



Université Mohamed Khider de Biskra  
Faculté des Science Exactes et des Science de la nature et de la vie  
Département des Sciences de la Matière

# MÉMOIRE DE MASTER

Domaine des Sciences de la Matière  
Filière de Chimie  
Spécialité Chimie des Matériaux

Réf. : Entrez la référence du document

---

Présenté et soutenu par :  
**M'barek souhaila**

Le : Dimanche 18 juin 2023

## Effets des sites de dopage sur les propriétés structurales du $\text{CaTiO}_3$ dopé au Yttrium

---

### Jury :

Dr	Abdessalam Noura	MCA	Université Med Khider Biskra	Rapporteur
Dr	Abba Malika	MCA	Université Med Khider Biskra	Président
Dr	Ferhati Samiha	MAA	Université Med Khider Biskra	Examineur

Année universitaire : 2022-2023

## REMERCIEMENTS

*Au terme de cette année 2023, Je remercie en premier lieu **ALLAH** le tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.*

*Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de chimie de la faculté des sciences exactes et sciences de la nature et de la vie à l'Université Mohamed Kfider Biskra.*

*Ainsi, je tiens également à exprimer mes sincères remerciements à mon encadreur **Noura Abdessalem** Maitre de conférence à l'Université de Biskra, pour avoir d'abord proposé ce thème, pour son encouragement, son attention, sa patience et surtout ses orientations très avisées qui nous a aidé à poursuivre cette étude jusqu'à la dernière minute.*

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

***Malika Abba** Et **Samih Ferhati**, pour l'intérêt qu'elles ont porté à ma recherche en acceptant d'examiner mon travail et de l'enrichir par leurs propositions.*

*Je remercie également Mme Malika Abba d'avoir effectué les analyses DRX et Mme Chaima Ben Brika d'avoir réalisé les analyses IR et UV-Visible.*

*Un grand merci à l'ensemble des ingénieurs de laboratoire de chimie de notre département, pour l'aide matériel et moyen qu'ils ont mis à notre disposition pour mener à bien ce travail. Nous citerons ; Mm. **Hayet Benmachiche**, Chef service, Mm **Nadia Bouzize**, Mm **Soumia Khelifa**.*

*Je tiens à remercier aussi l'ensemble des enseignants de Département de sciences de la matière à l'université de Biskra pour leur encadrement tout au long de mes cinq années de formation, et tous les étudiants de la promotion Master Chimie des Matériaux 2022 /2023.*





*Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail :*

*A ma famille M'barek*

*A vous mes parents les plus chères au monde Sur tout ma chère mère pour ses encouragements entoutes ma vie et ses sacrifices, A mon cher père celui qui a tout fait pour moi .*

*A mes très chères sœurs.*

*A mes amis .*

*A tous ceux que je porte dans mon cœur.*

*Et toute la promotion chimie des matériaux 2022/2023*

# Sommaire

---

Liste des figures .

Liste des tableaux .

Liste des abréviations .

Introduction générale ..... 1

Références bibliographiques ..... 3

## CHAPITRE 1 : Généralités

I.1.Introduction..... 4

I.2. Généralités sur la structure pérovskite ..... 4

I.2.1. Description de la structure pérovskite..... 4

I.2.2. Distorsions de la structure idéale ..... 5

I.3. Types des pérovskites..... 6

I.3.1. Pérovskite tétragonale ..... 6

I.3.2.Pérovskite Rhomboédrique ..... 7

I.3.3.Pérovskite orthorhombique ..... 7

I.3.4.Pérovskite monoclinique et triclinique ..... 8

I.3.5.Polymorphisme ..... 9

I.4.Condition de stabilité d'une structure pérovskites ..... 9

I.4.1.Le facteur de tolérance  $t$  de Goldschmidt..... 9

I.4.2.Ionicité des liaisons ..... 10

I.4.3. Condition stœchiométrique ..... 11

I.4.4. Condition d'électroneutralité..... 11

I.5.Les céramiques sans plomb de type CT ..... 11

I.6.Étude des transitions de phases de la céramique  $\text{CaTiO}_3$  et de ses dérivées ..... 12

I.7. Influence des additions sur les propriétés des matériaux du type CT ..... 13

I.8. Propriétés des matériaux pérovskites et leurs applications..... 13

I.9. Applications de  $\text{CaTiO}_3$  et de ses dérivées..... 14

Référence bibliographique ..... 15

## Chapitre II: Techniques expérimentales

II .1.Introduction ..... 17

---

# Sommaire

---

II.2. Synthèse par voie solide .....	17
II. 3. Élaboration des céramiques .....	18
II.3.1. Les matières premières .....	19
II.3.2. Le mélange et le broyage .....	19
II.3.3. Calcination .....	19
II.3.4 .Rebroyage .....	20
II .3.5. La mise en forme et le frittage.....	20
□ La mise en forme.....	20
□ Le frittage.....	21
II.4. Techniques de caractérisations et appareillages .....	22
II.4.1. La diffraction de rayon X.....	22
B) Appareillage et principe .....	23
Analyse par diffraction des rayons X sur poudre.....	24
II.4.2. Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (IRTF).....	25
II.4.3 Spectroscopie UV-visible .....	27
□ Principe .....	27
□ Détermination de l'énergie de gap $E_g$ .....	28
Références bibliographiques .....	30
<b>Chapitre III: Caractérisation structurale d'une solution solide CT dopée</b>	
III.1. Introduction .....	32
III.2. Synthèse .....	32
III.2.1. Les produits de départ .....	32
III.2.2 Préparation des poudres.....	35
III.2.2.1 Mélange et broyage.....	35
III.2.2.2 Compactage .....	35
III.2.2.3. Calcination.....	36
III.2.2.4. Rebroyage.....	37
III.3. Étude des propriétés spectroscopiques des composition élaborées par FTIR.....	37
III.4. Analyse par diffraction des rayons X .....	39
III.4.1. Détermination de la taille des cristallites.....	42
III. 5. Caractérisation par spectrométrie UV-Visible .....	42

---

## Sommaire

---

Références bibliographiques .....	45
Conclusion générale .....	46



## Liste des figures

---

<b>Chapitre I</b>		
<b>Figure I.1.</b>	Deux façons de représenter la structure pérovskite idéale	5
<b>Figure I.2</b>	Directions des déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre .	6
<b>Figure I.3</b>	(a)pérovskite cubique, (b) pérovskite tétragonal orientation [001].	7
<b>Figure I.4</b>	La structure rhomboédrique.	7
<b>Figure I.5</b>	Structure rhomboédrique de pérovskite selon l'orientation [111].	8
<b>Figure I.6</b>	Maille de la pérovskite simple $ABO_3$ cubique.	10

---

## Liste des figures

---

Chapitre II		
<b>Figure II.1</b>	Principales étapes de fabrication d'une céramique.	18
<b>Figure II.2</b>	Mortier utilisé pour le broyage	19
<b>Figure II.3</b>	schéma des cycles de calcination	20
<b>Figure II.4</b>	Illustration et image de la presse unie axiale à froid utilisée pour le compactage de la poudre.	21
<b>Figure II.5</b>	Schéma présentant le processus de fabrication des céramiques.	22
<b>Figure II.6</b>	Diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl).	23
<b>Figure II.7</b>	Schéma représentant le principe de la diffraction de rayon X.	24
<b>Figure II.8</b>	Représentation schématique d'une raie de diffraction.	25
<b>Figure II.9</b>	Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier.	27
<b>Figure II.10</b>	le principe d'UV-Visible	28
<b>Figure II.11</b>	Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ .	29

---



## Liste des figures

<b>Chapitre III</b>		
<b>Figure III.1</b>	les étapes de préparation et de caractérisation de la solution solide .	34
<b>Figure III.2</b>	pesée , mélange et broyage des produits de départ	35
<b>Figure III.3</b>	Outil de Compactage (La presse utilisée pour la préparation des pastilles).	36
<b>Figure III.4</b>	outil de calcination	36
<b>Figure III.5</b>	cycle thermique de calcination	37
<b>Figure III.6</b>	Spectres Infrarouge du système CYT et CTY calciné à 1180°C pendant 24 heures.	38
<b>Figure III.7</b>	Comparaison entre les diffractogrammes de rayons X des poudres CYT et CTY calciné à 1180°C pendant 24h et les fiches ASTM des oxydes de bases $TiO_2, CaCO_3$	39
<b>Figure III.8</b>	Comparaison entre les diffractogrammes de rayons X des poudres CYT et CTY calciné à 1180°C pendant 24h et les fiches ASTM de $CaTiO_3$ non substituée.	40
<b>Figure III.9</b>	Zoom de pic dans l'intervalle $[32^\circ, 34^\circ]$	40
<b>Figure III.10</b>	Comparaison entre les diffractogrammes de rayons X des poudres CYT et CTY calciné à 1180°C pendant 24h et les fiches ASTM des phases $Y_2Ti_2O_7$ et $Y_2O_3$	41
<b>Figure III.11</b>	Courbe $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ pour la composition $Ca_{0,8}Y_{0,2}TiO_3 + (0.2/2)$ calcinée à 1180 °C.	43
<b>Figure III.12</b>	Courbe $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ pour la composition $CaTi_{0,8}Y_{0,2}O_3 - (0.2/2)$ calcinée à 1180 °C	43

## Liste des tableaux

---

<i>Chapitre I</i>		
<b>Tableau I.1</b>	Evolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance	10

<i>Chapitre III</i>		
<b>Tableau III.1</b>	les caractéristiques des produits de départ	33
<b>Tableau III.2</b>	Tailles moyennes des cristallites des oxydes calculés par la formule de Debye-Scherrer.	42

---

## Liste des abréviations

---

<b>CT</b>	Titanate de calcium
<b>CYT</b>	$\text{Ca}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{TiO}_{3+(0,2/2)}$
<b>CTY</b>	$\text{CaTi}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-(0,2/2)}$
<b>t</b>	facture de tolérance
<b>DRX</b>	Diffraction des rayons X
<b>FTIR</b>	Fourier transformé infrarouge
<b>KBr</b>	Bromure de potassium
<b>Å</b>	Angstrom
<b>ASTM</b>	American society testing materials
<b>°C</b>	Unité de température

---

# *Introduction générale*

## *Introduction Générale*

---

L'utilisation des céramiques est très variée et comprend les céramiques thermomécaniques et les céramiques pour l'électronique, qui est un domaine très important. Les condensateurs sont l'un des composants électroniques les plus couramment utilisés . [1]

Aujourd'hui, les matériaux pérovskites ont été largement choisis en raison de leurs remarquables propriétés optiques, magnétiques et catalytiques.

L'intérêt porté aux oxydes de structure pérovskite  $ABO_3$ , résulte dans la facilité de changer la nature des cations A et B présents dans la structure. Les modifications de ces éléments entraînent un changement des propriétés intrinsèques du matériau laissant ainsi la porte ouverte à toutes sortes de propriétés physiques en fonction de la nature chimique et électronique des atomes A et B. [2]

Les pérovskites à base de Plomb tels que PZT de formule de base  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  ont suscité un grand intérêt pour les applications dans l'industrie et la technologie en raison de leurs excellentes propriétés physiques. Les produits à base de plomb ont été abandonnés en raison de leur toxicité pour l'homme et l'environnement. Depuis lors, de nombreuses recherches ont été menées pour trouver des substituts aux matériaux à base de plomb tels que les PZT. Il existe plusieurs compositions sans plomb telles que le BT, BCTZ, CT, KNN, mais chacune d'entre elles présente des propriétés électriques spécifiques et des domaines d'application limités. [3]

La méthode de préparation des oxydes est un paramètre clef pour la structure finale de ces matériaux. Il existe plusieurs méthodes pour les préparer à savoir la méthode sèche, la méthode sol-gel, la méthode de précipitation, et la méthode hydrothermale.[4]

Dans ce projet de mémoire de Master, on a préparé par la méthode céramique un système à base de  $CaTiO_3$  dopé au yttrium sur le site A/B. Notre objectif est d'étudier l'effets des sites de dopage sur les propriétés structurales du  $CaTiO_3$ .

Ce mémoire est structuré en trois chapitres :

- ✓ **Chapitre 1** : nous avons expliqué de manière simplifiée la structure pérovskite et ces conditions de stabilité, la piézoélectricité, les céramiques de type CT ainsi que les importantes propriétés qui apparaissent dans les matériaux piézoélectriques.

## ***Introduction Générale***

---

- ✓ **Chapitre 2** : Ce chapitre présentera le procédé de synthèses des poudres, ainsi que les différentes techniques expérimentales utilisées pour l'identification de ces poudres.
  
- ✓ **Chapitre 3** : Le dernier chapitre est consacré à la présentation des étapes de travail expérimental. Ainsi que la caractérisation des échantillons par, les rayons X spectroscopie infrarouge, spectrométrie UV-Visible

**Enfin**, on termine par une conclusion générale qui résume l'essentiel de notre travail.

### **Références bibliographiques**

- [1] E. Lamrani . N . Amaouz . Synthèse et caractérisation de matériaux diélectriques à structures pérovskite complexe de type  $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Ti}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_3$  ( $\text{A}=\text{Sr}$  , $\text{B}=\text{Zr},\dots$ ) .Thèse de Doctorat . Université Mouloud Mammeri Tizi- ousou . 2011.
- [2] K. Megherbi . S. Ferhat .Influence de la température de frittage sur les propriétés structurales et physiques dans le système ternaire PLZT-FZS . Mémoire de Master. Université Mohamed Khider de Biskra.2019.
- [3] B.M. Berbeche. S. Dadda. Étude structurale d'une solution solide de type BCZT. Mémoire de Master. Université Mohamed Khider de Biskra. 2021
- [4] H. Korichi . Synthèse et caractérisation d'une nouvelle solution solide de type pyrochlore de formule  $\text{Bi}_{1,5}\text{Nb}_{1,5}\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$ :application catalytique . Mémoire de Magister . Université Mohamed Boudiaf Oran. 2013 .

# ***CHAPITRE I :***

## ***Généralités***



## I.1.Introduction

Les céramiques sont définies comme étant des matériaux inorganiques (c'est à dire non polymériques et non métalliques). L'homme les emploie depuis des millénaires, leur première utilisation comme brique, produite en façonnant de l'argile puis en la chauffant pour la figer . De nos jours les applications des céramiques ne se limitent plus au simple domaine de la construction (lavabos, briques, ciments...), mais elles s'étendent aux domaines techniques (fibres optiques, capteurs piézoélectriques...) en raison de leurs propriétés exceptionnelles (résistance à haute température et à l'usure, inertie chimique, ténacité, propriétés électriques...) .[1]

Dans ce chapitre, nous présentons des généralités sur les pérovskites, ainsi qu'à une revue bibliographique sur les matériaux de type pérovskite. Ensuite, nous aborderons la notion de transition de phase ainsi que les diverses propriétés électriques de ces composés.

## I.2. Généralités sur la structure pérovskite

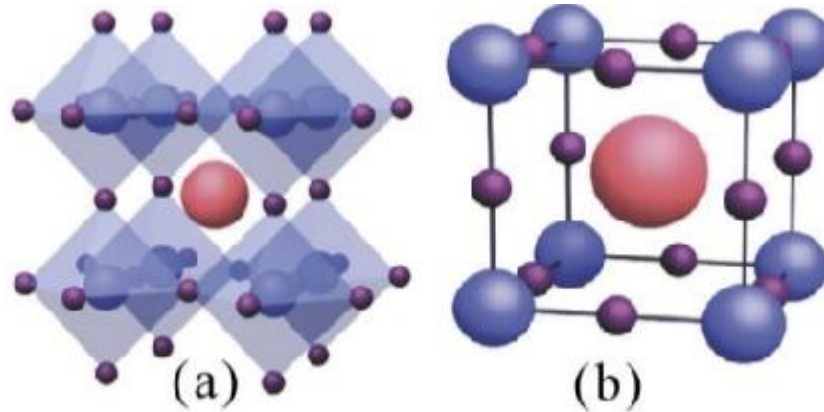
Le nom pérovskite a été décrit pour la première fois vers 1830 par le géologue Gustave Rose, son nom provient de celui de Lev Aleksevich Von Pérovski , un minéralogiste russe. Au début , le nom pérovskite désignait le titanate de calcium  $\text{CaTiO}_3$  .Elle était un minéral précieux , avec une structure cubique simple . Néanmoins le terme pérovskite désigne aujourd'hui un ensemble de composés possédant un même arrangement atomique  $\text{ABX}_3$  .[2]

### I.2.1. Description de la structure pérovskite

On désigne sous la dénomination pérovskite oxyde un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique  $\text{ABO}_3$  . Sa maille contient une seule molécule  $\text{ABO}_3$  où A représente un cation de grand rayon avec un nombre de coordination 12 (ex : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K...) et B un cation de rayon plus faible, de charge plus importante avec un nombre de coordination 6 (ex : Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta, ...). O est l'ion oxygène. La structure pérovskite idéale est décrite par une maille cubique de groupe d'espace  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$  où les atomes **A** occupent les sommets du cube, les atomes **B** le centre et les atomes d'oxygène **O** les faces .[3]

En fonction du choix de l'origine, deux façons équivalentes de présenter une structure pérovskite idéale ont été utilisées. **La figure I.1** (a) représente la première façon ou A se trouve à l'origine, dans la position (0, 0, 0), B se trouve au centre du cube, dans la position

$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  et les oxygènes se trouvent au milieu de chaque arête, dans la position  $(0, 0, \frac{1}{2})$ . La Figure I.1 (b) représente la deuxième façon, l'origine est déplacée d'un vecteur  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ , ce qui amène A à occuper la position  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ , B la position  $(0, 0, 0)$  et les oxygènes se trouvent au milieu de chaque face, dans la position  $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ . [4]



**Figure I.1.** Deux façons de représenter la structure pérovskite idéale.

En fonction des types d'atomes qui occupent les sites A et B, on distingue :

- 1- Les structures  $ABO_3$  dont les sites **A** et **B** sont occupés par un seul type d'atome : elles constituent les **pérovskites simples** :  $PbTiO_3$ ,  $BaMnO_3$ ,  $KNbO_3$ ...
- 2- Celles dont l'un des deux sites **A** ou **B** est occupé par deux types d'atomes : elles constituent les **pérovskites complexes** :  $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$ ,  $PbMg_{0.33}Nb_{0.67}O_3$  ... [5]

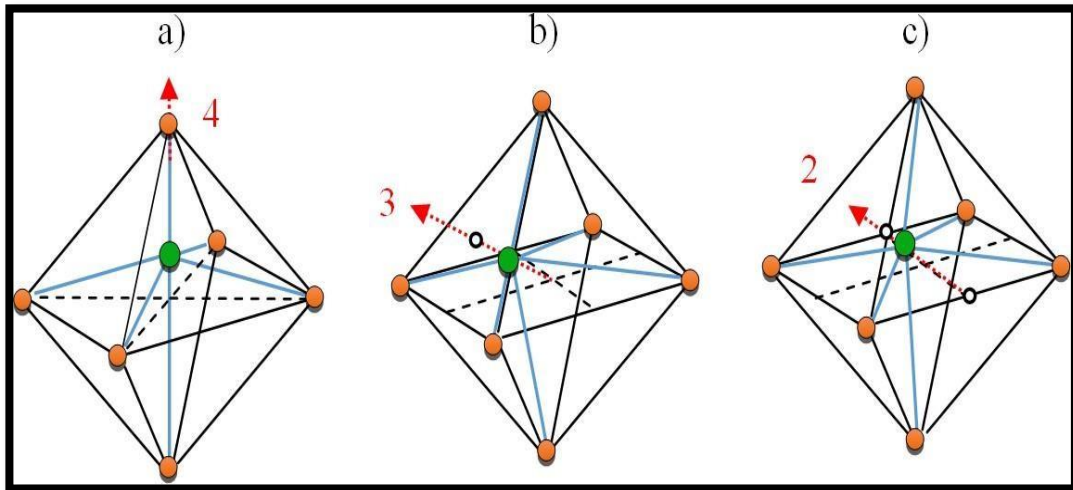
### I.2.2. Distorsions de la structure idéale

La structure idéale est rarement rencontrée. Le plus souvent, on trouve des formes distordues, dans les quelles la symétrie est abaissée par la rotation des octaèdres  $BO_6$ . Les phases de type pérovskite idéale de symétrie  $Pm\bar{3}m$  sont non polaires. Les phases polaires, elles appartiennent à des systèmes de symétrie plus basse. En effet, leurs mailles présentent des déformations légères et variées de type quadratique, orthorhombique où même rhomboédrique, dues à une très faible déformation correspondent à un tassement des octaèdres d'oxygène avec décentrage de l'ion **B** qui se produit suivant certaines directions privilégiées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin. [6]

Pour préserver un degré maximum de symétrie, le déplacement de cations doit être suivant l'un des axes de symétrie de l'octaèdre (**figure I.2**) :

- les 3 axes d'ordre 4 (A4) dans la phase quadratique.
- les 4 axes d'ordre 3 (A3) dans la phase rhomboédrique.
- les 6 axes d'ordre 2 (A2) dans la phase orthorhombique.

En effet, le déplacement des cations métallique influent fortement la longueur des liaisons cation-anion (B-O) ainsi les propriétés diélectriques des phases pérovskite .[7] Aussi l'inclinaison des octaèdres  $BO_6$  rigides reliés par les sommets ce type est observé lorsque le rayon de cation A est faible.



**Figure I.2:** Directions des déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre .[9]

### I.3. Types des pérovskites

#### I.3.1. Pérovskite tétragonale

L'exemple le plus connu d'une pérovskite tétragonale est probablement la forme du  $BaTiO_3$  ferroélectrique à la température ambiante, avec  $a = 3.994 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.038 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=90$  et  $Z = 1$ . Dans ce cas les octaèdres  $TiO_6$  sont légèrement distordus (une liaison Ti-O à  $1.86 \text{ \AA}$ , quatre oxygènes à  $2.00 \text{ \AA}$  et une plus longue à  $2.17 \text{ \AA}$ ). Le baryum est coordonné, par quatre oxygènes à  $2.80 \text{ \AA}$ , quatre à  $2.83 \text{ \AA}$  et quatre autres à  $2.88 \text{ \AA}$ . Dans l'iso-type  $PbTiO_3$ , les polyèdres  $TiO_6$  sont plus tordus que dans  $BaTiO_3$ , cela peut être lié à la plus grande puissance de polarisation et le rayon ionique du Pb (II), ceci a été souvent discuté dans les systèmes contenant ce cation .[8]

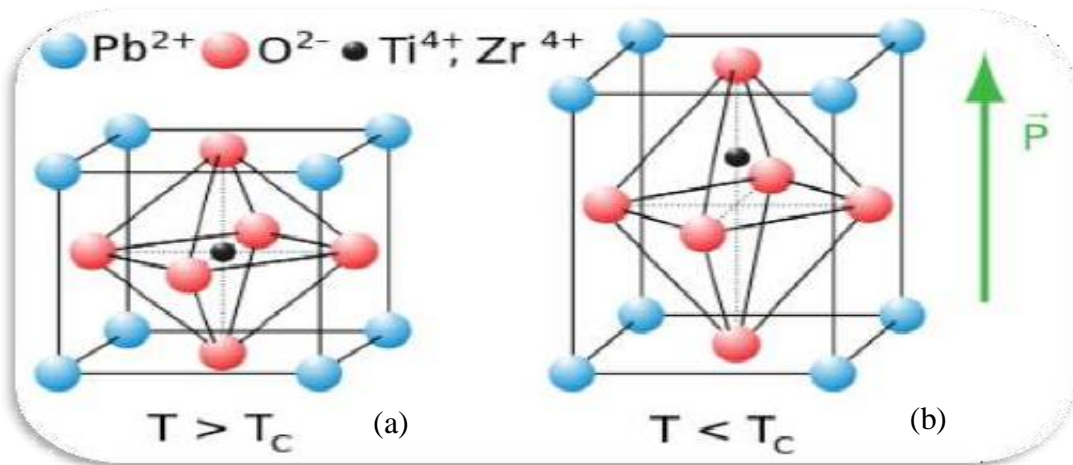


Figure I.3 (a) pérovskite cubique, (b) pérovskite tétragonal orientation [001].

## I.3.2. Pérovskite Rhomboédrique

En plusieurs matériaux, la maille cubique peut avoir une petite déformation à la symétrie rhomboédrique (**Figure. I.4**). Si cette déformation n'élargit pas la maille unitaire, il est possible de l'indexer à la maille unitaire contenant une ou deux formules unitaires respectivement avec les angles rhomboédriques  $\alpha \sim 90^\circ$  où  $\alpha \sim 60^\circ$ . Cependant, les anions sont généralement déplacés comme l'exige la maille de plus grande unité avec  $\alpha \sim 60^\circ$ . Les exemples des pérovskites rhomboédriques sont  $\text{LaAlO}_3$ ,  $\text{PrAlO}_3$ ,  $\text{LaNiO}_3$  et  $\text{LaCoO}_3$ . [9]

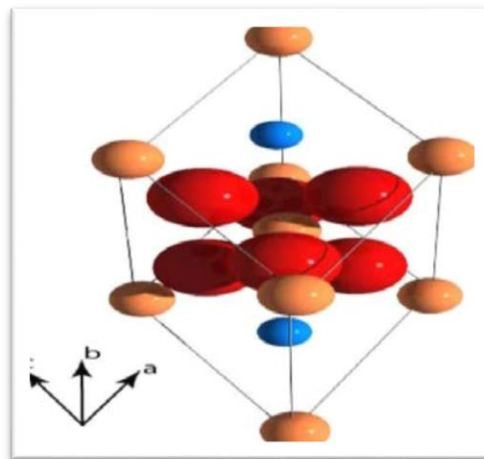


Figure .I.4: La structure rhomboédrique.

## I.3.3. Pérovskite orthorhombique

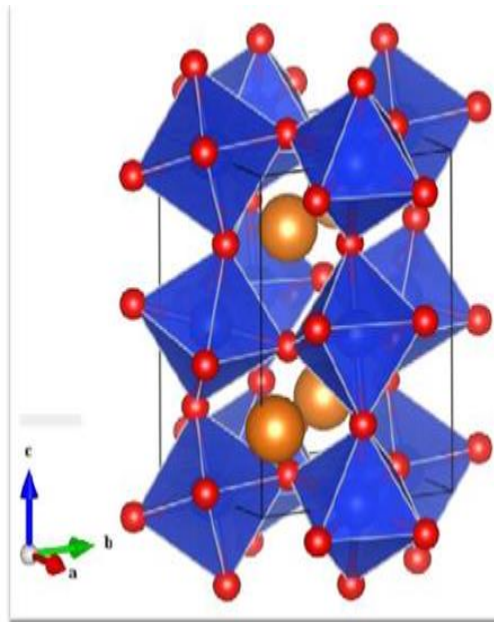
En plusieurs matériaux, la maille cubique peut avoir une petite déformation à la symétrie rhomboédrique (**figure I.5**). Si cette déformation n'élargit pas la maille unitaire, il est possible de

## CHAPITRE I : Généralités

---

l'indexer à la maille unitaire contenant une ou deux formules unitaires respectivement avec les angles rhomboédriques  $\alpha \sim 90^\circ$  ou  $\alpha \sim 60^\circ$ . Cependant, les anions sont généralement déplacés comme l'exige la maille de plus grande unité avec  $\alpha \sim 60^\circ$ . Les exemples des pérovskites rhomboédriques sont  $\text{LaAlO}_3$ ,  $\text{PrAlO}_3$ ,  $\text{LaNiO}_3$  et  $\text{LaCoO}_3$ .

$\text{LaCoO}_3$  a la structure rhomboédrique à la température ambiante, mais aux températures élevées il subit deux transitions de phase intéressantes[10]. Se transformant à une autre phase rhomboédrique ( $R3c$  à  $R3$ ), où le cobalt trivalent est ordonné de telle manière à avoir une alternance des plans (111) avec haut-spin et bas-spin des ions Co (III). Au-dessus de  $937^\circ\text{C}$  une deuxième transition se produit, dans laquelle le groupe d'espace  $R3$  est maintenu mais l'angle change de  $60.4^\circ$  à  $60.0^\circ$ . [11]



**Figure I.5.** Structure rhomboédrique de pérovskite selon l'orientation [111].

### I.3.4. Pérovskite monoclinique et triclinique

Les mailles unitaires ( $\text{BiMnO}_3$ ,  $\text{BiScO}_3$ ) monocliniques ou ( $\text{AgCuF}_3$  et  $\text{CsPbI}_3$ ,  $\text{PbSnO}_3$ ,  $\text{BiCrO}_3$ , etc.) tricliniques ont été rapportées dans plusieurs cas. Cependant, dans beaucoup de cas, ces mailles se sont avérées être des pseudo mailles d'une vraie maille multiple. Par exemple : les phases de-type  $\text{GdFeO}_3$  ont été fréquemment classées sur les bases d'un pseudo maille monoclinique avec  $a \sim b \sim a'$  et  $\beta \sim 90^\circ$ . [12]

### I.3.5. Polymorphisme

Comme indiqué précédemment, un grand nombre de matériaux type pérovskite présentent plusieurs modifications polymorphes. Certaines d'entre elles sont très importantes pour les propriétés physiques et à leurs applications.

Par exemple, dans  $\text{BaTiO}_3$  et  $\text{KNbO}_3$  on observe les transformations suivantes avec l'augmentation des températures:

**Rhomboédrique ↔ orthorhombique ↔ tétragonale ↔ cubique**

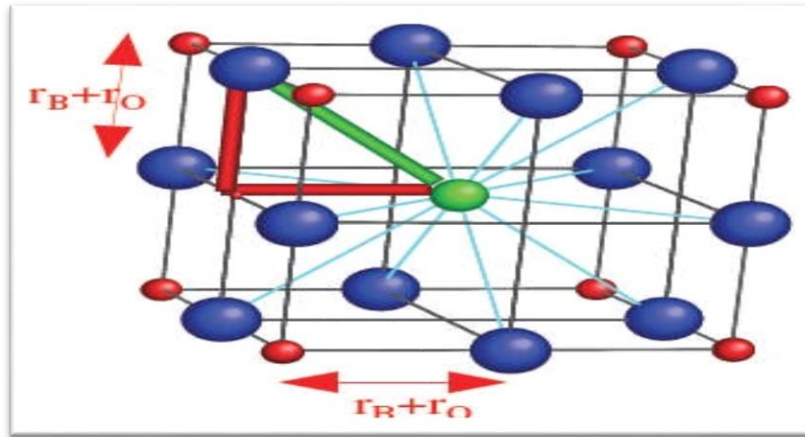
Ces changements de phase sont réversibles et toutes ces formes polymorphes possèdent une maille unitaire pseudo cubique avec  $a \sim 4 \text{ \AA}$ . Il convient de noter que les trois formes sont ferroélectriques à plus basse température. [13]

### I.4. Condition de stabilité d'une structure pérovskites

Pour qu'un composé de formule générale  $(A_1A_2\dots A_n)(B_1B_2\dots B_m)O_3$ , dont la plus simple est  $\text{ABO}_3$ , possède la structure type pérovskite, il doit satisfaire les quatre conditions suivantes : [14]

#### I.4.1. Le facteur de tolérance $t$ de Goldschmidt

Le réseau pérovskite est un ensemble très compact qui ne permet pas la formation des composition interstitielles. En revanche, de nombreuses substitutions sont possibles sur les sites A ou B. Chaque composition ainsi obtenue peut présenter une structure pérovskite distordue en fonction de la taille des cations occupant les sites A et B. La taille des cations A et B joue un rôle essentiel pour qu'une maille pérovskite soit stable et pour l'existence des distorsions. Une analyse géométrique simple permet de prédire les phénomènes évoqués ci-dessus. Considérons la maille pérovskite idéale (cubique) présentée sur **(la figure I.6)**. Le cation A se trouve au centre de la maille, en coordination 12 et les cation B sur les sommets. Pour le triangle rectangle isocèle (marqué sur la figure avec des lignes épaisses) la longueur du côté est  $r_B - r_O$  et celle de l'hypoténuse  $r_A + r_O$  ( $r$  - rayon de chaque ion).



**Figure I.6:**Maille de la pérovskite simple  $ABO_3$  cubique.

Le rapport  $\frac{(r_A + r_O)}{(r_B + r_O) \sqrt{2}} = 1$  pour la structure cubique. Goldschmidt[15] a défini ainsi le

facteur de tolérance  $t$  (facteur de Goldschmidt), comme :  $t = \frac{(r_A + r_O)}{(r_B + r_O) \sqrt{2}}$  (1)

Ainsi chaque distorsion de la structure cubique implique un écart de  $t$  par rapport à la valeur idéale . On peut donc distinguer plusieurs situations en fonction de la valeur du facteur de tolérance, comme le montre le tableau I.1.

**Tableau I.1:**Evolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance [16] .

$t < 0.75$ <b>Ilménite</b>	$0.75 < t < 1.06$ <b>Pérovskite</b>			$t > 1.06$ <b>Hexagonal</b>
	$0.75 < t < 0.96$ <b>Distorsion orthorhombique</b>	$0.96 < t < 0.99$ <b>Distorsion rhomboédrique</b>	$0.99 < t < 1.06$ <b>cubique</b>	

### I.4.2. Ionicité des liaisons

La différence d'électronégativité entre les ions d'une structure pérovskite  $ABO_3$  permet d'avoir un aperçu de la stabilité de la structure. [17] Les structures pérovskites seront d'autant plus stables thermiquement que le caractère ionique des liaisons cation-anion sera prononcé . L'ionicité des liaisons peut se calculer par la formule suivante :

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

Où

$\chi_{A-O}$  et  $\chi_{B-O}$  sont les différences d'électronégativité entre les cations A et B et les oxygènes associés.[18]

### I.4.3. Condition stœchiométrique

$$\sum_{i=1}^K X_{A_i} = 1 \quad ; 0 \leq X_{A_i} \leq 1$$

$$\sum_{j=1}^1 X_{B_j} = 1 \quad ; 0 \leq X_{B_j} \leq 1 \quad [19].$$

### I.4.4. Condition d'électroneutralité

Une autre condition d'existence de la phase pérovskite est l'électro-neutralité de la structure, i.e la somme des charges des cation A et B doit être égale à la charge totale des anions oxygène. Cette condition est remplie au moyen d'une distribution de charges appropriée sur les sites A et B ( $A^{2+}B^{4+}O_3^{2-}$ ).

$$\sum_i^n X_{A_i} Z_{A_i} + \sum_j^n X_{B_j} Z_{B_j} = 6$$

où

$X_{A_i}$  et  $X_B$  : fractions de moles du cation  $A_i$  et  $B_j$  respectivement .

$Z_{A_i}$  et  $Z_{B_j}$  : nombres de valence du cation  $A_i$  et  $B_j$  respectivement.[20]

## I.5. Les céramiques sans plomb de type CT

La pérovskite  $CaTiO_3$ (CT) peut être préparée en utilisant plusieurs méthodes telles que la réaction à l'état solide, la méthode sol-gel et l'hydrothermie. Les méthodes sol-gel et hydrothermale ont l'avantage de produire des poudres ultra-pures avec des grains fins qui augmentent la réactivité aux ajouts.

La réaction à l'état solide est la technique la plus simple et la plus couramment utilisée pour préparer la pérovskite  $CaTiO_3$ . Elle implique la réaction du carbonate de calcium avec le dioxyde de titane pour produire la pérovskite et le dioxyde de carbone selon la réaction suivante :





## CHAPITRE I : Généralités

---

L'inconvénient de la méthode de réaction à l'état solide est la difficulté de contrôler la stœchiométrie et la taille des grains. Des études ont été menées pour améliorer la synthèse et le frittage de  $\text{CaTiO}_3$  en ajoutant des agents de frittage tels que le kaolin et le sable ou en utilisant une synthèse mécaniquement utilisant une synthèse mécaniquement

Les méthodes sol-gel et hydrothermale sont largement utilisées pour synthétiser des poudres fines de haute pureté de  $\text{CaTiO}_3$ . Dans la technique hydrothermale, la pérovskite est produite en mélangeant un  $\text{TiO}_2$  hydraté ( $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $2 < x < 8$ ) avec de l'oxyde de calcium ( $\text{CaO}$ ).[21]

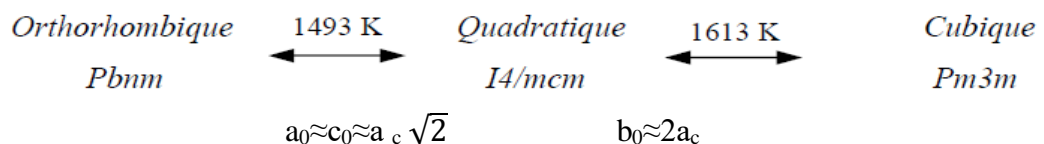
### I.6. Étude des transitions de phases de la céramique $\text{CaTiO}_3$ et de ses dérivées

La structure cristalline du titanate de calcium  $\text{CaTiO}_3$  à température ambiante a été déterminée par H.F. Naylor et O.A. Cook[22], et fût ensuite confirmée et affinée par plusieurs auteurs.

$\text{CaTiO}_3$  cristallise à température ambiante, dans une maille orthorhombique ( $Pbnm$ ) de paramètres cristallins :

$$a_0 \approx 5,441 \text{ \AA} \qquad b_0 \approx 7,644 \text{ \AA} \qquad c_0 \approx 5,381 \text{ \AA}$$

Ces paramètres sont reliés au paramètre  $a_c$  de la pérovskite cubique idéale par les relations :

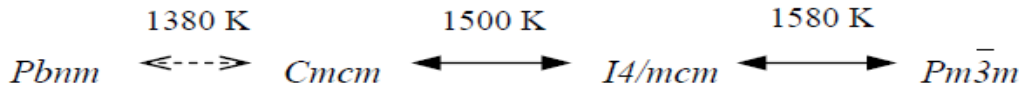


La stabilité de cette structure dépend des tailles des ions  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  et  $\text{O}^{2-}$ , qui peuvent varier par application d'une pression ou par abaissement ou élévation de la température.

Le schéma suivant résume les transitions de phase de  $\text{CaTiO}_3$  sous l'influence de la température.

Les deux phases cristallines orthorhombique et quadratique sont obtenues à partir de la phase cubique par rotation des octaèdres  $\text{TiO}_6$  par rapport à l'un des axes principaux (l'axe z et y dans le plan (x y)).

Certains auteurs ont signalé une 3<sup>ème</sup> transition de phase,  $\text{CaTiO}_3$  subirait la séquence de transition suivante:



D'autres auteurs se sont intéressés aux transitions de phases des dérivés de  $\text{CaTiO}_3$  tels que :  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{TiO}_3$ ,  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_{3-x/2}$ ,  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{TiO}_3$  et  $(\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$ . Ces études n'ont montré aucun changement dans la séquence des transitions de phases de  $\text{CaTiO}_3$  pur ( $Pbnm \rightarrow I4/mcm \rightarrow Pm\bar{3}m$ ).[21]

### I.7. Influence des additions sur les propriétés des matériaux du type CT

Généralement, les propriétés diélectriques du  $\text{CaTiO}_3$  sont améliorées par des substitutions appropriées des cations  $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{Ti}^{4+}$  dans le réseau pérovskite par d'autres types de cations. Il y a trois types de substitutions dans les réseaux pérovskites du type  $(\text{ABO}_3)$ :

- ✓ Des substitutions des cations dans le site A.
- ✓ Des substitutions des cations dans le site B.
- ✓ Des substitutions simultanées des cations dans les deux types de sites.

Récemment, des études étendues ont été réalisées sur l'influence de différentes additions en oxydes sur les propriétés des matériaux du type  $\text{Ca}_{1-x}\text{M}_x\text{Ti}_{1-x}\text{M}'\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Y}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$ ;  $\text{M}' = \text{Co}, \text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr}$ ). Cette classe de matériaux est devenue très importante et a trouvé d'innombrables applications dans la fabrication de plusieurs composants électroniques.

Le remplacement des cations  $\text{Ca}^{2+}$  par des ions de haute valence crée des charges positives additionnelles qui sont compensées par les charges négatives créées par le remplacement de  $\text{Ti}^{4+}$  par des ions de plus faible valence ce qui conduit à la neutralité en charge électrique du matériau. L'addition simultanée d'un élément accepteur (comme La qui substitue Ca dans les sites A) et d'un élément donneur (comme Cr qui substitue Ti dans les sites B) a des effets importants sur le point de curie .[22]

### I.8. Propriétés des matériaux pérovskites et leurs applications

Les pérovskites, un véritable coffre au trésor pour la science des matériaux. Ces matériaux céramiques avec leur structure cristalline particulière présentent une variété étonnante de propriétés électroniques et magnétiques dont on cite quelques une :

**Supraconductivité:** Les pérovskites sont des supraconducteurs à des températures élevées. Elles sont utilisées dans les condensateurs, les appareils à micro-ondes et l'électronique ultrarapide.

## **CHAPITRE I : Généralités**

---

**Piézoélectricité** : Ces pérovskites transforment la pression mécanique en électricité, elles sont utilisées dans les microphones, circuit d'allumage et capteurs sous-marins.

**Catalyseurs** : Elles accélèrent les réactions chimiques utilisées comme cathode dans les piles à combustible.

**Magnétorésistance** : Les pérovskites changent soudainement leur résistance électrique lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique. Elles sont utilisées dans les bandes et les disques magnétiques.

**Ferroélectricité** : La propriété selon laquelle un matériau possède une polarisation électrique à l'état spontané, polarisation qui peut être renversée par l'application d'un champ électrique extérieur comme BaTiO<sub>3</sub> et PZT.

Ces matériaux très prometteurs trouvent de plus en plus des applications dans les céramiques transparentes, les colorants non polluants, les cellules photovoltaïques ou les piles à combustible. Les pérovskites ont des possibilités d'utilisation quasi universelles car il est possible de faire varier dans des limites très larges leurs propriétés. C'est aussi la raison pour laquelle on les appelle aussi les caméléons chimiques. [23]

### **I.9. Applications de CaTiO<sub>3</sub> et de ses dérivés**

Le matériau CaTiO<sub>3</sub> est très utilisé dans de nombreux domaines les plus connus étant :

- ✓ La conversion des hydrocarbures légers ; et ce en raison de son fort pouvoir oxydant.
- ✓ Le traitement et le stockage des déchets nucléaires : le titanate de calcium CaTiO<sub>3</sub> est connu depuis long temps comme étant le composé principal du produit synthétique SYNROC qui contient en outre BaAl<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, CaZrTi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et TiO<sub>2</sub>; et ce, en raison de leur aptitude à former des solutions solides avec les terres rares : les lanthanides et les actinides .
- ✓ La fabrication des condensateurs et des résonateurs pour les circuits intégrés.
- ✓ La prévention par le marquage contre la falsification , la numérisation en imagerie ou la réalisation des disques optiques à très forte densité de stockage.
- ✓ La fabrication des prothèses orthopédiques avec des propriétés de surface très élevées.[21]

### Référence bibliographique

- [1] R.Rahal .O.Khelifa . Elaboration et étude structurale de la solution solide : $\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$ . Mémoire de Master . Université Mohamed Khider Biskra. 2019 .
- [2] F. Marlec , Nouveaux matériaux pérovskites ferroélectriques: céramiques et couches minces issues de la solution solide $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{100-x}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$ . Thèse de Doctorat .Université deRenne1. 2018.
- [3] H. Zhu. P. Zhang. S. Dai, ACS Catalysis. 5 (2015) 6370-6385.
- [4] K. Guesmia . A. Saadi . Elaboration et caractérisation des oxydes de type pérovskite  $\text{XfeO}_3$  dopés . Mémoire de Master . Université Mohamed Khider Biskra.2020.
- [5] T. Ishihara. Peroveskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells. Springer (2013).
- [6] B. Bouremal . Synthèse et caractérisation structurale des oxydes mixtes de structure pérovskite  $\text{SrCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$  ( $x=0,0,1,0,2,0,3$ ) . Mémoire de Master . Université Mohamed khider Biskra .2019.
- [7] F. Bouchareb. Etude ab-initio des propriétés électroniques et magnétiques de l'hétérostructure  $\text{SrMnO}_3/\text{SrVO}_3$  . Mémoire de Master. Université Abou Beker Belkaid-Tlemcen.2017.
- [8] Z . Marcos .L. David . chem . Mater .12 (2000) .2763.
- [9] L. Djoudi. Synthèse et propriétés d'oxydes mixtes à base de lanthane Aluminium et Nickel .Thèse de Doctorat. Université Mohamed Khider de Biskra.2016.
- [10] Zhang. R. Jiang. B. And CAO.W. Journal of applid physic .2001.90 (7) :p3471-3475.
- [11] P. M. Raccah .J.B.Goodenough. Phys.Rev 155(1967) 932.
- [12] A. Benaicha. Synthèse et propriétés des oxydes  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ . Thèse de Doctorat. Université Mohamed Khider Biskra. 2018.
- [13] R Kamel. Synthèse caractérisation et propriétés catalytiques des oxydes  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$ ( $\text{M}=\text{Sr}$  et  $\text{Ce}$ ) . Thèse de Doctorat .Université Mentouri de Constantine. 2008.
- [14] N. Abdessalam. Étude des propriétés diélectriques et piézoélectrique de la solution solide : $\text{Pb}[\text{Zr}_{0,45}\text{Ti}_{0,45}(\text{Zn}1/3,\text{Sb}2/3) 0,1]\text{O}_3$ . Thèse de Doctorant. Université Mohamed Khider Biskra. 2006.
- [15] C. Li ,K.C.K. Soh and P. Wu, Formability of  $\text{ABO}_3$  perovskites, Journal of alloys and Compounds 372(2004) 40-48.

## ***CHAPITRE I : Généralités***

---

- [16] A. Rabie. Étude des propriétés structurales, électroniques et mécaniques des composés fluoro-pérovskites à base de sodium  $\text{NaXF}_3$  ( $X=\text{Mg}, \text{Zn}$ ) par la méthode FP-LAPW. Thèse de Doctorat. Université Djilali Liabes Sidi bel Abbes .2018 .
- [17] L. Pauling, Métal-metal bond lengths in complexes of transition metals. Proc. Natl. Acad. Sci. Vol .73.no.12. pp.4290-4293.
- [18] A.Khiat. Étude et réalisation de structure pérovskite non stœchiométrique  $\text{PbTiO}_{3-\delta}$  pour des applications ferroélectriques. Thèse de Doctorat..Université Oran. 2020.
- [19] B. Berbeche et S. Dadda. Étude structurale d'une solution solide de type BCZT. Mémoire de Master. Université Mohamed Khider de Biskra . 2021.
- [20] Z. Necira . Étude de système quaternaire  $x\text{PbZrO}_{3-y}\text{PbTiO}_{3-z} \text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}, \text{Nb}_{2/3})_{1/2}\text{O}_{3-z} \text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{1/2}\text{O}_3$  près de la frontière morphotropie de phase (FPM) . Thèse de Doctorat. Université Mohamed Khider de Biskra. 2018.
- [21] S Nemouchi. Étude du système chimique  $\text{CaTiO}_3\text{-MgF}_2\text{-LiF}$ : élaboration de céramiques, transitions de phases et comportement catalytique. Mémoire de Magister. Université Houari Boumediene. 2005.
- [22] T. Bezzi. Étude des céramiques diélectriques du type  $\text{BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3$  influence de différentes additions. Thèse de Doctorat. Université Mentouri de Constantine. 2017.
- [23] Siteinternet,<http://www.Empa-perovskite.com>,MaterialsScience&Technology.

## ***CHAPITRE II :***

### ***Technique expérimentales***

### **II.1.Introduction**

Ce chapitre expose en premier lieu les techniques de synthèse et de mise en forme employées lors de la préparation des céramiques de structure pérovskite. Il décrit ensuite les techniques de caractérisation permettant d'explorer leurs propriétés structurales.

Les différentes techniques d'élaboration des poudres peuvent être classées en deux catégories : la synthèse par la méthode solide et la synthèse par la méthode liquide ou chimique.

Dans ce travail, on a effectué la synthèse de notre matériau par voie céramique selon de nombreuses étapes qui peuvent être regroupé en quatre parties :

- ✓ Préparation ou synthèse des poudres.
- ✓ Calcination ou chamottage : un traitement thermique.
- ✓ Mise en forme.
- ✓ Frittage.

La méthode céramique est la plus utilisée au laboratoire et à l'industrie à cause de sa simplicité et son faible coût de revient .[1]

### **II.2. Synthèse par voie solide**

Dans sa forme la plus simple, la méthode céramique consiste à chauffer le mélange de plusieurs solides (produit de départ) pour les faire réagir et former ainsi le produit désiré . Cette méthode est largement utilisée dans l'industrie et au laboratoire.

La méthode céramique est caractérisée par le fait que les solides ne sont pas portés à leur température de fusion et les réactions s'effectuent à l'état solide. Une telle réaction ne se produit qu'à l'interface entre les grains des solides. Lorsque la couche de surface a réagi, la réaction ne peut se poursuivre que si les réactifs diffusent depuis le fond vers l'interface. L'élévation de la température accélère la réaction car la diffusion à travers le solide s'effectue plus rapidement qu'à température ordinaire. Malgré cela, la diffusion est souvent l'étape limitant.[2]

#### **Les avantages et les inconvénients de la voie solide**

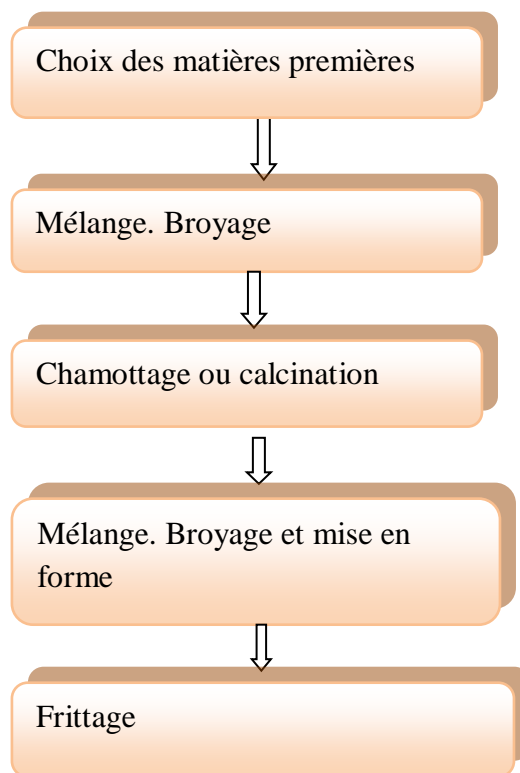
<b>Avantages</b>	<b>Inconvénients</b>
Méthode peu onéreuse (un faible coût de revient). <input type="checkbox"/> Simple à mettre en oeuvre car elle ne nécessite aucune préparation antérieure	Mise en jeu de très hautes températures qui nécessitent de grandes quantités d'énergie.

des précurseurs <input type="checkbox"/> Permet d'envisager l'obtention de grains fins ainsi qu'une bonne répartition des dopants	<input type="checkbox"/> Instabilité probable du composé désiré à la température de synthèse, <input type="checkbox"/> Problème de diffusion, <input type="checkbox"/> Homogénéité en surface et en profondeur de la composition du produit différente, <input type="checkbox"/> Broyages intermédiaires fréquents pouvant rendre le matériau amorphe .[3]
--	---

### II. 3. Élaboration des céramiques

Nombreuses étapes qui peuvent se regrouper en organigramme général de fabrication d'une céramique.

L'élaboration de la poudre et le procédé de frittage sont des étapes principales dans le procédé de fabrication des céramiques, en effet, les caractéristiques de la céramique dépendant d'une part de la pureté ,de l'homogénéité et de la distribution granulométrique de la poudre et d'autre part de la température et du temps de frittage.[4]



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



## ***CHAPITRE II : Techniques expérimentales***

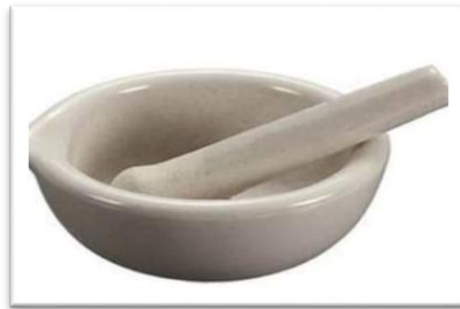
---

### **II.3.1. Les matières premières**

Elles sont constituées d'oxydes, de carbonates, de nitrates, etc. Une poudre idéale peut être décrite comme étant formée de grains de petite taille, de forme régulière, avec une répartition de taille très étroite. Le problème principal concernant les matières premières de base, qui sont sous forme de poudres, est la difficulté d'évaluer les paramètres fondamentaux traduisant la réactivité du matériau, l'histoire thermique du matériau joue ainsi un rôle très important.[5]

### **II.3.2. Le mélange et le broyage**

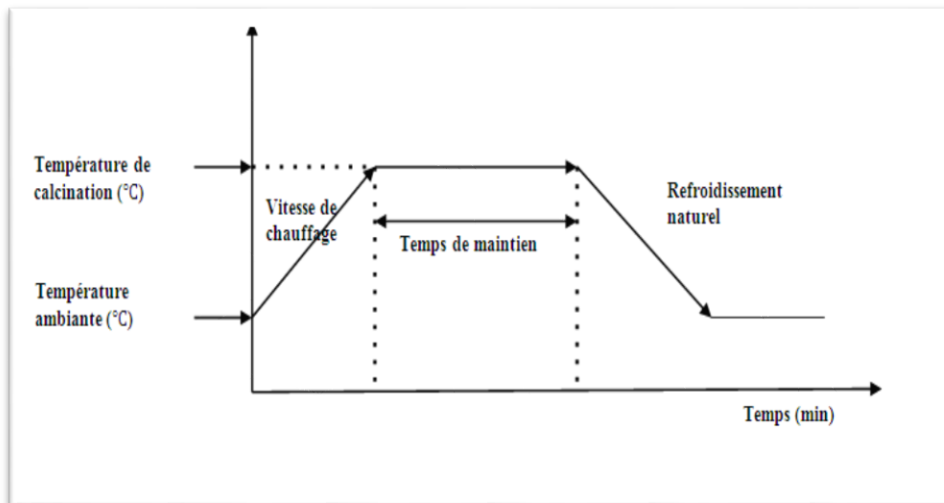
Il s'agit d'une des phases essentielles du cycle de fabrication d'une céramique .C'est également au cours de cette opération que l'on obtient une répartition uniforme des précurseurs. Les poudres sont pesées suivant les quantités stœchiométriques prévues par l'équation de réaction. L'échantillon de référence est broyé dans un mortier en porcelaine pendant plusieurs minutes. [6]



**Figure II.2 :** Mortier utilisé pour le broyage

### **II.3.3. Calcination**

Cette opération 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. Le calcination 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 température , la durée du (ou des) palier (s) thermique (s) , la rampe de refroidissement ainsi que la composition de l'atmosphère du four.[7]



**Figure II.3** :schéma des cycles de calcination

### II.3.4 .Rebroyage

Après le traitement thermique, la poudre est rebroyée a fin de réduire la taille des grains , de l'homogénéiser et d'augmenter sa réactivité. La poudre est alors soumise à un traitement thermique à haute température, afin d'obtenir les phases recherchées .[7]

### II .3.5. La mise en forme et le frittage

Après élaboration du matériau sous forme de poudre des petits grains ,et pour l'obtenir sous forme de céramique massive, il faut passer par deux étapes principales :La mise en forme et le frittage.

#### ✓ La mise en forme

Après l'élaboration et la calcination de la poudre crue, l'étape qui suit est le compactage ou la mise en forme. En effet, avant la phase de frittage, il est nécessaire de compacter la poudre, pour augmenter la densité de la céramique . Le compactage a donc pour rôle de donner la forme désirée à la céramique et d'éliminer les pore sinter-granulaires de la poudre initiale .[8]

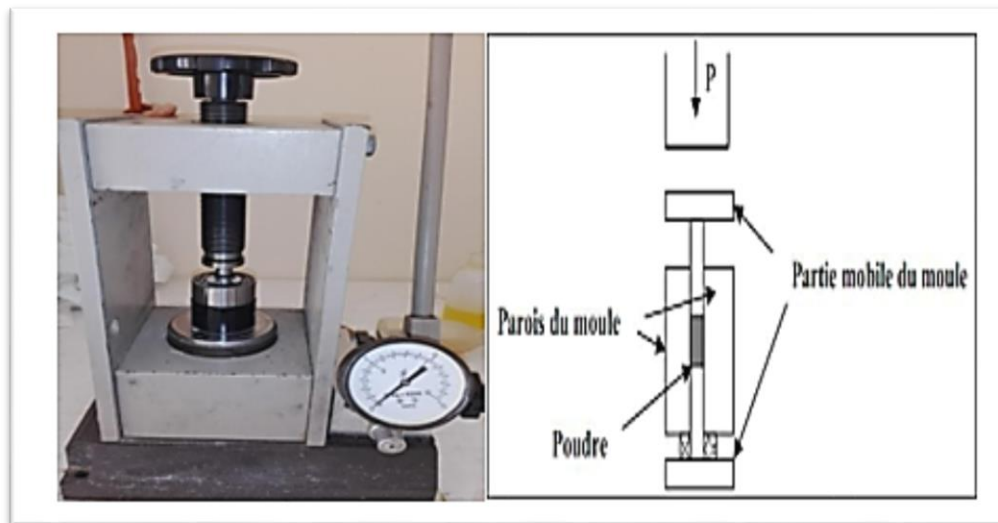
Pour cette présente étude, nous avons utilisé la méthode de pressage uni-axiale à froid qui correspond à la technique la plus utilisée, car les outils nécessaires , pour la mise en application ,sont extrêmement simples et économiques .Dans cette méthode ,il suffit d'introduire la poudre, fortement broyée, dans un moule (cylindrique) en acier inoxydable ,

## CHAPITRE II : Techniques expérimentales

---

qu'on place dans une presse hydraulique à axe de pression vertical pour engendrer l'effort de pressage . Cet effort est appliqué suivant un seul axe qui est celui de la presse (**figure II.4**).

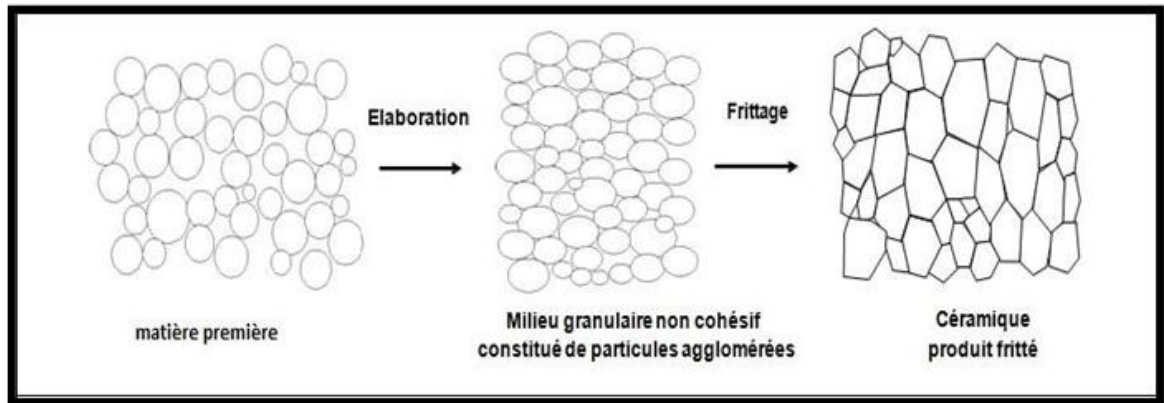
Les pastilles obtenues présentent généralement des défauts (fissures, éclatements , ...), et les plastifiants organiques comme l'alcool polyvinyle (APV) sont souvent utilisés pour y remédier . L'APV est un liant pouvant favoriser le glissement des grains les uns par rapport aux autres ,homogénéiser la pression lors de cette mise en forme, et augmenter la tenue en crue de la pastille. Il est en général incorporé dans la poudre en petite quantité, sa combustion entraînant une certaine porosité .[8]



**Figure II.4 :**Illustration et image de la presse unie axiale à froid utilisée pour le compactage de la poudre.

### ✓ Le frittage :

Il est défini comme une agglomération de particules de petits diamètres entre elles par traitement thermique, à une température inférieure à la température de fusion du système. Cette consolidation s'accompagne généralement d'une densification par diminution de la porosité et une croissance de la taille des grains. Le cycle d'élaboration d'un matériau céramique est représenté schématiquement sur la **Figure II.5**. [8]



**Figure II.5:** Schéma présentant le processus de fabrication des céramiques.

### II.4. Techniques de caractérisations et appareillages

Dans ce chapitre nous présentons également les différentes techniques de Caractérisation des échantillons au cours du processus d'élaboration.

#### II.4.1. La diffraction de rayon X.

Les techniques de diffractions des rayons X ont pris leurs essors à partir de 1912, date à laquelle Max Vonlaue et ses collaborateurs Friedrich et Knippng Munich réussirent à obtenir le premier diagramme de diffraction des rayons X par un cristal , confirmation directe de la structure périodique des milieux cristallisés.

Des progrès considérables ont été réalisés depuis , en particulier grâce au développement des méthodes de mesure précise et grâce à l'utilisation de l'informatique.

Lorsqu'un matériau polycristallin est soumis à un rayonnement monochromatique X, ce rayonnement est diffracté par les plans réticulaires du matériau. Chaque famille de plan donne lieu à un pic de diffraction pour un angle  $2\theta$  ,entre les rayons X incidents et les rayons diffractés, relié à la distance inter-réticulaire par la formule de Bragg:

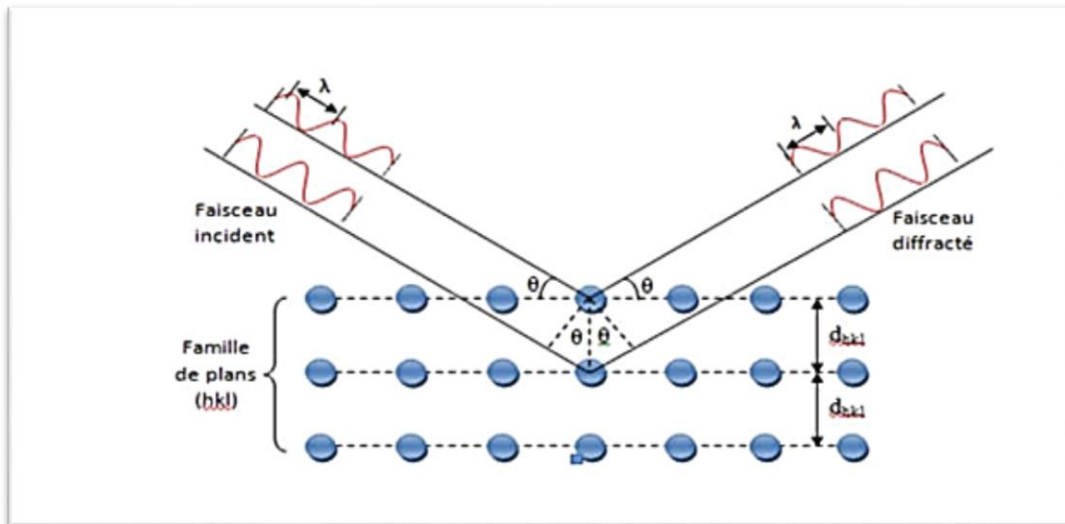
$$2d_{(hkl)}\sin\theta=n\lambda \quad \text{II.1}$$

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

$\theta$ :angle de diffraction.

$d_{(hkl)}$ :distance inter réticulaire caractérisant la famille de plans repérée par les indices h, k, l.

$n$ : nombre entier.[9]



**Figure II.6 :** Diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl).

### B) Appareillage et principe

Le rayonnement incident est monochromatique . La source S est linéaire et perpendiculaire au plan d'incidence .Elle est placée sur le cercle(c) du diffractomètre .L'échantillon est tel que son plan de référence passe par l'axe du diffractomètre C et peut tourner autour de cet axe avec une vitesse angulaire constante et réglable  $\omega$ . La fente F d'entrée d'un compteur se déplace également sur le cercle (c) à une vitesse angulaire  $2\omega$ .

Pour un angle d'incidence nulle, la source S, l'axe C et la fente F se trouvent strictement dans le plan de référence SCP du diffractomètre ; lorsque l'échantillon se présente sous l'angle d'incidence  $\omega$  la fente du détecteur se trouve donc en position  $2\omega$ . À tout moment , le plan de référence de l'échantillon est tangent au cercle SCF .On obtient ainsi une focalisation approchée de Bragg-Brentano.[10]

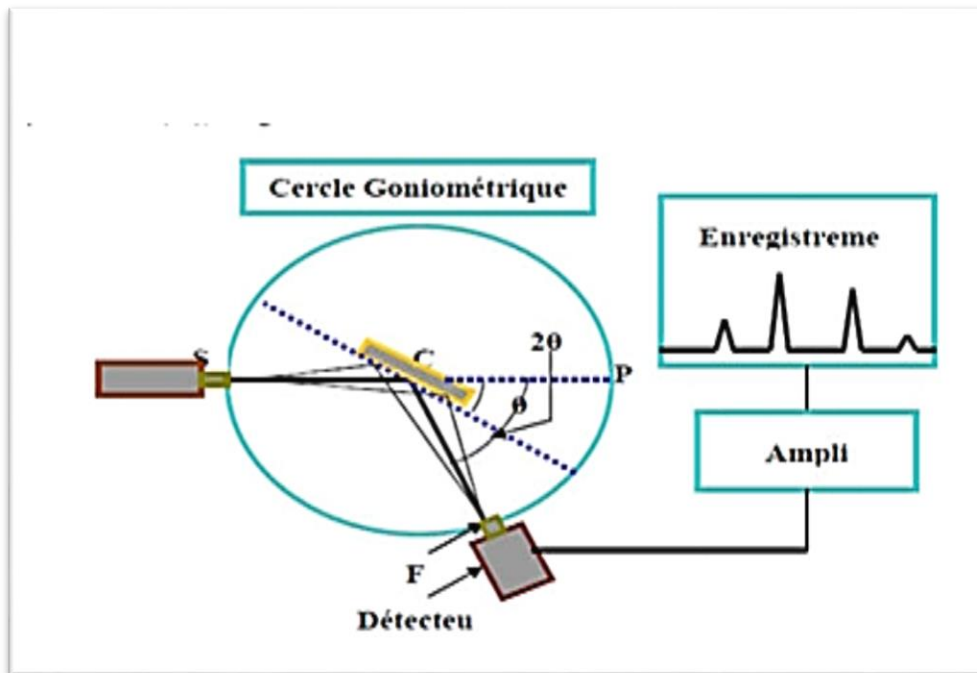
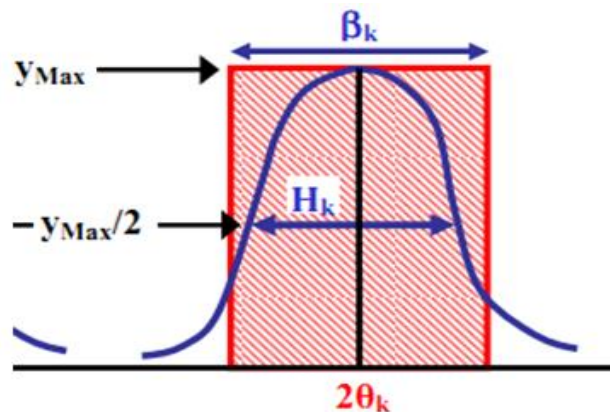


Figure II.7. : Schéma représentant le principe de la diffraction de rayons X.

### Analyse par diffraction des rayons X sur poudre

L'analyse par diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation non destructive, elle permet d'identifier les phases cristallisées présentes dans tout matériau par comparaison avec un fichier de références réactualisé annuellement et comportant actuellement les données de 69500 composés (fichier J.C.P.D.S: Joint comité for poudre diffraction standards. Une analyse soignée des diffractogrammes permet d'accéder à diverses caractéristiques d'un matériau cristallisé.

- **La position** : la détermination des positions des raies permet l'identification de la phase cristalline et le calcul de ses paramètres de maille.
- **La forme** : la forme des raies donne des informations sur la taille des domaines cohérents de diffraction et sur le taux de défauts de structure présents dans l'échantillon.
- **Intensité relative** : la détermination des intensités relatives des raies permet de remonter à la position des différents atomes dans la maille cristalline.[11]



**Figure II.8** : Représentation schématique d'une raie de diffraction.

La relation de Scherrer permet de déterminer la taille des cristallites à partir des largeurs à mi-hauteur qui sont caractéristiques des raies de diffraction. Nombreux sont encore les travaux où la taille des particules est déterminée à partir des profils des raies de diffraction par la méthode de **Scherrer** :

$$D_{hkl} = \frac{K * \lambda}{H_k * \cos \theta} \quad \text{II.2}$$

**K** : Facteur de forme ( $\approx 0,9$  lorsquela largeur est à mi-hauteur)

$\lambda$  : Longueur d'onde du rayonnement en Å

**H<sub>k</sub>**: Largeur angulaire à mi-hauteur H<sub>k</sub> ou FWHM (Full Width at Half Maximum), en radian.

**D<sub>hkl</sub>**: Taille moyenne des cristaux dans la direction hkl en Å.[12]

### II.4.2. Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (IRTF) .

L'étude des phénomènes d'absorption en infrarouge dans les solides inorganiques, permet d'identifier certains groupements ainsi donne des informations structurales à partir de leurs propriétés vibrationnelles. En effet, le rayonnement infrarouge excite des modes de vibration (déformation ,élongation ) spécifiques et caractéristiques des liaisons chimiques , la comparaison entre le rayonnement incident et celui transmis par l'échantillon permet de déterminer les espèces chimiques qu'il contient.

## ***CHAPITRE II : Techniques expérimentales***

---

Le domaine infrarouge entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$  correspond au domaine de vibration des molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. La position des bandes d'absorption dépend en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leurs masses. Alors pour un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier ce matériau.

Cette technique peut donner des renseignements sur des particularités des structures pérovskites puisque la fréquence de vibration cation-oxygène dépend de la masse du cation, de la forme de la liaison cation-oxygène et du paramètre de maille.

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes:

- Qualitatives : Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé.
- Quantitatives : l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupement chimique responsable de l'absorption.

La méthode utilisée pour la préparation de poudre est celle des pastilles qui consiste à mélanger 1 mg de l'échantillon à étudier avec 200 mg de bromure de potassium KBr (200 mg KBr/ 1 mg poudre) est ensuite comprimé sous forte pression afin de former une pastille. Ces pastilles sont séchées dans une étuve pendant une nuit avant d'analyser.

L'étalonnage de l'appareil est réalisé à l'aide d'une pastille de KBr pur, bien séchée auparavant car il est hygroscopique. L'attribution des bandes aux différents modes de vibration se fait par comparaison avec celles citées dans la littérature.[13]



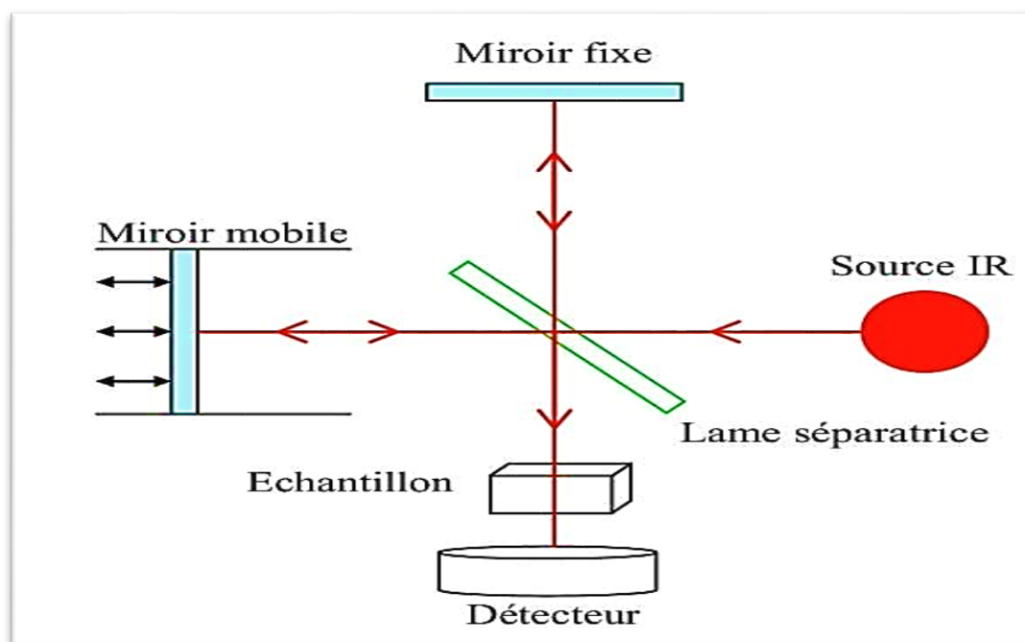


Figure II.9 :Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier.

### II.4.3 Spectroscopie UV-visible

Le domaine du spectre ultraviolet-Visible utilisable en analyse s'étend environ de 190 nm à 900 nm .L'analyse spectrophotométrie est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière en fonction de la variation de la concentration d'un constituant. Elle s'applique à des groupements d'atomes (ex: molécules, ions, polymères) qui absorbent le rayonnement électromagnétique dans le domaine UV-visible.[14]

#### ✓ Principe

La spectrophotométrie UV-Visible est une technique d'analyse quantitative ,elle fournit généralement peu de renseignements sur la structure chimique d'un matériau, mais elle renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon comme la transmission et l'absorption de la lumière ainsi que l'estimation du gap optique.

Le principe de cette technique repose sur l'interaction lumière-matière dans le domaine de longueur d'onde compris entre 180 et 1100 nm.

Elle s'intéresse aux transitions électroniques de l'état fondamental vers un état excité provoquées par l'absorption de la lumière . Elle consiste à mesurer l'atténuation d'un

## CHAPITRE II : Techniques expérimentales

rayonnement incident d'intensité  $I_0$  en fonction de la longueur d'onde, lorsque celui-ci traverse un milieu homogène d'épaisseur  $l$ .

L'intensité du rayonnement transmit  $I$  est donnée par la loi de Beer-Lambert selon l'équation :

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\log T \quad \text{II.3}$$

$I_0$  : l'intensité incidente

$I$  : l'intensité transmise

$T$  : transmittance .[19]

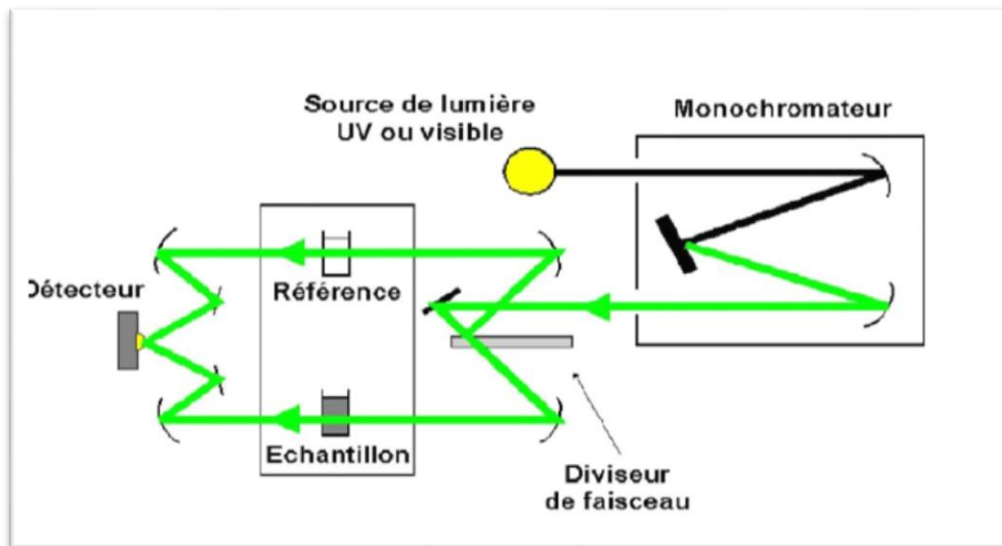


Figure II .10: le principe d'UV-Visible.

### ✓ Détermination de l'énergie de gap $E_g$

Dans le domaine de forte absorption pour un gap direct , le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) s'exprime en fonction du gap ( $E_g$ ) selon l'équation suivante[15]:

$$(\alpha h\nu) = A.[h\nu - E_g]^{1/2} \quad \text{II.4}$$

$A$ : constante.

$E_g$  [eV]: gap optique.

$h\nu$  [eV]: l'énergie d'un photon.

## CHAPITRE II : Techniques expérimentales

---

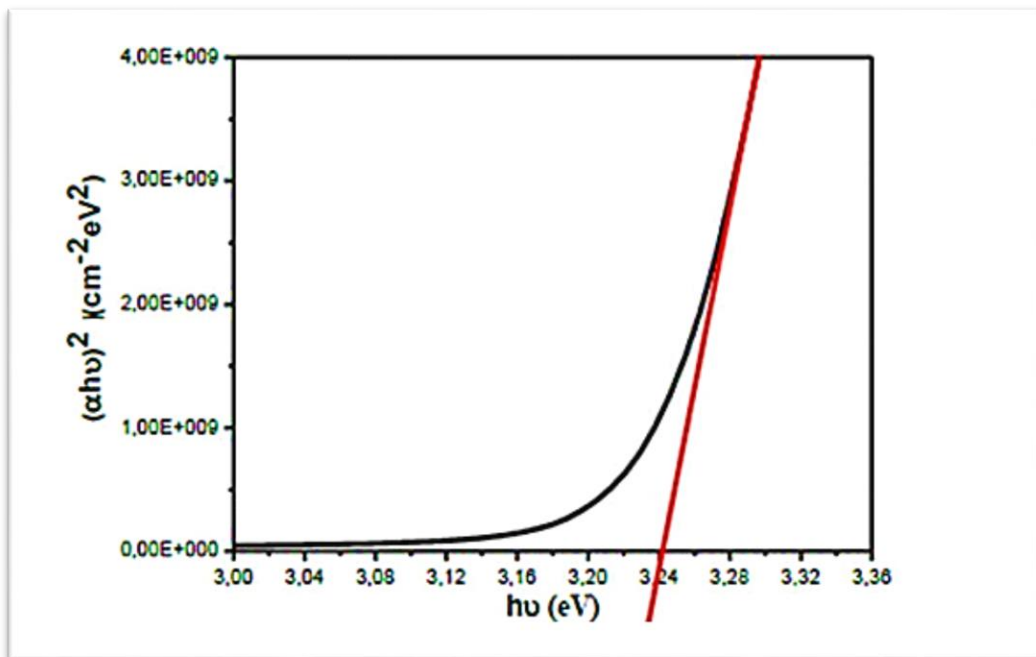
En balayant tout le domaine d'énergie on a tracé  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie d'un photon

$$(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$$

Et

$$E = h\nu : h\nu(\text{eV}) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1241,25}{(\text{nm})}$$

et que l'on prolonge la partie linéaire de  $\alpha^2$  jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour  $\alpha^2=0$ ), on obtient la valeur de  $E_g$  (**Figure. II.11**),[2]



**Figure II.11:** Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$ .

### **Références bibliographiques**

- [1] K. Bounab. Élaboration, caractérisation et étude des propriétés diélectriques d'une solution solide de type PZT. Thèse de Doctorat. Université Mohamed Khider Biskra . 2015.
- [2] B.M. Berbeche. S. Dadda. Étude structurale d'une solution solide de type BCZT. Mémoire de Master. Université Mohamed Khider Biskra. 2021.
- [3] S. Brahmia. L. Oumeddour . Etude de la cinétique de cristallisation des céramiques du type :  $1-x (\text{Ba}_y, \text{Ca}_{1-y})\text{TiO}_3-x\text{Ba}(\text{Zr}_z, \text{Ti}_{1-z})\text{O}_3$  . Mémoire de Master .Université Guelma. 2020.
- [4] M. Kharief Amel. Synthèse , caractérisations et étude structural des céramiques PZT de type pérovskite  $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_z\text{Ca}_x[(\text{Zr}_y \text{Ti}_{1-y})_{0.75}(\text{Sb})_{0.25}]\text{O}_3$ . Mémoire de Magistère . Université Constantine. 2012.
- [5] F.Z . Fadil. Synthèse et caractérisation des matériaux PT : Mg et LN : Mg/Ho en vue de fabrication de fibres cristallines. Thèse de Doctorat. Université Sidi Mohamed Ben Abdallah de Fès. France. 2012.
- [6] Z. Chabira S . Zeid. Effet de dopage par le samarium (Sm) sur les propriétés structurales et morphologiques dans un matériau de type BNT dopé. Mémoire de Master. Université Mohamed Khider de Biskra. 2019.
- [7] A. Aydi. Élaboration et caractérisation diélectrique de céramique ferroélectrique et/ou relaxer de formule  $\text{SnO}^3\text{-NaNbO}_3(\text{M}=\text{Ba}, \text{Ca})$ .Thèse de Doctorat. UniversitéBordeaux1. 2005.
- [8] B. Tria. Effet de pression sur la structure de bande de la pérovskite  $\text{PbTiO}_3$  :calcul DFT. Mémoire de Master. Université Mohamed Khider Biskra. 2020.
- [9] M. Abba. Synthèse, caractérisation et étude des propriétés Piézo-électriques des céramiques de type PZT:  $\text{Pb}_{1-y}\text{La}_y[\text{Zr}_x\text{Ti}_z(\text{Mo}_{1/3}\text{In}_{2/3})_{1-(x+z)}]_{1-y/4}\text{O}_3$  .Thèse de Doctorat. Université Mohamed Khider Biskra. 2013.
- [10] J.P.Eberhart .Analyse structurale et chimique des materiaux .Dunod . xiv +614 pp . price FF 400 . ISBN : 2.04.01897.9 .Paris. in French .1989.

## ***Chapitre II : Techniques expérimentales***

---

- [11] M. Lebid. Étude de l'influence des conditions de synthèses sur les propriétés physicochimiques du système  $\text{LaFeO}_3$ . Mémoire de Magistère. Université Mohamed Khider Biskra. 2012.
- [12] H. Fodil. Étude physicochimique des oxydes mixtes  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ . Thèse de Doctorat. Université Mohamed Khider Biskra. 2016.
- [13] L. Djoudi. Synthèse et propriétés d'oxydes mixtes à base de Lanthane ,Aluminium et Nickel. Thèse de Doctorat. Université Mohamed Khider Biskra. 2016.
- [14] H. Benelmadjat. Élaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes purs et dopés. Thèse de Doctorat. Université Constantine. 2011.
- [15] K. Tassadit. Synthèse et caractérisation des nanoparticules à base de  $\text{Bi}_{1-x}\text{Al}_x\text{FeO}_3$ . application :capteur d'humidité. Mémoire de Master. Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou. 2017.

## ***CHAPITRE III :***

### ***Caractérisation structurale d'une solution solide CT dopée***

# ***CHAPITRE III : Caractérisation structurale d'une solution solide CT dopée***

---

## **III.1. Introduction**

Après avoir présenté les principales méthodes d'élaboration et de caractérisation céramique du chapitre précédent. Dans ce chapitre nous exposerons les protocoles expérimentaux de synthèse de la phase pérovskite de les solutions solide  $\text{Ca}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{TiO}_{3+(0.2/2)}$  et  $\text{CaTi}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-(0.2/2)}$  par voie solide , ainsi que les résultats obtenus par les différentes méthodes de caractérisation :

- L'analyse des phases par spectrométrie infrarouge IR
- L'analyse par diffraction des rayons X
- L'analyse des phases par spectroscopie UV-Visible

## **III.2.Synthèse**

### **III.2.1. Les produits de départ**

On a utilisé la méthode céramique (synthèse par voie solide) pour préparer la solution solide  $\text{Ca}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{TiO}_{3+(0.2/2)}$  (abrégée CYT) et la solution  $\text{CaTi}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-(0.2/2)}$  (abrégée CTY) . Dans notre étude les céramiques de type CT ont été synthétisées à partir d'un mélange d'oxydes et de carbonate. Les composés de départ sont des produits commerciaux :  $\text{CaCO}_3$  ,  $\text{TiO}_2$  ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  . Les quantités de produits nécessaires à la synthèse d'un mélange d'environ 5 g sont calculées, pesées et mélangées. Le tableau III.1 résume les caractéristiques des produits de départ.

#### ➤ **Carbonate de calcium $\text{CaCO}_3$**

Les carbonate de calcium est de couleur blanche. La maille est orthorhombique de paramètres  $a=4,96062(\text{Å})$  ,  $b=7,97006(\text{Å})$  et  $c=5,74181(\text{Å})$  , possèdent un point de fusion situé à  $825^\circ\text{C}$ [1].

#### ➤ **Dioxyde de titane $\text{TiO}_2$**

C'est une poudre blanche au froid et jaune au chaud. Il présente un point de fusion à  $2000^\circ\text{C}$  et un point d'ébullition à  $3000^\circ\text{C}$ . Le rutile  $\text{TiO}_2$  est de structure quadratique et de paramètres  $a=4.59\text{Å}$  et  $c=2.96\text{Å}$ [2].

#### ➤ **L'oxyde d'yttrium (III) $\text{Y}_2\text{O}_3$**

Est un composé chimique de formule  $\text{Y}_2\text{O}_3$  .il s'agit d'un solide blanc cristallisé et stable à l'air libre. C'est le plus important composé de l'yttrium du point de vue industriel. Les céramiques en  $\text{Y}_2\text{O}_3$  offrent des applications potentielles dans la réalisation de lasers à phase

## CHAPITRE III : Caractérisation structurale d'une solution solide CT dopée

solide. Sa température de fusion est de 2425°C .[3]

**Tableau III.1:** les caractéristiques des produits de départ.

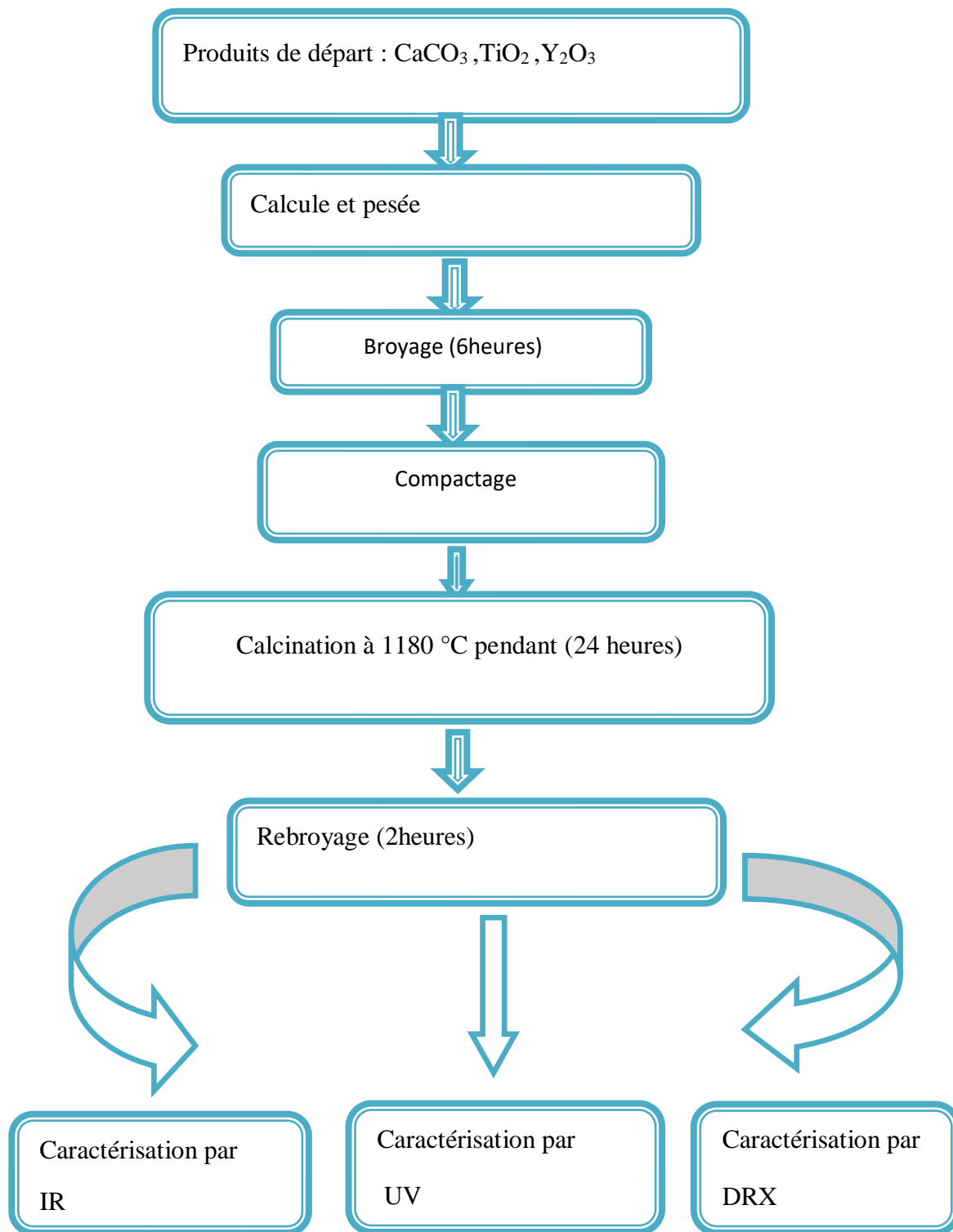
	Nom commercial	Formule chimique	Pureté (%)	Masse molaire (g /mol)	État physique
	Carbonate de calcium	$\text{CaCO}_3$	98	100,09	Solide
	Dioxyde de titane	$\text{TiO}_2$	99	79,87	Solide
	Oxyde d'yttrium (III)	$\text{Y}_2\text{O}_3$	99	225,81	Solide



## CHAPITRE III : Caractérisation structurale d'une solution solide CT dopée

---

La fabrication des céramiques se fait en plusieurs étapes comme en peut voir sur l'organigramme de la **Figure III.1**.



**Figure III.1** : Les étapes de préparation et de caractérisation de la solution solide.

### **III.2.2 Préparation des poudres**

Les poudres ont été élaborées par voie solide. L'élaboration par voie solide est un procédé facile à mettre en œuvre et peu-couteux et le plus utilisé dans l'industrie, c'est la méthode la plus directe pour la préparation des solutions solides de CT .Cette technique se fait en six étapes principales:

#### **III.2.2.1 Mélange et broyage**

Les quantités de produits nécessaires pour former un mélange d'environ 5 grammes sont calculées ,pesées et mélangées . le mélange a été broyée avec l'éthanol dans un mortier en verre pendant 6h. Le broyage permet d'obtenir des particules fines, ce qui favorise la formation de phase plus rapide.



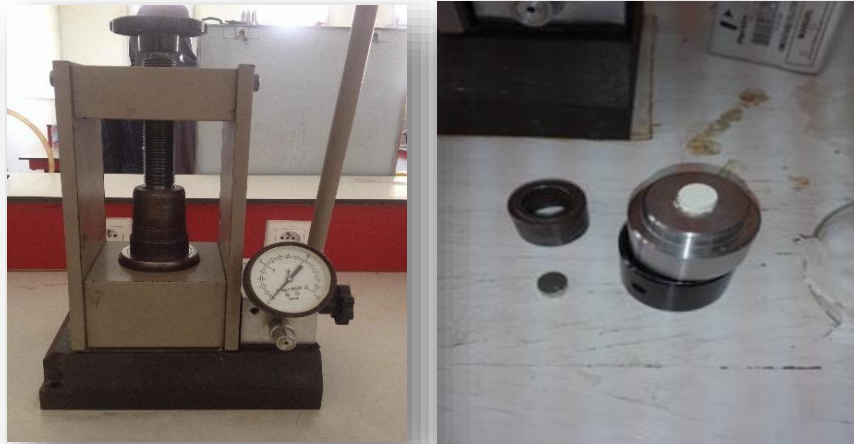
a) Pesée des produits de départ

b) Broyage avec l'éthanol

**Figure III.2 :** Pesée, mélange et broyage des produits de départ

#### **III.2.2.2 Compactage**

Pour faciliter les réactions à l'état solide ; cette poudre est compactée sous forme de pastilles à l'aide d'une presse manuelle à une pression de  $500 \text{ kg/cm}^2$  à avec un moule qui donne la *forme* cylindrique aux pastilles de diamètre fixe (13 mm) (**figure III . 3**).



**Figure III.3:**Outil de Compactage (La presse utilisée pour la préparation des pastilles).

### **III.2.2.3. Calcination**

La poudre est calcinée à 1180°C pendant 24 heures dans un four (N-Abbertherm-D) programmable et sous une atmosphère ambiante (**figure III.4**) avec une vitesse de montée de la température qui vaut de 2°C/min jusqu'une température maintenue constante pendant 24 heures . Le refroidissement des matériaux obtenus se fait lentement.

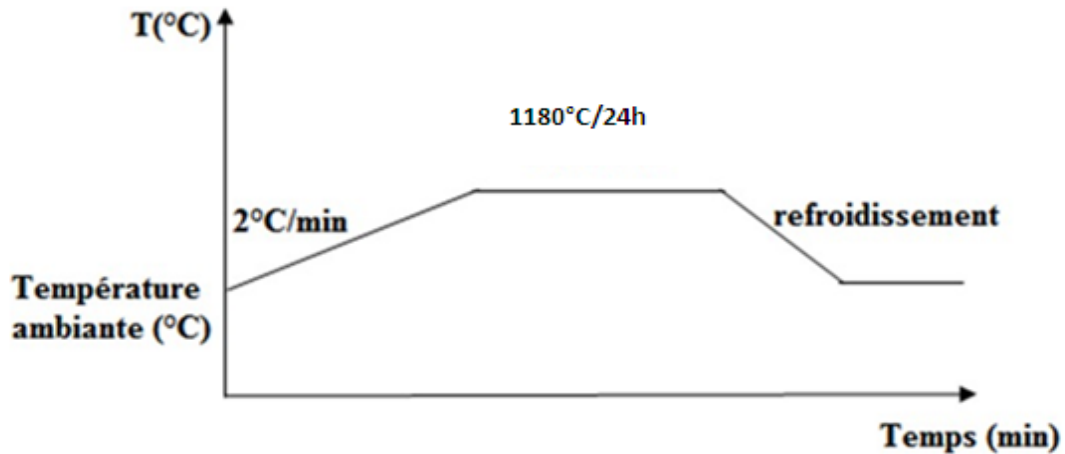


**Figure III.4 :** Outil de calcination

## ***CHAPITRE III : Caractérisation structurale d'une solution solide CT dopée***

---

Le cycle thermique de calcination de la solution solide broyée est mentionné dans la (figure III.5) suivante:



**Figure III.5 :** cycle thermique de calcination

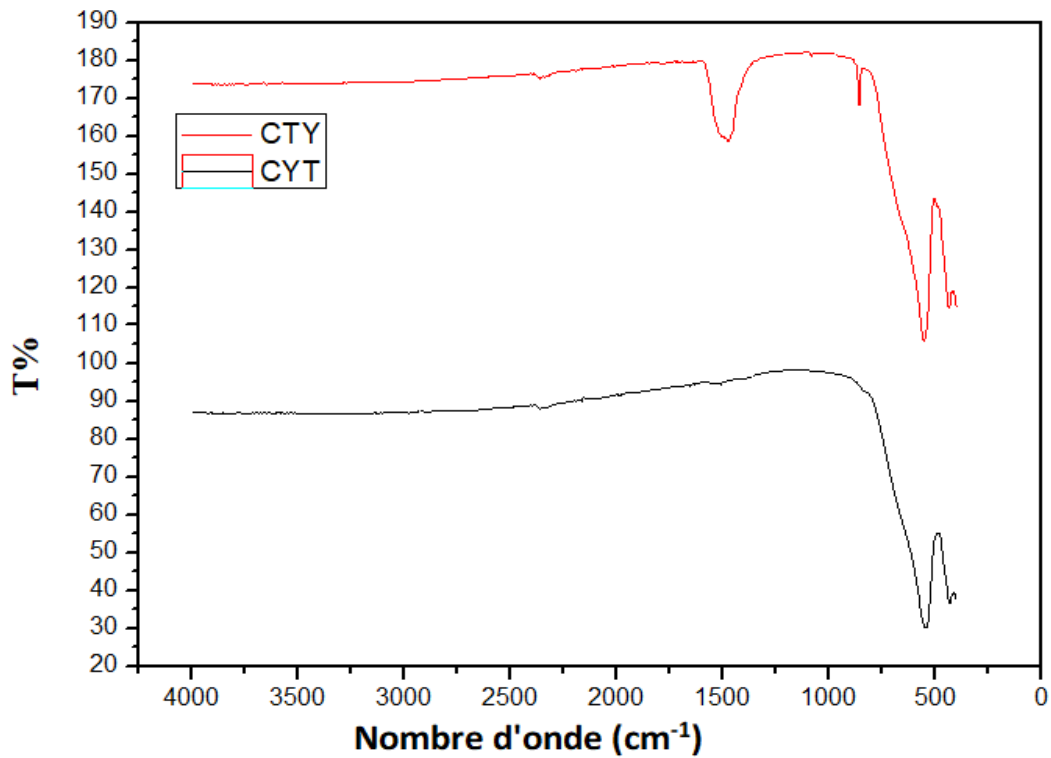
### **III.2.2.4. Rebroyage**

Après, on effectue à nouveau un broyage pendant 2 heures. Le rebroyage a pour but la réduction des agglomérats formés lors de la calcination et l'homogénéisation de la poudre ce qui peut améliorer la qualité des données obtenues lors des caractérisations.

## **III.3. Étude des propriétés spectroscopiques des compositions élaborées par FTIR**

La spectroscopie infrarouge à transformation de Fourier est une méthode d'analyse qui permet de déterminer la composition des molécules en identifiant les groupements fonctionnels présents et leurs modes de vibration. Chaque type de groupe fonctionnel possède des bandes d'absorption caractéristiques dans le spectre infrarouge, ce qui permet de les identifier et de déterminer leur présence ou leur absence dans un échantillon donné.

La figure III.6 présente les spectres infrarouges des compositions céramiques que nous avons synthétisées.

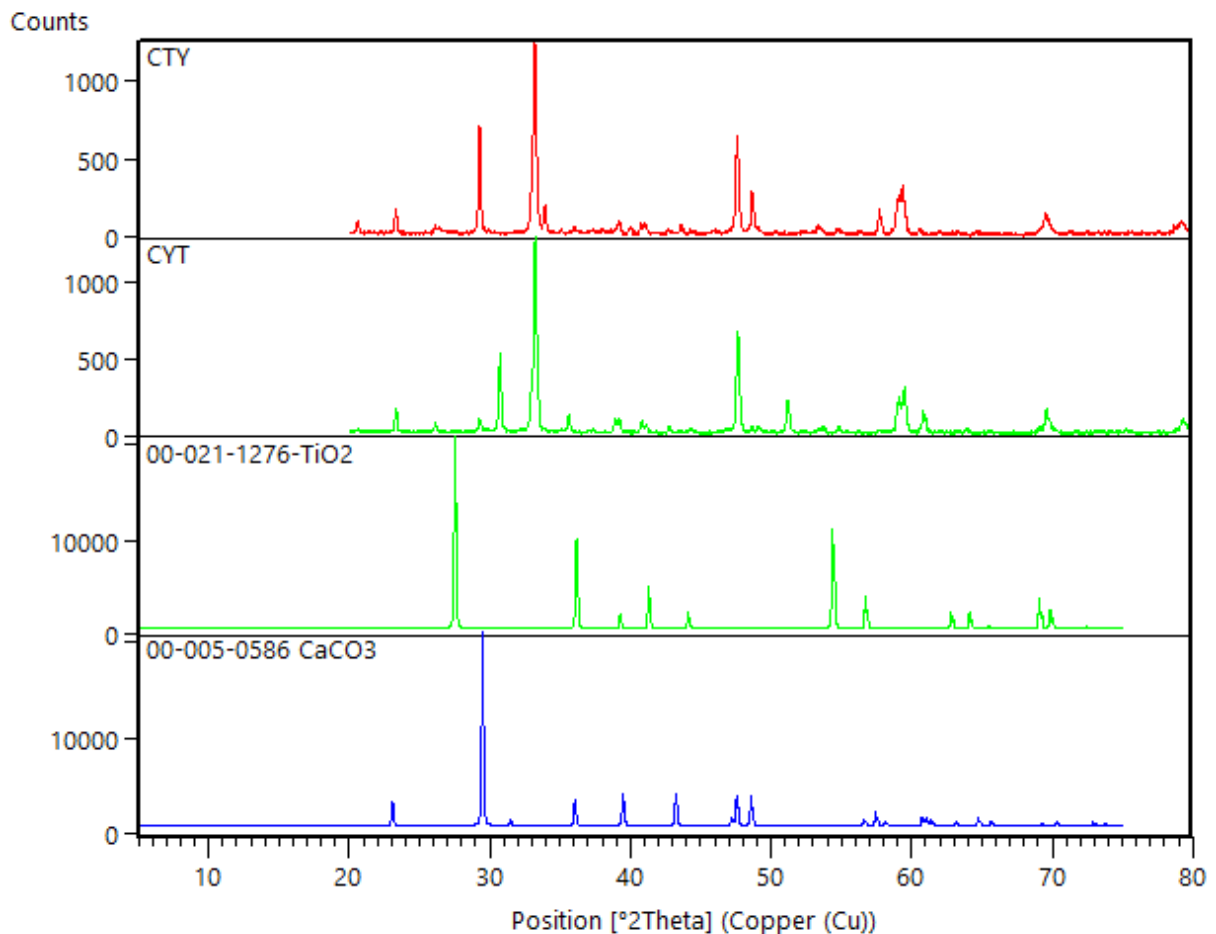


**Figure III .6 :** Spectres Infrarouge du système CYT et CTY calciné à 1180°C pendant 24 heures.

- ❖ Une bande de forte intensité entre 550 – 650  $\text{cm}^{-1}$  attribuée aux vibrations d'élongation de B-O de la structure pérovskite  $\text{ABO}_3$  [4]. Ce qui confirme la formation et la stabilisation de la structure pérovskite à 1180°C (CT).
- ❖ Une bande à 1458  $\text{cm}^{-1}$  et une autre à 2361  $\text{cm}^{-1}$  peut être attribuée à des espèces de surface carbonatée présente à la surface de la pastille l'origine de cette contamination est probablement la pollution en hydrocarbure de l'atmosphère [5].

## III.4. Analyse par diffraction des rayons X

L'analyse structurale a été effectuée à une température ambiante sur les poudres CYT et CTY calcinées de 1180 °C pendant 24 heures ; elle a pour but d'identifier la ou les phases en présence. Les mesures DRX ont été effectuées sur un diffractomètre en poudre de type Miniflex 600 une anticathode en cuivre ( $\lambda=0.15406$  nm). Les diagrammes de diffraction ont été enregistrés pour  $2\theta$  entre 20 et 80° avec un pas de 0.02.

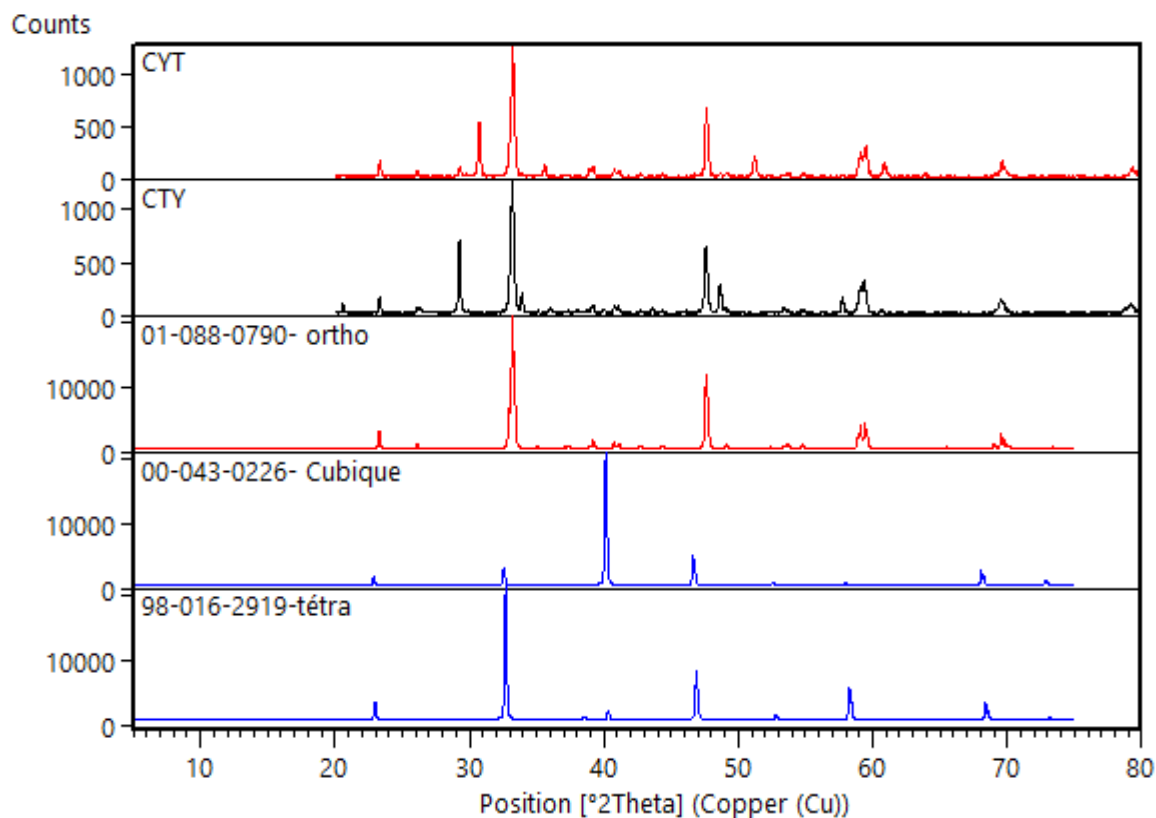


**Figure. III. 7:** Comparaison entre les diffractogrammes de rayons X des poudres CYT et CTY calciné à 1180°C pendant 24h et les fiches ASTM des oxydes de bases  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ .

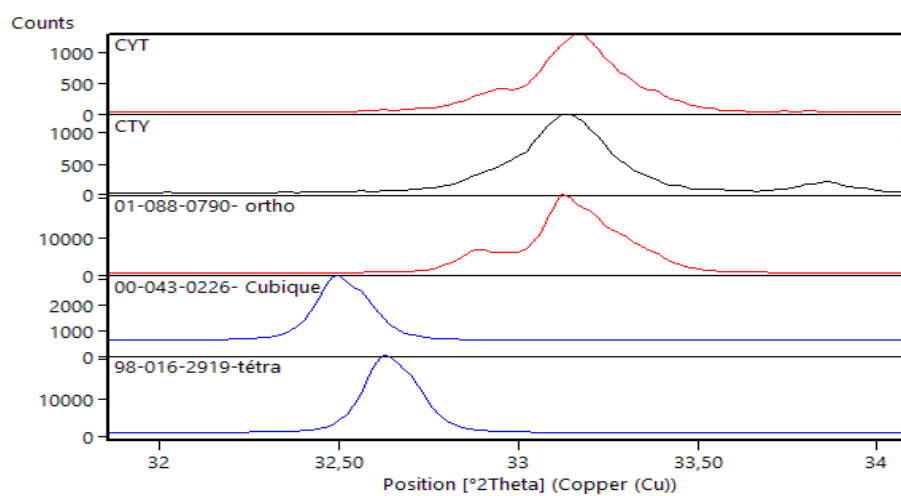
La comparaison entre les fiches ASTM N°00-021-1276 et 00-005-0586 qui correspondent respectivement au  $\text{TiO}_2$  et  $\text{CaCO}_3$  et les diffractogrammes des échantillons CYT et CTY, nous indique la disparition totale de ces oxydes de bases (les pics caractéristiques des oxydes de bases sont absents dans les diffractogrammes des échantillons CYT et CTY, cela indiquerait que ces oxydes ont réagi pendant la calcination à 1180°C) (figure III.7).

## CHAPITRE III : Caractérisation structurale d'une solution solide CT dopée

Les diffractogrammes des échantillons CYT et CTY sont aussi comparés à celui de la poudre  $\text{CaTiO}_3$  non substituée (**figure III.8 et figure III.9**).



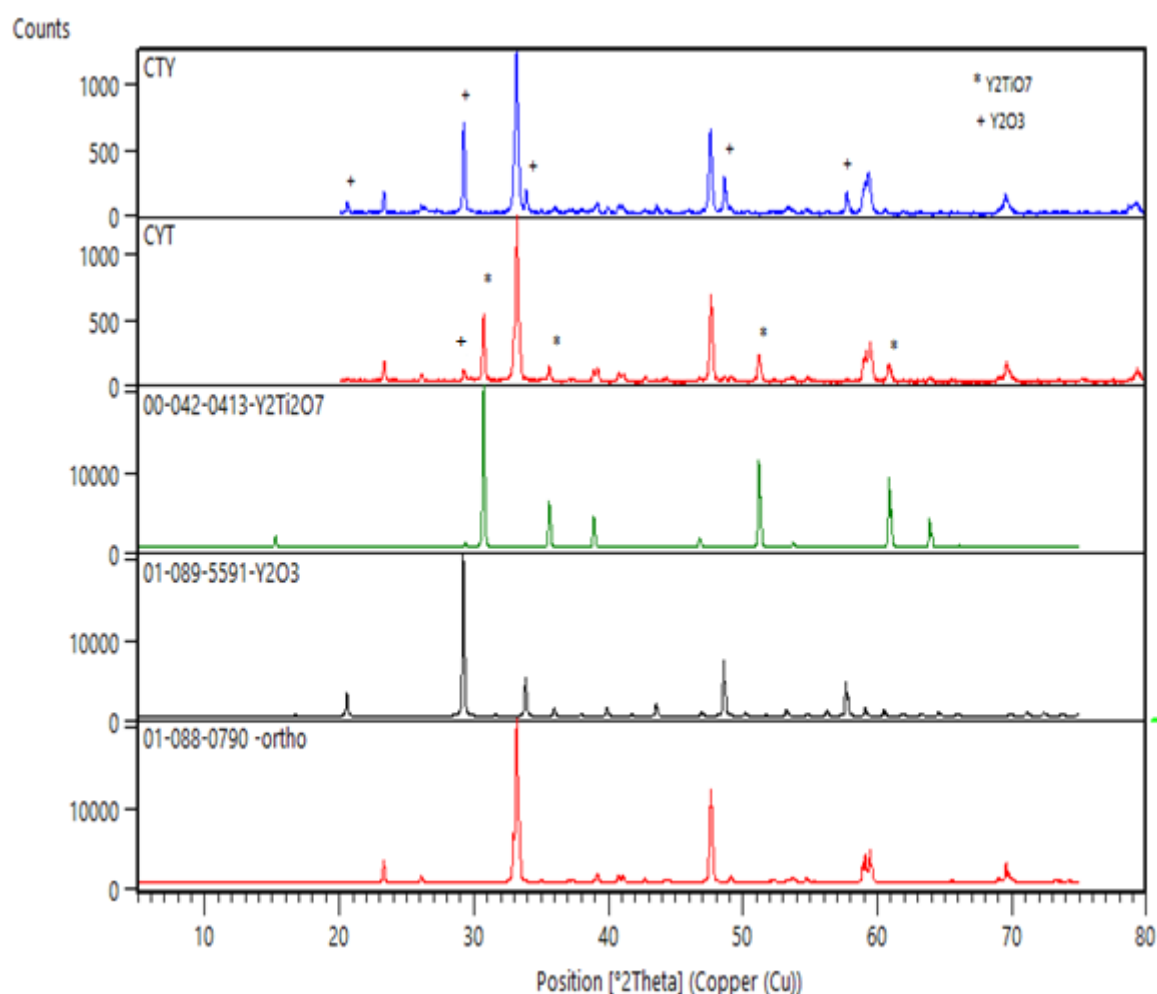
**Figure III.8 :** Comparaison entre les diffractogrammes de rayons X des poudres CYT et CTY calciné à 1180°C pendant 24h et les fiches ASTM de  $\text{CaTiO}_3$  non substituée.



**Figure III.9 :** Zoom de pic dans l'intervalle [32°,34°].

## CHAPITRE III : Caractérisation structurale d'une solution solide CT dopée

Il apparaît que ces échantillons sont multi-phasés. Il semble aussi que la substitution en site A et en site B est sans influence sur la nature de la phase principale formée. L'analyse de ces diffractogrammes permet d'attribuer la majorité des raies à la structure pérovskite orthorhombique proche de  $\text{CaTiO}_3$  et correspondant à la fiche [01-088-0790] et d'indexer les pics supplémentaires comme étant les phases  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  [00-042-0413] et  $\text{Y}_2\text{O}_3$  [01-089-5591] (figure III.10). L'apparition des phases secondaires dans le profil de diffraction permet de conclure qu'une température de calcination de  $1180^\circ\text{C}$  est insuffisante pour l'obtention des échantillons pure bien cristallisée (insuffisante pour assurer une incorporation totale des éléments dans la structure).



**Figure III.10:** Comparaison entre les diffractogrammes de rayons X des poudres CYT et CTY calciné à  $1180^\circ\text{C}$  pendant 24h et les fiches ASTM des phases  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  et  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .



## ***CHAPITRE III : Caractérisation structurale d'une solution solide CT dopée***

---

### **III.3.1. Détermination de la taille des cristallites**

Le tableau III.2, montre la taille moyenne des cristallites calculée en utilisant la formule de Debye-Scherrer.

**Tableau III.2.** Tailles moyennes des cristallites des oxydes calculés par la formule de Debye-Scherrer.

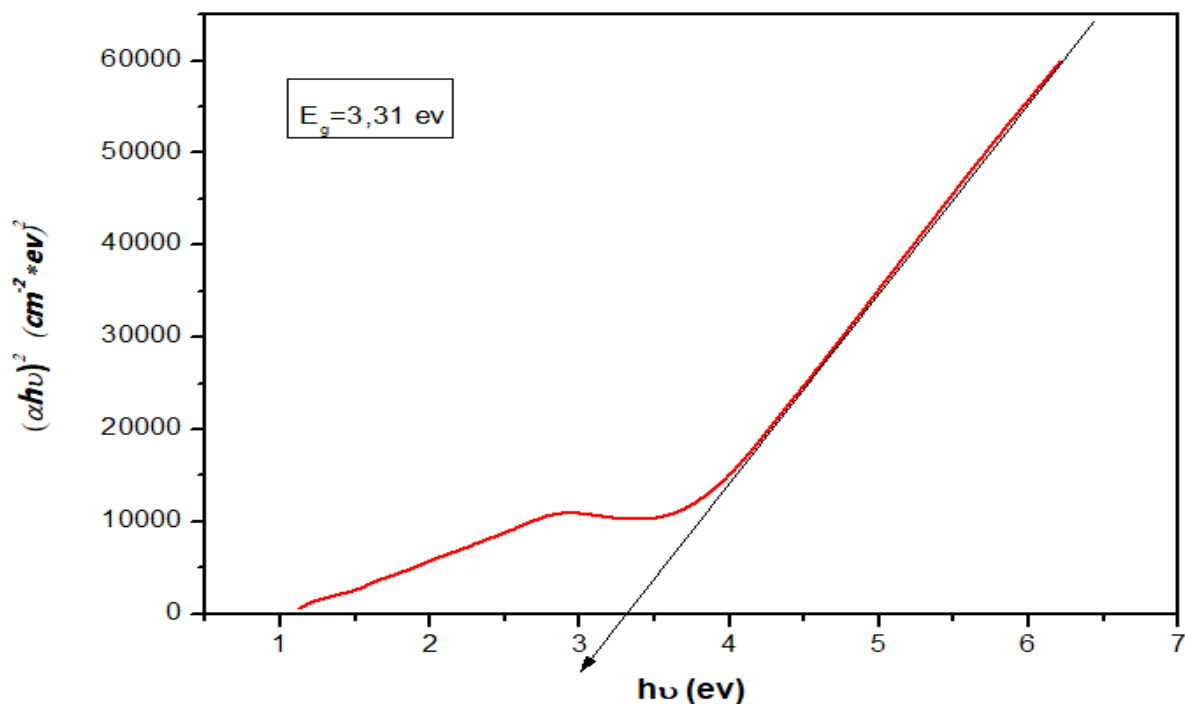
	<b>Taille des cristallites (nm)</b>
<b>CYT</b>	59,23
<b>CTY</b>	41,95

D'après le tableau 2, le dopage avec l'ion  $Y^{+3}$  dans le site A d'une pérovskite  $CaTiO_3$  donne une taille des cristallites plus élevée par rapport au dopage dans le site B.

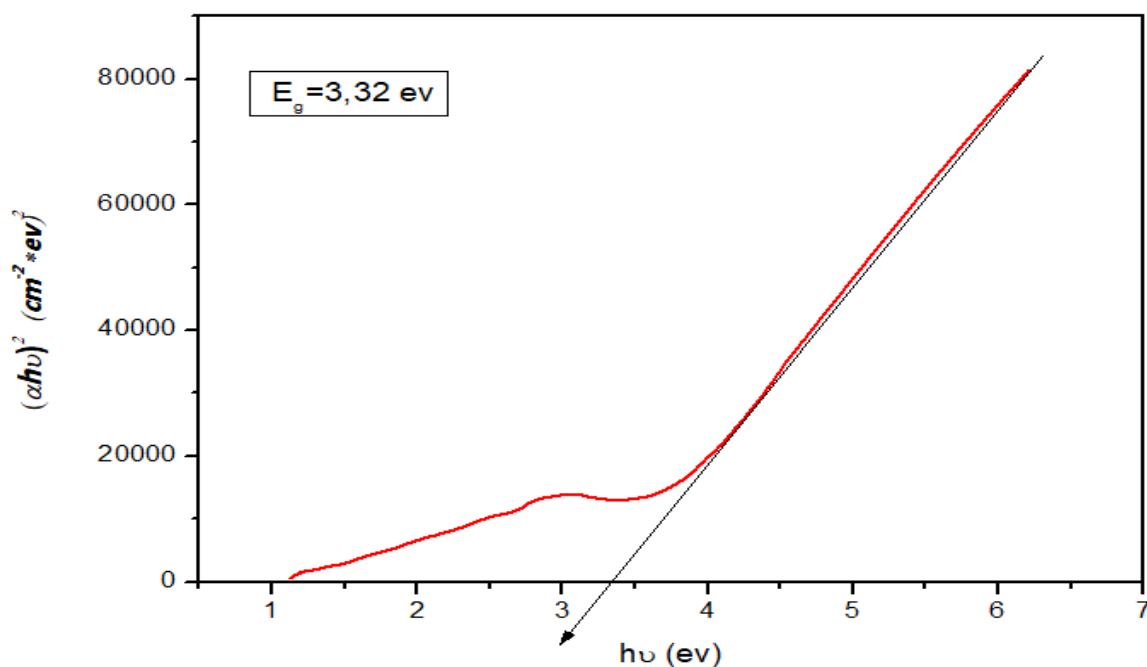
### **III. 5. Caractérisation par spectrométrie UV-Visible**

L'analyse par spectrométrie UV-Visible sert à déterminer la largeur de la bande interdite  $E_g$  par la mesure du coefficient optique d'absorption. D'après la littérature le  $CaTiO_3$  est un matériau isolant qui a une largeur de bande interdite (gap) d'environ (3.4 -3.9 eV) [6] . Cela signifie qu'il faut au moins 3,4 eV d'énergie pour exciter un électron de l'état de valence à l'état de conduction dans le  $CaTiO_3$ . Il convient de noter que l'énergie de gap peut varier en fonction des conditions expérimentales et de la composition du matériau.

L'extrapolation de la courbe  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie ( $h\nu$ ) (figure. III .11Figure III.12) nous a permis de déterminer l'énergie du gap pour les deux compositions  $Ca_{0,8}Y_{0,2}TiO_{3+(0.2/2)}$  et  $CaTi_{0,8}Y_{0,2}O_{3-(0.2/2)}$ .



**Figure III.11** : Courbe  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$  pour la composition  $\text{Ca}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{TiO}_{3+(0.2/2)}$  calcinée à  $1180^\circ\text{C}$ .



**Figure III.12** : Courbe  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$  pour la composition  $\text{CaTi}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-(0.2/2)}$  calcinée à  $1180^\circ\text{C}$ .

### ***CHAPITRE III : Caractérisation structurale d'une solution solide CT dopée***

---

Pour le composé  $\text{Ca}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{TiO}_{3+(0.2/2)}$ , on a trouvé la valeur 3,31 eV du gap optique ( $E_g$ ) et pour le  $\text{CaTi}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-(0.2/2)}$  la valeur 3.32 eV. On peut dire que le dopage avec l'Yttrium dans le site A ou le site B du  $\text{CaTiO}_3$  n'influe pas d'une façon remarquable sur l'énergie du gap optique du composé. D'autre part, on peut noter que l'énergie du gap optique diminue avec le dopage des sites A ou B par l'Yttrium. La différence observée entre les valeurs de  $E_g$  est liée à l'apparition d'impureté (phases secondaires). [7]

### **Références bibliographiques**

- [1] R. Alimi, Synthèse et caractérisation structurale d'un composé de type PCZTPCI ,Mémoire de Master ,Université Mohamed Khider Biskra. 2018.
- [2] A. Meklid . Caractérisation et étude des propriétés diélectriques et électromécaniques d'un nouveau matériau de céramique de type Zirconate Titanate de plomb (PZT).Thèse de Doctorat .Université Mohamed Khider Biskra.2018.
- [3] O.K.Kribaa. Etude des caractéristiques microstructurales et électriques de la solution solide  $Pb_{1-x-y}Sm_xNd_y[(Zr_{0.55}Ti_{0.45})_{1-z},Z(Y_{2/3},Mo_{1/3})_{1/2},Z(Y_{2/3},Ni_{1/3})_{1/2}]O_3$  . Dans le système quaternaire .Thèse de Doctorat ,Université Mohamed Khider Biskra .
- [4] D. Benzebeiri .Synthèse ,étude structural et caractérisations des céramiques PZT de type pérovskite  $Pb_{1-x}Ca_x[(Zr_{0.53},Ti_{0.47})_{0.75}Sb_{0.25}]O_3$ . Mémoire de Magistère. Université Constantine. 2012.
- [5] I.Talha. Synthèse et caractérisation structurale d'un composé de type PBZT–PMI, Mémoire de Master. Université Mohamed Khider Biskra. 2017.
- [6] S .S. Gaikwad . A. V. Borhade .V. B. Gaikwad .A green chemistry approach for synthesis for  $CaTiO_3$  photocatalyst :its effects on degradation of methylene blue ,phytotoxicity and microbial study .Der pharma chemical .Vol 4(1) pp 184-193 .
- [7] N. Elias .Caractérisation de la composition  $Ca_{0.85}Sr_{0.15}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O_3$  synthétisée par voie sol-gel son application comme capteur d'humidité. Mémoire de Master .Université Mouloud Mammeri Tizi-ouzou . 2018.

## *Conclusion générale*

### **Conclusion générale**

Ce travail a pour objectif l'élaboration des céramiques  $\text{Ca}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{TiO}_{3+(0.2/2)}$  (abrégée CYT) et  $\text{CaTi}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-(0.2/2)}$  (abrégée CTY) par voie solide, d'analyser le rôle du dopant  $\text{Y}_2\text{O}_3$  et sa contribution possible à la formation de phases secondaires dans la matrice  $\text{CaTiO}_3$ . L'yttrium a un état d'oxydation fixe de 3+, et son rayon ionique (0,9 Å, CN=6 ; 1,234 Å, CN=12) est compris entre celui du  $\text{Ca}^{2+}$  (1,34 Å, CN=12) et du  $\text{Ti}^{4+}$  (0,605 Å, CN=6). Ainsi,  $\text{Y}^{3+}$  pourrait substituer soit  $\text{Ca}^{2+}$  soit  $\text{Ti}^{4+}$  dans le réseau cristallin du  $\text{CaTiO}_3$  sans trop perturber sa structure.

Dans un premier temps, notre étude s'est concentrée sur la synthèse de matériaux sans plomb par la méthode classique (solide), suivie de leur caractérisation structurale à l'aide de plusieurs techniques expérimentales, notamment la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la diffraction des rayons X (DRX) et l'analyse UV-visible.

La diversité des techniques analytiques utilisées nous permet de formuler les conclusions suivantes :

- L'analyse infrarouge (IR) des différents composants a indiqué la présence de bande de vibration entre  $[550 \text{ cm}^{-1}-650 \text{ cm}^{-1}]$  caractéristique de la liaisons métal-oxygène de la structure pérovskite.
- L'étude par diffraction des rayons X, nous a permis d'identifier la formation d'une phase pérovskite avec la symétrie orthorhombique pour les solutions solides CYT et CTY calcinés à la température 1180°C pendant 24h avec l'apparition des raies comme étant les phases  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  et  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . L'apparition des phases secondaires dans le profil de diffraction permet de conclure qu'une température de calcination de 1180°C est insuffisante pour l'obtention des échantillons pure bien cristallisée.
- L'analyse par spectrométrie UV-visible à montrer que le dopage avec l'Yttrium dans le site A ou B du  $\text{CaTiO}_3$  diminue les énergies de gap optique de CYT et CTY, la diminution de la valeur de  $E_g$  est liée à l'apparition d'impureté (phases secondaires).

## **Résumé :**

L'objectif principal de ce travail est l'élaboration des céramiques  $\text{Ca}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{TiO}_{3+(0.2/2)}$  (abrégée CYT) et  $\text{CaTi}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-(0.2/2)}$  (abrégée CTY) par voie solide, d'analyser le rôle du dopant  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , et d'étudier la structure de ces matériaux.

L'analyse par infrarouge (TR) montre la présence d'une bande de vibration entre  $[550\text{cm}^{-1}-650\text{cm}^{-1}]$  caractéristique de la liaison métal-oxygène. L'étude par diffraction des rayons X, nous a permis d'identifier la formation d'une phase pérovskite avec la symétrie orthorhombique pour les solutions solides CYT et CTY qui ont été calcinées à une température de  $1180^\circ\text{C}$  pendant 24 heures, avec l'apparition des phases secondaires. L'analyse par spectrométrie UV-visible à montrer que le dopage avec de l'Yttrium dans le site A ou B du  $\text{CaTiO}_3$  diminue les énergies de gap optique de CYT et CTY. La diminution de la valeur de  $E_g$  est liée à l'apparition d'impuretés.

**Mots clés :** oxydes, pérovskite, Céramique, CT, Diélectrique.

## **Summary :**

The main objective of this work is the elaboration of ceramics  $\text{Ca}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{TiO}_{3+(0.2/2)}$  (abbreviated CYT) and  $\text{CaTi}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-(0.2/2)}$  (abbreviated CTY) by solid means, to analyze the role of the  $\text{Y}_2\text{O}_3$  dopant, and to study the structure of these materials.

Infrared (TR) analysis shows the presence of a vibration between  $[550\text{cm}^{-1}-650\text{cm}^{-1}]$  characteristic of the metal-oxygen bond. The study by X-ray diffraction allowed us to identify the formation of a perovskite phase with orthorhombic symmetry for the solid solutions CYT and CTY which were calcined at a temperature of  $1180^\circ\text{C}$  for 24 hours, with the appearance of secondary phases. Analysis by UV-visible spectrometry shows that doping with Yttrium in site A or B of  $\text{CaTiO}_3$  decreases the optical gap energies of CYT and CTY. The decrease in the value of  $E_g$  is related to the appearance of impurities.

**Key words :** oxides, perovskite, Ceramic, CT, Dielectric.