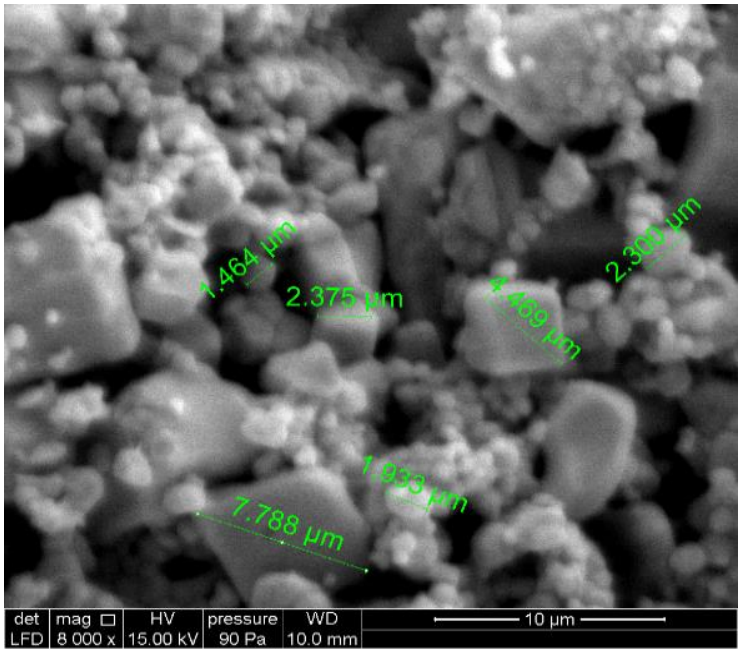


Figure III.21 : Image MEB de la pastille PT préparée par voie sol gel et frittée à 1100 °C /4h.

III.2.2.3 Étude vibrationnelle

La spectroscopie Raman a été utilisée pour enregistrer les spectres Raman avec une source He-Ne (632 nm) à température ambiante. La figure III.22 montre le spectre de titanate de plomb (PT) préparé par voie sol gel et calciné à 700°C pendant 4H. on observe l'existence de 10 bandes qui sont caractéristiques de la phase quadratique de $PbTiO_3$, ce qui est en accord avec les résultats d'analyse obtenue par DRX.

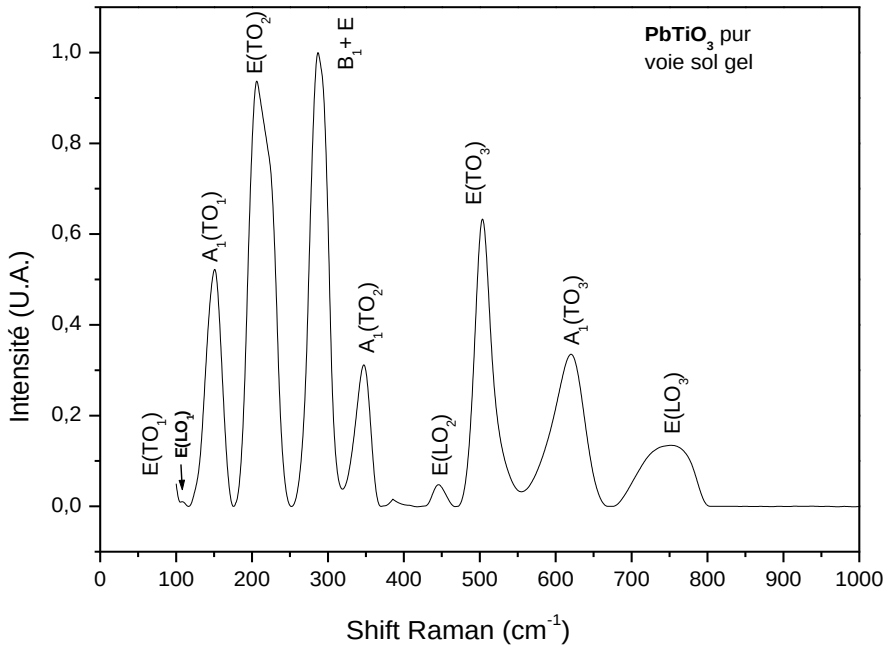


Figure III.22 : Spectre Raman de PT pur préparé par voie sol gel et calciné à 700°C/4H.

Dans le tableau III.10, nous avons présente les phonons optiques du titanate de plomb et leurs fréquences ainsi Les modes photoniques individuels dans chaque bande sollicitent la déconvolution de l'échantillon (figure.III.23)

Tableau III.10 : Modes Raman du PT et leurs fréquences.

Symétrie des modes	**Fréquences en cm^{-1}**
$E(LO_1)$	84,9
$E(LO_1)$	128,22
$A_1(TO_1)$	150,846
$E(TO_2)$	206,34
(B_1+E)	286,93
$A_1(TO_2)$	347,27
$E(LO_2)$	445,559
$E(TO_3)$	503,61
$A_1(TO_3)$	620,3
$E(LO_3)$	751,76

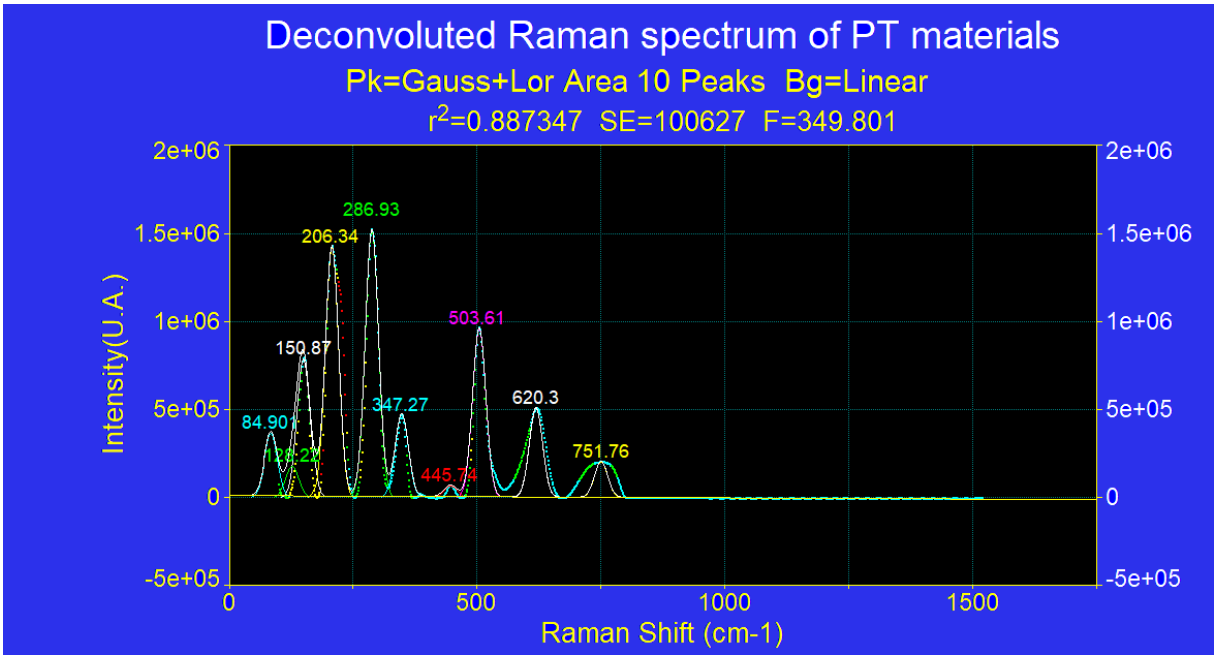


Figure III.23 : Déconvolution du spectre Raman du $PbTiO_3$.

Bien que les deux méthodes d'élaboration (voie solide et procédés sol-gel) soient différentes, une légère modification de la position des modes de vibration a été observée dans la bande des basses fréquences sol-gel (~84,9 cm^{-1}) et état-solide (~88,36 cm^{-1}). En outre, des changements similaires ont été également constatés dans la région des fréquences (200-800 cm^{-1}). Il est à noter également que dans la littérature, que ces modifications sont dues à certains défauts d'oxygène [23].

III.2.2.4 Études des propriétés diélectriques

Toutes les mesures diélectriques ont été effectuées sur une pastille de $PbTiO_3$ frittée à 1100°C pendant 4 heures. Elle présente une surface plate et lisse sur laquelle des électrodes de cuivre ont été déposées, assurant ainsi le contact électrique. Le dépôt d'électrode a été réalisé à partir d'une laque d'argent. Le principe et le montage utilisé ont été décrits dans le chapitre II.

La variation de la permittivité de la céramique $PbTiO_3$ en fonction de la température à différentes fréquences, est présentée sur les figures III.24

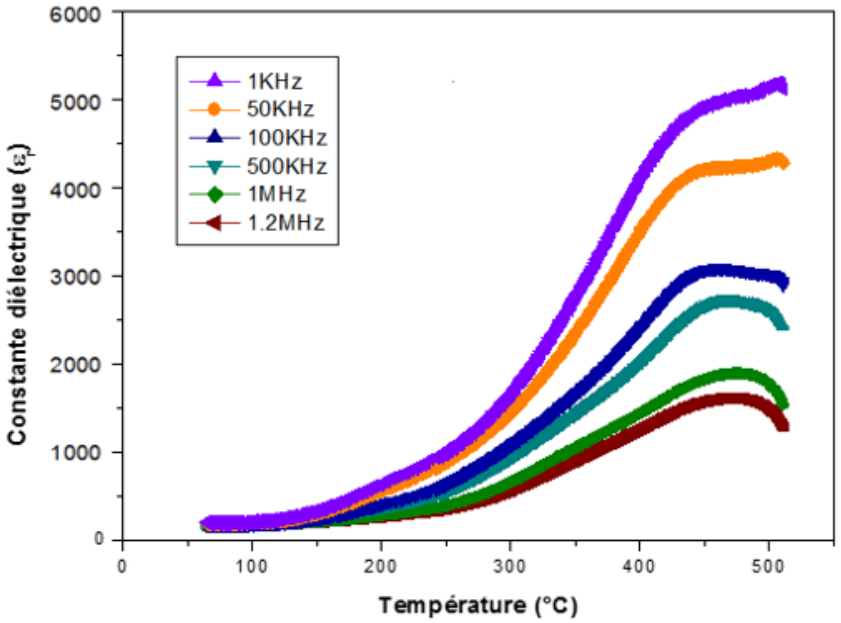


Figure III.24 : Evolution de la permittivité diélectrique de $PbTiO_3$ pur en fonction de la température pour différentes fréquences.

On observe que la constante diélectrique augmente avec l'augmentation de la température en fonction de la fréquence passant par un maximum (ε_{rmax}) lorsque T = Tm, puis diminue. Elle passe ainsi par une transition de phase ferroélectrique qui est polaire vers la phase para électrique apolaire. Le titanate de plomb synthétisé par la voie sol-gel présente une constante diélectrique qui atteint 5120 pour une fréquence de 1KHz à 489°C. Ainsi H. Lemziouka et al. [32] ont trouvé une valeur de 2100 à 100kHz pour le PT élaboré par la même technique à 498°C. D'autre part, Vijandra et al. [33] ont observé le même phénomène de dispersion pour des gammes de température voisines.

III.2.3 Synthèse de $PbTiO_3$ par la voie hydrothermale

La synthèse de la poudre de $PbTiO_3$ est réalisée par voie hydrothermale, en utilisant l'oxyde de plomb PbO et l'oxyde de titane TiO_2 comme réactifs de départ pris en quantités stœchiométriques. Après un broyage du mélange pendant une heure,10 ml de KOH (10 M) ont été ajouté avec de l'eau distillée. La solution hétérogène obtenue a été agitée pendant une heure puis elle est mise dans un autoclave rempli à 80% de son volume. L'ensemble subit un traitement à différentes températures (140°C, 160°C, 180°C et 200°C) pendant 24h, avec une montée de 5°C/min, et une descente à l'inertie de four. Le produit obtenu est lavé avec de l'eau distillée jusqu'à la neutralité, puis séchée à l'étuve (80°C) pendant 24 heures. Les poudres sont récupérées et subissent un autre broyage durant 30 min.

La figure III.25 présente les différentes étapes adoptées pour l'élaboration de notre échantillon. La température joue un rôle très important dans la synthèse. Il affecte considérablement sur la solubilité des différents précurseurs utilisés et la cinétique de réaction. Pour ce faire, nous avons élaboré notre matériau à différentes température 140°C, 160°C, 180°C et 200°C pendant 24 h, afin de déterminer la température adéquate de la réaction hydrothermale permettant d'obtenir la phase pure de $PbTiO_3$.

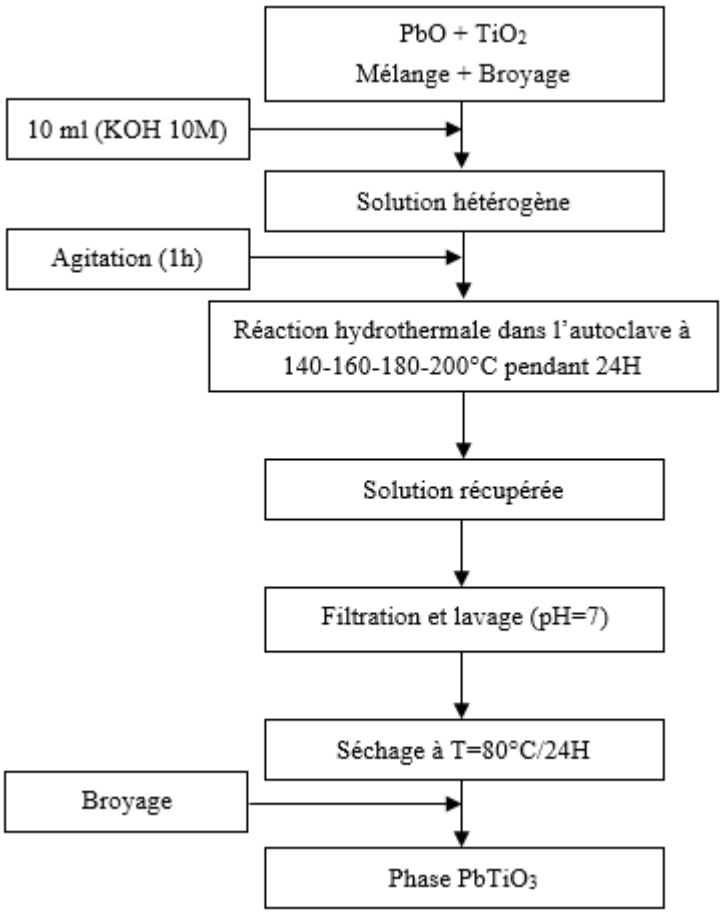


Figure III.25 : Les différentes étapes de préparation des poudres $PbTiO_3$ préparées par voie hydrothermale.

III.2.3.1 Caractérisation par diffraction de rayons X

Les poudres de $PbTiO_3$ obtenues pour chaque température de synthèse (140, 160, 180, et 200°C) ont été analysées par DRX. La figure III.26 présente les spectres de rayon X de la phase PT préparée par voie hydrothermale pendant 24 heures avec une concentration 10M de KOH.

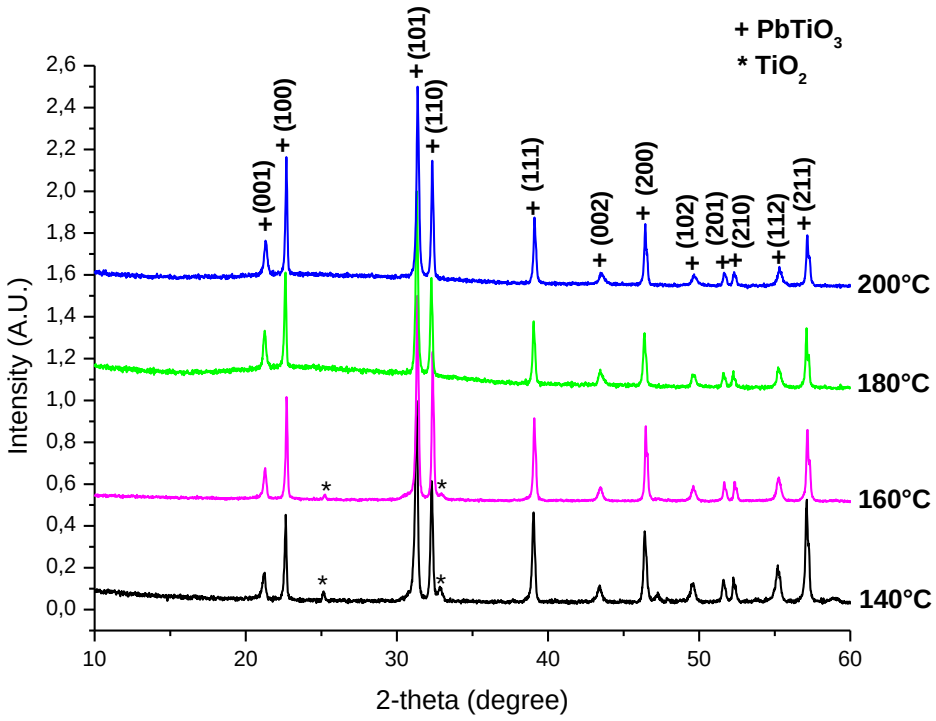


Figure III.26 : Diffractogramme des rayons X de la poudre de PT élaborée par voie hydrothermale et traitée à différentes températures pendant 24H.

Ces spectres montrent l'évolution de la réaction permettant la formation de la phase $PbTiO_3$ en fonction de la température. On constate que dès 140°C, le $PbTiO_3$ commence à cristalliser mais en présence des pics de faible intensité vers 25,06° et 32,85°, et qui sont attribués au précurseur de départ TiO_2 qui n'a pas été dissous. En augmentant la température à 160ºC, on observe que l'intensité de ces pics secondaires diminue. A partir de 180°C on obtient une phase pure avec la présence de tous les pics caractéristiques de la phase quadratique, identifiés conformément au fichier (JCPDF data file no 06-0452) [11].

Par conséquent, la phase de $PbTiO_3$ pure est obtenue à 180°C et elle est de symétrie quadratique, du groupe d'espace P4mm. Ces résultats sont en bon accord avec les travaux de Zouhairi et al. [34].

a. Affinement Rietveld

Les paramètres structuraux affinés, tels que les paramètres de la maille et les coordonnées atomiques de $PbTiO_3$ ont été déterminé par l'affinement Rietveld en utilisant le logiciel FullProf Suite [13].

L'affinement de raies de difractions a été effectué à l'aide de le fonction pseudo-Voigt, il montre qu'il existe une bonne corrélation entre les profils des raies observées et calculées.

Les intensités observées sont indiquées par un cercle rouge ainsi que les intensités calculées et la différence sont indiquées respectivement par un cercle blanc et ligne continue bleue respectivement.

La figure III.27 montre que le $PbTiO_3$ cristallise dans une phase type pérovskite de structure quadratique de groupe d'espace P4mm avec les paramètres de maille : a = b = 3,9013 Å, c = 4,150 Å et d'angles $\alpha = \beta = \gamma = 90°$, ainsi que la taille des cristallites est de l'ordre de 61 nm. Les résultats de l'affinement sont illustrés dans les tableaux III.11 et III.12 respectivement. De plus, nous constatons que l'ensemble des propriétés structurales sont proches de celles que l'on trouve dans la littérature [35] et sont comparables à celles trouvées par la voie solide calcinée à 900°C et la voie sol-gel calcinée à 700°C.

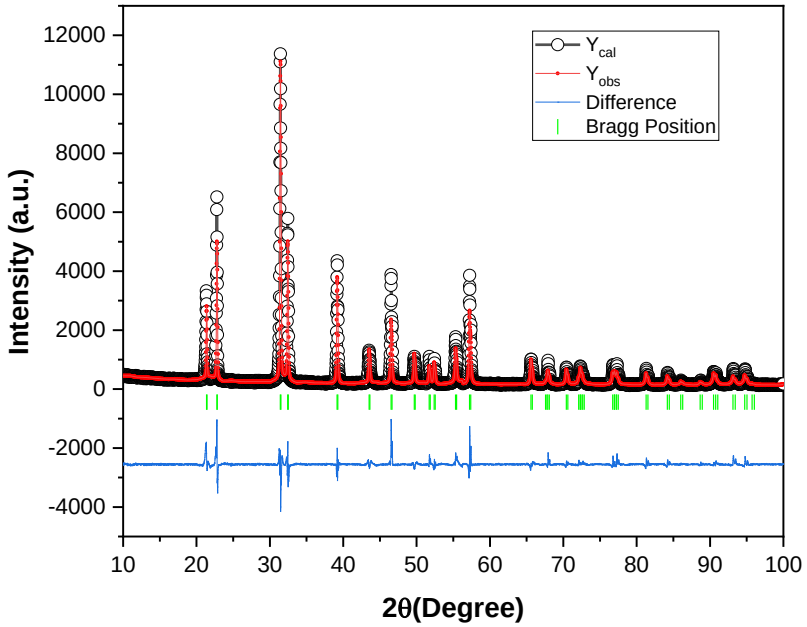


Figure III.27 : Affinement Rietveld du composé $PbTiO_3$ préparé par la voie hydrothermale.

Tableau III.11 : Les paramètres structuraux affinés du $PbTiO_3$.

PT pure	Paramètres
a (Å)	3,9013
b (Å)	3,9013
c (Å)	4,150
c/a	1,0637
V (Å³)	353,11
Taille des grains (nm)	63,17
Groupe d'espace	P4mm
Rwp%	2,95

Tableau III.12 : les positions atomiques affinés du $PbTiO_3$ élaboré par la voie hydrothermale.

Atomes	X	Y	Z	Occ.
Pb	0,00000	0,00000	0,01376	0,12226
Ti	0,50000	0,50000	0,51524	0,11662
O1	0,50000	0,50000	0,12108	0,24307
O2	0,50000	0,00000	0,55034	0,24307
O3	0,00000	0,50000	0,55042	0,23507

III.2.3.2 Contrôle de la morphologie (MEB)

La mise en forme des pastilles est l'étape finale de l'élaboration de la céramique. Les poudres sont pressées dans un moule de diamètre 12 mm par un pressage uni-axial à l'aide d'une pastilleuse de type specac-press. Les pastillées ainsi obtenues seront enrobées par la poudre mère et frittées dans un four électrique programmable. Le traitement thermique a été réalisé selon le cycle de frittage conventionnel représenté sur la figure III.28 :

- Une montée en température avec une vitesse de 5°C/min
- Un premier palier d'une heure à 600°C.
- Un deuxième palier de quatre heures à 1100°C.
- Un refroidissement qui suit l'inertie du four jusqu'à l'ambiante.

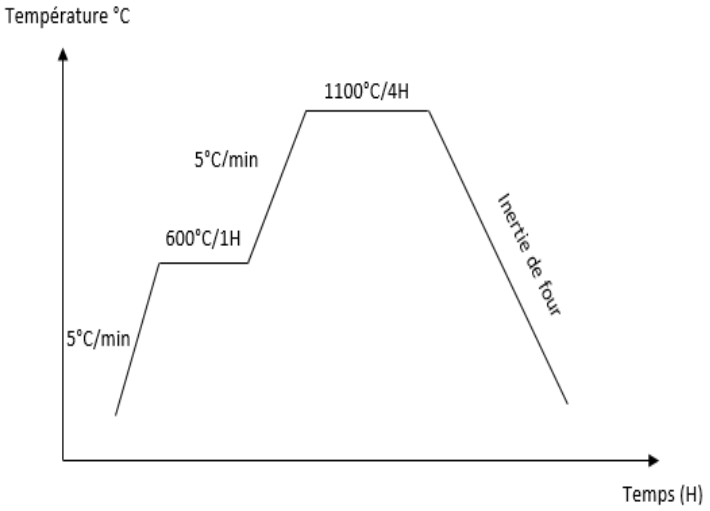


Figure III.28 : Cycle thermique de frittage de PT synthétisé par la voie hydrothermale.

L'échantillon $PbTiO_3$ synthétisé pendant 24 heures par voie hydrothermale a été vérifié au microscope électronique à balayage. Les détails de la microstructure, la taille des grains, la morphologie et les joints de grains peuvent être observés à partir de la micrographie de la figure III.29. L'échantillon présente des grains d'une taille moyenne d'environ 4,88µm. De plus, l'échantillon présente une faible porosité, ce qui indique une cohésion et une uniformité élevées entre les grains. Ce résultat est en bon accord avec le résultat obtenu par Zouhairi et al. [34].

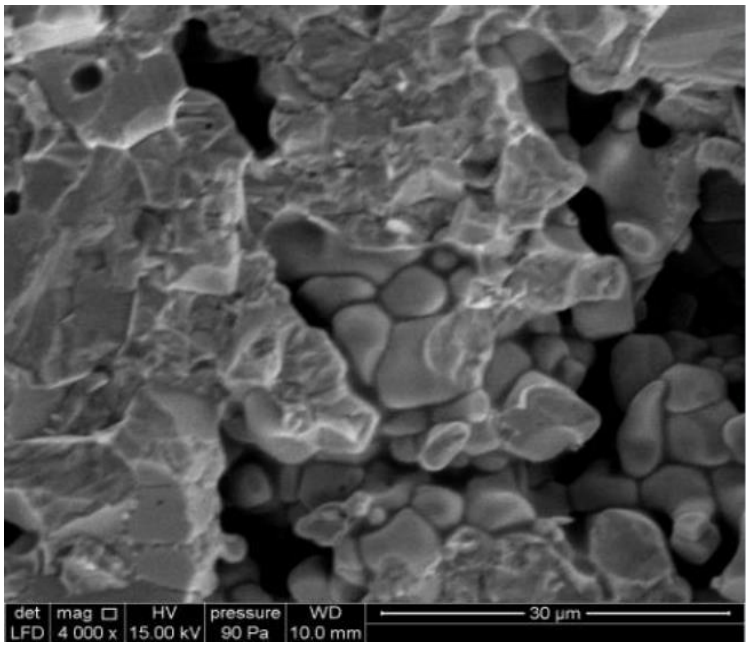


Figure III.29 : Image MEB de la pastille PT préparée par la voie hydrothermale.

III.2.3.3 La spectroscopie X à dispersion d'énergie (SDE)

Pour vérifier, la stœchiométrie de notre pastille élaborée par voie hydrothermale et frittée à 1100°C, nous avons utilisé la spectroscopie de dispersion en énergie des rayons X (SDE) [36]. Cette technique est basée sur l'énergie des photons émis lors de la désexcitation d'un électron d'un niveau extérieur vers un niveau profond. Le photon est alors analysé et comptabilisé en fonction de son énergie. Cette énergie est caractéristique d'une transition électronique, c'est-à-dire d'une espèce chimique donnée. Le spectre de cette caractérisation est donné sur la figure III.30. On constate que toutes les raies caractéristiques de nos éléments chimiques Pb, Ti et O sont présentes dans la céramique $PbTiO_3$.

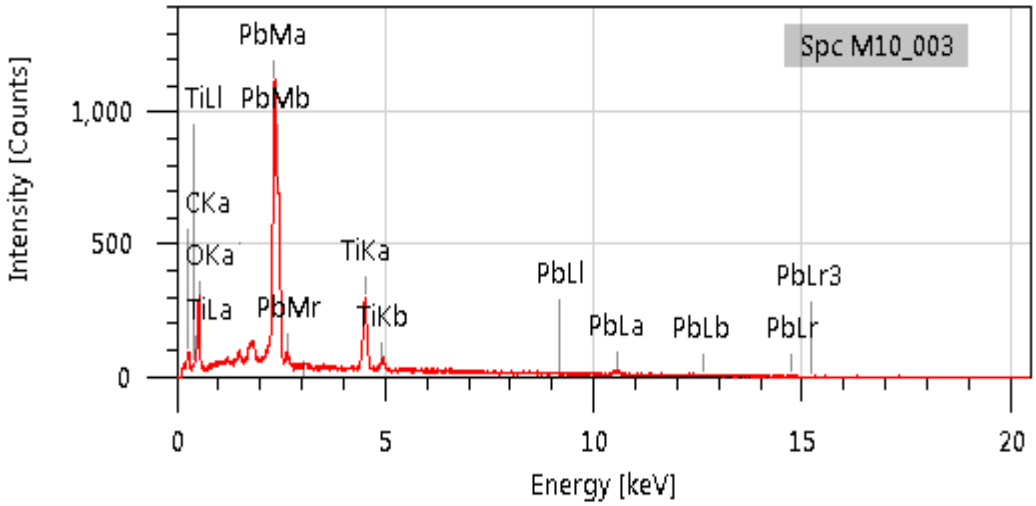


Figure III.30 : Analyse SDE d'échantillon PT élaboré par la voie hydrothermale.

Le tableau III.13 présente le pourcentage expérimental massique et atomique donné par SDE.

Tableau III.13 : Résultats d'analyse SDE réalisée sur l'échantillon de PT.

Elément	Pourcentage massique (%)	Pourcentage atomique (%)
O	16,65	62,89
Ti	14,46	17,65
Pb	68,89	19,46
Total	100,00	100,00

III.2.3.4 Étude vibrationnelle par spectroscopie Raman

Une étude vibrationnelle par spectroscopie Raman des atomes du réseau cristallin de la pérovskite $PbTiO_3$ pure est effectuée pour déterminer les modes de vibrations actifs (figure III.31). Le spectre obtenu est en bon accord avec celui obtenu dans les travaux de Zouhairi et al. [37]. Le $PbTiO_3$ possède dix bandes caractéristiques de la phase quadratique de groupe d'espace P4mm. Ceci est en accord avec nos résultats de DRX.

Les modes photoniques individuels dans chaque bande sollicitent la déconvolution de l'échantillon (figure.III.32)

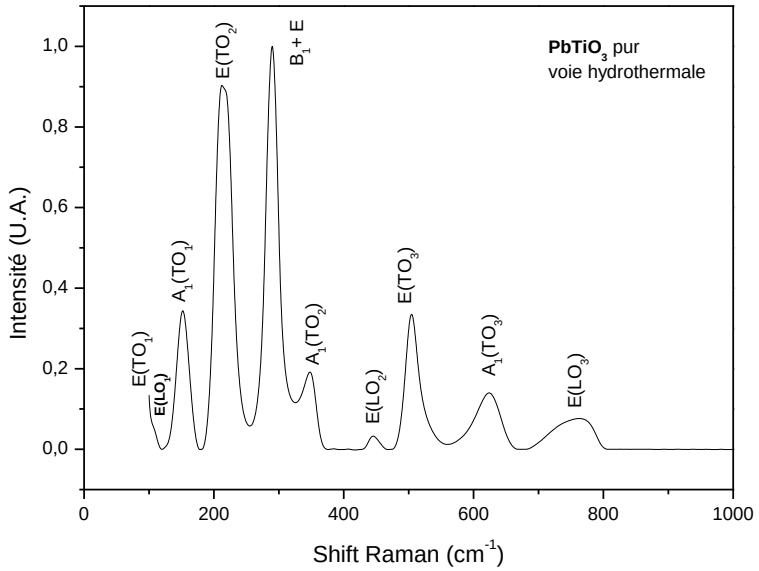


Figure III.31 : Spectres Raman de PT pur préparé par voie hydrothermale.

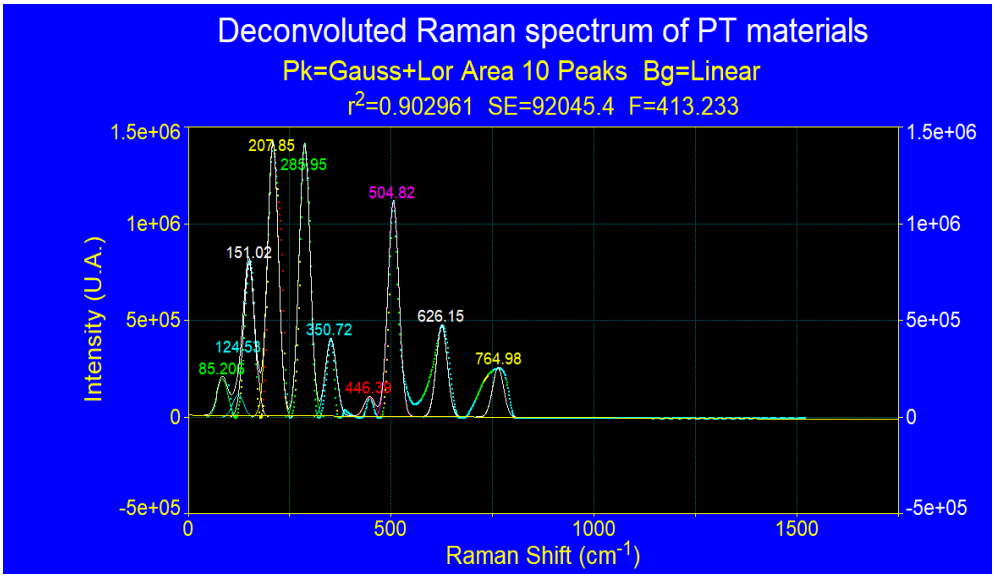


Figure III.32 : Déconvolution du spectre Raman du $PbTiO_3$.

III.2.3.5 Propriétés diélectriques de la céramique $PbTiO_3$

La figure III.33 montre l'évolution de la partie réelle ε_r de la constante diélectrique avec la température à différentes fréquences de mesure. Au fur et à mesure que la température augmente, la constante diélectrique augmente régulièrement, puis diminue près de la température de transition Tc = 494°C, qui marque la transition de l'état ferroélectrique à l'état paraélectrique. Cependant, la température de transition (Tc) de la céramique $PbTiO_3$ (Tc = 494°C) préparée par la méthode hydrothermale est supérieure à celle de la réaction à l'état solide (T_m = 478 ° C). Cette différence peut être due à la méthode de préparation choisie.

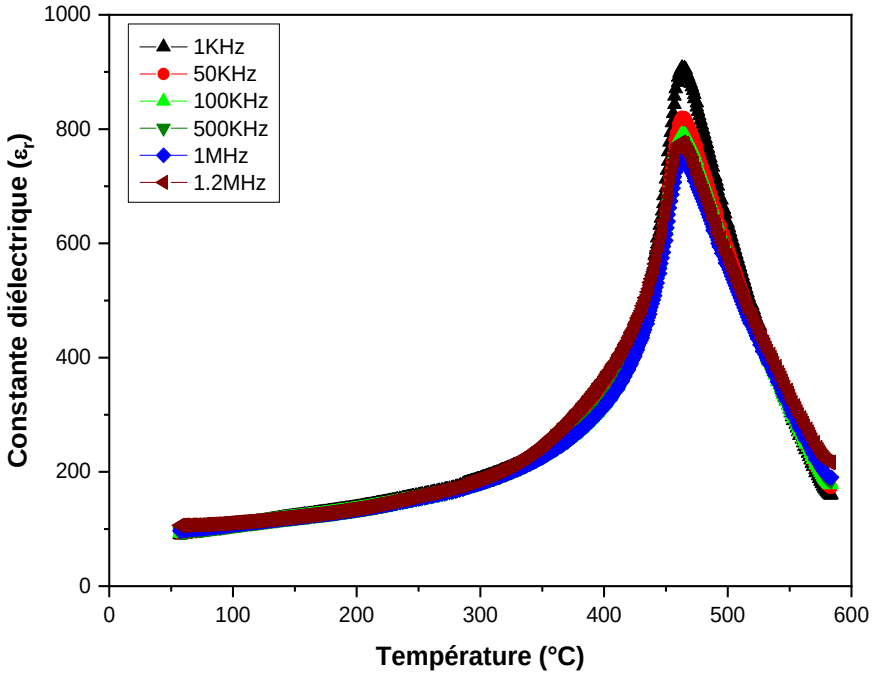


Figure III.33 : Evolution de la constante diélectrique du composé $PbTiO_3$ élaboré par la voie hydrothermale en fonction de la température.

Le $PbTiO_3$ synthétisé par la voie hydrothermale présente une constante diélectrique moins élevée (ε'_{rmax} = 950,17) par rapport à celle trouvée par la voie sol-gel. A des températures élevées, la courbe de constante diélectrique obtenue montre une dispersion en fonction de la fréquence. Certains auteurs ont observé cette transition de phase diffuse tel que Sundarakannan et al. [38] et Birol et al. [39] dans les ferroélectriques complexes de type pérovskite ($KNbO_3$).

III.3 Conclusion

Dans cette partie plusieurs méthodes et techniques de synthèse, physique ou chimique ont été testées. Nous avons décrit les procédés de synthèse utilisé (solide, sol-gel et hydrothermal), ainsi des caractérisations physico-chimiques par différentes méthodes telles que la diffraction des rayons X, MEB, SED, spectroscopie RAMAN et les mesures diélectriques

- A partir le PbO et le TiO_2 et par réaction à l'état solide, le titanate de plomb a été élaboré, puis calciné à 900°C pendant 4 heures. L'analyse des pics de diffraction des rayons X a montré que nos échantillons cristallisent dans une structure pérovskite pure sans présence de phases secondaire, de symétrie quadratique (P4mm) et de paramètres de maille : a= 3,9024 Å, c = 4,1514 Å. Les résultats Raman montrent l'existence de dix bandes caractéristiques de la phase quadratique du $PbTiO_3$. La caractérisation par MEB de la poudre a montré que les grains cristallins avaient une forme régulière, sont répartis, arrondies ainsi que la taille moyenne était d'environ 8 µm. Enfin, nous avons étudié le comportement diélectrique de la céramique de $PbTiO_3$ en fonction de la température pour différentes fréquences. Cette analyse a montré que la valeur de la permittivité maximale est de l'ordre 6100 à 1KHz ainsi que le caractère diffus a été confirmé.
- La voie sol-gel permet d'obtenir la phase de $PbTiO_3$ pure à une température plus basse (700°C) que celle de l'état solide (900°C) avec les paramètres de maille : a = 3,9009 Å, c = 4,1501 Å et d'angles $\alpha = \beta = \gamma = 90°$ et de groupe de symétrie P4mm. Ainsi, La caractérisation microstructurale des poudres synthétisées montre que les grains sont assez homogènes et de taille moyenne de l'ordre 5,27 µm qui demeure inférieure à celle observée à l'état solide. L'évolution de la constante diélectrique en fonction de la température pour différentes fréquences de mesure nous a permis de déterminer la température de transition ferroélectrique-paraélectrique (à environ 489°C) et la valeur de de la permittivité maximale est de l'ordre de 5120 pour une température de frittage de 1100°C. Cette valeur de de la permittivité maximale (ε_{rmax}) est inférieure à celle trouvée par l'état solide.
- La synthèse par la voie hydrothermale nous a permis d'élaboré notre matériau $PbTiO_3$ dans les conditions les plus optimales à 200°Cpendant 24 heures et une concentration de KOH de 10M. cette technique nous a permis de réduire la température de la formation de la phase désirée par rapport à la voie solide (900°C)

et sol-gel (700°C). L'analyse des pics de diffraction des rayons X a montré que le PT cristallise dans une structure quadratique de symétrie P4mm et de paramètres de maille : a= 3,9013 Å, c = 4,150 Å. L'analyse du cliché MEB a montré que les grains sont uniformes ainsi que la taille moyenne d'environ 4,88µm. La valeur de de la permittivité diélectrique maximale (ε'_{rmax} = 950,17) est inférieure à celle obtenue par la voie sol-gel et la voie solide.

Cette étude a permis de mettre en évidence la particularité des différentes méthodes de synthèse (solide, sol-gel et hydrothermale), afin d'optimiser les conditions nécessaires de l'élaboration (températures de calcination et de frittage et pH du milieu) qui permettent d'obtenir une phase désirée, pure une microstructure dense, avec des propriétés diélectriques améliorées.

Bibliographie

[1] J. M. Yaseen, "The effect of temperature on the dielectric properties of Lead Titanate $PbTiO_3$." College Of Basic Education Researches Journal 11 (2012) 752-758.

[2] M. Maanan, Y. Guaaybess, R. Adhiri, M. Moussetad, S. Sayouri, & A. Elmesbahi, "Structure and dielectric properties of cerium doped lead titanate ceramics." Structure 31 (2014).

[3] Zhang, Shujun, et al. "Advantages and challenges of relaxor-$PbTiO_3$ ferroelectric crystals for electroacoustic transducers–A review." Progress in materials science 68 (2015) 1-66.

[4] C. Q. Li, J. Z. Zhang, L. P. Xu, J. J. Zhu, "Temperature dependent optical dispersion and electronic transitions of highly a-axis oriented $0.8Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$0.2PbTiO_3$ films on $SrTiO_3$ crystals: An ellipsometric evidence." Thin Solid Films 603 (2016) 14 -20.

[5] V. Reddy, K. C. Narasimha, and T. Subba Rao. "Structural, optical and ferroelectric properties of $BaTiO_3$ ceramics." Journal of Ovonic Research 12 (2016) 185-191.

[6] N. Sahu, M. Kar, and S. Panigrahi. "Rietveld refinement, microstructure and electrical properties of $PbTiO_3$ ceramic materials." Arch. Phys. Res. 1 (2010) 75-87.

[7] P. Jangade, R. Arjunwadkar, M. A. Nagarbawadi. "Structural characterization of lead titanate ($PbTiO_3$) sample using FULLPROF." IOSR Journal of Applied Physics 8 (2016) 57-60.

[8] H. M. Rietveld, "The rietveld method." Physica Scripta 89 (2014) 098002.

[9] C. A. Vijendra, and G. K. Bichile. "Synthesis, structural, and electrical properties of pure $PbTiO_3$ ferroelectric ceramics." Smart Materials Research (2013).

[10] Bhatti, Humaira Safdar, et al. "Synthesis and induced multiferroicity of perovskite $PbTiO_3$; a review." Applied Surface Science 367 (2016) 291-306.

[11] Powder Diffraction File no. 06-0452, International Center for Diffraction Data, Newton Square, PA, (2000).

[12] T. Degen, M. Sadki, E. Bron, U. Konig, G. Nénert, "The highscore suite." Powder Diffraction 29 (2014) 13-18.

[13] Rodríguez-Carvajal, Juan. "An introduction to the program FullProf." Laboratoire Leon Brillouin (CEA-CNRS) (2001).

[14] U. Holzwarth, and N. Gibson. "The Scherrer equation versus the'Debye-Scherrer equation'." Nature nanotechnology 6 (2011) 534-534.

[15] A. Singh, V. Gupta, K. Sreenivas, "Influence of Ca additives on the optical and dielectric studies of sol–gel derived $PbTiO_3$ ceramics." Journal of physics and chemistry of solids 68.2 (2007) 119 - 123.

[16] C. Duran, S. Trolier-McKinstry, and G. L. Messing. "Processing and electrical properties of $0.5Pb(Yb_{1/2}Nb_{1/2})O_3$-$0.5PbTiO_3$ ceramics." Journal of electroceramics 10 (2003) 47-55.

[17] Z. Li, L. Zhang, and X. Yao. "Preparation and dielectric properties for temperature-stable $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-based composite ceramics." Journal of materials science letters 17 (1998) 1921-1923.

[18] P. R. G. D. J. Graves, D. Gardiner. "Practical raman spectroscopy." Springer (1989).

[19] E. Ching-Prado, R. S. Katiyar, D. C. Agrawal, "Raman spectroscopy and x-ray diffraction of $PbTiO_3$ thin film." Journal of applied physics 78 (1995) 1920 - 1925.

[20] A. Bartasyte, S. Margueron, J. Santiso, J. Hlinka, E. Simon, I. Gregora, "Domain structure and Raman modes in $PbTiO_3$." Phase Transitions 84 (2011) 509 - 520.

[21] A. Iljinas, L. Marcinauskas, and V. Stankus. "In situ deposition of $PbTiO_3$ thin films by direct current reactive magnetron sputtering." Applied Surface Science 381 (2016) 6-11.

[22] L. Wang, P. Yuan, F. Wang, E. Liang, Q. Sun, "First-principles study of tetragonal $PbTiO_3$: phonon and thermal expansion." Materials Research Bulletin 49 (2014) 509 - 513.

[23] F. Gheorghiu, M. Zerdali, M. Kadri, S. Hamzaoui, "Preparation, structural and functional properties of $PbTiO_3$ ceramics." Ceramics International 45 (2019) 9043-9047.

[24] M. Nishide, T. Katoda, H. Funakubo, K. Nichida, "Evaluation of strain components in $PbTiO_3$ thin films by micro-raman spectroscopy." Journal of the Ceramic Society of Japan 126 (2018) 936-939.

[25] Zhou, Meng-Jun, et al. "Nanopore-induced dielectric and piezoelectric enhancement in $PbTiO_3$ nanowires." Acta Materialia 187 (2020) 146-152.

[26] A. Shukla, N. Shukla, and R. N. P. Choudhary. "Dielectric characteristics of La-modified $PbTiO_3$ nanoceramics." Phase Transitions 90 (2017) 362-370.

[27] J. Shankar, V. K. Deshpande. "Electrical and thermal properties of lead titanate glass ceramics." Physica B: Condensed Matter 406 (2011) 588-592.

[28] Gheorghiu, Felicia, Mokhtar Zerdali, and Saad Hamzaoui. "The influence of vacuum pressure on the electrical properties of $PbTiO_{3-\delta}$ ceramics." Materials Science and Engineering: B 260 (2020) 114640.

[29] A. A. Abd El-razek, E. M. Saed, and M. K. Gergs. "Effect of grain size on the dielectric properties of Lanthanum-doped $PbTiO_3$ perovskite ceramics." Journal of Applied Physics 6 (2014) 20-29.

[30] B. S. Murty, M. K. Datta, and S. K. Pabi, "Structure and thermal stability of nanocrystalline materials." Sadhana 28 (2003) 23-45.

[31] S. Mahshid, M. Askari, and M. Ghamsari. "Synthesis of TiO_2 nanoparticles by hydrolysis and peptization of titanium isopropoxide solution." Journal of Materials Processing Technology 189 (2007) 296-300.

[32] H. Lemziouka, L. E. H. Omari, R. Moubah, A. Boutahar, S. Bahhar, M. Abid, H. Lassri, "Structural, dielectric and optical properties of Cu-doped $PbTiO_3$ ceramics prepared by sol–gel." Materials Today: Proceedings 37 (2021) 3940-3945.

[33] C. A. Vijendra, and G. K. Bichile. "Sol–gel synthesis and characterization of lead titanate films." Cogent Chemistry 1 (2015) 1075323.

[34] M. Zouhairi, O. EL Ghadraoui, H. Bali, T. Lamcharfi, F. Abdi, L. Mgharrab " Synthesis and structural characterizations of hydrothermally processed $Pb_{1-x}La_xTi_{1-x/4}O_3$ ceramic powders." Phys. Chem. News 72 (2014) 42-48.

[35] Abirami, R., et al. "Hydrothermal synthesis of pure $PbTiO_3$ and silver doped $PbTiO_3$ perovskite nanoparticles for enhanced photocatalytic activity." Materials Letters 279 (2020) 128507.

[36] L. J. Allen, A. J. Alfonso, B. Freitag, D. O. Klenow, "Chemical mapping at atomic resolution using energy-dispersive x-ray spectroscopy." MRS bulletin 37 (2012) 47-52.

[37] M. Zouhairi, E. H. EL Ghadraoui, H. Bali, T. Lamcharfi, A. Elbasset "Dielectric Properties of Hydrothermally Processed $Pb_{1-x}LaxTi_{1-x/4}O_3$ Ceramics." Asian Journal of Chemistry 29 (2017) 1056.

[38] B. Sundarakannan, K. Kakimoto, and H. Ohsato. "Frequency and temperature dependent dielectric and conductivity behavior of $KNbO_3$ ceramics." Journal of applied physics 94 (2003) 5182-5187.

[39] H. Birol, D. Damjanovic, and N. Setter. "Preparation and characterization of $KNbO_3$ ceramics." Journal of the American Ceramic Society 88 (2005) 1754-1759.

CHAPITRE IV

ELABORATION ET CARACTERISATION DU TITANATE DE PLOMB DOPE AU Sr (PS_xT)

Ce chapitre présente nos travaux réalisés dans le développement d'une nouvelle famille de matériaux à base du titanate de plomb. En effet, dans le but de minimiser la distorsion du réseau du titanate de plomb qui limite l'utilisation de ce matériau à l'état pur dans les secteurs de l'électronique et de microélectronique, nous l'avons dopé par le strontium pour obtenir des céramiques stables mécaniquement. Notre travail est consacré sur la synthèse des matériaux céramiques de composition $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) par la voie hydrothermale. Nous présenterons et interpréterons les résultats obtenus lors de caractérisations de ces matériaux par DRX, MEB, SDE, Spectroscopie RAMAN et les mesures diélectriques.

IV.1 Introduction

Afin de minimiser la distorsion du réseau PT, qui limite l'utilisation de ce matériau à l'état pur dans le domaine de l'électronique et de la microélectronique [1], nous avons dopé le PT avec du Strontium pour obtenir une céramique mécaniquement stable.

Comme nous avons vu au chapitre II, plusieurs techniques ont été développées pour synthétiser les céramiques, telles que la réaction à l'état solide [2], la co-précipitation [3], le procédé sol-gel [4], bien qu'il existe également la méthode hydrothermale [5]. Ces différentes méthodes peuvent être appliquées à la synthèse de céramiques à base du PT. La voie hydrothermale est l'une des techniques de synthèse récemment utilisée pour développer différentes formes de matériaux. La synthèse de $PbTiO_3$ par des méthodes conventionnelles nécessite des températures de calcination élevées [6]. À cet égard, notre but consiste à optimiser ce paramètre thermique et minimiser la distorsion du réseau du titanate de plomb. Nous avons donc adopté cette technique pour la préparation des poudres de titanate de Plomb dopé au Strontium de composition $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$ (noté PST). Nous rappelons ici que ce procédé, en plus de son aspect d'élaboration très simple et à coût de mise en œuvre très modéré, permet un bon contrôle de la stœchiométrie, une meilleure homogénéisation et un meilleur contrôle des phases cristallographiques à basse température.

A cet effet, une série de matériaux de compositions $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) a été synthétisée par la voie hydrothermale. Les poudres obtenues ont été caractérisées par la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie RAMAN, la microscopie électronique à balayage (MEB) et les mesures diélectriques. Les résultats expérimentaux obtenus confirment l'insertion du strontium dans la structure PT et montre son influence sur les différentes propriétés physicochimiques du matériau obtenu.

IV.2 Elaboration et caractérisation physico-chimique du composé $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$

IV.2.1 Synthèse des céramiques $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) par la voie hydrothermale

a. Procédé d'élaboration des céramiques

Les réactifs de départ utilisés sont l'oxyde de plomb (PbO), l'oxyde de titane (TiO_2) et le carbonate de strontium ($SrCO_3$). Les caractéristiques des réactifs commerciaux sont rassemblées dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Les précurseurs commerciaux utilisés.

Précurseurs	Pureté (%)	Fournisseurs	Solubilité (mg/l)	T° fusion (°C)	Densité
PbO	99,8	Sigma-Aldrich	Indéterminée	888	9,53
TiO_2	99,5	Sigma-Aldrich	Indéterminée	1840	4,23
$SrCO_3$	99,5	Sigma-Aldrich	0,01	1497	3,51

Les étapes utilisées pour la synthèse des poudres de composition $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) sont schématisées dans l'organigramme de la figure IV.1. Le mode opératoire est détaillé dans le chapitre II.

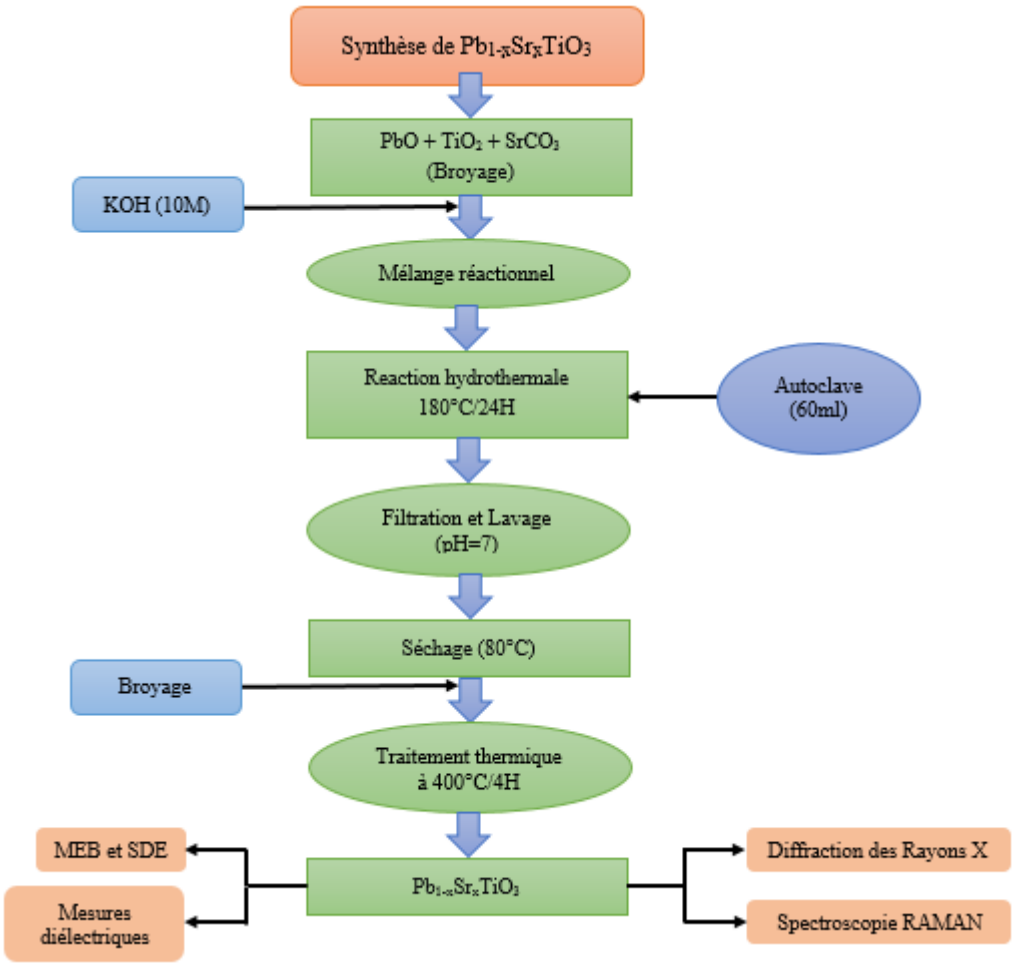


Figure IV.1: Etapes de la synthèse des céramiques PST par la voie hydrothermale.

b. Traitement thermique

En se basant sur l'étude de traitement thermique de $PbTiO_3$ pur synthétisé par la voie hydrothermale (chapitre III) afin de trouver la température optimale pour la formation de la phase désirée, le mélange, des précurseurs de départ, est traité thermiquement à 180°C pendant 24 heures dans un milieu basique (pH=10). Il est important de noter que la pression générée par le système est liée au taux de remplissage de la cuve et à la température de chauffage.

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

$$(1\text{-}x)\ PbO + xSrCO_3 + TiO_2 \longrightarrow Pb_{1-x}Sr_xTiO_3 + CO_2 \uparrow \qquad \text{Equation IV.1}$$

IV.2.2 Caractérisation des céramiques de Titanate de Plomb dopé au Strontium

Afin de caractériser nos matériaux PS_xT synthétisées, nous avons utilisé les méthodes introduites dans le chapitre 2. Nous présentons ici leur mise en œuvre et les résultats obtenus.

IV.2.3.4 Caractérisation structurale par diffraction des rayons X

Le diffractomètre utilisé pour cette caractérisation est le XPERT-PRO piloté par ordinateur et utilisant une cathode en cuivre K-α (λ = 1,5405980 Å). Un balayage a été adopté avec un pas de 0,06682°et un temps/pas d'une seconde. La plage angulaire de mesure a été choisie de 20° à 60° en 2θ.

La figure IV.2 présente les diffractogrammes de diffraction des rayons X obtenus pour les matériaux $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$ à des différents compositions (x=0 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,4 ; 0,5 ; 0,6 ; 0,7 et 1), synthétisés à 180°C pendant 24 heures et traités à la température de 400ºC/4H. Le diagramme de DRX montre que la poudre de PT cristallise dans la phase pérovskite pure de symétrie quadratique ce qui est en bon accord avec la littérature [7]. Les diffractogrammes des RX des échantillons de PS_xT pour les valeurs de concentration x% étudiées, cristallisent également dans la phase pérovskite sans présence de phase secondaire. On peut donc conclure que la température choisie est suffisante pour la cristallisation complète du matériau.

Le spectre de la poudre du PT pur présente les pics caractéristiques de la structure quadratique du $PbTiO_3$, sans présence de phases secondaires. Les doublets de raies [(001-100), (101-110), (002-200), (201-210), et (112-211)] sont caractéristiques de cette phase [8] qui cristallise dans le système quadratique de groupe d'espace Pm4m de paramètres a = b = 3.9042 Å, c = 4.1584 Å.

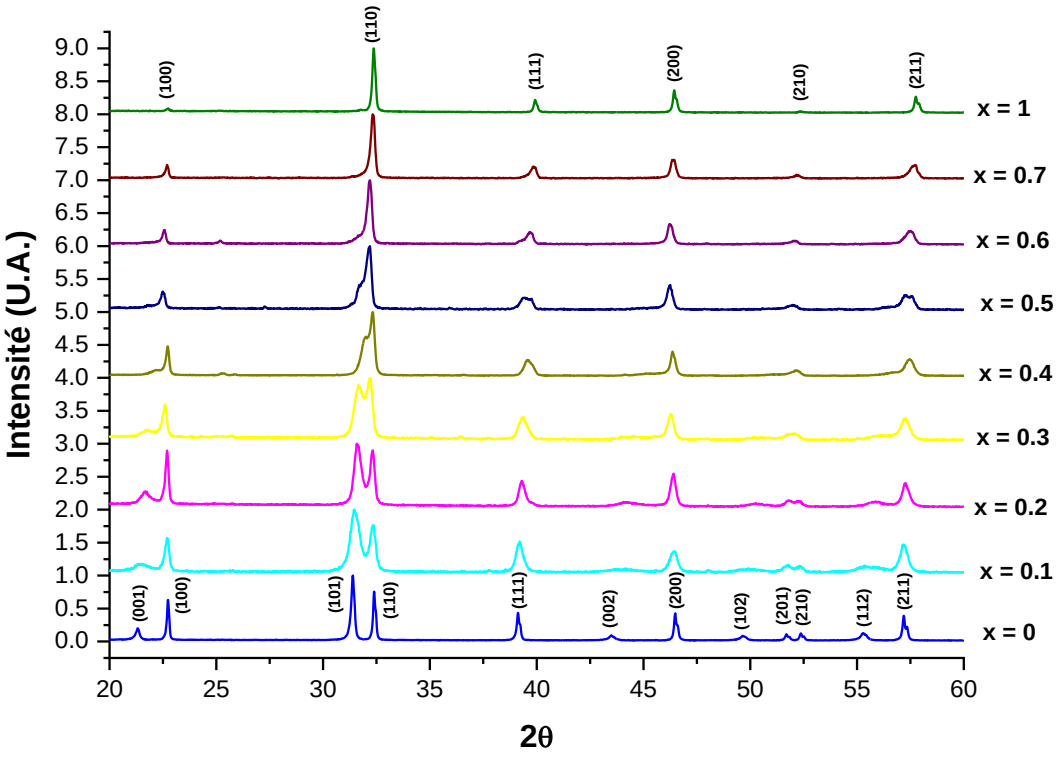


Figure IV.2: Spectres DRX de $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) préparés par la voie hydrothermale.

Les spectres correspondant respectivement à des taux 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,4 et 0,5 en strontium, montrent que les phases s'indexent dans la structure de symétrie quadratique isotype à $PbTiO_3$. A partir d'une concentration de 0,6 en strontium, le dédoublement des pics disparait (figure IV.3), ce qui entraine une cristallisation du composé dans une phase pérovskite de symétrie pseudo-cubique. Pour x = 1, le spectre obtenu est caractéristique de la phase pure de $SrTiO_3$ qui cristallise dans le système cubique du groupe d'espace Pm3m et de paramètre a = b = c =3.9309 Å.

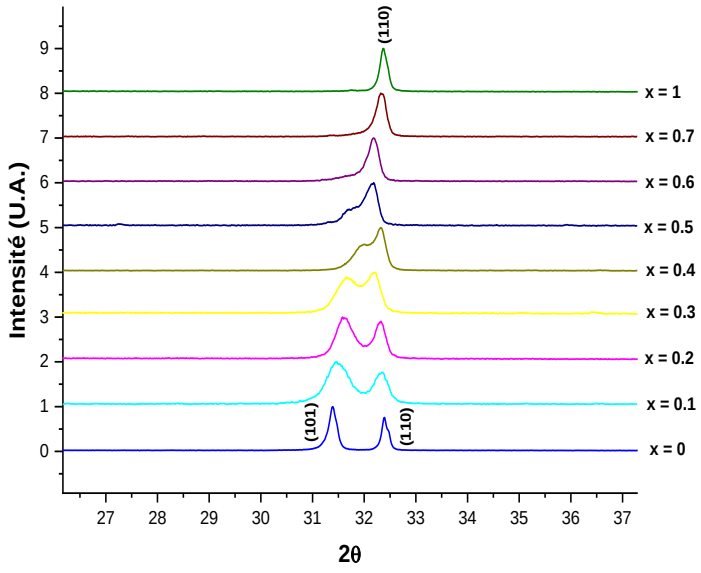


Figure IV.3 : Zoom sur les pics (101) et (110) dans l'intervalle de $30 \leq 2\theta \leq 34$.

Un zoom sur l'évolution pic (111) dans l'intervalle $38 \leq 2\theta \leq 40$ est illustré sur la figure IV.4 et montre que la substitution progressive du Pb^{2+} par Sr^{2+} provoque le déplacement de la position de ce pic vers les grands angles, en raison du fait que le rayon ionique de Sr^{2+} (1,11 Å) est inférieur à celui de Pb^{2+} (1,19 Å). Ce déplacement indique l'incorporation de Sr dans la structure de PT. On observe aussi la fusion des deux pics (101) et (110) caractéristique de la phase quadratique de $PbTiO_3$ en un seul pic (110) caractéristique de la phase cubique. Ceci montre une transition de la phase quadratique vers la phase pseudo-cubique (figure IV.3) lorsque le taux d'insertion de Sr augmente.

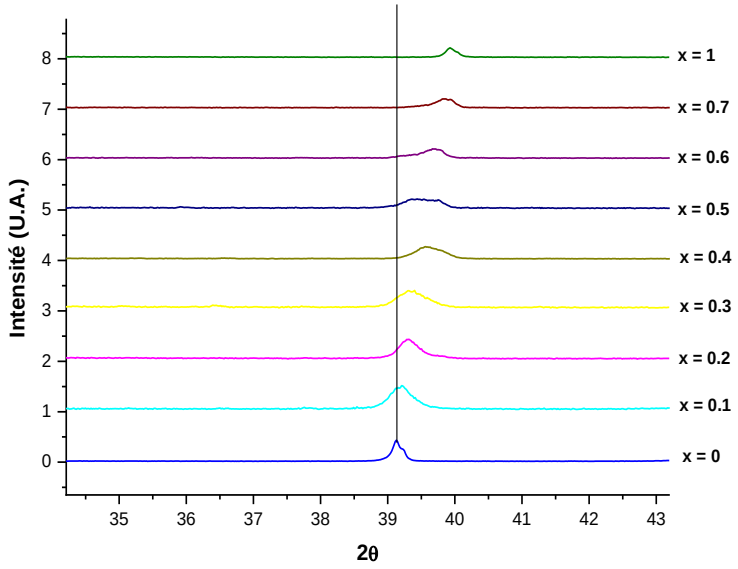


Figure IV.4 : Zoom sur le pic (111) dans l'intervalle de $38 \leq 2\theta \leq 40$.

Afin de mieux prouver l'influence de strontium sur les propriétés structurelles de titanate de plomb, nous présentons les caractéristiques des différents pics, les indices de Miller et la position des pics de PS_xT pour les deux taux de Sr, x = 0 et 0,6 dans le tableau IV.2. Nous nous focalisons sur les doublets (101) / (110) et (001) / (100). Si ces deux doublets sont bel et bien présents dans le cas du PT pur (x = 0), pour le PS_xT (x = 0,6), chaque doublet se réduit à un seul pic, il y'a disparition d'un des pics, (101) ou (001), au profit de l'autre, (110) ou (100) respectivement. Seuls subsistent les pics (110) et (100). Ceci met en évidence la transition de la phase quadratique vers la phase pseudo cubique.

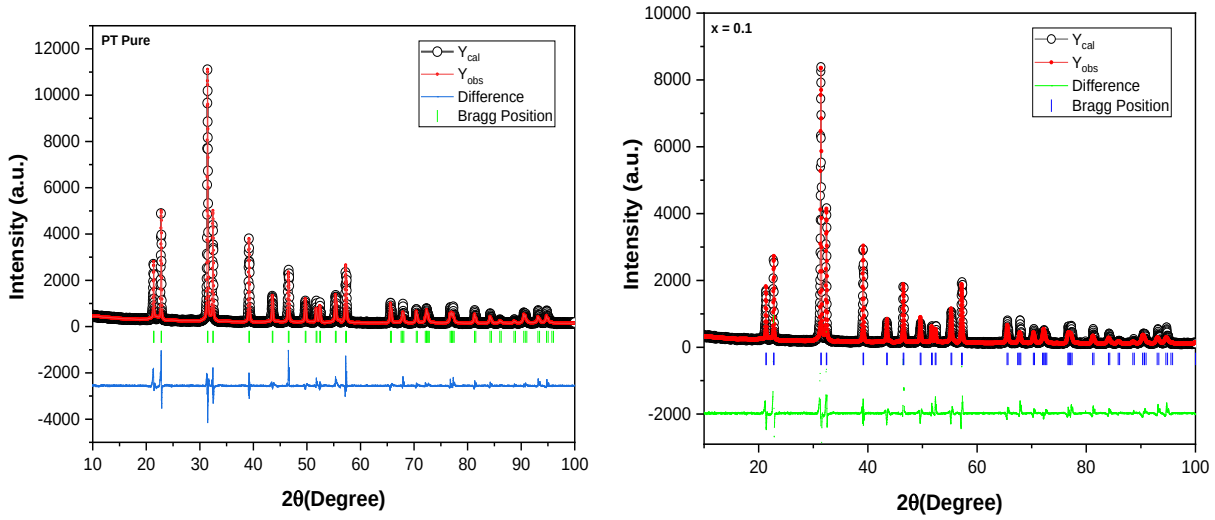
L'identification de ces échantillons se fait en comparant les diagrammes expérimentaux aux données de référence du fichier standard JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards N°32-0118).

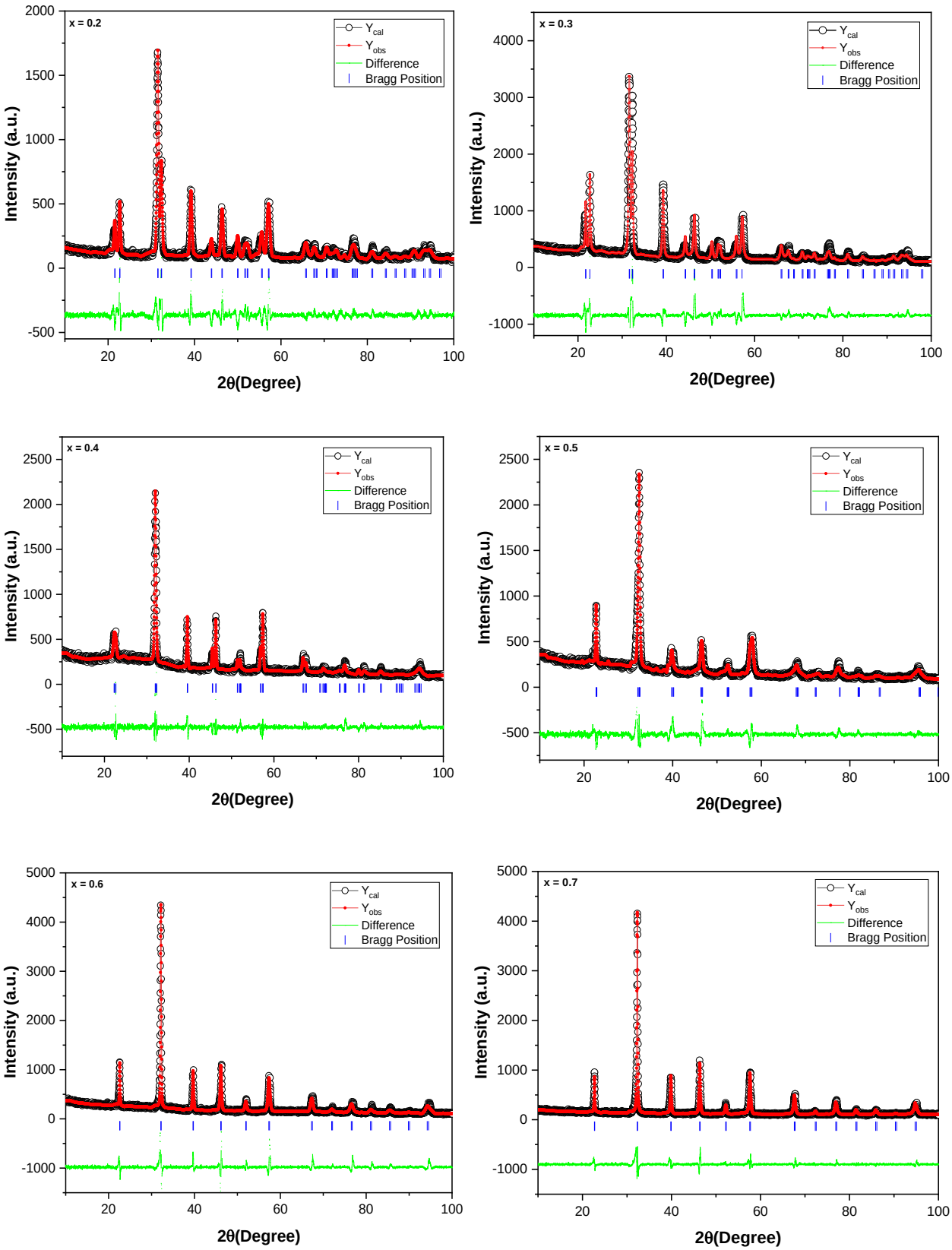
Tableau IV.2: Les pics de diffraction RX et leurs positions pour $PbTiO_3$ et $Pb_{0,4}Sr_{0,6}TiO_3$.

Pic	$PbTiO_3$		$Pb_{0,4}Sr_{0,6}TiO_3$	
	hkl	Angle (2θ)	hkl	Angle (2θ)
1	010	21,4018	-	
2	100	22,7653	100	22,728
3	101	31,4225	-	
4	110	32,4144	110	32,364
5	111	39,1667	111	39,968
6	002	43,5240	-	
7	200	46,5131	200	46,434
8	102	49,6812	-	
9	201	51,7283	-	
10	210	52,3876	210	52,312
11	112	55,3366	-	
12	211	57,2265	211	57,754

a. L'effet du strontium sur les paramètres de maille de $PbTiO_3$

Pour mettre en évidence la transition structurale causée par l'insertion du strontium sur la matrice de $PbTiO_3$, nous avons déterminé les paramètres de mailles a et c du PS_xT à partir des données de DRX. Un affinement structurel a été réalisé pour les matériaux de composition $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$ avec (x = 0 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,4 ; 0,5 ; 0,6 ; 0,7 et 1) en utilisant la méthode d'affinement de Rietveld. Des profils ajustés de PS_xT ont été obtenus en utilisant le logiciel FullProf Suite comme indiqué sur la figure IV.5.




x = 0.2
x = 0.3
x = 0.4
x = 0.5
x = 0.6
x = 0.7
Y_cal
Y_obs
Difference
Bragg Position
Intensity (a.u.)
2θ(Degree)

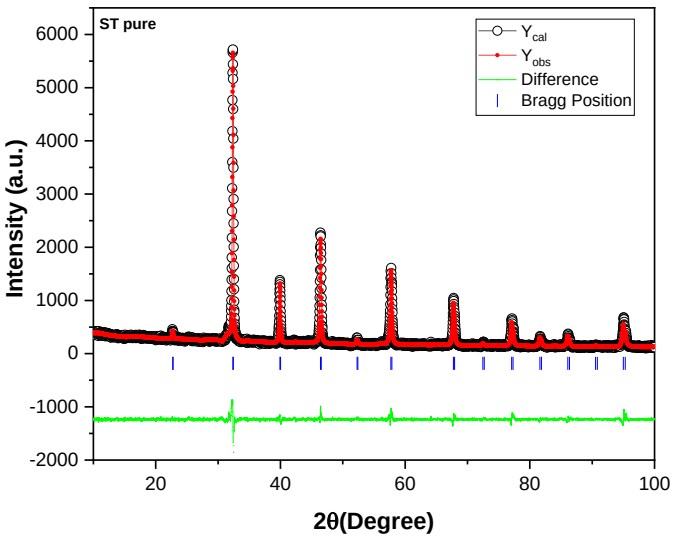


Figure IV.5 : Affinement Rietveld pour les composés $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) synthétisé par la voie hydrothermale.

Les profils des modèles de rayons X observés expérimentalement et calculés théoriquement présentent une petite différence illustrée par une ligne verte ($Y_{Observé} - Y_{Calculé}$). Les paramètres d'ajustement (R_{wp}, R_{exp}, R_w et sigma) suggèrent que les résultats du l'affinement sont bien fiables. Après un affinement répété, les valeurs R_{wp} pour tous les échantillons sont toutes inférieures à 4,5%. L'évolution des paramètres du réseau ainsi que leur rapport (quadracité c /a) et leur différence, en fonction des teneurs en Sr sont illustrées dans le tableau IV.3 et représentées sur la figure IV.6.a et b.

Tableau IV.3 : Paramètres de maille des poudres PS_xT obtenus à partir du l'affinement de Rietveld.

Taux en Strontium	Paramètres de maille		Quadracité (***c/a***)	***c-a*** (A°)	Volume $(A°)^3$	R_{wp} (%)
x	***c*** (A°)	***a*** (A°)	***c/a***			
x = 0	4,1584	3,9042	1,06511	0,2542	63,3855	3,12
x = 0,1	4,1249	3,9100	1,05496	0,2149	63,0618	4,41
x = 0,2	4,0949	3,9193	1,0448	0,1756	62,9014	4,37
x = 0,3	4,0400	3,9242	1,02951	0,1158	62,2133	4,22
x = 0,4	3,9920	3,9268	1,0166	0,0652	61,5556	3,43
x = 0,5	3,9602	3,9270	1,00845	0,0332	61,0715	3,75
x = 0,6	3,9449	3,9309	1,00356	0,0169	60,7736	3,24
x = 0,7	3,9334	3,9309	1,00064	0,0047	60,2885	3,33
x = 1	3,9309	3,9309	1	0	60,2362	3,15

A partir les résultats présentés dans le tableau IV.3 et la figure IV.6.a on observe que :

- Le paramètre **a** subi une augmentation moyenne de 2.26% entre le PT pur et le PT:$Sr_{40\%}$ puis une augmentation relativement faible de 0.41% entre 40% et 60% en strontium et après reste quasiment constant jusqu'à 100% en Sr.
- Par contre le paramètre **c** subit une diminution importante de 16.64% entre 0% et 40% en Sr, ensuite une décroissance très lente jusqu'à 60%, puis reste constant à partir 70% en Sr.
- La quadracité passe de la valeur c/a = 1,06511 pour PT pur à la valeur 1,00845 pour le $PS_{0,5}T$. La figure IV.6.b montre que plus le taux en strontium augmente plus la tétragonalité c/a de la phase diminue avec une diminution progressive de volume de la maille (figure IV.10.b).

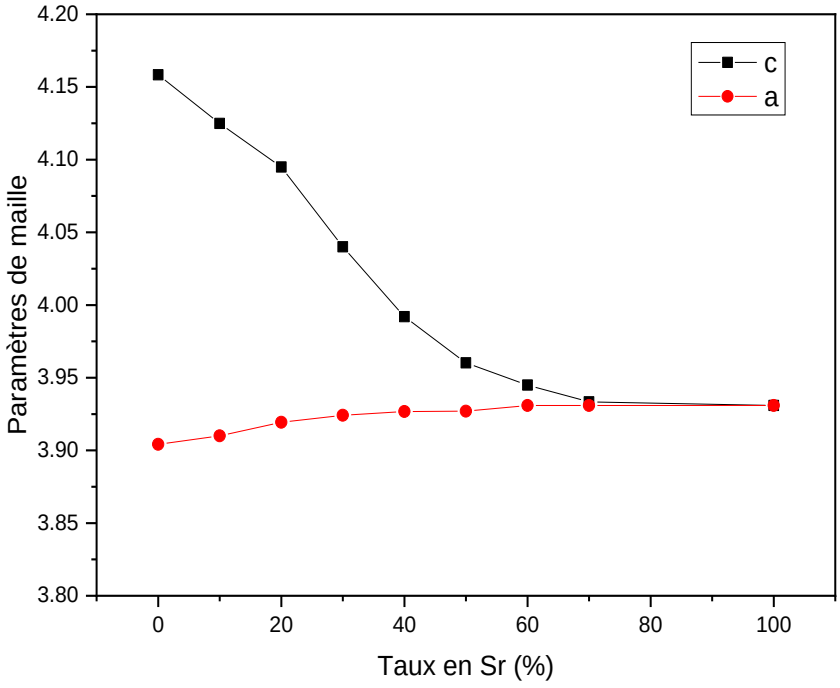


Figure IV.6.a : Evolution des paramètres de maille (a et c), en fonction du taux de Sr.

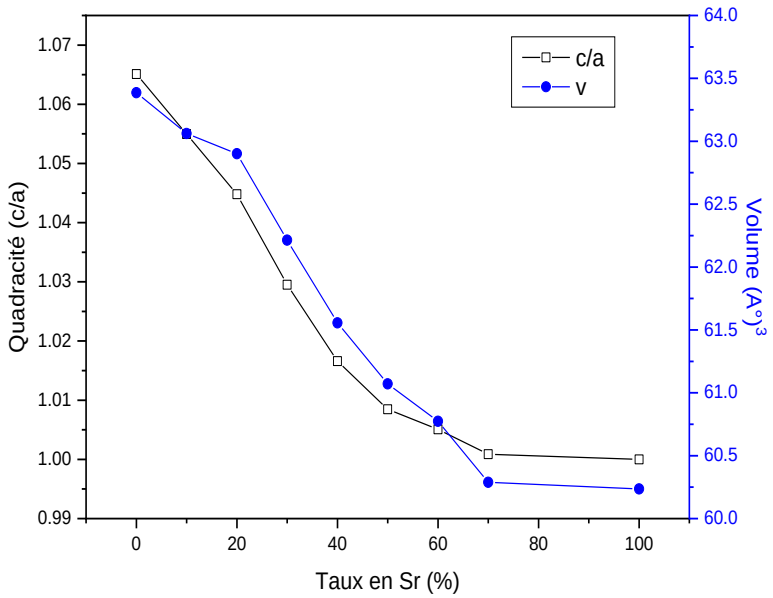


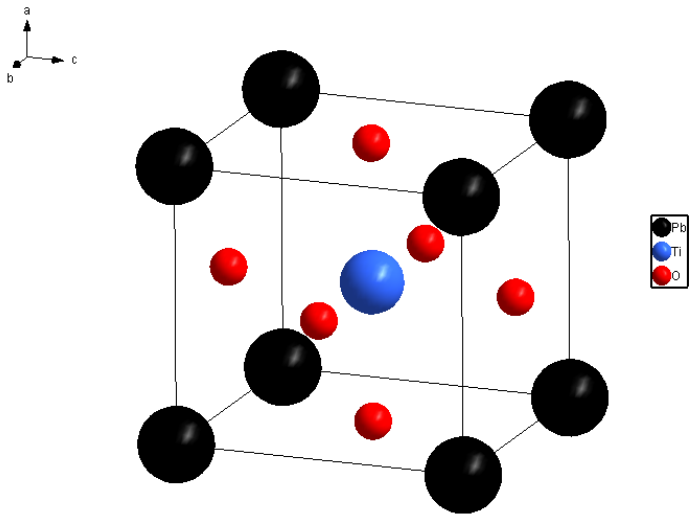
Figure IV.6.b : Evolution de la quadracité (c/a) et le volume de la maille en fonction du taux de Sr.

Par conséquent, nous pouvons conclure que plus le taux d'insertion du strontium augmente, plus la quadracité c/a diminue. Ceci confirme l'insertion de Sr dans la matrice du PT.

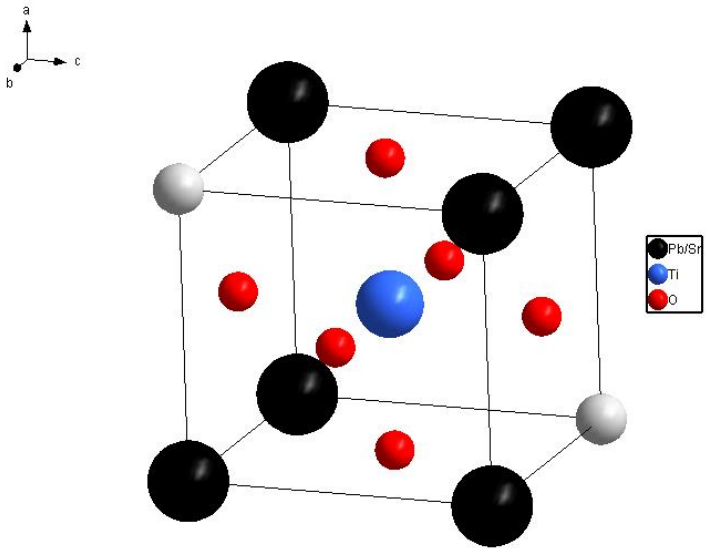
Nous avons constaté que l'ajout de strontium, s'accompagne d'une diminution de quadracité **c/a**. Le dopage de $PbTiO_3$ par le Sr fait passer rapidement la phase cristalline d'une phase tétragonale à une phase pseudo-cubique en fonction de la concentration de Sr. Nous pouvons expliquer cette diminution de la quadricité sur la base de la substitution des ions de Pb^{2+} par des ions du dopant Sr^{2+}. En effet, Sr^{2+} et Pb^{2+} ont la même valence, ce qui facilite le phénomène de remplacement des ions Pb par des ions Sr dans la matrice PT. D'autre part, le rayon ionique de Sr^{2+} (r^{2+}= 1,12Å), est inférieur à celui de Pb^{2+} (r^{2+} = 1,2Å) ainsi il peut occuper le site A. Cette variation du rayon ionique est à l'origine de la modification de la structure du $PbTiO_3$. Dans le cas du titanate de plomb pur, la structure est quadratique selon la valeur du facteur de tolérance Goldsmith (t <1) [9]. En d'autres termes, le paramètre **c** est supérieur au paramètre **a**, ce qui donne aux ions Pb plus de possibilités de se déplacer le long de l'axe **c** que le long de **a** (figure IV.7.a). Or lorsque l'ion Sr^{2+} substitue l'ion Pb^{2+}, la distance Pb-Pb correspondant au paramètre **c** se transforme en distance Pb-Sr et diminue du fait que le rayon ionique de Sr est inférieur à celui du Pb. Sur la base de ce résultat et en supposant que le strontium s'introduit toujours dans le site A (figure IV.7.b), on peut

s'attendre à ce que l'augmentation du taux de substitution des ions Pb par les ions Sr entraîne une diminution de la distance entre les sites A, entraînant ainsi une diminution du paramètre **c**.

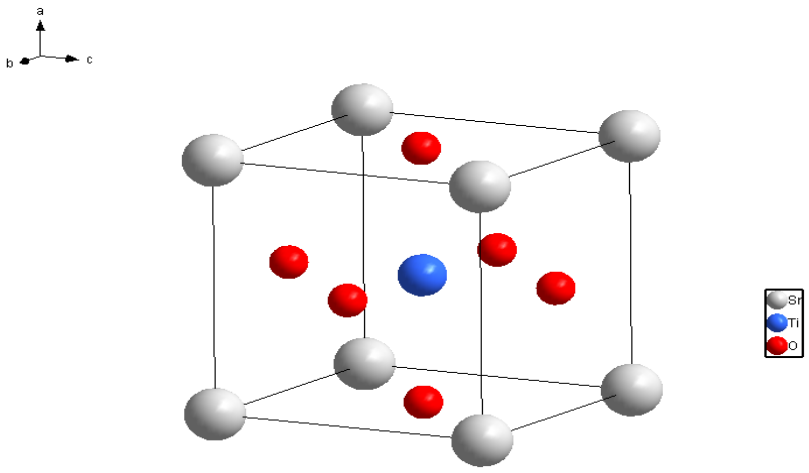
Nous pouvons conclure de cette analyse que la substitution des ions Pb^{2+} par des ions Sr^{2+} de rayon plus petit peut réduire la distance entre les sites A le long de l'axe **c**, entraînant une forte diminution du paramètre **c** accompagnée d'une faible augmentation du paramètre **a**. lorsque le taux du strontium augmente, les paramètres **a** et **c** évoluent légèrement et converge vers la même valeur **a** ≈ **c**. Ceci laisse supposer une saturation des possibilités d'incorporation de Sr sur le site naturel A de l'ion Pb^{2+}.



(a)



(b)



(c)

Figure IV.7: Schéma explicatif de la structure de PS_xT, (a) : x = 0 ; (b) : $0,1 \leq x \leq 0,7$ et (c) : x=1.

b. L'évolution de la taille des grains des céramiques $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$

La taille des grains a été calculée selon l'équation de Debye-Scherrer comme rapporté dans le chapitre III.2.5 pour le $PbTiO_3$ pur. Pour se faire, Nous avons utilisé le pic (200) qui est bien résolu, non dédoublé et qui se trouve dans l'intervalle de $45 \leq 2\theta \leq 48$.

Le tableau IV.4 présente la taille moyenne des grains calculée pour différentes compositions de PS_xT. Ainsi, afin de bien observer l'évolution de la taille des grains en fonction du pourcentage de strontium inséré dans les composés $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$, nous avons tracé la variation de leur taille sur la figure IV.8. Cette figure montre que lorsque le taux en strontium augmente la taille des grains diminue. La décroissance est relativement faible en dessous d'un taux de Sr de 20%, par contre elle devient rapide au-delà de cette concentration. La diminution se fait de façon quasi linaire. Ceci peut être expliqué par le fait que le strontium a un rayon ionique (1,12 Å) plus petit que celui de plomb (1,2 Å) et aussi que le volume de la maille diminue lorsque le taux en Sr augmente (tableau IV.3). En outre, la taille des grains reste de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres.

Tableau IV.4: Taille des grains et la largeur à mi-hauteur FWHM des composés $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 100$).

x (%)	FWHM [°2Th.]	Taille (nm)
0	0,111	77,85901788
10	0,113	76,48098216
20	0,12765	74,70349381
30	0,13037	70,29094872
40	0,1319	65,52199382
50	0,13339	64,79009659
60	0,1443	59,89155221
70	0,1498	57,69259669
100	0,1721	50,2170307

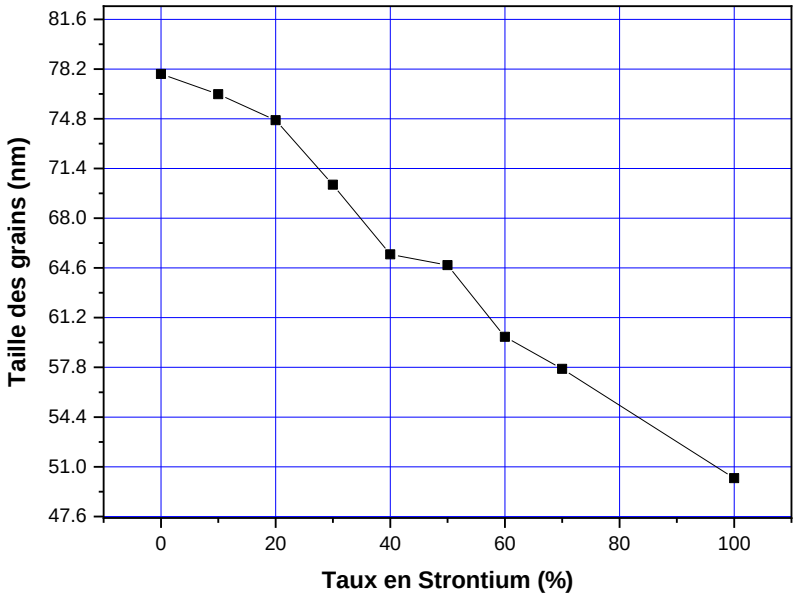


Figure IV.8: Variation de la taille des grains en fonction du taux de Sr dans $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$, élaborés par la voie hydrothermale.

IV.2.2.2 Spectroscopie Raman

Les différents échantillons de composition $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) élaborés par la voie hydrothermale ont été analysés par la spectroscopie Raman.

L'évolution des spectres Raman à température ambiante des composés $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$ en fonction du taux de Strontium dans la gamme de fréquence 100-1000 cm^{-1} est représentée sur les figures IV.9 et 10. La figure IV.9 correspond au spectre Raman du titanate de plomb (PT) pur. On observe l'existence de 10 modes phonons actifs $E(LO_3)$, $A_1(TO_3)$, $E(TO_3)$, $E(LO_2)$, $A_1(TO_2)$, B_1+E, $E(TO_2)$, $A_1(TO_1)$, E (LO_1) et $E(TO_1)$ caractéristiques de la phase quadratique de $PbTiO_3$. L'assignation des bandes a été effectuée dans le chapitre III. D'autre part, le spectre correspondant à la phase PT pure est en accord avec le travail reporté par F.Z. FADIL et al. [10].

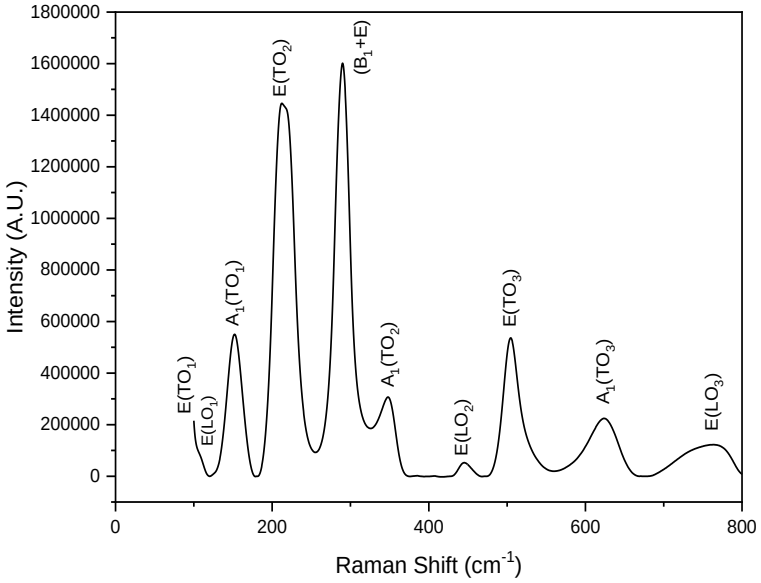


Figure IV.9: Spectre Raman de $PbTiO_3$ pur.

La figure IV.10 présente les différents spectres Raman des matériaux $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$). On peut remarquer que tous les modes de vibration du PT pur existent dans les spectres Raman de différentes compositions. Nous avons également remarqué que l'insertion du strontium provoque un élargissement de certaines bandes Raman, accompagné d'une diminution significative de l'intensité de tous les pics ainsi un déplacement des raies vers les petits angles. Cet élargissement est le résultat de la nature désordonnée de la phase. Ces changements peuvent être attribués à l'existence de défauts créés pour assurer la neutralité électrique du réseau de la maille.

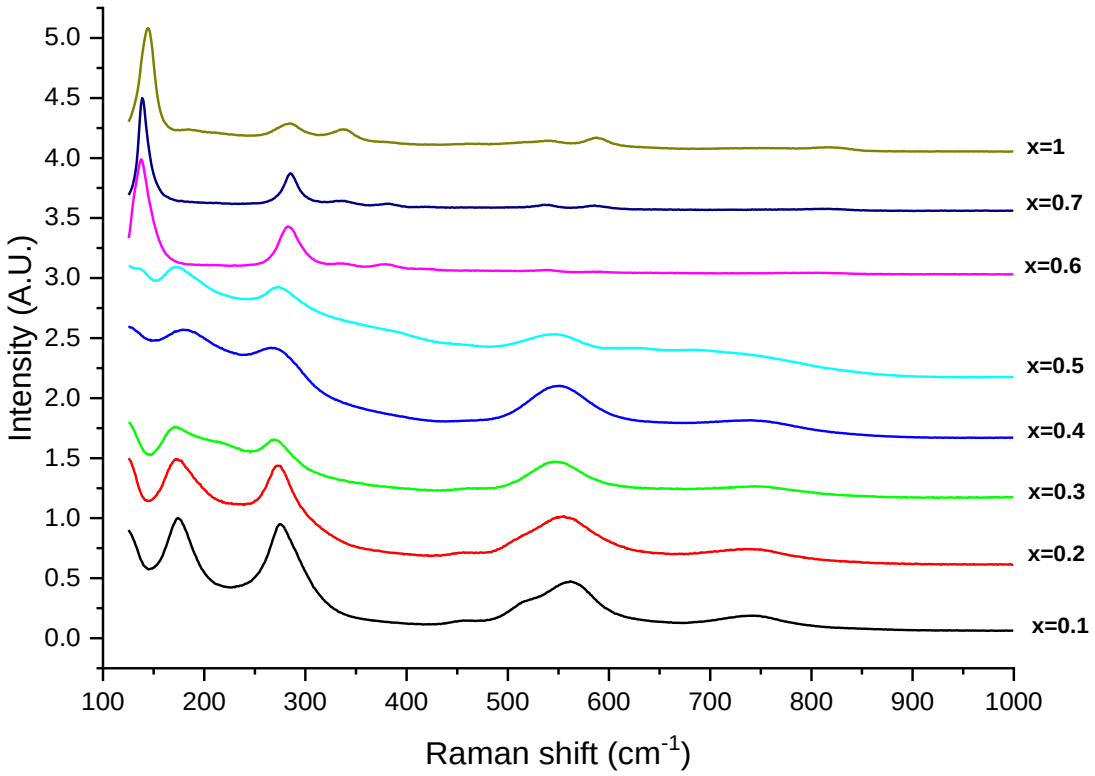


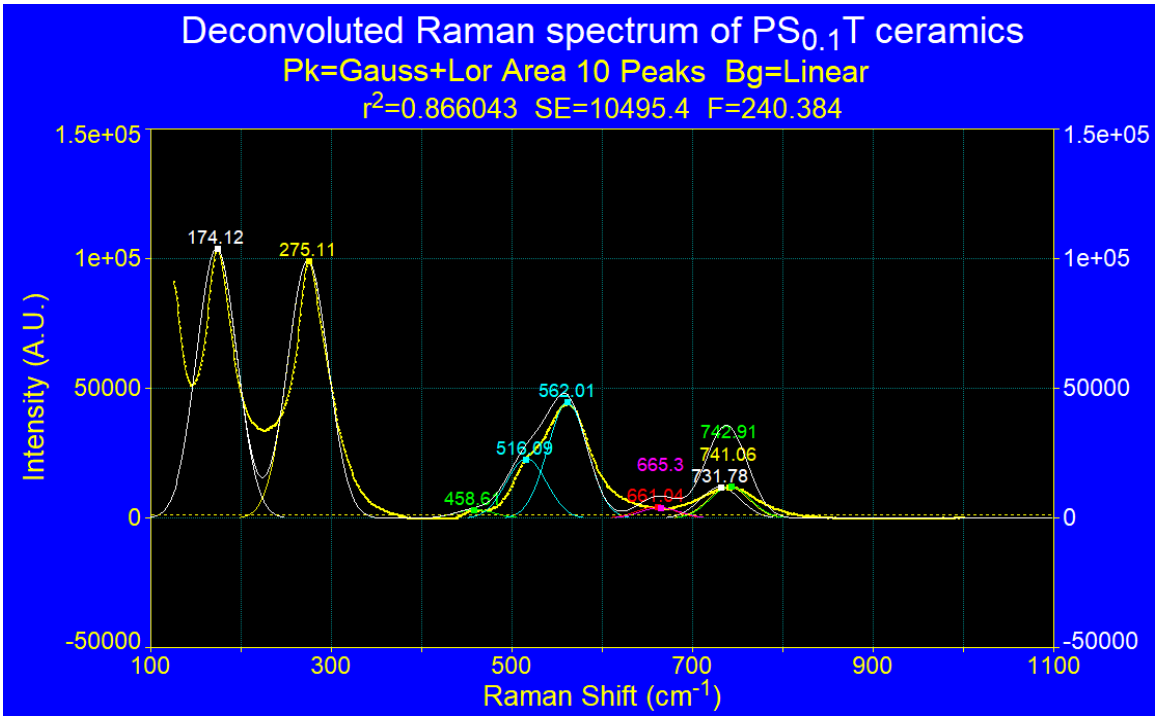
Figure IV.10: Spectres Raman de PST élaborés par la voie hydrothermale.

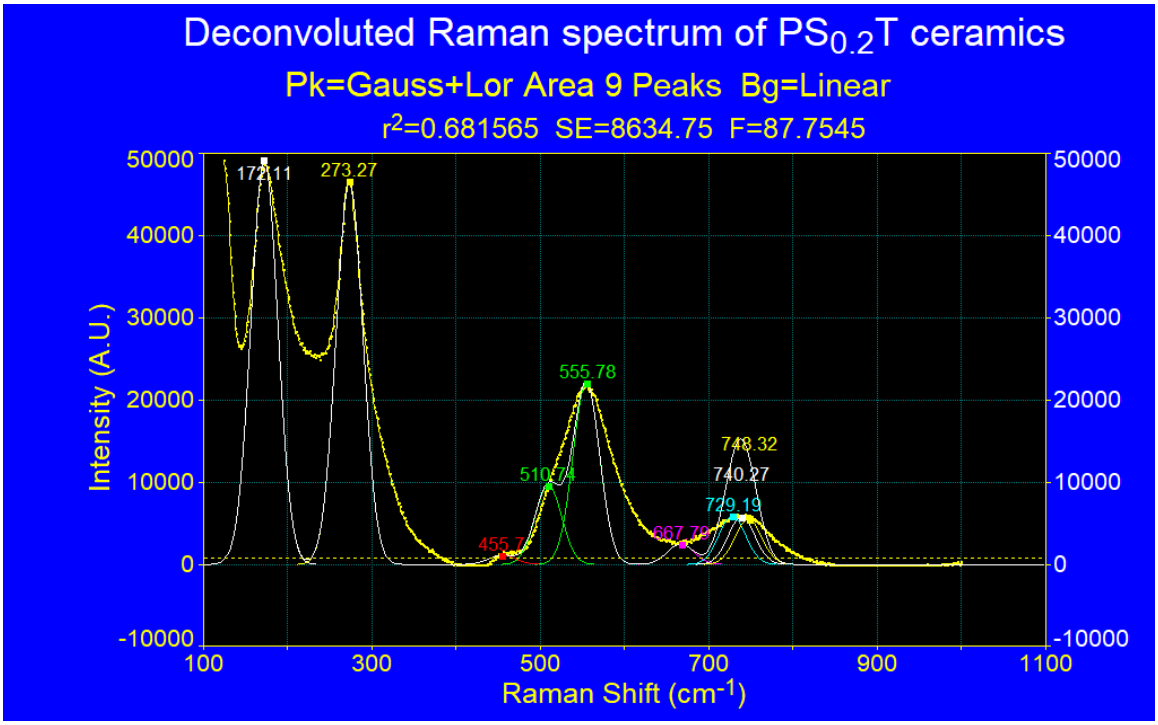
En plus, lorsque la concentration en Sr augmente (Figure IV.10), on peut observer que les modes $E(LO_1)$ et $E(LO_2)$ disparaissent progressivement, accompagnée par une décroissance relative en intensité des modes $E(TO_2)$ et B_1+E et d'un élargissement des bandes $A_1(TO_1)$ et $A_1(TO_2)$. Ce résultat montre que les composés $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$ cristallisent dans une symétrie quadratique jusqu'à des valeurs de x = 0,5 en strontium. Cette symétrie quadratique semble disparaître pour les plus fortes concentrations avec la disparition des modes $E(LO_1)$ et $E(LO_3)$ mettant en évidence l'apparition d'une phase cubique. Cette analyse des spectres Raman est en accord avec les résultats des DRX obtenus sur ces échantillons.

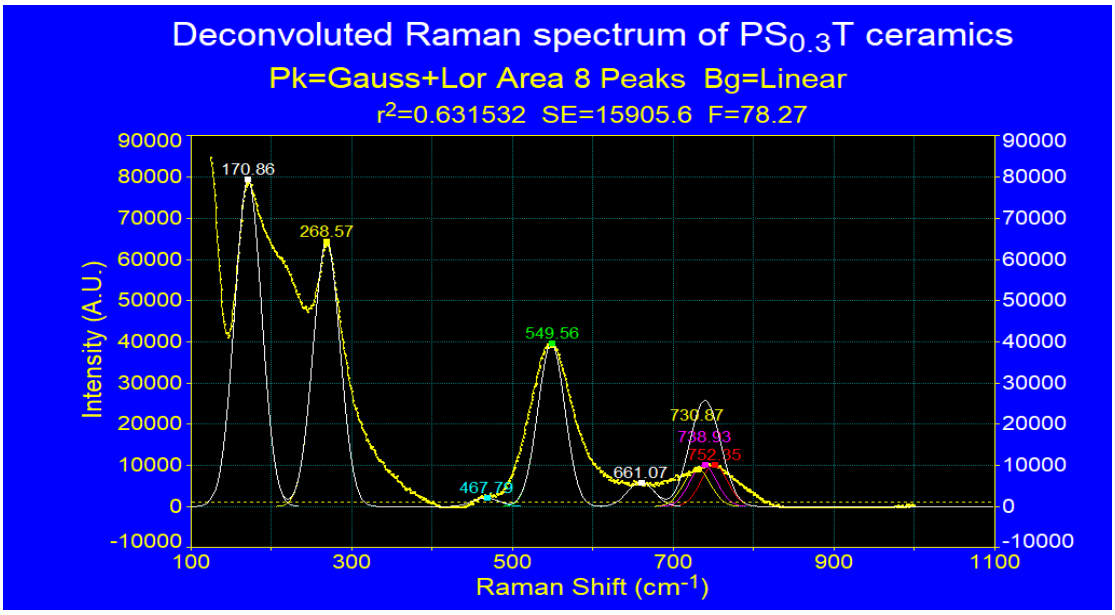
En particulier, nous avons très clairement observé à partir de ces résultats Raman que l'insertion du Sr modifie la structure du PT, entrainent une transformation d'une phase quadratique à une phase pseudo cubique.

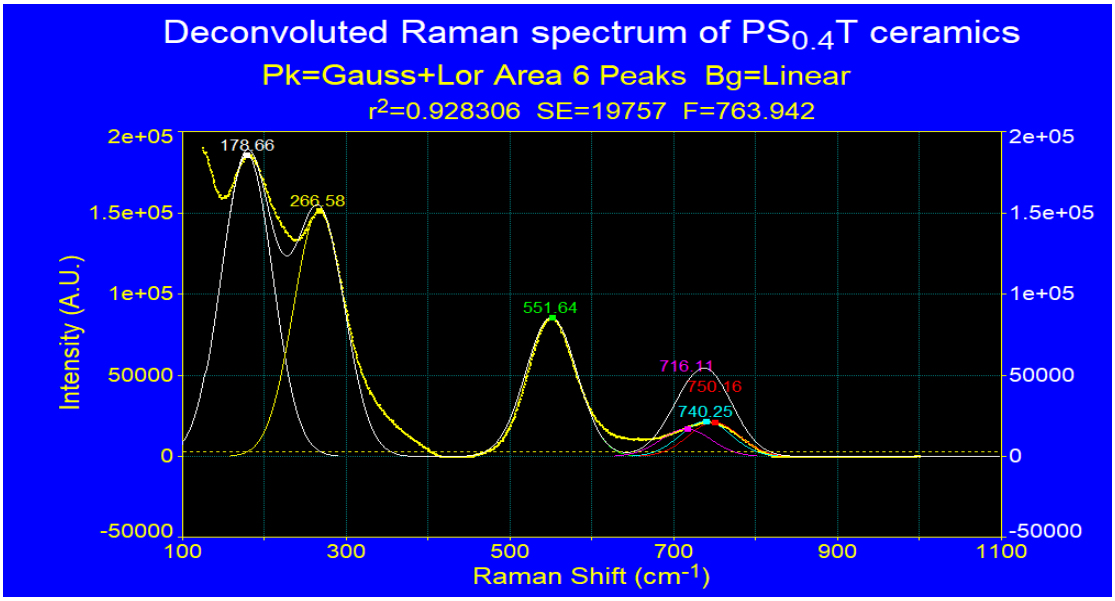
Nous avons ajusté les 10 modes Raman actifs pour déterminer leurs paramètres, à savoir, la largeur à mi-hauteur FWHM (full width at half maximum) et leur position (fréquence). La fonction d'ajustement est celle d'un oscillateur harmonique amorti. Afin de mettre en évidence les multiples variations dans le comportement des modes en fonction de la teneur en strontium (%Sr), les spectres Raman obtenus sont ensuite deconvolués avec le

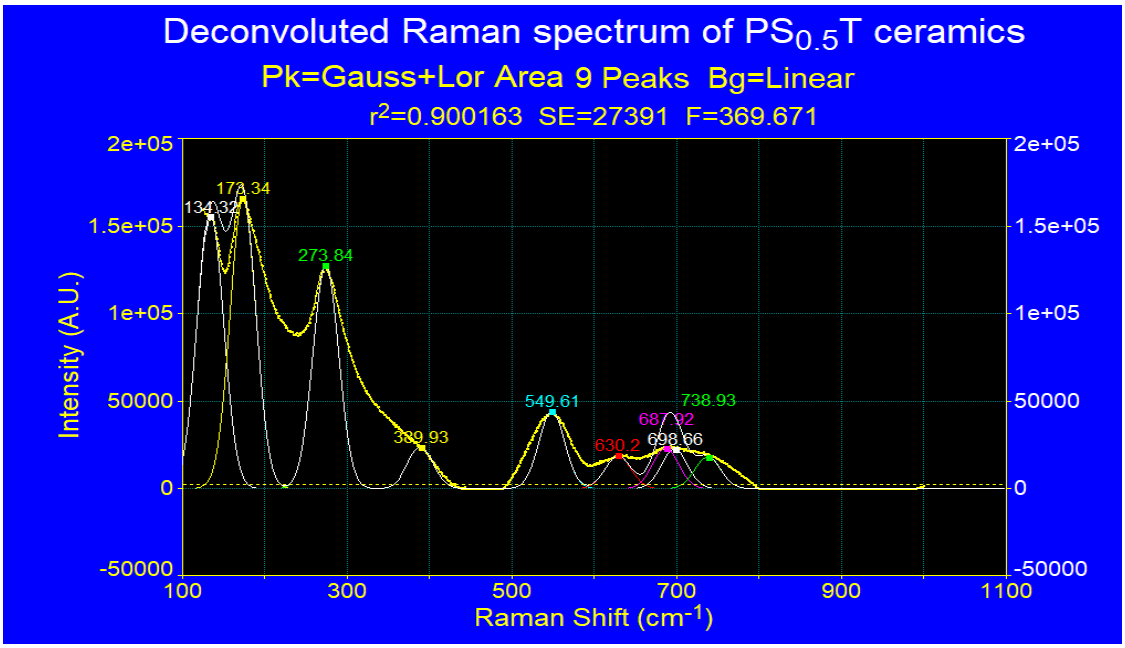
logiciel Peakfit (figure IV.11). Cet ajustement confirme quantitativement que la fréquence et la largeur à mi hauteurs des modes sont sensibles au taux du Sr inséré.






Deconvoluted Raman spectrum of PS0.3T ceramics
Pk=Gauss+Lor Area 8 Peaks Bg=Linear
r2=0.631532 SE=15905.6 F=78.27
170.86
268.57
549.56
730.87
738.93
752.35
661.07
467.79
Intensity (A.U.)
Raman Shift (cm-1)


Deconvoluted Raman spectrum of PS0.4T ceramics
Pk=Gauss+Lor Area 6 Peaks Bg=Linear
r2=0.928306 SE=19757 F=763.942
178.66
266.58
551.64
716.11
750.16
740.25
Intensity (A.U.)
Raman Shift (cm-1)


Deconvoluted Raman spectrum of PS0.5T ceramics
Pk=Gauss+Lor Area 9 Peaks Bg=Linear
r2=0.900163 SE=27391 F=369.671
178.34
134.32
273.84
389.93
549.61
738.93
687.92
698.66
630.2
Intensity (A.U.)
Raman Shift (cm-1)

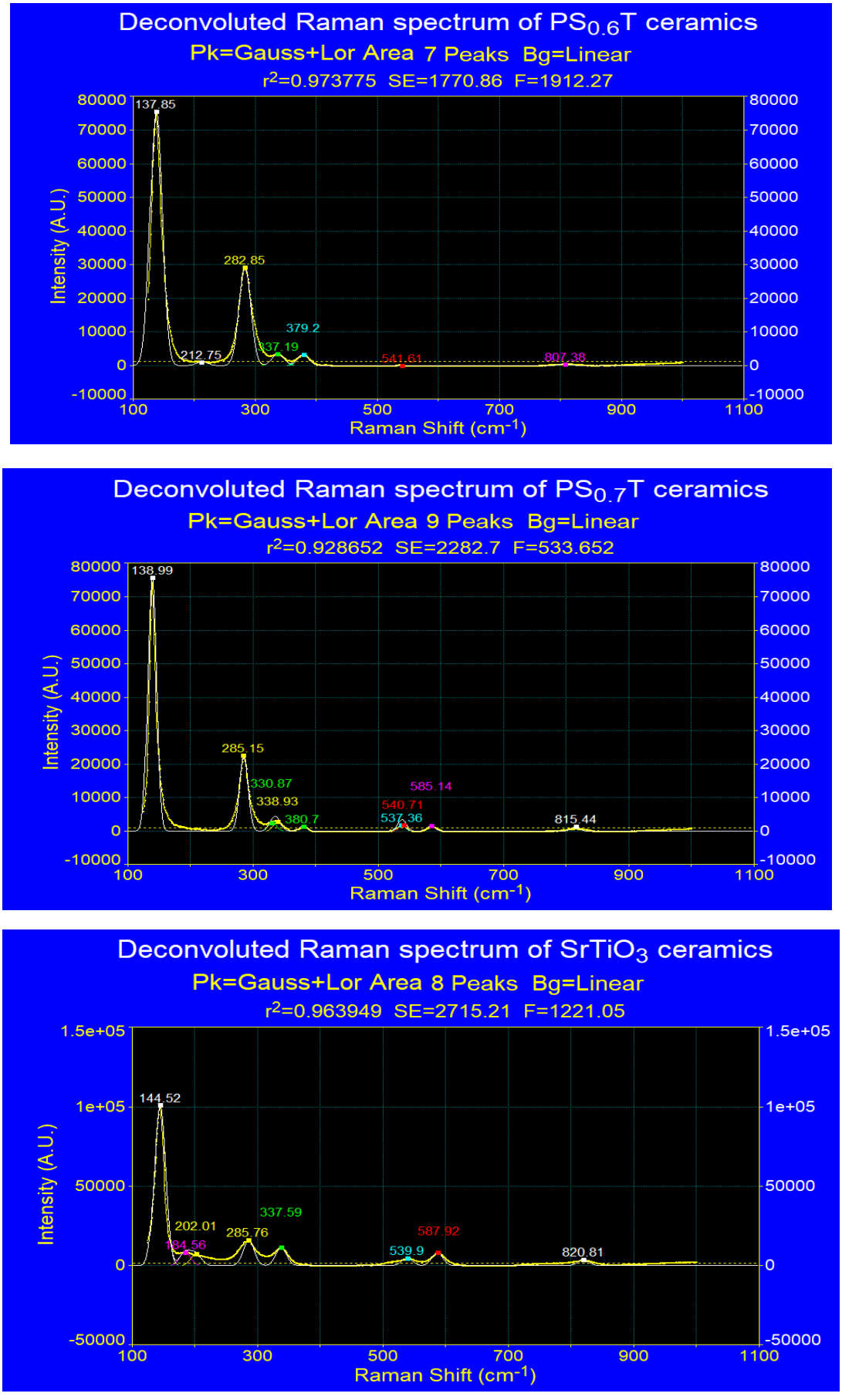
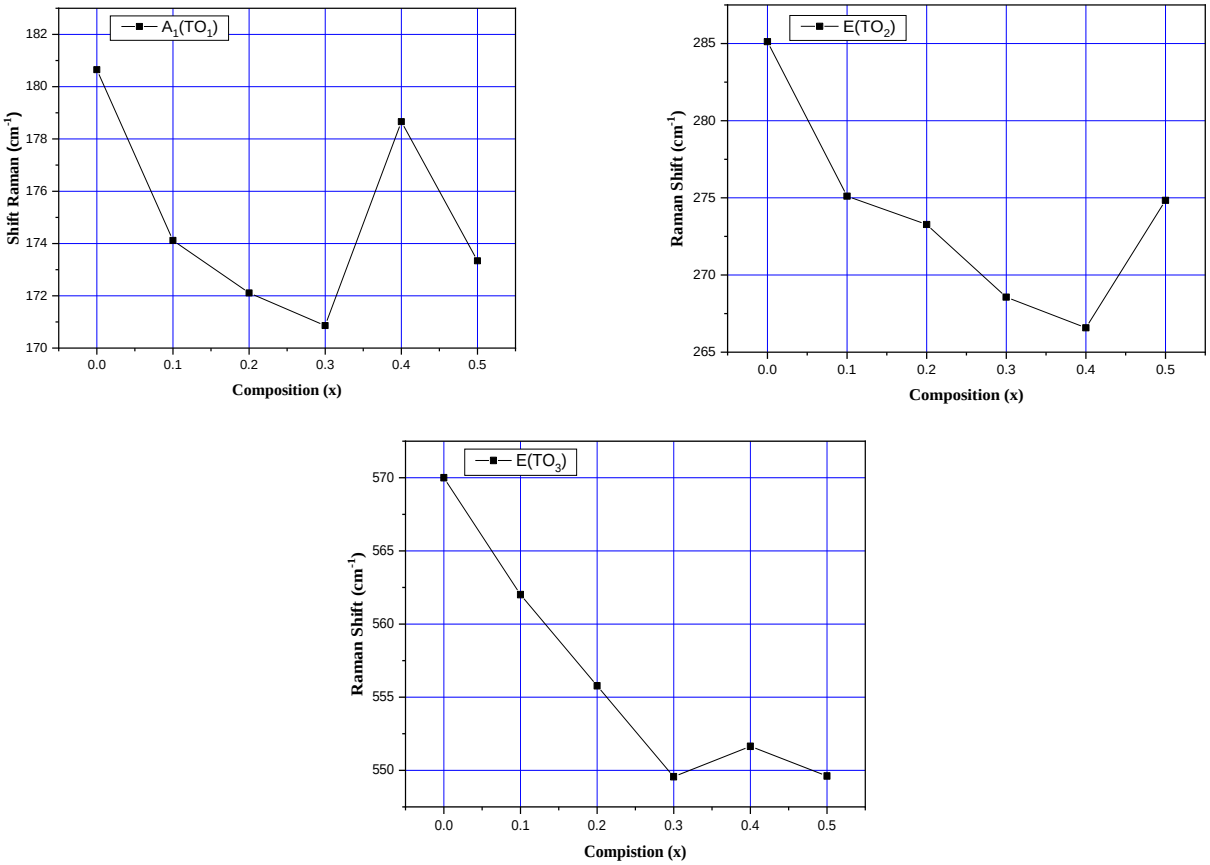


Figure IV.11: Déconvolution du spectre Raman des composés $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) obtenus par la voie hydrothermale.

Cette analyse des spectres Raman nous a permis de tracer la variation du centre et de la largeur à mi- hauteur des modes $A_1(TO_1)$, $E(TO_2)$ et $E(TO_3)$ en fonction de taux de strontium (figure IV.12). Ces trois modes n'apparaissent plus sur les spectres Raman à partir une concentration de 0,6 en strontium, du fait de la structure pseudo cubique que présente ces compositions. Cependant, on sait bien d'après la littérature [11] que ces modes correspondent à la vibration des ions Pb dans le site A par rapport à l'octaèdre BO_6 (TiO_6). Les déplacements liés à la vibration des modes $A_1(TO_1)$, $E(TO_2)$ et $E(TO_3)$ sont fait le long des axes **a** et **c**, respectivement [12]. Lorsque la structure des composés PS_xT passe de la phase quadratique à la phase pseudo-cubique suite à l'augmentation du taux de strontium, ces trois modes Raman ont tendance à devenir inactifs.

En fait, les trois modes $A_1(TO_1)$, $E(TO_2)$ et $E(TO_3)$ avec des fréquences autour de 180 cm^{-1}, 285cm^{-1} et 570 cm^{-1} respectivement sont des modes mous. Lors du passage de la phase quadratique vers la phase pseudo-cubique, les modes mous se déplacent vers les basses fréquences [13]. Lorsque la teneur en strontium passe de 0 % à 50 % (en moles de Sr), la figure IV.12 confirme clairement cette caractéristique. Par conséquent, les propriétés mous des modes $A_1(TO_1)$, $E(TO_2)$ et $E(TO_3)$ de la poudre PT dopé au strontium ont été confirmées.



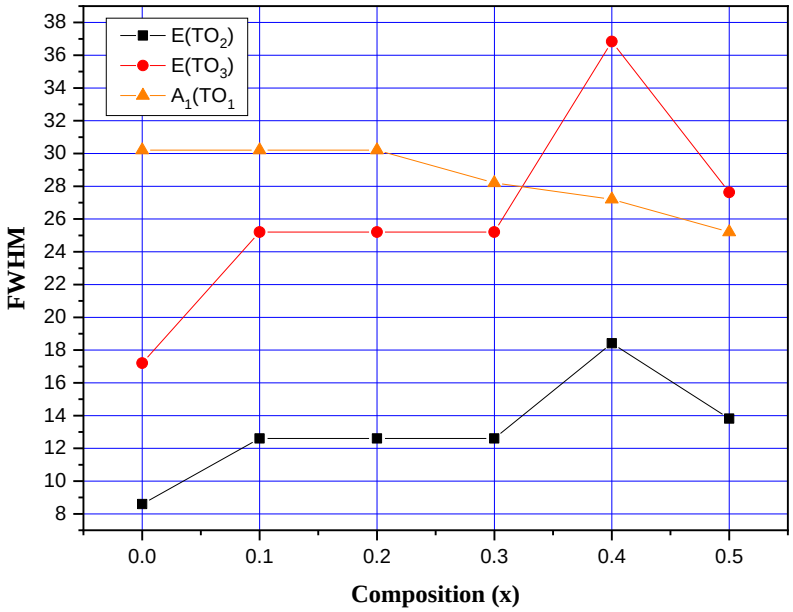


Figure IV.12: Variations de la position et de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des modes $E(TO_2)$, $E(TO_3)$ et $A_1(TO_1)$ de $PbTiO_3$ en fonction du taux de strontium.

Pour des taux de 40 % en Sr, une augmentation de la fréquence de ces modes est également observée. Pour le mode $E(TO_2)$, ce changement de position (fréquence) s'accompagne d'une augmentation de la FWHM aux faibles concentrations (x <40), où l'échantillon avec 40 mol% de strontium a un extrême significatif. En revanche, l'amortissement (FWHM) du mode $A_1(TO_1)$ reste inchangé et diminue de plus de 20 % en Sr. Dobal et al. [12] ont observé la fréquence et le comportement d'amortissement de ces deux modes pour l'échantillon de PT pur, lors de la transition de phase quadratique-pseudo cubique.

Fontana et al. [14] ont montré que la dynamique des phonons dans $PbTiO_3$ est principalement contrôlée par des interactions à courte distance et est fonction de la distance entre les atomes. Le mode $E(TO_2)$ est lié à la vibration importante de l'ion Pb^{2+} par rapport à l'octaèdre TiO_6 qui n'est que peu déformé. Le comportement des fréquences de mode mous dans les solutions solides est le résultat d'un équilibre délicat entre les constantes de force d'interaction à courte et à longue distance, les rayons ioniques, les masses des ions associées et leur électronégativité.

IV.2.2.3 Caractérisation par microscope électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet de fournir des informations sur la microstructure du matériau, telles que la morphologie et la distribution granulométrique présente dans la céramique, ainsi que le type de pores. Les micrographies de nos échantillons ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage modèle Quanta 200 FEL

équipé de sonde EDAX pour microanalyse de surface avec un grossissement optique allant de 20 à 106 et une résolution de 3.5 nm.

Nous avons utilisé cette caractérisation pour étudier la morphologie des poudres PT dopés au strontium et préparées par la voie hydrothermale à 400°C pendant 4h la microstructure des pastilles de frittées à 1000°C pendant quatre heures (4H). Dans cette partie, nous présentons en détail la méthode de préparation des pastilles des matériaux de composition de $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$ par la technique de compactage ou la mise en forme du pressage uni-axial à froid.

a. La mise en forme des céramiques $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$

La technique de pressage uniaxial à froid est largement utilisée en raison de sa simplicité. Le moule que nous avons utilisé est en acier inoxydable cylindrique. Comme décrit au chapitre II, la poudre pressée sous forme de pastille présente souvent des fissures et susceptible d'être éclaté. Pour résoudre ce problème, nous utilisons des plastifiants organiques tels que l'alcool polyvinylique (PVA). Le rôle de ce liant organique est d'augmenter la plasticité de la poudre et améliorer sa tenue mécanique en favorisant l'agglomération des grains cristallins lors du processus de pressage, limitant ainsi le problème d'adhérence sur les parois du moule. La solution aqueuse d'APV à 12% est diluée à 2% en masse, pour obtenir une solution liquide facile à manipuler.

Pour ce faire, la poudre des échantillons de composition $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$ est mélangée sous agitation, dans une solution de l'APV, puis l'ensemble est mis dans l'étuve à 60°C. Après séchage, la poudre obtenue est à nouveau finement broyée pour éviter la formation d'agglomérats et une bonne répartition de l'APV, afin que ce dernier puisse former des ponts plastiques entre les grains, améliorant ainsi la rigidité mécanique de la poudre pressée.

Le mélange (poudre PS_xT + APV) est compacté par pressage uni-axial à froid à une pression de 10 Tonnes, sous forme de pastilles de 12.5 mm de diamètre et d'une épaisseur proche de 1mm. Après le compactage, les pastilles de nos échantillons ne présentent ni fissuration ni feuilletage.

b. Frittage des échantillons $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$

Les céramiques sont généralement utilisées dans leur domaine d'applications sous forme de matière consolidée et dense. Le frittage est un traitement thermique qui permet d'obtenir un matériau plus dense à partir d'une poudre compactée. Au cours de ce processus,

les grains de la poudre s'agglomèrent et les pores disparaissent. Les pastilles de nos échantillons, sont tout d'abord enrobées avec une poudre à base du plomb ($PbTiO_3$) (chapitre III) et frittées naturellement sous air selon le cycle thermique présenté à la figure IV.13.

Au début du traitement thermique, la température est augmentée à 600°C avec une vitesse de chauffage de 5°C/min, puis maintenue à cette température pendant une période stable (palier) de 1 heure pour une élimination complète de l'APV. Puis une autre montée en température est effectuée à la même vitesse jusqu'à la température de frittage de 1100°C, maintenue pendant 4 heures. Ce cycle est le même que celui adopté par Singh et al [15]. En effet, une montée trop rapide en température peut provoquer la rupture de la pastille, et une montée trop lente provoquera une croissance granulaire. Le retour à la température ambiante est propre à l'inertie du four.

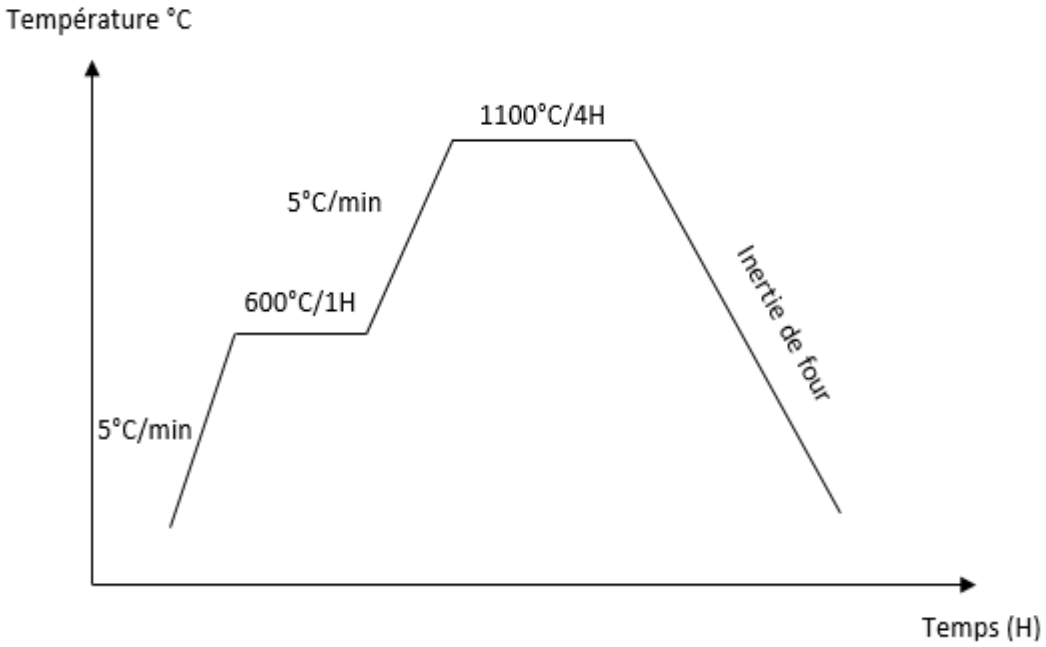
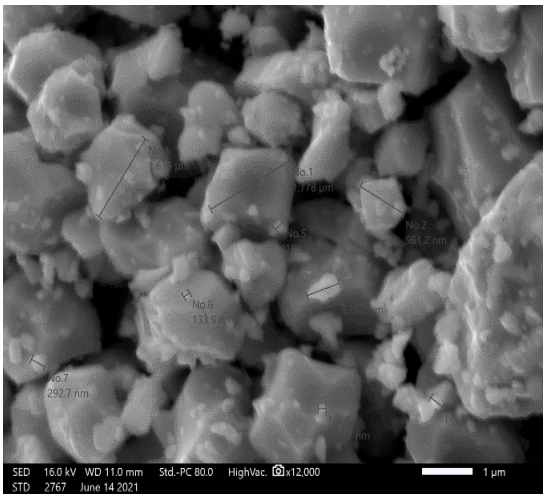


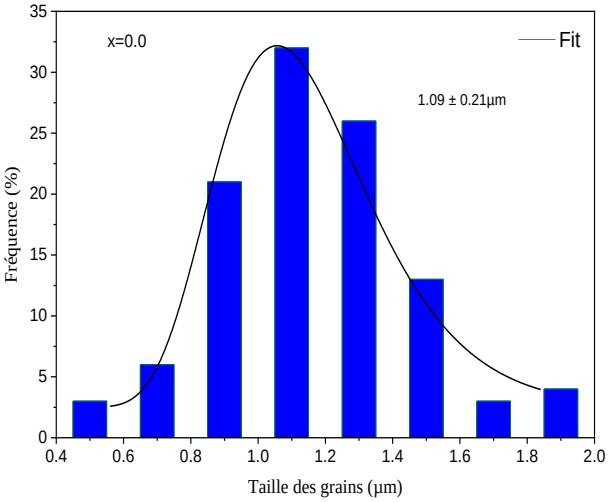
Figure IV.13: Cycle de frittage des pastilles de $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$.

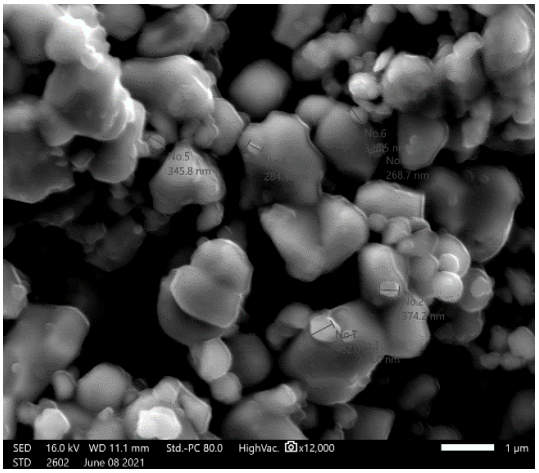
c. Caractérisation par MEB des poudres de $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$

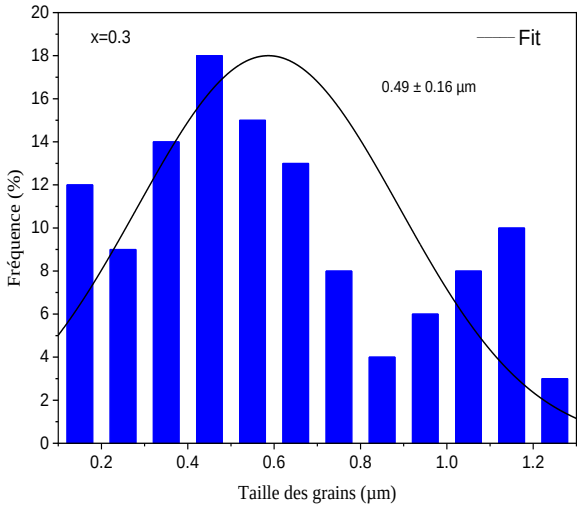
La figure IV.14 montre les images MEB ainsi la morphologie des poudres des échantillons $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$ (x= 0 ; 0,3 ; 0,5 ; 0,7) élaborées par voie hydrothermale et traitées à 400°C pendant 4H, avec les résultats de l'analyse de la taille des grains. Les grains sont de forme géométrique quelconque dont la taille moyenne statistique diminue avec le taux du strontium. Les histogrammes de la figure IV.14 suggèrent que les tailles moyennes des grains pour PS_xT (x = 0 ; 0,3 ; 0,5 et 0,7) sont respectivement de 1,09 ; 0,49 ; 0,41 et 0,16 µm. Ces valeurs moyennes sont légèrement supérieures aux valeurs de " D " calculées par la méthode

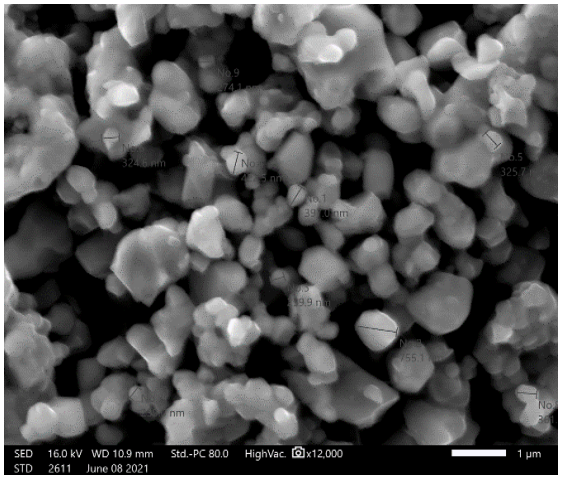
de Scherrer. En effet, d'une part, cette méthode ne donne que des valeurs approximatives, d'autre part, les valeurs calculées correspondent à la taille des domaines diffractants cohérents, ce qui est différent de la taille réelle des grains.

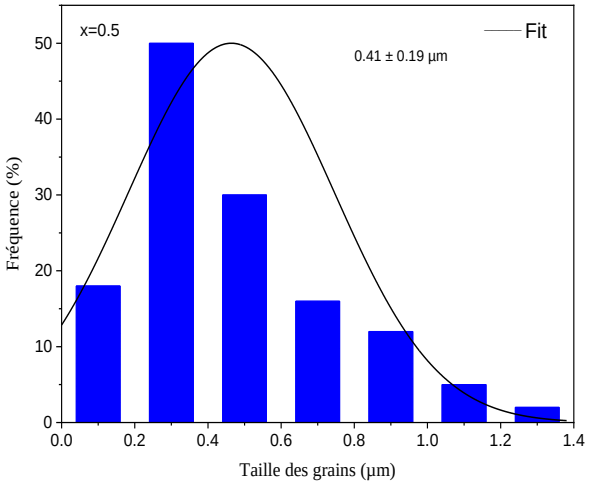












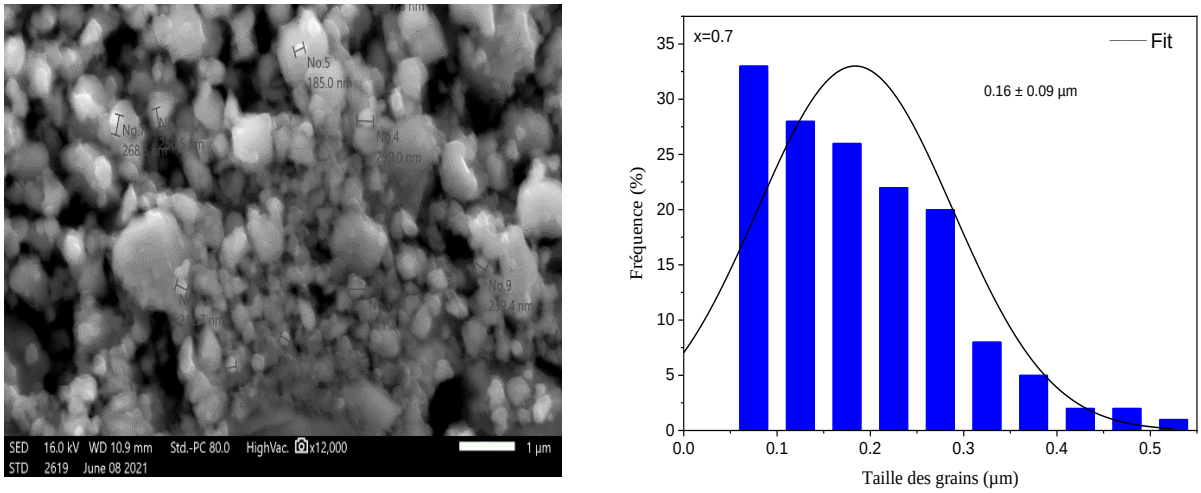


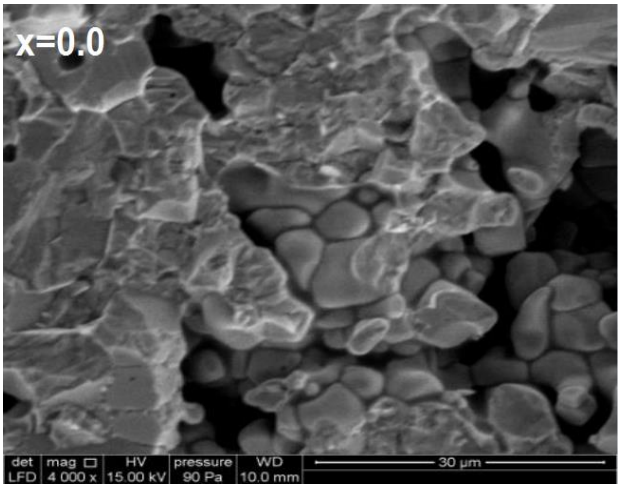
Figure IV.14: Images MEB de la poudre $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$ (x= 0 ; 0,3 ; 0,5 ; 0.7) élaborée par voie hydrothermale.

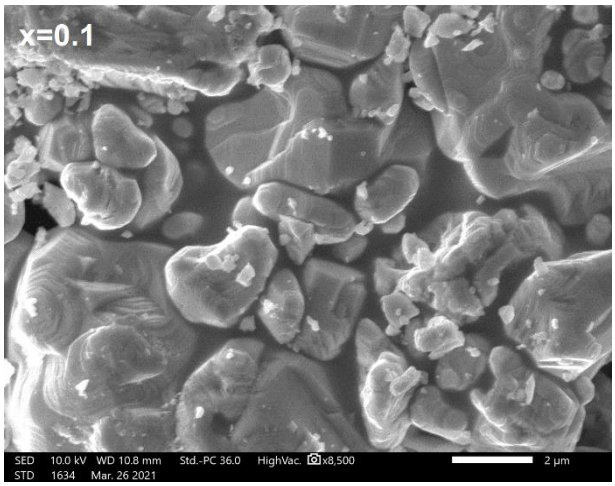
d. La caractérisation par MEB des pastilles de $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$

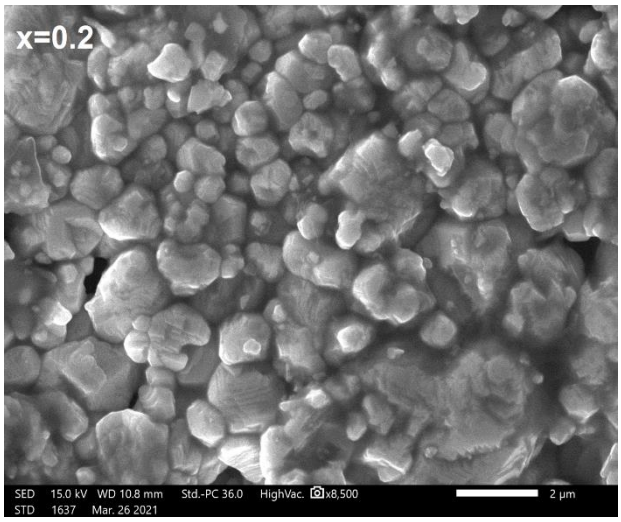
La figure IV.15, présente la microstructure des échantillons de $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 0,7$) préparés par voie hydrothermale, pressés à froid, compactés (+APV) et frittés à 1100°C pendant 4H.

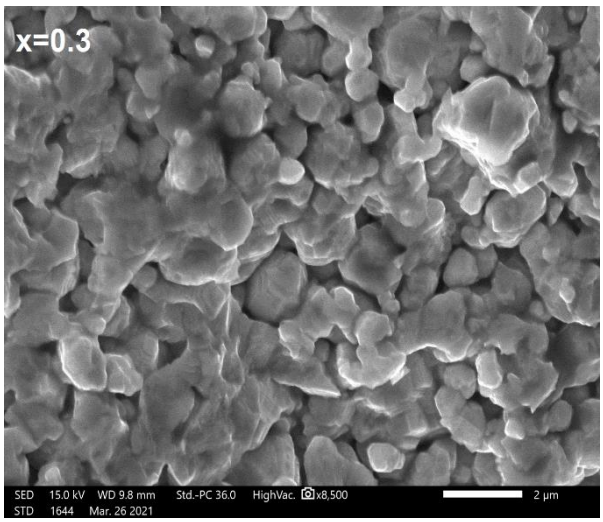
Les images MEB présentent la morphologie et l'aspect des grains de la céramique PS_xT. Ils montrent une structure presque homogène avec des grains de différentes tailles et une porosité faible. On observe également que la texture des images est uniforme. Les grains sont répartis et leur taille varie avec le taux du Sr inséré. La taille moyenne des grains obtenu pour x = 0,1 ($PS_{0,1}T$) est de l'ordre de 0,89µm (Tableau IV.5). Cette valeur qui décroit et atteint une taille moyenne d'environ 0,095µm quand le taux de strontium est de 70%. (x=0,7)

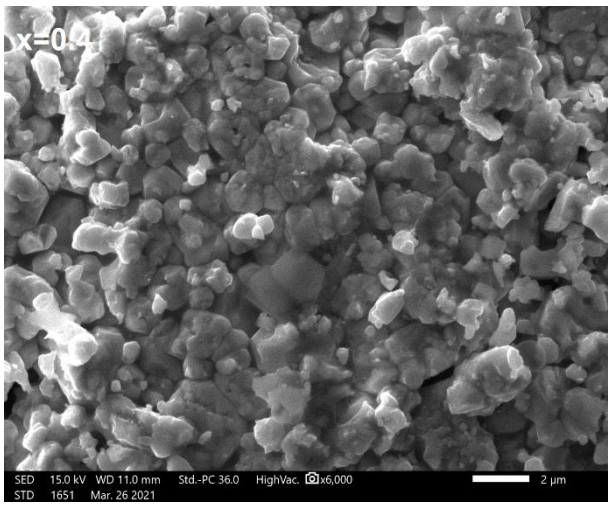
Ceci peut être interprété par le fait que la substitution des ions Pb^{2+} par Sr^{2+}, diminue la valeur des paramètres de la maille et donc le volume de la structure cristalline ainsi que la taille des grains. Cette analyse confirme les résultats obtenus par DRX.

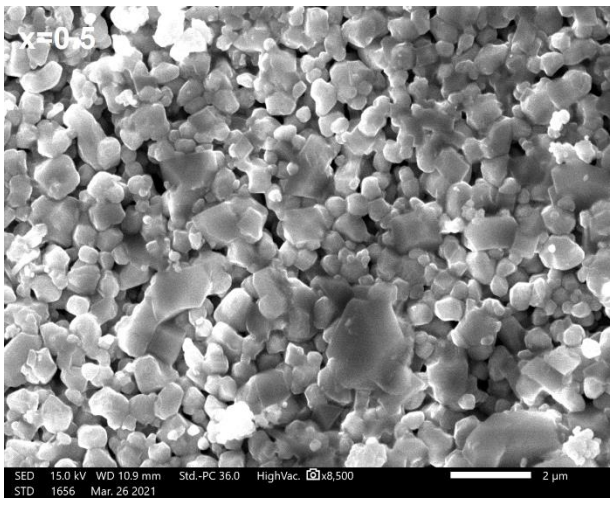

x=0.0
det mag HV pressure WD
LFD 4 000 x 15.00 kV 90 Pa 10.0 mm
30 µm


x=0.1
SED 10.0 kV WD 10.8 mm Std.-PC 36.0 HighVac. x8,500 2 µm
STD 1634 Mar. 26 2021


x=0.2
SED 15.0 kV WD 10.8 mm Std.-PC 36.0 HighVac. x8,500 2 µm
STD 1637 Mar. 26 2021


x=0.3
SED 15.0 kV WD 9.8 mm Std.-PC 36.0 HighVac. x8,500 2 µm
STD 1644 Mar. 26 2021


x=0.4
SED 15.0 kV WD 11.0 mm Std.-PC 36.0 HighVac. x6,000 2 µm
STD 1651 Mar. 26 2021


x=0.5
SED 15.0 kV WD 10.9 mm Std.-PC 36.0 HighVac. x8,500 2 µm
STD 1656 Mar. 26 2021

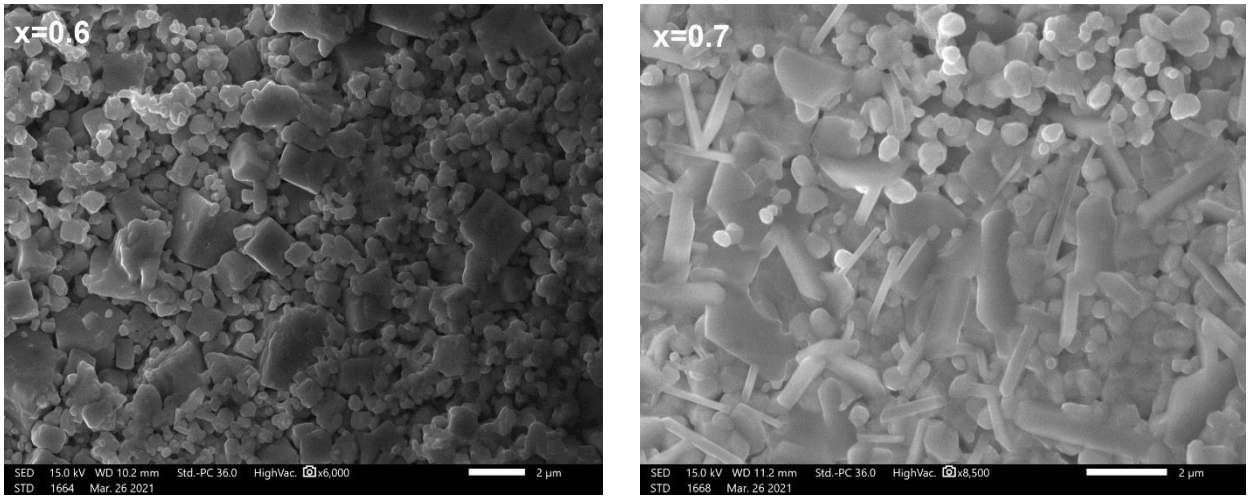


Figure IV.15: Images MEB des pastilles de PS_xT (x= 0 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,5 ; 0,6 et 0,7) synthétisées par la voie hydrothermale et frittées 4h à 1100°C.

Tableau IV.5: Taille des grains des céramiques $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$ des pastilles frittées à 1100°C (4h).

Taux en Sr (x%)	Taille des grains (µm)
0	**0,732**
10	**0,89**
20	**0,579**
30	**0,329**
40	**0,306**
50	**0,234**
60	**0,196**
70	**0,095**

Nous avons tracé l'évolution de la taille des grains des composés $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$ frittés en fonction du taux en Strontium (figure IV.16). Le graphe montre une petite augmentation suivie d'une diminution. Il semblerait qu'existe un seuil de Strontium qui se situe aux alentours de 10%, au-delà duquel la décroissance de la taille des grains devient importante, ceci peut être expliqué par la perturbation de titanate de plomb par l'introduction de strontium qui se stabilise au-delà de 10 en strontium. Ceci peut être confirmé par l'évolution de la forme des grains. En effet, à mesure que la teneur en strontium augmente, la morphologie des grains cristallins passe d'une forme allongée à une forme plus sphérique (figure IV.15). La forme sphérique de la morphologie des grains du $PS_{0,5}T$ permet de minimiser l'espace entre les

surfaces des grains et tend à réduire la porosité des particules, ce qui affectera les propriétés diélectriques des particules.

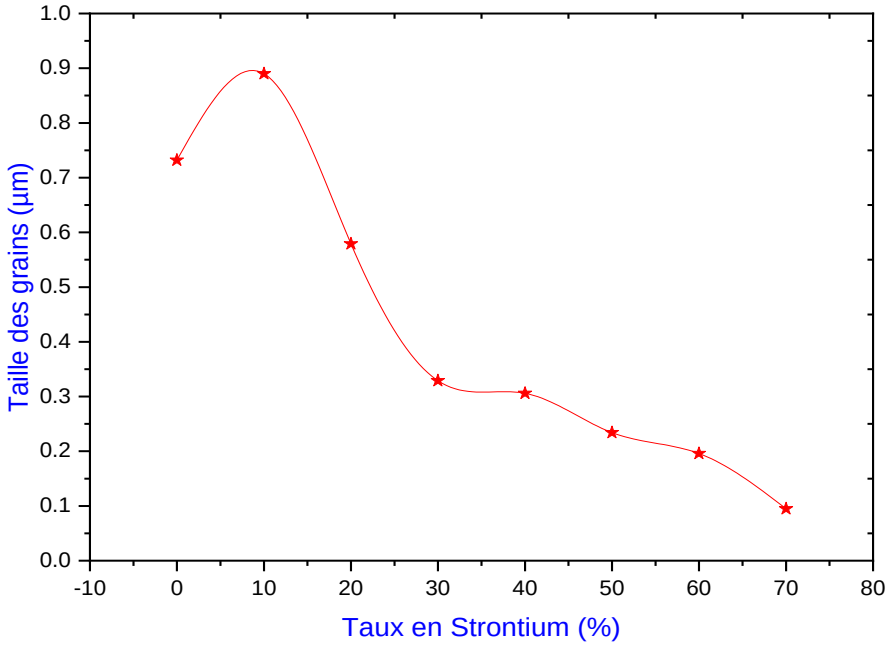


Figure IV.16: Variation de la taille des grains des pastilles de $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$ frittées à 1100°C pendant 4 heures.

e. La taille des grains des composées PS_xT en poudre et frittées

La taille des grains des composés PS_xT élaborés par la voie hydrothermale et traités à 400°C a été calculé par logiciel image J. L'évolution de la valeur de cette taille en fonction du taux x d'insertion de Sr dans la matrice de PT est légèrement similaire à celle déduite directement à partir des images MEB des pastilles frittées à 1100°C pendant 4h (figure IV.17). L'insertion du strontium diminue la taille des grains. La granulométrie de la poudre non frittée est beaucoup plus grande que celle de la poudre frittée. Cette différence est généralement observée dans les céramiques à base de PT et est attribuée à la température de traitement thermique. Cette évolution est en bon accord avec la littérature [16].

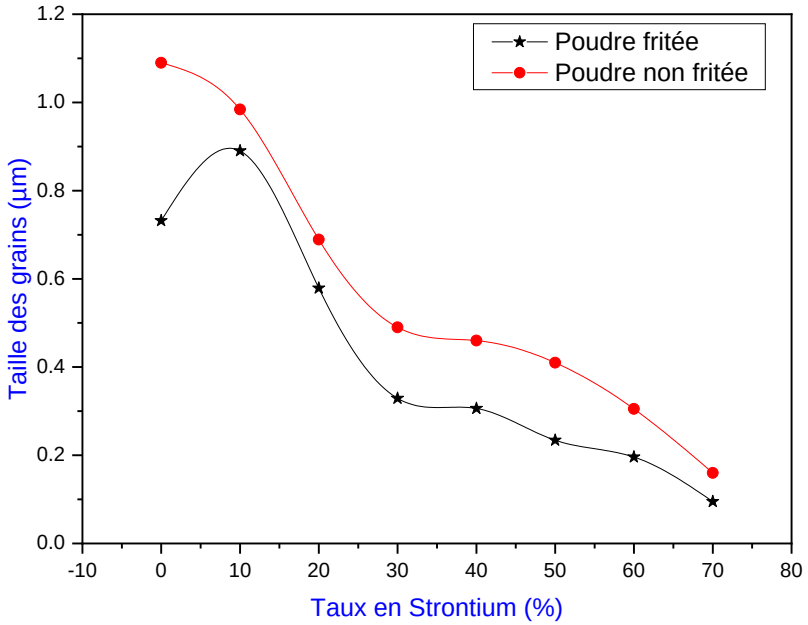


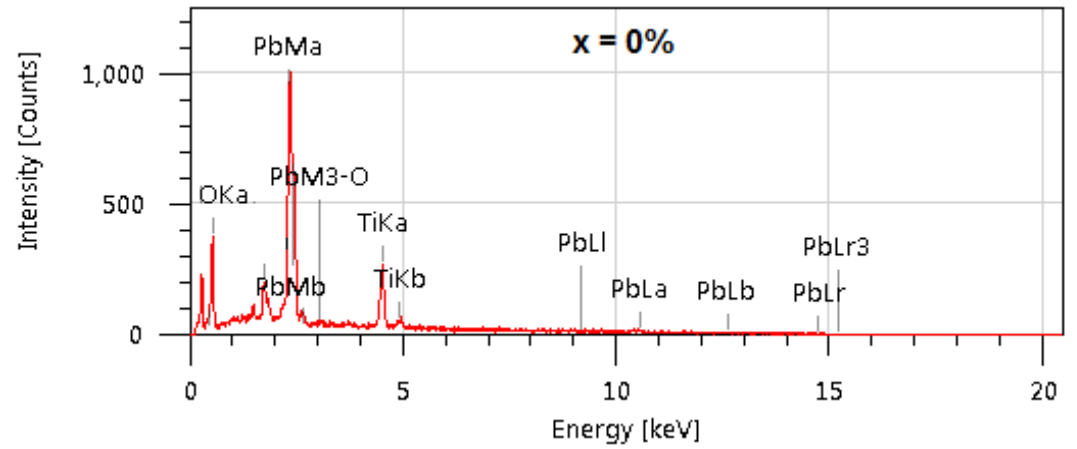
Figure IV.17: Evolution de la taille des grains des poudres PS_xT non frittées et des pastilles frittées à 1100°C pendant 4H.

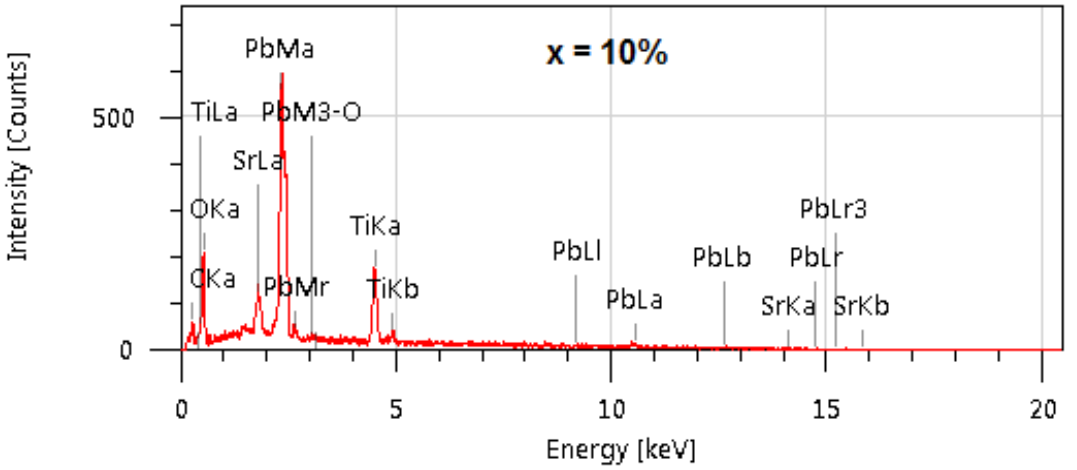
IV.2.2.4 La spectroscopie X à dispersion d'énergie (SDE) de $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$

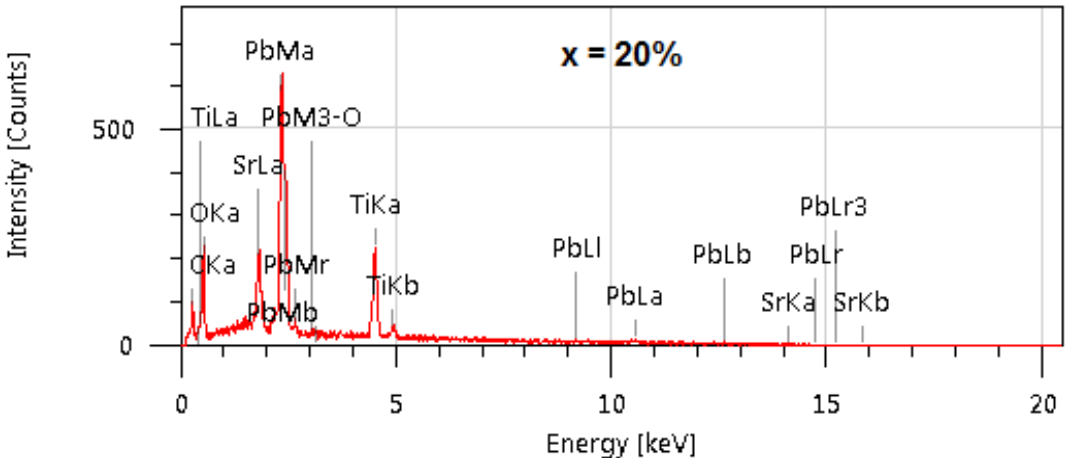
Les différents échantillons de composition $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 0,7$ et $x = 1$) élaborés et frittés à 1000°C pendant 4 heures ont été caractérisés par la SDE. Les spectres de cette caractérisation sont présentés sur la figure IV.18. Cette technique est basée sur l'énergie des photons émis lors de la désexcitation des électrons du niveau d'énergie externe au niveau d'énergie profond. Ensuite, les photons sont analysés et comptés en fonction de leur énergie. Cette énergie est une caractéristique des transitions électroniques, c'est-à-dire une caractéristique d'une espèce chimique donnée.

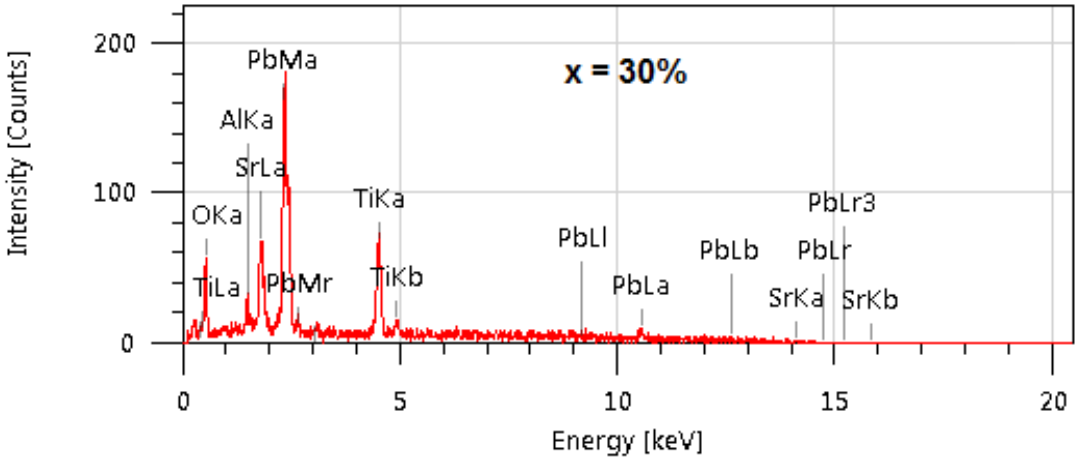
La technique SDE a été utilisée pour s'assurer de la stœchiométrie et déterminer la présence éventuelle d'éléments chimiques dans nos céramiques PS_xT. Les spectres obtenus montrent que toutes les raies caractéristiques d'éléments chimiques Pb, Sr, Ti et O sont présentes dans nos échantillons élaborés. Cependant, il est évident que l'intensité de Sr augmente avec l'augmentation du taux de strontium dans PS_xT ce qui confirme l'incorporation de Sr dans le titanate de Plomb.

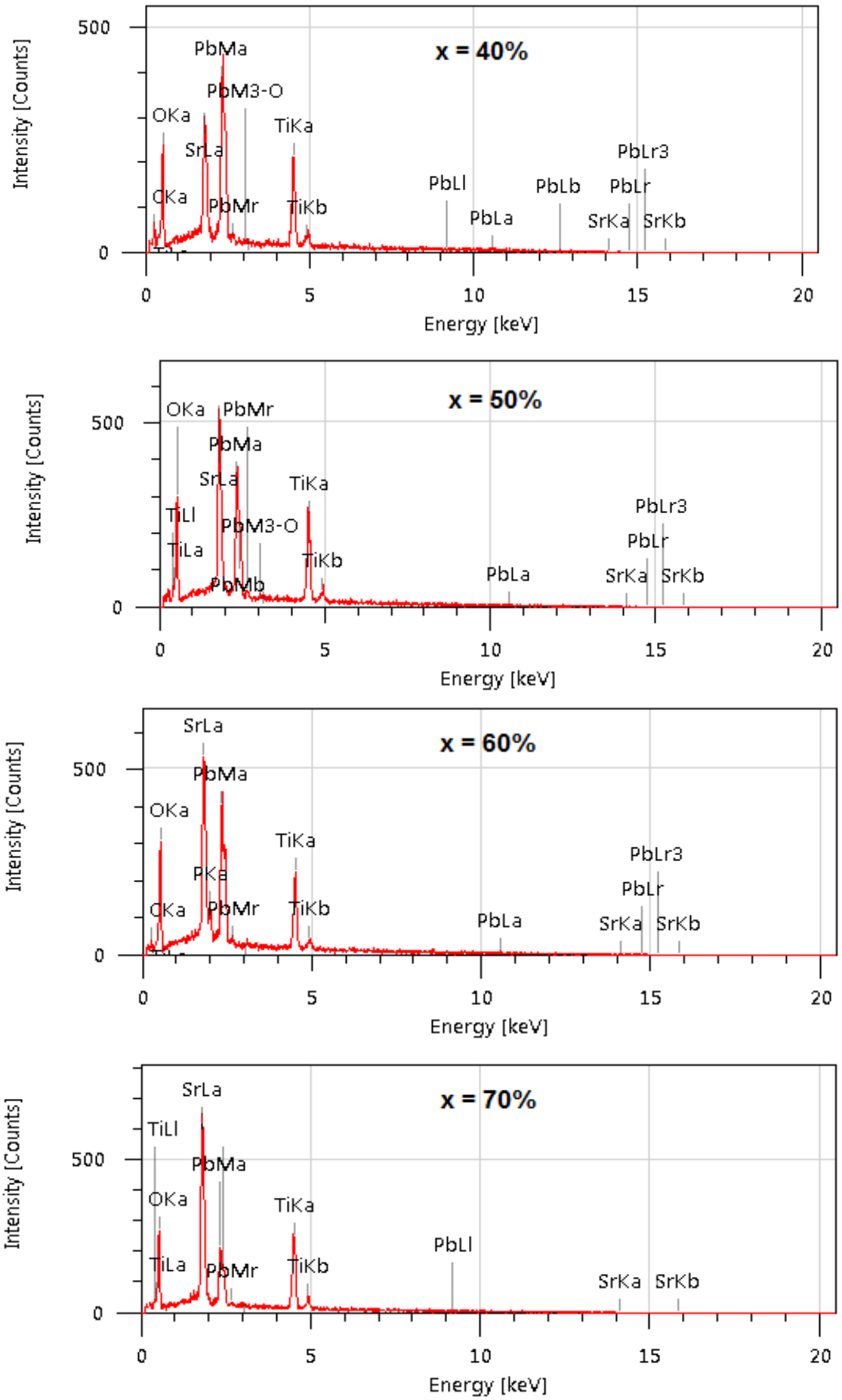
L'évolution de l'intensité des pics principaux des éléments O et Ti se trouvent dans la gamme d'énergie de 0 à 1 KeV ce qui empêche la possibilité d'observer clairement le changement d'intensité de ces pics. Or, l'intensité des pics caractéristiques du plomb diminue lorsque la concentration de strontium augmente, soulignant la substitution du Sr par le Pb. Ce résultat est en bon accord avec le résultat trouvé par XiaoWei [17].


x = 0%
Intensity [Counts]
Energy [keV]
PbMa
OKa
PbM3-O
TiKa
PbMb
TiKb
PbLl
PbLa
PbLb
PbLr3
PbLr


x = 10%
Intensity [Counts]
Energy [keV]
PbMa
TiLa
PbM3-O
SrLa
OKa
CKa
PbMr
TiKa
TiKb
PbLl
PbLa
PbLb
PbLr3
PbLr
SrKa
SrKb


x = 20%
Intensity [Counts]
Energy [keV]
PbMa
TiLa
PbM3-O
SrLa
OKa
CKa
PbMr
PbMb
TiKa
TiKb
PbLl
PbLa
PbLb
PbLr3
PbLr
SrKa
SrKb


x = 30%
Intensity [Counts]
Energy [keV]
PbMa
AlKa
SrLa
OKa
TiLa
PbMr
TiKa
TiKb
PbLl
PbLa
PbLb
PbLr3
PbLr
SrKa
SrKb


x = 40%
Intensity [Counts]
Energy [keV]
PbMa
PbM3-O
OKa
TiKa
SrLa
CKa
PbMr
TiKb
PbLl
PbLa
PbLb
PbLr3
PbLr
SrKa
SrKb
x = 50%
Intensity [Counts]
Energy [keV]
OKa
PbMr
PbMa
SrLa
TiKa
TiLl
PbM3-O
TiLa
TiKb
PbMb
PbLa
PbLr3
PbLr
SrKa
SrKb
x = 60%
Intensity [Counts]
Energy [keV]
SrLa
PbMa
OKa
TiKa
PKa
CKa
PbMr
TiKb
PbLa
PbLr3
PbLr
SrKa
SrKb
x = 70%
Intensity [Counts]
Energy [keV]
SrLa
TiLl
PbMa
OKa
TiKa
TiLa
PbMr
TiKb
PbLl
SrKa
SrKb

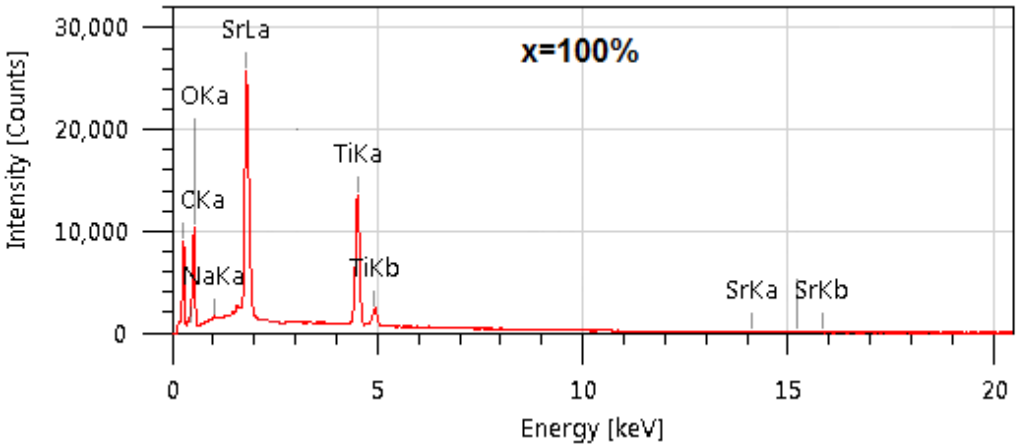


Figure IV.18: L'analyse SDE des échantillons $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) préparés par la voie hydrothermale.

a. Etude comparative des pourcentages en mole des différents éléments

Le tableau IV.6 présente les pourcentages expérimentaux donnés par SDE, pour divers éléments chimiques utilisés pour préparer des échantillons de composition $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$.

Tableau IV.6: Comparaison des pourcentages en Mole des éléments Pb, Sr et Ti obtenus par l'analyse SDE.

x (%)	% Expérimentale		
	Pb	**Sr**	**Ti**
0	43,21	0	56,72
10	36,13	4,57	59,21
20	30,17	11,79	58,01
30	26,57	14,87	58,36
40	23,02	17,90	59,03
50	19,94	20,01	59,65
60	12,60	26,19	59,74
70	5,90	33,41	60,13
100	0	36,21	63,26

L'analyse des résultats montre d'abord une augmentation en pourcentage en Mole du Strontium et la diminution de celle de Plomb (figure IV.19), mettant en évidence l'incorporation du strontium dans le $PbTiO_3$ à la place du plomb (incorporation du site A de la structure ABO_3). Il faut noter que le pourcentage est calculé en ne considérant que les cations (Pb, Sr et Ti).

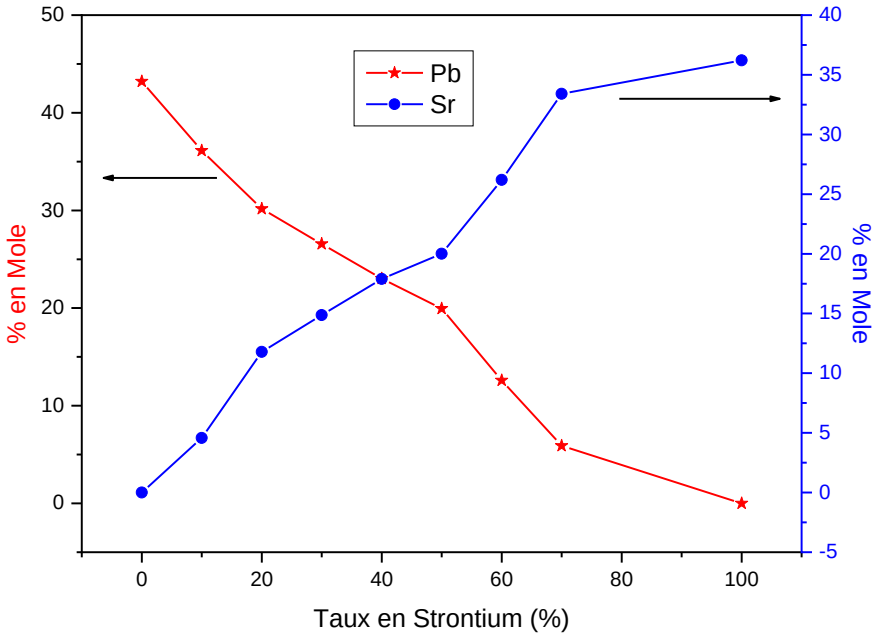


Figure IV.19: Variation de pourcentage en Mole des éléments (Pb et Sr) obtenus par l'analyse SDE.

On remarque une diminution du pourcentage en mole du plomb et une augmentation rapide du pourcentage en strontium pour des taux inférieurs à 50% en Sr. Cette diminution rapide de Pb observé avant 50% en Sr peut être expliquée par la substitution de Pb par Sr dans le site A de la maille ABO_3. Ensuite on obtient une saturation de substitution de Pb par Sr dans la maille traduite par le ralentissement des pourcentages observés, on peut émettre l'hypothèse que les ions Sr^{2+} intègrent à la fois les sites A et/ou les sites B.

IV.2.2.5 Etude diélectrique

a. La permittivité diélectrique ε_r, des composés PS_xT en fonction de la température

Les mesures diélectriques (ε_r) sont effectuées au laboratoire (signaux, systèmes et composants de la faculté des sciences et techniques), à l'aide d'un analyseur d'impédance LCR-Mètre (Agilent 4284A) sur la gamme de fréquences allant de 1 KHz à 1,2 MHz en fonction de la température, allant de l'ambiante jusqu'à 500°C, avec une vitesse de chauffage de 5°C/min. La pastille est insérée dans un four à moufle programmable de type Nabertherm à température contrôlée, de régulation thermique. L'ensemble (impédance mètre, four) est piloté automatiquement par un ordinateur (figure II.16).

Ces mesures diélectriques ont été effectuées sur des pastilles de composition $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$ (x= 0 ; 0,1 ; 0,2; 0,3; 0,4 ; 0,5 et 0,6) préparées par voie hydrothermale et frittées à 1100°C pendant 4H.

L'évolution de la partie réelle de la constante diélectrique relative $\varepsilon_r(T)$ (ou ε') ainsi que les pertes diélectriques correspondantes en fonction de la température ont été enregistré. La pastille, sous forme de disque, polie à l'aide d'un papier abrasif très fin, puis métallisée par un dépôt d'une couche conductrice de laque d'argent, pour former un condensateur plan, qui sera séché dans une étuve à 50°C.

- **Mesure diélectrique :**

Les résultats des mesures obtenus sont regroupés dans les figures IV.20 (a, b, c, d, e, f et g). En effet ces figures montrent que la permittivité relative ε_r, augmente lorsque la température augmente et passe par un maximum ε_{rmax} à la température de transition, puis décroit. L'allure de la variation de la constante diélectrique ε_r à la température de transition est indépendante de la fréquence et par comparaison aux autres études dans la littérature, ceci indique qu'il s'agit d'une transition classique, passant ainsi de la phase ferroélectrique qui est polaire vers la phase para électrique apolaire.

En outre, le pic de transition à la température T_m (Curie-Weiss), présente un caractère diffus. Ce caractère diffus peut être expliqué par la taille petite des grains observée sur le MEB. Ce phénomène a été reporté par des études bibliographiques telles que pour le composé $PbTiO_3$ pur [18], et les composés de PT dopé au Ca [19].

Lorsque la teneur du Strontium inséré augmente, la valeur de la température de transition T_m reste indépendante de fréquence et que les pics de la transition de la phase ferroélectrique vers la phase para-électrique deviennent de plus en plus étalés.

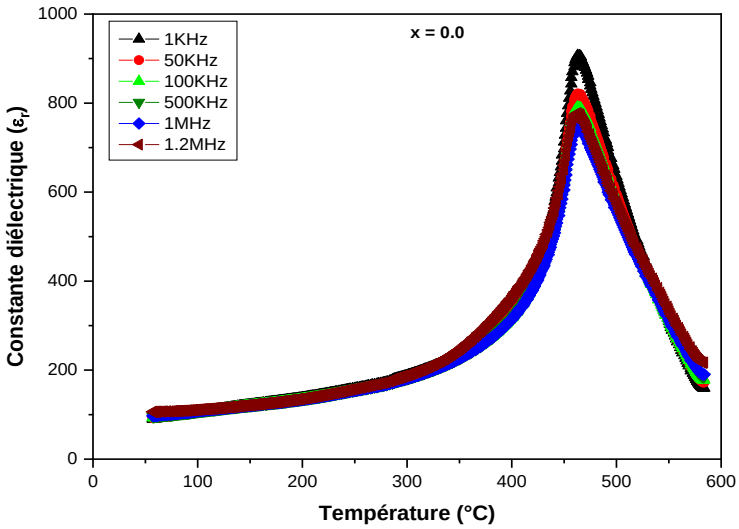


Figure IV.20.a: Evolution de ε_r en fonction de la température, à différentes fréquences, de la céramique $PbTiO_3$ frittée 1100°C pendant 4H.

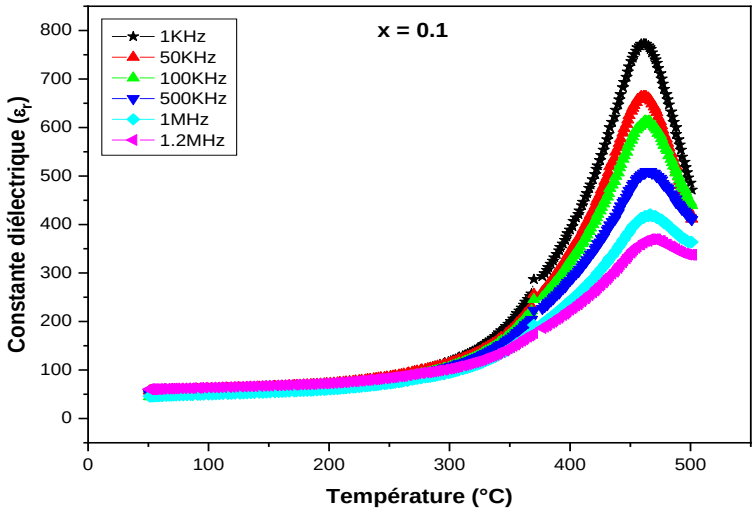


Figure IV.20.b: Evolution de ε_r en fonction de la température, à différentes fréquences, de la céramique $Pb_{0,9}Sr_{0,1}TiO_3$ frittée 1100°C pendant 4H.

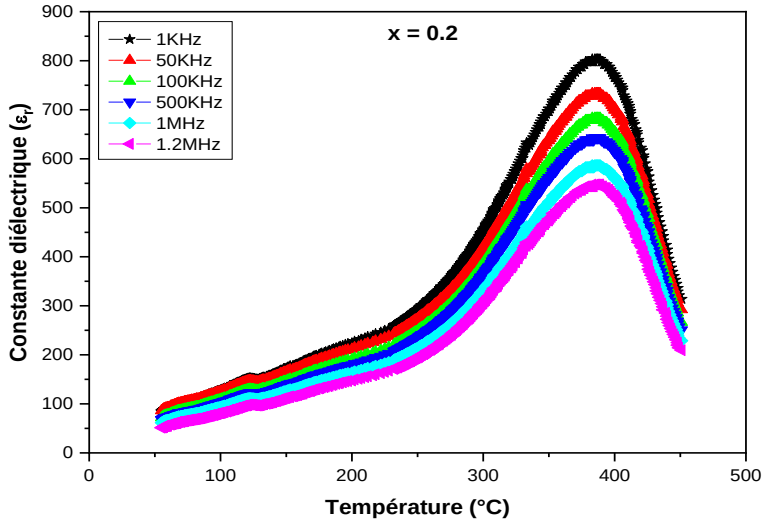


Figure IV.20.c: Evolution de ε_r en fonction de la température, à différentes fréquences, de la céramique $Pb_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$ frittée 1100°C pendant 4H.

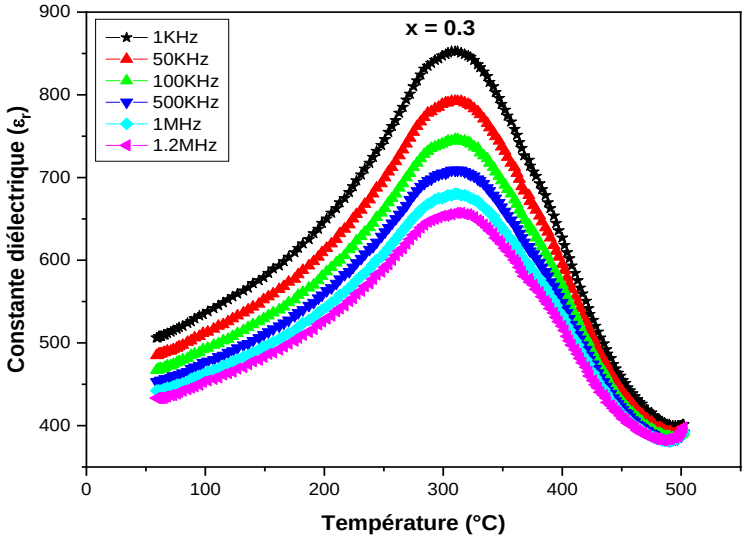


Figure IV.20.d: Evolution de ε_r en fonction de la température, à différentes fréquences, de la céramique $Pb_{0,7}Sr_{0,3}TiO_3$ frittée 1100°C pendant 4H.

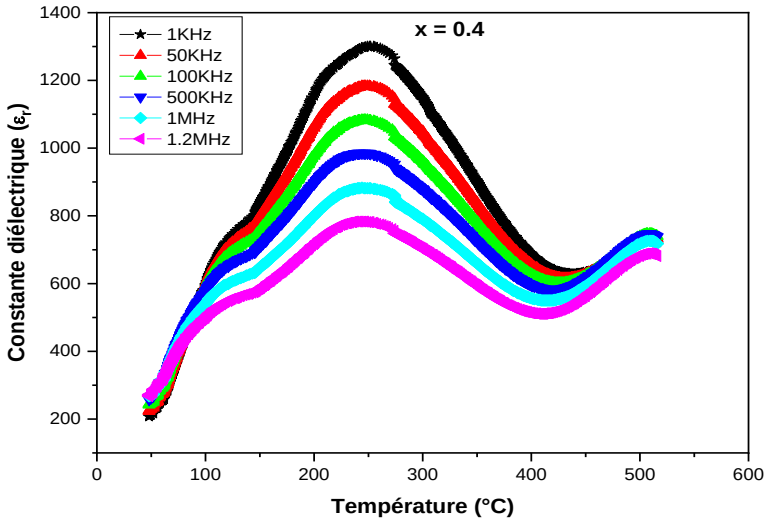


Figure IV.20.e: Evolution de ε_r en fonction de la température, à différentes fréquences, de la céramique $Pb_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$ frittée 1100°C pendant 4H.

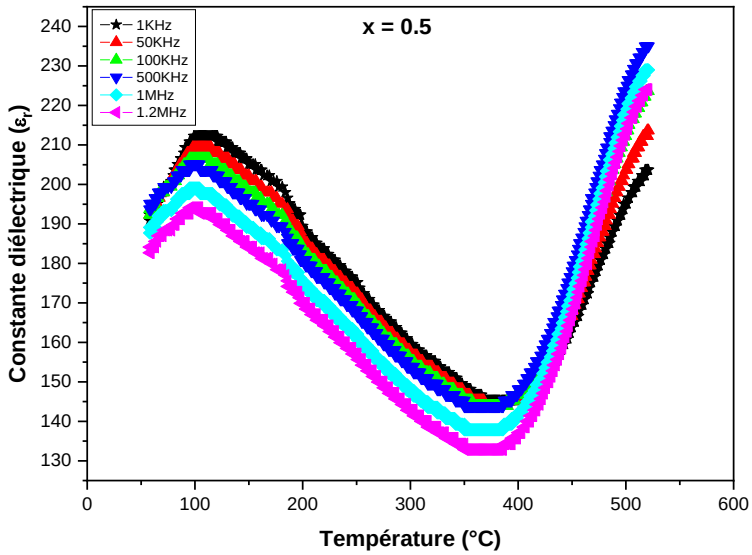


Figure IV.20.f: Evolution de ε_r en fonction de la température, à différentes fréquences, de la céramique $Pb_{0,5}Sr_{0,5}TiO_3$ frittée 1100°C pendant 4H.

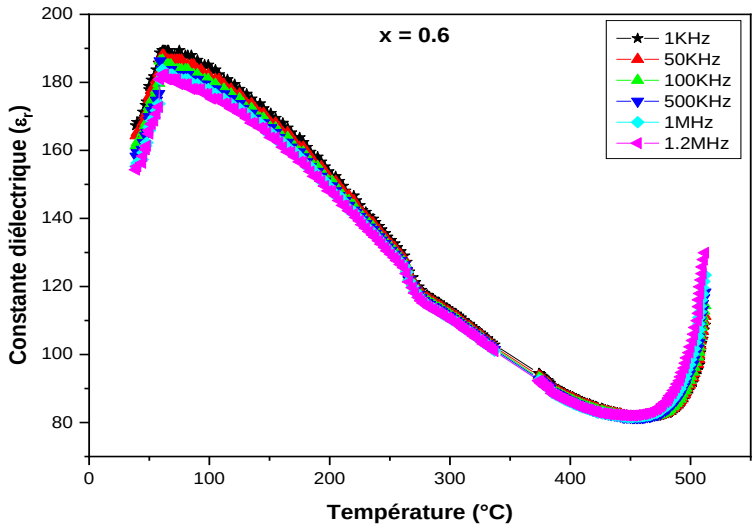


Figure IV.20.g: Evolution de ε_r en fonction de la température, à différentes fréquences, de la céramique $Pb_{0,5}Sr_{0,5}TiO_3$ frittée 1100°C pendant 4H.

A titre d'indication, tous nos échantillons PS_xT ($0 \leq x \leq 0,6$), présentent un maximum de la permittivité ε_{rmax} à T_C et la valeur de ce maximum décroit lorsque la fréquence augmente, ce qui est typique pour ce type de matériaux.

En plus, l'élargissement des pics de transition lors du passage de la phase ferroélectrique vers la phase para électrique peut être dues au caractère diffus de la transition. Ce dernier peut résulter d'un désordre plus ou moins important au sein des sites cationiques du matériau. Cependant, certains auteurs ont montré que la transition de phase de diffusion est étroitement liée à l'inhomogénéité chimique sub-microscopique du matériau [20,21].

S'appuyant sur cet aperçu, le substituant strontium, lorsqu'il est inséré dans PT, favorise la formation de nano-régions de nature chimique différente, ce qui entraîne une brisure de l'ordre ferroélectrique à longue portée [22]. Chaque nano-région ainsi formée contribue avec sa propre température de Curie en se refroidissant, la répartition de ces températures de transition locales fait apparaître un maximum diffus de ε_{rmax}.

Si nous admettons que la taille des nano-régions augmente avec la teneur en Sr^{2+}, nous pouvons alors expliquer l'origine et l'évolution croissante de l'étalement du pic de Curie en fonction de la teneur, et ce indépendamment de la taille de grain observée. En fait, en raison de la courte portée de l'inhomogénéité chimique, le matériau PS_xT est macroscopiquement assez homogène. Néanmoins, d'un point de vue microscopique, il existe un certain nombre de petites nano-régions dont la concentration en Plomb/Strontium est différente de la concentration moyenne, ce qui entraîne un élargissement du pic de Curie.

- **L'effet du taux du Sr :**

Le rapport Pb/Sr joue un rôle essentiel et important sur les propriétés diélectriques des céramiques PS_xT. Le tableau IV.7 rassemble les différentes valeurs correspondantes, à la température T_m et à la permittivité relative $\varepsilon_{r\,max}$ en fonction des taux d'insertion du strontium, obtenues sur des échantillons de composition $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 0,6$).

Tableau IV.7: Les propriétés physiques (T_m et ε_r) de $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 0,6$) obtenues à deux fréquences (1KHz et 1,2MHz).

Composition (%)	Frequency (KHz)	T_m (°C)	$\varepsilon_{r\ max}$	ε_r (R.T)
0	1	494	950,17	94,31
	1200	494	673,13	61,47
10	1	461,20	771,86	64,42
	1200	461,20	377,14	41,43
20	1	384,29	807,54	92,70
	1200	384,29	552,68	56,58
30	1	310,75	852,60	505,44
	1200	310,75	659,19	433,20
40	1	250,64	1309,12	282,78
	1200	250,64	796,88	206,90
50	1	109,42	212,74	195,98
	1200	109,42	194,91	182,82
60	1	62,76	189,58	168,03
	1200	62,76	180,66	154,28

Pour mieux expliquer ce tableau, ces résultats sont représentés sur les figures IV.21 et 22.

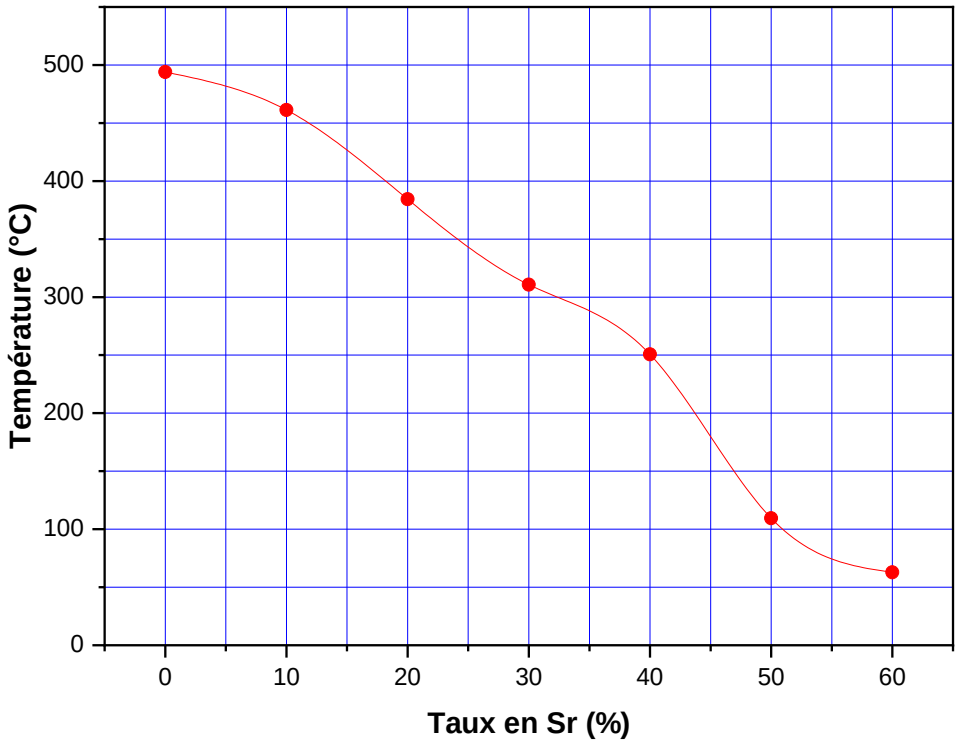


Figure IV.21: Variation de la température de transition T_m en fonction du taux de Sr des composés $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 0,6$).

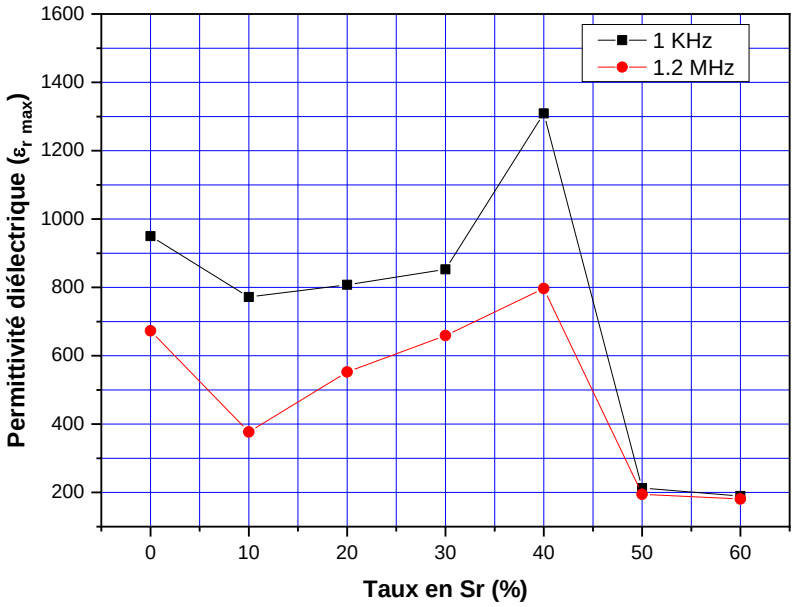


Figure IV.22: Variation du maximum de la constante diélectrique relative des composés $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 0,6$) en fonction du taux de Sr obtenues à deux fréquences (1KHz et 1,2MHz).

La figure IV.21 montre le tracé de la température de la transition, T_m, du maximum de la constante diélectrique des composés PS_xT, en fonction de la teneur en strontium. On constate que, lorsque la concentration en strontium augmente, la température de transition T_m diminue. Elle passe de la valeur de 494°C pour $PbTiO_3$ (x = 0) à la valeur minimale de 62.76°C autour d'un taux de 60% en Sr. Cette diminution de la température T_m indique que le strontium s'insère dans le site cristallographique A de coordinance 12 de la pérovskite $PbTiO_3$, en se substituant à Pb. En effet, ce phénomène est comparable à celui observé dans des études récentes de PT dopé par le calcium [23] et BT dopé par le strontium [24].

Par contre, de nombreuses études [25-26] ont signalé que la température de curie peut être considérée comme linéaire. Cette affirmation est bien vérifiée dans notre cas. Il faut également noter que selon le procédé d'élaboration utilisé, le comportement de la température de transition du $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$ peut être modifié.

Cette variation de la température de Curie T_c reflète également une modification du réseau de la phase ferroélectrique qui confirme les résultats de la diffraction des rayons X et de la spectroscopie Raman. Une inter-diffusion d'atomes entre le réseau Sr et PT peut notamment expliquer ce comportement : l'insertion de strontium de rayon atomique égal à 1,14 Å dans le réseau de PT peut déformer ce réseau. Une modification des liaisons chimiques entraîne une diminution de la T_c. Mais cette diminution est d'autant plus importante que la concentration de Sr est grande. En outre, les inter-diffusions atomiques qui sont responsables

de la diminution de T_c peuvent modifier la composition chimique des grains ferroélectriques [27].

Afin de compléter l'étude diélectrique de PS_xT, le comportement en température de ces matériaux a été déterminé. La figure IV.22 montre l'évolution de la constante diélectrique maximale $\varepsilon_{r\ max}$ mesurée à la température T_m des différents composés $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 0,6$) en fonction du taux du strontium inséré à deux fréquences de mesure (1KHz et 1,2MHz).

Tout d'abord, on remarque que la variation de $\varepsilon_{r\ max}$ en fonction du taux de Sr inséré pour 1KHz a la même allure que celle obtenue pour une fréquence de 1.2MHz. La valeur de la permittivité diélectrique $\varepsilon_{r\ max}$ subit une diminution dans le domaine $0 \leq x \leq 0,1$. Elle passe de la valeur 950,17 (1KHz) et 673,13 (1,2MHz) pour $PbTiO_3$ ($x = 0$) à une valeur minimale de 771,86 (1KHz) et 377,14 (1,2MHz) pour x égal à 10% du Sr à cause de la plus grande valeur de la taille des grains présenté par $PS_{0,1}T$ (figure IV.16). Au-delà de 10% en Sr, la permittivité diélectrique maximale $\varepsilon_{r\ max}$ augmente et atteint des valeurs plus élevées (1309,12) que celle de la phase $PbTiO_3$ pure (tableau IV.7). Cette augmentation de la permittivité maximale $\varepsilon_{r\ max}$ en fonction du taux de Sr, peut être due à la formation d'une nouvelle structure comme montré sur les résultats de diffraction des rayons X.

Au-dessus de 40% en strontium la permittivité subit une chute rapide. Cela peut être due à l'effet du strontium qui induit le caractère relaxeur qui peut attribuer aux sites vacants [28]. Cependant, Galasso [29], a rapporté que la permittivité diélectrique relative augmente à température de transition avec l'ajout de Sr, atteignant un maximum pour environ 40% en Sr, puis diminue régulièrement avec l'ajout de Sr. Ce qui est en bon accord avec nos résultats trouvés.

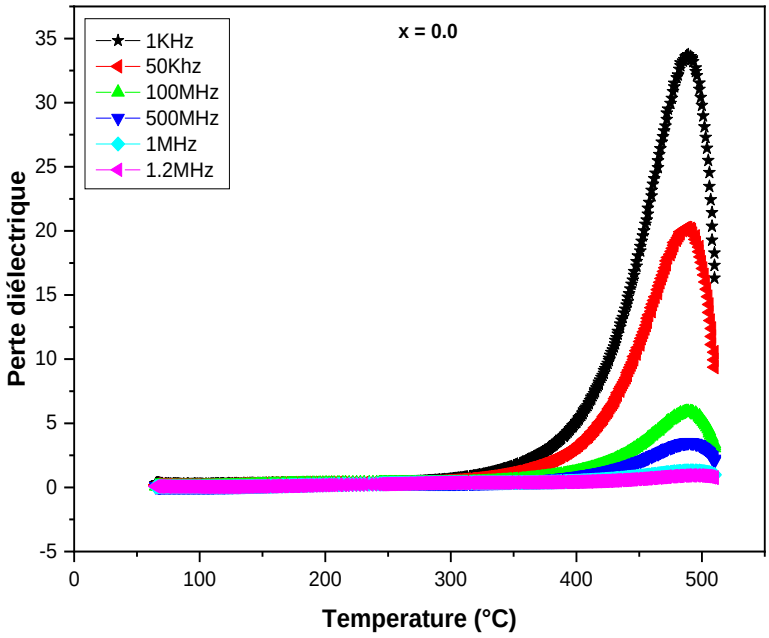
b. Evolution des pertes diélectriques

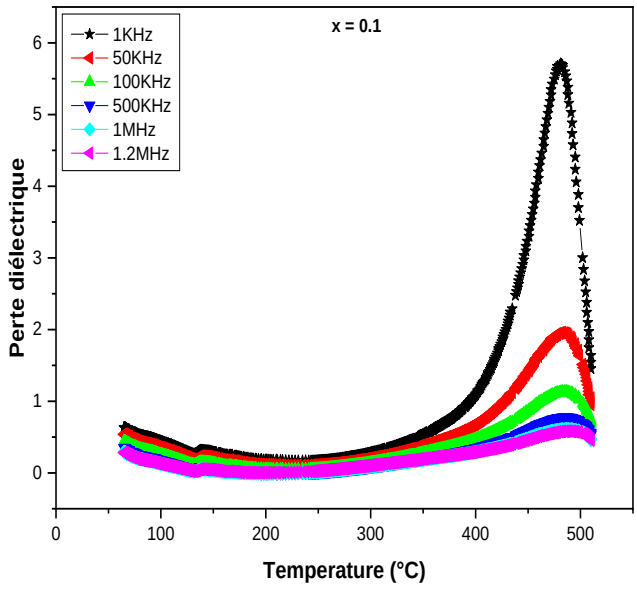
Le facteur des pertes diélectriques ($\tan(\delta)$) qui varie selon la température et la fréquence, joue un rôle important, particulièrement dans les circuits à hautes fréquences. La figure IV.23 montre la variation des pertes diélectriques avec la température à différentes fréquences (1KHz-1.2 MHz) pour les échantillons de PS_xT ($x= 0 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,4 ; 0,5$ et $0,6$) frittés à 1100°C pendant 4h.

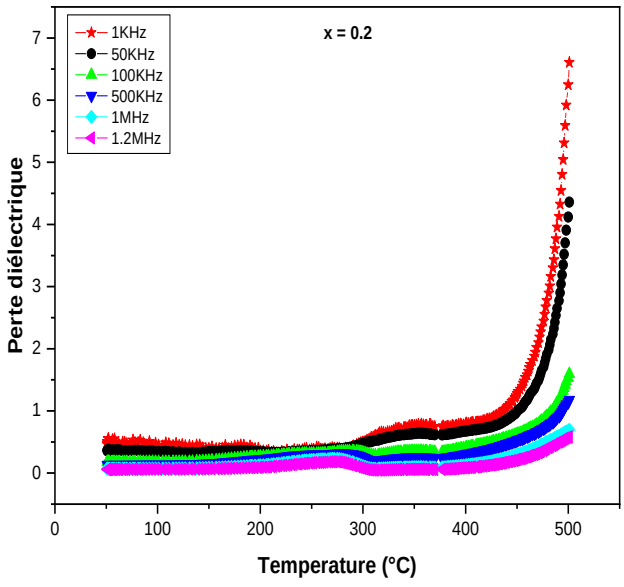
Sur la figure IV.23, pour le PT pur ($x = 0$), on constate nettement la présence d'une courbe typique, de la transition de la phase ferroélectrique vers la phase paraélectrique de $PbTiO_3$. Elle se traduit sur cette courbe par la variation des pertes diélectriques qui passe par un maximum. L'angle des pertes augmente avec l'augmentation de la température jusqu'à

atteindre une valeur maximale à la température de transition, traduisant ainsi un maximum des pertes diélectriques du $PbTiO_3$, puis il diminue. Cette diminution engendrée par l'augmentation de la température conduit à une détérioration des propriétés du matériau qui sont liées au mouvement des murs de domaines [30,31].

Il est également intéressant de remarquer que l'évolution des pertes en fonction de la température pour les différentes fréquences est similaire à celle de la constante diélectrique. Ceci est en accord avec la règle qui dit que plus la permittivité diélectrique est élevée, plus les pertes sont élevées, ce qui permet de confirmer que les pertes intrinsèques contribuent fortement aux pertes totales dans ces matériaux.







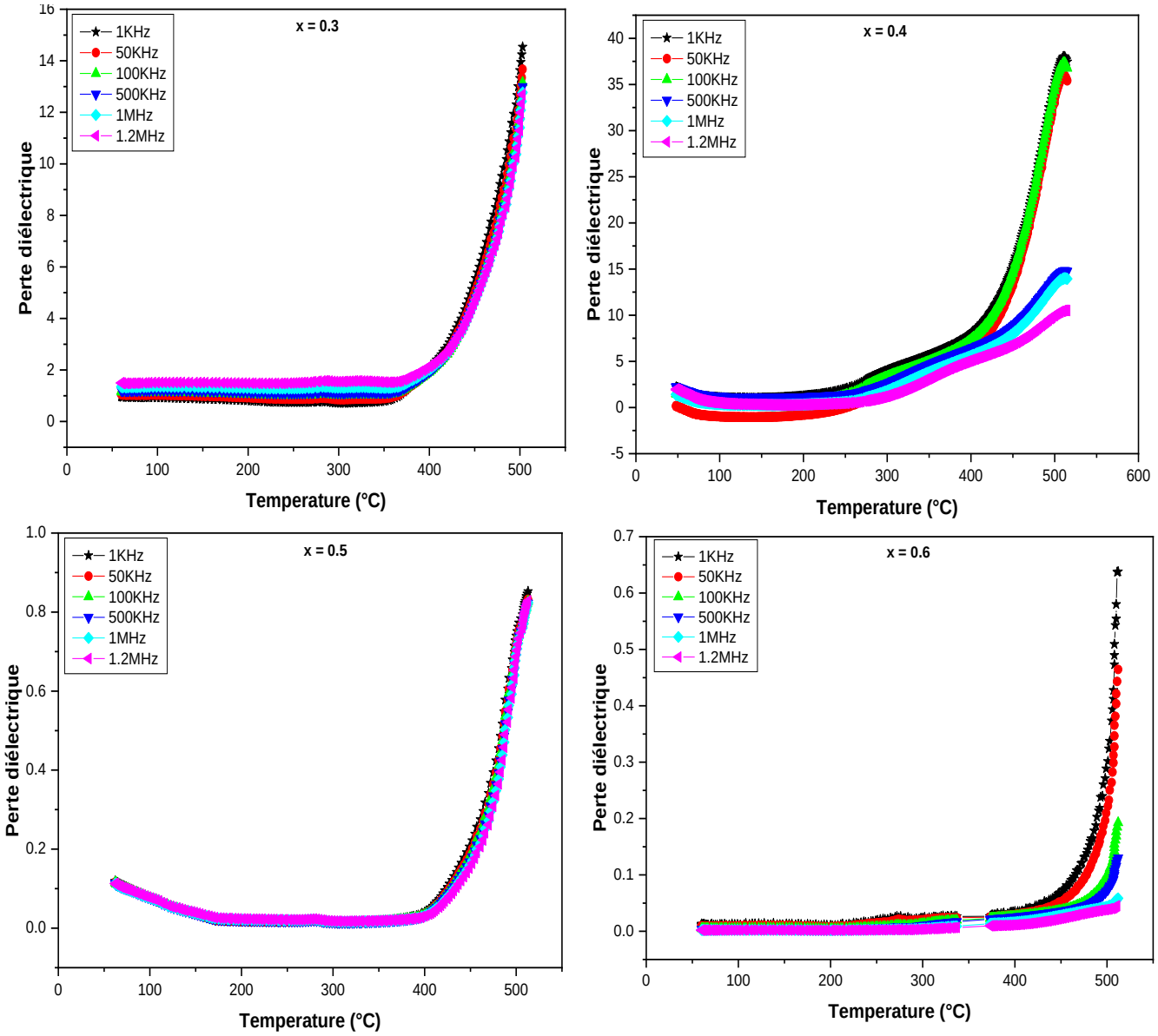


Figure IV.23: Evolution des pertes diélectriques en fonction de la température et de la fréquence pour les céramiques $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 0,6$) frittés à 1100 °C durant 4h.

On constate que les pertes diélectriques augmentent significativement de façon sensible, et deviennent dispersive en fréquence au-delà de la température de transition pour $PbTiO_3$. Cette croissance des pertes, généralement observée, dans les céramiques à base de PT est essentiellement liée à l'augmentation de la mobilité des défauts et en particulier des lacunes d'oxygène et également, au caractère conducteur de l'échantillon dans cette région de température. Les variations de tgδ des autres échantillons (de PS_xT) gardent la même allure.

Ces spectres révèlent également que les valeurs du facteur de dissipation diminuent lorsque la fréquence augmente, ce qui caractérise un comportement normal pour les ferroélectriques [32,33]. D'autre part, l'évolution de ces spectres diélectriques confirme le comportement non relaxant des matériaux.

On note également que pour des températures inférieures à T_m, nous observons que la valeur des pertes diélectrique (tan(δ)) est très faible, mais à des températures plus élevées, tan (δ) augmente fortement. La raison de cette augmentation de tan(δ) à haute température est due à la création d'une polarisation de la charge spatiale dans les matériaux céramiques [34].

Le tableau IV.8 ci-dessous montre la variation des valeurs de pertes diélectriques correspondant à la température ambiante obtenues à deux fréquences de mesure 1KHz et 1,2MHz pour les produits PS_xT (x = 0 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,4 ; 0,5 et 0,6) en fonction de la composition x du strontium inséré. La figure IV.24 illustre cette variation des pertes diélectriques en fonction de la teneur en Sr à la température ambiante (R.T).

Tableau IV.8: Les pertes diélectriques des composés PS_xT en fonction du taux Sr pour deux fréquences de 1KHz et 1,2MHz.

Composition (%)	Fréquence (KHz)	Tanδ (R.T)
0	1	0,8805
	1200	0,4153
10	1	0,7298
	1200	0,3212
20	1	0,8098
	1200	0,3978
30	1	1,5764
	1200	0,9562
40	1	2,3587
	1200	1,4574
50	1	0,1735
	1200	0,0432
60	1	0,0978
	1200	0,0452

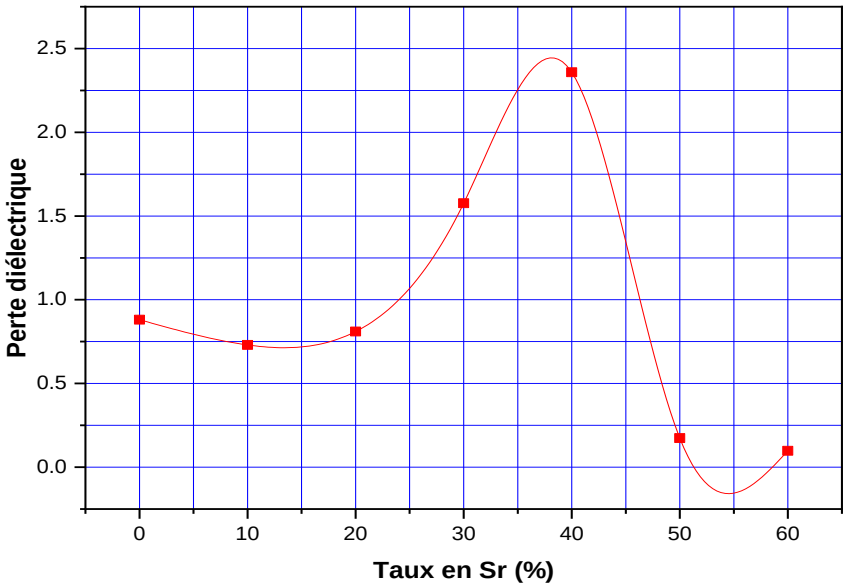


Figure IV.24: Variation des pertes diélectriques en fonction du taux de Sr pour une fréquence de 1KHz.

Cette courbe montre que la variation des pertes diélectriques suit conformément l'évolution des constantes diélectriques pour chaque teneur de strontium inséré (figure IV.22). Ceci est en bon accord avec la tendance que nous avons mentionné « plus la permittivité diélectrique est élevée, plus les pertes sont élevées ».

IV.2.2.5 Transition diffuse

a. La loi de Uchino

Entre les ferroélectriques classiques et relaxeurs, il existe une autre famille qui manifeste un maximum très diffus de la constante diélectrique, insensible à la variation de la fréquence. La variation de ce paramètre (ε_r), dans la région paraélectrique ($T > T_m$), pour ces céramiques, est gouvernée par la loi de puissance modifiée d'Uchino [35] :

$$\ln\left[\left(\frac{\varepsilon_{max}}{\varepsilon_r}\right) - 1\right] = \gamma \ln[T - T_m] - \gamma \ln(2\delta) \qquad \text{Equation IV.2}$$

L'exposant critique γ est un coefficient empirique qui décrit le caractère diffus de la transition :

- $\gamma = 1$ pour une transition classique;
- $1 < \gamma < 2$ pour une transition diffuse ;
- $\gamma = 2$ pour un ferroélectrique relaxeur, ou totalement diffus.
- δ : renseigne sur le degré d'étalement du pic

Un bon ajustement des données expérimentales, pour les échantillons $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$ (x = 0,0 ; 0,2 ; 0,4 et 0,6) a été réalisé. La figure IV.25, présente la simulation de ε_r, par la loi d'Uchino modifiée, en fonction de la température à une fréquence de 1KHz.

On observe que les points expérimentaux s'alignent bien sur une droite, Ce qui montre que ces composés suivent bien cette loi de puissance modifiée, dont l'approche théorique permet la détermination du coefficient γ qui mesure le degré de déviation du comportement thermique par rapport à la loi standard de Curie-Weiss. Les valeurs trouvées de γ et δ sont rapportées dans le tableau IV.9.

On constate que les valeurs de ces paramètres augmentent avec l'augmentation de taux de strontium inséré (tableau IV.9). En effet l'évolution de ces constantes montrent que la transition devient plus diffuse avec l'augmentation du taux de substitution par les ions Sr^{2+} en sites de Pb. Le comportement diffus de la transition de Curie est considéré comme résultant des contraintes inter cristallines qui se manifestent lors de la transition [36], de l'absence d'ordre atomique au sein du matériau [37], de la finesse des grains [38] d'une moindre coalescence entre les grains [39] et par l'existence de micro et /ou nano-régions dans la phase paraélectrique à une température supérieure à T_c [40].

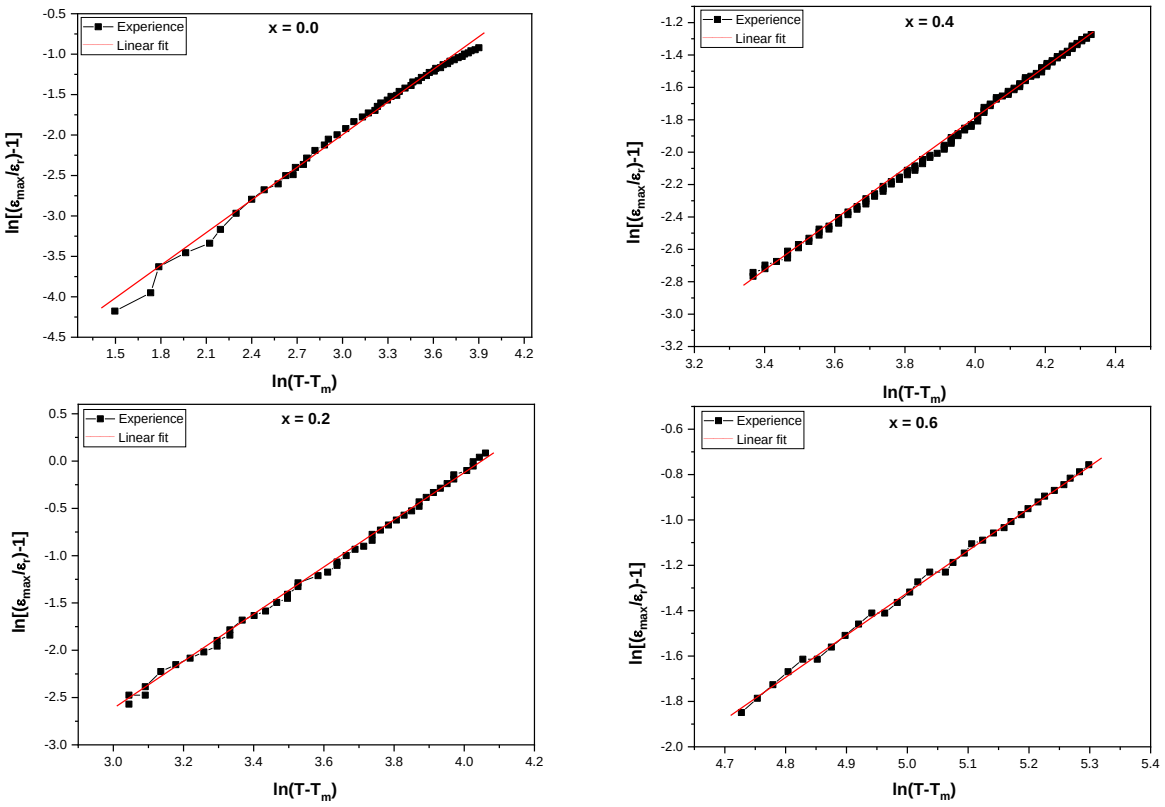


Figure IV.25: Evolution de la loi d'Uchino de PS_xT (x = 0,0 ; 0,2 ; 0,4 et 0,6) dans le domaine para-électrique ($T > T_m$) à 1KHz.

Tableau IV.9 : Valeurs de paramètres (γ, δ) de PS_xT pour une fréquence de 1KHz.

Strontium (%)	γ	δ
0	1,292	34,78
10	1,381	36,56
20	1,411	37,01
30	1,489	46,12
40	1,572	47,45
50	1,577	49,09
60	1,689	51,76

IV.3 Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'étude de l'effet de l'insertion et/ou substitution du Pb par le Sr sur les propriétés physico-chimiques et diélectriques des composés $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$ élaborés par la voie hydrothermale pour différentes concentration ($0 \leq x \leq 1$). Nous avons présenté les méthodes et les résultats des caractérisations physico-chimiques que nous avons effectuées sur nos échantillons, par différentes techniques telle que la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie Raman, le microscope électronique à balayage (MEB), la spectroscopie X à dispersion d'énergie (SDE) et l'étude des mesures diélectriques en fonction de la température à différentes fréquences de mesure.

L'analyse par la DRX a montré que nos échantillons cristallisent dans la structure pérovskite pure sans présence de phase secondaire. En utilisant les données de diffraction des rayons X, les spectres obtenues sur les poudres PS_xT ont été affinés par la méthode d'affinement de Rietveld, qui permettent de vérifier la limite de l'évolution de la phase ainsi l'ajustement des profils qui nous avons révélé que le dopage au strontium du PT diminue la quadraticité c/a du réseau cristallin du titanate de plomb, entrainant ainsi une transition de la phase quadratique vers la phase pseudo-cubique.

L'analyse des spectres obtenus par la spectroscopie Raman confirme les résultats obtenus par diffraction des rayons X, nous avons mis en évidence que le strontium influe sur la structure quadratique en la faisant tendre vers la structure pseudo cubique. L'ajustement des

spectres Raman, en se basant sur le logiciel peakfit, nous a amené à déterminer les paramètres des modes Raman, le centre et la largeur à mi-hauteur FWHM de chaque pic. A partir de ces derniers résultats, nous avons établi un modèle montrant que jusqu'à 50% de Sr dans la structure, les ions Sr^{2+} intègrent le site A, alors qu'au-delà, ils s'incorporeront dans les deux sites A et B, qui sont respectivement occupés par Pb^{2+} et Ti^{4+}.

La caractérisation microstructurale des différents échantillons de PS_xT frittés à 1100°C pendant 4h, a montré que les grains sont de forme et de distribution assez homogène et que la taille nanométrique de ceux-ci diminue avec l'augmentation du dopage en Sr. Ce qui traduit un nouveau réarrangement au niveau de la maille.

Pour l'analyse de la spectroscopie X à dispersion d'énergie (SDE), les résultats obtenus montrent une augmentation en pourcentage en Mole du Strontium et la diminution de celle de Plomb, mettant en évidence l'incorporation du Sr dans le PT à la place du Pb.

Enfin, nous avons étudié le comportement diélectrique des céramiques de PS_xT, à savoir l'effet du strontium sur la température de transition, la permittivité et les pertes diélectrique pour différentes fréquences. L'évolution de la constante diélectrique en fonction de la température à différentes fréquences de mesure nous a permis de déterminer la température de transition ferroélectrique-paraélectrique. D'autre part, plus le taux de strontium augmente plus la température de transition diminue jusqu'à une valeur minimale de 62.76°C aux alentour d'un taux de 60% en Sr, Cette diminution de la température T_m indique que le strontium s'insère dans le site cristallographique A de la pérovskite $PbTiO_3$. De même, la valeur de $\varepsilon_{r\ max}$ croit lorsque le taux de Sr augmente accompagnée d'une croissance identique au niveau de la perte diélectrique, conservant le comportement d'un ferroélectrique.

On peut conclure que le dopage du titanate de plomb par le strontium, présente un intérêt appréciable, c'est que lorsque la teneur en Sr augmente, le PST tend à passer de la phase quadratique à la phase pseudo-cubique, ce qui a pour effet de diminuer la quadraticité c/a du PT et permet ainsi de l'utiliser à différentes températures sans se préoccuper de la fissuration du matériau (déformation de la maille du PT) lors du passage de la transition ferroélectrique-paraélectrique.

Cette variété de propriétés rend le PS_xT très attractif pour les applications technologiques et industrielles utilisant des céramiques ou des cristaux de titanate de plomb, avec un avantage sur ces derniers en termes de qualité structurelle.

Bibliographie

[1] C. Elissaldi, Céramiques pérovskites ferroélectriques : relaxations diélectriques en large bande de fréquence (102 -109Hz). Thèse doct, Université Bordeaux I (1994)

[2] T. Yamamoto, H. Igarashi et K. Okazaki, "Dielectric, electromechanical, optical, and mechanical properties of lanthanum-modified lead titanate ceramics." Journal of the American Ceramic. Soc. 66 (1983) 363-366.

[3] G. R. Fox, J. H. Adair et R. E. Newnham, "Effects of pH and H_2O_2 upon coprecipitated $PbTiO_3$ powders." Journal of materials science 25 (1990) 3634-3640.

[4] S. Komarneni, I. R. Abothu et A. V. P. Rao, "Sol-gel processing of some electroceramic powders." Journal of sol-gel science and technology 15 (1999) 263-270.

[5] T. Lamcharfi, S. Sayouri, M. Zenkouar, E. Ech-chamikh, A. Outzourhit, D. Mezzane, L. Hajji. Phys. Chem. News, 23 (2005) 79-83

[6] M. Zouhairi thèse de doctorat, Propriétés physicochimiques des pérovskites diélectriques élaborées par voie hydrothermale (2013).

[7] G. Shirane, R. Pepinsky, and B. Frazer, "X-ray and neutron diffraction study of ferroelectric $PbTiO_3$." Acta Crystallographica 9 (1956) 131-140.

[8] M. Zouhairi, O. Elghadraoui, H. Bali, T. Lamcharfi, F. Abdi, L. Mrharrab, "Synthesis and structural characrerizations of hydrothermally processed $Pb_{1-x}La_xTi_{1-x/4}O_3$ ceramic powders." Phys. Chem. News 72 (2014) 42-48.

[9] M. Kallati, N. El moudden, A. Kaal, A. Elghazouali et S. Sayouri, Annales de chimie des Sciences des Matériaux 27 (2002) 43-50.

[10] F. Z. Fadil, T. Lamcharfi, F. Abdi, and M. Aillerie, "Synthesis and characterization of magnesium doped lead titanate." Cryst. Res. Technol. 46 (2011) 368-372.

[11] J. D. Freire, R. S. Katiyar, Lattice dynamics of crystals with tetragonal $BaTiO_3$ structure." Physical Review B 37. (1988) 2074.

[12] P. S. Dobal, S. B. Majumder, S. B. Naskar, R. S. Katiyar, "Micro-Raman probing of short-range disorder in lanthanum-doped lead titanate films." Journal of Raman spectroscopy 30 (1999) 567-572.

[13] G. Burns and B. A. Scott, "Lattice Modes in Ferroelectric Perovskites: $PbTiO_3$." Physical Review B 7 (1973) 3088.

[14] M. D. Fontana, H. Idrissi, G. E. Kugel, and K. Wojcik, "Raman spectrum in $PbTiO_3$ re-examined: dynamics of the soft phonon and the central peak." Journal of Physics: Condensed Matter 3 (1991) 8695.

[15] S. Singh, O. P. Thakur, C. Prakash, Improved piezoelectric properties via mechano-chemical activation in modified PCT ceramics." Materials chemistry and physics 94 (2005) 7-12.

[16] A. Elbasset, T. Lamcharfi, F. Abdi, S. Sayouri, M. Aillerie, "Synthesis and Characterization of Strontium Doped Barium Titanate Ceramics." International Review of physics 7 (2013) 3.

[17] X. Wei, G. Xu, Z. Ren, Y. Wang, G. Shen, G. Han, "Composition and shape control of single-crystalline $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ (x = 0-1) nanocrystals via a solvothermal route." Journal of crystal growth 310 (2008) 4132-4137.

[18] M. Belhajji, S. Sayouri, A. Nfissi, T. Lamcharfi, "Effect of the occupation of Pb and Ti sites on the structural, microstructural and dielectric properties of Y‑doped $PbTiO_3$ samples." Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 30 (2019) 16065-16079

[19] E. H. Lahrar, O. El Ghadraoui, M. Zouhairi, A. Harrach, T. Lamcharfi and E. H. El Ghadraoui, "Synthesis and structural and dielectric properties of Ca-doped $PbTiO_3$ ceramics prepared by a hydrothermal method." New J. Chem. 45 (2021) 13293

[20] R. Ganesh, E. Goo, "Dielectric and ordering behavior in $Pb_xCa_{1-x}TiO_3$." Journal of the American Ceramic Society 80 (1997) 653-662.

[21] G. A. Smolensky, "Proc. Int. Meeting on Ferroelectricity, Kyoto, 1969." J. Phys. Soc. Jpn. 28 (1970) 26.

[22] M. H. Omari, Thése de la faculté des sciences Dhar Mehraz, Fes, (2002).

[23] R Estrada, F. M. H. Lente, and D. Garcia, "The normal to diffuse phase transition crossover from thermal expansion analysis in calcium modified lead titanate." Ferroelectrics 534 (2018) 50-55.

[24] A. Elbasset, S. Sayouri, F. Abdi, T. Lamcharfi and L. Mrharrab, "Effect of Sr addition on piezoelectric properties and the transition temperature of $BaTiO_3$." Glass Phys Chem. 43 (2017) 91-97.

[25] L. Chengkuo, T. Itoh, R. Maeda, T. Suga, "Characterization of micromachined piezoelectric PZT force sensors for dynamic scanning force microscopy." Review of scientific instruments 68 (1997) 2091-2100.

[26] V. V. Lemanov, E. P. Smirnova, P. P. Syrnikov, E. Tarkanov, Phase transitions and glasslike behavior in $Sr_{1-x}Ba_xTiO_3$." Physical Review B 54 (1996) 3151.

[27] A. El Basset, Thése de doctorat, Synthèse et Caractérisation de matériaux de Titanate de Baryum purs et dopés au Strontium et au Zirconium, Faculté des sciences et techniques, Fes, (2014)

[28] E. H. Lahrar, O. EL Ghadraoui, A. Harrach, M. Zouhairi, T. Lamcharfi And E. H. EL Ghadraoui, "Influence of strontium on the structural and dielectric properties of hydrothermally processed $PbTiO_3$." ceramic, Asian Journal of Chemistry, 32 (2020) 597-601.

[29] Galasso, Pergamon Press Inc., 5 (1969).

[30] A. Norwick and B. S. Berry, academic press, New York, (1972) 1-3.

[31] D. Damjanovic, "Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics." Reports on Progress in Physics 61 (1998) 1267.

[32] Z. He, J. Ma, R. Zhang and T. Li, "Fabrication and characterization of bilayered Pb (Zr, Ti) O_3-based ceramics." Materials Letters 56 (2002) 1084-1088.

[33] Z. He, J. Ma and R. Zhang, "Investigation on the microstructure and ferroelectric properties of porous PZT ceramics." Ceramics international 30 (2004) 1353-1356.

[34] B. Tiwari, R.N.P. Choudhary, "Frequency–temperature response of $Pb(Zr_{0.65-x}Ce_xTi_{0.35})O_3$ ferroelectric ceramics: Structural and dielectric studies." Physica B: Condensed Matter 404 (2009) 4111-4116.

[35] N. S. Echatoui, T. Lamcharfi, S. Sayouri, L, Hajji, A. Alimoussa, "Diffuse phase transition and relaxation behavior in hydrothermally processed PLZT ceramics." Physical & chemical news 26 (2005) 40-46.

[36] N. Setter, L. E. Cross, "Pressure Dependence of Dielectric Properties of $Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O_3$." Phys. Status Solid 61 (1980) 71-75.

[37] N. Setter, L. E. Cross, "The Contribution of Structural Disorder to Diffuse Phase Transition in Ferroelectrics." J. Mater. Sci. 15 (1980) 2478-2482.

[38] C. Ziebert, H. Schmitt,J. K. Kruger, A. Stenberg, K. H. Ehses, "Structure, structural phase transitions, mechanical properties, defects, Grain-size-induced relaxor properties in nano-crystalline perovskite films." Physical Review-Section B-Condensed Matter 69 (2004) 214106-214106.

[39] M. Kellati, Thèse de doctorat en Physique des materiaux, Faculté des Sciences Dhar Mahraz Fès, p. 100 (2002).

[40] Z. Raddaoui, S. El Kossi, J. Dhahri, N. Abdelmoula, K. Taibi, "Study of diffuse phase transition and relaxor ferroelectric behavior of $Ba_{0.97}Bi_{0.02}Ti_{0.9}Zr_{0.05}Nb_{0.04}O_3$ ceramic." RSC Advances 9 (2019) 2412-2425.

CHAPITRE V

ELABORATION ET CARACTERISATION DU TITANATE DE PLOMB DOPE AU CALCIUM

$Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la synthèse et à la caractérisation physico-chimique d'une série de matériaux de la famille des titanates de plomb : PT substitué et/ou dopé par différentes teneurs en Calcium. Une série de matériaux de composition $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ (noté PC_xT) a été préparée par le procédé hydrothermale (x allant de 0 à 1). Les différents échantillons ont été caractérisés par les techniques analytiques suivantes : Diffraction des rayons X (XRD), spectroscopie Raman, microscopie électronique à balayage (MEB), spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (SDE) et les mesures diélectriques.

V.1 Introduction

La pérovskite tétragonale $PbTiO_3$ (PT), un matériau multiferroïque intelligent bien connu, est l'une des pérovskites ferroélectriques les plus typiques avec une température de Curie élevée et une faible permittivité diélectrique, ce qui la rend très intéressante pour les applications de transducteurs à haute température et haute fréquence [1-3], comme les capteurs à ultrasons, les hydrophones, les capteurs infrarouges, etc. On peut noter que le frittage des céramiques PT est très difficile, en raison son inhabituelle tétragonalité (c/a=1,064). En outre, il peut s'effriter au cours du processus de frittage et de polarisation [4,5]. Cependant, l'ajout de petites concentrations de dopants provoque une inhibition de la fissuration [6-9], par une diminution de la déformation spontanée [6] ou par une réduction de la taille des grains [8,9], et permet une polarisation pour produire un effet piézoélectrique.

Plusieurs substituants [10-15] ont été utilisés afin de modifier et d'adapter les propriétés du PT pour des applications spécifiques. Il a été montré que ces substitutions modifient ses propriétés physico-chimiques. En particulier, le dopage aux ions d'alcalineux terreux influence les paramètres diélectriques du PT, tels que la température de la transition de phase ferro-paraélectrique (TPFP) et la structure du réseau. En effet, un abaissement de la température de TPFP a été signalé dans le chapitre précédent (chapitre IV) pour les céramiques $PbTiO_3$ dopées aux Sr. De plus, le dopage avec Mg^{2+} conserve pratiquement toutes les propriétés ferroélectrique-paraélectrique du PT pur tout en diminuant le volume de la maille élémentaire et le rapport c/a [16]. De même, une grande anisotropie piézoélectrique a été rapportée dans des céramiques modifiées avec Ba [17,18].

Le Calcium (Ca) est l'un des éléments alcalineux terreux de valence 2+ et de rayon ionique inférieur à celui de Pb^{2+}. Des substitutions de Ca^{2+} dans $PbTiO_3$ ont été étudiées par Sawaguchi et al. [19] depuis la fin des années 1950. L'insertion du calcium dans la matrice de $PbTiO_3$ entraine une diminution de la température de Curie et augmentation au niveau de la constante diélectrique [20]. Le rayon ionique $r(Ca^{2+})$ (12) = 1.35Å, inférieur à celui de $r(Pb^{2+})$ (12) = 1.49Å, rend cette substitution possible. Le dopage revêt une importance fondamentale pour le contrôle de la phase cristallographique et la modification de ces propriétés électroniques.

Ce chapitre vise à étudier les diverses propriétés physico-chimiques de titanate de plomb pur et modifiée par calcium, en vue de l'étude de l'influence de la méthode de synthèse ainsi que l'effet de l'insertion et/ou substitution de Ca sur leurs propriétés structurales,

microstructurales et diélectriques. A cet effet, une série de matériaux de compositions $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) a été synthétisée par voie hydrothermale. Les poudres obtenues, leurs propriétés structurales et microstructurales ont été étudiées par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie RAMAN et par microscopie électronique à balayage (MEB). L'effet de substitution par les ions Ca^{2+} en sites A dans la matrice $PbTiO_3$ sur les propriétés physiques telles la température de transition Tm, la constante et les pertes diélectriques, a été étudiée par des mesures diélectriques.

V.2 GENERALITES

V.2.1 Etude bibliographique sur le Titanate de Calcium

Le titanate de calcium ($CaTiO_3$) est le prototype de la grande famille des pérovskites. Il a été le sujet de nombreux travaux de recherche, en particulier sur ses transitions de phase qui, jusqu'à présent, ne sont pas encore bien définies [21,22]. Contrairement à de nombreux autres composés tels que $BaTiO_3$, $SrTiO_3$, $PbTiO_3$ …, le CT est présent à l'état naturel. Il est associé à plusieurs minéraux tels que : le chlorite, le talc, la serpentine et la mélilite [23].

La structure cristalline du titanate de calcium $CaTiO_3$ à température ambiante a été déterminée par H.F. Naylor et O.A. Cook [24], et fût ensuite confirmée et affinée par plusieurs auteurs [25-28]. $CaTiO_3$ cristallise à température ambiante, dans une maille orthorhombique de groupe d'espace Pbnm. Ses paramètres cristallins sont : a = 5,3857 Å b= 5,4457 Å et c= 7,6460 Å [29]. Sa permittivité diélectrique est d'environ 168 à température ambiante et 331 à très basses températures (vers -268,8 °C) [30].

La structure cristalline de la pérovskite ideale du titanate de calcium (CT) est une maille cubique de groupe d'espace Pm3m et de paramètre a_c = 3,795 Å, dans laquelle les nœuds du réseau sont occupés par Ca^{2+}, les centres des faces sont occupés par des oxygènes et l'ion Ti^{4+}, plus petit, occupe les sites octaédriques (figure V.1)

Cette pérovskite peut également être décrite par un empilement d'octaèdres TiO_6 liés par les sommets. Ceci délimite des cavités dodécaédriques où viennent se placer les cations de calcium (figure V.2).

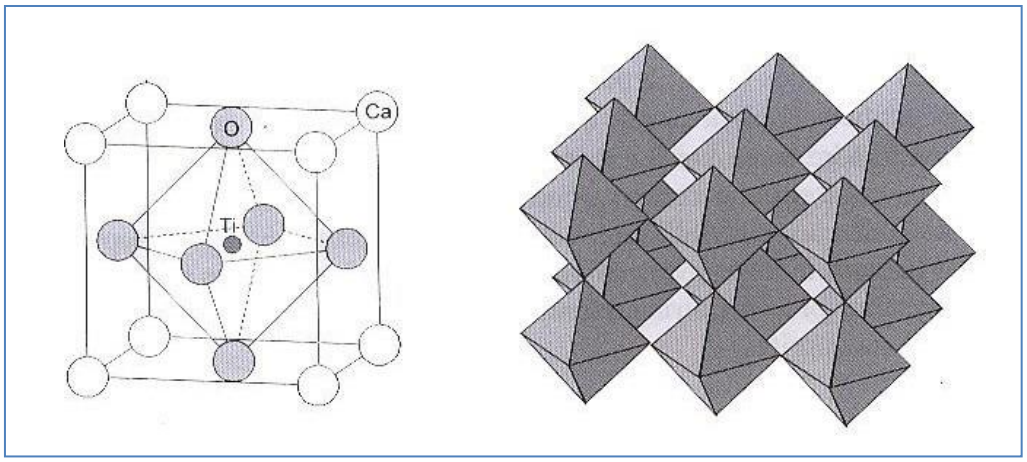


Figure V.1 : Structure de la pérovskite idéale $CaTiO_3$ [31].

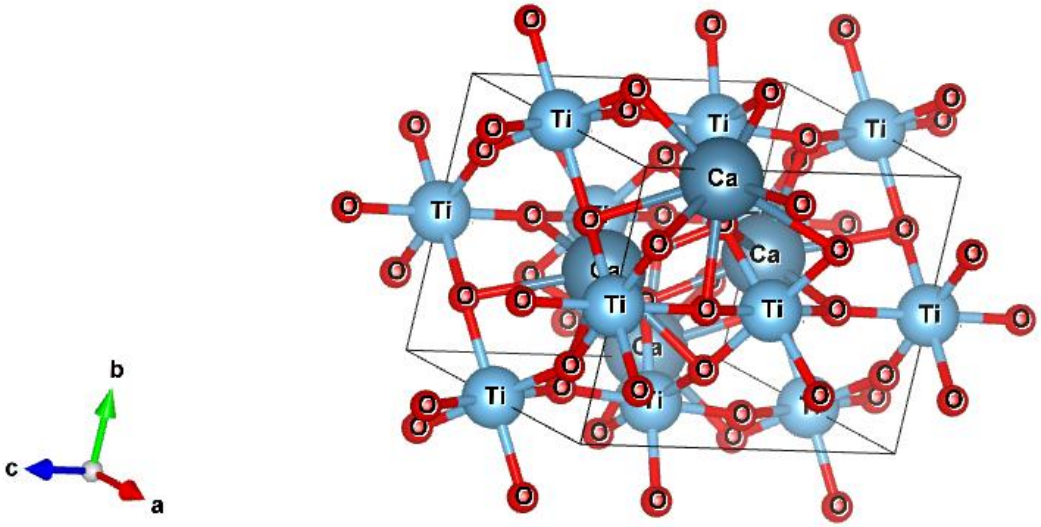


Figure V.2: Vue en perspective du réseau cristallin $CaTiO_3$.

Des méthodes de synthèse différentes ont été utilisées pour l'élaboration de ce matériau, telles que : la réaction à l'état solide entre $CaCO_3$ (ou CaO) et TiO_2 à 1350°C [32,33], la mécanosynthèse à partir de différents précurseurs, tels que $CaCO_3$, $Ca(OH)_2$ ou CaO, avec TiO_2 à 6h de broyage de précurseurs. [34,35] et la voie sol gel à partir les acétates de calcium et le sol de titane à 950°C [36,37]. Cependant, ces méthodes présentent beaucoup d'inconvénients, tels que : les températures d'obtention élevées, les longues périodes de traitement, la contamination par des impuretés, distribution non uniforme de la taille des particules, des morphologies irrégulières [38], la difficulté de contrôler la stœchiométrie et la taille des grains [39].

Ces problèmes peuvent être minimisés au moyen de procédés chimiques liquides, comprenant principalement : la co-précipitation, la méthode sol-gel ou la voie hydrothermale.

En particulier, le procédé hydrothermal est devenu une méthode polyvalente liée à la mise en œuvre de basses températures de traitement thermique afin d'obtenir une poudre fine et homogène de haute pureté [40,41].

Ce matériau $CaTiO_3$ est préparé en générale par la voie conventionnelle (solide). Le procédé d'élaboration de ce matériau par la voie hydrothermale à partir des oxydes en présence de KOH, nous a permis d'élaborer ce composé pur à basse température.

V.2.2 Propriétés de $CaTiO_3$:

Les matériaux à base de $CaTiO_3$ sont largement utilisés dans les dispositifs électroniques et les transmetteurs à micro-ondes. Ils sont également utilisés pour modifier les propriétés diélectriques d'autres matériaux pérovskites tels que le $PbTiO_3$ ou le $BaTiO_3$ afin de les rendre compatibles avec différentes applications.

Le $CaTiO_3$ est le matériau le plus récemment apparu, qui fait partie de la famille des "paraélectriques quantiques" [42,43]. Il est caractérisé par une constante diélectrique relativement élevée à température ambiante, bien que beaucoup plus faible que celle du $BaTiO_3$ et $PbTiO_3$ [44], et un point de transition assez élevé (correspondant à la transformation ferro-para), ce qui entraîne une stabilité remarquable des propriétés diélectriques dans une large gamme de températures [45]. Ainsi, des pertes diélectriques assez élevées mais qui peuvent être diminuées par des substitutions du cation Ca^{2+} (dans le site A) par des ions trivalents [46].

Généralement, les propriétés physiques du $CaTiO_3$ sont améliorées et/ou modifiées par des substitutions appropriées des cations Ca^{2+} et/ou Ti^{4+} dans le réseau pèrovskite par d'autres types de cations [47,48]. Récemment, des études approfondies ont été menées sur l'influence de différentes substitutions d'oxydes sur les propriétés des matériaux du type $Ca_{1-x}M_xTiO_3$ (M = Y, Sr, Ba, Pb). Cette famille de matériaux est devenue très intéressante et a trouvé d'innombrables applications dans la fabrication de plusieurs composants électroniques [49, 50].

Les études par diffraction des rayons X du système $CaO\text{-}TiO_2$ [51,52], à température élevée, ont confirmé l'existence de trois composés définis : Calciumtitanat $Ca_3Ti_4O_{10}$, le métatitanate $CaTiO_3$ et le dicalciumititanate $Ca_2Ti_3O_7$. Le diagramme de phase de ce système est donné Figure V.3.

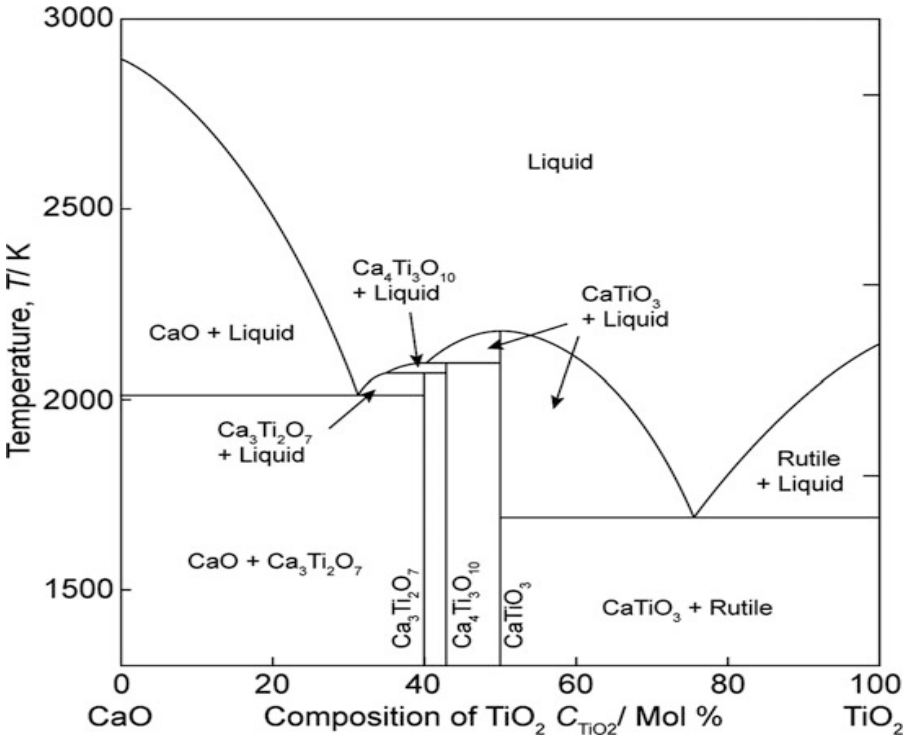


Figure V.3: Diagramme de phase du système CaO-TiO_2.

V.2.3 Structure de la phase $CaTiO_3$

Contrairement à certaines pérovskites telles que le titanate de baryum $BaTiO_3$, le titanate de plomb $PbTiO_3$ et les matériaux PZT [$Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$], la détermination des transitions de phase de la pérovskite $CaTiO_3$ fait encore l'objet de recherche intensive.

Le $CaTiO_3$ présente deux transitions de phase du 1er ordre, de nature réversible et déplaçable (avec un faible changement d'entropie ΔS) [53]. Les deux phases de transition sont ordonnées et ce sont les déplacements minimes d'atomes qui sont à la base du changement de symétrie. Ce matériau possède une symétrie orthorhombique à température ambiante (Pbnm) [54,55], et se transforme ensuite en une structure cubique idéale (Pm3m) à haute température en passant par une phase tétragonale intermédiaire (I4/mcm) [56].

La figure V.4 montre ces transitions en fonction de la température. L'étude a été réalisée en comparant les paramètres a, b, c de la maille orthorhombique Pbnm avec ceux d'une maille pseudo-cubique [57,58].

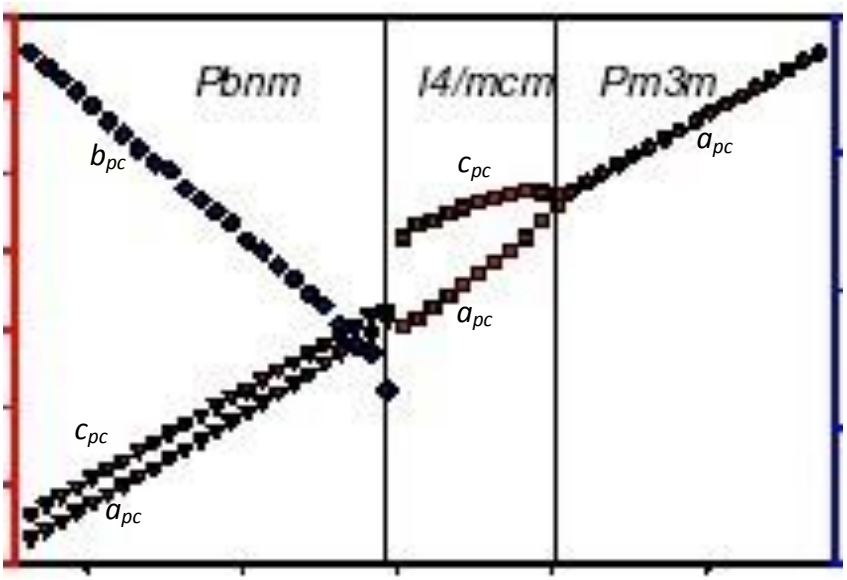
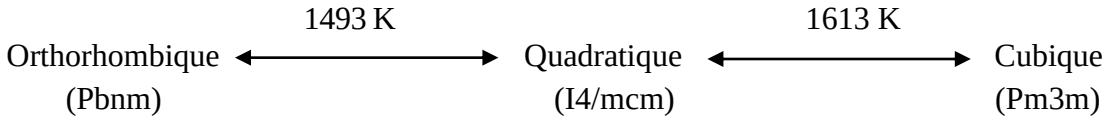


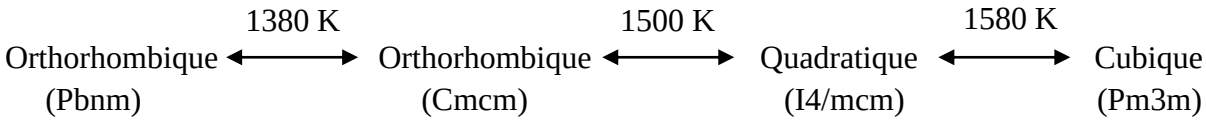
Figure V.4: Transitions de phases et paramètres cristallins de $CaTiO_3$ [58].

Le schéma suivant résume les transitions de phase de $CaTiO_3$ [57] :



Les deux phases cristallines orthorhombique et quadratique montrent des propriétés ferroélastiques et dérivent de la phase cubique idéale par des rotations complexes des octaèdres TiO_6 autour des axes principaux [59].

Certains auteurs ont signalé une 3ème transition de phase [57-60]. Kennedy et al. [60] ont trouvé quant à eux, en plus des transitions décelées précédemment, une transition intermédiaire qui conserve la symétrie orthorhombique :



Or, la troisième transition associée à la transformation structurelle Pbnm ⟷ Cmcm reste incertaine [53,55,58,60].

V.2.4 Les applications de $CaTiO_3$

Le matériau $CaTiO_3$ est largement utilisé dans plusieurs domaines, les plus connus sont :

- La transformation des hydrocarbures légers ; ceci est dû à son fort pouvoir oxydant [61].
- Le stockage et le traitement des résidus nucléaires : le titanate de calcium $CaTiO_3$ est depuis longtemps connu comme composé principal du produit synthétique SYNROC, qui contient également du $BaAl_2Ti_2O_6$, du $CaZrTi_2O_7$ et du TiO_2, en raison de leur capacité à former des solutions solides avec les terres rares : lanthanides et actinides [62].
- La fabrication de condensateurs et de résonateurs [63] pour les circuits intégrés.
- La fabrication de prothèses orthopédiques à très hautes propriétés de surface [63].

V.2.5 Synthèse de $CaTiO_3$ par voie hydrothermale

La synthèse de la poudre de $CaTiO_3$ est réalisée par voie hydrothermale, en utilisant l'oxyde de calcium CaO et l'oxyde de titane TiO_2 qui sont pris en quantités stœchiométriques, le mélange est broyé pendant une heure dans un mortier en porcelaine. 10 ml de KOH (10 M) a été ajouté à ces précurseurs mélangés avec de l'eau distillée.

Les caractéristiques techniques relatives à ces produits de départ sont résumées dans le tableau V.1 suivant :

Tableau V.1 : Précurseurs utilisés dans la préparation de $CaTiO_3$.

Précurseurs	Formulation chimique	Pureté (%)	Fournisseurs
Oxyde de calcium	CaO	99,2	Sigma-Aldrich
Oxyde de titane	TiO_2	99,5	Sigma-Aldrich

La solution hétérogène obtenue a été agitée pendant une heure et le mélange est mis dans un autoclave rempli à 80% de son volume. L'ensemble subit un traitement à différentes températures, des réactions hydrothermales dans l'autoclave à 180°C et 200°C pendant 24h et 200°C pendant 48h avec une montée de 5°C/min, et une descente à l'inertie de four. Le produit est lavé avec de l'eau distillée jusqu'à la neutralité, puis séchée à l'étuve à 80°C

pendant 24 heures. Les poudres sont broyées une autre fois et subissent des traitements thermiques de 200°C et 400°C pendant 4 heures.

Les différentes étapes relatives à la préparation de la poudre $CaTiO_3$ pure sont schématisées sur l'organigramme présenté à la figure V.5.

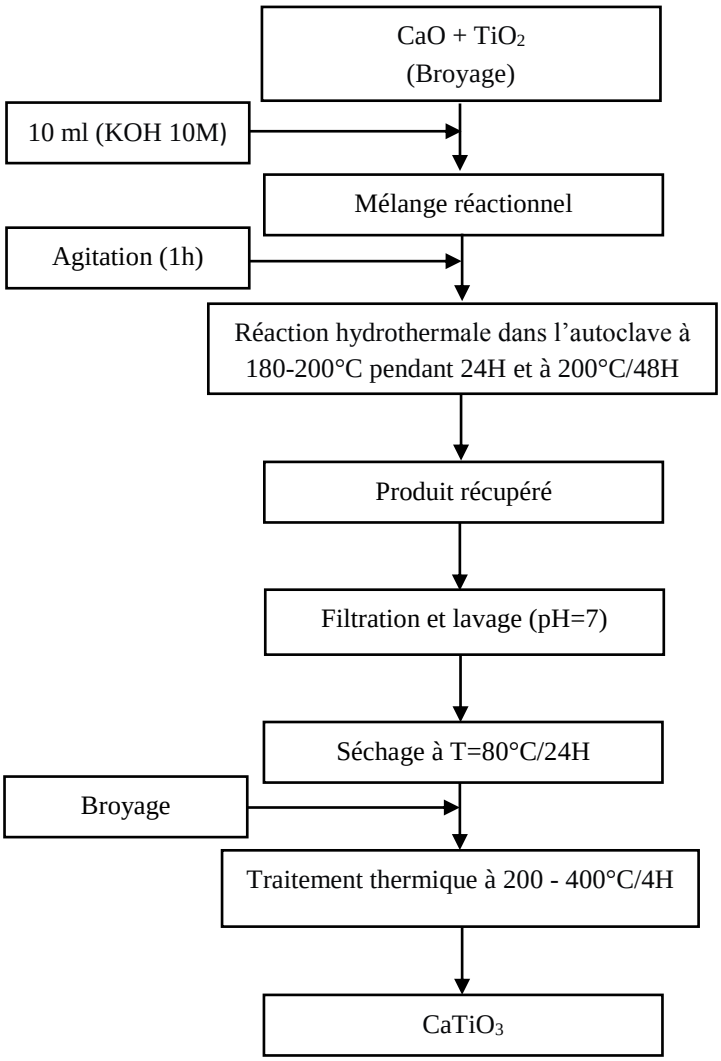


Figure V.5: Etapes d'élaboration de la poudre pure de la céramique de CT, par voie hydrothermale.

V.2.6 Caractérisation de la phase $CaTiO_3$ par DRX

Les poudres obtenues, après différentes températures et temps de traitement, sont caractérisées par la diffraction des RX. Les diagrammes de DRX obtenus sont présentés dans la figure V.6.

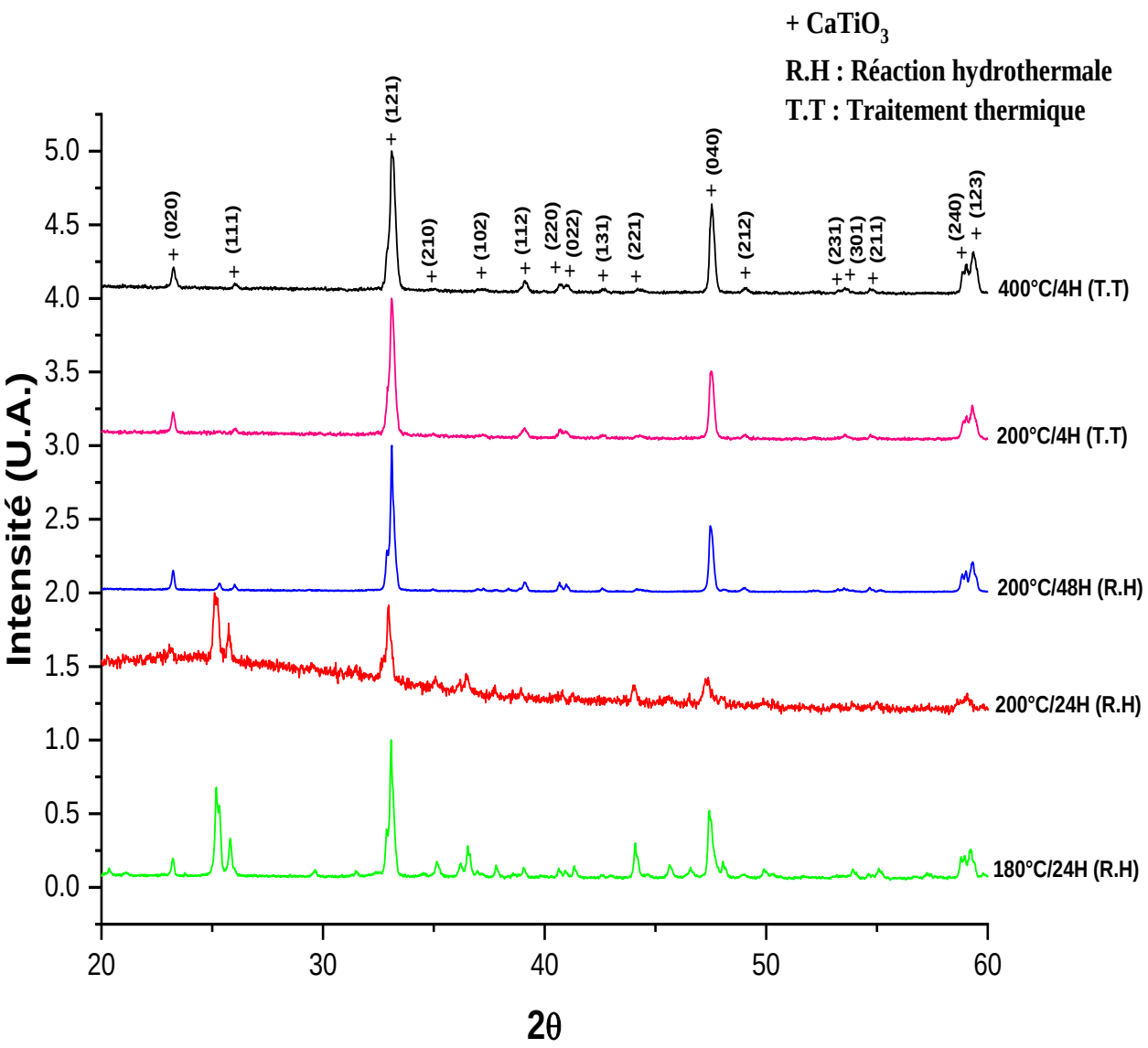


Figure V.6 : Evolution des diffractogramme de DRX de la poudre $CaTiO_3$ élaborée par voie hydrothermale et traitée à différentes températures.

Ces spectres indiquent l'évolution de la réaction permettant la formation de la poudre $CaTiO_3$ en fonction du temps et de la température. On constate que dès 180°C, le $CaTiO_3$ commence à cristalliser mais en présence des pics de forte intensité vers 25,01°, 26,2° et 44,85°, et qui sont attribués aux précurseurs de départ qui n'ont pas été réagis.

En augmentant la température à 200ºC avec une prolongation du la durée de traitement à 48H, on observe que l'intensité de ces phases secondaires diminue, et ces intensités disparaissent complètement par une calcination à 200°C et 400°C pendant 4heures obtenant ainsi une phase pure avec pics caractéristiques de la phase orthorhombique, et qui sont tous présents et identifiés conformément au fichier (JCPDF data file no 06-0452) [64].

Cette phase de $CaTiO_3$ obtenue pure et bien cristallisée à T = 400°C pendant 4heures. Par conséquent, la phase obtenue est de symétrie orthorhombique du groupe d'espace Pbnm dont les paramètres de maille sont :

a = 5,380 Å, b = 5,440 Å, c = 7,639 Å et V= 223,5721 $Å^3$. Ces paramètres sont comparables à ceux donnés dans la littérature [29]. Alors que nous avons pu baisser la température de synthèse de $CaTiO_3$ pure à 400°C, au lieu de 1350°C par voie solide et 1000°C par voie sol-gel.

V.2.7 Caractérisation de $CaTiO_3$ par spectroscopie Raman

Les mesures par spectroscopie Raman ont été effectuées à l'aide d'un appareil de type Labram 010 (Jobin-Yvon) (voir chapitre II) permettent une bonne résolution spatiale notamment lors des analyses effectuées à basses fréquences (100-800 cm^{-1}).

La poudre de la phase pure de $CaTiO_3$ traitée thermiquement à 400°C pendant 4 h est analysée par la spectroscopie Raman. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure V.7.

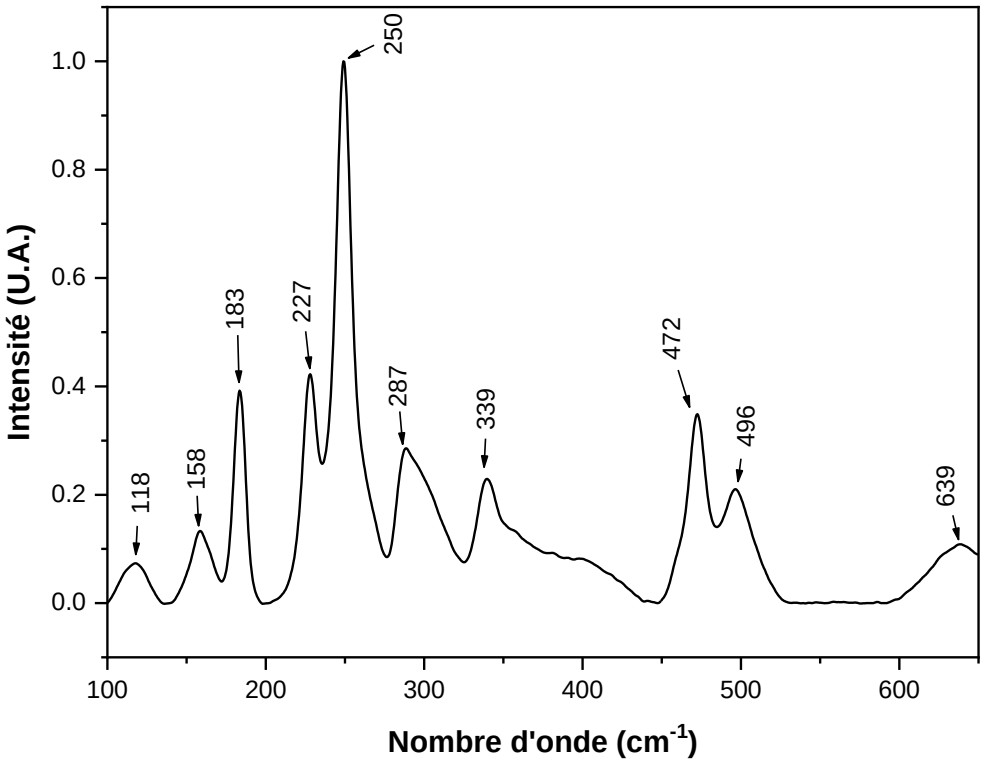


Figure V.7: Spectre Raman de $CaTiO_3$ préparé par voie hydrothermale.

Pour le CT à structure orthorhombique (Pbnm), il existe un total de 24 modes actifs Raman selon H. Zheng et al [65]. Cependant, en réalité, la plupart de ces bandes

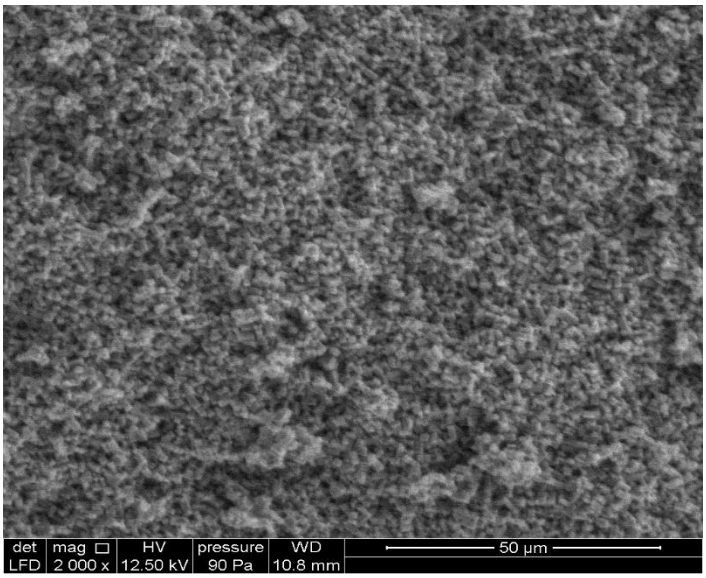
vibrationnelles ne peuvent pas être observées. Il est possible que beaucoup d'entre elles soient cachées derrière d'autres bandes intenses, qu'elles se chevauchent ou qu'elles impliquent de très faibles changements de polarisation, de sorte que leurs bandes ne sont pas visibles dans le spectre [65,66]. Néanmoins, le spectre Raman de CT de la figure V.7 est en bon accord avec la littérature existante, où dix bandes Raman ont été observées à 118, 158, 183, 227, 250, 287, 339, 472, 496 et 639 cm^{-1} sont généralement attribués aux modes Raman de la structure cristalline orthorhombique $CaTiO_3$ [67-73]

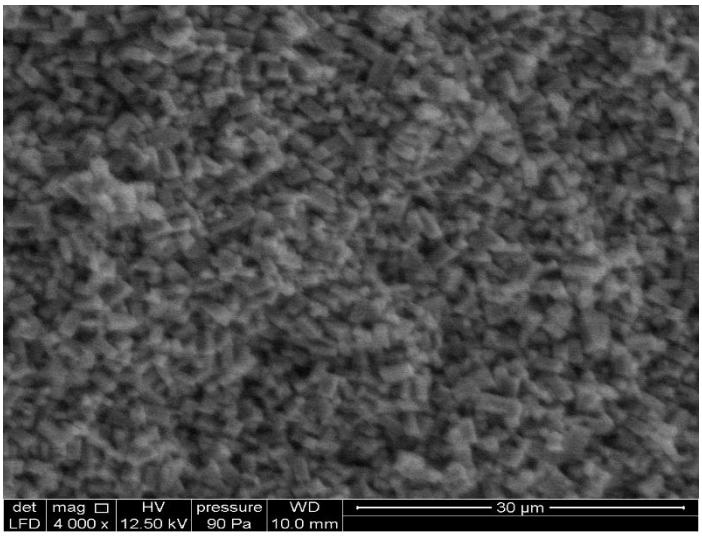
Le pic à 118 cm^{-1} est attribué au mode vibration de Ca liée à un groupe TiO_3 (mode de réseau Ca-TiO_3), Les pics à 158, 183, 227, 250, 287 et 339 cm^{-1} sont attribués au mode de flexion O-Ti-O, 472 et 496 cm^{-1} correspondent aux modes de torsion Ti-O_6 (flexion ou vibration interne de la cage d'oxygène) et finalement le pic 693 cm^{-1} est caractéristique du mode d'étirement symétrique Ti-O [74-76].

V.2.8 Caractérisation microstructurale

La poudre $CaTiO_3$ préparée par voie hydrothermale a été frittée à une température de 1100°C pendant 4h et analysée par le microscope électronique à balayage. Les images MEB obtenues sont présentées sur la Figure V.8.

Les planches montrent les microstructures de la composition $CaTiO_3$ pour différents agrandissements. Les micrographies du MEB montrent que les grains sont bien répartis, et ont une dimension comprise entre 0,2 et 0,3µm. Ces grains présentent une forme quasi-orthorhombique indiquant une bonne homogénéité et une bonne densification de la phase $CaTiO_3$.





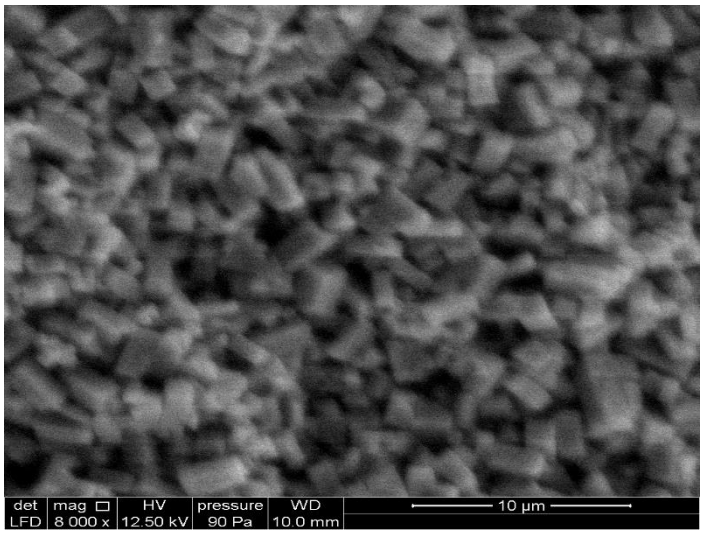


Figure V.8: Images MEB de la poudre CT élaboré par voie hydrothermale et frittée à 1100°C pendant 4heures.

V.3 La synthèse du Titanate de Plomb dopé avec Ca:($Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$)

Plusieurs modifications de la composition de $PbTiO_3$ ont été étudiées pour améliorer ses propriétés physiques et les rendre utiles pour des applications.

En outre, le matériau ferroélectrique PT dopé au Ca est un bon candidat pour les dispositifs en raison de sa forte permittivité diélectrique et de sa faible perte diélectrique. Cela ouvre la voie à de multiples applications potentielles dans les dispositifs radiofréquences accordables.

Ce travail a pour objectif d'étudier des poudres de composition $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ préparées par le procédé hydrothermal. Ces poudres, dont la teneur en Ca varie de 0 à 1, ont été caractérisées par diffraction des rayons X, spectroscopie Raman, microscope électronique à balayage, spectroscopie X à dispersion d'énergie et mesures diélectriques. Les résultats expérimentaux sont présentés et analysés.

V.3.1 Synthèse des poudres $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) par la voie hydrothermale

Les échantillons de composition $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) ont été élaborés par la voie hydrothermale selon la réaction chimique suivante :

$$(1-x)\ PbO + x\ CaO + TiO_2 \longrightarrow Pb_{1-x}\ Ca_xTiO_3 \qquad \text{Equation V.1}$$

La synthèse des composés PC_xT est réalisée sous forme de poudres à partir des précurseurs oxydes PbO, CaO et TiO_2, pris en quantités stœchiométriques selon la réaction (équation V.1). Le mélange réactionnel est broyé pendant une heure pour réduire la taille des particules et favoriser l'homogénéité des précurseurs. Une solution de KOH (10 M) a été ajouté goutte à goutte à ce mélange jusqu'à l'obtention d'une solution basique (pH égal à 10). La solution hétérogène obtenue subit une agitation pendant une heure et mise dans un autoclave en téflon (capacité 60 ml) rempli à 80% de son volume.

L'ensemble subit un traitement à 200°C pendant 24h, avec une montée de 5°C/min, et une descente à l'inertie de four. Le précipité obtenu est lavé avec de l'eau distillée jusqu'à la neutralité, puis séchée à l'étuve (80°C) pendant 24 heures. La poudre obtenue est ensuite traitée à 400°C pendant 4h. Les poudres sont récupérées et subissent un broyage dans un mortier en agate en présence de quelques gouttes d'alcool polyvinylique (2% PVA, liant et plastifiant). Les poudres ont été pressées sous pression uniaxiale de manière à obtenir des pastilles d'un diamètre de 12 mm et d'une épaisseur d'environ 1 mm, sous une pression de 10

tonnes/cm^2 pendant 3 min. Ces pastilles ont été frittés à 1100°C pendant 4h pour les analyses physico-chimiques.

La figure V.9 représente les différentes étapes d'élaborations des phases PC_xT ($0 \leq x \leq 1$) par voie hydrothermale.

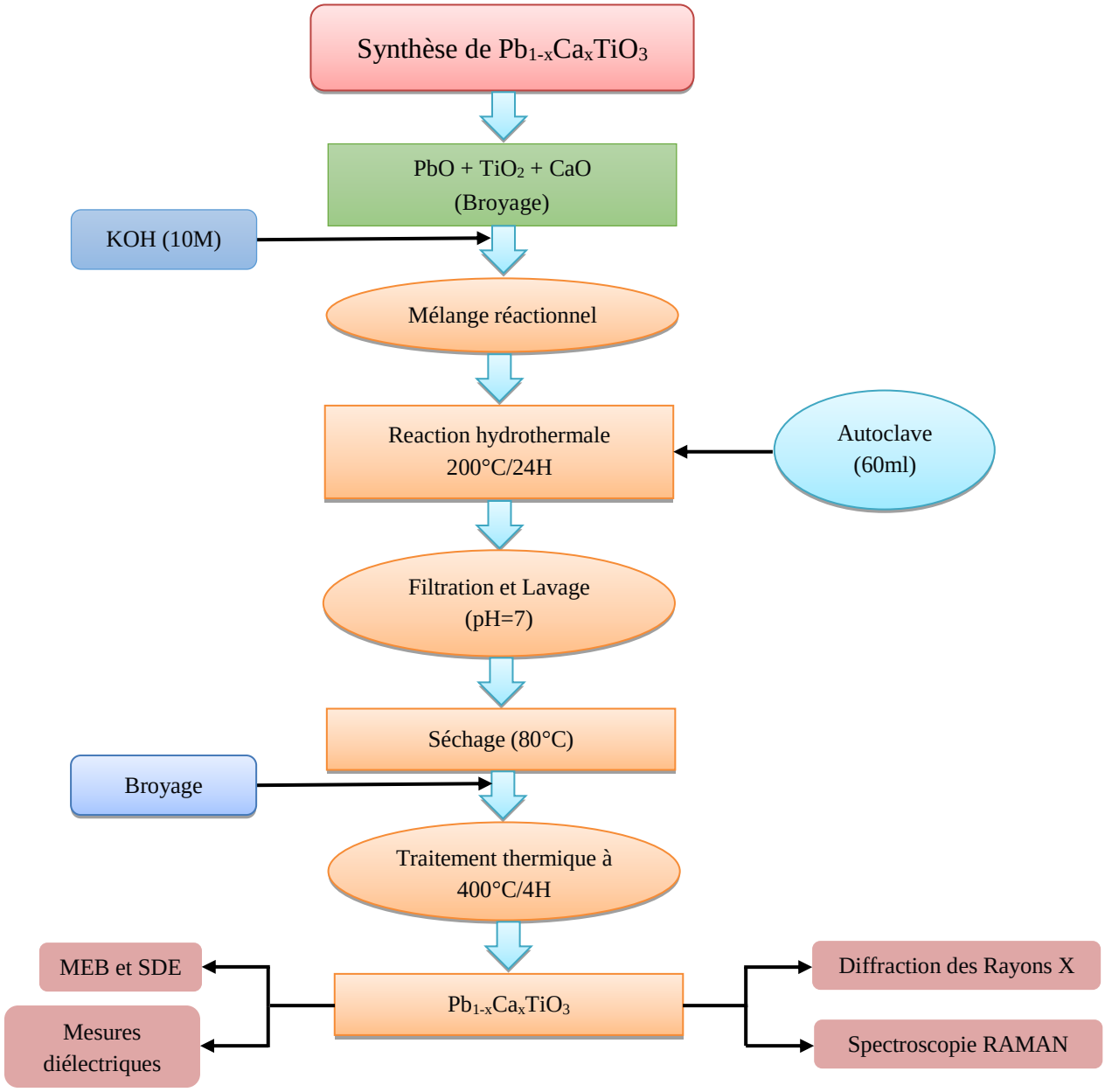


Figure V.9: Les différentes étapes de préparation des poudres des composés $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$, par voie hydrothermale.

V.3.2 Caractérisation par difractions des rayons X

Les différents matériaux de composition $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) élaborés par voie hydrothermale à 200°C/24H et traités à 400°C pendant 4H ont été caractérisés par la diffraction des rayons X. Les résultats obtenus, sont rassemblés dans la figure V.10.

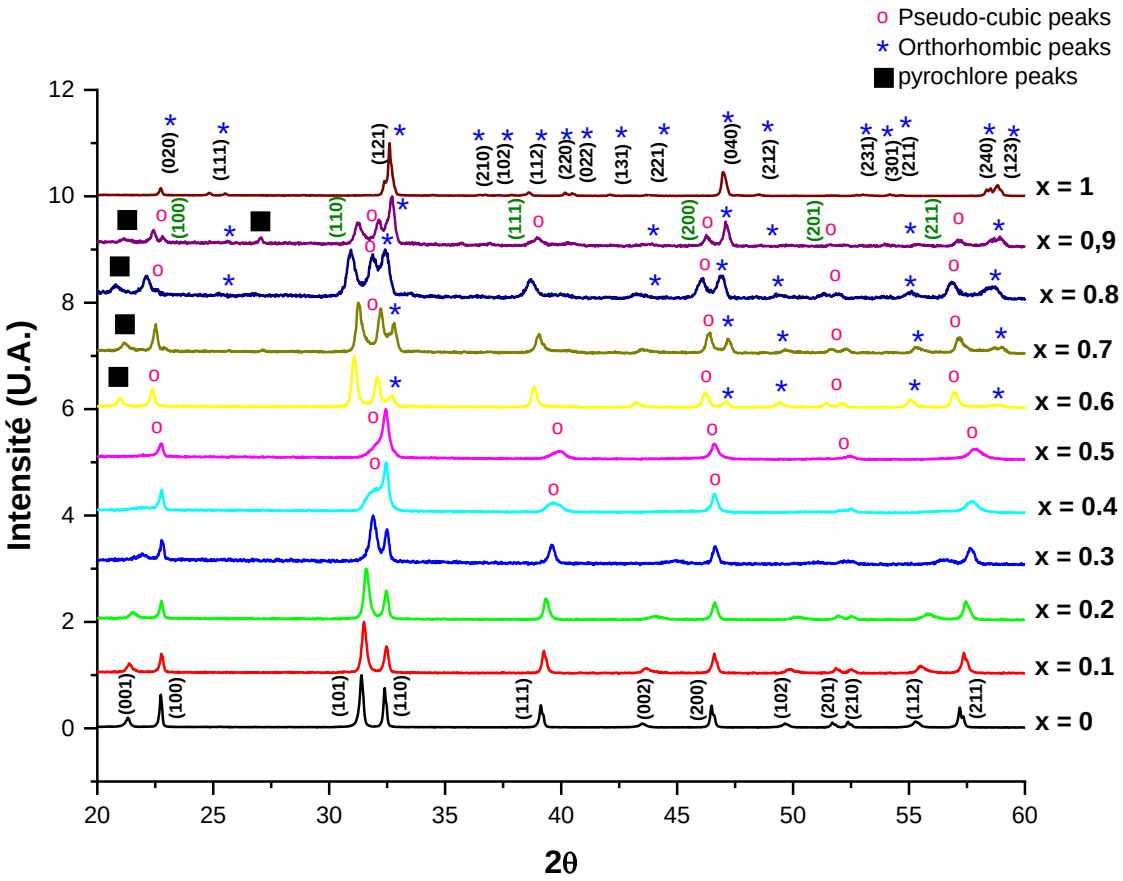


Figure V.10: Diagrammes de diffraction des rayons X obtenus sur des poudres de $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) préparés par voie hydrothermale.

L'analyse des différents spectres de RX obtenus montre l'apparition de trois domaines distincts en fonction du pourcentage du calcium.

- domaine pour x compris entre 0 et 0,5
- domaine pour x compris entre 0,6 et 0,9
- spectre pour x = 1

❖ Les spectres correspondant au premier domaine (x = 0, 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,4 et 0,5) (figure V.11.a), montrent que les phases obtenues sont pures sans présence de phases secondaire, et s'indexent dans la structure isotype à $PbTiO_3$. Toutes les raies du spectre s'indexent parfaitement dans une structure de symétrie tétragonale pour x = 0 jusqu'à x = 0,4. On remarque que plus le pourcentage de Ca inséré augmente, plus les pics caractéristiques de

la phase quadratique disparaissent au profit des pics de la phase pseudo-cubique de type pérovskite.

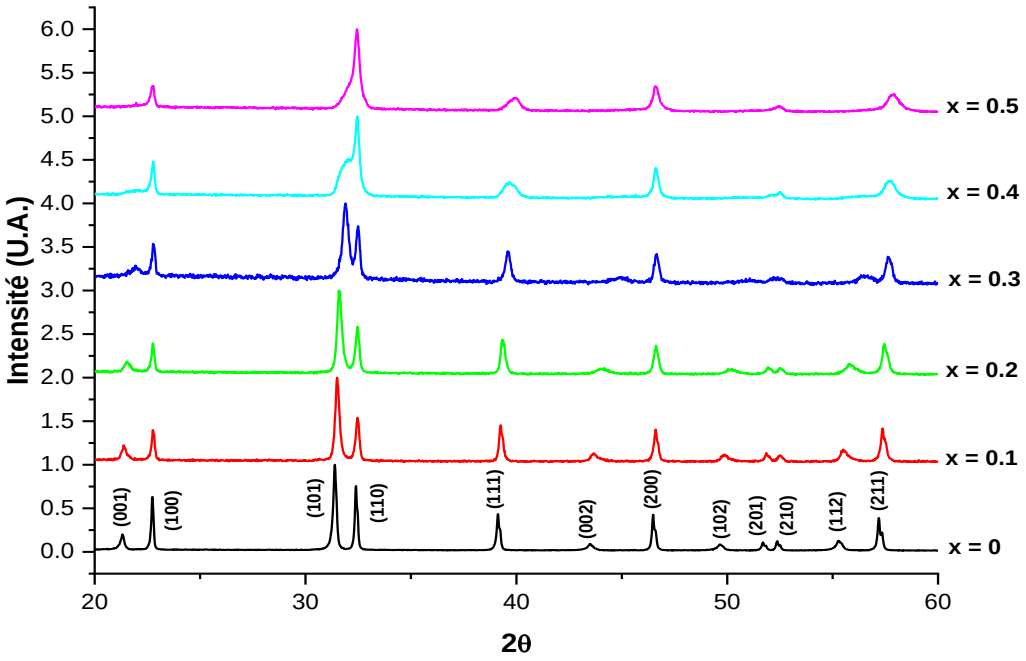


Figure V.11.a: Spectre des RX de $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$).

Sur la figure V.11.b, on remarque la présence des deux pics (101) et (110) pour x = 0 qui sont caractéristiques de la phase quadratique de $PbTiO_3$ [77]. Lorsque le taux de Ca augmente ces deux pics ont tendance à se fusionner pour x = 0,5. Ainsi lorsque le taux de Ca augmente, on observe un seul pic (110) caractéristique de la phase pseudo-cubique.

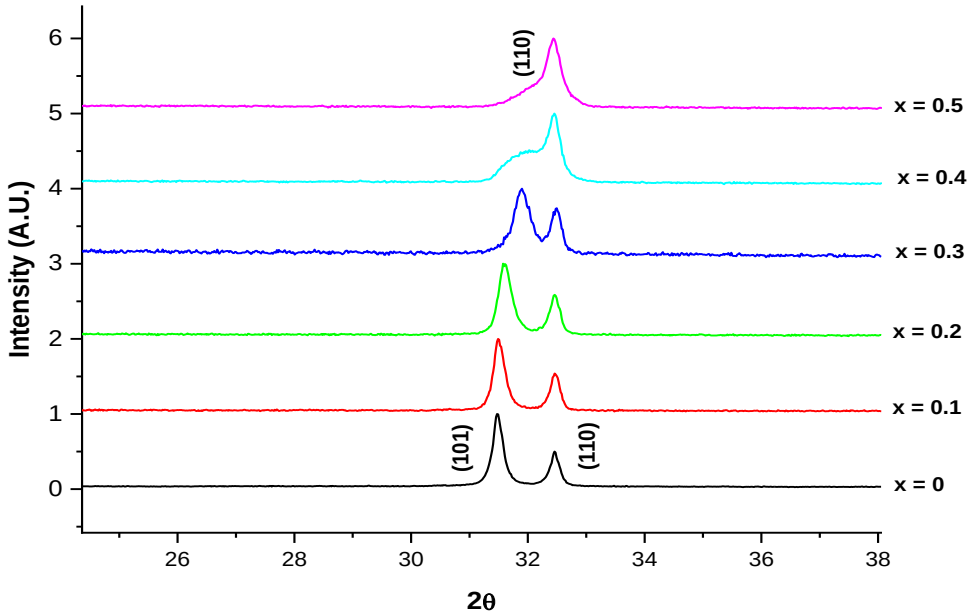


Figure V.11.b: Le zoom de pics (101) et (110) dans l'intervalle de $30 \leq 2\theta \leq 34$.

Un zoom sur le pic (111) dans l'intervalle $38 \leq 2\theta \leq 40$ est illustré sur la figure V.11.c, montre que l'introduction de Ca provoque le déplacement de la position de ce pic vers les grands angles, en raison du fait que le rayon ionique de Ca^{2+} (1,35Å) est inférieur à celui de Pb^{2+} (1,49Å). Ce déplacement indique l'incorporation de Ca dans la structure de PT.

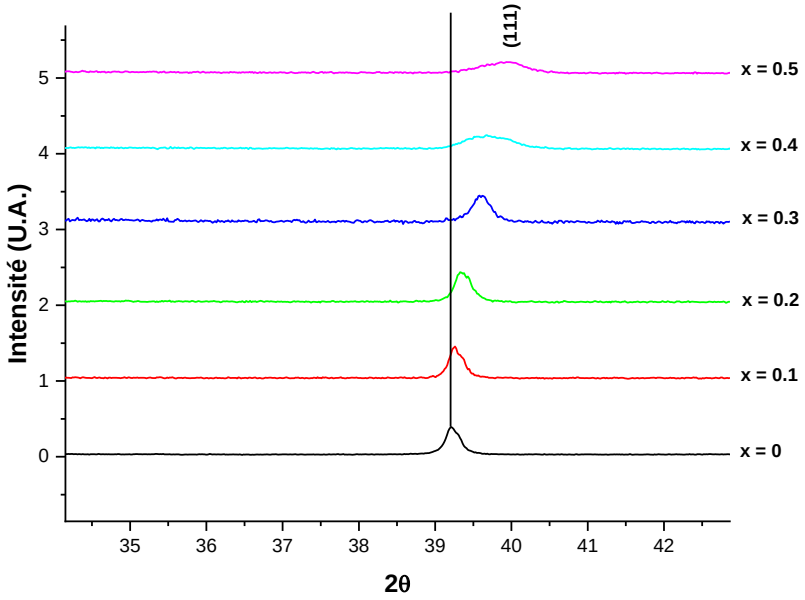


Figure V.11.c: Zoom sur le pic (111) dans l'intervalle de $38 \leq 2\theta \leq 40$.

❖ Le 2ème domaine correspond à x compris entre 0,6 et 0,9 en calcium. On observe, en plus de l'existence des pics de diffraction des rayons X correspondants de la phase pseudo cubique de PC_xT, l'apparition des phases secondaires (CaO et $Ca_3PbTi_3O_{10}$), dont l'intensité des raies correspondantes augmente avec le taux de calcium, ce qui montre la limite de solubilité du Ca dans la phase tétragonale de PT. On remarque aussi, qu'il y a apparition des pics (121), (040), (212), (211) et (123) indiquant l'apparition de la phase orthorhombique de $CaTiO_3$, d'où la coexistence des deux phases de symétrie pseudo-cubique et orthorhombique. (Figure V.11.d).

La formation d'un mélange biphasique, peut-être expliqué par la saturation de PT en Ca et le reste des réactifs induit à la phase CT qui ne permet pas la substitution de Ca par le Pb car ce dernier à un rayon atomique supérieur à celui de Ca.

La différence de symétrie entre les deux structures $PbTiO_3$ et $CaTiO_3$ et la différence entre les deux rayons de Pb^{2+} et Ca^{2+} rendent difficile l'insertion du Pb, même à faibles taux, dans la phase $CaTiO_3$ de symétrie orthorhombique, ce qui entraine l'apparition des phases secondaires de type $Ca_3PbTi_3O_{10}$.

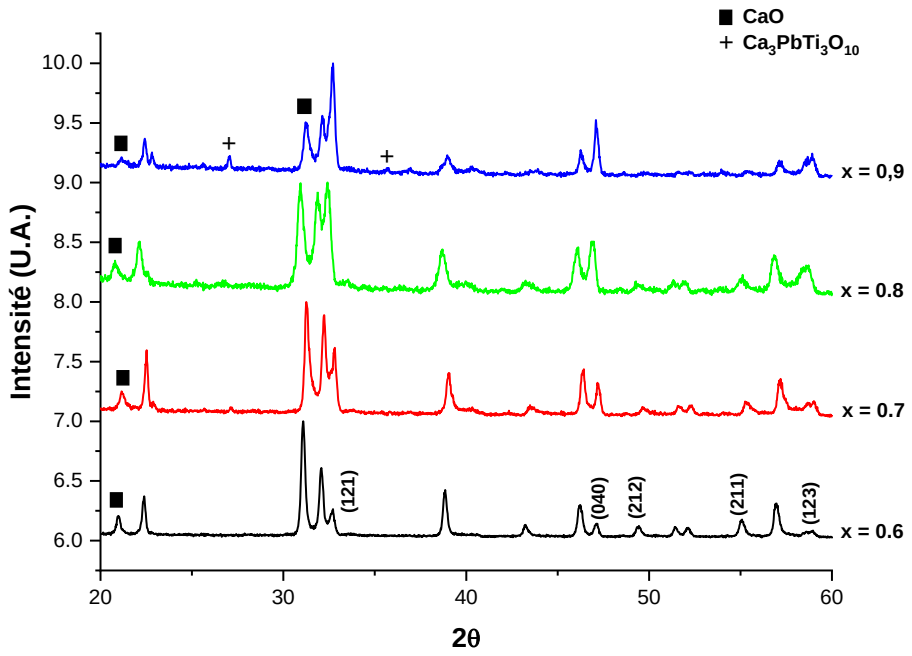


Figure V.11.d: Spectres des RX de $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($0.6 \leq x \leq 0.9$).

❖ Pour x = 1 : le spectre obtenu est caractéristique de la phase pure de $CaTiO_3$ qui cristallise dans le système orthorhombique du groupe d'espace Pbnm de paramètres : a = 5,380 Å ; b = 5,440 Å ; c = 7,639 Å et V= 223,5721 $Å^3$.

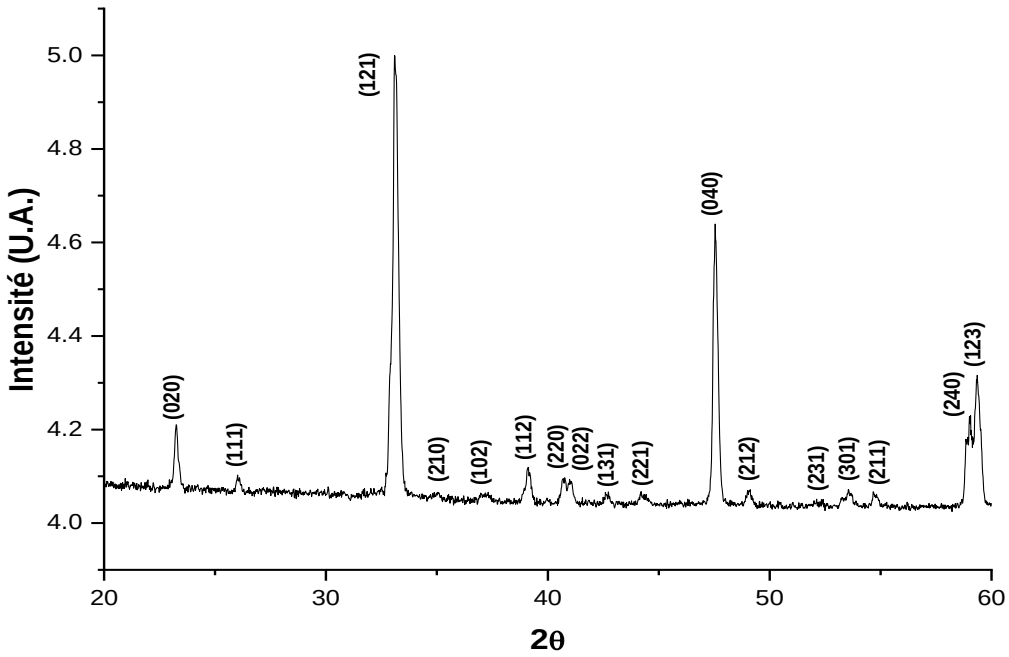


Figure V.11.e: Spectres des RX de $CaTiO_3$ pur.

V.2.3.4 Effet du calcium sur les paramètres de maille de $PbTiO_3$

Pour mettre en évidence la transition de phase et l'influence du calcium sur les propriétés structurales de $PbTiO_3$, nous avons déterminé les paramètres a et c de la maille des composés PC_xT à partir des données de DRX, en utilisant le programme MAUD.

L'analyse de l'effet du Ca sur les paramètres de la maille de PT est divisé en deux domaines bien distinctes en fonction du pourcentage du calcium, $0 \leq x \leq 0,5$ et $0,6 \leq x \leq 1$.

- Pour x compris entre 0 et 0,5

L'évolution de paramètres ainsi que leur rapport (quadracité c /a) et leur différence ainsi que le volume de la maille, en fonction des teneurs en Ca, sont illustrés dans le tableau V.2 et représentés sur la figure V.12.a et b.

Le Tableau V.2 et la figure V.12.a et b montrent que, le paramètre a de maille augmentent légèrement, Par contre le paramètre c subit une diminution importante en fonction du taux du calcium pour x compris entre 0 et 50%.

Par ailleurs l'évolution de la quadracité c/a, montre que plus le taux en Calcium augmente plus la tétragonalité de la phase diminue et s'accompagne du rapprochement des paramètres a et c de la maille. En outre, on remarque que le volume de la maille diminue de façon quasi linaire lorsque le taux en Ca augmente.

Tableau V.2: Valeurs des paramètres a et c, de la quadracité c/a et des volumes des mailles des composés PC_xT ($0 \leq x \leq 0,5$) élaborés par voie hydrothermale.

Taux en Calcium	Paramètres de maille		Quadracité (***c/a***)	***c-a*** (A°)	Volume $(A°)^3$	R_{wp} (%)
x	***c*** (A°)	***a*** (A°)	***c/a***			
x = 0	4,1487	3,8996	1,06388	0,2491	63,08878	3,12
x = 0,1	4,0949	3,9093	1,04748	0,1856	62,58083	4,71
x = 0,2	4,04	3,9242	1,02951	0,1158	62,21336	4,37
x = 0,3	3,992	3,9268	1,0166	0,0652	61,55567	4,92
x = 0,4	3,955	3,9271	1,00711	0,0279	60,92925	3,65
x = 0,5	3,9412	3,9285	1,00323	0,0127	60,37989	3,25

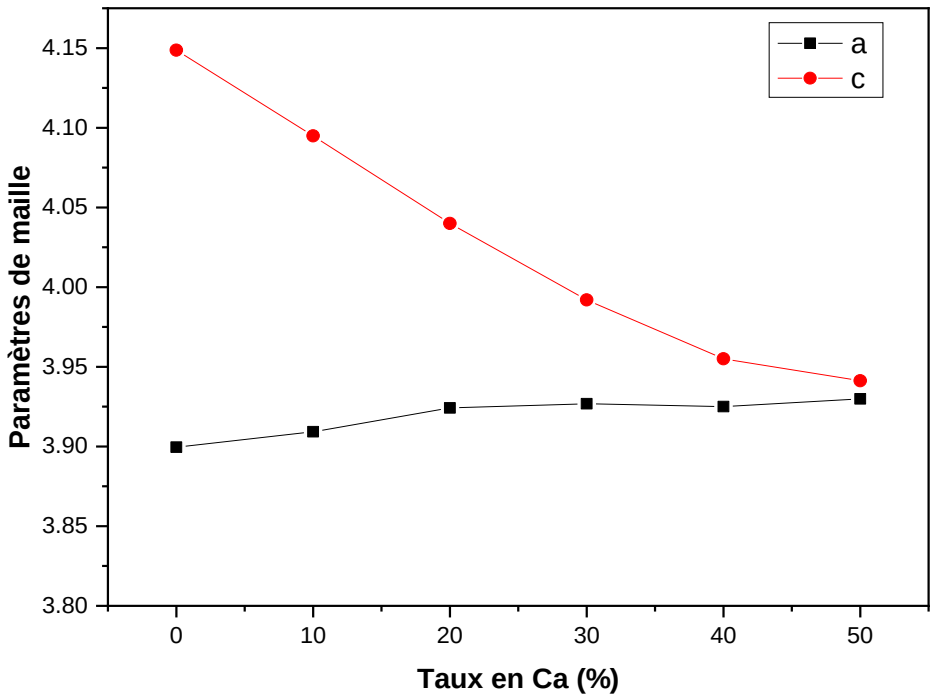


Figure V.12.a: Evolution des paramètres a et c de la maille des composés PC_xT ($0 \leq x \leq 0,5$).

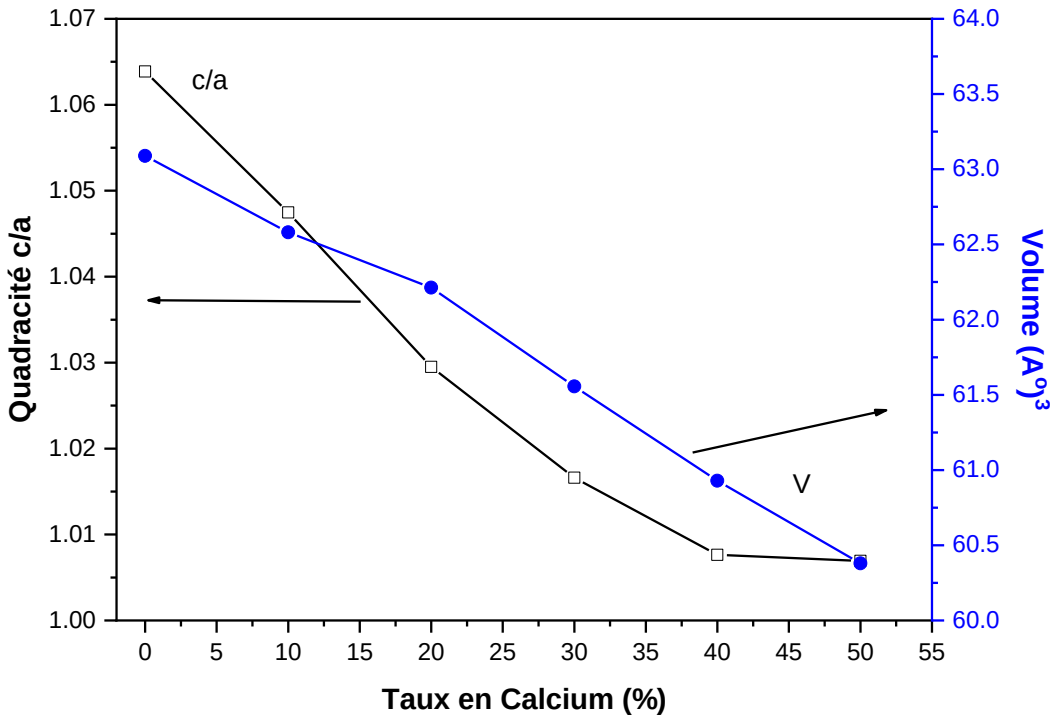


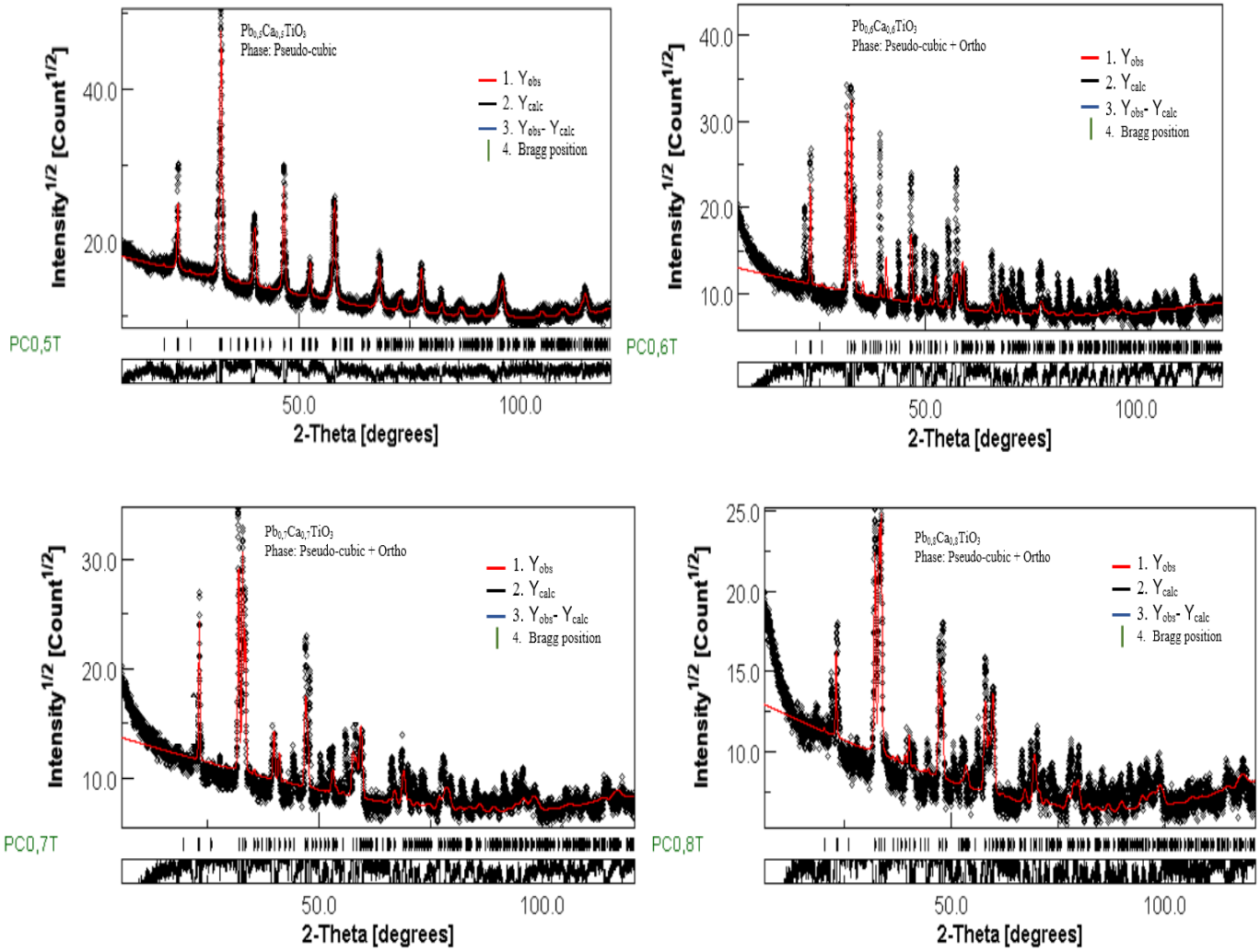
Figure V.12.b: Evolution du rapport c/a et du volume de la maille des composés PC_xT ($0 \leq x \leq 0,5$).

D'après ces analyses, plus le taux d'insertion du calcium augmente, plus la quadracité c/a diminue. Ceci confirme que lorsque le pourcentage de Ca augmente, le PT a tendance à se transformer en une phase pseudo cubique pour x compris entre 0 et 0,5.

En effet, la substitution des ions Pb^{2+} par des ions Ca^{2+} avec un rayon plus petit peut réduire la distance entre les sites A le long de l'axe C, entraînant une diminution du paramètre **c** accompagnée d'une faible augmentation du paramètre **a**. Au-delà des pourcentages de 40% du calcium, les paramètres **a** et **c** évoluent légèrement pour converger vers la même valeur **a≈ c**. Ceci laisse supposer une saturation des possibilités d'incorporation de Ca sur le site naturel A de l'ion Pb^{2+}.

- Pour x compris entre 0,5 et 1

Afin de mieux comprendre le comportement structurel dans la zone de transformation morphotropique (MPB) et d'encadrer cette zone biphasée, un affinement de Rietveld [78] a été réalisé pour les céramiques $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ avec (x = 0,5 ; 0,6 ; 0,7 ; 0,8 ; 0,9 et 1) pour déterminer le pourcentage des phases ainsi que les paramètres et le volume de maille pour chaque composition.



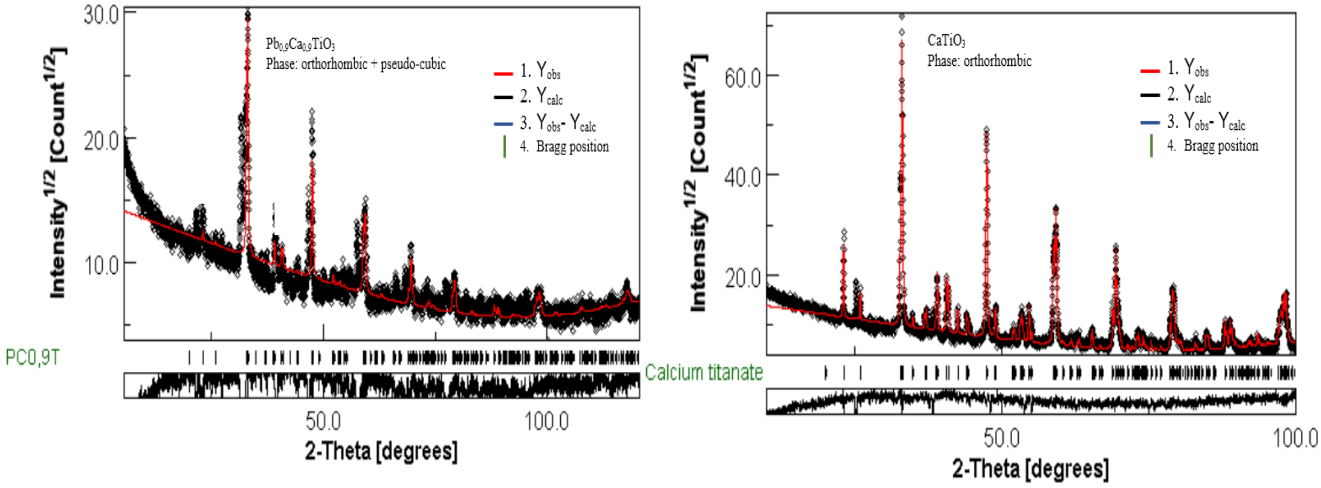


Figure V.13: Affinement Rietveld pour les composés $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($0,5 \leq x \leq 1$) synthétisés par la voie hydrothermale.

Des profils des pics de diffraction ajustés de PC_xT ont été obtenus en utilisant la fonction pseudo-Voigt à l'aide du logiciel MAUD [79] comme indiqué sur la figure V.13. Les groupes d'espace correspondant aux différentes phases obtenues (pseudo-cubique + orthorhombique) sont utilisés comme référence de départ pour tous les affinements en vue de déterminer correctement les limites de la zone du MPB (zone biphasée), ce qui a conduit à un ajustement satisfaisant du profil du diffractogramme.

Les résultats obtenus montrent une bonne superposition entre le diffractogramme observé ou théorique (en rouge) et celui calculé ou expérimental (en bleu) présentant une petite différence illustrée par une ligne noire ($Y_{Observé}$ - $Y_{Calculé}$). Les paramètres d'ajustement (R_{wp}, R_{exp}, R_w et sigma) suggèrent que les résultats d'affinement sont bien fiables. Après un affinement répété, les valeurs R_{wp} pour tous les échantillons sont toutes inférieures à 8.7 %.

D'après l'affinement Rietveld, le composé de x = 0,5 adopte une symétrie pseudo cubique avec uniquement le groupe spatial Pm3m confirmant la transition de phase quadratique vers pseudo cubique. Pour les composés de x = 0,6 ; 0,7 ; 0,8 et 0,9, l'affinement a révélé la coexistence des deux phases pseudo-cubique et orthorhombique dans cette région qualifiée de zone MPB. En outre, la proportion des deux phases varie en fonction de la teneur en calcium inséré. Après un affinement supplémentaire pour le composé x = 1 ($CaTiO_3$), une structure orthorhombique monophasée de groupe d'espace Pbnm s'est avérée bien ajuster.

En effet, l'augmentation en teneur du calcium entraîne une transition vers la phase orthorhombique confirmée par Rietveld. Les résultats des différents tests sont rassemblés dans le tableau V.3.

Tableau V.3: Paramètres de maille des composés PC_xT ($0,5 \leq x \leq 1$) élaborés par voie hydrothermale obtenus à partir d'affinement de Rietveld.

x = 0.1	4.0949	3.9093	1.04748	0.1856	62.58083	4.71	
Composition (x)	Rp (%)	Group spatial	Phase fraction (%)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume ($Å^3$)
x = 0,5	6,91	Pm3m	100	3,9141	3,9141	3,9412	60,37989
x = 0,6	8,65	Pm3m Pbnm	89,568 10,432	3,912732 5,536823	3,912732 5,48151	3,91923 7,7698	60,0013 235,8136
x = 0,7	8,69	Pm3m Pbnm	64,325 35,675	3,91260 5,489	3,91260 5,46	3,91423 7,723	59,9207 231,4578
x = 0,8	8,11	Pm3m Pbnm	40,987 59,013	3,91260 5,433	3,91260 5,459	3,91423 7,693	59,9207 228,1647
x = 0,9	6,34	Pm3m Pbnm	13,276 86,724	3,91260 5,403	3,91260 5,442	3,91423 7,693	59,9207 226,1982
x = 1	7,35	Pbnm	100	5,380	5,440	7,639	223,5721

La variation du volume de la maille des composés PC_xT ($0,5 \leq x \leq 1$) en fonction de la concentration en Ca^{2+} est illustrée sur la figure V.14. L'analyse de ces courbes montre une légère diminution du volume de la phase orthorhombique qui passe de V = 235,8136 $Å^3$ à x=0,6 jusqu'à V= 223,572 $Å^3$ à x = 1. Par ailleurs, on note une quasi-stabilité du volume de la phase pseudo-cubique, marquant que l'augmentation en teneur du calcium entraîne une diminution progressive et linéaire du volume de la maille.

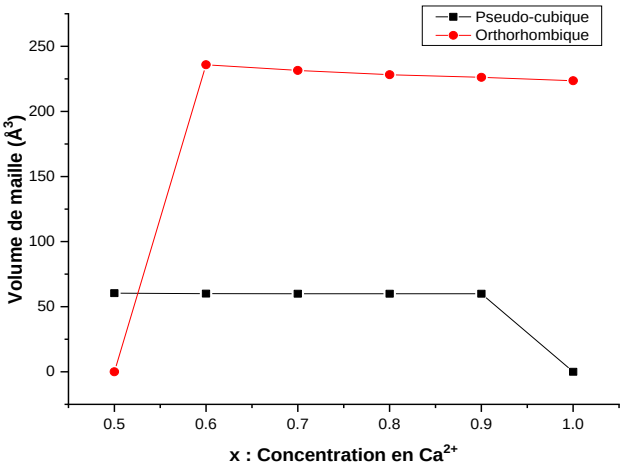


Figure V.14 : Variation du volume de la maille unitaire orthorhombique et pseudo-cubique en fonction du %Ca.

Les variations de la fraction relative des phases orthorhombique et pseudo-cubique en fonction de la teneur en calcium sont illustrées sur la figure V.15.

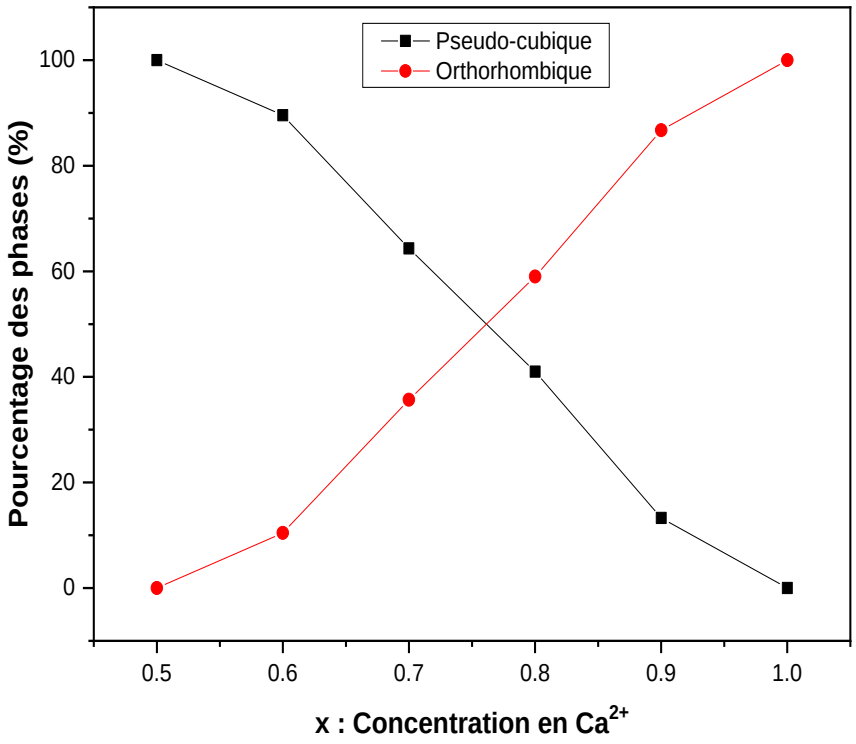


Figure V.15 : Évolution des pourcentages des phases : orthorhombique et pseudo-cubique en fonction du %Ca.

Les résultats montrent que lorsque la concentration en calcium augmente la fraction relative de la phase orthorhombique augmente accompagnée par une diminution de la fraction relative de la phase pseudo-cubique. Nous constatons aussi que les phases orthorhombique et pseudo-cubique coexistent dans une large rangé de compositions entre $0,6 \leq x \leq 0,9$.

En conclusion, nous pouvons confirmer que le composé $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) subit une transition de phase depuis la phase quadratique vers la phase orthorhombique en passant par un domaine biphasé appelé zone de transformation morphotropique (MPB), où la coexistence des deux phases pseudo-cubique et orthorhombique pour des pourcentages de x = 0,6 ; 0,7 ; 0,8 et 0,9. Un schéma récapitulatif de cette évolution est proposé pour décrire l'état structural des différentes solutions solides à température ambiante (figure V.16).

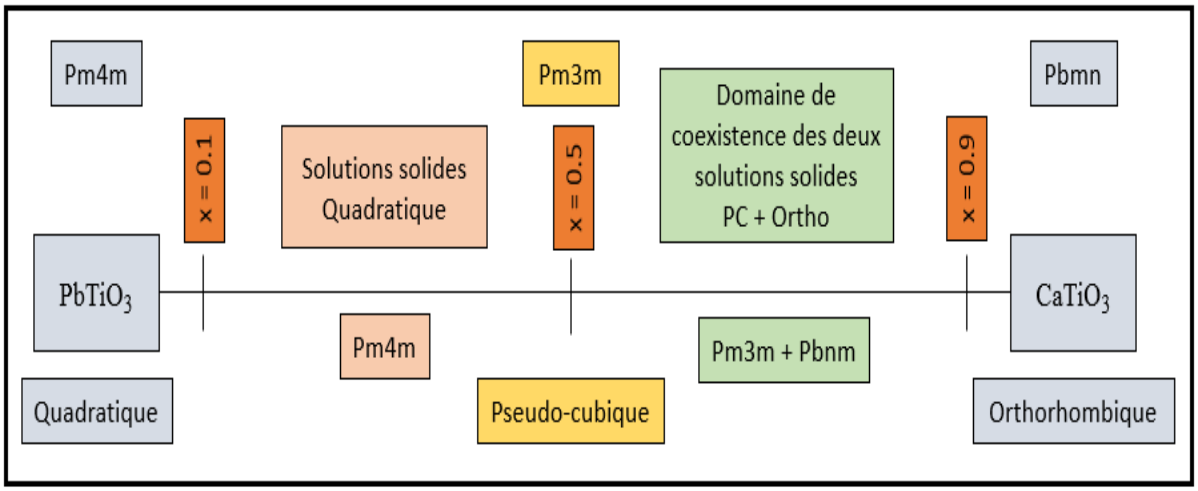


Figure V.16: Domaines d'existence de composé $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) à température ambiante.

V.3.2.2 Évolution de la taille moyenne des cristallites des céramiques $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$

Le tableau V.4 présente l'évolution de la taille moyenne des cristallites calculée à l'aide du diagramme de Williamson-Hall [80], suivant lequel, l'élargissement du profil des pics de diffraction des rayons X dépend de la taille des cristallites et des micro-contraintes (déformation) des microcristaux, de manière à ce que l'élargissement total puisse s'écrire :

$$\beta_{total} = \beta_{size} + \beta_{strain} \qquad \text{Equation V.2}$$

D'où la formule de Williamson-Hall s'écrit :

$$\beta_{total} \cos\theta = \frac{K\lambda}{D} + 4 * \varepsilon * \sin\theta \qquad \text{Equation V.3}$$

Avec

$$\beta_{échantillon} \cos\theta = \frac{K\lambda}{Taille} + 4 * \text{contrainte} * \sin\theta \qquad \text{Equation V.4}$$

Où:

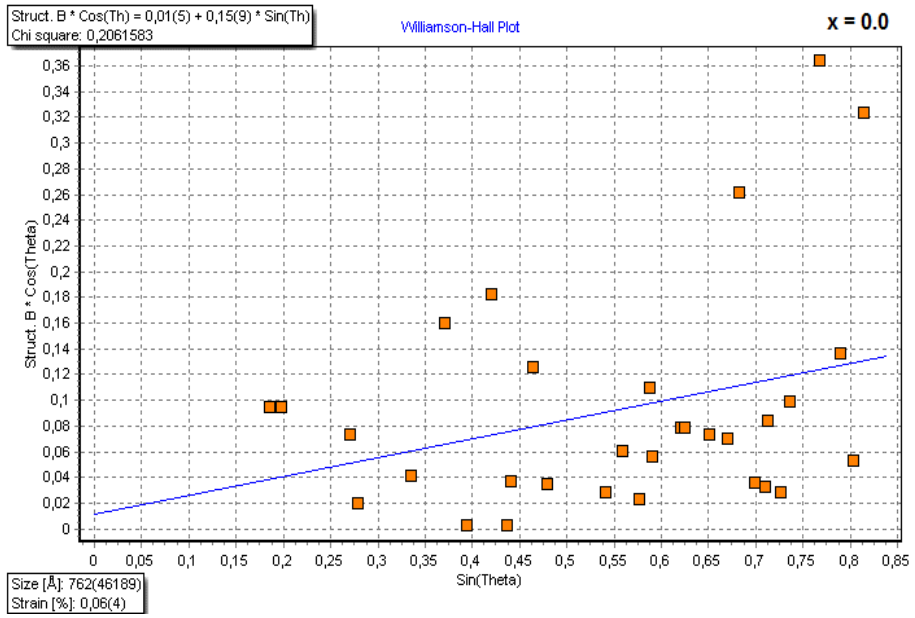
- K est une constante qui varie de 0,9 à 1,6, dont la valeur la plus utilisée est 0,9,
- λ est la longueur d'onde de la source utilisée, 1,54059 Å,
- β est la largeur à mi-hauteur du pic obtenu à l'angle θ de la particule (en radians),
- θ est l'angle de Braggs du pic correspondant (en radians).

Il suffit de tracer $\beta_{total}cos\theta$ = f(sinθ) pour obtenir directement le taux de microdéformation (à partir de la pente) et la taille moyenne des cristallites (à partir de l'ordonnée).

Tableau V.4: Taille moyenne des cristallites et la contrainte moyenne des composés $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 100$).

x %	Taille moyenne des cristallites (nm)	Contrainte moyenne (%)
0	76,2461	0,064
10	72,9734	0,273
20	68,7534	0,452
30	65,4242	1,836
40	61,3746	2,183
50	59,2750	0,207
60	51,9836	2,063
70	46,9110	2,986
80	39,5389	3,063
90	34,9273	2,448
100	29,7822	0,138

La figure V.17 montre le diagramme de Williamson-Hall des composé $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ avec x = 0,0 ; 0,5 et 1 de tous les pics de diffraction des rayons X. La taille et la contrainte moyennes des particules sont de l'ordre 76,2461 ; 59,2750 ; 29,7822 nm et 0,065 ; 0,207 et 0,138% respectivement pour 0,0 ; 0,5 et 1.



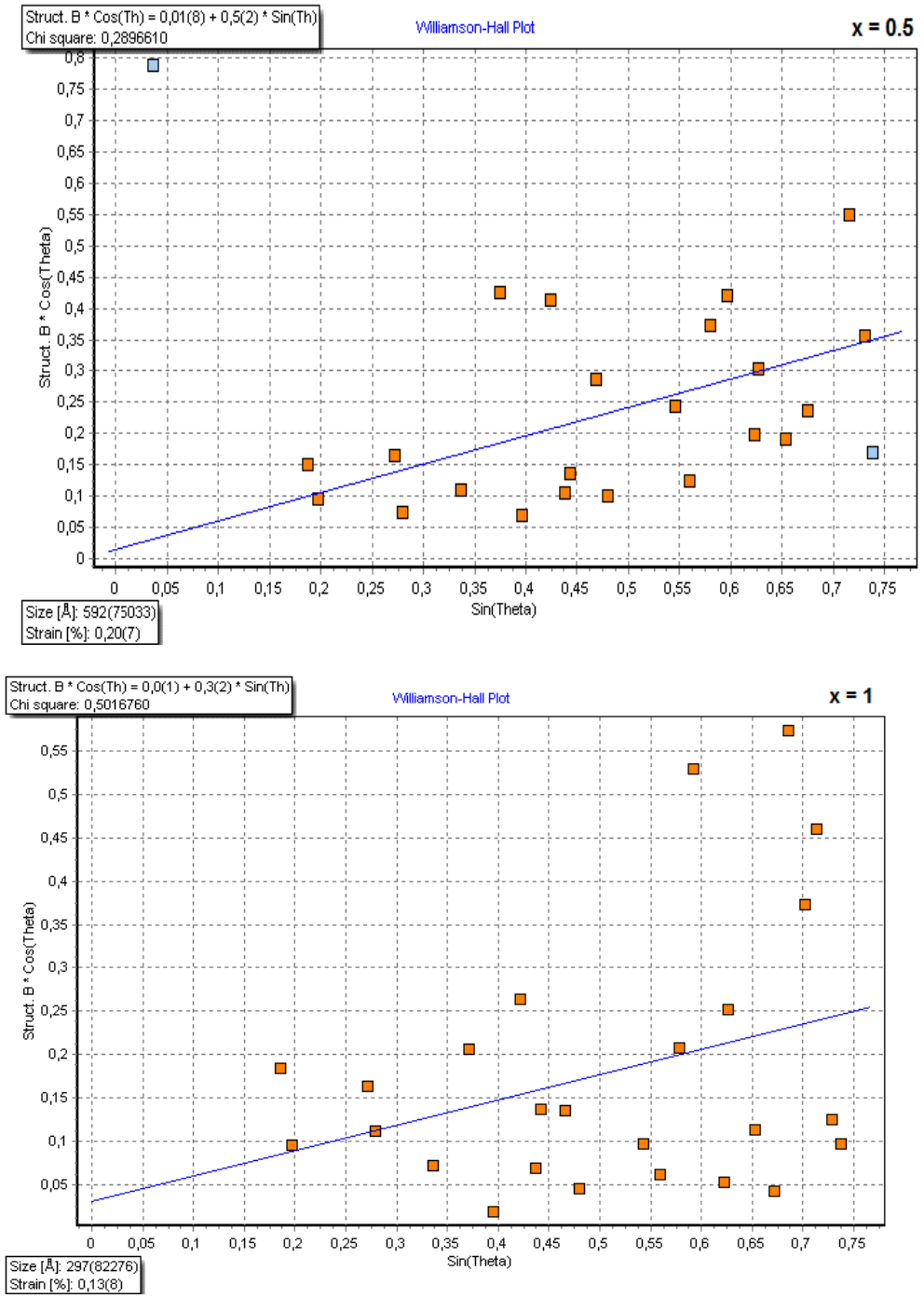


Figure V.17: Diagramme de Williamson-Hall des composé $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ (x=0,0 ; 0,5 et 1).

Par ailleurs, il est observé que lorsque la teneur en calcium augmente, une diminution de la taille des cristallites est observée. Cette variation est généralement expliquée par différence des rayons ionique entre le calcium et le plomb, ce qui engendre une augmentation de la microdéformation (contraintes) dans le réseau généré par le désordre dans le site A (Pb^{2+}/Ca^{2+}).

V.3.3 Spectroscopie Raman

Les différents échantillons élaborés par voie hydrothermale de composition $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) ont été analysés par la spectroscopie Raman.

L'évolution des spectres Raman à température ambiante des composés $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ en fonction du taux de Calcium dans la gamme de fréquence 10 -1000 cm-1 est représentée sur la figure V.18.a, b et c.

Pour x = 0 (figure V.18.a), il a été rapporté par Burns et Scott [81] un nombre de 10 modes optiques phoniques caractéristiques de $PbTiO_3$ tétragonal appartient au groupe spatial P4mm, qui sont : $E(TO_1)$, $A_1(TO_1)$, $E(TO_2)$, B_1+E, $A_1(TO_2)$, $E(LO_2)$ $+E(LO_1)$, $E(TO_3)$, $A_1(TO_3)$, $E(LO_3)$ respectivement (TO et LO désignent les modes transversal et longitudinal) [82,83]. Les modes optiques de $PbTiO_3$ peuvent être classifiés en trois types : Les modes de symétrie A_1, huit modes de symétrie E (quatre paires dégénérées), et un mode de symétrie B_1 [84]. La représentation irréductible des photons optiques dans cette phase est $\Gamma opt = 3A_1 + 6E + B_1$ [85-87].

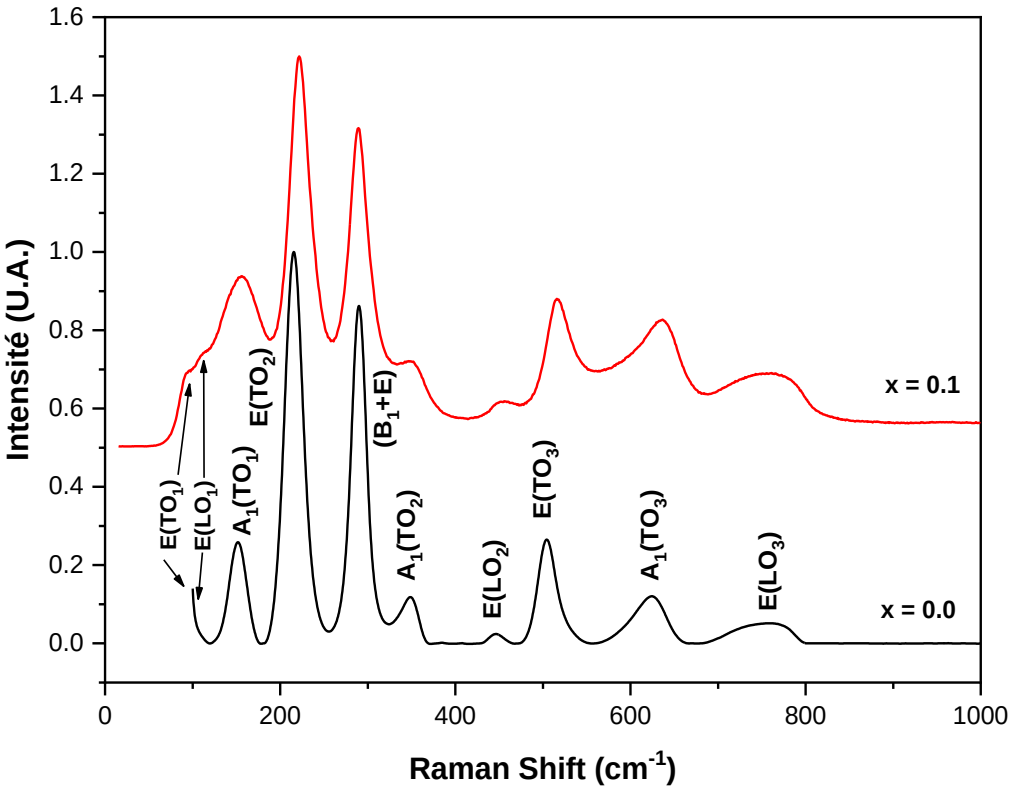


Figure V.18.a: Spectres Raman des poudres PC_xT (x = 0,0 et 0,1).

Les modes $E(TO_1)$ et $A_1(TO_1)$ sont donnés par les oscillations des ions Ti et des ions oxygènes par rapport aux ions Pb, ainsi des vibrations de l'ion plomb par rapport aux octaèdres déformés de TiO_6 [87]. La polarisation de déplacement pour les phonons $E(TO_1)$ et $A_1(TO_1)$ se situe respectivement le long des axes **a** et **c** [88]. Les déplacements des ions du site Ti par rapport aux ions oxygènes et aux ions Pb donnent lieu au mode $A_1(TO_2)$ tandis que le mode $A_1(TO_3)$ est décrit par les vibrations des ions Ti le long de la direction de l'axe c avec les ions oxygènes qui se trouvent entre les ions Ti [89].

Nous remarquons également que le dopage par le calcium provoque l'élargissement de certaines bandes Raman, accompagné par une décroissance en intensité de tous les pics. Cet élargissement est la conséquence du caractère désordonné de la phase. Ces changements peuvent être attribués à la présence de défauts crées pour assurer la neutralité électrique de la maille. Par ailleurs, quand la concentration de calcium augmente nous pouvons observer une disparition progressive des modes $E(TO_1)$, $E(LO_1)$ et $E(LO_2)$ accompagnée par une décroissance relative en intensité des modes $E(TO_2)$ et B_1+E et d'un élargissement des bandes $A_1(TO_1)$ et $A_1(TO_2)$, de plus, lorsque PT transite dans la phase pseudo-cubique, ces modes Raman deviennent inactifs et donc, ils disparaissent dans les spectres (figure V.18.b).

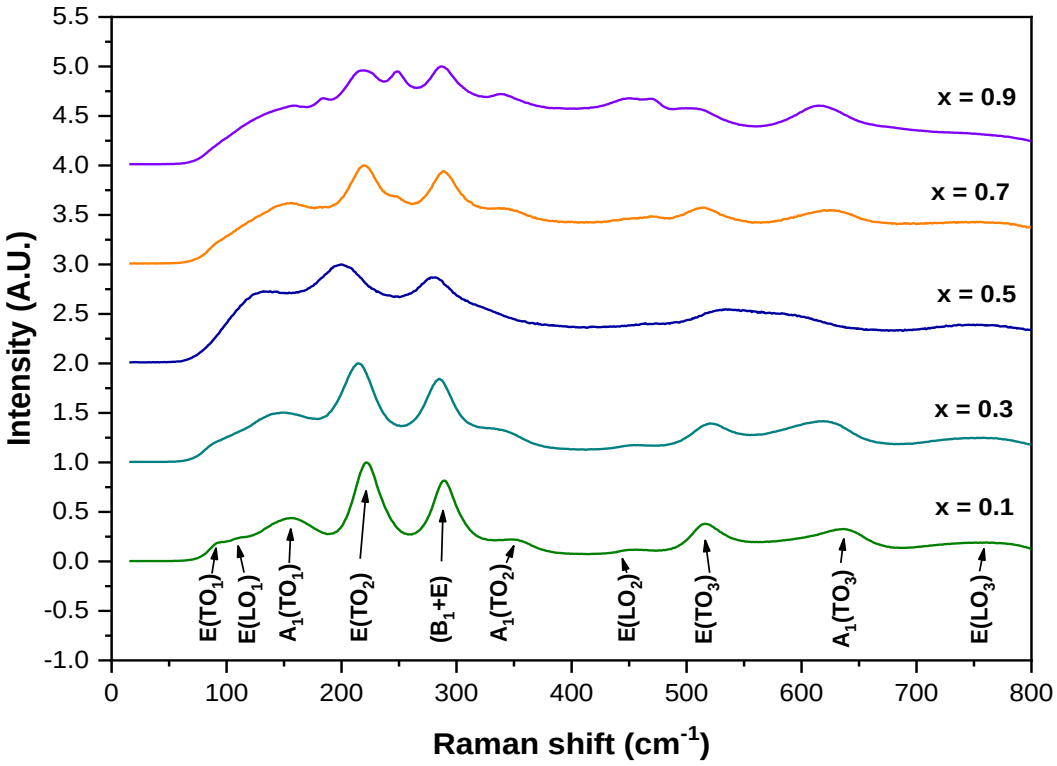


Figure V.18.b: Spectres Raman des poudres PC_xT ($0,1 \leq x \leq 0,9$) préparés par voie hydrothermale.

En outre, on peut observer l'apparition des bandes Raman 158, 183, 227, 250, 339, 472 cm^{-1}, caractéristiques de la phase orthorhombique de $CaTiO_3$ dans la zone mophotropique pour des teneurs en calcium x = 0.7 et 0.9 (figure V.18.c), avec une intensité de ces modes qui augmente avec l'augmentation du taux de Ca inséré, mettant en évidence la présence de deux phases orthorhombique et pseudo-cubique. Cette analyse de spectre Raman confirme les résultats de diffraction des rayons X obtenus pour ces composés.

Dans le $CaTiO_3$, on peut observer l'existence de modes actifs de phonons (180, 228, 246, 288, 339, 480, 494 et 640 cm^{-1}), suggérant une structure ordonnée à court terme (figure V.18.c). La bande observée à 641 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration d'étirage symétrique Ti–O. Balachandran et al. [90] attribuent également une bande de 639 cm^{-1} à l'étirement Ti–O. Les bandes à 480 et 494 cm^{-1} sont affectées aux modes de torsion Ti–O (flexion ou vibration interne de la cage d'oxygène), en accord avec Hirata et al. [91] et Balachandran et al. [90]. Les bandes de la région 225 – 340 cm^{-1} sont provisoirement attribuées aux modes associés aux rotations de la cage d'oxygène et la bande à 180 cm^{-1} est principalement due au mouvement des ions du site A.

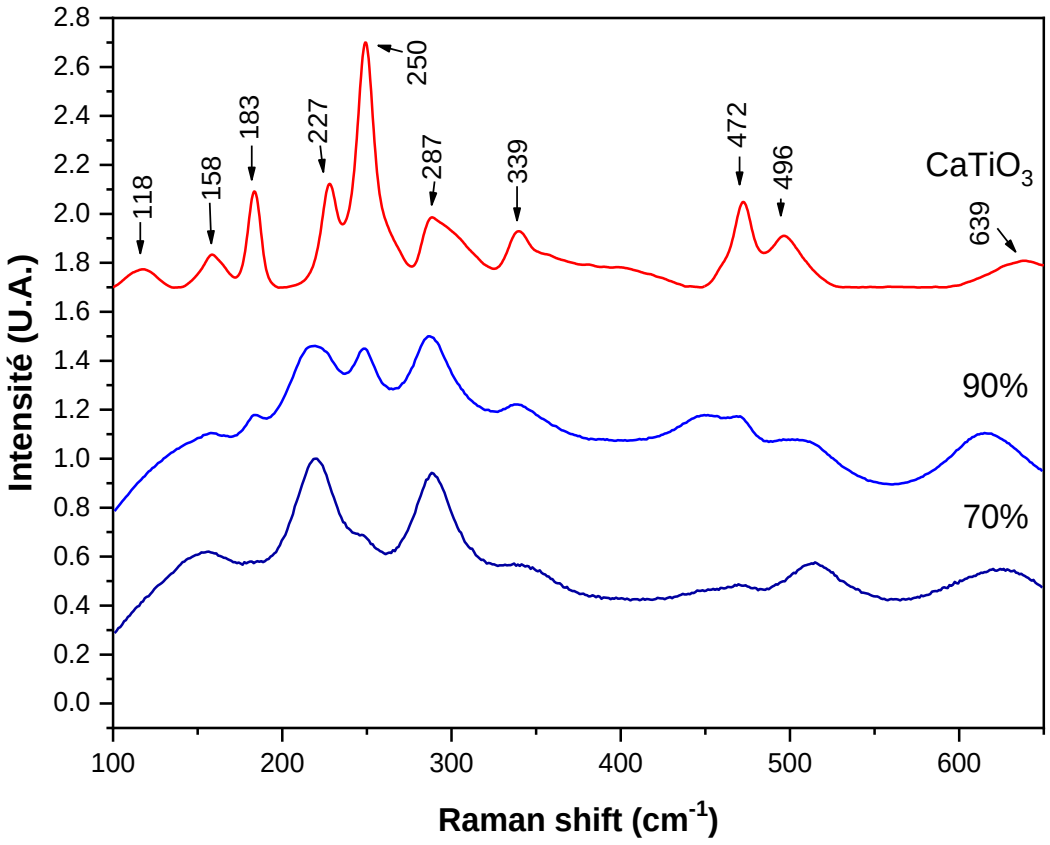


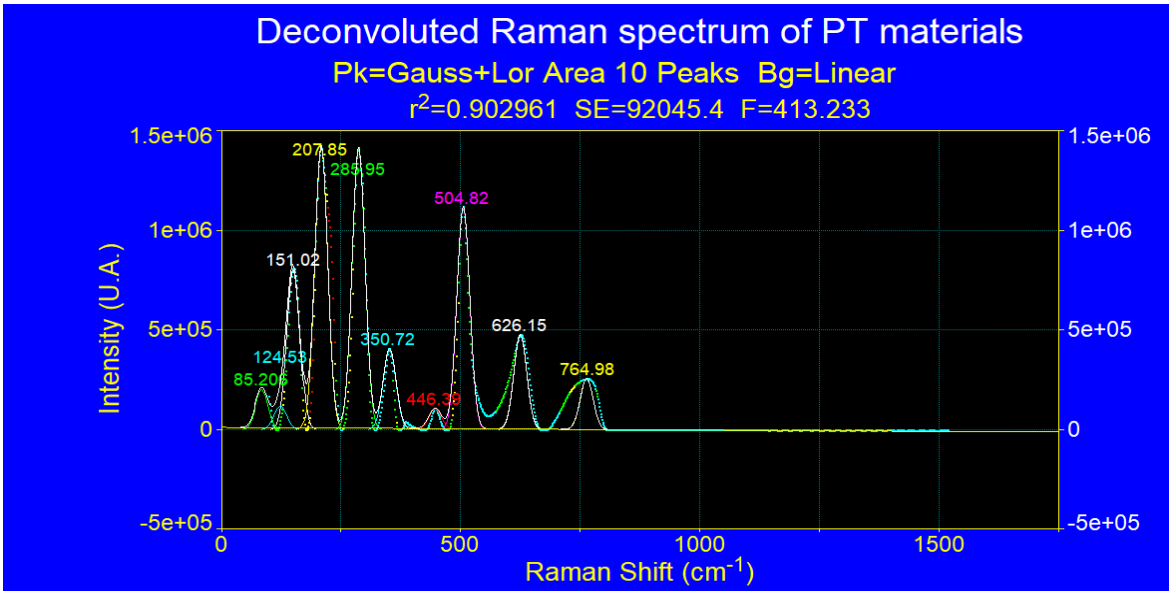
Figure V.18.c: Spectres Raman de $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ (x= 0,7 ; 0,9 et 1).

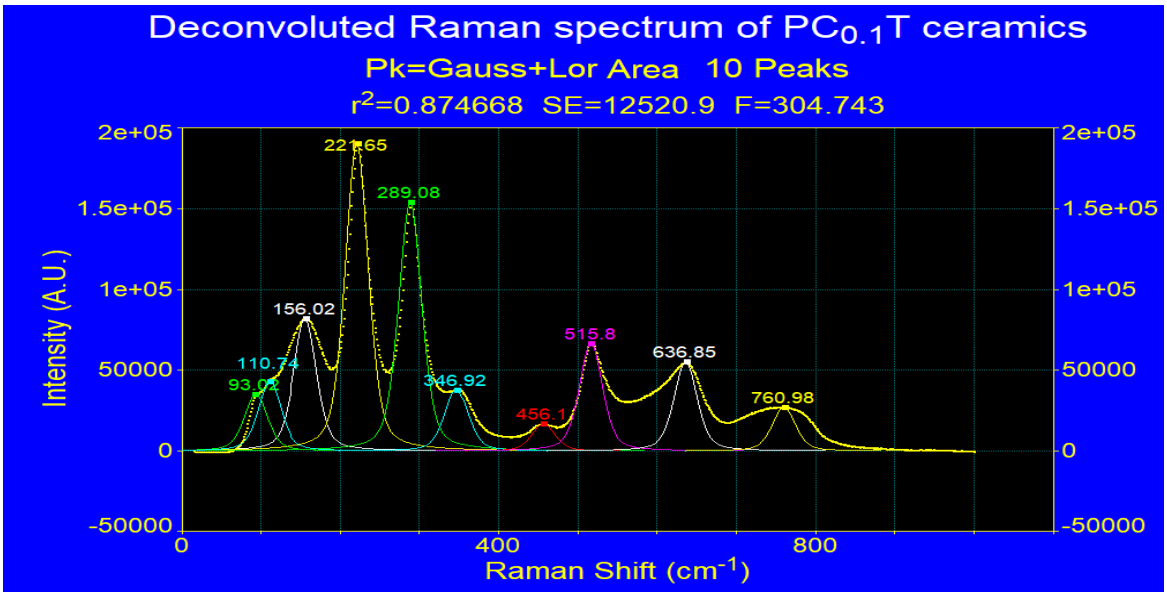
V.3.3.1 L'ajustement des spectres Raman

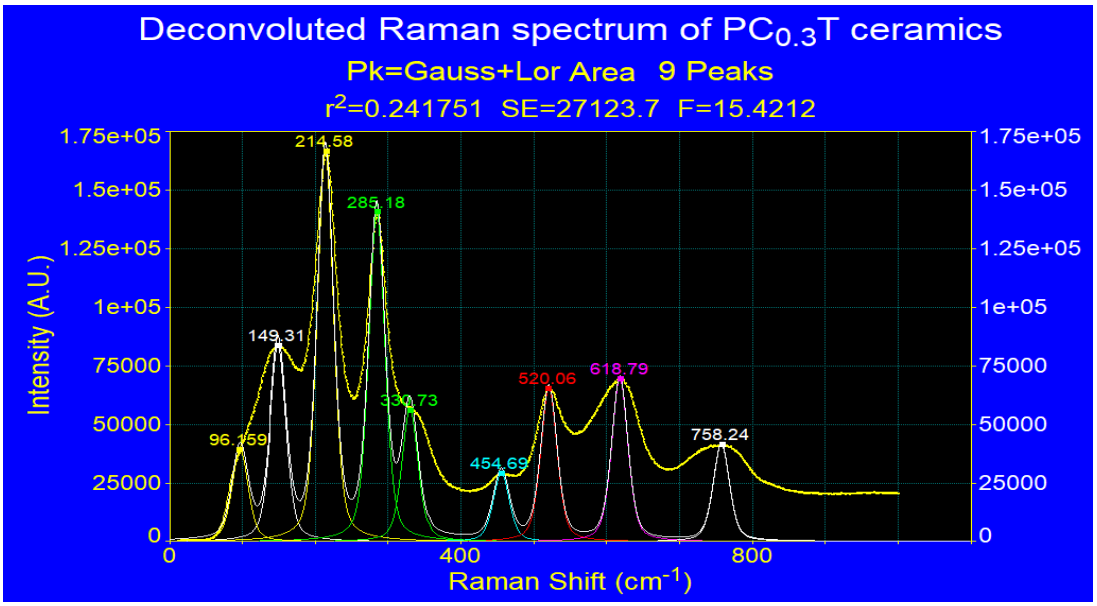
Pour mieux analyser les spectres Raman obtenus, nous les avons ajustés pour déterminer les paramètres de chaque mode qui sont :

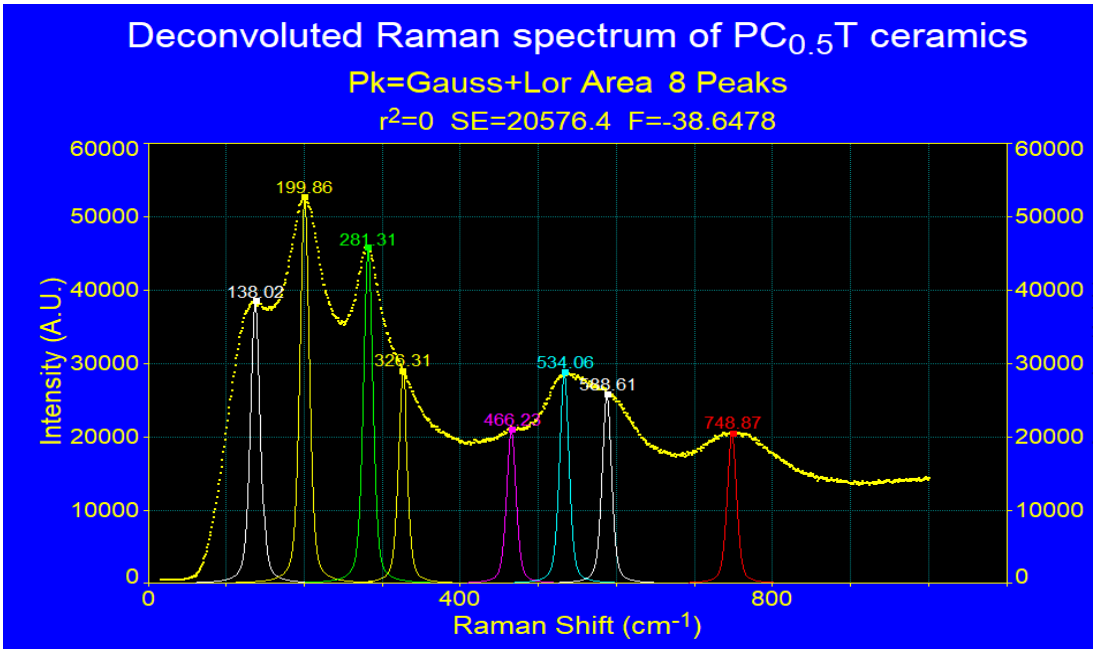
- La largeur à mi-hauteur FWHM (Full Width at Half Maximum)
- La position du centre des modes des vibrations (fréquence).
- L'intensité des modes optiques phoniques.

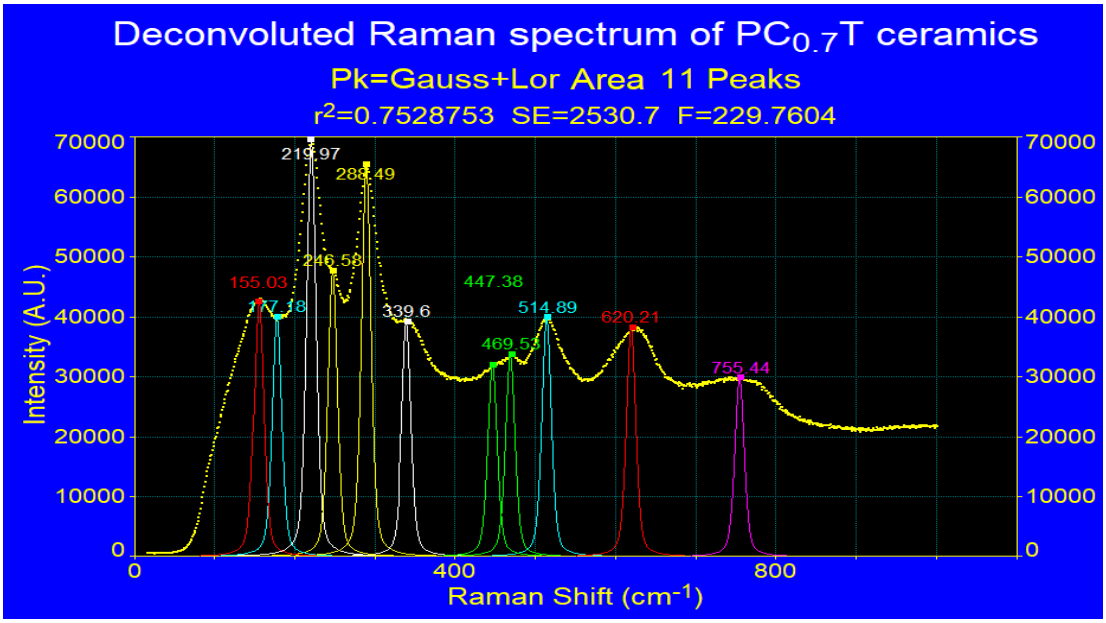
La figure V.19 présente des modes Raman des composés $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ (x = 0 à x = 1) déconvolués avec le logiciel Peakfit [92] ajustées par des profils de la fonction (Gauss+ Lorenz) corrigés par le facteur de Bose-Einstein, qui étaient nécessaires pour reconstruire les spectres expérimentaux, Afin de mettre en évidence les multiples variations dans le comportement des modes en fonction de la teneur de calcium inséré.






Deconvoluted Raman spectrum of PC0.3T ceramics
Pk=Gauss+Lor Area 9 Peaks
r2=0.241751 SE=27123.7 F=15.4212
Intensity (A.U.)
Raman Shift (cm-1)
214.58
285.18
149.31
330.73
520.06
618.79
96.159
454.69
758.24


Deconvoluted Raman spectrum of PC0.5T ceramics
Pk=Gauss+Lor Area 8 Peaks
r2=0 SE=20576.4 F=-38.6478
Intensity (A.U.)
Raman Shift (cm-1)
199.86
281.31
138.02
326.31
534.06
568.61
466.23
748.87


Deconvoluted Raman spectrum of PC0.7T ceramics
Pk=Gauss+Lor Area 11 Peaks
r2=0.7528753 SE=2530.7 F=229.7604
Intensity (A.U.)
Raman Shift (cm-1)
219.97
288.49
246.58
155.03
177.18
447.38
339.6
514.89
620.21
469.53
755.44

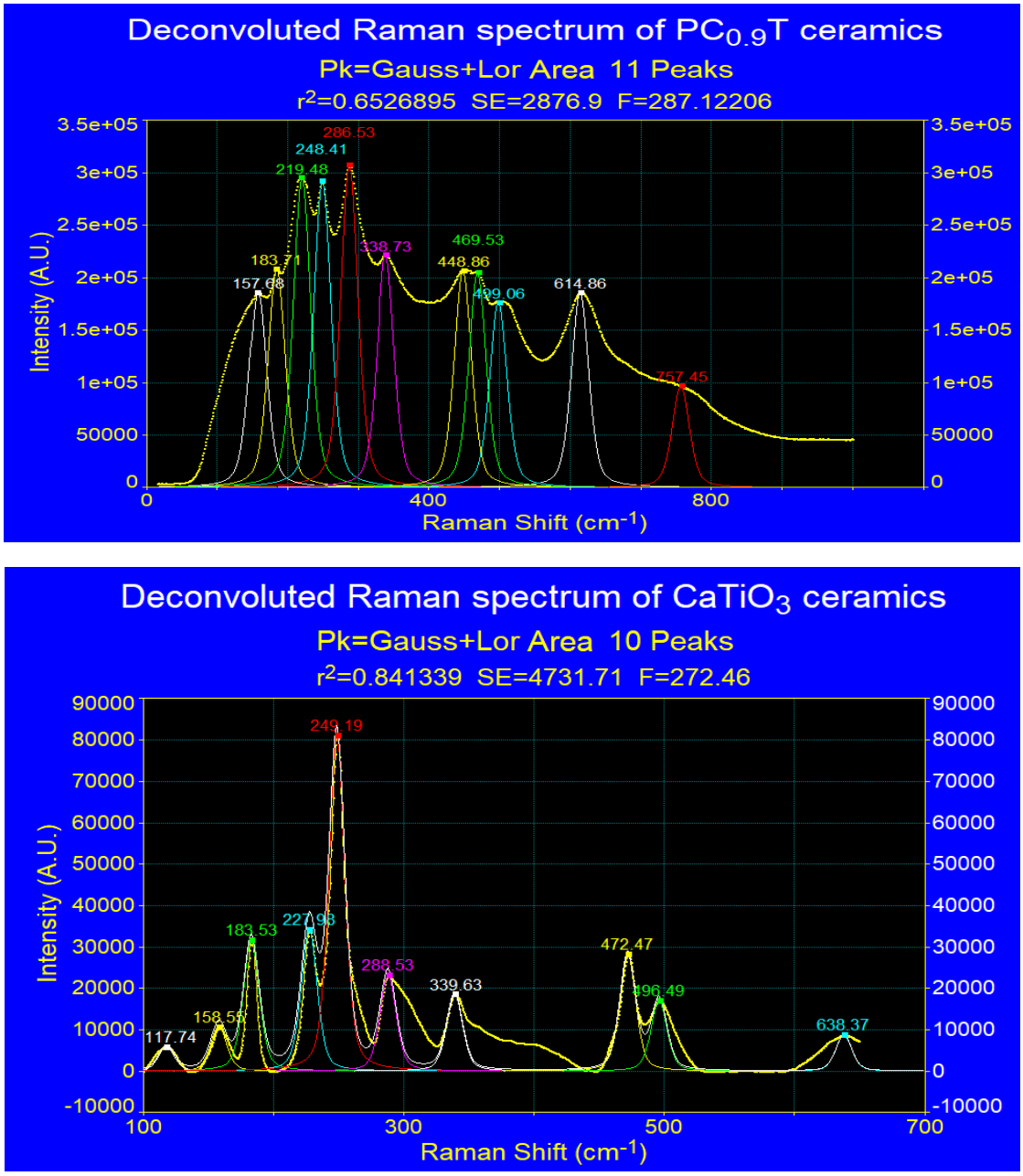


Figure V.19: Déconvolution du spectre Raman des composés $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ (x = 0,0 ; 0,1 ; 0,3 ; 0,5 ; 0,7 ; 0,9 et 1) obtenus par la voie hydrothermale.

Nous reportons la fréquence du pic Raman dans la figure V.20.a et la FWHM dans la figure V.20.b pour les deux modes doux les plus bas $A_1(TO_1)$ et $E(TO_1)$ situés dans la région d'environ 150 et 85 cm^{-1}, respectivement, qui présentent une signature claire du changement induit dû à l'incorporation de calcium. Ces deux modes n'apparaissent pas sur les spectres Raman pour teneurs supérieur à 50% en Ca en raison de la structure pseudo-cubique de ces échantillons comme mentionné ci-dessus. En effet, au cours de la transition de la phase quadratique vers la phase pseudo-cubique, le mode doux $E(TO_1)$ se déplace vers les hautes fréquences, alors que le mode $A_1(TO_1)$ a tendance à se déplacer vers des nombres d'onde plus

faibles [93], ce qui a déjà trouvé et confirmé pour les composés PS_xT. Lorsque la teneur en strontium passe de 0 à 50 % (en moles de Sr), la figure V.18.a confirme clairement cette caractéristique.

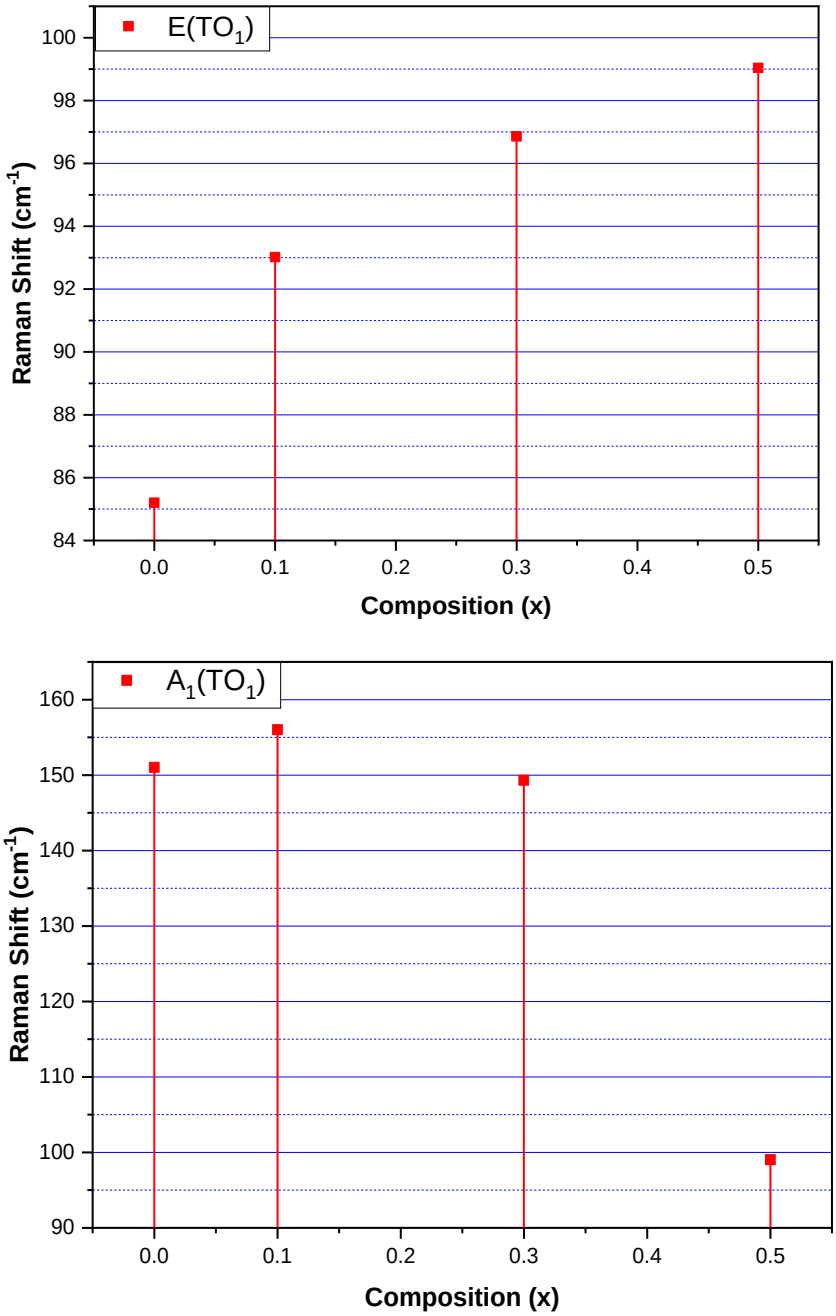


Figure V.20.a: Variation des fréquences des modes $E(TO_1)$ et $A_1(TO_1)$ en fonction du taux de calcium.

Par ailleurs, ce changement de position s'accompagne d'un changement au niveau de la FWHM (figure V.20.b). Pour le mode $E(TO_1)$, une augmentation de la FWHM a été observée, en revanche, l'amortissement (largeur à mi-hauteur) du mode $A_1(TO_1)$ reste

inchangé et diminue de plus de 30 % en Ca. Le comportement de la fréquence et l'amortissement de ces deux modes ont déjà été observés par F.Z. Fadil et al. [94] dans des échantillons PT purs et dopés au Mg, lors de la transition tétragonale- pseudo cubique.

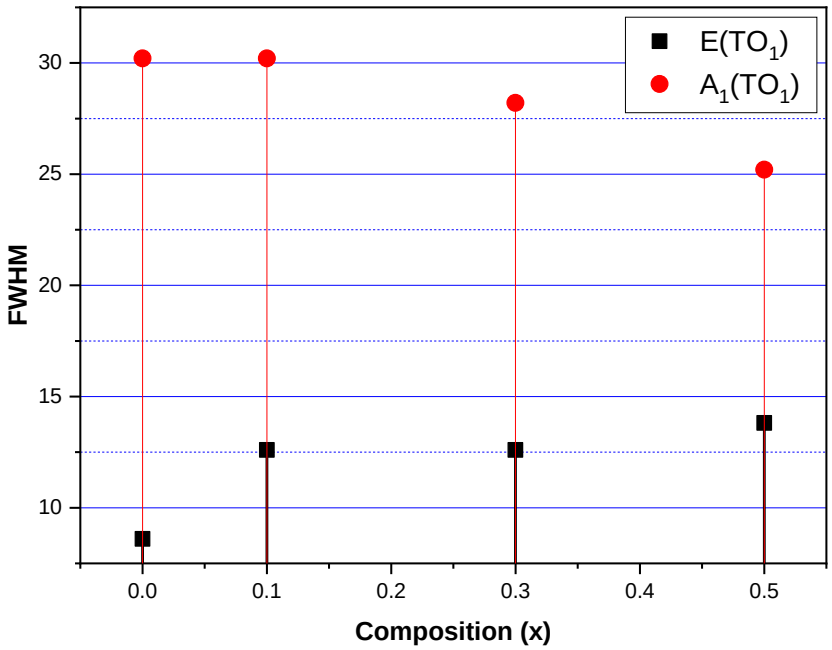


Figure V.20.b: Variation de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des modes $E(TO_1)$ et $A_1(TO_1)$ en fonction du taux de calcium.

De plus, pour la phase pseudo-cubique (x = 0,5), on observe une diminution progressive des mode phonons caractéristique de cette phase, et on note la présence des modes des vibrations 158, 183, 227, 250, 339, 472 cm^{-1} caractéristique de la phase orthorhombique dont l'intensité qui augmente avec l'augmentation de la concentration du calcium, il est possible de conclure que la phase orthorhombique – pseudo cubique coexiste à x = 0,6 - 0,9, ce qui est également observé dans les résultats DRX. D'autre part, les changements observés des positions des pics (figure V.20.a), accompagnés par des modifications des FWHM pour tous les modes étudiés (figure V.20.b) caractérisent l'incorporation de calcium dans la structure du titanate de plomb ($PbTiO_3$).

V.3.4 Caractérisation microstucturale

Les micrographies de nos échantillons ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage modèle Quanta 200 FEL équipé de sonde EDAX pour microanalyse de surface avec un grossissement optique allant de 20 à 10^6 et une résolution de 3.5 nm. La caractérisation des composés PC_xT par MEB a pour objectif d'étudier l'influence du taux de

Ca sur la morphologie et la taille des grains des échantillons $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ (pastilles) frittées à 1100°C pendant 4 heures.

V.3.4.1 La mise en forme et frittage des échantillons de PC_xT

La mise en forme et le frittage des composés $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ sont détaillés dans les paragraphes suivants :

- Pressage uniaxial à froid

La poudre des échantillons de composés $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ est mélangée à un liant organique (solution aqueuse d'alcool polyvinylique APV) pour faciliter le compactage de la poudre. Le mélange APV-poudre est ensuite séché à l'étuve à 60°C pendant deux heures et désagglomeré manuellement dans un mortier d'agate. La poudre obtenue est ensuite pressée sous forme de cylindre de 12 mm de diamètre, à l'aide d'une presse uniaxiale sous une pression de 10 tonnes.

- Frittage

Le traitement thermique a été effectué selon le cycle de frittage conventionnel (défini au chapitre III), illustré à la figure V.21:

- Une montée en température avec une vitesse de 5°C/min
- Un premier palier d'une heure à 600°C.
- Un deuxième palier de quatre heures à 1100°C.
- Un refroidissement qui suit l'inertie du four jusqu'à la température ambiante.

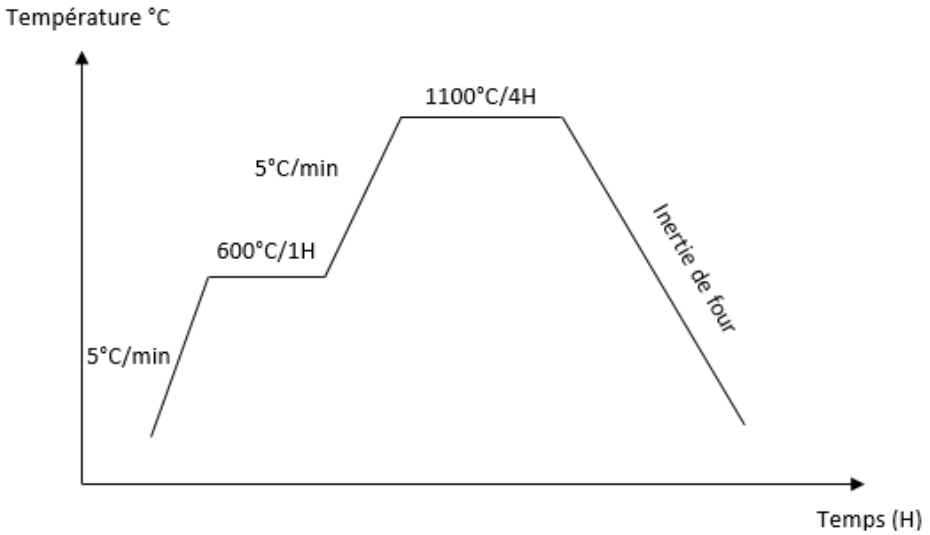


Figure V.21 : Cycle thermique de frittage des composés PC_xT élaborés par voie hydrothermale.

V.3.4.2 La photographie MEB des pastilles frittées de $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$

La figures V.22 présente la microstructure des différents échantillons des composés $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$).

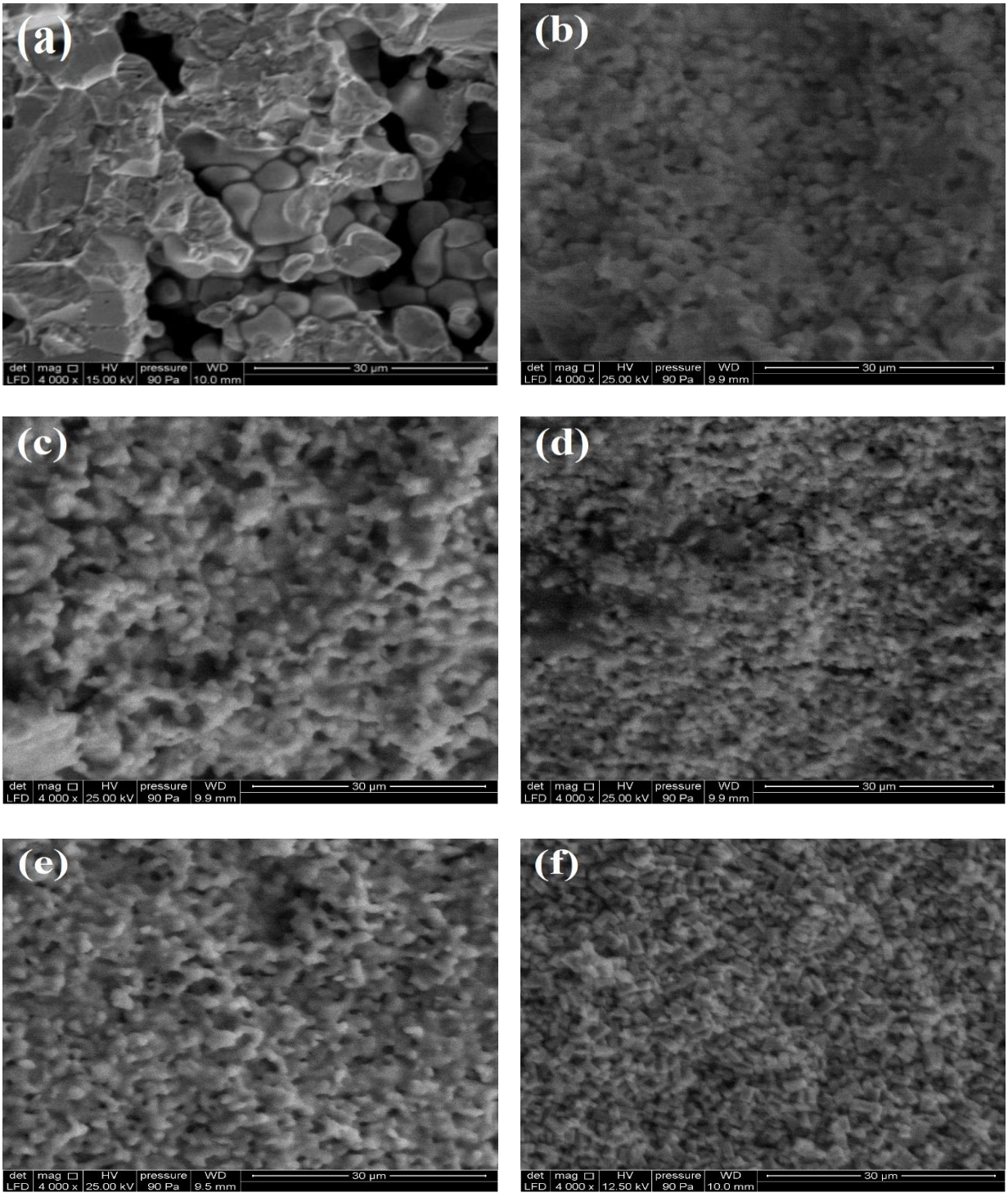


Figure V.22 : Micrographies par microscopie électronique à balayage des céramiques $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$: (a) x = 0,0 ; (b) x = 0,2 ; (c) x = 0,4 ; (d) x = 0,6 ; (e) x = 0,8 et (f) x= 1.

La planche (a) montre une distribution uniforme des grains avec l'existence de certaines porosités. L'insertion de calcium affecte la forme des grains et leur taille moyenne qui diminue lorsque le taux de Ca augmente (tableau V.5). (0,732µm pour PT pur et 0,308µm pour PC_xT, x=0,8).

La micrographie de l'échantillon $CaTiO_3$ pur (x = 1) montre que les grains sont denses, homogènes, bien distribuées et ont une forme quasi-orthorhombique avec une taille moyenne de 0,276 µm.

Tableau V.5: Taille moyenne des grains des échantillons $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ frittés à 1100°C pendant 4heures en fonction de x.

Taux en Ca (x%)	Taille moyenne des grains (µm)
0	**0,732**
20	**0,639**
40	**0,501**
60	**0,416**
80	**0,308**
100	**0,276**

La figure V.23 montre l'évolution de la taille des cristallites calculée à l'aide du diagramme de Williamson-Hall et la taille moyenne des grains des échantillons $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ frittés à 1100°C pendant 4 heures en fonction de la concentration en Ca^{2+}. D'après cette figure, la taille des cristallites et celle des grains subissent respectivement une diminution sous l'effet de l'insertion de Calcium. Ceci peut être interprété par le fait de l'incorporation par les ions Ca^{2+} en sites A (sites de Pb), diminue les paramètres de maille, le volume de la structure cristalline et des grains. Cette analyse qualitative par microscopie électronique à balayage confirme les résultats obtenus en DRX.

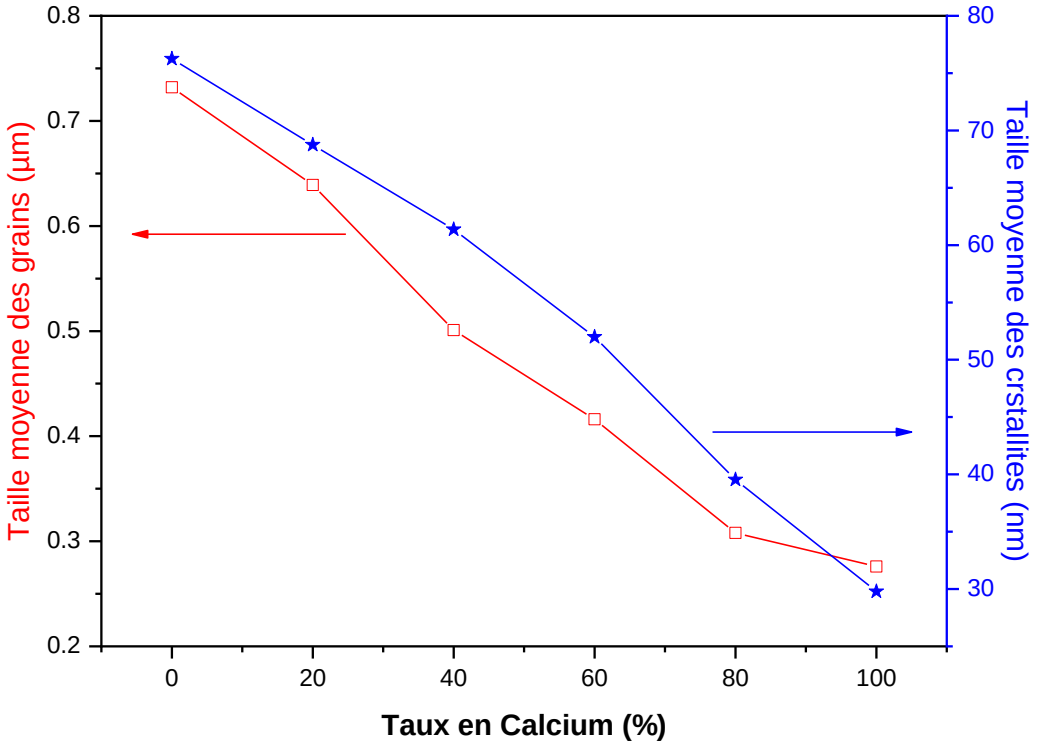
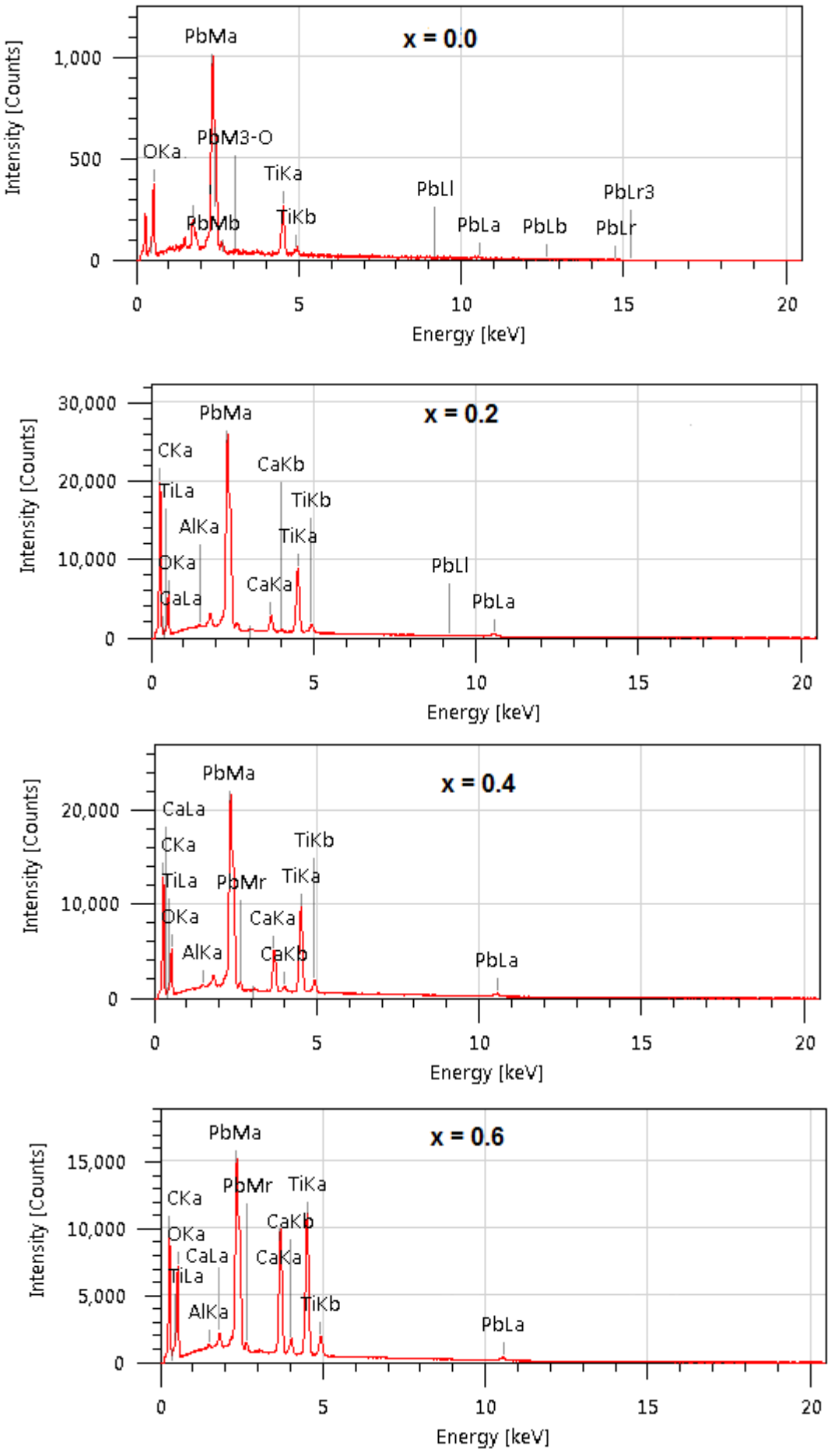


Figure V.23: Évolution de la taille moyenne des cristallites et de la taille moyenne des grains des échantillons $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ en fonction de la concentration en Ca.

V.3.5 Spectroscopie X à dispersion d'énergie (SDE) de $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$

Les spectres d'analyse de la spectroscopie X à dispersion d'énergie des composé $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ (x = 0,0 ; 0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8 et 1) frittés à 1100°C pendant 4 heures sont présentés sur la figure V.24. Cette technique de caractérisation a été utilisée pour étudier la stœchiométrie et déterminer la présence éventuelle d'éléments chimiques dans nos céramiques PC_xT. Les spectres obtenus montrent que toutes les raies caractéristiques d'éléments chimiques Pb, Ca, Ti et O sont présentes dans nos échantillons que nous avons synthétisés. En revanche, nous pouvons constater que l'intensité du Ca augmente avec l'augmentation de la teneur en calcium dans le PC_xT, ce qui permet de confirmer l'incorporation du Ca dans la matrice de titanate de plomb.


x = 0.0
PbMa
OKa
PbM3-O
TiKa
PbMb
TiKb
PbLl
PbLa
PbLb
PbLr3
PbLr
Intensity [Counts]
Energy [keV]
x = 0.2
PbMa
CKa
CaKb
TiLa
TiKb
AlKa
TiKa
OKa
CaKa
PbLl
CaLa
PbLa
Intensity [Counts]
Energy [keV]
x = 0.4
PbMa
CaLa
CKa
TiKb
TiLa
PbMr
TiKa
OKa
CaKa
AlKa
CaKb
PbLa
Intensity [Counts]
Energy [keV]
x = 0.6
PbMa
CKa
PbMr
TiKa
OKa
CaKb
CaLa
CaKa
TiLa
TiKb
AlKa
PbLa
Intensity [Counts]
Energy [keV]

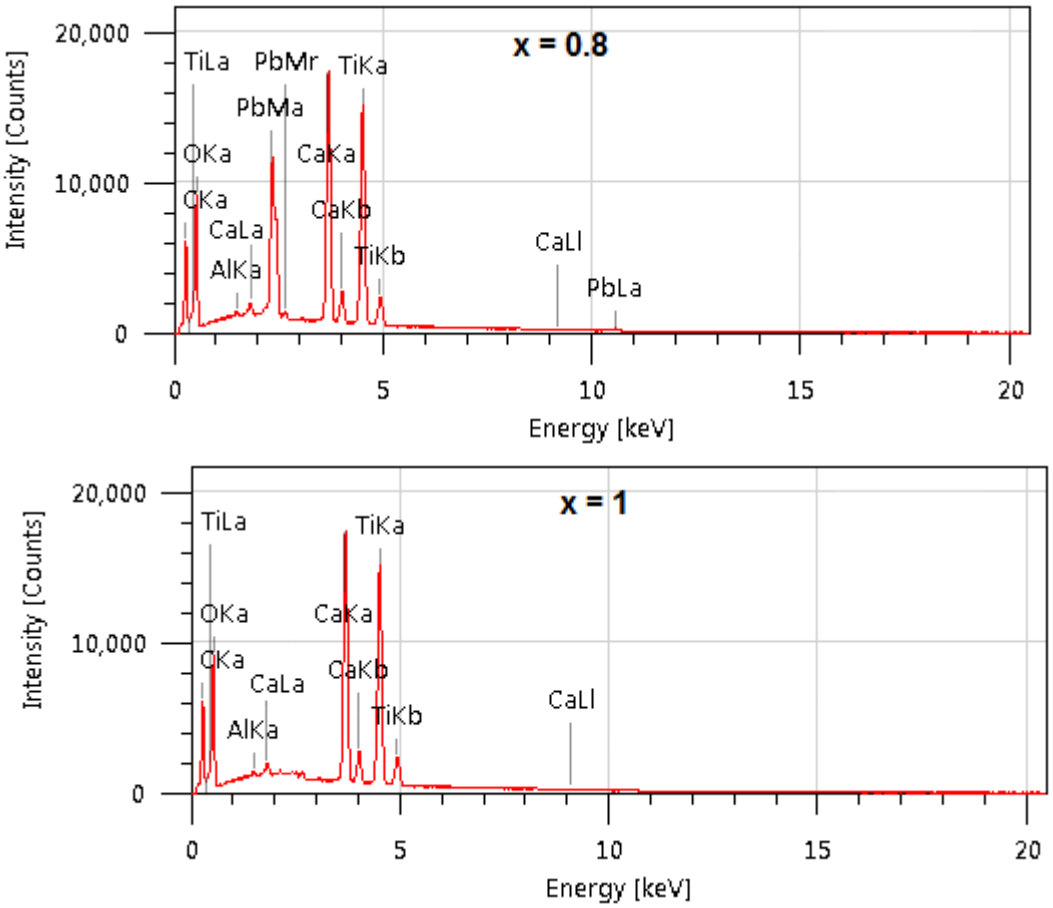


Figure V.24: Spectres d'analyse SDE des échantillons $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) préparés par voie hydrothermale.

L'évolution de l'intensité des pics majeurs des éléments O et Ti se situent dans la gamme d'énergie de 0 à 1 KeV ce qui ne permet pas d'observer clairement le changement d'intensité de ces pics. Cependant, l'intensité des pics caractéristiques du plomb diminue lorsque la concentration en calcium augmente, mettant en évidence la substitution de Ca par Pb. En plus, l'analyse montre que les échantillons sont purs et exempt de tout impuretés ou réduction de d'élément pendant le processus de synthèse ainsi que le traitement thermique, montrant ainsi l'efficacité de la méthode de préparation que nous avons choisie.

Le tableau V.6 présente les pourcentages massiques et atomiques expérimentaux des éléments Pb, Ca, Ti, O donnés par SDE, à partir de divers éléments chimiques de formule chimique $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$.

Tableau V.6: Pourcentages expérimentaux massiques et atomiques des éléments Pb, Ca, Ti et O obtenus par l'analyse SDE pour les différents composés $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$.

	% massique				% atomique			
x%	**Pb**	**Ca**	**Ti**	**O**	**Pb**	**Ca**	**Ti**	**O**
0	58,820 ±0,10	0,0	20,640 ±0,03	20,540 ±0,03	24,78 ±0,01	0,0	20,75 ±0,05	53,47 ±0,05
20	52,96 ±0,11	1,10 ±0,02	19,15 ±0,04	26,43 ±0,06	19,35 ±0,02	4,91 ±0,01	20,28 ±0,03	53,41 ±0,13
40	46,57 ±0,11	5,17 ±0,03	20,81 ±0,05	27,44 ±0,07	14,25 ±0,02	9,86 ±0,02	20,65 ±0,03	54,10 ±0,14
60	34,49 ±0,10	10,98 ±0,04	19,14 ±0,06	34,21 ±0,09	7,98 ±0,01	16,20 ±0,03	21,96 ±0,04	53,70 ±0,16
80	22,65 ±0,08	14,65 ±0,05	19,04 ±0,06	41,71 ±0,10	4,07 ±0,01	19,82 ±0,03	20,84 ±0,04	53,35 ±0,18
100	0,0	22,85 ±0,02	19,02 ±0,18	57,13 ±0,10	0,0	25,43 ±0,02	20,45 ±0,02	52,90 ±0,07

L'analyse des résultats montre d'abord une augmentation en pourcentage massique du Calcium et la diminution de celle de Plomb (figure V.25), mettant en évidence l'incorporation du calcium dans le $PbTiO_3$ à la place du plomb (incorporation du site A de la structure ABO_3). On remarque aussi une légère diminution du pourcentage massique du titane pour des taux supérieurs à 60% en Ca. Cette diminution observée après 60% en Ca peut être expliquée par saturation de substitution de Pb par Ca dans la maille, on peut mettre en évidence que les ions Ca^{2+} intègrent à la fois les sites A et/ou les sites B.

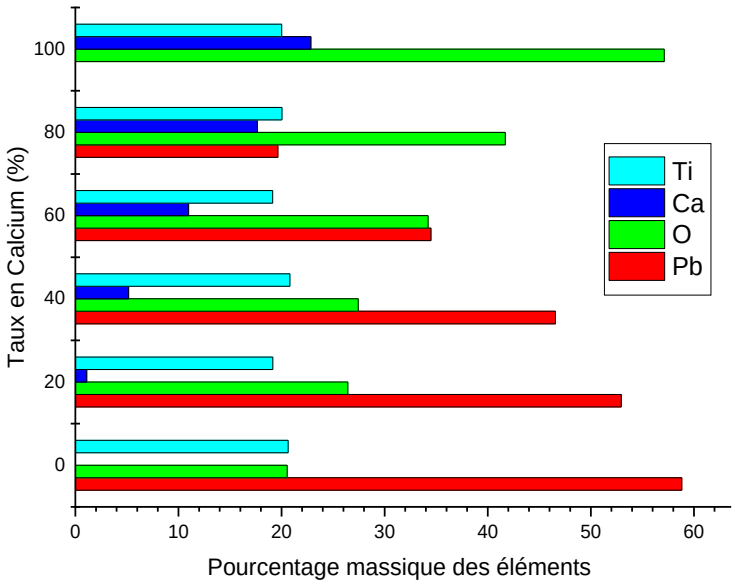


Figure V.25: Variation du pourcentage massique des éléments (Pb, Ca, Ti et O) obtenus par l'analyse SDE.

V.3.6 Caractérisation diélectrique

V.3.6.1 Evolution de la permittivité diélectrique ε_r, de $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ en fonction de la température

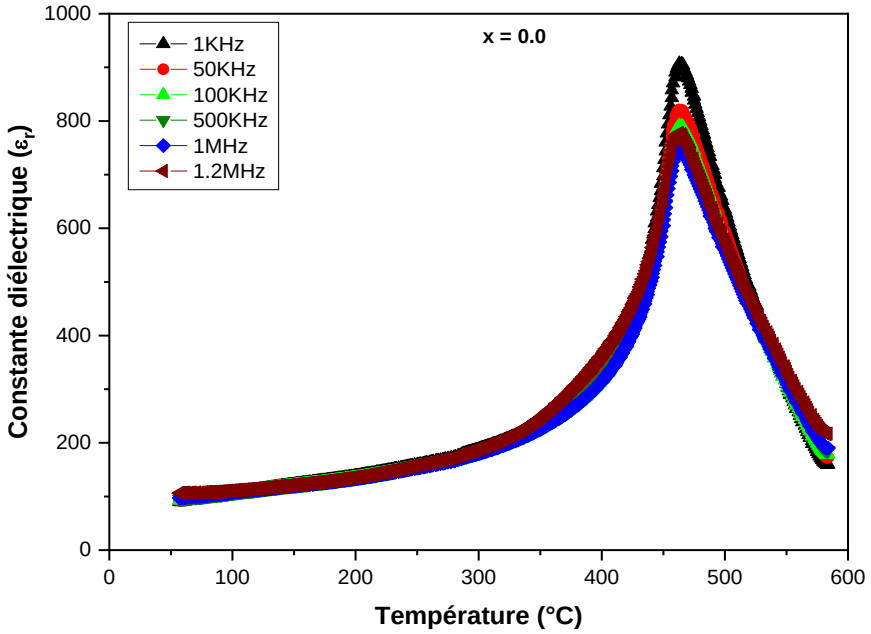
Les mesures diélectriques ont été effectuées sur des pastilles de composition $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ (x = 0 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,4 ; 0,5 et 0,6) d'un diamètre de 12 mm et d'une épaisseur d'environ 1 mm, frittées à 1100°C pendant 4 heures.

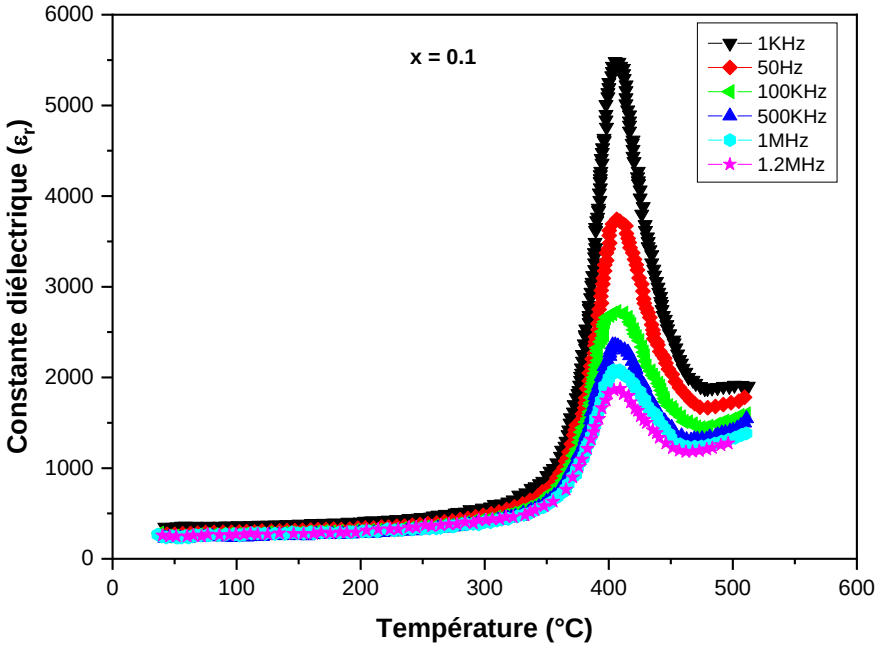
Ces pastilles ont été polies à l'aide d'un papier abrasif très fin, puis métallisées par une couche mince conductrice de laque d'argent formant ainsi un condensateur plan, qui sera séché par la suite à la température ambiante., Ces mesures ont été effectuées dans un four de type Nobertherm avec une vitesse de chauffage de 5°C/min et pour différentes fréquences (1KHz 1,2MHz), à l'aide d'un impédance mètre HP 4284A. L'ensemble est piloté par un ordinateur. L'évolution, en fonction de la température, de la partie réelle de la constante diélectrique relative $\varepsilon_r(T)$ (ou ε') ainsi que les pertes diélectriques correspondantes ont été enregistré.

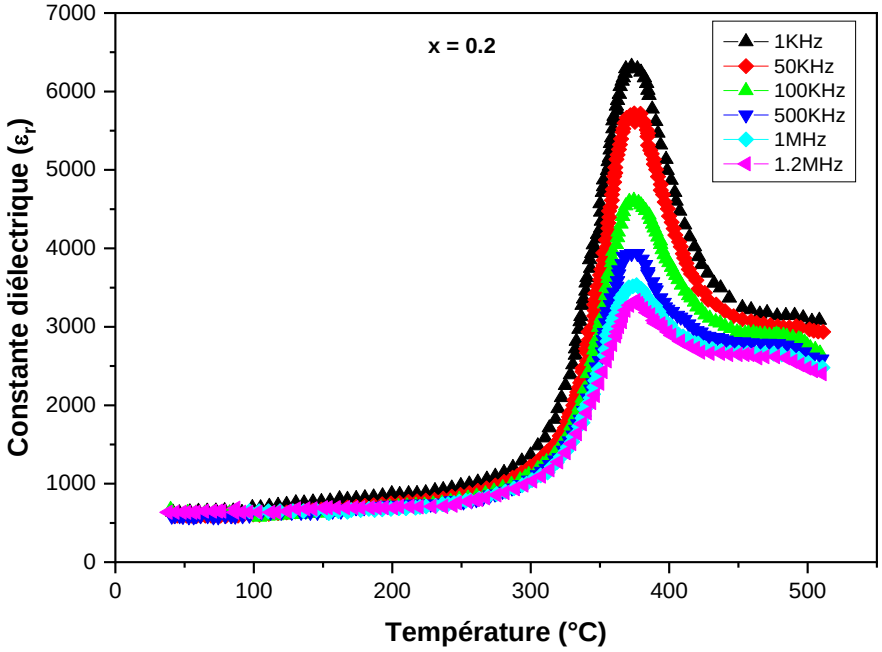
a. Mesures diélectriques :

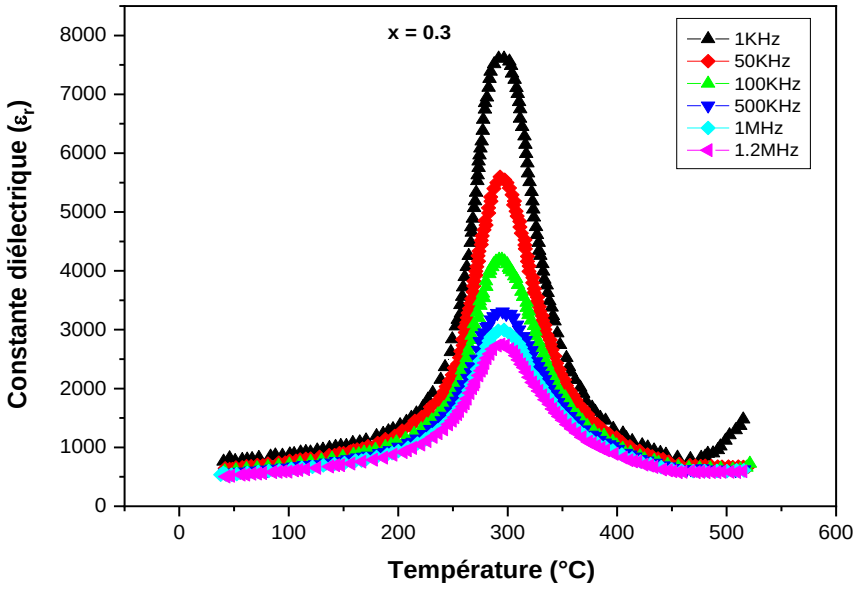
Le titanate de plomb présente une transition de phase ferroélectrique - paraélectrique marquée à une température, très élevée par rapport à la température ambiante, de 490°C, et une large quadracité d'environ c/a =1,064. Le calcium, un dopant isovalent très favorable à la diminution de la température de transition, et de la quadracité, et il fait varier la taille des grains ainsi la constante diélectrique. En effet, l'ajout de calcium augmente de façon significative la constante diélectrique, par contre ce dopant diminue la température de transition, la taille des grains et la tétragonalité.

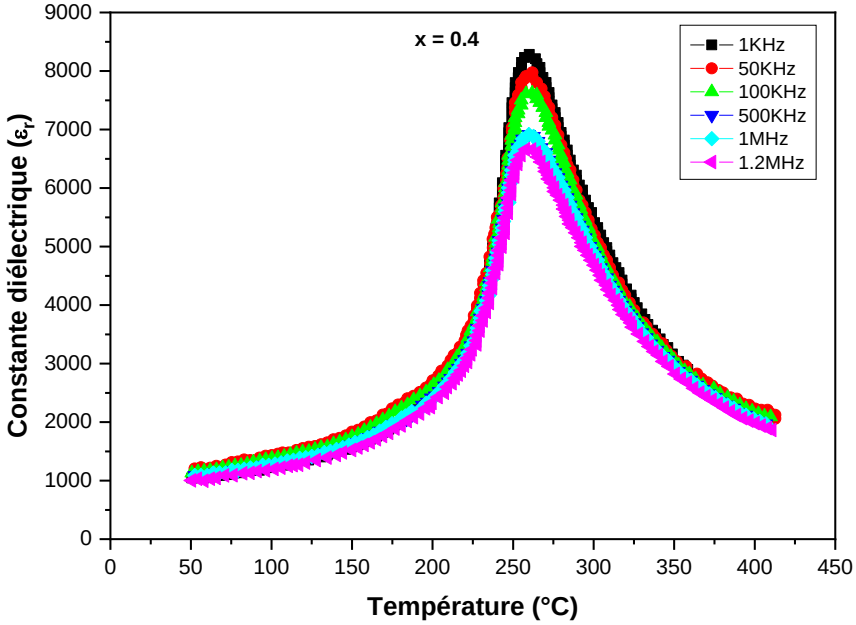
La figure V.26 montre les courbes de variation de la constante diélectrique εr enregistrées pour les échantillons PC_xT (x = 0 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,4 ; 0,5 et 0,6), sous différentes fréquences allant de 1KHz à 1,2MHz en fonction de la température avec une montée de 5°C/min sous air. On constate sur ces figures que la permittivité relative ε_r, augmente lorsque la température augmente et passe par un maximum ε_{rmax} à la température de transition, puis diminue. L'allure de la variation de la constante diélectrique ε_r à la température de transition qui est indépendante de la fréquence, ceci montre qu'il s'agit d'une transition ferroélectrique classique, passant ainsi de la phase ferroélectrique qui est polaire vers la phase para électrique apolaire.

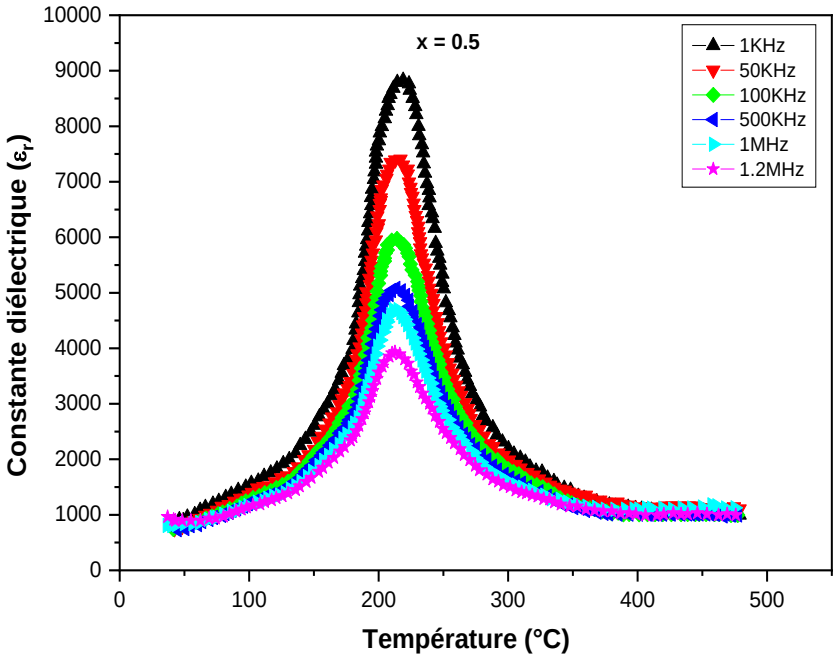

x = 0.0
1KHz
50KHz
100KHz
500KHz
1MHz
1.2MHz
Constante diélectrique (εr)
Température (°C)


x = 0.1
1KHz
50Hz
100KHz
500KHz
1MHz
1.2MHz
Constante diélectrique (εr)
Température (°C)


x = 0.2
1KHz
50KHz
100KHz
500KHz
1MHz
1.2MHz
Constante diélectrique (εr)
Température (°C)


x = 0.3
1KHz
50KHz
100KHz
500KHz
1MHz
1.2MHz
Constante diélectrique (εr)
Température (°C)


x = 0.4
1KHz
50KHz
100KHz
500KHz
1MHz
1.2MHz
Constante diélectrique (εr)
Température (°C)


x = 0.5
1KHz
50KHz
100KHz
500KHz
1MHz
1.2MHz
Constante diélectrique (εr)
Température (°C)

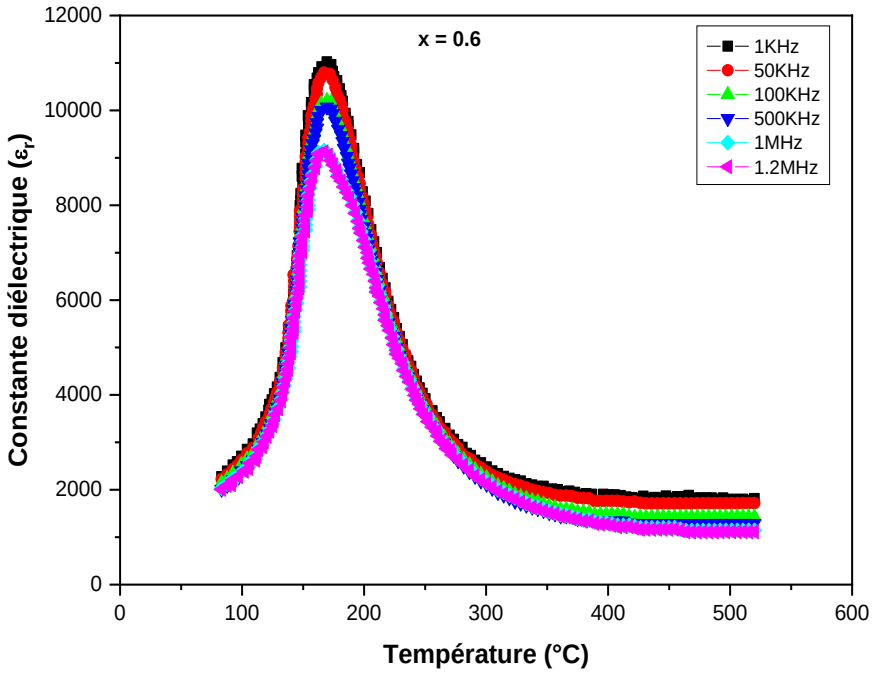


Figure V.26: Evolution de la constante diélectrique ε_r des composés PC_xT ($0 \leq x \leq 0,6$) préparés par voie hydrothermale et frittés à 1100°C pendant 4h en fonction de la température à différentes fréquences.

Pour x = 0 (figure V.26), lorsque la température augmente, la constante diélectrique augmente jusqu'à un point critique et passe par un maximum, ε_{rmax}, à la température de transition T_m, ce qui suggère qu'il s'agit de la transition de Curie ferroélectrique-paraélectrique. Nous remarquons également que les constantes diélectriques maximales diminuent légèrement en fonction de la fréquence, ce qui traduit un comportement normal. De plus, la valeur de la température de la transition ferro-paraélectrique (TFP), Tm, est pratiquement constante, ce qui conduit à la considérer comme indépendante de la fréquence.

Pour x = 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,4 ; 0,5 ; et 0,6, la permittivité diélectrique, ε_r, présente une évolution similaire à celle observée dans le cas du $PbTiO_3$ pur, bien que les valeurs de la permittivité diélectrique mesurées à différentes fréquences de mesure sont différentes. De plus, le pic de transition à la température de transition (Curie-Weiss), présente un caractère diffus. Au fur et à mesure que la teneur en calcium inséré augmente, la valeur de la température de transition T_m reste indépendante de la fréquence et les pics de la transition de la phase ferroélectrique à la phase paraélectrique deviennent de plus en plus étalés.

Cet étalement des pics peut être la résultante au caractère diffus de la transition. Ce caractère peut provenir d'un désordre plus ou moins important au sein des sites cationiques du

matériau. Mais certains auteurs révèlent que la transition de phase diffuse a été fortement liée à la présence d'une inhomogénéité chimique sub-microscopique au sein du matériau [95,96].

En effet, le calcium, ajouté au $PbTiO_3$, favorise la formation de nano-régions de natures chimiques différentes, rompant ainsi l'ordre ferroélectrique à longue portée.

Chaque mono-région formée apporte sa propre température de Curie lors de son refroidissement, la distribution de ces températures de transition locales révèle un maximum diffus de $\varepsilon_{r\,max}$.

b. L'effet du taux du Ca :

Le rapport molaire Pb/Ca a un effet significatif sur les propriétés physiques des composés PC_xT Le tableau V.7 regroupe les différentes valeurs correspondantes, à la température de transition T_m et la permittivité relative maximale $\varepsilon_{r\,max}$ ainsi la permittivité à température ambiante ε_r (R.T) en fonction de taux d'insertion de calcium pour deux fréquences de mesure (1KHz et 1,2MHz), enregistrées sur les échantillons de composition $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 0,6$).

Tableau V.7: Les propriétés physiques (T_m et ε_r) de $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 0,6$) obtenues à deux fréquences (1KHz et 1,2MHz).

Composition de Ca (%)	Frequency (KHz)	T_m (°C)	$\varepsilon_{r\,max}$	ε_r (R.T)
0	1	478,98	940,1797	112,3113
	1200	478,98	720,1341	87,4748
10	1	418,06	5525,0813	381,9628
	1200	418,06	1952,2546	244,0318
20	1	383,48	6403,7724	680,8134
	1200	383,48	3356,6165	480,6955
30	1	313,83	7765,9888	839,2278
	1200	313,83	2830,8281	526,0831
40	1	259,77	8352,7851	1270,5570
	1200	259,77	6671,0875	1020,1777
50	1	211,64	8853,2272	1200,6754
	1200	211,64	3958,1491	1031,5355
60	1	167,75	11003,7104	2397,9792
	1200	167,75	9103,5644	1869,2113

Pour mettre en évidence l'influence de calcium sur les propriétés diélectriques et en particulier la permittivité et la température de transition Tm du PC_xT, les résultats du tableau V.7 sont représentés sur les figures V.27 et V.28.

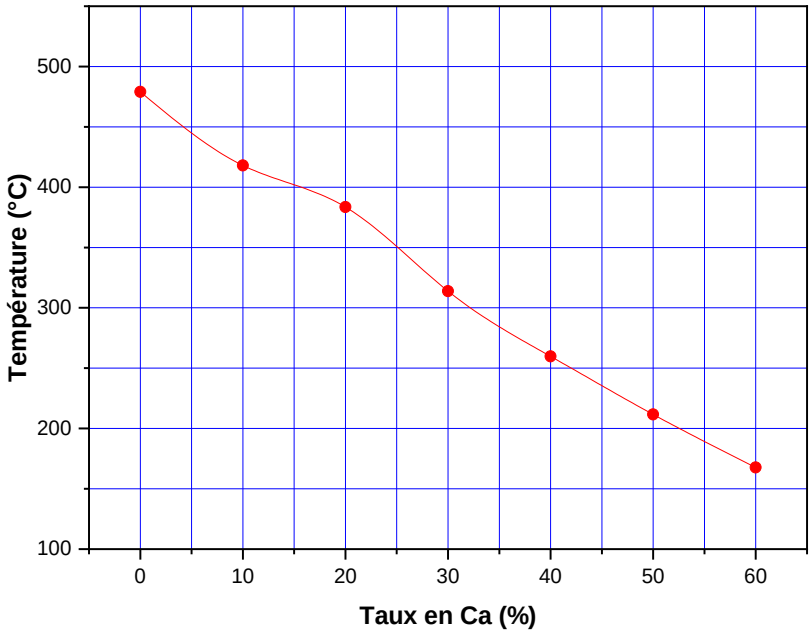


Figure V.27: Variation de la température de transition Tm en fonction du taux de Ca des composés $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 0,6$).

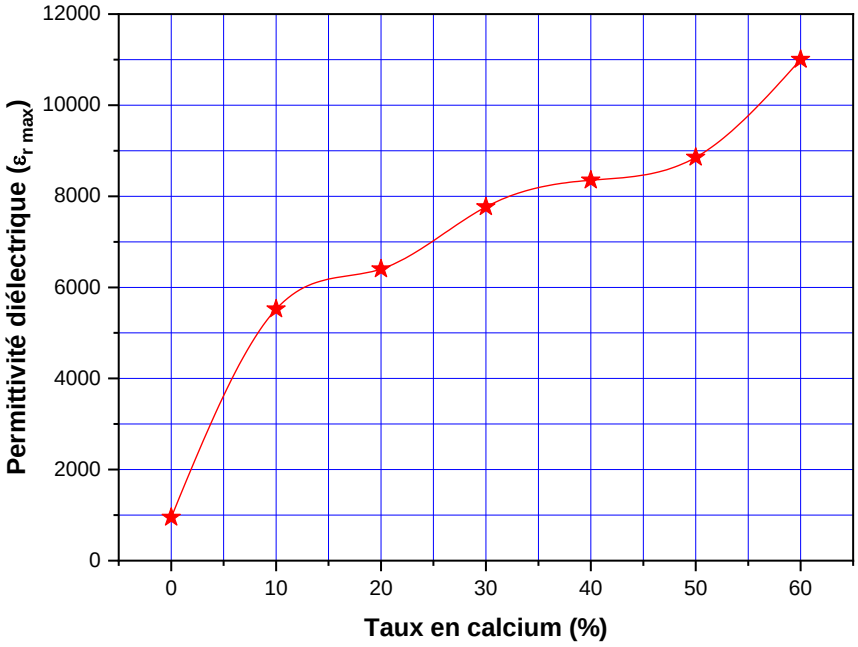


Figure V.28: Variation du maximum de la constante diélectrique relative des composés $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 0,6$) en fonction du taux de Ca pour une fréquence de 1KHz.

Les figures V.27 et 28 montrent respectivement l'évolution de la température de transition du maximum de la constante diélectrique et la variation de la permittivité maximal εr max pour une fréquence de 1KHz des composés $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$, en fonction de taux de Calcium. On observe que, lorsque le taux du Ca augmente, la température T_m diminue façon linéaire (figures V.27) et elle passe de T_m = 418,08°C pour x=10% à T_m = 167,65°C pour x=60%. Par conséquent, l'ajout de Ca déplace la valeur de Tc vers les basses températures. La diminution du point de Curie vers des températures plus basses montre bien l'incorporation de Ca^{2+} dans le site Pb^{2+}. La diminution de la température de Curie peut être due aux deux raisons suivantes :

1. Le rayon ionique du Ca^{2+} est plus petit que celui du Pb^{2+}, ce qui rend la phase tétragonale instable.
2. La température de Curie diminue avec la diminution de la taille des grains. Singh et al. [97] ont étudié l'effet du calcium sur les propriétés physiques du $PbTiO_3$ préparé par voie sol-gel, ils ont trouvé des températures de Curie plus basses que celles trouvées pour les matériaux préparés par voie hydrothermale. De même, Sawaguchi et al. [98] ont trouvé pour x=0.5 une température de Curie égale à 80°C, ceci explique l'effet de la méthode de synthèse sur la taille des grains et son influence sur la température de Curie [99].

D'autre part, avec l'augmentation de la teneur en Ca, la valeur de la permittivité diélectrique augmente de façon régulière (figures V.28). La valeur plus élevée de ε_r à 1KHz (basse fréquence) indique que la contribution provient des différents types de polarisations, c'est-à-dire électronique, ionique, dipolaire et des charges d'espace. Cependant, à haute fréquence, toutes ces différents types de polarisation ne suivent pas le champ. Le temps de relaxation important est principalement observé en raison de la polarisation des charges d'espace. Un comportement similaire en fréquence de la réponse diélectrique est observé dans d'autres matériaux ferroélectriques [100-102]. La polarisation des charges d'espace résulte de l'accumulation de charges aux limites des grains et aux interfaces des électrodes, elle est principalement due aux lacunes de plomb et d'oxygène mobiles [103]. En outre, l'augmentation de la permittivité diélectrique peut être interprétée par le fait que la substitution cationique du Pb dans le site A par les ions Ca^{2+}, ainsi par l'incorporation des ions de calcium dans les ions Pb et Ti des deux sites. L'effet de substitution cationique du Pb dans le site A par les ions Ba^{2+}, Sr^{2+} et La^{3+} a été rapporté par plusieurs chercheurs [104-106].

En dessous de la température de transition (T_m), la déformation de la structure pérovskite, sous l'influence de la température, s'accompagne d'un déplacement relatif des ions. Ceci génère la majeure partie de la polarisation spontanée à l'échelle du réseau. Ainsi, les ions Ti^{4+} et Pb^{2+} (ou Ca^{2+}) n'occupent pas respectivement le centre et les sommets du réseau, ils sont décalés dans une des directions principales du réseau cristallin. Ceci donne lieu à une polarisation spontanée qui devient de plus en plus importante jusqu'à atteindre une valeur maximale à Tc. Ces changements de polarisation avec T_m permettent d'expliquer la valeur de ε_{rmax} à cette température. Dans la théorie de Cochran et Anderson [107,108], la transition de phase ferroélectrique est traitée en termes de dynamique du réseau cristallin ; elle correspondrait à la diminution progressive de la fréquence d'un mode vibrationnel du réseau, appelé mode doux.

A Tm, la compensation entre l'interaction élastique à courte portée et l'interaction coulombienne à longue portée provoque une grande instabilité du réseau. Les ions se déplacent facilement au voisinage de Tm et la permittivité présente un maximum.

V.3.6.2 Pertes diélectriques

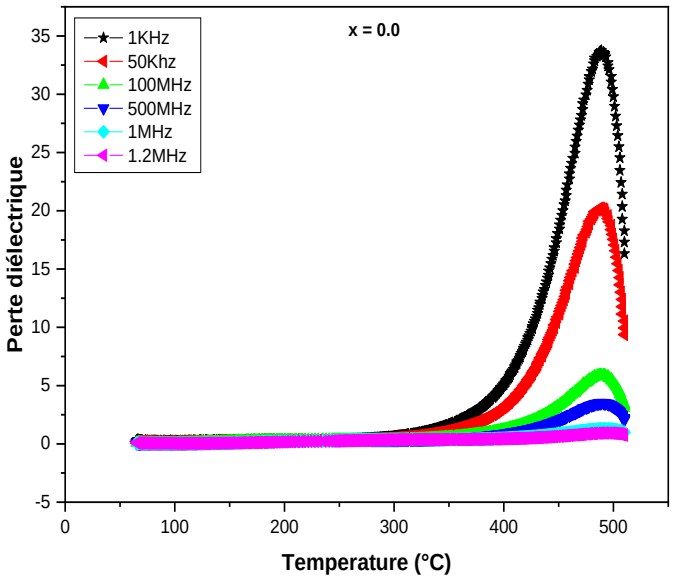
Les courbes de la figure V.29 montrent la variation du facteur de dissipation en fonction de la température à différentes fréquences de mesure pour les échantillons $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ (x=0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,4 ; 0,5 et 0,6) frittés à 1100°C pendant 4 heures.

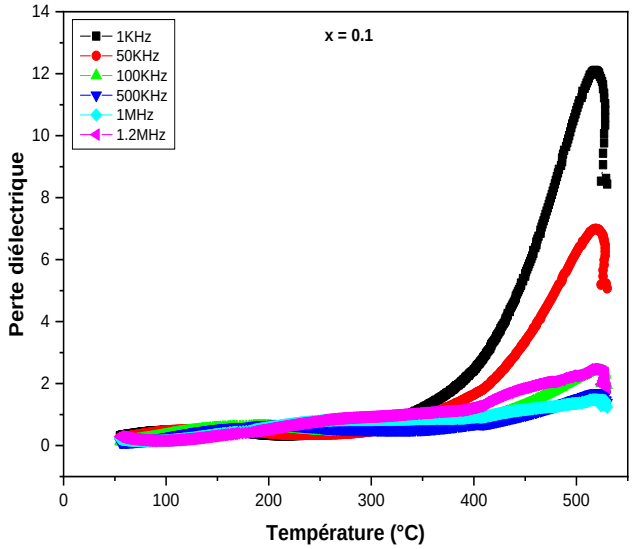
Les courbes présentent l'angle des pertes qui croit avec l'augmentation de la température jusqu'à atteindre une valeur maximale à la température de transition Tm, puis il diminue. Cette diminution engendrée par l'augmentation de la température conduit à une détérioration des propriétés du matériau qui sont liées au mouvement des murs de domaines [109, 110].

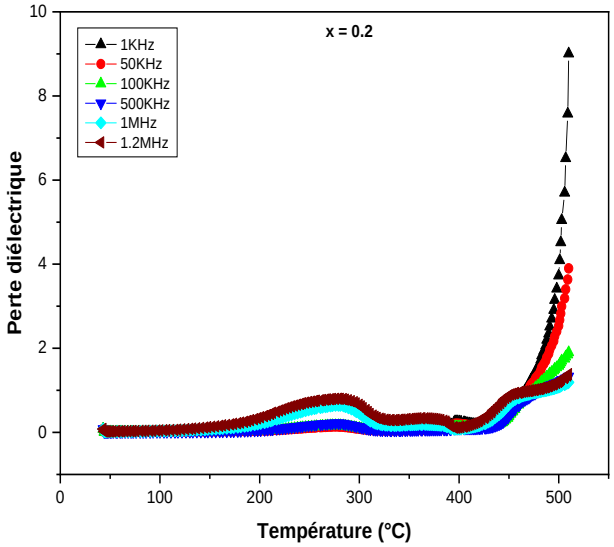
On remarque aussi que les pertes diélectriques augmentent très fortement dès que la température dépasse la température de transition pour les composés PC_xT, signe d'une augmentation considérable de la conductivité électrique à partir de cette température. Ce phénomène peut être attribué à la présence de porteurs de charge qui sont thermiquement actifs et qui produisent une conductivité significative et non négligeable lorsque la température augmente.

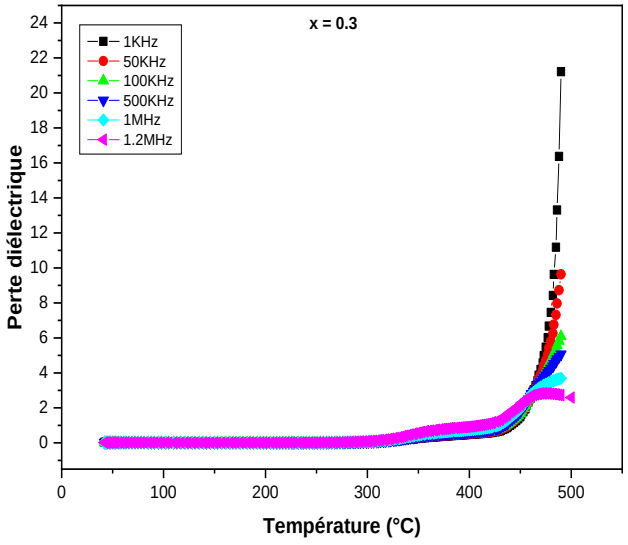
Elles révèlent également que les valeurs du facteur de dissipation diminuent lorsque la fréquence augmente, ce qui caractérise un comportement normal pour les ferroélectriques

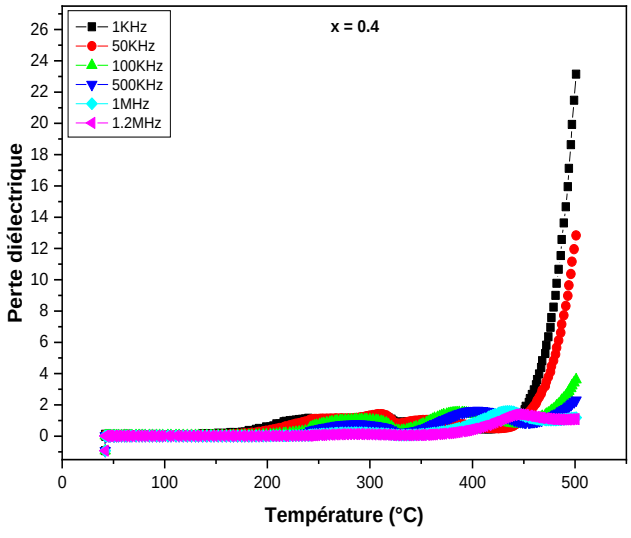
[111,112]. D'autre part, l'évolution de ces spectres diélectriques confirme le comportement non relaxant des matériaux.











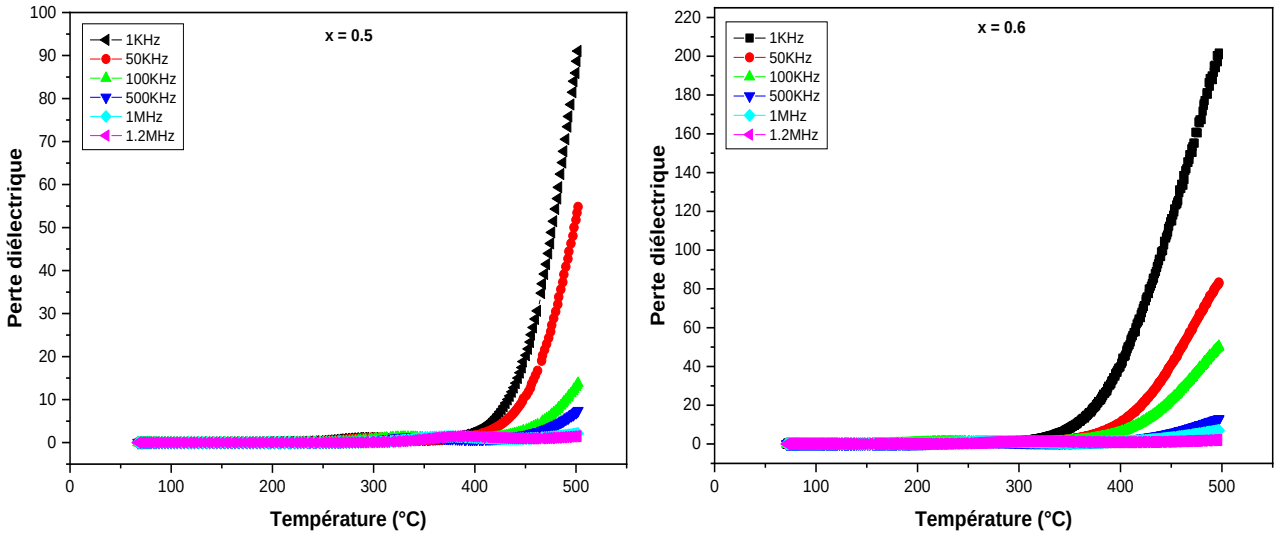


Figure V.29: Evolution des pertes diélectriques en fonction de la température et la fréquence pour les composés $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ frittés à 1100 °C pendant 4h.

Le tableau V.8 montre la variation des valeurs de pertes diélectriques correspondant à la température ambiante obtenues pour la fréquence de 1KHz des produits PC_xT (x = 0 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,4 ; 0,5 et 0,6) en fonction de la composition x du calcium inséré. La figure IV.30 illustre cette variation des pertes diélectriques en fonction de la teneur en Ca à la température ambiante (R.T).

Tableau V.8: Les pertes diélectriques des composés PC_xT en fonction du taux de Ca pour une fréquence de 1KHz.

Composition (%)	Tanδ (R.T)
0	0,8805
10	0,8998
20	0,9098
30	1,5764
40	2,0842
50	3,8634
60	8,0331

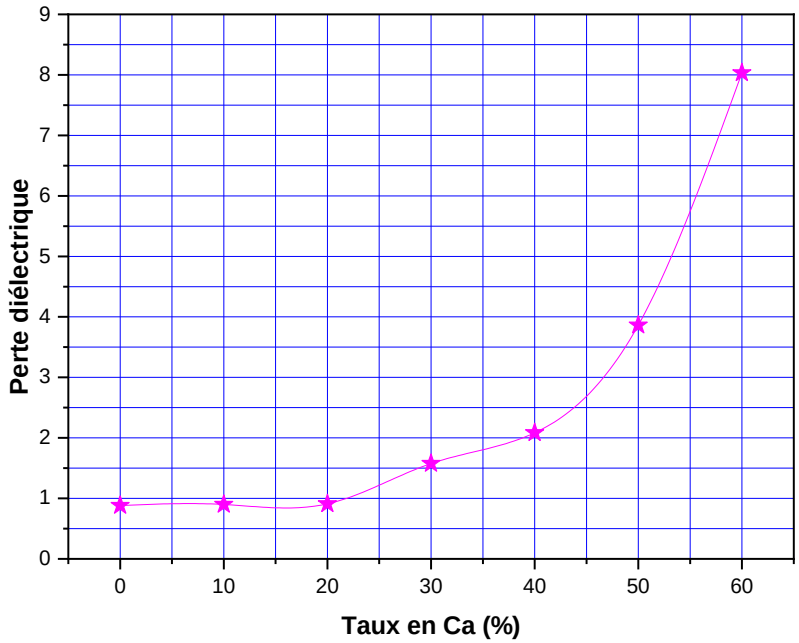


Figure V.30: Variation des pertes diélectriques en fonction du taux de Ca pour une fréquence de 1KHz.

Cette courbe de la figure V.30 montre que la variation des pertes diélectriques suit conformément l'évolution des constantes diélectriques pour chaque pourcentage en calcium inséré. Ceci est en bon accord avec la tendance que nous avons mentionné dans le chapitre IV, sur le PT dopé au Sr, qui dit que plus la permittivité diélectrique est élevée, plus les pertes sont élevées, ce qui permet de confirmer que les pertes intrinsèques contribuent fortement aux pertes totales dans ces matériaux.

V.3.7 Transition de la phase diffuse

V.3.7.1 La loi de Uchino modifiée

L'apparition d'une phase ferroélectrique est la raison pour laquelle il existe des transitions de phase structurelles. Ces transitions ont lieu dans une plage de température qui peut atteindre quelques dizaines de degrés, de sorte que les deux phases coexistent dans cette région. Ces transitions sont alors mieux décrites par une distribution de température critique.

Pour mieux expliciter le comportement des matériaux et mettre en évidence le caractère diffus de la transition, une modification de la loi d'Uchino a été proposée par N.S Echatoui et al [113] permettant de décrire la transition diffuse par la relation suivante :

$$\ln\left[\left(\frac{\varepsilon_{r\,max}}{\varepsilon_r}\right)-1\right]=\gamma\ln[T-T_m]-\gamma\ln(2\delta) \qquad \text{Equation V.5}$$

Avec :

- $\varepsilon_{r\,max}$: Constante diélectrique à la température maximale T_m ;
- γ : Constante, comprise entre 1 (ferroélectrique normal) et 2 (relaxeur) dont la valeur traduit le caractère plus ou moins diffus de la transition dans le matériau.

La courbe de $ln[(\varepsilon_{rmax}/\varepsilon_r) - 1]$ en fonction de $ln(T - T_m)$ des échantillons $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ (x = 0,0 ; 0,1 ; 0,3 et 0,6) à 1KHz est présentée sur la figure V.31.

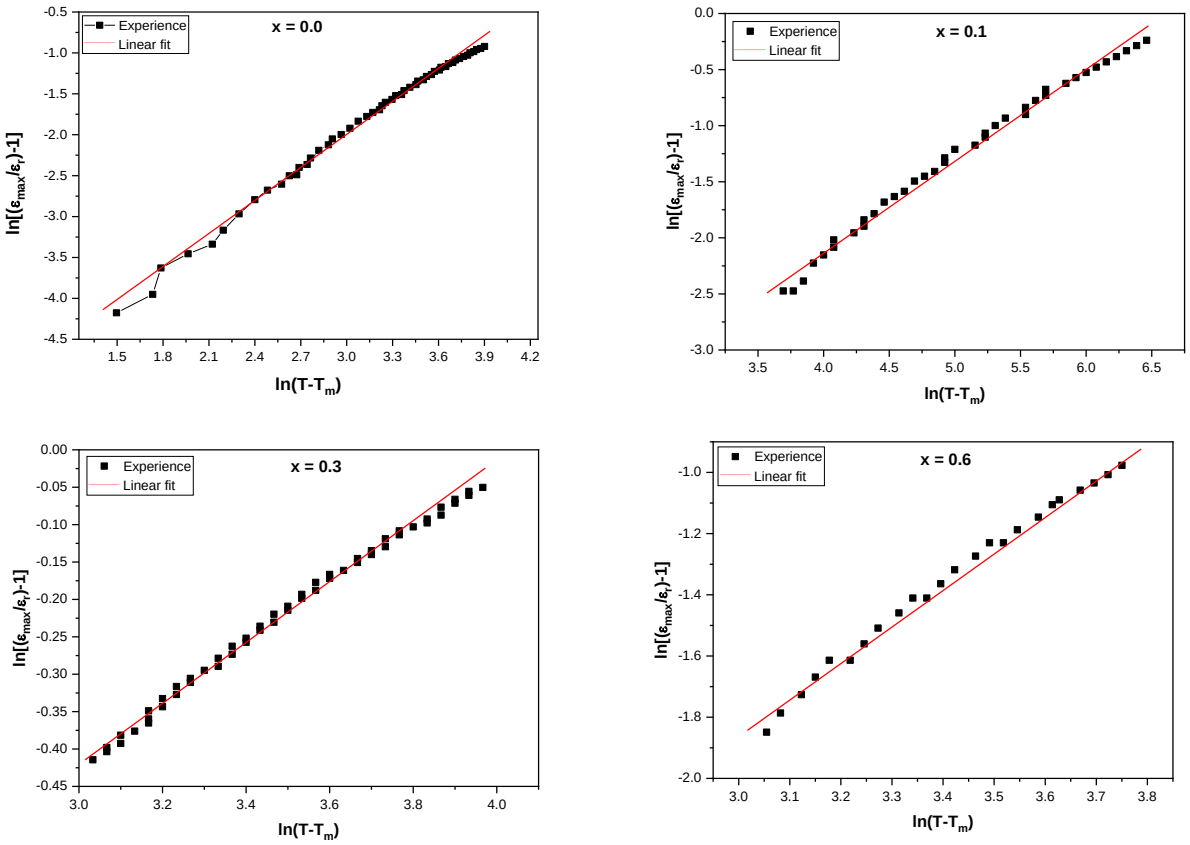


Figure V.31: Modélisation du comportement thermique paraélectrique ($T > T_m$) des céramiques $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ (x = 0,0 ; 0,1 ; 0,3 et 0,6) à 1 KHz.

L'ajustement linéaire pour tous les composés et les points expérimentaux s'alignent bien sur une droite, Ce qui montre que ces composés suivent bien cette loi de puissance modifiée, dont l'approche théorique permet la détermination du coefficient γ à partir de la pente de chaque courbe et qui mesure le degré de déviation du comportement thermique par rapport à la loi standard de Curie-Weiss. Les valeurs obtenues de γ et de δ sont indiquées dans le tableau V.9.

Tableau V.9: Valeurs de γ et δ des échantillons $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ en fonction de x à 1KHz.

Calcium (%)	**0**	**10**	**20**	**30**	**40**	**50**	**60**
γ	**1,192**	**1,207**	**1,318**	**1,489**	**1,587**	**1,598**	**1,779**
δ	**31,78**	**34,08**	**38,81**	**45,39**	**49,50**	**50,11**	**52,68**

On constate que les valeurs des paramètres γ et δ augmentent avec l'augmentation de taux de calcium inséré. L'augmentation de taux du calcium provoque la transition qui devienne de plus en plus diffuse, et que la valeur de γ évolue dans le même sens que δ. Ce comportement diffus est attribué probablement à la modification microscopique de la composition et le désordre local par la déformation du matériau en raison de la substitution du plomb par le calcium ayant des rayons ioniques différents.

V.4 Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'étude de l'influence de calcium sur les propriétés physico-chimiques et diélectriques de titanate de plomb. Des échantillons de composition $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ ont été élaborés par voie hydrothermale pour différentes concentrations ($0 \leq x \leq 1$). Nous avons présenté les méthodes et les résultats des caractérisations physico-chimiques que nous avons effectuées sur nos échantillons, par différentes techniques telle que la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie Raman, le microscope électronique à balayage (MEB), la spectroscopie X à dispersion d'énergie et l'étude des mesures diélectriques en fonction de la température.

On a présenté la caractérisation physico-chimique de la phase $CaTiO_3$ qu'on a obtenu pure à basse température (400°C) par la méthode hydrothermale. L'étude structurale par diffraction des rayons X a montré que cette phase est de structure orthorhombique du groupe d'espace Pbnm.

L'analyse par DRX, a montré que nos échantillons de composition $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ cristallisent dans la structure type pérovskite pure indiquant que Ca^{2+} de petit rayon s'insère dans la phase PT pour des taux de Ca inférieur à 50% ($x \leq 0,5$) entrainant une transformation cristallographique vers la phase pseudo-cubique, confirmant une bonne incorporation de Ca dans la structure de $PbTiO_3$ de symétrie quadratique.

Au-delà de 50% on distingue trois domaines selon la valeur x (Ca^{2+}). Pour les valeurs de x = 0,5 et x = 0,9, les composés obtenus sont de mélange de deux structures cristallines respectivement pseudo-cubique et orthorhombique, qui sont biphasés de groupe d'espace (Pm3m + Pbmn) formant ainsi la zone morphotropique MPB. La différence de symétrie entre PT et CT, ainsi que la différence de rayon entre Pb^{2+} et Ca^{2+} rend difficile la substitution.

L'analyse des spectres obtenus par la spectroscopie Raman, confirme les résultats obtenus par diffraction des rayons X. En effet on retrouve trois zones bien distinctes selon la concentration de calcium ajouté.

L'ajustement des modes montre que les deux modes doux $A_1(TO_1)$ et $E(_{TO1})$ qui présentent une signature claire du changement, n'apparaissent pas sur les spectres Raman pour teneurs supérieur à 50% Ca en raison de la structure pseudo-cubique de ces échantillons. De plus, pour la phase pseudo-cubique (x = 0,5), on observe une diminution progressive des mode phonons caractéristique de cette phase, et on note la présence des modes des vibrations caractéristique de la phase orthorhombique dont l'intensité qui augmente avec l'augmentation de la concentration du calcium, confirmant que la phase orthorhombique – pseudo cubique coexiste à x = 0,6-0,9, ce qui est également observé dans les résultats DRX.

Les analyses effectuées à l'aide du microscope électronique à balayage sur différents échantillons de PC_xT frittés à 1100°C pendant 4h a montré que le calcium affecte la forme et la taille des grains, plus la concentration en Ca augmente, plus la quasi-sphéricité des grains augmente.

De plus, l'étude des propriétés diélectriques réalisée sur les différents composés nous a révélé que le calcium a un effet à la fois sur la température de transition, la constante et les pertes diélectriques. On observe que lorsque le taux de Ca augmente, la température de transition (T_m) diminue jusqu'à atteindre une valeur minimale de 165,75°C autour d'un taux x de 60% en Calcium. Cette diminution de la température T_m traduit l'insertion de Ca dans le site cristallographique A de la pérovskite $PbTiO_3$. De même, la valeur de ε_{rmax} croît lorsque le taux de Ca augmente, accompagnée d'une croissance identique de la perte diélectrique. La transition ferro-paraélectrique observée dans nos échantillons passe d'un caractère normal à un caractère diffus avec l'augmentation de la teneur en Ca.

Bibliographie

[1] Y. Kong, H. Zhao, L. Li, Y. Long & J. Hao, "Effects of oxide additives on the electrical properties of sodium bismuth titanate-based lead-free." Materials Research Bulletin 122 (2020) 110699.

[2] A. Madheshiya, C. Gautam, & S. Upadhyay, "Preparation, optical and electrical properties of bismuth substituted lead titanate borosilicate glass and glass ceramics." Journal of Non-Crystalline Solids 502 (2018) 118-127.

[3] T. Suwannasise and A. Safari, "Effect of rare-earth additives on electromechanical properties of modified lead titanate. " ceramics. J. Am. Ceram. Soc. 76 (1993) 3155-3158.

[4] S. Chopra, S. Sharma, T. C. Goel, R. G. Mendiratta, "Electrical and optical properties of sol–gel derived Ca-modified $PbTiO_3$ thin films." Materials chemistry and Physics 91 (2005) 161-165.

[5] F. M. Pontes, D. S. L. Pontes, E. R. Leite, E. Longo, E. M. S. Santos, S. Mergulhao, A. Chiquito, P. S. Pizani, F. Lanciotti, T. M. Boschi, J. A. Varela, "Influence of Ca concentration on the electric, morphological, and structural properties of $(Pb,Ca)TiO_3$ thin films." J. Appl. Phys. 91 (2002) 6650-6655.

[6] E. C. Subbarao, “Studies on Lead Titanate Ceramics Containing Niobium or Tantalum,” J. Am. Ceram. Soc. 43 (1960) 119-122.

[7] T.Y. Tien and W. G. Carlson, "Effect of Additives on Properties of Lead Titanate," J. Am. Ceram. Soc. 45 (1962) 567-71.

[8] Y. Matsuo and H. Sasaki, "Effect of Grain Sire on Microcracking in Lead Titanate Ceramics." J. Am. Ceram. Soc. 49 (1966) 229-230.

[9] I. Ueda and S. Ikegami, "Piezoelectric Properties of Modified $PbTiO_3$ Ceramics". Jpn. J. Appl. Phys. 7 (1968) 236-242.

[10] Chu, Sheng-Yuan, and Chia-Hsin Chen. "Effect of calcium on the piezoelectric and dielectric properties of Sm-modified $PbTiO_3$ ceramics." Sensors and Actuators A: Physical 89 (2001) 210-214.

[11] Nadoliisky, M. M., T. K. Vassileva, and R. V. Yanchev. "Pyroelectric and dielectric properties of modified lead titanate ceramics." Ferroelectrics 118 (1991) 111-115.

[12] A. El Ghandouri, S. Sayouri, T. Lamcharfi, A. Elbasset, "Structural, microstructural and dielectric properties of $Ba_{1-x}La_xTi_{(1-x/4)}O_3$ prepared by sol gel method." Journal of Advanced Dielectrics 9 (2019) 1950026.

[13] Kumari, Anuradha, and Barnali Dasgupta Ghosh. "La doped barium titanate/polyimide nanocomposites: a study of the effect of La doping and investigation on thermal, mechanical and high dielectric properties." Journal of Applied Polymer Science 135 (2018) 46826.

[14] E. D. Politova, et al. "Dielectric and Piezoelectric Properties of $(Na_{0.5}Bi_{0.5})(Ti_{1-x}Mn_x)O3$ (x= 0-0.1) Modified Ceramics." Inorganic Materials 57 (2021) 942-949.

[15] M. H. Lee, S. H. Bae, and A. S. Bhalla, "Thermal properties of a pyroelectric-ceramic infrared detector with metallic intermediate layer." Opt. Eng. 37 (1998) 1746-1753.

[16] Thèse F.Z. FADIL "Synthèse et caractérisation des matériaux PT : Mg et LN : Ho en vue de la fabrication de fibres cristallines" Faculté des Sciences et Technique Fès (2012).

[17] A. T. Kozakov, A. G. Kochur, O. E. Polozhentsev, & A. V. Nikolskii, "Electronic structure of single-crystal solid solutions $Pb_{1-x}Ba_xTiO_3$ ($0\leq x\leq 1$) from X-ray photoelectron spectroscopy and real-space multiple electron scattering calculations." Journal of Alloys and Compounds 695 (2017) 3170-3177.

[18] P. P. Bardapurkar, S. S. Shewale, S. A. Arote, & N. P. Barde, "Structural and dielectric properties of Ba^{2+} substituted lead-barium-titanate ceramics." Ukrainian Physical Journal 63 (2018) 551-555.

[19] E. Sawagushi, T. Mitsuma, Z. Ishii, "Double hysteresis loop of $(Pb_xCa_{1-x})TiO_3$ ceramics." Journal of the Physical Society of Japan 11 (1956) 1298.

[20] E. Sawagushi, M. L. Charters, "Aging and the Double Hysteresis Loop of $Pb_xCa_{1-x}TiO_3$ Ceramics." Journal of the American Ceramic Society 42 (1959) 157-164.

[21] M. Viviani, M.T. Buscaglia, V. Buscaglia, M. Leoni, P. Nanni, "Barium perovskites as humidity sensing materials." Journal of the European Ceramic Society 21 (2001) 1981-1984.

[22] X. Yue, R. Tu, & T. Goto, "Dielectric properties of $Ba_{1-x}Ca_xTi_2O_5$ prepared by arc melting." Materials transactions 50 (2009) 245-248.

[23] Thèse Y. C. Benaissa "Structure magnétique des pérovskites de type ABC_3 étude du premier principe" Faculté des Sciences et Technologie de Mostaghanem (2018).

[24] B. F. Naylor and O. A. Cook, "High-Temperature Heat Contents of the Metatitanates of Calcium, Iron and Magnesium1." Journal of the American Chemical Society 68 (1946) 1003-1005.

[25] R. H. Buttner and E. N. Maslen, "Electron Difference Density and Structural Parameters in $CaTiO_3$." Acta Crystallogr. 48 (1992) 644-649.

[26] Hu M., Wenk H.R., Sinitsyna D., "Microstructures in natural perovskite", J. Am. Mineral 77 (1992) 359-373.

[27] H. R. Mitchell, P. R. Liferovich, "A structural study of the perovskite series $Ca_{1-x}Na_xTi_{1-x}TaxO$." Journal of Solid State Chemistry 177 (2004) 4420-4427.

[28] K. L. Smith, N. J. Zaluzec, "The displacement energies of cations in perovskite ($CaTiO_3$)," Journal of Nuclear Materials 336 (2005) 261-266.

[29] D. Talantikite, "Phase transition of $CaTiO_3$ ceramics sintered with the aid of NaF and MgFe." Solid Stat Sciences 11 (2009) 151-155.

[30] D. Stoyanova et al. "Mechanical milling of hydrothermally obtained $CaTiO_3$ powders." Nanostructures & Nano objects 18 (2019) 100301.

[31] J. Yuk, T. Troczynski, "Sol-gel $BaTiO_3$ thin film for humidity sensors." Sensors and Actuators B: Chemical 94 (2003) 290-293.

[32] W.S. Kim, "Microwave dielectric properties and far-infrared reflectivity characteristics of the $CaTiO_3$ Li(1/2)-3xSm(1/2)+xTiO_3." ceramics, J. Am. Ceram. Soc. 83 (2000) 2327-2329.

[33] R. Ganesh, E. Goo, "Dielectric and ordering behavior in $Pb_xCa_{1-x}TiO_3$." J. Am. Ceram. Soc. 80 (1997) 653-662.

[34] V. M. Vukotić, T. Srećković, Z.V. Marinković, G. Branković, M. Cilense and D. Aranđelović, "Mechanochemical synthesis of $CaTiO_3$ from $CaCO_3$–TiO_2 mixture." Mater. Sci. Forum 45 (2004) 429-434.

[35] G. Mi, F. Saito, S. Suzuki and Y. Waseda. "Formation of $CaTiO_3$ by Grinding from Mixtures of CaO or $Ca(OH)_2$ with Anatase or Rutile at Aoom Temperature." Powder Tech. 97 (1998) 178-182.

[36] S. A. U. Portia, K. Ramamoorthy, "Preparation and characterization of $CaTiO_3$ Nano powders by using sol-gel method." Parameters 700 (2018) 900.

[37] V. F. Kostryukov, A. E. Ignina, "Microwave synthesis of $CaTiO_3$ nanoparticules by the sol-gel method." Condensed mater and Interphases 22 (2020) 504-506.

[38] S. Khalil, A. Nourmohamadi, M. Milani, "Influence of process parameters in sol-gel casting of a pure yttria nanopowder to fabricate transparent ceramics." Ceramics International 47 (2021) 29977-29987.

[39] J. Yu, G. Lui, C. Chen, "Perovskite $CsPbBr_3$ crystals: growth and applications." Journal of materials chemistry 8 (2020) 6326-6341.

[40] A. V. Rane, K. Kanny, V. K. Abitha, S. Thomas, "Methods for synthesis of nanoparticules and fabrication of nano composites." Wood head Publishing, (2018) 121-139.

[41] P. U. Okoye, G. Chen, "Advenced ceramic components: Materials, fabrication and applications." Journal of industrial and ebgineering chemistry 85 (2020) 34-65.

[42] Lemanov V.V., Sotnikov A.V., Smirnova E.P., Weihnacht M., and Kunze R., Perovskite $CaTiO_3$ as an incipient ferroelectric, Solid State Comm. 110 (2019) 611-614.

[43] Wang Y.X., Zhong W.L., Wang C.L. and Zhang P.L., First-principles study on the tendency to ferroelectricity of $CaTiO_3$, Solid State Commun. 117 (2001) 461-464.

[44] A. Zaman, S. Uddin, N. Mehboob, A. Ali, "Effect of Zr4+ on the structural and microwave dielectric properties of $CaTiO_3$." Ferroelectrics 577 (2021) 143-152.

[45] F. Bhadala et al. "Dielectric and transport properties of $CaTiO_3$." AIP Conference Proceeding Vol 1953. No.1. AIP Publishing LLC, (2018).

[46] L. Jieyu et al. "The effect of Y^{3+} doping on $CaTiO_3$ microwave dielectric ceramics." IOP Conference series: Materials sciences and engineering Vol 678. No.1. IOP Publishing, (2019).

[47] G. H. Chen, J. S. Chen, V. L. Kang, "Structural characteristics and microwave dielectric properties of In^{3+} and Nb^{5+} co-doped $CaTiO_3$ ceramics." Journal of materials sciences: Materials in Electronics 28 (2017) 6301-6307.

[48] Rizwan, Muhammad, et al. "Electronic and optical behaviour of lanthanum doped $CaTiO_3$ perovskite." Materials Research Express 7 (2020) 15920.

[49] B. Fan, F. Liu, G. Yang, H. Li, G. Zhang, S. Jiang, & Q. Wang, "Dielectric materials for high-temperature capacitors." IET Nano dielectrics 1 (2018) 32-40.

[50] T. Ono, K. Sue, D. Furuta, M. Aoki, Y. Hakuta, "Continuous hydrothermal synthesis of $Ca_{1-x}Sr_xTiO_3$ solid-solution nanoparticles using a T-type micromixer." The Journal of Supercritical Fluids 85 (2014) 159-164.

[51] Kaufman, Larry. "Calculation of multicomponent ceramic phase diagrams." Physica B+ C 150 (1988) 99-114.

[52] Gralik, Guilherme, et al. "Processing and characterization of $CaTiO_3$ perovskite ceramics." Processing and Application of Ceramics 8 (2014) 53-57.

[53] Wood I.G., Street J.N., Knight K.S., Equation of State & Structural Phase Transitions in $CaTiO_3$ Perovskite, ISIS Experimental Report, RB N° 7844 (1998).

[54] E. Birks, M. Dunce, R. Ignatans, A. Kuzmin, "Structure and dielectric properties of $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$-$CaTiO_3$ solid solutions." Journal of Applied Physics 119 (2016) 074102.

[55] S. K. AbdulKareem, & S. A. Ajeel, "Effect of annealing temperatures on the structural and crystalline properties of $CaTiO_3$ powder synthesized via conventional solid-state method." Materials Today: Proceedings 42 (2021) 2674-2679.

[56] R. Ali, M. Yashima, "Space group and crystal structure of the perovskite $CaTiO_3$ from 296 to 1720 K." Journal of Solid State Chemistry 178 (2005) 2867-2872.

[57] R. J. Harrison, S. A. T. Redfern and J. Street, "The effect of transformation twins on the seismic-frequency mechanical properties of polycrystalline $Ca_{1-x}Sr_xTiO_3$ perovskite." American Mineralogist 88 (2003) 574-582.

[58] Rusevich, Leonid L., Guntars Zvejnieks, and Eugene A. Kotomin. "Ab initio simulation of (Ba, Sr) TiO3 and (Ba,Ca)TiO_3 perovskite solid solutions." Solid State Ionics 337 (2019) 76-81.

[59] A. M. Glazer, "Simple ways of determining perovskite structures." Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography 31 (1975) 756-762.

[60] Kennedy B.J., Howard C.J. and Chakoumakos B.C., "Phase transitions in perovskite at elevated temperatures a powder neutron diffraction study." J. Phys. Condens. Matter 11 (1999) 1479-1488.

[61] Andersen A.G., Hayakawa T., Tsunoda T., Orita H., Shimizu M. and Takehira K., "Preparation and characterization of $CaTiO_3$-based perovskitic oxides as catalysts for partial oxidation of light hydrocarbons." Catalysis Letters 18 (1993) 37-48.

[62] S. Holliday, A. Stanishevsky, "Crystallization of $CaTiO_3$ by sol–gel synthesis and rapid thermal processing." Surface & Coatings Technology 188 (2004)741-744.

[63] M. Manso, M. Langlet and J. M. Martinez-Duart, "Testing sol-gel $CaTiO_3$ coatings for biocompatible applications." Materials Science and Engineering 23 (2003) 447-450.

[64] K. Manjunath & G. C. Thimmanna, "Studies on synthesis, characterization and applications of nano $CaTiO_3$ powder." Current Nanomaterials 1 (2016) 145-155.

[65] Zheng, H., et al. "Raman spectroscopy of $CaTiO_3$-based perovskite solid solutions." Journal of materials research 19 (2004) 488-495.

[66] Hirata, T., K. Ishioka, and M. Kitajima. "Vibrational spectroscopy and X-ray diffraction of perovskite compounds $Sr_{1-x}M_xTiO_3$ (M= Ca, Mg; $0 \leq x \leq 1$)." Journal of solid state chemistry 124 (1996) 353-359.

[67] Zheng, H., et al. "Raman spectroscopy of B-site order–disorder in $CaTiO_3$-based microwave ceramics." Journal of the European Ceramic Society 23 (2003) 2653-2659.

[68] D. Wang, S. Zhang, G. Wang, "Cold sintered $CaTiO_3$-$K2MoO_4$ microwave dielectric ceramics for integrated microstrip patch antennas." Applied Materials Today 18 (2020) 100519.

[69] G. K. Ribeiro, F. S. Vicente, M. I. B. Bernardi, A. Mesquita, "Short-range structure and photoluminescent properties of the $CaTiO_3$: Pr, La phosphor." Journal of Alloys and Compounds 688 (2016) 497-503.

[70] L. S. Cavalcante, V. S. Marques, M. T. Escote, M. R. Joya, "Synthesis, structural refinement and optical behavior of $CaTiO_3$ powders: A comparative study of processing in different furnaces." Chemical Engineering Journal 143 (2008) 299-307.

[71] P. Ctibor, "Calcium titanate ($CaTiO_3$) dielectrics prepared by plasma spray and post-deposition thermal treatment." Materials Research Bulletin 72 (2015) 123-132.

[72] Ramirez, Mariola O., et al. "Emergent room temperature polar phase in $CaTiO_3$ nanoparticles and single crystals." APL materials 7 (2019) 011103.

[73] L. H. Oliveira, J. Savioli, A. P. de Moura, I. C. Nogueira, "Investigation of structural and optical properties of $CaTiO_3$ powders doped with Mg^{2+} and Eu^{3+} ions." Journal of Alloys and Compounds 647 (2015) 265-275.

[74] C. Vandana, and B. H. Rudramadevi. "The effect of Mg^{2+} concentration on structural and luminescent properties of $CaTiO_3$: Eu^{3+} phosphor." Ferroelectrics 524 (2018) 168-180.

[75] H. Zheng, H. Bagshaw, G. D. C. Csete de Györgyfalva, I. M. Reaney, R. Ubic, & J. Yarwood, "Raman spectroscopy and microwave properties of $CaTiO_3$-based ceramics." Journal of applied physics 94 (2003) 2948-2956.

[76] H. W. Meyer, M. A. Carpenter, A. I. Becerro, "Hard-mode infrared spectroscopy of perovskites across the $CaTiO_3$-$SrTiO_3$ solid solution." American Mineralogist 87 (2002) 1291-1296.

[77] E.H. Lahrar, O. El Ghadraoui, A. Harrach, M. Zouhairi, T. Lamcharfi and E.H. El Ghadraoui, "Synthesis and structural and dielectric properties of Ca-doped $PbTiO_3$ ceramics prepared by a hydrothermal method." New Journal of Chemistry 45 2021 13293-13301.

[78] Rietveld, Hugo M. "The rietveld method." Physica Scripta 89 (2014) 098002

[79] Akhtar, Majid Niaz, et al. "Structural rietveld refinement, morphological and magnetic features of Cu doped CoCe nanocrystalline ferrites for high frequency applications." Physica B: Condensed Matter 561 (2019) 121-131.

[80] D. Nath, F. Singh, and R. Das, "X-ray diffraction analysis by Williamson-Hall, Halder-Wagner and size-strain plot methods of CdSe nanoparticles-a comparative study." Materials Chemistry and Physics 239 (2020) 122021.

[81] Burns, Gerald, and Bruce A. Scott. "Lattice Modes in Ferroelectric Perovskites: $PbTiO_3$." Physical Review B 7 (1973) 3088.

[82] J. Frantti, V. Lantto, S. Nishio, & M. Kakihana, "Effect of A-and B-cation substitutions on the phase stability of $PbTiO_3$ ceramics." Physical Review B 59 (1999) 12.

[83] M.H. Ammar, et al., "Reassess study of high temperature electric transport properties of $PbTiO_3$." J. Alloy. Comp 770 (2019) 308–319.

[84] C. Han, J. Liu, W. Yang, Q. Wu, "Photocatalytic activity of $CaTiO_3$ synthesized by solid state, sol–gel and hydrothermal methods." Journal of Sol-Gel Science and Technology 81 (2017) 806-813.

[85] K.K. Mishra, V. Sivasubramanian, R.M. Sarguna, T.R. Ravindran, A.K. Arora, Raman scattering from La-substituted $BiFeO_3$–$PbTiO_3$, J. Solid State Chem. 184 (2011) 2381-2386.

[86] A. Bartasyte, S. Margueron, J. Santiso, J. Hlinka, E. Simon, I. Gregora, O. Chaix-Pluchery, J. Kreisel, C. Jimenez, F. Weiss, V. Kubilius, A. Abrutis, Domain structure and Raman modes in $PbTiO_3$, Phase Transitions 84 (2011) 509-520.

[87] S.-H. Lee, H.M. Jang, S.M. Cho, G.-C. Yi, Polarized Raman scattering of epitaxial $PbTiO_3$ thin film with coexisting c and a domain, Appl. Phys. Lett. 80 (2002) 3165-3167.

[88] M. Veith, S.Mthur, N. Lecerf, V. Huch, T. Decker, J. Sol-Gel Sci. technol. 15 (2000) 145 158.

[89] A. Khiat, G. Felicia, Z. Mokhtar, M. Kadri, S. Hamzaoui, Preparation, structural and functional properties of $PbTiO_3$ ceramics. Ceramics International 45 (2019) 9043-9047

[90] U. Balachandran, N.G. Eror, Solid State Communications, 44 (1982) 815-818.

[91] T. Hirata, K. Ishioka, M. Kitajima, Journal of Solid State Chemistry, 124 (1996) 353-359.

[92] T. Singh, L. Rey, and R. Gartia,"Applications of PeakFit software in thermoluminescence studies." (2011).

[93] Katiyar, R. S. "X Raman Scattering." Raman Scattering in Materials Science 42 (2013) 479.

[94] F. Z. Fadil, T. Lamcharfi, F. Abdi, and M. Aillerie, " Synthesis and characterization of magnesium doped lead titanate. " Cryst. Res. Technol. 46 (2011)368 – 372

[95] R. Ganesh, E. Goo, J. Am. Ceram. Soc., 80 (1997) 653.

[96] G. A. Smolensky, J. phys. Soc. Jpn., 28 (1970) 26.

[97] A. Singh, K. Sreenivas, Journal of applied physics, 102 (2007) 74110.

[98] E. Sawagushi, M. L. Charters, Journal of the American Ceramic Society 42 (1959) 157-163.

[99] Y. Mao, S. Mao, Z. G. Ye, Z. Xie, L. Zheng, Materials Chemistry and Physics 124 (2010) 1232-1238.

[100] J. R. Carvajal, FULLPROF, A Rietveld Refinement and Pattern matching Analysis Program, Laboratorie Leon Brillouin (CEA-CNRS) France (2000).

[101] S. Bhattacharyya, A. Laha and S. B. Krupanidhi, J. Appl. Phys. 91(2002) 4543.

[102] D. K. Mahato, R. K. Choudhary, S. C. Srivastava, J. Appl. Sci. 6 (2006) 716.

[103] G. Burns, F. Dacol, Phys. Rev. B 28 (1983) 2527.

[104] L.B. Kong, T.S. Zhang, J. Ma, F. Boey, Prog. Mater. Sci. 53 (2008) 207.

[105] Y. Xu, Ferroelectric Materials and Their Applications (Elsevier, Amsterdam, 1991)

[106] J. Portelles, N.S. Almodovar, J. Fuentes, O. Raymond, J. Heiras, J.M. Siqueiros, J. Appl. Phys. 104 (2008) 73511.

[107] W. Cochran, Phys. Rev. Lett. 3 (1959) 412.

[108] P.W. Anderson, G. Skanavi, K.V. Filipova, Proc-Union Conf. Phys. Dielectrics, (1958) 290.

[109] A. Norwick and B. S. Berry, academic press, New York, P. 1-3, (1972).

[110] D. Damjanovic, Rep. Prog. Phys, 61 (1998) 1267-1324.

[111] Z. HE, J. MA, R. ZHANG and T. LI, Materials. Letters, 56 (2002) 1084 - 1088.

[112] Z. He, J. Ma and R. Zhang, Ceram. Int., 30 (2004) 1353-1356.

[113] N. S. Echatoui, T. Lamcharfi, S. Sayouri, L. Hajji & A. Alimoussa, "Diffuse phase transition and relaxation behavior in hydrothermally processed PLZT ceramics." Physical & chemical news 26 (2005) 40-46.

Conclusion générale

Le travail présenté dans cette thèse est consacré à la synthèse et à l'étude des propriétés physico-chimiques des pérovskites de type $PbTiO_3$ pur et dopé, en raison de leur structure relativement simple, de l'existence de phase ferroélectrique et de la possibilité de modifier ses propriétés physico-chimiques par de nombreuses substitutions ioniques. Cependant, un matériau comme le titanate de plomb présente certains inconvénients majeurs qui handicapent son utilisation dans le domaine pratique. En effet sa température de transition de phase Quadratique - Cubique (490°C) trop élevée, sa faible constante diélectrique ainsi la grande quadracitié (c/a) qui pénalisent son intégration dans l'industrie des semi-conducteurs et dans des applications pratiques dans le domaine de l'électronique et de microélectronique ou de l'optique. À cet égard, l'intérêt essentiel de ce travail consiste également à optimiser ces paramètres ainsi minimiser la distorsion du réseau du titanate de plomb qui limite l'utilisation de ce matériau à l'état non dopé pour obtenir des céramiques stables mécaniquement.

La présente thèse a pour objectif de synthétiser et d'étudier les propriétés physico-chimiques des matériaux PT purs et dopés afin de déterminer l'effet des conditions de préparation et des substituants et/ou dopants sur les propriétés structurales, la température de transition et sur les propriétés diélectriques. Ce travail représente un important travail expérimental depuis la synthèse des poudres jusqu'aux mesures diélectriques, en passant par de nombreuses caractérisations structurales, spectroscopiques et diélectriques. Nous avons concentré des études sur l'effet des conditions de préparation des composés, telles que la température et le temps du traitement thermique, mais aussi le rôle du Sr^{2+} et du Ca^{2+} comme substituants et leur incorporation dans la structure cristalline sur les propriétés du matériau.

Dans le premier chapitre, à partir d'une étude bibliographique et de travaux antérieurs, nous avons commencé par rappeler les généralités sur la ferroélectricité qui est la propriété essentielle des matériaux étudiés dans ce travail. Nous avons réservé la deuxième partie plus précisément à une étude des matériaux permettant de présenter la famille du matériau étudiée, la famille des titanates de plomb. Dans ce chapitre, nous avons insisté sur l'étude de la structure pérovskite ainsi que sur la nature des différents types des dopants et/substituants possibles et leurs rôles dans les applications électroniques.

Le deuxième chapitre a porté sur les techniques expérimentales utilisées pour la synthèse et l'élaboration de ces matériaux, en particulier la voie solide et sol-gel utilisées pour préparer les composés PT purs et la voie hydrothermale pour élaborer les céramiques PT purs

et substitués par strontium et calcium. Nous avons également présenté les techniques de caractérisation physico-chimique et diélectrique utilisées par la suite pour caractériser les différents échantillons.

Le quatrième chapitre, a été réservé à la synthèse des échantillons PT pur et dopé au Strontium ($Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$) par voie hydrothermale. Ensuite, une caractérisation des composés obtenus par diffraction des rayons X (XRD), Microscope électronique à balayage (MEB), spectroscopie X à dispersion d'énergie (SDE), spectroscopie Raman et les mesures diélectriques ont été effectuées.

La caractérisation structurale de PS_xT par diffraction des rayons X (DRX), montre que les poudres sont bien cristallisées dans la phase pérovskite pure sans présences de phases secondaires. Nous avons a mis en évidence que la substitution du plomb par le strontium diminue les paramètres du réseau (a et c) et le volume du réseau entrainant ainsi une transition de la phase quadratique vers la phase pseudo-cubique. Les résultats obtenus montrent que le changement suivant l'axe (c) est plus important que celui de l'axe (a). Le strontium diminue la tétragonalité (c/a) de la maille de $PbTiO_3$, elle passe de 1,06511 pour PT pur à 1,00064 pour $PS_{0,7}T$. Ceci met en évidence l'incorporation du Sr dans la maille du PT.

L'analyse des spectres obtenus par la spectroscopie Raman confirme les résultats obtenus par diffraction des rayons X, mettant en évidence que le strontium influe sur la structure quadratique en la faisant tendre vers la structure pseudo cubique. L'ajustement des spectres Raman, en se basant sur le logiciel peakfit, nous a amené à déterminer les paramètres des modes Raman, le centre et la largeur à mi-hauteur FWHM de chaque pic. A partir de ces derniers résultats, il a établi un modèle montrant que jusqu'à 50% de Sr dans la structure, les ions Sr^{2+} intègrent le site A, alors qu'au-delà, ils s'incorporeront dans les deux sites A et B, qui sont respectivement occupés par Pb^{2+} et Ti^{4+}.

La caractérisation microstructurale des pastilles de PS_xT frittées à 1100°C pendant 4H par MEB, a montré que les grains sont assez homogènes, de taille nanométrique, et la taille moyenne des grains diminue avec l'augmentation du taux de Sr. Le strontium permet de diminuer la taille des grains de PT. Les propriétés diélectriques de PS_xT ont montré l'effet du strontium sur la température de transition, la permittivité et les pertes diélectrique pour différentes fréquences de mesure. D'une part, l'évolution de la constante diélectrique en fonction de la température à différentes fréquences de mesure a permis de déterminer la température de transition ferroélectrique - paraélectrique, d'autre part, plus le taux de strontium augmente plus la température de transition diminue jusqu'à une valeur minimale de

62.76°C aux alentour d'un taux de 60% en Sr, Cette diminution de la température T_m indique que le strontium s'insère dans le site cristallographique A de la pérovskite $PbTiO_3$. De même, la valeur de εr max croit lorsque le taux de Sr augmente accompagnée d'une croissance identique au niveau de la perte diélectrique, conservant le comportement d'un ferroélectrique.

Le dernier chapitre présente une étude bibliographique sur les propriétés physico-chimique de titanate de calcium, puis, nous avons détaillé la technique expérimentale utilisée pour l'élaboration des échantillons de $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) et l'étude de leurs propriétés structurales et diélectrique. Tout d'abord, nous avons pu préparer le Titanate de Calcium pur par voie hydrothermale à basse température d'après une étude thermique en fonction du temps et de la température. L'analyse par DRX montre que la cristallisation de $CaTiO_3$ pure est obtenue à 400°C pendant heures, ainsi que toutes les raies de la phase s'indexent parfaitement dans une maille de symétrie orthorhombique.

L'analyse des poudres de PC_xT caractérisées par la diffraction des rayons X (DRX), montre l'apparition de trois domaines bien distincts en fonction du pourcentage du Ca. La première zone pour x compris entre 0 et 50%, ainsi, l'analyse montrent que les phases obtenues sont pures sans présence de phases secondaire, et s'indexent dans la structure isotype à $PbTiO_3$. Toutes les raies du spectre s'indexent parfaitement dans une structure de symétrie tétragonale. Nous avons également remarqué que plus le pourcentage de Ca inséré augmente, plus les pics caractéristiques de la phase quadratique disparaissent au profit des pics de la phase pseudo-cubique de type pérovskite. La deuxième zone pour x compris entre 60 et 90%, montre que les composés obtenus sont biphasés de groupe d'espace (Pm3m + Pbmn) formant ainsi la zone morphotropique MPB, avec l'apparition des phases secondaires (CaO et $Ca_3PbTi_3O_{10}$), dont l'intensité des raies correspondantes augmente avec le taux de calcium, ce qui montre la limite de solubilité du Ca dans la phase tétragonale de PT. La dernière zone pour $x > 0.9$ qui correspond au spectre monophasé caractéristique de la phase pure de $CaTiO_3$ qui cristallise dans le système orthorhombique du groupe d'espace Pbnm.

La spectroscopie Raman a été utilisée comme technique efficace pour étudier l'évolution structurelle de la phase PC_xT mettant en évidence une évolution en fonction du taux du calcium inséré, en observant trois domaines bien distincts confirmant les résultats de l'analyse des rayons X.

L'ajustement des modes montre que les deux modes doux $A_1(TO_1)$ et $E(TO_1)$ qui présentent une signature claire du changement, n'apparaissent pas sur les spectres Raman pour teneurs supérieur à 50% Ca en raison de la structure pseudo-cubique de ces échantillons. De

plus, pour la phase pseudo-cubique (x = 0,5), on observe une diminution progressive des mode phonons caractéristique de cette phase, et on note la présence des modes des vibrations caractéristique de la phase orthorhombique dont l'intensité qui augmente avec l'augmentation de la concentration du calcium, confirmant que la phase orthorhombique – pseudo cubique coexiste à x = 0,6-0,9, ce qui est également observé dans les résultats DRX.

L'analyse par microscopie à balayage a montré que la substitution par l'ions d'alcalineux terreux (Ca^{2+}) réduit fortement la taille des grains et affecte leurs formes. Pour l'analyse de la spectroscopie X à dispersion d'énergie, les résultats obtenus montrent une augmentation en pourcentage en Mole du Calcium et la diminution de celui de Plomb, mettant en évidence l'incorporation du Ca dans le PT à la place du Pb.

En outre, les résultats diélectriques ont montré que le calcium influence de façon notable sur la température de transition ferro - paraélectrique (T_m), en effet nous avons observé une diminution considérablement de la température de transition T_m et une augmentation significative de la permittivité diélectrique ε_r et le caractère diffus, accompagné d'une croissance faible au niveau de la perte diélectrique. Enfin, l'étude du comportement ferroélectrique montre que, l'augmentation de taux du calcium provoque le caractère diffus de PC_xT, comportement qui se traduit par une déviation des points expérimentaux par rapport à la loi standard de Curie–Weiss et par l'augmentation de l'exposant critique γ de la loi décrivant le comportement thermique de la constante diélectrique.