

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOULOUD MAMMERRI DE TIZI-OUZOU



UMMTO

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

Mémoire de Master

Spécialité : CHIMIE

Option : Chimie physique

Présenté par :

M^{elle} Hellal Thiziri

M^{elle} Goucem Sonia

Sujet :

**Effet du dopage sur les propriétés structurales et
morphologiques d'un oxyde de structure pérovskite**

Devant le jury d'examen composé de :

| | | |
|------------------------------------|---------------------------------|--------------|
| M ^{me} Hammoutene Nadjia | Maitre assistante à l'UMMTO | Présidente |
| M ^{me} Ait Medjber Farida | Maitre de conférences à l'UMMTO | Examinatrice |
| M ^{lle} Zidi Naima | Maitre de conférences à l'UMMTO | Promotrice |

Soutenu le : 29/09/2022

Remerciement

Au terme de ce projet, nous tenons à remercier le bon Dieu qui nous a donné la volonté, l'aide, la patience et le courage pour accomplir ce modeste travail.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie "**CRISTALLOGRAPHIE**" de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou

Nous remercions profondément Madame **Hammoutène Nadja**, maître assistante à l'université Mouloud Mammerie de Tizi Ouzou, d'avoir accepté de présider le jury du présent mémoire.

Nous présentons également nos grands remerciements à Madame **N. ZIDI**, Maître de conférence à l'Université de Tizi-Ouzou pour la qualité de son encadrement.

Nous remercions vivement Madame **Ait Medjber Farida** Maître de conférences à l'Université de Tizi-Ouzou pour nous avoir honoré de sa présence et d'avoir accepté de juger notre travail.

Un grand merci à M^{elle} **HEDJAR HAKIMA** pour son aide précieux dans la rédaction de ce mémoire.

Nous tenant à remercier également tous ceux qui nous ont aidés de près ou de loin pour l'élaboration de ce mémoire.

Dédicace

To my parents, for raising me to believe anything was possible.

For my grandma, for being my first editor and giving me the best writing advice.

For my sisters and brothers and for all dear person to me.

You are my strength.

Sonia

Dédicace

I dedicate this modest work to my dear parents.

to my brothers and sisters.

*to my husband Said for their support and encouragement
during my journey.*

and the memory of my grandfather who I miss so much.

Thiziri

Liste des figures

Chapitre I

| | |
|---|---|
| Figure I. 1 : Schéma d'un condensateur..... | 3 |
| Figure I. 2 : Schéma représentatif des différents types de polarisation dans un matériau diélectrique | 5 |
| Figure I. 3 : Microstructure typique d'une surface céramique polie qui illustre les grains monocristallins, les joints des grains et les pores | 6 |
| Figure I. 4 : Maille élémentaire de la structure pérovskite | 7 |
| Figure I.5 : Déformations possibles de la structure pérovskite. Représentation des axes de polarisation dans les deux phases ferroélectriques..... | 8 |
| Figure I. 6 : Diagramme de phase de système (1-x) BZT-x (BCT)..... | 9 |

Chapitre II

| | |
|---|----|
| Figure II.1 : Représentation schématique de la méthode citrate..... | 12 |
| Figure II. 2 : Organigramme des différentes étapes de synthèse de BCTZ -pure, BCTZ-dopée par voie citrate..... | 14 |
| Figure II. 3 : presse uni-axial | 15 |
| Figure II.4 : Cycle thermique de frittage des céramiques..... | 16 |
| Figure II. 5: Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl) | 17 |
| Figure II. 6: Radiations émises lors de l'interaction faisceau d'électrons-échantillon..... | 17 |
| Figure II. 7 : Appareil de mesure des propriétés diélectrique | 18 |

Chapitre III

| | |
|---|----|
| Figure III. 1 : courbe ATG-ATD du gel BCTZ séché à 220°C/2h..... | 21 |
| Figure III. 2 : Courbe ATG-ATD du gel BCTZ 0.8%Er séché à 220°C/2h..... | 21 |
| Figure III. 3 : Spectre infrarouge des compositions BCTZ-xEr (x=0,0.8, et 1%)..... | 22 |

| | |
|--|----|
| Figure III. 4 : Diffractogrammes des RX sur poudres BCTZ-x%Er, calcinées pendant 2h à 700°C (x=0%), 850°C (x =0.8, et 1%) | 23 |
| Figure III. 5: Diffractogramme des RX des céramiques BCTZ-x%Er (x =0, 0.8, 1)..... | 24 |
| Figure III. 6 : Diagramme observé, calculé et leur différence, issus d'un affinement par la méthode Rietveld pour BCTZ-x%Er (x=0, 0.8, et 1%) | 26 |
| Figure III. 7 : Images MEB et les distributions granulométriques correspondantes des céramiques BCTZ-xEr (x=0, 0.8, et 1%) | 28 |
| Figure III.8 : Variation de la permittivité diélectrique et des pertes diélectriques en fonction de la température à différentes fréquences pour : BCTZ 0 % Er (a)..... | 29 |
| Figure III. 9: Variation de la permittivité diélectrique et des pertes diélectriques en fonction de la température à différentes fréquences pour : BCTZ0,8%(Er) (b)BCTZ1% Er (c)..... | 30 |
| Figure III. 10 : variation de l'inverse de permittivité diélectrique en fonction de la température à 1kHz pour la composition BCTZ- x%Er (x=0)..... | 31 |
| Figure III. 11 : variation de l'inverse de la permittivité diélectrique en fonction de la température à 1kHz pour la composition BCTZ- x%Er (x= 0 ,8% et 1%) | 32 |
| Figure III. 12 : variation de $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)$ en fonction de $\ln(T-T_m)$ à 1kHz pour les céramiques BCZT-x% Er. (x= 0 %)..... | 33 |
| Figure III. 13 : variation de $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)$ en fonction de $\ln(T-T_m)$ à 1kHz pour les céramiques BCZT-x% Er. (x= 0,8%et 1%)..... | 34 |

Liste des tableaux

| Liste de tableaux | Page |
|--|-------------|
| Tableau II. 1 : Caractéristiques des précurseurs pour la synthèse BCTZ..... | 13 |
| Tableau III. 1 : Taille des cristallites des compositions BCTZ-x%Er | 23 |
| Tableau III. 2 : Résultats de l'affinement Rietveld des céramiques BCTZ-x%Er..... | 27 |

Sommaire

| | |
|-----------------------------------|----------|
| Introduction générale..... | 1 |
|-----------------------------------|----------|

Chapitre I : généralités

| | |
|--|-----------|
| I. Les matériaux diélectriques | 3 |
| I. 1. Définition d'un diélectrique | 3 |
| I.2. Les grandeurs caractéristiques d'un matériau diélectrique | 3 |
| I. 2.1. La permittivité diélectrique | 3 |
| I. 2. 2. L'angle de perte ($\text{tg } \delta$) | 4 |
| I. 3. La polarisation | 4 |
| I. 4. Les matériaux à structure pérovskite | 5 |
| I. 4.1. Structure cristalline ABO_3 | 5 |
| I. 4.2. Stabilité de la structure pérovskite | 6 |
| I. 5. Les matériaux à base de BaTiO_3 | 7 |
| I. 5.1. Titanate de Baryum, BaTiO_3 | 7 |
| I. 5.2. La solution solide BCTZ..... | 7 |
| I. 6. Les céramiques..... | 9 |
| Références | 10 |

Chapitre II : Techniques expérimentales

| | |
|---|-----------|
| II. Synthèse des poudres..... | 12 |
| II. 1. Préparation des poudres par la méthode sol-gel | 12 |
| II.2. Elaboration des céramiques | 15 |
| II. 2.1. Mise en forme | 15 |
| II. 2.2. Frittage | 15 |
| II. 3. Techniques de Caractérisations | 15 |
| II. 3.1. Diffraction des Rayons X | 15 |
| II. 3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) | 16 |
| II. 3.3. Spectroscopie infrarouge | 17 |
| II. 3.4. Analyses ATD- ATG | 17 |
| II.3.5. Les mesures diélectriques | 18 |
| Références | 19 |

Chapitre III : Interprétation des résultats et discussion

| | |
|---|-----------|
| III. 1. Caractérisations des poudres BCTZ x%Er | 20 |
| III. 1. 1. Analyse ATD-ATG | 20 |
| III. 1. 2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge | 21 |
| III. 1. 3. Caractérisation des poudres par Diffraction des RX | 22 |
| III. 2. Caractérisation des céramiques BCTZ-x%Er | 23 |
| III. 2. 1. Diffraction des Rayons X | 23 |
| III. 2. 2. Microscopie électronique à balayage | 27 |
| III. 3. Études des propriétés diélectriques | 28 |
| Références | 35 |
| Conclusion générale | 37 |
| Résumé | |

Introduction générale

Introduction générale

Depuis de nombreuses années, les oxydes de structure pérovskite sont de loin les plus étudiés en raison de la simplicité de leur structure cristallographique et leur grande flexibilité, il est ainsi possible de modifier facilement leurs propriétés structurales, et physiques par de très nombreuses substitutions ioniques sur les différents sites de la structure ABO_3 [1, 2].

De plus ces matériaux présentent des propriétés physiques, diélectriques, électro-optiques, et électroniques performantes [3, 4], qui en font des matériaux très utilisés dans de nombreuses applications dans plusieurs domaines.

Parmi les matériaux de structure pérovskite, la solution solide $(1-x) BaTi_{0.8}Zr_{0.2}O_3 - xBa_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$ (BCTZ), avec une composition proche de la zone morphotrope ($x=50\%$) a fait l'objet de nombreuses études en raison de sa constante piézoélectrique élevée qui peut dépasser celle de $PbZrTiO_3$, et son excellent coefficient de couplage électromécanique. Elle est utilisée dans de très nombreuses applications comme générateur d'impulsion, capteur, actionneur, moteur piézoélectrique. Le principal inconvénient de cette composition est sa température de Curie (T_c) relativement faible (80° C), qui limite son application.

Les propriétés de la composition BCTZ sont très sensibles au dopage sur le site A ou site B de leur structure. Le rôle des dopants est généralement l'amélioration des propriétés de ces matériaux en vue de leur adaptation à des applications bien spécifiques.

Le but de ce travail est d'étudier l'effet de la substitution des ions Ca^{2+}/Ba^{2+} par l'ion Er^{3+} sur les propriétés: structurale, microstructurale et diélectriques des compositions synthétisées. La corrélation entre la structure, la microstructure et les propriétés diélectriques de la composition $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O_3$ dopé a été étudiée en détail au moyen de plusieurs techniques tels que : Analyses thermique (ATD-ATG), spectroscopie Infrarouge(IR), La diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage(MEB).

Ce mémoire se divise en trois chapitres :

Le chapitre I rassemble les généralités sur les matériaux diélectriques et la description de leur structure pérovskite.

Le chapitre II est consacré à la présentation de la méthode de synthèse des différentes compositions (0%, 0,8% et 1%) Er par la voie sol gel et les méthodes de caractérisation utilisées à savoir :

-La diffraction des rayons X (DRX) sur poudres et sur céramiques.

-L'analyse thermique (ATD-ATG).

-La spectroscopie infrarouge (FTIR).

-La microscopie électronique à balayage (MEB).

-La caractérisation diélectrique.

Le chapitre III est consacré à la présentation et la discussion des résultats expérimentaux obtenus lors de cette étude.

Ce manuscrit se terminera par une conclusion regroupant les principaux résultats obtenus.

Références :

[1]. Y. Feng, W.L. Li, D. Xu, W.P. Cao, Y. Yu, W.D. Fei, Enhanced piezoelectric properties and constricted hysteresis behaviour in PZT ceramics induced by $\text{Li}^+-\text{Al}^{3+}$ Ionic pairs. RSC Adv. 6 (2016) 36118–36124.

[2]. D. Xu, W.L. Li, L.D. Wang, W. Wang, W.P. Cao, W.D. Fei, Large piezoelectric properties induced by doping ionic pairs in BaTiO_3 ceramics. Acta Mater. 79 (2014) 84–92.

[3]. J.P. Hernández Lara, M. Pérez Labra, F.R. Barrientos Hernández, J.A. Romero Serrano, E.O. Ávila Da'vila, P. Thangarasu, A. Hernández Ramirez, Structural evolution and electrical properties of BaTiO_3 doped with Gd^{3+} . Mater. Res. 20(2), (2017) 538–542.

[4]. W. Peng, L. Li, S. Yu, P. Yang, K. Xu, Dielectric properties, microstructure and charge compensation of MnO_2 -doped BaTiO_3 -based ceramics in a reducing atmosphere. Ceram. Int. 47(20) (2021) 29191–29196.

Chapitre I :

Généralités

I. Les matériaux diélectriques :

I. 1. Définition d'un diélectrique :

Un matériau est diélectrique s'il ne contient pas des charges électriques susceptibles de se déplacer de façon macroscopique autrement dit, c'est un milieu qui ne peut pas conduire le courant électrique [1]. On distingue deux types de diélectriques :

✓ Les diélectriques idéaux :

Les matériaux diélectriques idéaux sont des matériaux qui ne sont pas conducteurs du courant électrique puisqu'ils ne contiennent pas de charge libres dans leur structure.

✓ Les diélectriques réels :

Ils contiennent un certain volume de charges libres provenant des impuretés. Ainsi, on peut observer une très légère conduction surfacique, surtout en basse fréquence [2].

I. 2. Les grandeurs caractéristiques d'un matériau diélectrique :

Les matériaux diélectriques sont caractérisés par deux grandeurs importantes qui sont la constante diélectrique et les pertes diélectriques :

I. 2. 1. La permittivité diélectrique :

La permittivité diélectrique, appelée aussi la constante diélectrique notée ϵ_r dépend de la température de la tension appliquée et de la fréquence. La permittivité relative est définie par rapport à celle du vide [3] :

Où :

ϵ : La permittivité absolue ($F.m^{-1}$) .

$\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} F \cdot m^{-1}$: la permittivité absolue du vide

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad \text{avec} \quad \epsilon = \frac{e \cdot c}{s}$$

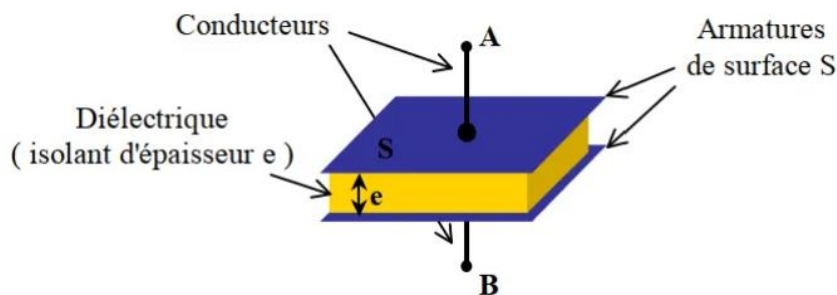


Figure I. 1 : Schéma d'un condensateur.

I. 2. 2. L'angle de perte diélectrique ($\text{tg } \delta$) :

On appelle pertes diélectrique la partie de l'énergie électrique qui se transforme en chaleur dans les milieux diélectriques. Une partie de ces pertes due au courant momentané est dite ohmique, l'autre partie associée au déplacement des charges est dite pertes diélectriques . [4].

I. 3. La polarisation : On distingue quatre types de polarisation

I. 3. 1. Polarisation électronique

Sous l'influence d'un champ électrique E , une orbitale électronique a tendance à se déformer, car les électrons sont attirés par le pôle positif du champ et le noyau par le pôle négatif. Il en résulte un déplacement des électrons par rapport au noyau, qui est entraîné la formation d'un dipôle électrique [5].

I. 3. 2. Polarisation ionique

La polarisation ionique, également appelée polarisation atomique ou de déplacement, elle est produite lorsqu'un champ électrique est appliqué à des dipôles permanents, le champ externe induit un réseau dipolaire en déplaçant légèrement les ions de leurs position précédente [6].

I. 3. 3. Polarisation d'orientation

Elle caractérise tous les diélectriques sans exceptions et résulte des déplacements d'orbites électroniques externes par rapport au noyau d'un atome [7].

I. 3. 4. Polarisation interfaciale

Ce type de polarisation apparaît dans les matériaux hétérogènes avec un temps de relaxation plus long que celui nécessaire à la polarisation par orientation. Elle intervient lorsqu'il existe des interfaces entre deux solides de conductivité et de permittivité différentes. Elle provient de l'accumulation des charges aux interfaces entre les différentes phases constituant les matériaux[8].

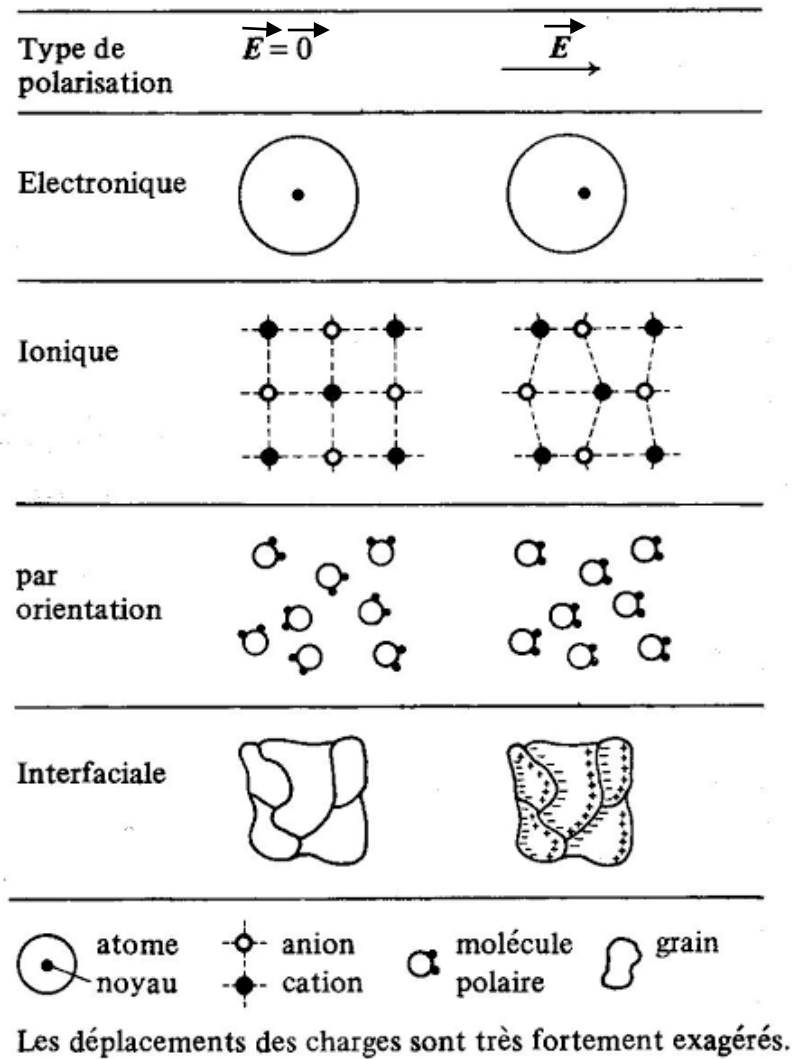


Figure I. 2 : Schéma représentatif des différents types de polarisation dans un matériau diélectrique.

I. 4. Les matériaux à structure pérovskite

I. 4. 1 Structure cristalline ABO_3 :

On désigne sous la dénomination générique de pérovskite un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique ABO_3 [9]. La maille élémentaire de la structure pérovskite simple est représentée sur la figure I. 3 avec :

- ✓ L'atome A est un cation de valence allant de 1 à 3 occupent les sommets du cube.
- ✓ L'atome B est un cation de valence comprise en 3 et 6 occupe le centre du cube.
- ✓ Les atomes d'oxygènes O occupent les centres des faces de la maille cubique [10].

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

- ✓ Les pérovskites simples dont les sites A et B sont occupés par un seul type d'atome (BaTiO₃, KNbO₃, NaTaO₃ ...)
- ✓ Les pérovskites complexes dont l'un des deux sites A ou B est occupé par deux types d'atomes (PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃ PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O₃ ,...) [11].

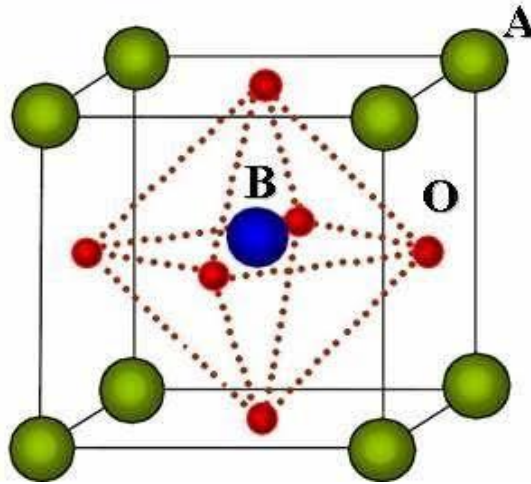


Figure I. 3 : Maille élémentaire de la structure pérovskite.

I. 4. 2. Stabilité de la structure pérovskite

D'un point de vue thermodynamique, la stabilité de la structure pérovskite dépend essentiellement de deux facteurs :

a. Le facteur de tolérance « t » défini par Goldschmidt [12] :

$$t = \frac{R_{A^{n+}} + R_{O^{-2}}}{\sqrt{2} \times (R_{B^{m+}} + R_{O^{-2}})}$$

Avec $R_{A^{n+}}$, $R_{B^{m+}}$ et $R_{O^{-2}}$ sont respectivement les rayons ioniques de : A, B, et O respectivement.

Dans le cas idéal où $t=1$, la structure est cubique, dès que l'on s'éloigne de cette valeur, la maille subit des déformations [13].

b. L'ionicité des liaisons anions-cations

Le caractère ionique d'une composition ABO₃ est quantifié d'après l'échelle de Pauling à partir de la différence d'électronégativité entre les atomes A, B et O.

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

Où χ_{A-O} , χ_{B-O} sont les différences d'électronégativité entre les atomes A, B et les oxygènes associés. La structure pérovskite est d'autant plus stable que les liaisons mises en jeu présentent un fort caractère ionique.

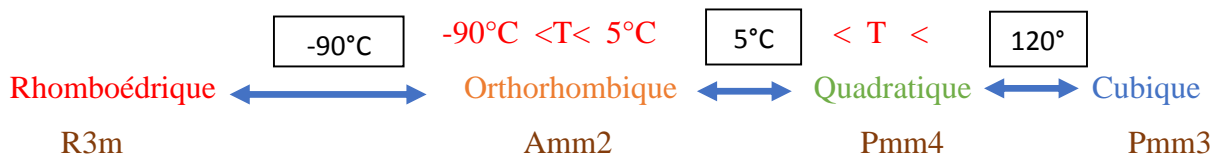
I. 5. Matériaux à base de BaTiO₃ :

I. 5. 1. Titanate de Baryum BaTiO₃

Le Titanate de baryum (BaTiO₃) est un matériau ferroélectrique, il présente à température ambiante une structure quadratique de groupe d'espace P4mm, avec les paramètres de maille : $a=b=3,986 \text{ \AA}$ $c= 4,026 \text{ \AA}$.

Généralement le composé BaTiO₃ n'est pas utilisé à l'état pur. Il est dopé avec des additifs spéciaux pour améliorer ses propriétés physiques dans le but d'une application bien spécifiques.

Le Titanate de baryum subit trois transformations cristallographiques :



La phase cubique est non polaire, alors que les phases quadratiques, orthorhombique et rhomboédrique présentent une polarisation spontanée et sont donc ferroélectriques (Figure I.4) [14].

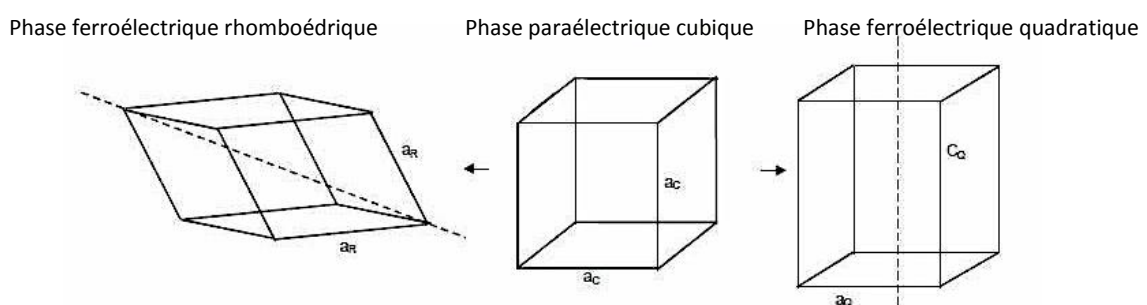


Figure I. 4 : Déformations possibles de la structure pérovskite. Représentation des axes de polarisation dans les deux phases ferroélectriques.

I. 5. 2. La solution solide Ba_{0,85} Ca_{0,15} Ti_{0,9} Zr_{0,1} O₃ (BCTZ) :

BCTZ est un matériau piézoélectrique sans plomb, il possède une constante piézoélectrique qui peut atteindre 600 PC/N, et une permittivité relative de 3500. Ces

propriétés élevées sont liées à l'existence d'une frontière de phase morphologique où les deux structures rhomboédrique et quadratique coexistent [15]. Le système BCTZ possède une frontière de phase inclinée dépendante simultanément de la température et de la composition, celle-ci commence par un point triple et divise le diagramme à basse température en deux régions ferroélectriques : l'une est de symétrie rhomboédrique et l'autre est quadratique. La phase haute température est paraélectrique de symétrie cubique [16].

Le diagramme de phase de système $(1-x)$ BZT- x (BCT) proposé par Liu et Ren est représenté sur la figure I .5. Il est divisé en trois régions une région cubique paraélectrique (C) et deux régions ferroélectriques : rhomboédrique (R) et quadratique (Q). La frontière de phase morphologique dépend fortement de la température et de la composition dans le système BCTZ.

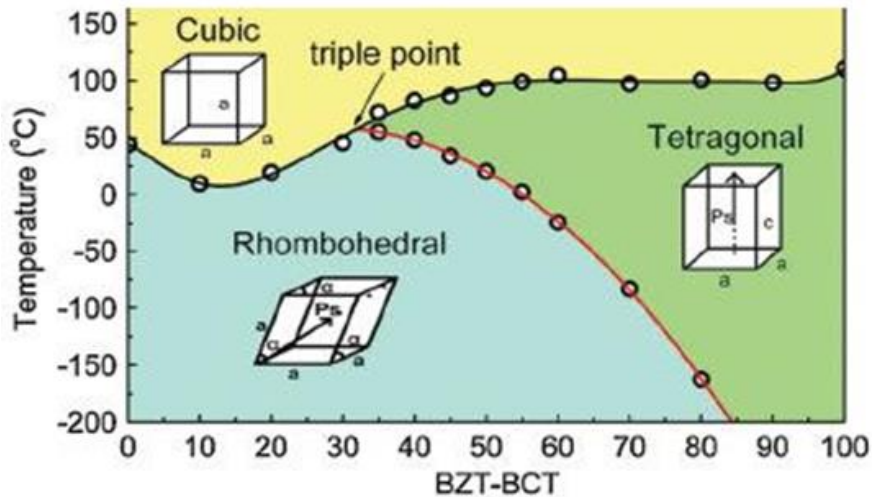


Figure I. 5: Diagramme de phase de système $(1-x)$ BZT- x (BCT) [17].

I. 4. Les céramiques :

Une céramique est un matériau solide de synthèse qui nécessite souvent des traitements thermiques pour son élaboration. La plupart des céramiques modernes sont préparées à partir des poudres consolidées et densifiées par un traitement thermique (frittage) [18].

La plupart des céramiques sont des matériaux polycristallins, c'est-à-dire comportant un grand nombre de microcristaux (grains) reliés entre eux par des joints des grains comme illustré sur la figure I. 6 [19].

Les matériaux céramiques peuvent être divisés en deux grands groupes:

- **Céramiques traditionnelles** : sont fabriqués à partir des matières naturelles comme l'argile, le kaolin et le sable.
- **Céramiques techniques** : elles sont essentiellement composés d'oxydes autres que les composés silico-alumineux des céramiques traditionnelles, mais aussi parfois de bordures, de nitrure ou de carbure [20] .

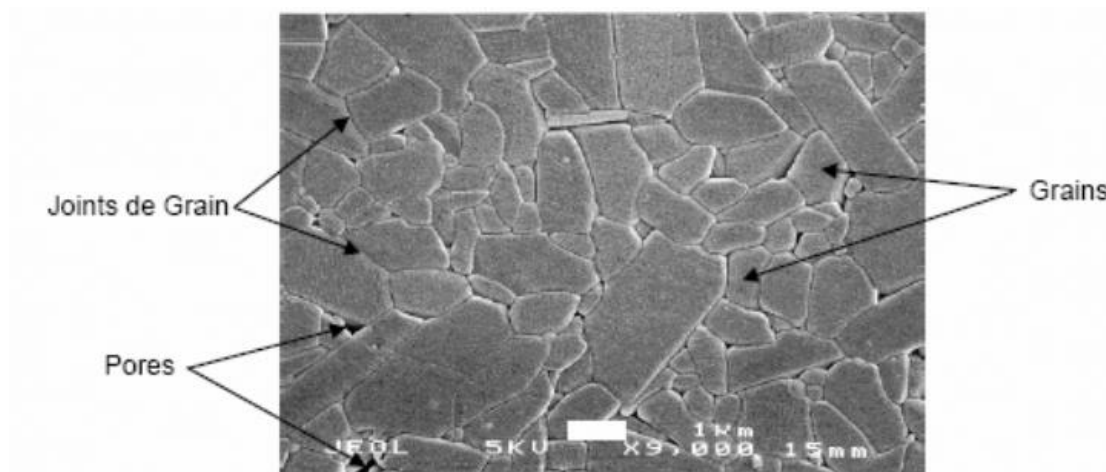


Figure I. 6 : Microstructure typique d'une surface céramique polie qui illustre les grains monocristallins, les joints des grains et les pores.

Références :

- [1]. M.M.Naili et S.Bougdad, "influence de composite BaTiO₃ sur les paramètres diélectrique du PVC (application sur l'isolation des cables de transport d'energie)", En vu d'obtention d'un diplôme Master (LMD), Université Akli Mohand Oulhadj de Bouira , Algérie (2016).
- [2]. K.Bounab, élaboration ,caracterisation et étude des propriétés diélectrique d'une solution solide de type PZT, thèse pour obtenir le diplôme de doctorat en sciences ,Université Mohamed de Biskra, Algérie (2015).
- [3]. O.Mahious, synthese et caractérisation d'un materiau diélectrique à base de titane de la composition,mémoire de master , Université de Tizi-ouzou, Algérie (2013).
- [4]. S.Hattna et Ch.Hashani, Synthese et caractérisation d'un nouveau materiau sans plomb,mémoire de master , Université Mouhamed Khider de Biskra, Algérie (2020).
- [5]. M.Saidi,effet de dopage d'élément sur les propriétés diélectrique et piézoélectrique d'une composition synthétisé par la méthode sol-gel,mémoire de magister , Université Mouloud Mammeri de Tizi-ouzou, Algérie (2012).
- [6]. N.Zelikha, Etude de systeme quaternaire $x\text{PbZrO}_3\text{-}y\text{PbTiO}_3\text{-}z\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3},\text{Nb}_{2/3})_{1/2}\text{zPb}(\text{Ni}_{1/3},\text{Sb}_{2/3})_{1/2}\text{O}_3$ près de la frontiere morphotropique de phase (FPM),these pour obtenir le diplôme de doctorat en sciences , Université Mouhamed Khider de Biskra, Algérie (2018).
- [7]. M. A. Bouhamla, Caractérisation des matériaux de construction par les méthodes électriques cas des inclusions dans les pates pures, mémoire Présenté en vue de l'obtention du grade de Magistère en Génie Civil, Université Mantouri de Constantine, Algérie.
- [8]. Z. Adel, Utilisation de voie écologique et économique pour l'élaboration de nouveaux matériaux composites diélectriques verts, Thèse en tutelle pour obtenir le grade de : Docteur de l'Université Cadi Ayyad et Ph.D, de l'Université du Québec à Trois-Rivières CED (Discipline) Sciences et Techniques (2016).
- [9]. A. Hizebry, Propagation de fissures dans les céramiques piézoélectriques de type PZT : effet de dopage au potassium et au niobium, thèse doctorat en génie des matériaux, Lyon France (2007).
- [10]. B. Bourmal, synthèse et caractérisation structurale des oxydes mixtes de structure pérovskite $\text{SrCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x=0-0,1-0,2-0,3$), mémoire de master, Université Mohamed Khider de Biskra, Algérie (2019).
- [11]. T.Lantri, "Structures Electroniques, Optiques et Magnétiques des Composés de Type Pérovskite AMnO_3 ($A=\text{Ca}, \text{Sr}$ et Ba) : Etude de premier principe, mémoire de magister, Université Abdelhamid Ibn Badis De Mostaganem, Algérie (2014).
- [12]. V.M. Goldschmidt, matemotNaturuid, Klass, N°2 (1926).

- [13]. K.Guesmiaet A.Saadi, Elaboration et Caractérisation Des Oxydes de Type Pérovskite $XFeO_3$ Dopés, mémoire de master, Université Mohamed Khider de Biskra, Algérie (2021).
- [14]. B. M. Berbeche et S. Dadda, "Etude structurale d'une solution solide de type BCTZ", mémoire de master, Université Mouhamed Khider de Biskra, Algérie (2021).
- [15]. Aifoun.R, "étude des propriétés diélectriques de la composition BCTZ dopée", mémoire de master, Université Mouloud Mammeri de Tizi-ouzou, Algérie (2017).
- [16]. F. Benabdellah, "Evolution des propriétés diélectriques, ferroélectriques et électromécaniques dans le système pseudo-binaire $(1-x) BaTi_{0.8}Zr_{0.2}O_3-xBa_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$ / Corrélations structures et propriétés", thèse de doctorat, Université Bordeaux 1 Université de SFAX – Tunisie (2013).
- [17]. Jinghui Gao, Dezhen Xue, Yu Wang, Dong Wang, Lixue Zhang et al, Applied Physics Letters, 99 (2011) 092901.
- [18]. B.Noheda, D.E.COX,G.SHIRAN AND AL, appl.Phys .Lett, vol.74 (1999) 2059-2061.
- [19]. A. Aydi, Elaboration et caractérisations diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ ou relaxeur de formule $M\text{SnO}_3\text{-NaNbO}_3$ (M= Ba, Ca), Thèse de Doctorat en physique, Univ. SFAX, Tunisie (2005).
- [20]. R. Boudraa et A. Bordjah, "Etude diélectrique, optique et photocatalytique de $BaTiO_3$ ", mémoire de master, Université A. MIRA Bejaïa, Algérie (2020).

Chapitre II

Techniques expérimentales

Dans ce chapitre nous allons exposer la méthode utilisée pour la synthèse des poudres de composition BCTZ-x%Er, ainsi que les différentes techniques de caractérisations utilisées pour explorer leurs propriétés structurales, microstructurales, et diélectriques.

I. Synthèse des poudres :

I. 1. Préparation des poudres BCTZ pure et BCTZ dopé par la méthode sol-gel

La poudre de composition BCTZ a été synthétisée par la méthode sol-gel (citrate), ou l'acide citrique est utilisé comme agent de complexation, car il présente une bonne efficacité de synthèse pour notre échantillon, il forme un complexe soluble et très stable. L'avantage de cette méthode est de former des poudres très fines de grandes homogénéités [1].

Cette dernière est réalisée en trois étapes : la solubilisation des cations suivie de complexation de ces cations par un acide citrique et enfin une estérification. Les différentes réactions mises en jeu au cours des différentes étapes de synthèse par voie citrate sont illustrées sur la figure II.1 [2]

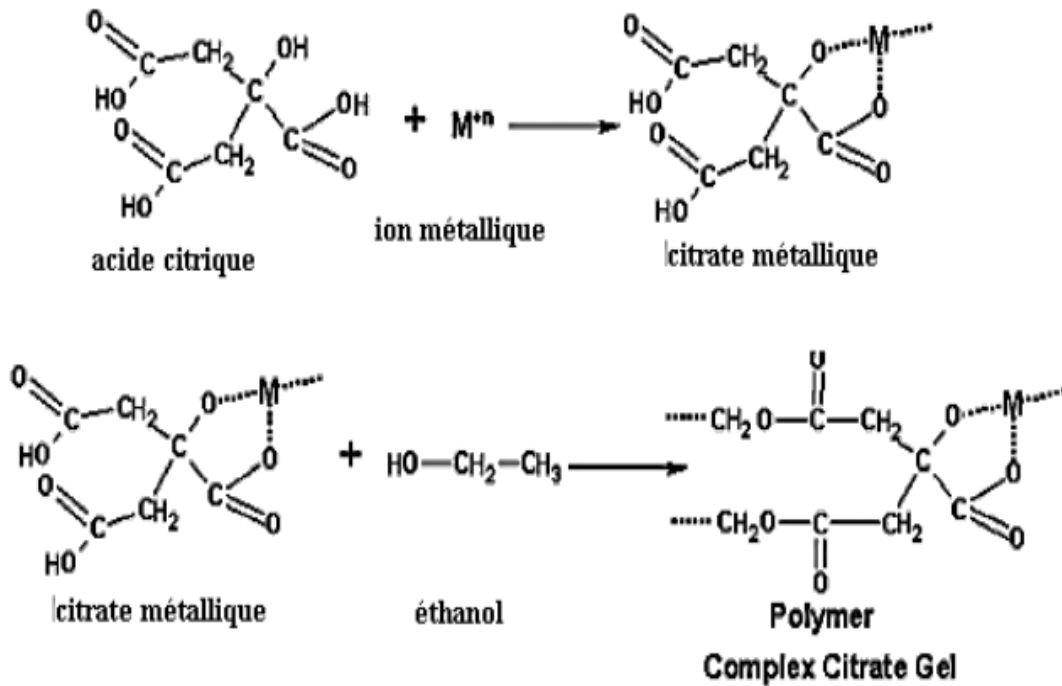


Figure. II.1 : Représentation schématique de la méthode citrate.

Les caractéristiques des précurseurs utilisées pour la synthèse des compositions pures (0% ,0,8%,1%)Er sont données dans le tableau II.1

Tableau. II.1 : caractéristiques des précurseurs pour la synthèse BCTZ.

| Nom commercial | Formule chimique | Pureté (%) | Masse molaire (g/mol) |
|-------------------------------------|--------------------------|------------|-----------------------|
| Butoxyde de titane | $Ti(OC_4H_9)_4$ | 99 | 340,36 |
| Nitrate de zirconium hydrate | $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ | 99 | 429,2436 |
| Nitrate de calcium hydrate | $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ | 99 | 236,0878 |
| Nitrate de baryum | $Ba(NO_3)_2$ | 99 | 261,35 |
| Acide citrique | $C_6H_8O_7$ | – | 191,124 |
| Ethanol | C_2H_5OH | – | 46,07 |
| Nitrate d'erbium | $Er(NO_3)_3$ | 99,9 | 353,274 |

Les poudres et les liquides de départ ont été pris dans les proportions stœchiométriques permettant d'obtenir la composition désirée.

Pour cette synthèse on prépare deux solutions :

Solution A : après dissolution de butoxyde de titane dans l'éthanol sous forte agitation et introduction d'acide citrique, une quantité d'ammoniaque a été ajoutée à ce mélange jusqu'à pH=8. La solution obtenue a été chauffée à 80°C pendant 1h, en maintenant l'agitation pour favoriser la complexation des ions métalliques par l'acide citrique.

Solution B : les nitrate de baryum, de Calcium et de Zirconium ont été dissoutes séparément dans l'eau distillé, ensuite mélangées pour obtenir la solution B.

Sous agitation forte et à pH =8, la solution B a été versée goutte à goutte dans la solution A. La solution ainsi obtenue été chauffé à 120°C tout en agitant pour éliminer l'excès du solvant puis séché à 220°C dans l'étuve pendant 24h permettant d'obtenir un xérogel. Après séchage, la poudre est récupérée et broyé dans un mortier, ensuite versée dans un creuset en alumine et introduite dans un four programmable pour subir une calcination à 700°C pendant 2h à une vitesse de chauffage de 5°C / min.

Pour l'élaboration de la poudre BCTZ dopée, le nitrate d'Erbium $Er(NO_3)_3$ a été introduit dans la solution B d'abord et le mélange ainsi obtenu a été versée dans la solution A (goute à goutte). La poudre dopé est calcinée à 850°C pendant 2 h à une vitesse de chauffage de 5°C / min.

Les différentes étapes de la méthode citrate sont représentées sur l'organigramme dans la figure II. 2

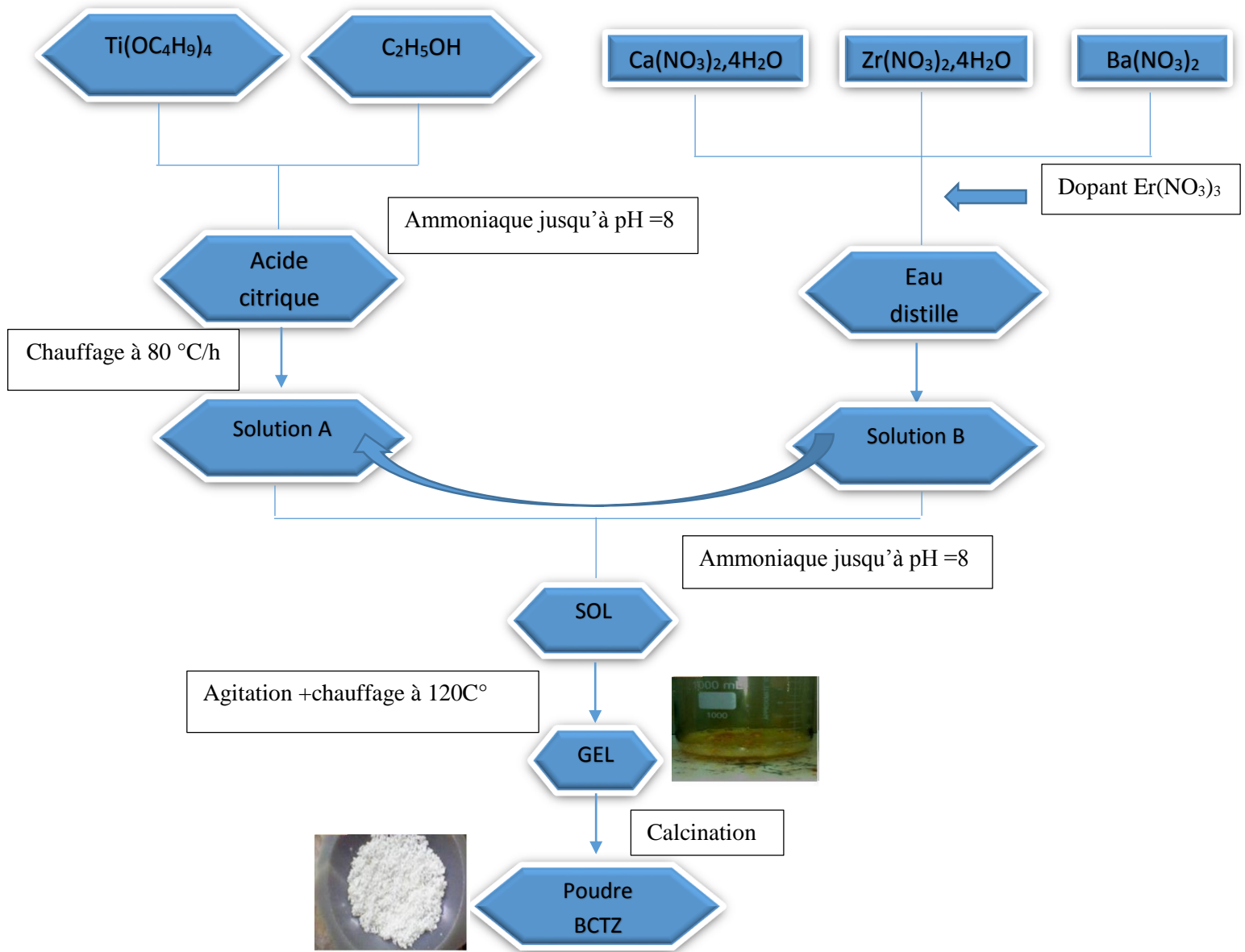


Figure II. 2: Organigramme des différentes étapes de synthèse de BCTZ -pure, BCTZ-dopée par voie citrate.

II. 2. Elaboration des céramiques

II. 2.1. Mise en forme :

Avant l'étape de mise en forme, la poudre BCTZ calcinée est broyée manuellement à l'aide d'un mortier afin de rendre la poudre plus fine et d'éliminer aussi les gros agglomérats. La poudre obtenue est mélangée avec quelques gouttes de liant organique PVA (alcool polyvinylique), le mélange obtenu est séché dans une étuve à 120° C puis broyé une deuxième fois. Le mélange (poudre +PVA) est compacté par pressage uni-axial sous une force de 30KN, sous forme de pastilles cylindriques de 13 mm de diamètre, et d'épaisseur proche de 1mm.

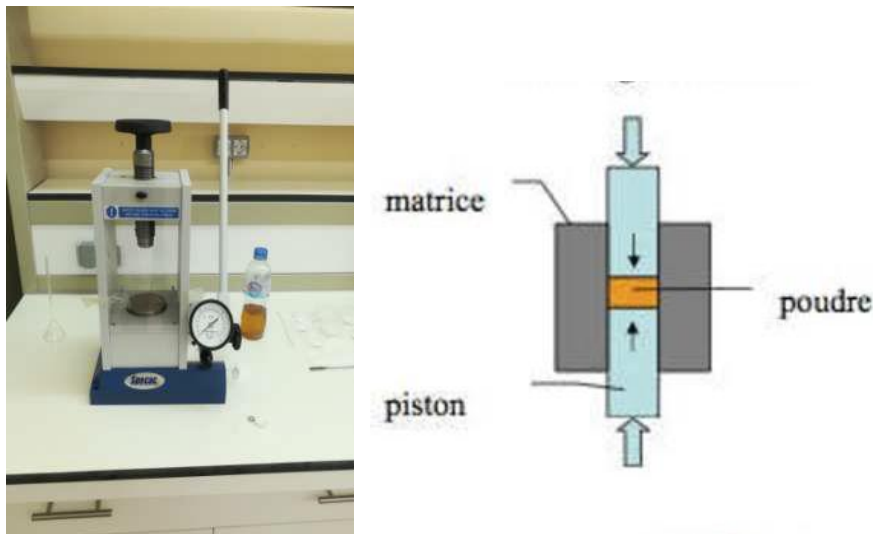


Figure II. 3 : presse uni-axial

II. 2. 2. Frittage :

Ce traitement thermique a pour but de terminer la formation de la phase cristalline et de permettre la densification de la céramique. Cette opération consiste à chauffer le matériau à haute température mais au-dessous de la température de fusion

Nos céramiques ont été frittées pour éviter les défauts de stœchiométrie et les lacunes d'O₂ dans un creuset en alumine à 1400°C pendant 2 heures Une montée en température à une vitesse de 5°C/min jusqu'à la température définie, suivie d'un palier de 2 heures, puis descente jusqu'à l'ambiante.

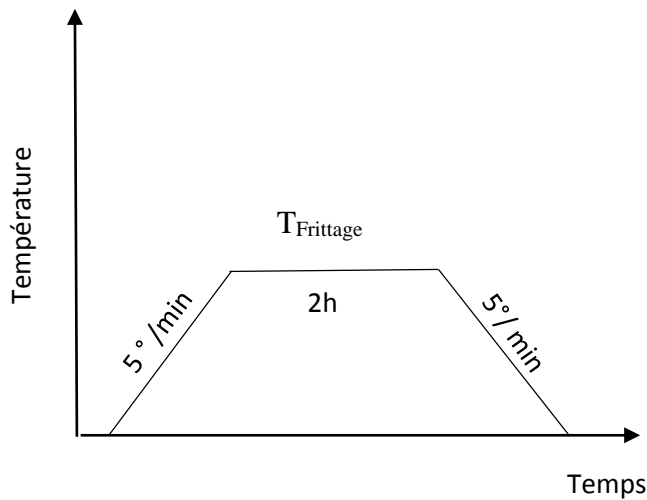


Figure II. 4 : Cycle thermique de frittage des céramiques.

II. 3. Techniques de Caractérisations :

II. 3. 1. Diffraction des Rayons X :

La diffraction des rayons X est l'une des méthodes les plus utilisées dans la caractérisation des matériaux, elle permet de définir la structure et la phase cristalline des matériaux étudiés. Le principe de cette méthode est basé sur l'interaction d'un faisceau monochromatique de rayons X avec les atomes d'un matériau. Ces faisceaux diffractés interfèrent entre eux conduisant à la production d'un signal intense dans certaines zones précises de l'espace. Ce signal est collecté par le détecteur et tracé sous forme d'un diffractogramme qui présente des pics à des angles de diffraction bien spécifiques [3].

La relation empirique qui relie les angles auxquels sont observés les pics et les distances entre les plans réticulaires est la loi de Bragg [4]:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

Où :

- n : ordre de diffraction (nombre entier).
- λ : longueur d'onde du rayonnement utilisé.
- h, k et l : indices des plans du réseau cristallin (plans réticulaires).
- d_{hkl} : distance entre deux plans d'indices (hkl)
- θ_{hkl} : angle entre le rayon incident et la surface de l'échantillon correspondant à une interférence constructive créée par les plans (hkl) .

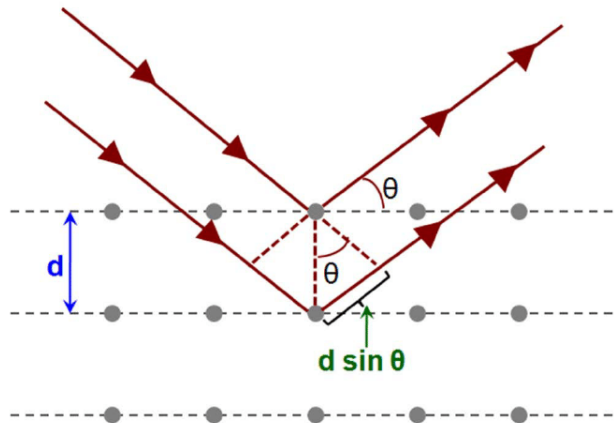


Figure II. 5: Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl)

II. 3. 2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique de caractérisation microstructurale et morphologique capable de produire des images à haute résolution de la surface d'un échantillon en se basant sur le principe des interactions électrons-matière.

Le principe de MEB est le suivant : un faisceau d'électron focalisé est dévié à travers des lentilles électromagnétiques, balaie la surface de l'échantillon à analyser, celui-ci réagit en réémettant des signaux. Ces signaux sont captés par différents détecteurs et peuvent être interprétés pour l'obtention d'une image ou pour l'analyse chimique [5].

La Figure II.6 illustre l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possible à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi.

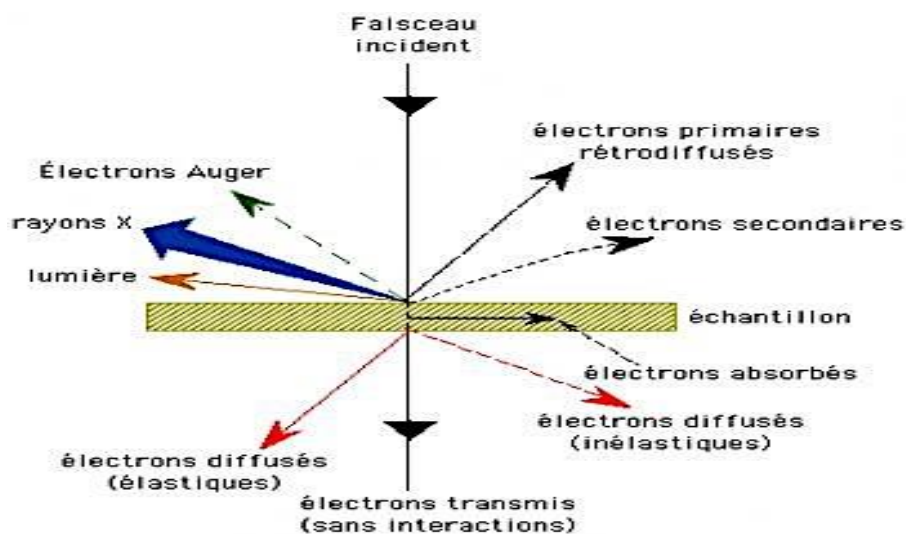


Figure II. 6: Radiations émises lors de l'interaction faisceau d'électrons-échantillon.

II. 3. 3. Spectroscopie infrarouge :

C'est une technique d'analyse qualitative non destructive, elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques. Elle est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Les molécules absorbent des radiations sous forme de paquets discrets d'énergie. L'énergie absorbée provoque des mouvements électroniques ou mécaniques dans la molécule, ce processus est appelé excitation. Quand on soumet une molécule à une radiation infrarouge, la structure moléculaire se met à vibrer ceci a pour effet de modifier les distances interatomiques (vibrations d'élongation) et les angles (vibrations de déformation). En spectroscopie infrarouge, on soumet un échantillon du composé à étudier à une radiation comprise entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} . Lorsque la fréquence de cette radiation est égale à la fréquence de résonance de l'oscillateur harmonique de la liaison, il y a absorption de l'énergie lumineuse et amplification des vibrations [6, 7].

II. 3. 4. Analyses ATD- ATG :

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une méthode permettant de suivre une réaction de décomposition grâce à l'évolution de la masse de l'échantillon étudié en fonction de la température.

La technique d'analyse thermogravimétrique (ATG) donne la variation de la masse qui permet de déterminer la température minimale de dégradation des composés et l'analyse thermique différentielle (ATD) permet de suivre les phénomènes exothermique et endothermique qui ont lieu au cours de la réaction [8].

I. 3. 5. Les mesures diélectriques :

Les mesures diélectriques des céramiques BCTZ ont été effectuées sur des céramiques frittées et métallisées à l'aide d'un impédancemètre HP4284A. Le principe de mesure est de suivre l'évolution des caractéristiques diélectriques des céramiques frittées en fonction de différentes fréquences (1 à 100kHz) et en fonction de la température dans un intervalle de température allant de 25°C à 250°C .



Figure II. 7 : l'appareil de mesure des propriétés diélectriques.

Références :

- [1]. Djerainia Louiza et Dehane Nabila, "Effet de la concentration de l'acide citrique sur la caractérisation de l'oxyde $\text{SrCo}_{1-x}\text{FexO}_3$ par voie sol-gel ", mémoire de master ,Université Mouloud Mammeri, Algérie, (2020).
- [2]. N. Zidi, "Recherche de nouvelles compositions ceramiques piezoelectriques performantes exemptes de plomb",thèse de doctorat , Université Mouloud Mammeri de Tizi-ouzou, Algérie, (2016).
- [3]. H. Nacer, "Etude d'un matériau piezoélectrique par spectroscopie d'impédance composite", mémoire de master, Université Mouloud Mammeri de Tizi-ouzou, Algérie, (2019).
- [4]. F. Benabdallah, "Evolution des propriétés diélectriques, ferroélectriques et Électromécaniques dans le système pseudo-binaire $(1-x)\text{BaTi}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_3-x\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$) Corrélations structures et propriétés" ,thèse de doctorat ,Université Bordeaux 1 de France , (2013).
- [5]. F. Negab, «Synthèse et caractérisation d'un matériau composite diélectrique à matrice polymère et charge BCTZ» , mémoire de master , Université Mouloud Mammeri de Tizi-ouzou, Algérie ,(2016).
- [6]. H. Hakima , " Etude des propriétés diélectriques et électriques des composites à base de silicone/ céramique piézoélectrique",mémoire de master,Université Mouloud Mammeri de Tizi-ouzou, Algérie,(2019).
- [7]. A. K. Jonscher, "Dielectric Relaxation in Solids", Chelsea Dielectric Press, London,1983
M-S, Samuel, J. KOSHY, A. CHANDRAN, K.C. GEORGE, "Dielectric behavior and transport properties of ZnO nanorods", Physica B, 406 (2014) 4471-4477.
- [8]. F. MALIKA, "contribution à l'étude du role de l'eau de structure dans le mecanisme de formation de $\alpha\text{-PbO}_2$," Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas de SÉTIF , Algérie ,(2011).

Chapitre III

Résultats et discussion

Ce chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des résultats obtenus pour les compositions BCTZ-x%Er synthétisé par voie sol-gel (citrate), tout en étudiant l'effet de dopage sur la structure, la microstructures, et les propriétés diélectriques de ces compositions en utilisant plusieurs techniques de caractérisation tels que: la diffraction des RX sur poudres et sur céramiques, la spectroscopie Infrarouge, la microscopie électronique à balayage (MEB), et l'analyse thermogravimétrique (ATD-ATG).

III. 1. Caractérisations des poudres BCTZ x%Er

III. 1. 1. Analyse ATD-ATG

Dans le but d'estimer préalablement la température de calcination qui nous permet d'avoir la phase BCTZ pure et bien cristallisée, des analyses thermogravimétriques (ATG) et thermique différentielle (ATD) ont été réalisées sur le gel séché à 220° C. entre 30 °C et 1000 °C, la vitesse de montée et de descente est de 10 °C/min.

Les résultats obtenus sont représentés sur les figure III.1 et III. 2.

Les deux courbe ATG présente trois étapes de perte de masse dans les intervalles de température de 33-315, 315-594 et 594-904°C.

- La première étape de 33 à 315 ° C, présente la première perte de masse, accompagnée d'un large pic endothermique sur la courbe ATD, peut être attribuée à l'élimination de l'eau résiduelle, et l'eau de constitution [1].
- La deuxième étape qui commence vers 315°C, est caractérisée par un pic exothermique large et peu intense correspond à la décomposition des citrates et de certains nitrates [2,3].
- La troisième étape ($T > 594^{\circ}\text{C}$), s'accompagne d'une faible perte de masse, accompagnée d'un large pic exothermique à environ 700°C qui peut être attribuer à la formation de la phase pérovskite [4].

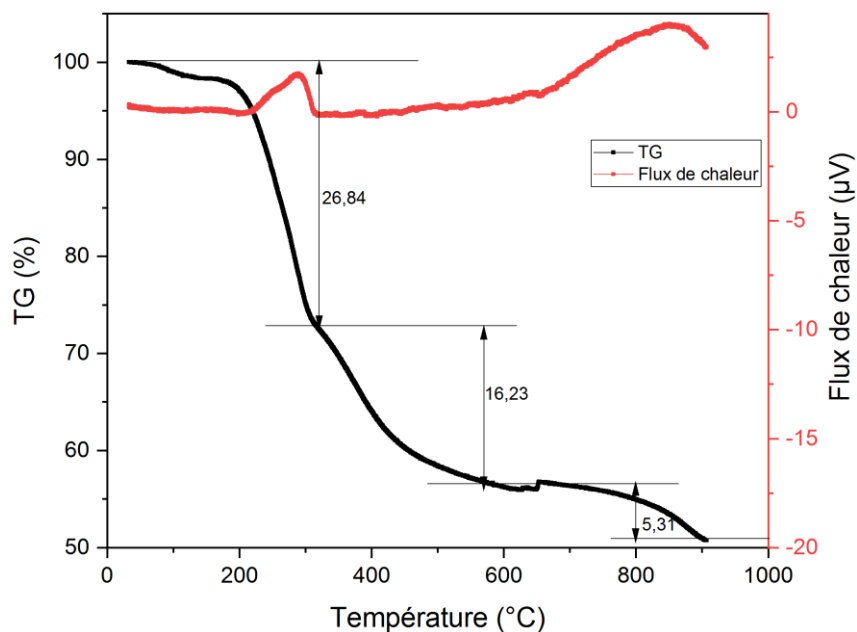


Figure III. 1: Courbes ATD-ATG du gel BCTZ séché à 220°C/2h

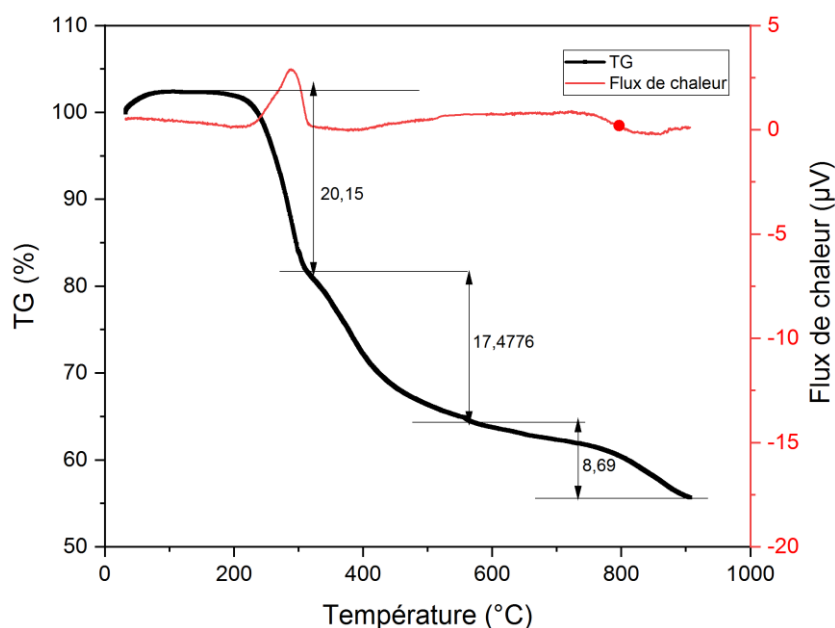


Figure III. 2: Courbes ATD-ATG du gel BCTZ0.8%Er séché à 220°C/2h

III. 1. 2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Dans cette étude les spectres infra-rouge en transmission ont été enregistrés à température ambiante dans un domaine vibrationnel allant de 4000 à 400 cm^{-1} .

Les spectres infrarouges des poudres BCTZ-x%Er ($x=0, 0.8, \text{ et } 1$) calcinées à 700°C (phase pure), et 850°C (phases dopées), pendant 2 heures sont représentés sur la figure III.3, ils révèlent l'existence des bandes suivantes :

- Une large bande vers 3434.84 cm^{-1} qui correspond aux vibrations de la liaison (O-H),

qui peut être attribuée à l'humidité absorbée au cours de refroidissement [5].

- Une bande située à 1636.79 cm^{-1} caractéristique de vibration de déformation (H-O-H) des molécules d'eau présentes.
- Deux pics correspondant aux étirements symétriques et antisymétriques de la liaison Ba-O sont observés à 856.962 cm^{-1} et 1384.16 cm^{-1} respectivement [6]
- Une large bande située à 548 cm^{-1} est attribué à la vibration des liaisons Zr-O et Ti-O des octaèdres TiO_6 et ZrO_6 , ce qui confirme la formation de la structure pérovskite [7].

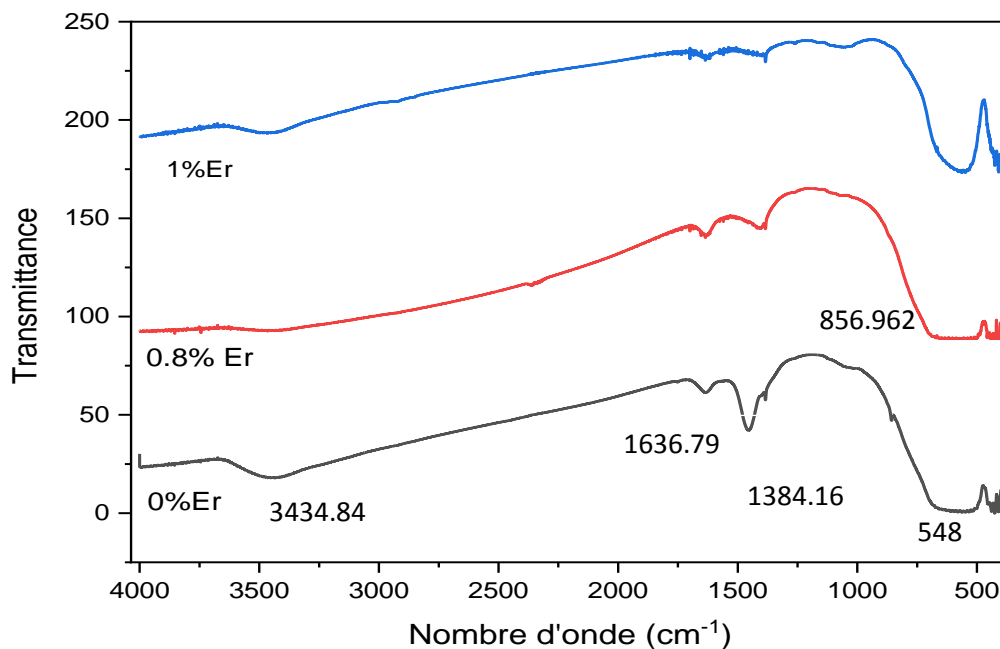


Figure III. 3 : Spectres infrarouge des compositions BCTZ-xEr ($x=0, 0,8,$ et 1%)

III. 1. 3. Caractérisation des poudres par Diffraction des RX

Les poudres BCTZ calcinées pendant 2 heures, à 700°C (phase pure) 850° (phases dopées) sont caractérisées par diffraction des Rayons X afin d'identifier la ou les phases cristallisées après cette première étape de synthèse.

Les diffractogrammes enregistrés pour les compositions $x=0, 0,8,$ et 1% Er, confirment que la phase pérovskite ABO_3 est bien cristallisée avec l'absence de toute phase parasite résiduelle figure III. 4.

L'indexation des pics a été effectuée à l'aide de logiciel X'pert high score plus.

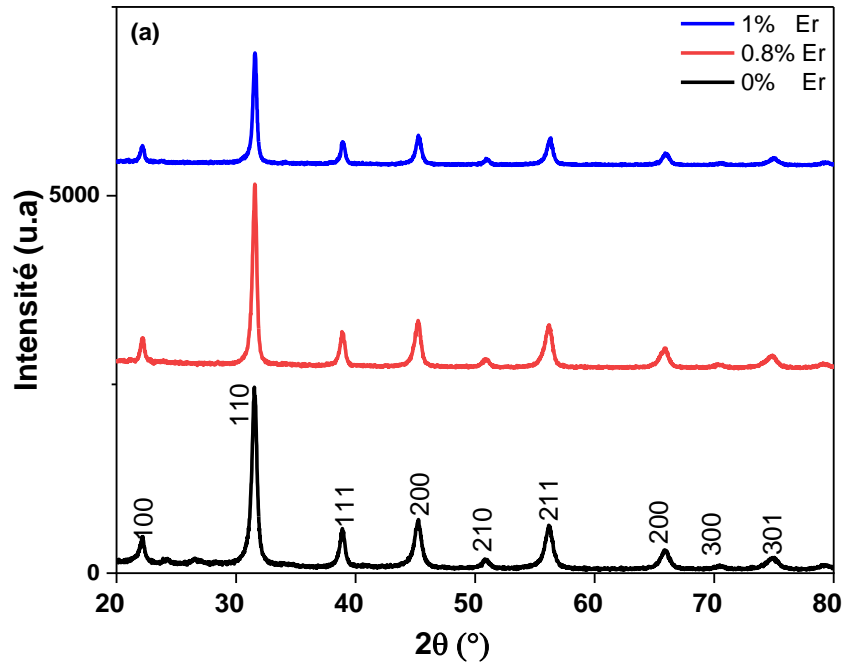


Figure III. 4 : Diffractogrammes des RX sur poudres BCTZ-x%Er, calcinées pendant 2h à 700°C (x=0%), 850°C (x =0.8, et 1%)

Les pics deviennent plus fins au fur et à mesure que la concentration du dopant augmente, ce qui est une conséquence de l'augmentation de la taille des cristallites. Cela est confirmé par le calcul de la taille des cristallites par la méthode de Scherrer (tableau III.1).

Tableau III. 1 : La taille des cristallites des compositions BCTZ-x%Er

| X(%) | D (nm) |
|------|---------|
| 0 | 14,3804 |
| 0.8 | 17,6601 |
| 1 | 20,965 |

III. 2. Caractérisation des céramiques BCTZ-x%Er

III. 2. 1. Diffraction des Rayons X

La figure III.5 (a), montre les diffractogrammes de Rayons X des céramiques BCTZ-x%Er, avec x=0, 0.8 et 1% Er, frittées à 1400°C pendant 2 heures.

L'examen de la figure, révèle la formation de phases pures et bien cristallisées de structure pérovskite et aucune phase secondaire n'a été détecté, ce qui implique que l'ion Er^{3+} a diffusé dans le réseau BCZT pour former une solution solide homogène.

La figure III. 5(b) montre que les pics de diffraction des céramiques BCTZx% Er sont décalés vers les angles élevés, avec l'augmentation de la teneur en Er^{3+} , ce qui se traduit par la réduction des paramètres cristallins ainsi que le volume de la maille.

La diminution du volume de la maille BCTZ est expliquée par la substitution des ions Ba^{2+} ($r=1,61 \text{ \AA}$) et Ca^{2+} ($r=1,34 \text{ \AA}$) [8] par l'ion Er^{3+} de rayon plus faible ($r=1,22 \text{ \AA}$) [9].

Le dédoublement des pics entre 44 et 46 (Figure III. 5(a)) est attribué à la présence de la phase quadratique, et la formation d'un triplet vers 66° indique la présence de la phase orthorhombique. (Fig. 2b) [10, 11], ce qui confirme la cristallisation des céramiques BCTZ-xEr, au voisinage de la zone morphotropique.

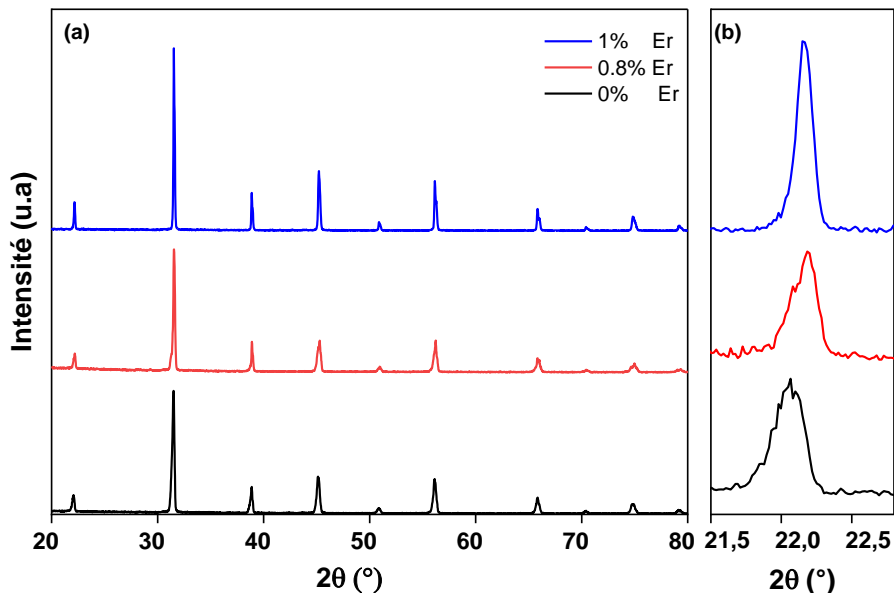


Figure III. 5 : Diffractogrammes des RX des céramiques BCTZ-x%Er ($x = 0, 0.8, 1$)

Pour déterminer avec précision les paramètres de la maille, et identifier les phases présentes dans les différentes compositions BCTZ-x%Er, les diffractogrammes ont été affinés par la méthode Rietveld à l'aide du logiciel Full prof.

Une série d'affinement a été réalisée en testant les différentes structures cristallines possibles comme les structures : quadratique $P4mm$ [12], Rhomboédrique $R3m$ [13], orthorhombique $Amm2$ [14].

On a commencé avec un modèle avec une seule phase ($P4mm$) avant de considérer différents modèles à 2 phases: ($P4mm + R3c$), ($Pm\bar{3}m + P4mm$) et ($Amm2 + P4mm$).

Le meilleur ajustement est obtenu avec un modèle à deux phases (P4mm +Amm2) puisque la différence entre les pics théoriques et expérimentaux est relativement faible.

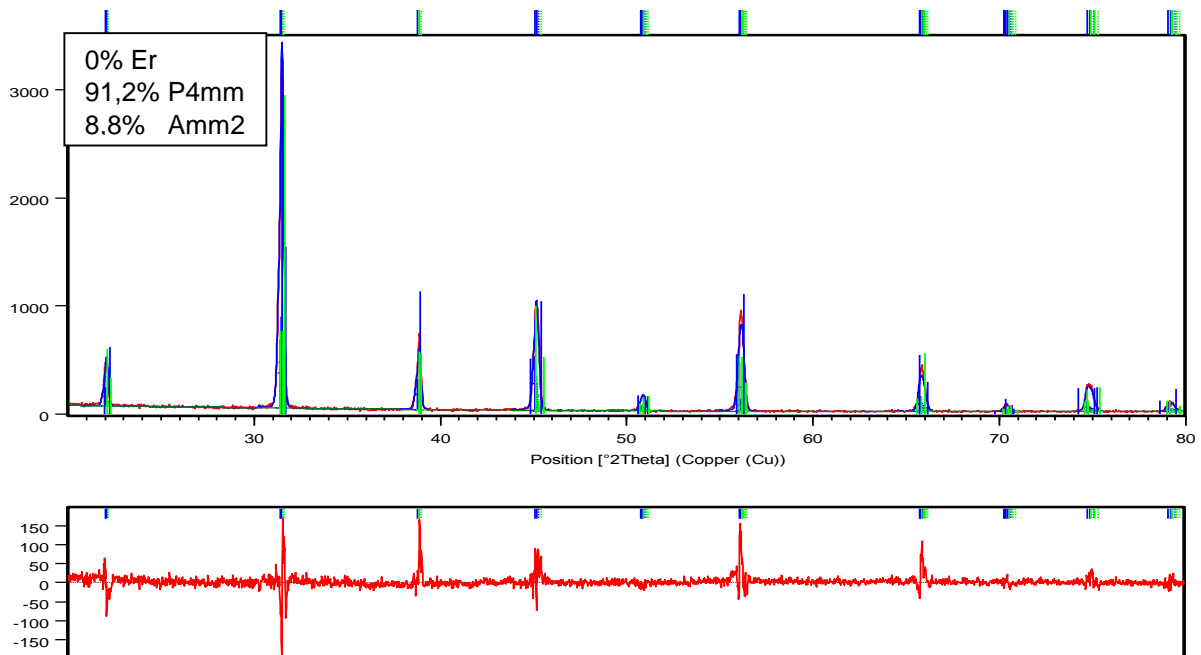
Les différents paramètres permettant d'évaluer la qualité des affinements (R_p , R_{wp} et χ^2) sont regroupés dans le tableau III. 2.

On remarque que la composition BCTZ pure est composée majoritairement de la phase quadratique (91,2%). En augmentant la teneur en Er^{3+} , la structure cristalline change et le taux de la phase orthorhombique augmente et atteint 43,8% pour la composition BCTZ-0.8Er (tableau III. 2).

La phase orthorhombique devient majoritaire pour la composition BCTZ-1%Er (90%).

Ce changement de structure est attribué à la déformation de la maille cristalline induite par la substitution de l'ion Er^{3+} de rayon plus faible [15].

Les diffractogrammes affinés sont représentés sur les figures. III. 6



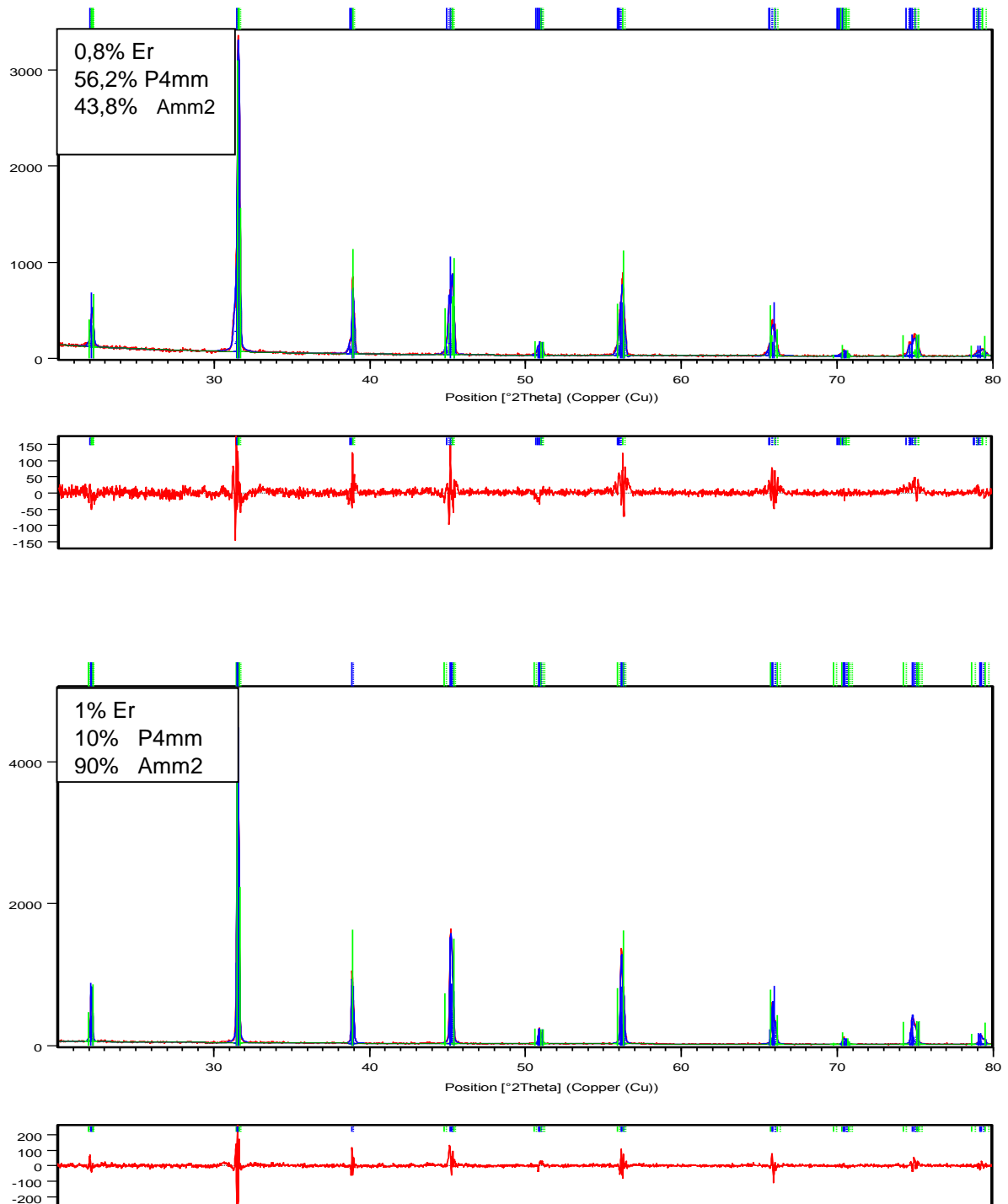


Figure III. 6 : Diffractogramme observé, calculé et leur différence, issus d'un affinement par la méthode Rietveld pour BCTZ-x%Er (x=0, 0.8, et 1%)

Table III. 2: Résultats d' affinement Rietveld des céramiques BCTZ-x% Er

| X% | 0% Er | | 0,8% Er | | 1% Er | |
|--------------------------------------|---|---|--|--|--|--|
| % phases | 91,2 | 8,8 | 56,2 | 43,8 | 10 | 90 |
| Phases | P4mm | Amm2 | P4mm | Amm2 | P4mm | Amm2 |
| Paramètres de la maille | a= 3.991 b= 3.991 c = 4.041 V=64.36537 | a= 4.00391 b= 5.66907 c= 5.67062 V=128.7144 | a= 3.99908 b= 3.99908 c = 4.01687 V=64.2405 | a= 4.0286 b= 5.66595 c = 5.68177 V=129.691 | a= 4.00871 b= 4.00871 c= 4.00085 V= 64.29258 | a=3.99007 b= 5.65807 c= 5.6561 V=127.693 |
| V_m (Å³) | 122,28 | | 92,91 | | 69,872 | |
| Refined parameters | $\chi^2= 1.30$ R _p =9,37 R _{wp} =12,66 R _{exp} =11,08 | | $\chi^2=1.32$ R _p =9,16 R _{wp} =12,49 R _{exp} =10.83 | | $\chi^2=1.16941$ R _p =9.33902 R _{wp} =12.60205 R _{exp} =11.65354 | |

III. 2. 2. Microscopie électronique à balayage

La figure III. 7, montre les images MEB et les distributions granulométriques des céramiques BCTZ-x%Er (x=0, 0.8, et 1%) frittées à 1400 C° pendant 2h.

Les distributions granulométriques ont été obtenues à partir des images MEB correspondantes à l'aide du logiciel image J.

Les trois images montrent des microstructures denses et homogènes. Les céramiques sont constituées de grains bien définis et bien soudés les uns aux autres avec une distribution uniforme. La taille moyenne des grains mesurée, à l'aide du logiciel Image J [16] est d'environ 2,56 µm, 4,04µm, et 8,35 µm, pour les compositions 0, 0.8, et 1% Er, respectivement.

On remarque aussi que la taille des grains augmente avec l'augmentation du taux de dopage, cette augmentation est attribuée à la création de lacunes cationiques pour conserver l'électroneutralité. Ces lacunes augmentent le transfert de masse aux joints de grains et favorise la croissance des grains au cours de frittage [17].

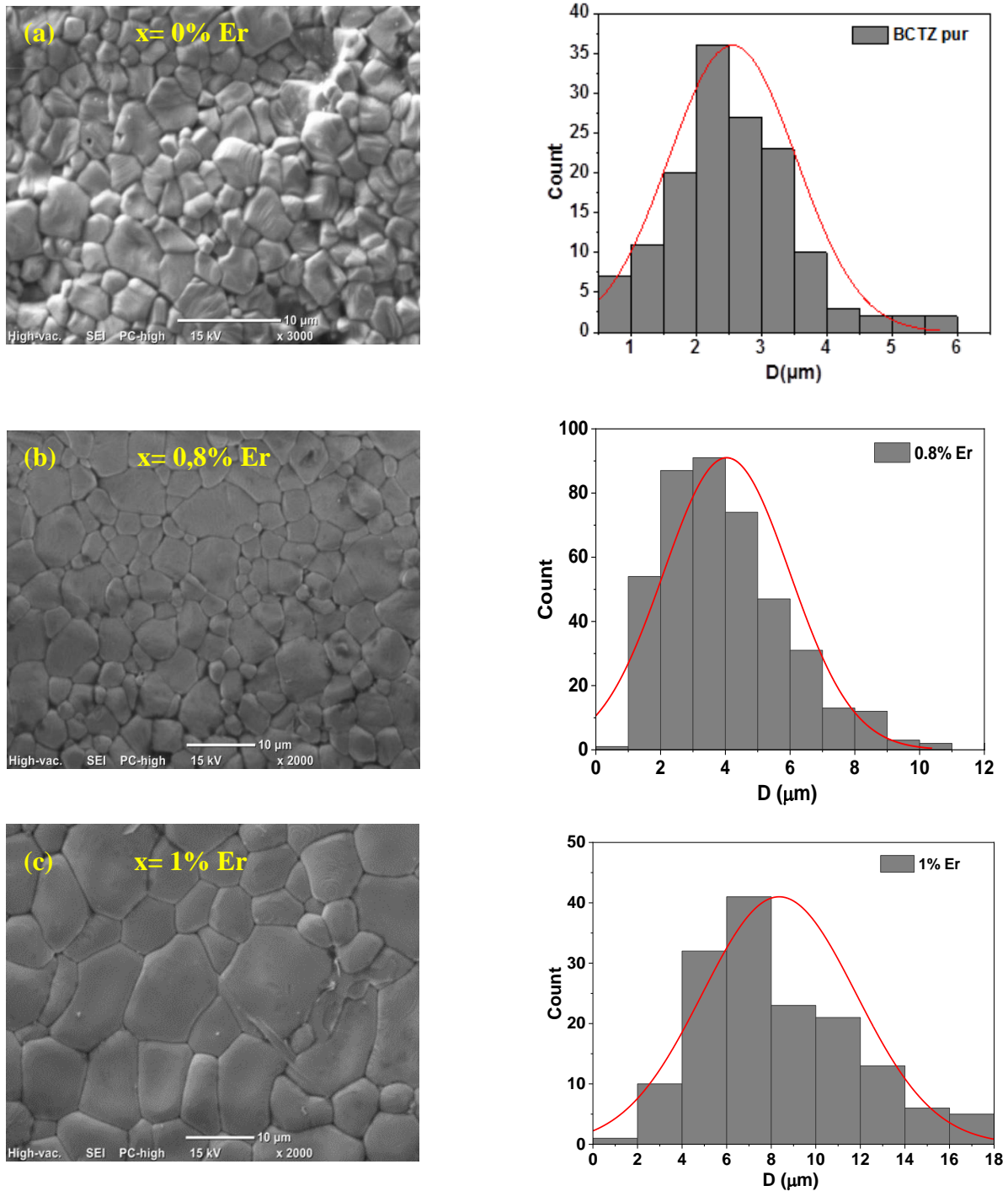


Figure III. 7 : Images MEB et les distributions granulométriques correspondantes des céramiques BCTZ-xEr ($x=0, 0.8,$ et 1%).

III. 3. Études des propriétés diélectriques

Les Figures III.8 et III.9, représentent la variation de la permittivité (ϵ_r), et des pertes diélectriques ($\text{tg}\delta$) en fonction de la température, à différentes fréquences (1, 10, et 100 kHz), pour les céramiques BCTZ pur et BCTZ - $x\%$ Er ($x= 0.8, 1\%$) frittées et métallisées.

Les courbes de permittivité montrent que les différentes compositions gardent pratiquement la même allure, la constante diélectrique ϵ_r augmente avec la température dans la région ferroélectrique, elle atteint une valeur maximale à une température caractéristique appelée température de Curie(T_c), au-delà de T_c le matériau devient paraélectrique.

On remarque aussi que la permittivité augmente avec l'augmentation de la teneur en Er^{3+} , cette augmentation est attribuée à l'augmentation de la taille des grains. Les grains de tailles élevées peuvent être composés de plusieurs domaines dans un seul grain, dans ce cas les mouvements qu'effectuent les parois de domaines lors de l'application d'un champ électrique contribuent à la réponse diélectrique importante, ce qui conduit à une permittivité élevée [18, 19].

La température de transition ferroélectrique-paraélectrique (T_c) augmente avec l'ajout de l'erbium dans l'échantillon, elle passe de $100^\circ C$ pour $x=0\%$ à $120^\circ C$ pour $x=0.8\%$, puis elle diminue pour $x=1\%$.

Les pertes diélectriques augmentent avec la température jusqu'à atteindre une valeur maximale à la température de transition qui se traduit par un maximum des pertes diélectriques de l'échantillon puis diminuent. Cette diminution causée par l'augmentation de la température entraîne une détérioration des propriétés du matériau qui sont liés au mouvement des murs de domaines [20, 21].

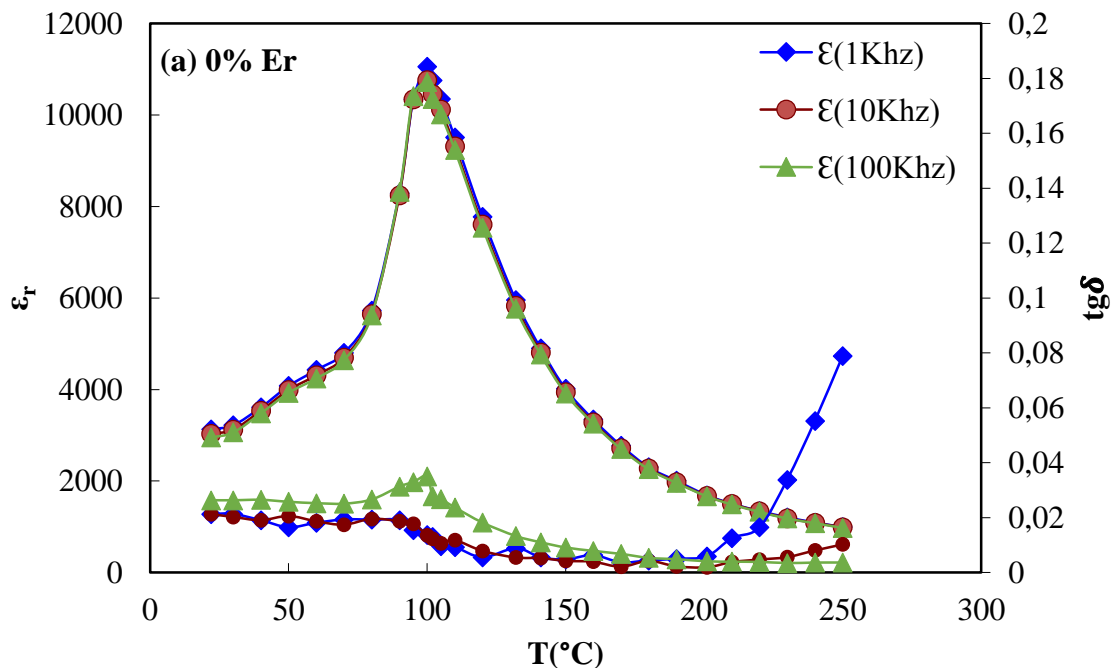


Figure III. 8 : Variation de la permittivité diélectrique et des pertes diélectriques en fonction de la température à différentes fréquences pour : BCTZ 0 % Er (a)

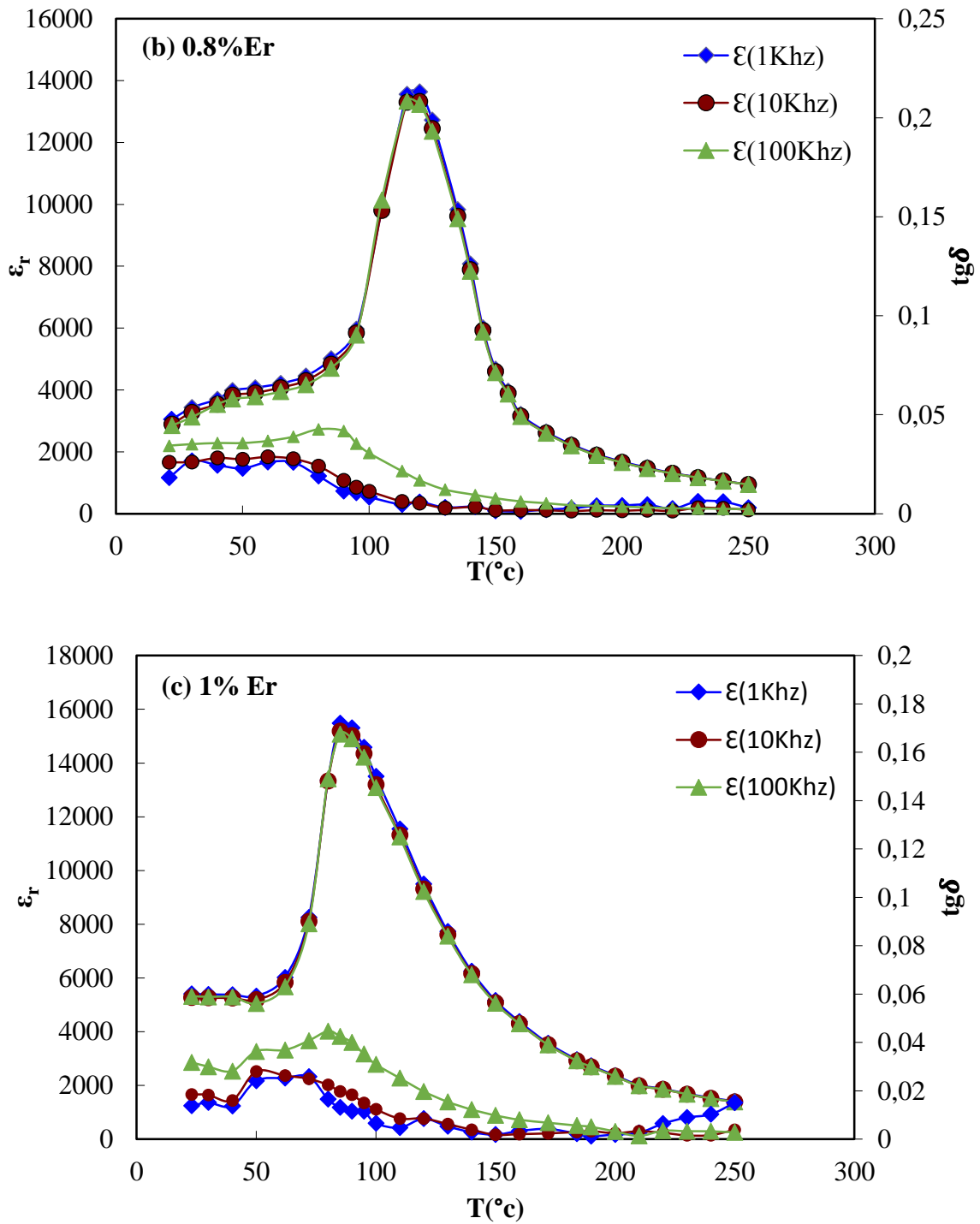


Figure III. 9 : Variation de la permittivité diélectrique et des pertes diélectriques en fonction de la température à différentes fréquences pour BCTZ0.8%(Er) (b), et BCTZ1% Er (c)

Les figure III. 10 et III. 11 illustrent les courbes de l'inverse de la permittivité en fonction de la température à 1kHz pour BCTZ 0% Er et BCTZ-xEr (x=0.8, et 1%).

On remarque que ces courbes présentent une déviation à la loi de curie-Weiss. Le degré de déviation à la loi de curie –Weiss est donnée par l'équation suivante :

$$\Delta T_m = T_d - T_m \quad \text{III.1}$$

T_m : la température au maximum de la permittivité (ϵ_{\max}).

T_d : c'est la température pour laquelle la constante diélectrique commence à suivre la loi de curie –Weiss.

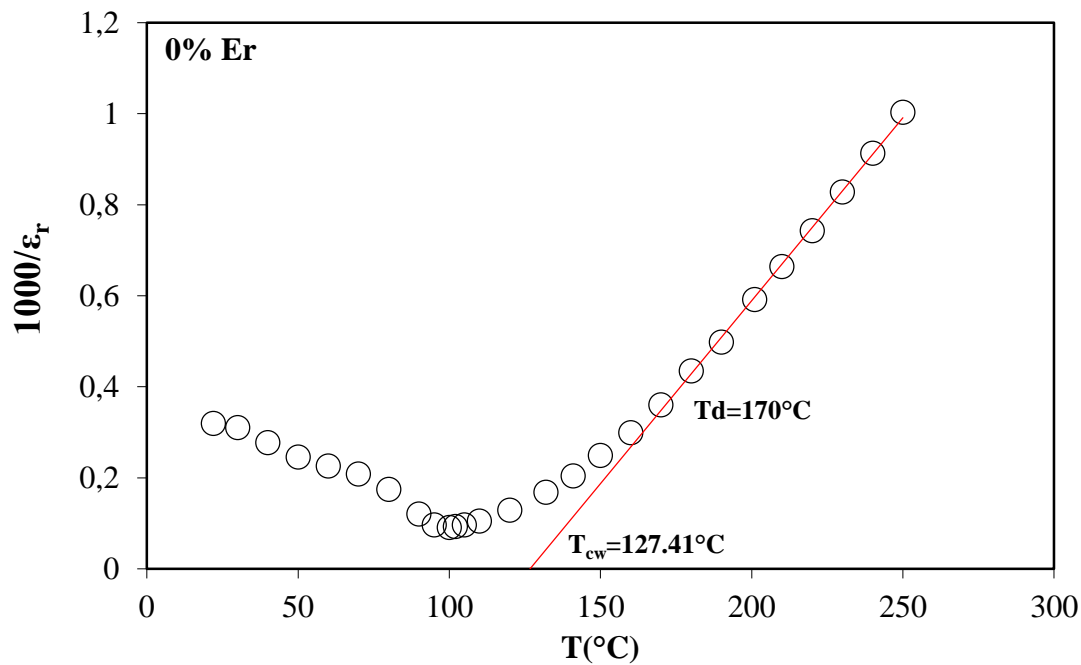


Figure III. 10 : Variation de l'inverse de permittivité en fonction de la température à 1KHZ pour la composition BCTZ- 0%Er.

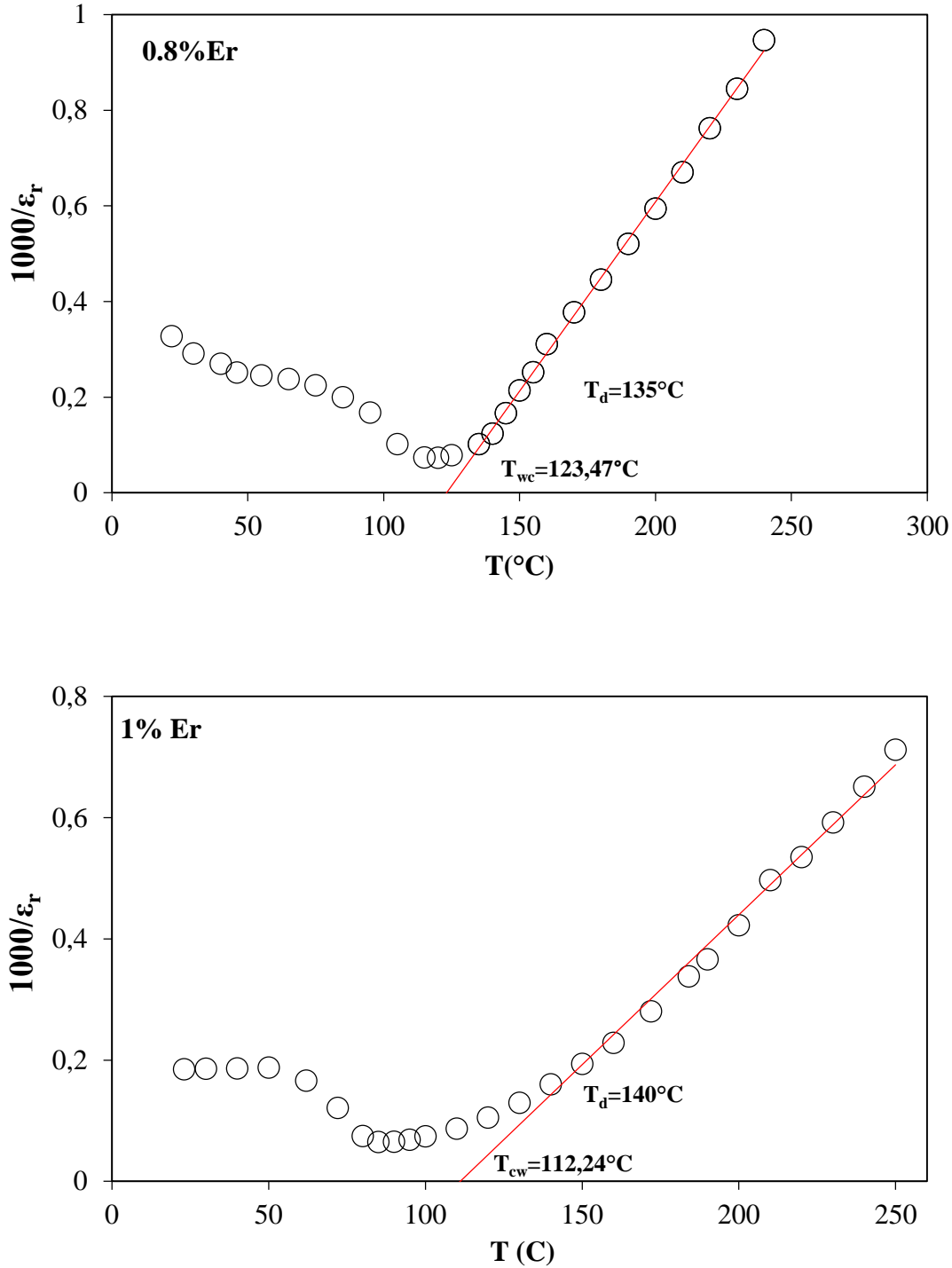


Figure III. 11 : variation de l'inverse de permittivité en fonction de la température à 1KHZ pour la composition BCTZ- x%Er (0,8%et 1%).

Pour caractériser le comportement des compositions synthétisées et de mettre en évidence le caractère diffus de la transition de phase pour les céramiques BCTZ-x%Er, la loi de curie-Weiss modifiée est utilisée [22]:

$$\frac{1}{\epsilon_r} - \frac{1}{\epsilon_{rm}} = \frac{(T - T_m)^\gamma}{C}$$

C : la constante de curie –Weiss.

γ : le degré de diffusion, il renseigne sur le caractère de la transition de phase.

- $\gamma = 1$ représente un comportement de type ferroélectrique classique
- $\gamma = 2$ décrit un comportement relaxeur

T_m : température maximale.

ϵ_m : Constante diélectrique à la température maximale.

Les courbes de $\ln\left(\frac{1}{\epsilon_r} - \frac{1}{\epsilon_{rm}}\right)$ en fonction de $\ln(T - T_m)$ à 1 kHz sont représentées sur les figures. III.12, et III.13

Une relation linéaire est obtenue pour toutes les compositions, les valeurs de γ sont calculées à partir de la pente de chaque courbe, et sont égales à : 1.43, 1.62, et 1.89 pour $x=0, 0.8$, et 1%, respectivement. Ainsi, les différentes compositions présentent une transition de phase diffuse qui s'approche du comportement relaxeur en augmentant la teneur en Er^{3+} .

Ce comportement est expliqué par la distribution aléatoire des cations dans les sites A et B [23].

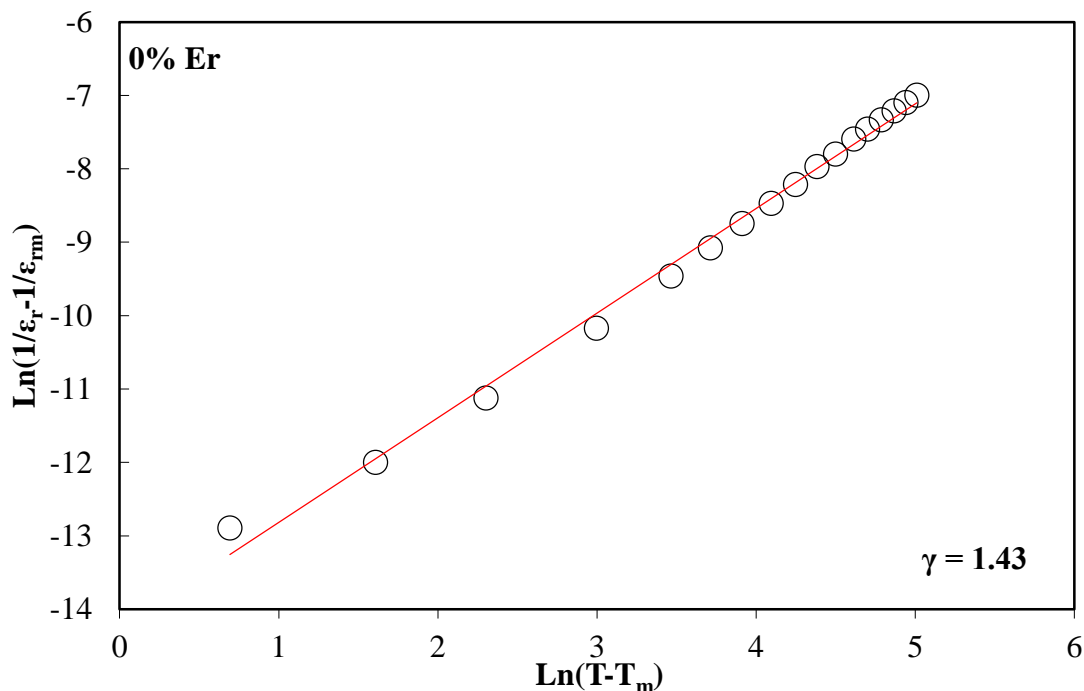


Figure III. 12 : Variation de $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_{rm})$ en fonction de $\ln(T - T_m)$ à 1kHz pour les céramiques BCZT-x% Er ($x=0\%$)

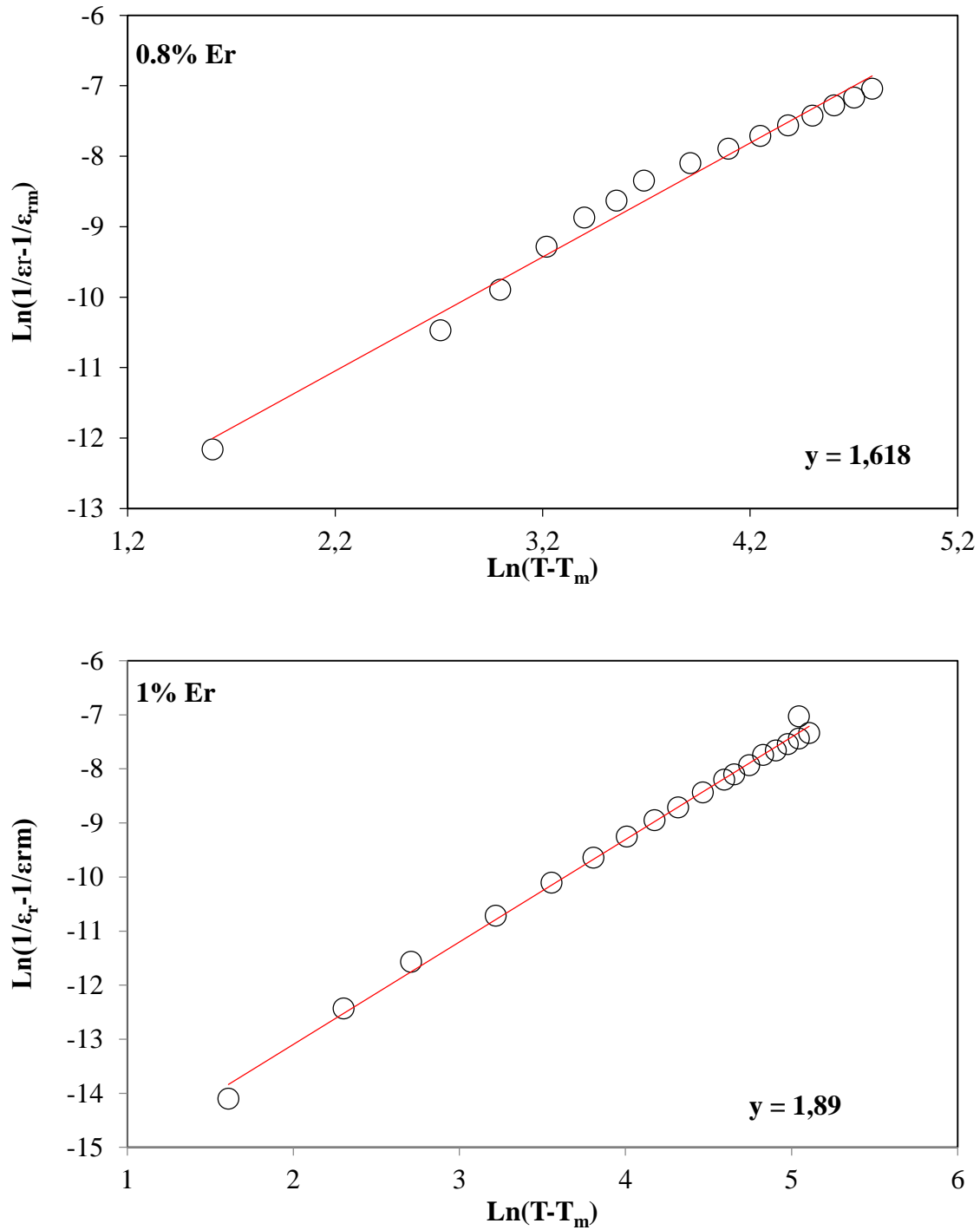


Figure III. 13 : Variation de $\text{Ln}(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_{rm})$ en fonction de $\text{Ln}(T - T_m)$ à 1kHz pour les céramiques BCZT-x% Er. (x= 0,8% et 1%)

Références

- [1]. P.Duran, J.Tartaj, F.Capel, C.Moure, J.Eur, *ceram.soc.*24,(2004) 2619
- [2]. Z.Marcos, L.David.*chem.Mater*, 12 (2000) 2763.
- [3]. P.Irena.M.Darko, D.Miha, *chem.Mater*, 17(2005) 2953.
- [4]. Zeng-mei Wang, Kuan Zhao, Xin-li Guo, Wei Sun, Hua-long Jiang, Xue-qin Han, Xutang Tao, Zhen-xiang Cheng, Hong-yang Zhao, Hideo Kimura, Guo-liang Yuan, Jiang Yinh and Zhi-guo Liuh, Crystallization, phase evolution and ferroelectric properties of sol-gel-synthesized $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})\text{O}_3-x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ thin films, *J. Mater. Chem. C*, 1 (2013) 522–530.
- [5]. K. Hung, C. S. Hsieh, W. D. Yang, H. Tsai, *J. Mater. Sci.* 33 (1998) 3721
- [6]. Hyun-Kyu Ryu, Sung-II Cho; Jung Shik Heo, Yong Suk, *Res.Chem. Intermed.*26 (5) (2000) 499-513.
- [7]. R.C.Deus, M.Cilense, C.R.Foschini, M.A.Ramirez, E.Longo, A.Z. Simões, Influence of mineralizer agents on the growth of crystalline CeO_2 nanospheres by the microwavehydrothermal method, *Journal of Alloys and Compounds.* 550 (2013) 245251.
- [8]. Nie, Xin & Yan, Shiguang & Guo, Shaobo & Cao, Fei & Yao, Chunhua & Mao, Chaoliang & Dong, Xianlin & Wang, Genshui. (2018). Influence of Ca^{2+} concentration on structure and electrical properties of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ ceramics., *Materials Research Express*, 5 (3) (2018) 036301.
- [9]. Xu, Jie, Lu. Qiling, Lin. Jinfeng, Lin. Cong, Zheng. Xinghua, Lin.Tengfei, Wu. Xiao., Enhanced ferro-/piezoelectric properties of tape-casting-derived Er^{3+} -doped $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ optoelectronic thick films. *Journal of Advanced*, 9 (2020) 693–702
- [10]. G.K. Sahoo, R. Mazumder, Mazumder, Low temperature synthesis of $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-0.5(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ nanopowders by solution based auto combustion method. *J. Mater. Sci. Electron.* 25, 3515 (2014)
- [11]. Z. Hanani, D. Mezzane, M. Amjoud, S. Fourcade, A.G. Razumnaya, I.A. Luk'yanchuk, M. Goune', Enhancement of dielectric properties of lead-free BCZT ferroelectric ceramics by grain size engineering. *Superlattices Microstruct.* 127, 109–117 (2019)
- [12]. F. Benabdallah, C. Elissalde, U.Chung Seu, D. Michau, A. Poulon-Quintin, M. Gayot, P. Garreta, H. Khemakhem, M. Maglione, Structure–microstructure–property relationships in lead-free BCTZ piezoceramics processed by conventional sintering and spark plasma sintering, *Journal of the European Ceramic Society*, 35(15) (2015) 4153-4161
- [13]. Smaranika Dash, Dhiren K. Pradhan, Shalini Kumari, Ravikant, Md. Mijanur Rahaman, C. Cazorla, Kumar Brajesh, Ashok Kumar, Reji Thomas, Philip D. Rack, and Dillip K.

Pradhan, Enhanced ferroelectric and piezoelectric properties of BCT-BZT at the morphotropic phase boundary driven by the coexistence of phases with different symmetries, *Phys. Rev. B* 104 (2021) 224105.

[14]. Y. Nahas, A. Akbarzadeh, S. Prokhorenko, *et al.* Microscopic origins of the large piezoelectricity of leadfree $(\text{Ba,Ca})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$. *Nat Commun*, 8 (2017) 15944.

[15]. Faiza BOUAÏCHA, Effet du Dopage sur les Propriétés Cristallographiques et Physiques de Céramiques Supraconductrices $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}$, Thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine (2011).

[16]. Dang Anh Tuan, Vo Thanh Tung, Le Van Phuong, Analyzing 2D Structure Images of Piezoelectric Ceramics Using ImageJ, *International Journal of Materials and Chemistry* 4(4) (2014) 88-91.

[17]. Electromechanical properties of Ce-doped $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ lead-free piezoceramics Raziye HAYATI, Mohammad Ali BAHREVAR, Yadolah GANJKHANLOU, Virginia ROJASc, Jurij KORUZA, *Journal of Advanced Ceramics* 2019, 8(2): 186–195

[18]. R. Thmas, S.Mochizuki, T.Mihara, T. Ishida, *Jpn.J.Appl.Phys.* 40 (2001) 5511

[19]. Xin-Gui Tang, Helen Lai-Wah Chan, Effect of grain size on the electrical properties of $(\text{Ba,Ca})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ relaxor ferroelectric ceramics, *Journal of Applied Physics* 97 (2005) 034109

[20]. A. NORWICK and B. S. BERRY, anelastic relaxation in crystalline solids, academic press, New York, (1972).1-3.

[21]. D. DAMJANOVIC, Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics, *Rep. Prog. Phys*, vol 61, No9, p 1267-1324, (1998).

[22]. K. Uchino, S. Nomura, Critical exponents of the dielectric constants in diffused phase-transition crystals. *Ferroelectrics*. 44(1) (1982) 55-61.

[23]. A. R. Akbarzadeh, S. Prosandeev, E. J. Walter, A. Al-Barakaty and L. Bellaiche, *PRL* 108 (2012) 257601

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail est la compréhension de l'effet de dopage à l'erbium sur les propriétés structurales, morphologiques et diélectriques des compositions $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ synthétisées par la méthode sol gel (citrate).

- ✓ La diffraction des rayons X sur poudres calcinées, a montré la formation de phases pures et bien cristallisées de structure pérovskite.
- ✓ L'analyse par spectroscopie infrarouge des différentes compositions calcinées à 700°C (phase pure) et à 850°C (phases dopées), montre la présence d'une bande de vibration de la liaison métal-oxygène caractéristique de la structure pérovskite.
- ✓ L'examen des images MEB des céramiques frittées à 1400°C pendant 2h, révèle des microstructures denses et homogènes et la taille des grains augmente avec la teneur en Erbium.
- ✓ La diffraction de rayons X sur céramiques frittées confirme que toutes les compositions sont bien cristallisées et aucune phase secondaire n'a été détecté et montré la coexistence des phases orthorhombique (Amm2) et quadratique (P4mm) dans toutes les compositions.
- ✓ L'affinement Rietveld des diffractogrammes de rayons X, confirme la cristallisation des compositions BCTZ-x%Er, au voisinage de la zone morphotropique, et révèle que la structure BCTZ pure est fortement modifiée par l'incorporation de l'erbium (Er^{3+}), le taux de la phase orthorhombique augmente de 8,8% pour la phase pure, et atteint 90% pour x=1%Er.
- ✓ L'étude des propriétés diélectriques montre que les différentes compositions présentent des transitions de phase diffuses, et la constante diélectrique augmente avec l'augmentation de la teneur en erbium (Er^{3+}), cette réponse diélectrique élevée est attribuée à la cristallisation des différentes compositions au voisinage de la zone morphotropique. La température de curie a augmenté aussi de 20°C ($T_c=120^\circ\text{C}$) pour x=0.8% Er^{3+} .
- ✓ La composition à x=1% Er, présente d'excellentes propriétés diélectriques : ($\epsilon=15485,34$, $\tan \delta = 0,014$ à 1 kHz),

Résumé

Le présent travail s'articule autour de l'élaboration et la caractérisation des poudres et des céramiques $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}(\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3$ (BCTZ) pur et dopé à l'erbium Er^{3+} avec les concentrations : 0.8%, et 1%.

L'objectif de ce travail est l'étude de l'effet de dopage en Erbium (Er^{3+}) sur la structure, la microstructure, et les propriétés diélectriques des différentes compositions synthétisées par la méthode sol gel (citrate).

La formation des phases pures et bien cristallisées de structure pérovskite a été confirmée par diffraction des rayons X, et par spectroscopie infrarouge.

L'affinement Rietveld des diffractogrammes des rayons X des différentes compositions révèle la coexistence des phases orthorhombique ($\text{Amm}2$), et quadratique ($\text{P}4\text{mm}$), et le taux de la phase orthorhombique augmente avec l'augmentation de la teneur en Er^{3+} .

L'étude morphologique des différentes céramiques a montré que le dopage avec l'erbium a favorisé la croissance et l'homogénéité des grains.

L'étude des propriétés diélectriques des différentes compositions a montré une forte permittivité diélectrique ($\epsilon=15485,34267$) pour l'échantillon BCTZ1%Er, et un faible facteur de dissipation ($\tan \delta = 0,014$ à 1 kHz).

Mots clés :

BCTZ, propriétés diélectriques, céramique, méthode sol gel, affinement rietveld.