



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Sciences Exactes
Département Sciences de la Matière

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine des Sciences de la Matière

Filière de Chimie

Spécialité Chimie des Matériaux

Réf. : ...

Présenté et soutenu par :

CHATTI SADIKA

Le :03/06/2025

Étude bibliographique des propriétés structurales et physiques des matériaux céramiques de type pérovskite SrTiO₃ élaborée par différents procédés

Jury :

Dr	Abba Malika	Université de Biskra	Président
Dr	Abdessalam Noura	Université de Biskra	Rapporteur
Dr	Bounabe Karima	Université de Biskra	Examineur

2024/2025

Remerciement

*Avant toute chose, je rends grâce à notre Dieu Tout-Puissant
pour m'avoir donné la force, la patience et le courage
nécessaires à l'aboutissement de ce travail.*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Ma superviseure,
Dr.Noura Abdessalam, pour son dévouement, sa patience et
surtout ses conseils tout au long de la préparation de cette
thèse*

*Nos sincères remerciements s'adressent également aux membres
du jury pour l'attention qu'ils ont accordée à notre recherche,
en acceptant d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs
suggestions.*

*Je souhaite exprimer tout mon amour et ma profonde
gratitude envers ma famille, et plus particulièrement envers
mes parents, pour leur soutien sans faille, leurs sacrifices et
leurs encouragements continus*

*Je tiens également à remercier mes amis pour leur soutien
moral, l'esprit d'entraide et les moments de partage qui ont
enrichi ce parcours.*

Dédicace

♡ Avec toute ma sincérité et ma gratitude,
je dédie ce modeste travail à mes chers parents.
C'est à eux que revient le mérite et l'honneur de ce que
je suis aujourd'hui. Grâce à leur soutien indéfectible,
qu'il soit moral ou matériel,
ainsi qu'à leurs sacrifices.

♡ À mes frères et mes sœurs ; ABDOU, AZIZ
HADIL et FATIMA,
Merci d'avoir été là, à chaque étape de ce chemin

♡ À ma tante, mon pilier.
Sans toi, ce chemin aurait été bien plus difficile.

♡ À mes amies KHAOULA, SARA ; Fatti ; FADOUA et
SABRINA

Merci pour vos messages et encouragements.
et vos sourires

♡ À toute ma famille, de proche ou de loin,
qui a toujours été présente à sa manière

SADIKA



Liste des figures

Chapitre I		
Figure 2	Maille cubique de pérovskite simple ABO_3 pérovskites	9
Figure 3	Relation entre les maille cubique, orthorhombique et rhomboédrique des pérovskites	10
Figure 4	Vue stéréographique de la structure de $LaFeO_3$	11
Figure 5	De tausonite (titanate de strontium)	15
Figure 6	La structure pérovskite prototype de $SrTiO_3$	15
Figure 7	Mailles cubique et quadratique de $SrTiO_3$	16
Chapitre II		
Figure 1	Mortier utilisé pour le broyage	23
Figure 2	Schéma des cycles de calcination	23
Figure 3	La presse et le moule utilisée pour la préparation des pastilles	24
Figure 4	Schéma présentant le processus de fabrication des céramiques	25
Figure 5	Principe de la loi de Bragg	29
Figure 6	Principe du diffractomètre à poudre	29
Figure 7	Schéma représentant le principe de la diffraction de rayon X.	31
Figure 8	Niveau d'énergie lors d'excitation électronique.	33
Figure 9	Schéma présentant la loi de Beer-Lambert	33
Figure 10	Le microscope électronique à balayage de type TESCAN-VEGA3	35
Figure 11	Principe de la caractérisation par MEB	35
Figure 12	Schéma du dispositif de mesure de la permittivité	36
Chapitre III		
Figure 1	Diagrammes de diffraction des rayons X des mélanges $SrCO_3 - TiO_2$ calcinés à $1000^\circ C$ pendant 12 h. (a) Mélange physique ; (b) Mélange activé mécaniquement. Triangles TiO_2 (fichier JCPDS n° 21-1276) ; cercles Sr_2TiO_4 (fichier JCPDS n° 39-1471) ; losanges $SrTiO_3$ (fichier JCPDS n° 35-0734)	41
Figure 2	Micrographies MEB des échantillons calcinés à $850^\circ C$ pendant 12 h. (a) Mélange physique de $SrCO_3 - TiO_2$; (b) $SrCO_3 - TiO_2$	42
Figure 3	Diagrammes de diffraction des rayons X des poudres traitées thermiquement à différentes températures. 1 : $SrCO_3$, 2 : $SrTiO_3$.	43
Figure 4	Spectres FTIR des échantillons de $SrTiO_3$ synthétisés à différentes températures.	44
Figure 5	Microstructure réalisée sur le $SrTiO_3$ calciné à $1200^\circ C$ pendant 2 heures	44
Figure 6	Diagramme DRX du $SrTiO_3$ calciné à différentes températures (Liang Chen et al)	45
Figure 7	Diagrammes de diffraction des rayons X (XRD) du titanate de strontium préparé par sol-gel	46
Figure 8	Micrographie MEB du $SrTiO_3$ préparé par la méthode sol-gel	46
Figure 9	Spectres FTIR du $SrTiO_3$ préparé par la méthode sol-gel.	47
Figure 10	Comparaison diagrammes de diffraction des rayons X de $SrTiO_3$ synthétisées avec différents fondants.	49
Figure 11	Diagrammes de diffraction des rayons X des produits synthétisés (a) sans et (b) avec l'utilisation des sels $NaCl-KCl$	50

Figure 12	Microstructure réalisée sur le SrTiO ₃ calciné à 700°C pendant 10 heures	51
Figure 13	Variation de la constante diélectrique en fonction de la température	52
Figure 14	Propriétés diélectriques des céramiques ST frittées à différentes températures	53

Liste des Tableaux

Tableau 1:	Regroupe certaines symétries de pérovskite et leurs facteurs de tolérance respectifs	10
Tableau 2:	Résume les avantages et les inconvénients de la méthode céramique	20
Tableau 3	Les avantages et les inconvénients de la méthode sol-gel	27

Liste des Organigrammes

Organigramme II.1	Les différentes étapes de synthèse par la méthode céramique	23
Organigramme II.2	Procédure de synthèse de Molten Salt	27

Sommaire

Remerciement	
Dédicace	
Liste de figure	
Liste des Tableaux	
Liste des Organigrammes	
Introduction Générale	1
Chapitre I	
I.1 Introduction	6
I.2 Généralités sur la structure pérovskite	6
I.2.1 Historique	6
I.2.2 Formule chimique et ions constitutifs des pérovskites idéales	7
I.2.3 Conditions de stabilité de la structure pérovskite	8
I.2.4 Les types des pérovskites	10
I.2.5 Propriétés des matériaux pérovskites et leurs applications	12
I.3 Titanate de strontium SrTiO₃	14
I.3.1 Structure cristalline de pérovskite SrTiO₃	15
I.3.2 Changements de phases dans SrTiO₃	16
I.3.3 Propriétés générales de SrTiO₃	17
Chapitre II	

II.1	Introduction	20
II.2	La méthode céramique	20
II.2.1	Les paramètres influençant la réaction	22
II.2.3	Les étapes	22
II.3	La méthode de Molten Salt (Sel fondu) MSS	25
II.3.1	Le déroulement de la méthode	25
II.3.2	Les avantages	26
II.4	La méthode de sol gel	26
II.4.2	Les paramètres influençant la synthèse sol-gel sont	28
II.5	Techniques de caractérisation	28
II.5.1	Technique de diffraction des rayons X sur poudres	30
II.5.2	Spectroscopie infrarouge (IR) à Transformée de Fourier	32
II.5.3	Spectroscopie UV visible	33
II.5.4	Microscopie électronique à Balayage (MEB)	34
II.5.5	Mesures diélectriques	36
Chapitre III		
III.1	Introduction	40
III.2	Propriétés structurale	40
III.2.1	Synthèse par réaction à l'état solide	40

III.2.2 Synthèse par la méthode Sol-gel	45
III.2.3 Synthèse par la méthode Molten Salt	47
III.2 Propriétés diélectriques	51
Conclusion Générale	59

Introduction

Générale

Introduction générale

Ce dernier siècle a été marqué par le développement scientifique et technologique, tel que la télévision HD, le téléphonie mobile, internet à haut débit, et d'autres applications dans l'industrie moderne comme la photovoltaïque, l'énergie renouvelable (panneaux solaires...), nanosciences, nanotechnologies, ... et d'autre domaine des capteurs et de l'électronique, qui ont augmenté le besoin de stockage de la chaleur et la capacité de transfert de l'information. Il devient alors essentiel d'utiliser des dispositifs électromécaniques et électroniques [1].

Dans cette dynamique de progrès technologique, les matériaux jouent un rôle fondamental, en particulier ceux qui cristallisent dans la structure pérovskite de formule générale ABO_3 . Ces composés attirent une attention particulière en raison de leur grande diversité structurale et de la richesse de leurs propriétés physiques. Le titanate de strontium ($SrTiO_3$), appartenant à cette famille, fait ainsi l'objet de nombreuses recherches scientifiques grâce à ses caractéristiques exceptionnelles telles qu'une haute permittivité diélectrique, une bonne stabilité thermique et une structure cristalline bien définie [2].

Ces propriétés lui confèrent de multiples applications potentielles dans des domaines variés. En électronique, il est utilisé dans la fabrication de condensateurs céramiques, de transistors à effet de. Dans le secteur de l'énergie, le $SrTiO_3$ intervient comme matériau d'interface ou d'électrode dans les cellules photovoltaïques et les dispositifs thermoélectriques. Enfin, ses propriétés structurales et fonctionnelles en font également un matériau prometteur pour les capteurs et d'autres technologies de pointe.

Afin d'optimiser ces propriétés pour des applications spécifiques, il est ainsi possible de modifier aisément les propriétés physiques de ces composés, par des substitutions appropriées : une substitution sur le site A ($AA'BO_3$) ; une substitution sur le site B ($ABB'O_3$) ou bien une substitution couplée sur les deux sites $AA'BB'O_3$ [3-6]. En fin, le contrôle de la granulométrie des matériaux synthétisés, car les propriétés des céramiques sont granulo-dépendantes [7-10].

L'objectif de cette étude est de réaliser une synthèse bibliographique sur les propriétés structurales et physiques du titanate de strontium ($SrTiO_3$) élaboré par différents procédés de synthèse, en mettant en évidence l'influence de ces procédés sur la structure cristalline et les propriétés diélectriques du matériau, afin de mieux comprendre les relations

structure-propriétés et d'identifier les techniques de fabrication les plus adaptées aux applications technologiques avancées.

Notre manuscrit est divisé en trois chapitres :

Chapitre I est consacré à une présentation générale sur les matériaux de type pérovskite, ainsi que leurs principales propriétés physiques et applications.

Chapitre II comporte les différentes techniques d'élaborations des phases pérovskites, en s'intéressant à la méthode classique (voie solide), ainsi que les techniques de caractérisations.

Chapitre III est consacré à une synthèse bibliographique sur les propriétés structurales et physiques du titanate de strontium (SrTiO_3), élaboré par différentes méthodes de synthèse.

Le mémoire sera clôturé par une conclusion générale.

Références

[1]	M.,Atamnia , « <i>Étude des propriétés physiques de matériau BaZrO₃</i> », Mémoire de master, Université Mohamed Boudiaf - M'Sila, (2021).
[2]	N, Amaouz , « <i>Synthèse et caractérisation de matériaux diélectriques à structures pérovskite complexe de type Ca_{1-x}A_xTi_{1-y}B_yO₃ (A = Sr, B = Zr, ...)</i> ». Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, (2021).
[3]	V.M, Ferreira, F. Azough, R. Freer, J.L. Baptista , « <i>The effect of Cr and La on MgTiO₃ and MgTiO₃-CaTiO₃ microwave dielectric ceramics</i> », J. Mater Res 12 (1997) 3293-3299.
[4]	E.R, Kipkoech, F. Azough, R. Freer, C. Leach, S.P. Thomposon, C. C. Tang , « <i>Structural study of Ca_{0.7}Nd_{0.3}Ti_{0.7}Al_{0.3}O₃ dielectric ceramics using synchrotron X-ray diffraction</i> » J. Eur. Ceram Soc 23 (2003) 2677–2682.
[5]	L. Zhou, P.M. Vilarinho, J.L. Baptista , « <i>Solubility of Bismuth Oxide in Barium Titanate</i> », J.Am. Ceram Soc 82[4] (1999) 1064–1066.
[6]	K.D. Madal, L. Behera, K. Ismail , « <i>Electrical conduction and dielectric behavior of the Gd_{1-x}CaxCoO₃ system synthesized by the chemical route (x=0.10, 0.20, 0.30)</i> », J. Alloys Comp 352[1-2](2003)309–314.
[7]	N.J. Shaw , « <i>Densification and Coarsening during Solid-State Sintering of Ceramics - a Review of the Models</i> », Powder Metallurgy International, 21[3] (1989) 16-29.
[8]	H. Gleiter , « <i>Nanostructured materials: Basic concepts and microstructure</i> », Acta Materialia, 48 [1] (2000) 1-29.
[9]	A. Poulon-Quintin , « <i>Comportement mécanique et microstructure de filaments céramiques Alumine-Zircone pour applications à haute température</i> », Thèse de doctorat de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2002.
[10]	S. Dagdag , « <i>Matériaux et revêtements céramiques multifonctionnels par PECVS et SPS pour l'intégration de puissance haute température-haute pression</i> », Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, 2005

Chapitre I

Généralité sur les composés

SrTiO₃

I.1 Introduction

Les propriétés physiques des matériaux suscitent un intérêt croissant parmi les chercheurs, qui s'efforcent d'identifier de nouveaux matériaux répondant aux besoins croissants liés au développement technologique. Cela revêt une importance capitale pour améliorer le confort humain et favoriser les avancées de la civilisation. Parmi ces matériaux, la pérovskite, qui constitue une grande part du manteau terrestre, occupe une place de choix. L'étude de ses propriétés physiques est particulièrement précieuse en raison de son importance technique. Les composés à structure de type pérovskite, caractérisés par la formule générale ABX_3 , dominent largement les systèmes ternaires. Cette prédominance s'explique non seulement par leur présence abondante dans la nature, mais aussi par une série de propriétés remarquables et utiles associées à cette structure. Aujourd'hui, les chercheurs disposent d'outils théoriques avancés pour décrire ces matériaux.

I.2 Généralités sur la structure pérovskite

I.2.1 Historique

Le terme pérovskite était à l'origine réservé au minéral CaTiO_3 qui a été découvert par le géologue Gustav Rose en 1839 à partir des échantillons obtenus dans les montagnes de l'Oural. Il a pris son nom du minéralogiste russe, le comte Lev Aleksevich von Perovski.

Les premières pérovskites synthétisées ont été produites par Goldschmidt (1926) de l'Université d'Oslo (Norvège), ce qui a conduit à l'emploi du terme pérovskite comme une description d'une classe de composés qui partagent la même formule générale que CaTiO_3 . Ainsi ; ce terme structural « pérovskite » a été étendu à toute une famille de composés, pouvant être identifiés à partir de la formule générale ABX_3 , pour laquelle A est un alcalin, un alcalino-terreux ou une terre rare, B un métal de transition et X représente l'oxygène, le soufre ou un halogène. Dans la suite de ce manuscrit, nous nous limiterons aux composés oxydes de formule générale ABO_3 . [1]

I.2.2 Formule chimique et ions constitutifs des pérovskites idéales

La structure pérovskite idéale est une structure cubique, de formule chimique ABO_3 . Il faut bien noter que peu de composés pérovskites présentent la structure idéale cubique. L'empilement cubique est construit avec 3 types d'atomes A, B et X où :

1. **A** : un cation de grand rayon ionique (A : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K...) avec douze anions d'oxygène comme proches voisins (coordinance égale à 12).

2. **B** : un cation de rayon ionique plus faible (B : Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta...) de valence plus grande entourée par six anions d'oxygène comme proches voisins (coordinance 6).

3. **X** : un anion qui peut être oxyde ou fluorure, et dans d'autres cas, chlorure, bromure, iodure, sulfure ou hydruure, possédant dans cette structure six proches voisins (4 cations de type A et 2 de type B). Ainsi, les pérovskites peuvent donc être considérées comme la combinaison de deux oxydes : un oxyde d'un élément à caractère ionique (le cation A) et un oxyde d'élément de transition à caractère plus covalent (le cation B). [2]

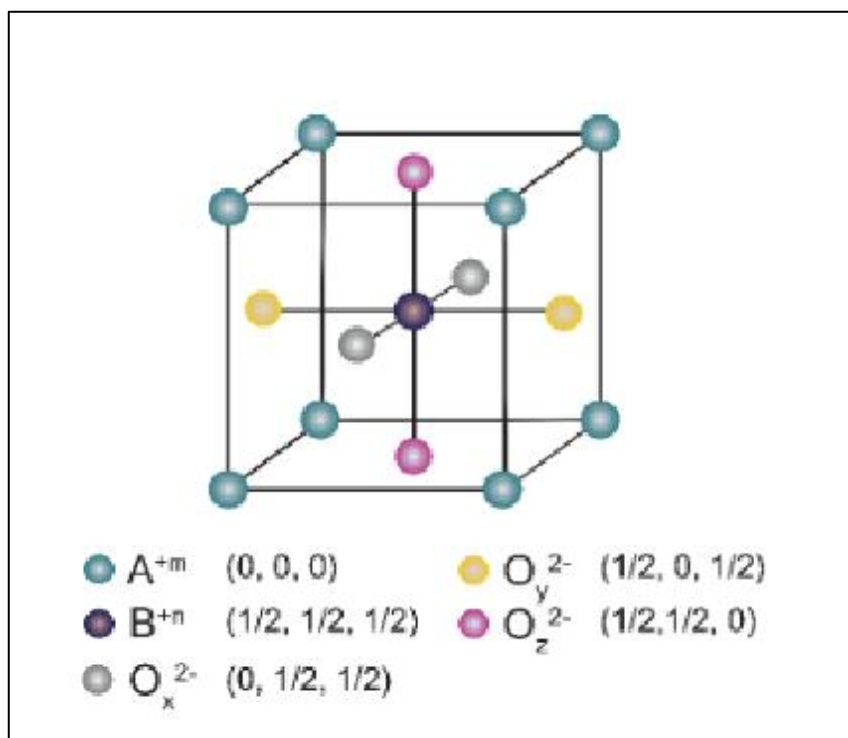


Figure I.1 : Maille élémentaire de la structure pérovskite

La structure pérovskite permet d'accueillir sur ses sites A ou B la plupart des cations métalliques du tableau périodique et même très souvent plusieurs cations différents sur le même site, donc on peut distinguer deux types de pérovskites :

- **Les structures pérovskites simples** : Ce sont les structures ABO₃ dont les sites A et B sont occupés respectivement par un seul type de cation (BaTiO₃, KNbO₃, NaTaO₃, CaTiO₃, PbTiO₃, BaMnO₃, K₂NbO₃).
- **Les structures pérovskites complexes** : Ce sont les structures dont l'un des sites A ou B est occupé par différents types de cations (PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃, PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O₃, Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃, La_{0.8}Sr_{0.2}CoO₃, PbMg_{0.33}Nb_{0.67}O₃, PbCo_{0.25}Mn_{0.75}O₃...). [2]

I.2.3 Conditions de stabilité de la structure pérovskite

Dans le cas de la structure idéale, ou structure prototype, tous les ions sont tangents entre eux. Les octaèdres BO₆ sont donc parfaitement réguliers et forment un réseau tridimensionnel cubique sans déformation. Cependant, le degré de symétrie de la structure pérovskite peut être abaissé en fonction des ions constitutifs. Dans cette étude, l'anion utilisé sera toujours O²⁻ et ce sont donc les cations A et B qui vont avoir un impact sur la symétrie de la structure [3]. Ainsi, La stabilité de la pérovskite repose sur deux facteurs principaux :

I.2.3.a Ionicité des liaisons anions-cations

La différence d'électronégativité entre les ions d'une structure pérovskite ABO₃ permet d'avoir un aperçu de la stabilité de la structure. La structure pérovskite est d'autant plus stable que les liaisons mises en jeu (cation-anion) présentent un fort caractère ionique. L'ionicité des liaisons peut se calculer par la formule suivante :

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

(χ_{A-O}) et (χ_{B-O}) sont respectivement les différences d'électronégativité entre A et O, B et O. [4]

I.2.3.b Facteur de tolérance t (Goldschmidt) :

Nommé aussi le facteur de Goldschmidt. A été défini la première fois en 1927 par Goldschmidt. Selon sa valeur permet de définir la stabilité et la nature de la structure qu'elle

soit idéale ou distordue, et les structures cristallines des pérovskites sont classées en différents groupes. On considère la maille pérovskite idéale (cubique) présenté sur la **figure I.2**, ou le cation A se trouve au centre de la maille, en coordinence 12 et le cation B sur les sommets.

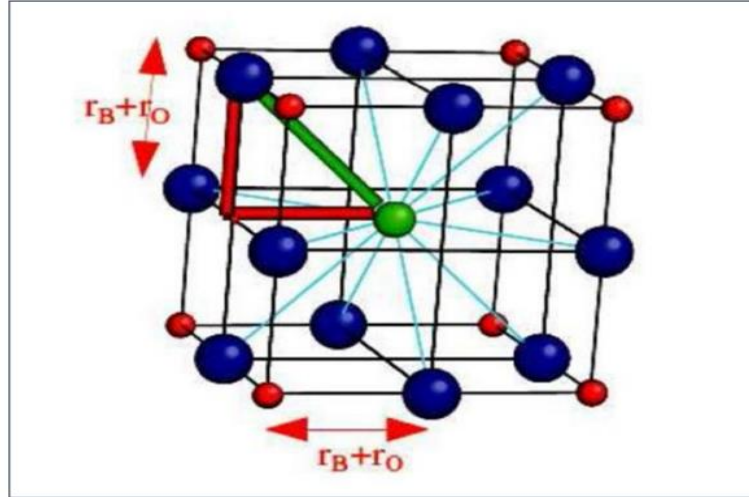


Figure I. 2 : Maille cubique de pérovskite simple ABO_3

Pour le triangle rectangle d'isocèle qui est avec des lignes épaisseurs, la longueur du côté est $(R_A + R_O = d_{\text{A-O}})$, et celle d'hypoténuse $(R_B + R_O = d_{\text{B-O}})$ avec R_A , R_B , R_O , respectivement représente les rayons moyennes des sites A, B et O. Donc on peut exprimer

le facteur de tolérance par le rapport suivant :

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_A + R_B)}$$

Où

$$t = \frac{d_{\text{A-O}}}{\sqrt{2}(d_{\text{B-O}})}$$

Avec : $d_{\text{A-O}}$ et $d_{\text{B-O}}$ les distance cations -oxygéné,

Expérimentalement, les limites de stabilité d'une structure pérovskite cubique étant définies par « t » compris entre 0.75 et 1.06 suivant la valeur du facteur de tolérance. On peut distinguer les différentes distorsions de la structure, rotation et inclinaison de suivant différente direction cristallographique. La valeur du facteur de tolérance d'une structure pérovskite cubique idéale est égale à 1. [5]

Tableau 1: Regroupe certaines symétries de pérovskite et leurs facteurs de tolérance respectifs

$t < 0.75$ ilménite	$0.75 < t < 1.06$ Pérovskite			$t > 1.06$ hexagonal (BaTiO_3 , NaNbO_3)
	$0.75 < t < 0.95$ Distorsion orthorhombique (CaTiO_3 , GdFeO_3)	$0.96 < t < 0.99$ Distorsion rhomboédrique ($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$)	$0.99 < t < 1.06$ Distorsion cubique (SrTiO_3 , BaZrO_3)	

I.2.4 Les types des pérovskites :

La structure idéale est rarement rencontrée. Le plus souvent, on trouve des formes distordues, dans lesquelles la symétrie est abaissée par la rotation des octaèdres BO_6 , leurs mailles présentent alors de légères déformations de type quadratique, rhomboédrique ou orthorhombique dues à une très faible modification des paramètres de la maille cubique [6].

La figure I.3 illustre la relation entre différentes symétries caractérisant les pérovskites.

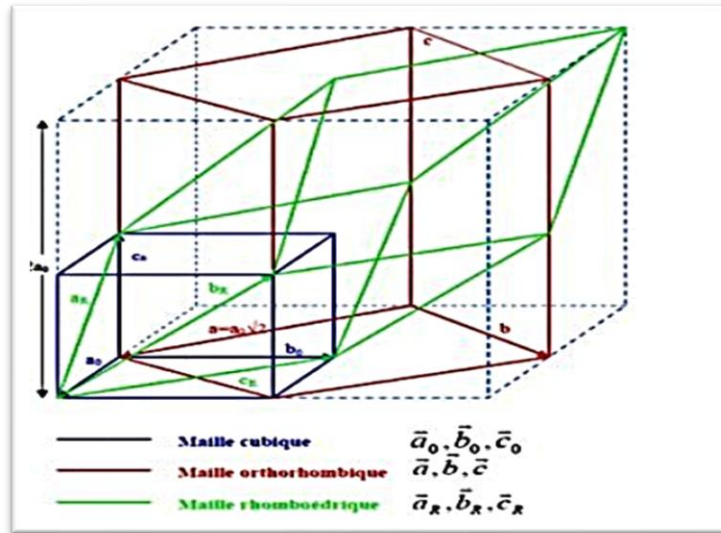


Figure I.3 : Relation entre les maille cubique, orthorhombique et rhomboédrique des pérovskites

I.2.4.a Pérovskite Orthorhombique :

La structure GdFeO_3 est probablement la plus illustrative de toutes les pérovskites orthorhombiques distordues. Son groupe d'espace est Pbnm et les paramètres de mailles sont $a = 5.346 \text{ \AA}$, $b = 5.616 \text{ \AA}$ et $c = 7.666 \text{ \AA}$ avec $Z = 4$. Ces paramètres sont liés à la pseudo maille cubique a' par : $a \sim b \sim \sqrt{2}a'$ et $c \sim 2a'$. Dans cette structure les octaèdres de FeO_6 sont distordus et inclinés. En outre le polyèdre GdO_{12} est sévèrement distordu, montrant des coordinations $(8 + 4)$. D'autres matériaux adoptant cette structure orthorhombique distordue sont NaUO_3 , NaMgF_3 , LaYbO_3 et un grand nombre de composés de lanthanide de type LaCrO_3 , LaGaO_3 , LaFeO_3 , LaMnO_3 , LaRhO_3 , etc. [7]

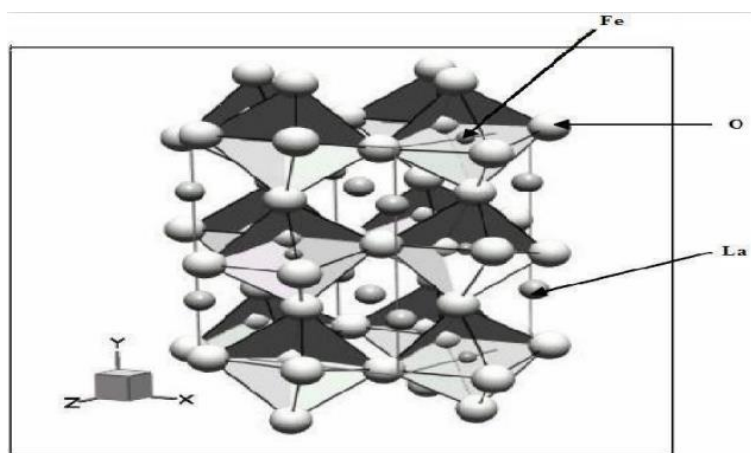


Figure I.4 : Vue stéréographique de la structure de LaFeO_3

I.2.4.b Pérovskite tétragonale :

L'exemple le plus connu d'une pérovskite tétragonale est probablement la forme du BaTiO_3 ferroélectrique à la température ambiante, avec $a = 3.994 \text{ \AA}$, $c = 4.038 \text{ \AA}$ et $Z = 1$. Dans ce cas les octaèdres TiO_6 sont légèrement distordus (une liaison Ti-O à $1.86 \text{ \AA}$, quatre 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 puissance plus grande de polarisation et le rayon ionique du Pb (II) , ceci a été souvent discuté dans les systèmes contenant ce cation. [7]

I.2.4.c Pérovsnite Rhomboédrique :

En plusieurs matériaux, la maille cubique peut avoir une petite déformation à la symétrie rhomboédrique. 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 LaAlO_3 , PrAlO_3 , LaNiO_3 et LaCoO_3 . LaCoO_3 a la structure rhomboédrique à la température ambiante, mais à températures élevées il subit deux transitions de phase intéressantes 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°C une deuxième transition se produit, dans laquelle le groupe d'espace $R3$ est maintenu mais l'angle change abruptement de 60.4 à 60.0° . [7]

I.2.4.d Pérovsnite monoclinique et triclinique :

Les mailles unitaires (BiMnO_3 , BiScO_3) monocliniques ou (AgCuF_3 et CsPbI_3 , PbSnO_3 , BiCrO_3 , etc.) tricliniques ont été rapportées dans plusieurs cas. Cependant, dans beaucoup de cas, ces mailles se sont avérées être des pseudos mailles d'une vraie maille multiple. Par exemple : les phases de-type GdFeO_3 ont été fréquemment classées sur les bases d'un pseudo maille monoclinique avec $a \sim b \sim a'$ et $\beta \sim 90^\circ$ [7]

I.2.5 Propriétés des matériaux pérovskites et leurs applications :

I.2.5.a Propriétés électriques :

Les pérovskites jouent un rôle important dans l'électronique moderne. Ils sont utilisés dans la mémoire, les condensateurs, les dispositifs à micro-ondes, les manomètres et l'électronique ultra-rapide (train à sustentation magnétique).

Ce sont des supraconducteurs à des températures relativement élevées, ils convertissent la pression mécanique ou l'énergie électrique (piézoélectricité), accélèrent les réactions chimiques (catalyseurs) et changent soudainement de résistance électrique

(magnétorésistance) lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique. De nombreuses études électrochimiques d'électrodes à base de ces oxydes ont été réalisées en milieu aqueux. Ils révèlent un rôle électro catalytique important dans la réaction de l'électrode à oxygène à température ambiante. Ces matériaux très prometteurs sont de plus en plus utilisés dans les céramiques transparentes, les colorants non polluants, les cellules photovoltaïques ou les piles à combustible. Les pérovskites sont presque universellement utiles car leurs propriétés peuvent être modifiées dans une très large gamme. C'est pourquoi on les appelle aussi caméléons chimiques. [8]

I.2.5.b Propriété catalytique :

Un catalyseur est une substance qui participe à une réaction mais qui reste inchangée à la fin de la réaction. Il n'apparaît pas dans l'équation de la réaction chimique finale. Les catalyseurs peuvent être des métaux, des oxydes, des bases, des sels, etc., qui sont introduits dans le milieu réactionnel en petites ou très petites quantités. [8]

I.2.5.c Propriétés électrochimiques :

De nombreuses études électrochimiques sur le dégagement et la réduction de l'oxygène sur des électrodes à base de ces oxydes ont été réalisées en milieu aqueux alcalin. Ils révèlent un rôle électro catalytique important dans les réactions d'évolution et de réduction d' O_2 à température ambiante. Ce travail rapporte que le comportement électro catalytique de ces oxydes mixtes est principalement lié aux propriétés électriques du métal de transition et à la composition du matériau d'électrode, la bande de conduction de l'oxyde doit remplir partiellement l'électrode pour constituer le site d'adsorption, d'autre part D'autre part, les atomes d'oxygène et la substance électro active doivent être élevés. [8]

I.2.5.d Propriétés physiques :

- **Ferroélectricité :** Les cristaux ferroélectriques présentent une polarisation spontanée des charges qui peut être contrôlée par un champ électrique externe. Une polarisation spontanée a été observée dans BaTiO_3 , LiNbO_3 et KNbO_3 ainsi que dans d'autres pérovskites. [8]

- **La piézoélectricité** : La piézoélectricité est la propriété de certains objets de se polariser (effet direct) sous l'action d'une force mécanique, et inversement, de se déformer (effet inverse) lorsqu'un champ électrique est appliqué. Il existe de nombreux matériaux piézoélectriques, le plus connu étant le quartz, qui est utilisé dans les montres pour générer des impulsions d'horloge
- **Magnétorésistance** : Les pérovskites magnéto résistives changent soudainement de résistance électrique lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique. Ils sont utilisés sur les bandes magnétiques et les disques optiques
- **Supraconductivité** : Les pérovskites supraconductrices sont supraconductrices à haute température. Ils sont utilisés dans les condensateurs, les dispositifs à micro-ondes et l'électronique ultrarapide
- **Diélectrique** : Un matériau diélectrique est un isolant électrique qui peut être polarisé sous l'effet d'un champ électrique. Sa principale propriété est sa permittivité relative, qui détermine sa capacité à stocker l'énergie électrostatique. Cependant, certains diélectriques possèdent des propriétés physiques spécifiques, comme la ferroélectricité et la piézoélectricité.

I.3 Titanate de strontium SrTiO_3 :

Il existe plusieurs désignations de titanate de strontium Tausonite SrTiO_3 . Le titanate de strontium synthétique, SrTiO_3 , est largement connu comme une pierre précieuse, simulant le diamant. Les monocristaux de celui-ci ont été obtenus pour la première fois en 1953 par Merker et, grâce à ses propriétés optiques et autres propriétés physiques, ont développé une application non seulement dans la bijouterie, mais également dans divers domaines des techniques contemporaines. Les titanates de strontium synthétiques ont été bien étudiés, diverses méthodes de croissance ont été trouvées. Un grand nombre de publications a paru. Titanate de strontium n'avait pas été trouvé auparavant dans la nature. Il a été trouvé par les auteurs en 1980 dans roches alcalines du massif syénitique de Murunskiy. En 1982, son analogie avec le synthétique SrTiO_3 a été établie par rayons X et chimie Analyse. Le titanate de strontium naturel reçoit le nom tausonite en l'honneur du bien connu Géochimiste soviétique, académicien L. V. Tauson. Notez que dans les roches alcalines du Murunskiy massif, Ganzeyev et Bykova ont décrit un minéral cubique contenant (mole%) 39 SrTiO_3 , 32 CaTiO_3 et 29 (Na, RE) TiO_3 , l'appelant une variété strontienne de pérovskite., Le nom

Tausonite est pour commémorer le géochimiste russe Lev Vladimirovich Tauson (1917-1989). [9]



Figure I.5: De tausonite (titanate de strontium)

I.3.1 Structure cristalline de pérovskite SrTiO_3 :

Le titanate de strontium est un composé chimique de formule SrTiO_3 , il s'agit d'un composé para électrique à température et pression ambiantes, il cristallise dans une structure pérovskite cubique du d'espace $\bar{P}m3m$ (N° 221) avec un paramètre de réseau, dans laquelle les cations Ti^{4+} sont situés au centre de la maille élémentaire, les anions O^{2-} sont situés au de chaque face, et les cations Sr^{2+} sont situés aux angles des cubes. A température inférieures à 105 K, sa structure cristalline devient tétragonale (quadratique) dans le groupe d'espace $I4/mcm$ (N° 99) ; il tend vers une transition de phase ferroélectrique avec une permittivité (ϵ) très élevée. [5]

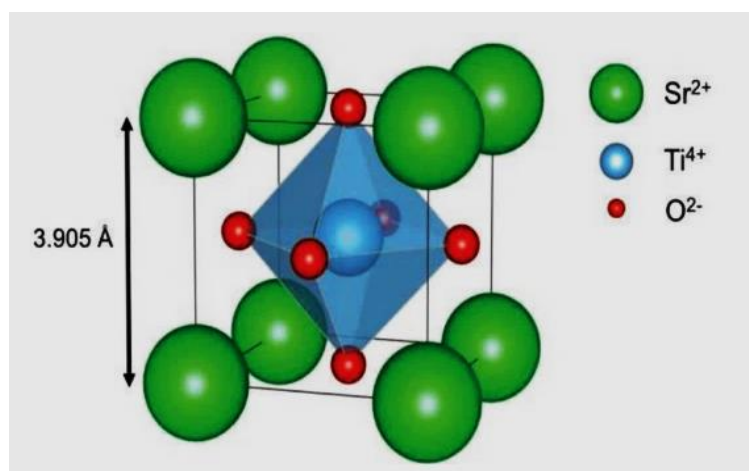


Figure I.6 : La structure pérovskite prototype de SrTiO_3

I.3.2 Changements de phases dans SrTiO_3

Beaucoup de substances à l'état solide subissent une transition de phase qui est associée à un changement de structure c'est-à-dire que l'arrangement des atomes est modifié et est associé à un changement de symétrie du cristal, au cours de la transition.

Les recherches structurales sur SrTiO_3 ont mis en évidence deux transitions de phases ; la première, du quadratique à l'orthorhombique, autour de -208°C . La deuxième, du cubique au quadratique a lieu entre -168 et -163°C . La **figure I.7** représente les mailles cubique et quadratique de SrTiO_3 . [10]

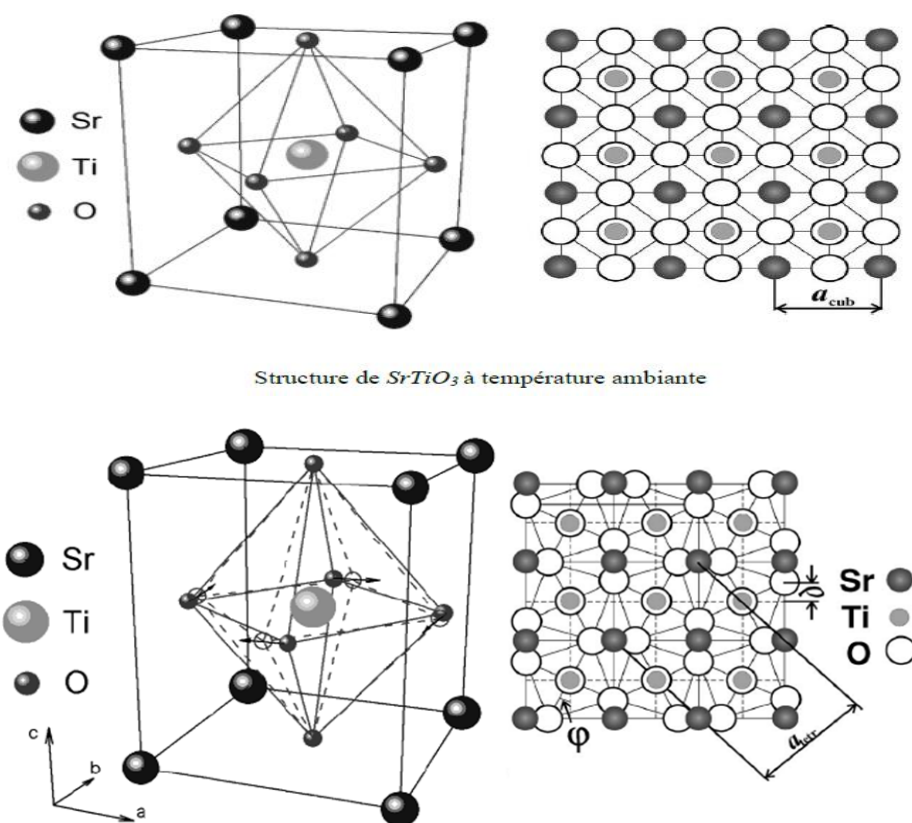


Figure I.7 : Mailles cubique et quadratique de SrTiO_3

I.3.3 Propriétés générales de SrTiO_3 :

SrTiO_3 est d'origine naturelle. A température et pression ambiantes, il se présente sous forme de cristaux transparents, incolores et translucides, mais lorsqu'il est dopé avec certaines terres rares ou certains métaux de transition, il peut être coloré. Le niobium dopé est un semi-conducteur de type n. La couleur de la pérovskite dépend des impuretés qu'elle contient. [9]

SrTiO_3 est chimiquement relativement stable, et il peut être utilisé pour des dépôts à haute température, il est utilisé en microélectronique, sous forme de monocristal en tant que substrat, ou sous forme de céramique pour ses propriétés diélectriques. Il possède une constante diélectrique élevée égale à 300 k. A très basse température (inférieure à 0,25 K), il devient piézoélectrique et supraconducteur. Sa température de fusion est en effet de 2350 K environ.

SrTiO_3 est à la fois plus dense et plus mou (6 à 6,5 sur l'échelles de Mohs, pour le titanate de strontium naturel, et 5,5 pour le titanate de strontium synthétique) que le diamant. Il est cubique avec un indice de réfraction presque identique à celui du diamant. [11]

Références

[1]	G. M. & A. Meriem , « <i>Synthèse et caractérisation des composés de structure Ruddlesden-Popper ($A_{n+1}B_nO_{3n+1}$)</i> »,» Mémoire de Master, Université Mohamed Khider -Biskra, 2019.
[2]	H. N. ADJAL MERIEM , « <i>Les structures pérovskites en feuillets</i> ,» Mémoire de Master ; Université Mohamed Khider de Biskra , 2022.
[3]	J. LELIEVRE « <i>Nouveaux matériaux sans plomb à base de bismuth: vers des composés de type $(A, A')(B)O_3$ et $(A, A')(B, B')O_3$</i> .», Thèse de doctorat. ., Université de Limoges, 2017.
[4]	H.Chaima, H. S « <i>Synthèse et caractérisation d'un nouveau matériau sans plomb.</i> ,» Université Mohamed Khider de Biskra, Mémoire de Master, 2020.
[5]	Z. Mohamed , « <i>Etude de premier principe des propriétés physiques des pérovskites $XTiO_3$ ($X= Sr$ et Ba)</i> ,» Mémoire de Master ; Université Ibn Khaldoun – Tiaret, 2023.
[6]	N. Madoui , « <i>Synthèse et caractérisation d'oxydes par précipitation des sels précurseurs</i> ,» Thèse de doctorat, 2017.
[7]	A. Benaicha , « <i>synthèse et propriétés des oxydes $LaFe_{1-x}Cu_xO_3$</i> ,» thèse de doctorat ; Université Mohamed Khider- Biskra .2018
[8]	G. Amani , « <i>Synthèse par voie sol-gel et caractérisation des oxydes perovskite $CeNi_{0.8}Co_{0.2}O_3$ et $CeNi_{0.8}Fe_{0.2}O_3$</i> ,» Mémoire de master , Université Mohamed Khider- Biskra 2023 .
[9]	M. N. Mounir , « <i>Structurales et Electronique et Magnétique de de pérovskite $SrTiO_3$</i> ,» these de master ; Université Belhadj Bouchaib –Ain Temouchent-, 2021.
[10]	D. Talantikite , « <i>Synthese et caracterisations de phases oxyfluorees derivees de perovskites $ATiO_3$: $A= Ca, Sr, Ba$</i> ,» These de doctorat; Université des sciences et de la technologie houari boumediene-Alger, 2008.
[11]	N. J. Ines , « <i>Effets de la pression sur le comportement ferroelectrique du $SrTi18O_3$</i> ,» these de Master; Université de yaounde, 2016.

Chapitre II

Méthodes de synthèse et de caractérisation des composés



II.1 Introduction

De nombreuses voies de synthèse existent pour la formation de structures pérovskites. Le choix d'une de ces voies dépend de l'utilisation de ces oxydes car il affecte directement la morphologie du solide et donc ses propriétés

La préparation des poudres est une étape importante des procédés de mise en forme. Aujourd'hui un grand nombre de méthodes de synthèse par voie chimique sont disponibles et présentent l'avantage d'être en général simples à mettre en œuvre et d'être souvent quantitatives et peu coûteuses.

II.2 La méthode céramique

La méthode céramique ou la réaction à l'état solide est la voie la plus simple et répandue à la préparation des solides. A la base de cette méthode se trouve la réaction par traitement thermique entre deux ou plusieurs substances sous forme de poudres solides non volatiles qui sont intimement mélangées. En fait, cette méthode consiste à faire un mélange de plusieurs oxydes solides qui s'effectue en milieu alcoolique à l'aide d'un broyeur à une température inférieure à leurs températures de fusion de telle sorte que la réaction s'effectue à l'état solide. Une telle réaction se produit d'abord à l'interface entre les grains des solides, puis se poursuit par diffusion des réactifs du cœur vers l'interface réactionnelle.

L'obtention d'un mélange homogène composé des particules à faible taille facilitera ensuite la cinétique de la réaction. La poudre est ensuite soumise à des traitements thermiques successifs jusqu'à l'obtention d'une phase pure. [1].

Tableau 2 : résume les avantages et les inconvénients de la méthode céramique [2]

Avantages	Inconvénients
• Connu comme la méthode la plus simple pour la préparation solide. • Précurseurs d'oxyde facilement disponibles.	Elle met en jeu des hautes températures qui nécessitent des grandes quantités d'énergie. • Techniquement difficile à produire des particules fines.

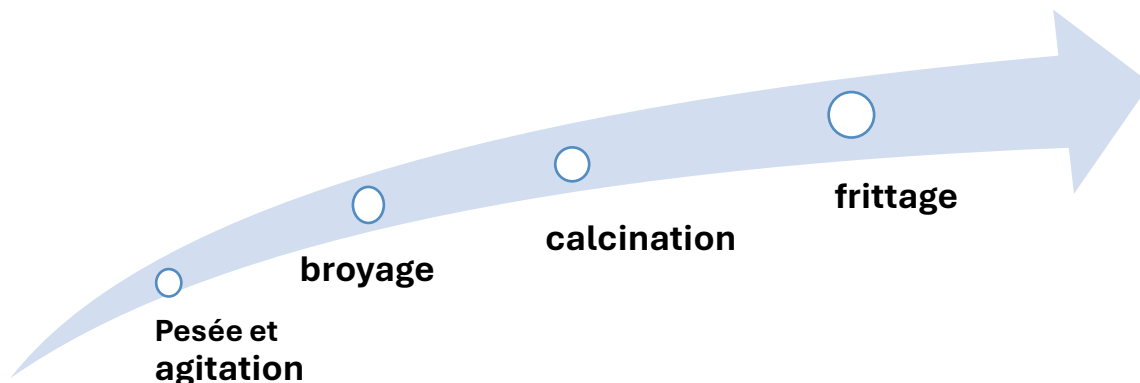
• Méthode bien établie pour la préparation de pérovskites.	• Large distribution de taille. • Mauvaise homogénéité et pureté. • Difficultés à éviter les secondes phases. • Mélange mécanique laborieux. • Possibilité de vaporisation de composés toxiques. • La lenteur des réactions à l'état solide ; le temps de réaction se mesure en heures et le déroulement des réactions dépend largement du cycle thermique (vitesse d'échauffement et temps de maintien).
--	--

II.2.1 Les paramètres influençant la réaction

- La température et la durée de réaction : elles doivent être ajustées et tenir compte de la cinétique de la réaction pour synthétiser des produits purs.
- La granulométrie (taille, répartition, forme et surface spécifique des grains) : l'homogénéité de la poudre favorise les contacts interparticulaire et évite la formation de phases parasites enrichies par l'espèce la plus réactive.
- La nature et les proportions des matières premières : le choix des espèces doit être judicieux pour obtenir les produits désirés. L'utilisation des diagrammes de phases permet de prévoir les réactions. [3]

II.2.2 Les étapes

Le procédé de préparation des échantillons peut être décrit généralement en quatre étapes principales : Pesée et agitation, broyage, calcination et frittage. [4]



Organigramme II.1: Les différentes étapes de synthèse par la méthode céramique

- **Pesée et agitation :**

La phase de pesée et d'agitation joue un rôle clé dans la préparation des matériaux en poudre, en garantissant une répartition uniforme des différents composants. La pesée des précurseurs est effectuée avec une grande précision pour respecter les proportions prescrites. Par la suite, l'homogénéisation est assurée par une agitation mécanique ou magnétique, généralement en présence d'un solvant volatil. Ce type de solvant est particulièrement utile grâce à son faible point d'ébullition, qui favorise une évaporation rapide et un séchage optimal du mélange

- **Etuvage :**

Cette étape consiste à sécher le mélange obtenu à une température 80°C pendant deux heures jusqu'à l'évaporation d'acétone. Les composés sont de nouveau sous forme de poudre une fois le solvant évaporé, les matériaux retrouvent leur forme poudreuse, prêts pour les étapes de traitement ultérieures. [4]

- **Broyage**

Il est généralement réalisé à l'aide d'un mortier, souvent en verre ou en un autre matériau adapté, et peut s'étendre sur plusieurs heures afin d'obtenir des particules de taille fine. Cette réduction granulométrique favorise une meilleure homogénéisation du mélange et accélère la formation de phase par diffusion solide-solide.



Figure II.1 : Mortier utilisé pour le broyage.

- **Calcination [4]**

Cette opération a pour but de transformer le mélange de poudre en un matériau de composition et de structure cristalline bien définis, ce matériau étant l'élément constitutif principal ou unique de la future céramique. On fait la calcination pour la formation de la phase pérovskite. Dans ce but-là, les échantillons, sont placés sur une plaque en céramique soumis à un cycle thermique au cours duquel ils vont, par des phénomènes de diffusion en phase solide, réagir et former la phase recherchée.

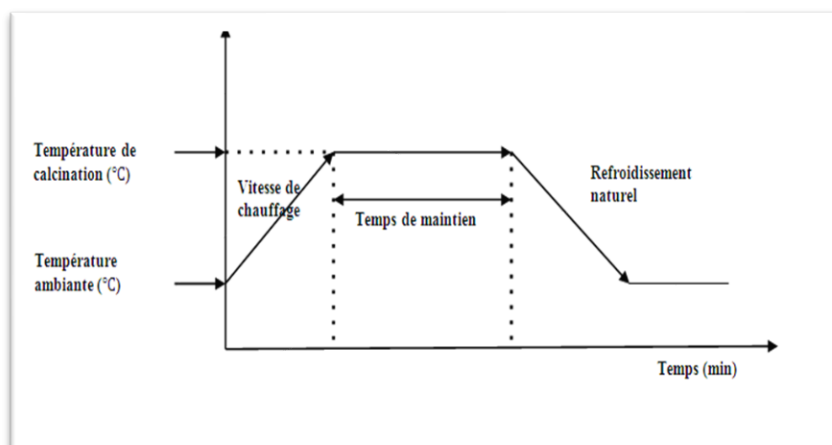


Figure II.2 : schéma des cycles de calcination

- **Rebroyage**

Le but est de séparer les agglomérats, homogénéiser la poudre qui n'a généralement pas réagi uniformément lors du chamottage, et réduire la taille des particules afin d'augmenter la réactivité de la poudre. Ce broyage est réalisé dans des conditions identiques au premier broyage. [4]

- **La mise en forme**

Pour faciliter les réactions à l'état solide, nos mélanges sont compactés à l'aide d'une presse manuelle avec un moule qui donne la forme cylindrique aux pastilles de diamètre fixe et d'épaisseur variable selon la force appliquée **Figure II.3**. Il faut noter qu'on peut ajouter si nécessaire quelques gouttes de la solution aqueuse d'alcool. [4]

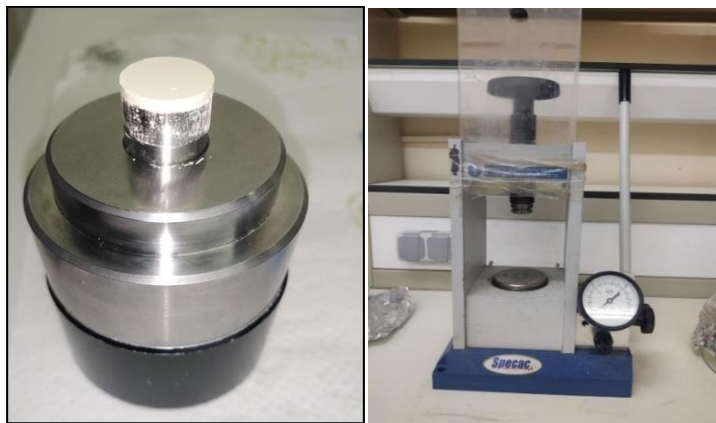


Figure II.3: La presse et le moule utilisés pour la préparation des pastilles

- **Le frittage :**

Le frittage peut être défini comme la consolidation par action de la chaleur d'une agglomération granulaire plus ou moins compacte, avec ou sans fusion d'un ou plusieurs de ses constituants il minimise l'énergie libre de surface d'un solide. [5]

Le frittage des échantillons est une opération délicate. Elle dépend essentiellement du profil thermique (vitesse de montée et palier) et de l'atmosphère de frittage. Ces deux paramètres influent directement sur la densité, la taille des grains et l'homogénéité en composition du matériau. [4]

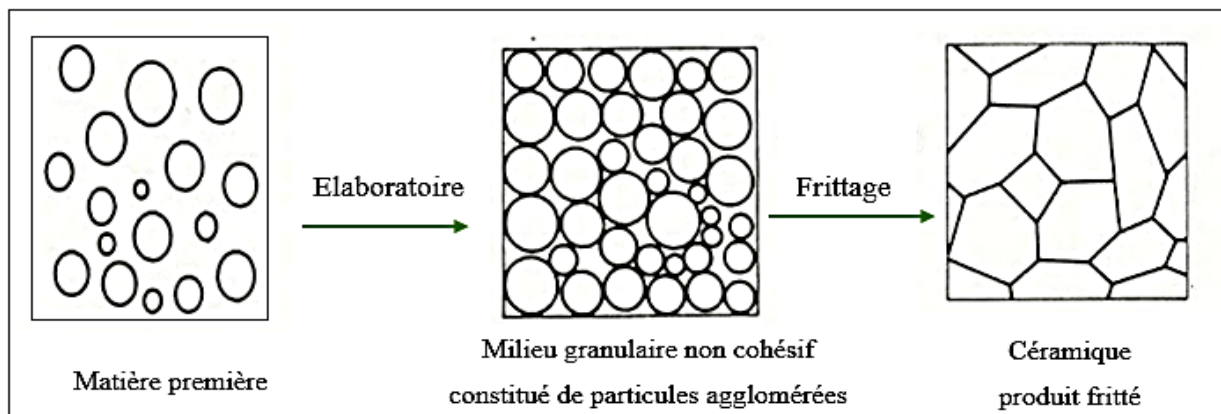


Figure II.4 : Schéma présentant le processus de fabrication des céramiques

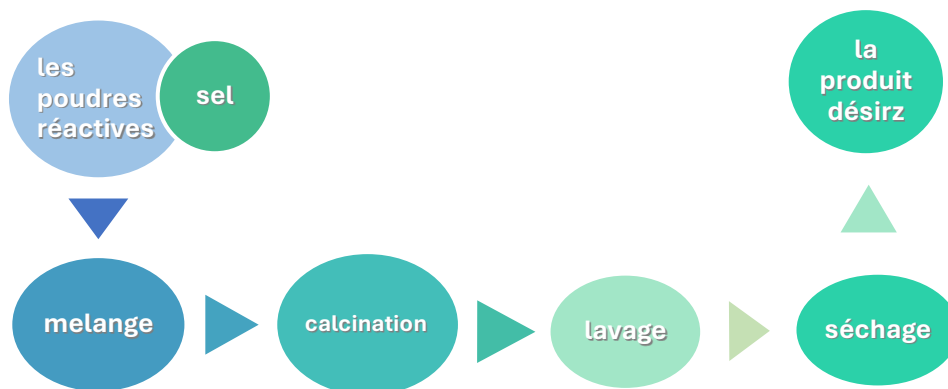
II.3 La méthode de Molten Salt (Sel fondu) MSS :

La méthode MSS est une méthode relativement simple pour préparer des poudres de céramique, dans laquelle un sel fondu est utilisé comme milieu réactionnel pour la dissolution et la précipitation de réactifs. De manière significative, la synthèse de sels fondus (MSS) utilise des sels Inorganiques fondus comme milieu réactionnel liquide, ce qui peut accélérer les vitesses de réaction et isoler virtuellement les réactifs et les produits de l'air. Par conséquent, cette méthode est hautement souhaitable pour la préparation de matériaux oxydables sans atmosphère et à basse température. En fonction de la nature des sels, la température de travail de cette méthode se situe dans la plage de 100 à plus de 1000 °C, permettant l'accès à une variété de matériaux. [3]

II.3.1 Le déroulement de la méthode

Généralement, une poudre est préparée à partir de réactifs (oxyde ou carbonate) selon la procédure suivante :

Un mélange des réactifs et du sel est chauffé au-dessus de la température de fusion du Sel. À la température de chauffage, le sel fond et les particules de produit se forment. Les caractéristiques de la poudre de produit sont contrôlées en sélectionnant la température et la Durée du chauffage. Ensuite, la masse ayant réagi est refroidie à la température ambiante puis lavée avec un solvant approprié (généralement de l'eau) pour éliminer le sel. Le produit final est obtenu après séchage. [3]



Organigramme II.2: Procédure de synthèse de Molten Salt

II.3.2 Les avantages

Par la comparaison à d'autres méthodes de synthèse, le SMS présente plusieurs avantages.

Bien qu'elle ne soit pas encore aussi connue que d'autres méthodes de synthèse dans la communauté des nanosciences et des nanotechnologies, ces avantages comprennent sa simplicité, sa fiabilité, son évolutivité, sa généralisable, son respect de l'environnement, son rapport coût-efficacité. En plus, c'est la méthode la plus rentable pour obtenir des poudres monophasiques cristallines purifiées chimiquement à des températures plus basses et souvent dans des temps de réaction globalement plus courts avec peu d'impuretés résiduelles par rapport à la réaction conventionnelle à l'état solide. Cela permet non seulement d'abaisser la température de réaction et le temps de réaction, mais aussi de contrôler la morphologie et la taille des particules [6].

II.4 La méthode de sol gel

Le procédé sol-gel est connu depuis longtemps. La technologie sol-gel est un procédé de production de matériaux capables de synthétiser des verres, des céramiques et des composés organo-minéraux hybrides à partir de précurseurs en solution. Il permet de réaliser des couches minces constituées d'empilements de nanoparticules d'oxydes métalliques.

Le procédé se déroule dans des conditions chimiques dites douces, à des températures nettement inférieures à celles des voies de synthèse classiques. Le procédé peut être utilisé

dans divers domaines, tels que l'encapsulation et l'élaboration de matériaux ultra poreux, mais son application principale se situe dans la réalisation de dépôts en couches minces.[6]

- **Principe**

Parmi les différentes méthodes utilisées pour la synthèse de matériaux, le procédé sol gel est particulièrement bien adapté à la fabrication de matériaux homogènes, sous forme de poudres et de films. Lors d'une synthèse par voie sol-gel dite (aux citrates), les précurseurs moléculaires contenus dans la solution de départ (« le sol ») polymérisent suivant divers mécanismes et forment un réseau d'oxydes (« le gel »). Une étape de séchage suivie de traitements thermiques permet d'éliminer les composés organiques pour former le matériau oxyde inorganique. [8]

La préparation des matériaux par voie sol-gel au laboratoire doit passer par les étapes suivantes :

- Formation d'un sol : mise en solution des précurseurs de base
- *Gélification*
- Formation d'un Xérogel par le séchage

Tableau 3 : Les avantages et les inconvénients de la méthode sol-gel [9]

Les avantages	Les inconvénients
•Obtention des poudres fines. •La synthèse des matériaux se fait à des températures relativement basses en comparant à la méthode par voie solide, d'où une économie d'énergie thermique. •Contrôle de la structure et de la composition à l'échelle moléculaire.	•Le cout élevé pour la majorité des précurseurs. •La production est volatile •La durée d'obtention des gels peut varier des heures à des jours voire des mois. • La présence de fissures durant le séchage des gels dans le cas des dépôts de couches minces, et pour cette

• La haute pureté • L'homogénéité des produits finaux (car les réactifs sont mélangés aux niveaux moléculaire). • La fabrication des matériaux à différentes formes physiques.	raison, un séchage hypercritique est recommandé
--	---

II.4.1 Les paramètres influençant la synthèse sol-gel sont ;

- ❖ La catalyse acido-basique.
- ❖ La température de réaction.
- ❖ Le temps de réaction.
- ❖ Proc nature du métal (coordination, charge).
- ❖ La nature du solvant.
- ❖ La nature de l'atmosphère réactionnelle. [7]

II.5 Techniques de caractérisation :

II.5.1 Technique de diffraction des rayons X sur poudres :

La diffraction de rayons X est une méthode utilisée pour identifier la nature et la structure des matériaux cristallisés, elle permet également de confirmer l'état amorphe des matériaux non cristallins. Pour les matériaux présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement ordonné et périodique des atomes qui les constituent, les atomes s'organisent en plans réticulaires qui sont désignés par les indices (h k l) appelés indices de Miller [10]

En éclairant un cristal avec un faisceau de rayons X, on obtient une figure de diffraction constituée de pics caractéristiques des plans réticulaires diffractant. La position de chaque pic, c'est à dire l'angle de diffraction θ , dépend de l'orientation et de la distance réticulaire de la famille de plans diffractant. Cet angle vérifie la relation de Bragg :

$$2 d(hkl) \sin \theta = n \lambda$$

Avec : d : distance inter-réticulaire entre les plans références par les indices de Miller (hkl).

λ : longueur d'onde des rayons X.

θ : angle de diffraction.

n : ordre de diffraction

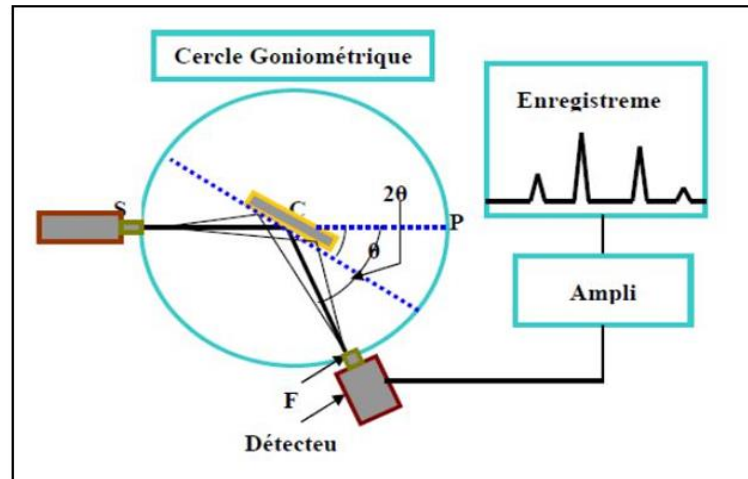


Figure II.5: Principe de la loi de Bragg

Le rayon diffracté est transmis sous forme de signal qui est amplifié et enregistré sous forme d'un diagramme $I = f(2\theta)$.

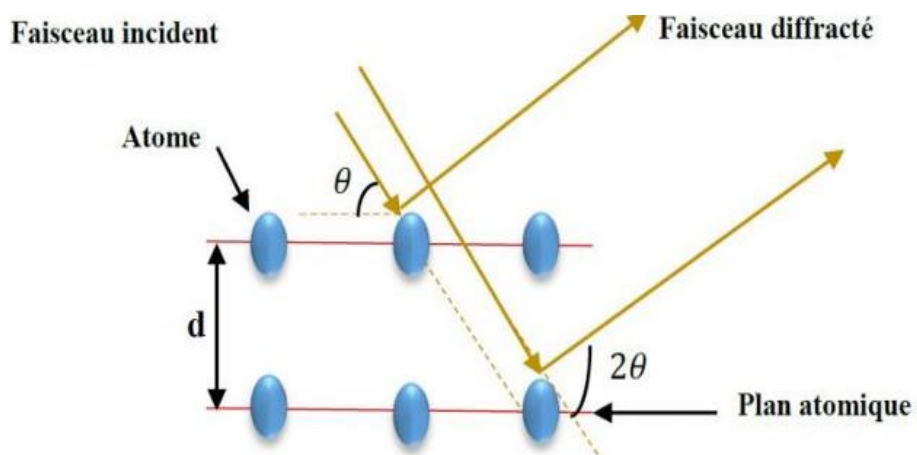


Figure II. 6 : Principe du diffractomètre à poudre

II.4.1.a Analyse d'un diagramme de diffraction X sur poudre :

Les expériences de diffractions des rayons X fournissent une liste de pics (ou raies) de diffractions ; chaque pic correspond à une famille de plan réticulaire d'indice (hkl). L'identification de la phase et de ses paramètres de maille est ensuite réalisée par comparaison avec les bases de données existantes sur les matériaux (fiches ASTM : American Society for Testing Materials). [11]

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. [8]

II.5.2 Spectroscopie infrarouge (IR) à Transformée de Fourier :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une méthode d'identification basée sur l'absorption par l'échantillon du rayon IR. Cette technique peut donner des renseignements sur des particularités des structures puisque la fréquence de vibration cation oxygène dépend de la masse du cation, de la forme de la liaison cation-oxygène et du paramètre de maille. [12]. Les liaisons vont donc vibrer à des fréquences différentes, une création de tables d'absorption s'effectue. En observant cette absorption pour une fréquence donnée, on est capable d'en déduire la nature de la liaison.

La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre à un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau. [13]

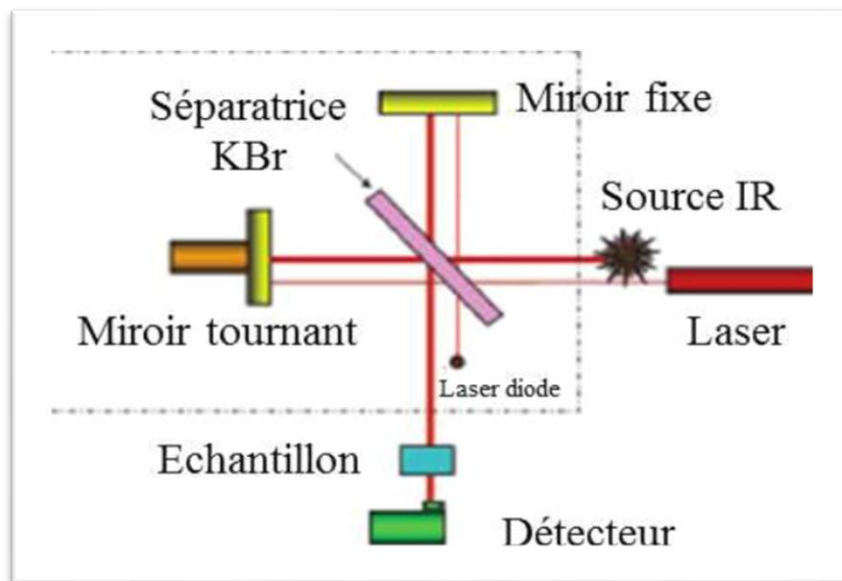


Figure II. 7: Schéma représentant le principe de la diffraction de rayon X.

Les vibrations moléculaires se répartissent en deux catégories principales :

- **Vibration de valence ou d'élongation** : vibrations entre deux atomes donnés au cours desquelles la distance interatomique varie selon l'axe de la liaison
- **Vibration de déformation angulaire** : vibrations au cours desquelles l'angle formé par deux liaisons contiguës varie. On distingue : les vibrations de déformation dans le plan symétrique (rocking) et asymétrique (en ciseaux), les vibrations de déformation hors du plan symétrique (en balancement) et asymétrique (twisting). [3]

II.5.3 Spectroscopie UV visible

La spectrophotométrie UV-visible est une technique analytique fondée sur l'étude du changement de l'intensité de la lumière traversant une solution colorée, dans un domaine d'application compris entre 200 et 800 nm, pour pouvoir déterminer les concentrations des substances absorbantes.

Le résultat correspond à des spectres d'émission ou d'absorption et il ressemble à des courbes de variation d'absorption en fonction de la longueur d'ondes. Il est obtenu par un spectrophotomètre à une lumière sensiblement monochromatique, où le chromophore est le site dont la structure de l'élément à étudier possède l'aptitude à absorber les photons UV ou

visible. Il est caractérisé par la longueur d'onde la plus absorbée (λ_{max}), et l'aptitude la plus importante à absorber les photons à cette longueur d'onde (ξ_{max}). [3]

II.4.3.a Principe :

Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. La spectrométrie d'absorption UV-visible repose sur la transition d'électrons de valence qui passent d'un état fondamental (σ , p ou π) à un état excité (anti liante σ^* ou π^*). Cette transition s'accompagne de changements de niveaux rotationnels et vibrationnels. Elle requiert une énergie assez forte qui correspond aux longueurs d'onde UV-visible.

Lors d'une telle transition électronique, l'énergie absorbée dépend de la différence d'énergie entre les deux états, donc de la longueur d'onde de cette transition selon la relation de Bohr :

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu$$

Où : [14]

ΔE : différence d'énergie (J).

h : constante de Planck $6,62 \cdot 10^{-34}$ J s.

c : vitesse de la lumière $3 \cdot 10^8$ m/s.

λ : longueur d'onde (m).

ν : fréquence (s⁻¹).

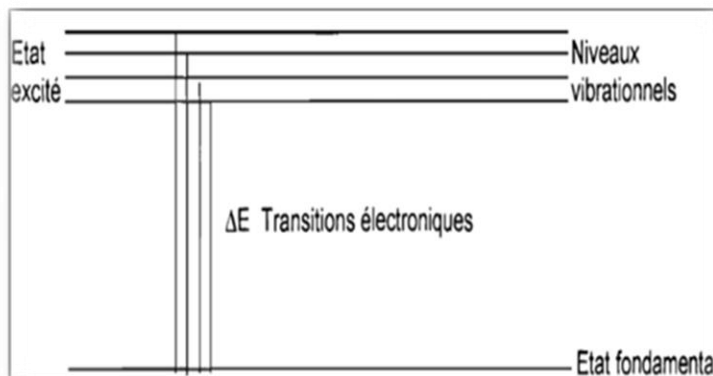


Figure II.8: Niveau d'énergie lors d'excitation électronique.

II.4.3.b Loi d'absorption de la lumière - loi de BEER-LAMBERT

Soit une lumière monochromatique traversant une solution absorbante de concentration C contenue dans une cuve d'épaisseur l

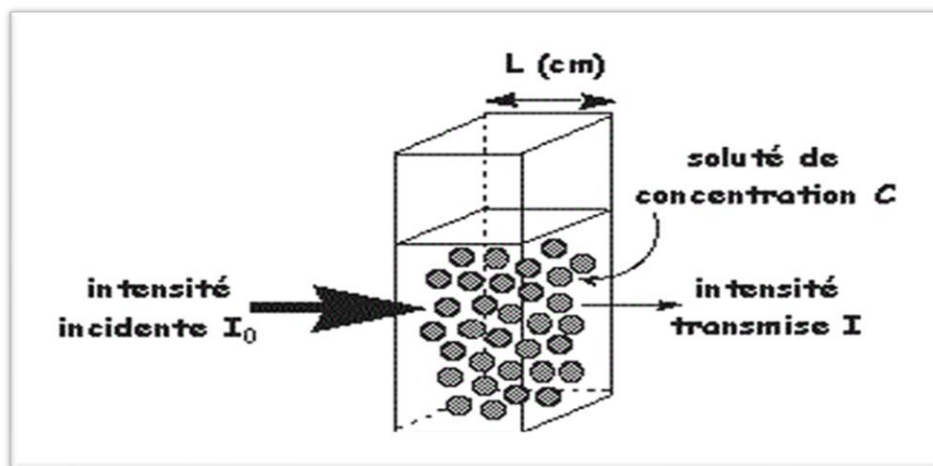


Figure II.8 : Schéma présentant la loi de Beer-Lambert.

L'absorbance est définie comme suit : $A = \log(I_0/I) = -\log T$

T : est la transmittance définie par la relation suivante : $T = (I/I_0)$

Avec :

I_0 : Intensité lumineuse incidente.

I : Intensité lumineuse transmise [6]

La loi de Beer-Lambert, indique que pour une longueur d'onde λ , l'absorbance d'une solution est proportionnelle à sa concentration et à la longueur du trajet optique (épaisseur de la solution traversée par la lumière).

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot l \cdot c \quad (\text{Loi de Beer-Lambert})$$

A : Absorbance ou densité optique à une longueur d'onde λ (sans unité).

ϵ : Coefficient d'extinction molaire, il dépend de la longueur d'onde λ et de la nature chimique de l'entité (L/mol/cm).

l : Longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuve utilisée (cm).

C : Concentration de la substance absorbante (mol/L). [6]

II.5.4 Microscopie électronique à Balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique, basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images à haute résolution de la surface d'un échantillon. Elle est utilisée pour des études morphologiques (observation et métrologie d'objets et de nano objets), pour la détermination de la microstructure et de la composition chimique des phases des matériaux analysés [15]

Principe :

Le fonctionnement du microscope électronique à balayage est fondé sur l'émission d'électrons produit par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction des différents types de radiations émises lors de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec la matière. Ces interactions donnent des informations sur la texture, la topographie et les caractéristiques de surfaces de poudres.

Le canon produit un faisceau d'électrons grâce à un filament de tungstène chauffé par un courant. Ce faisceau est accéléré par la haute tension (jusqu'à 30KV) créée entre le filament et l'anode. Il est ensuite focalisé sur l'échantillon par une série de 3 lentilles électromagnétiques en une sonde de moins de 4nm. Le faisceau en touchant la surface de l'échantillon produit des interactions sont les suivantes :

- **Les électrons secondaires** : image de la surface dont un contraste topographique, les pointes et les surfaces inclinées apparaissent plus brillantes que les surfaces plane.
- **Les électrons rétrodiffusés** : ils donnent un contraste chimique lié au facteur de diffusion de l'atome et donc à son numéro atomique Z .

- **Emission de photons X** : Des analyses qualitatives, identifications des éléments présents dans le matériau [16].



Figure II.10: Le microscope électronique à balayage de type TESCAN-VEGA3

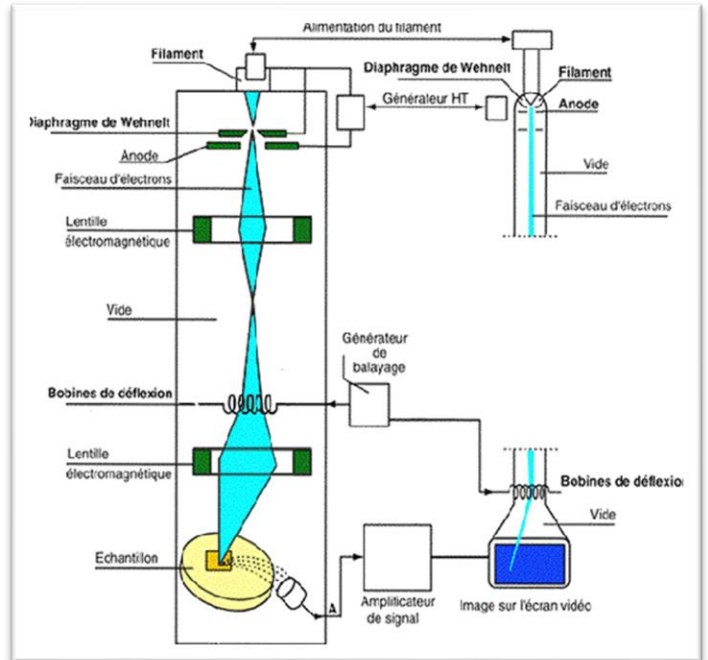


Figure II.11 : Principe de la caractérisation par MEB

II.5.1 Préparation des échantillons

Pour garantir un bon contact électrique avec les électrodes des dispositifs de mesure, les échantillons sont souvent recouverts d'une fine couche conductrice. Ce dépôt métallique, généralement réalisé à l'aide d'une pâte conductrice telle que l'argent, est appliqué sur les surfaces de l'échantillon afin d'améliorer la conductivité et d'assurer une mesure précise.

Après application, un traitement thermique est effectué pour fixer la couche métallique et assurer une bonne adhésion. Ce processus implique un contrôle rigoureux de la température et de la vitesse de chauffage afin d'éviter la formation de défauts, tels que des pores ou des bulles, et d'obtenir une surface homogène et fonctionnelle.

II.5.2 Mesure de la constante diélectrique

La constante diélectrique est souvent déterminée expérimentalement en mesurant la capacité d'un circuit électrique avec et sans le solide. Le rapport des deux capacités est la permittivité relative ou constante diélectrique du solide. [17]

La valeur de la constante diélectrique relative ϵ_r est donnée par la formule suivante :

$$\epsilon_r = \frac{C}{C_0}$$

C : capacité de l'échantillon.

C_0 : capacité de vide

La capacité C de l'échantillon est mesuré à l'aide d'un RLC mètre

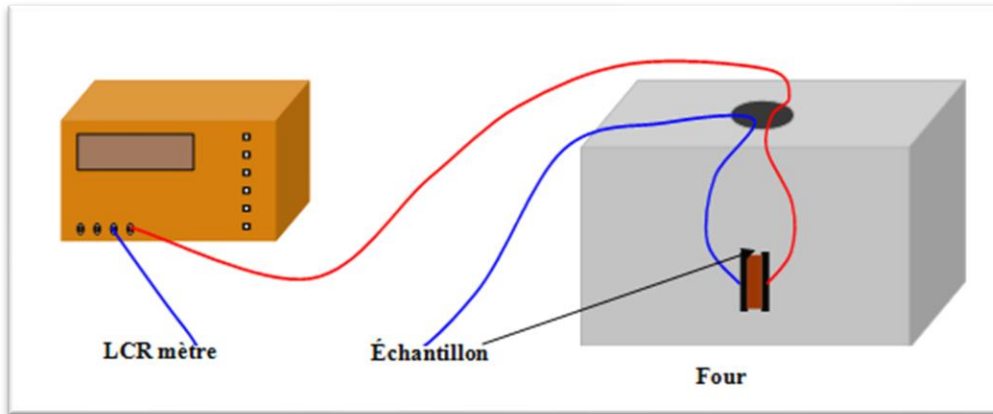


Figure II. 11 : Schéma du dispositif de mesure de la permittivité

II.5.3 Diélectrique en fonction de la température.

La capacité C_0 d'un tel condensateur sans le diélectrique est donnée par : [18] [17]

$$C_0 = \epsilon_0 \frac{S}{t}$$

Avec :

S : aire totale de la plaque.

ϵ_0 : permittivité de vide ($8.85 \cdot 10^{-12}$ Farad. m^{-1})

t : distance entre les deux plaques.

Références

[1]	S. Hazreche , T. Bounoua « <i>Etude électrocatalytique d'un matériau pérovskite LaCuO_3</i> » mémoire de master ; Université Mohamed Khider-Biskra , 2021.
[2]	H. S. Bourenane « <i>Etude morphologique et structural d'une céramique technique en fonction du taux de dopage,</i> » Mémoire de master ;Université Mohamed Khider-Biskra , 2021.
[3]	B. Hadjer,S. chahrazad « <i>Etude comparative sur la synthèse des Oxydes mixtes de structure pérovskite</i> » Memoire de Master;Université Mohamed Khide- Biskra, 2022.
[4]	A. Abdellatif « <i>Propriétés structurales de phases : diélectrique, piézoélectrique et mécanique d'un nouveau matériau céramique à base d'oxydes</i> » THESE de Doctorat;Université Mohamed Khider-Biskra, 2021.
[5]	F. Naïmi « <i>Approches scientifiques et technologiques du frittage et de l'assemblage de matériaux métalliques par SPS,</i> » Université de Bourgogne,Français, 2013.
[6]	M. Guidoum ,M. Abid « <i>Synthèse et caractérisation des composés de structure Ruddlesden-Popper ($A_{n+1}B_nO_{3n+1}$)</i> » Memoire de Master : Université Mohamed Khider -Biskra, 2019.
[7]	G. Amani « <i>Synthèse par voie sol-gel et caractérisation des oxydes perovskite $\text{CeNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ et $\text{CeNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$,</i> » mémoire de master ; Université Mohamed Khider -Biskra, 2023.
[8]	A. Kaltoum ; « <i>Synthese et caracterisation physicochimique des oxydes la $\text{Cr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$,</i> » Thèse de Doctorat ; Université Mohamed Khider – Biskra , 2015.
[9]	G. P. Atheba, I. C. M'bra, E. Loba, M. R. Sopoude, A. Trokourey « <i>Review of deposit and doping methods in solar photocatalysis for the treatment of wastewater,</i> » Journal of Water Sciences & Environment Technologies, vol. 2, n° %12, pp. 183-192, 2017.
[10]	M. Mekhloul, « <i>les propriétés électriques et optiques des nanopoudres de ZnO pur et dopé en Ga élaborés avec la méthode Sol gel,</i> » Mémoire de Master; Université Mohamed Khider de Biskra , 2021.

[11]	C. Salim « <i>Propriétés des fenêtres optiques ZnO: Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS,</i> » Thèse de Magister ; UNIVERSITE FERHAT ABBAS - SETIF, 2012.
[12]	C. Nadjah ;S. F. Zohra « <i>Effet de la substitution du plomb par le baryum sur la structure pérovskite des solutions solide : $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.43}\text{Al}_{0.025}\text{Sb}_{0.025})\text{O}_3$,</i> » mémoire de master ;Université Mohamed Khider - Biskra, 2021.
[13]	C. Hana « <i>Influence de le zinc dopage de BIT sur les propriétés photocatalytiques,</i> » Mémoire de Master ; Université Mohamed Khider-Biskra, 2022.
[14]	H .Soumai. ; T. Bounoua « <i>Etude électrocatalytique d'un matériau pérovskite LaCuO_3,</i> » Mémoire de Master ;Université Mohamed Khider - Biskra, 2021.
[15]	C. Abderrahmane « <i>Etude structurale par diffraction X et optique linéaire et non linéaire de composites à base de nanocristaux semi-conducteurs (CdSe, ZnSe) dispersés dans des matrices hôtes organique (PMMA) et minérale (KBr, KCl),</i> » Thèse de Doctorat;université mentouri -constantine , 2009 .
[16]	M. Djennati ,M. Benidir « <i>Elaboration d'un matériau organométallique dentification, structure cristalline et propriétés,</i> » Mémoire de Mastere ; Universite Kasdi Merbah–Ouargla, 2019.
[17]	B. Mounira « <i>Etude structurale et électrique d'un matériau composite dopé par l'oxyde de fer,</i> » Mémoire de Master ; Université Mohamed Khider - Biskra, 2016.
[18]	A. Malika « <i>Synthèse, caractérisation et étude Des propriétés Piézo-électriques des céramiques de type PZT: $\text{Pb}_{1-y}\text{La}_y[\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}(\text{Mo}_{1/3}\text{In}_{2/3})_{1-(x+z)}]\text{O}_3$,</i> » These de doctorat ; Université Mohamed Khider-Biskra, 2013.

Chapitre III

**Synthèse bibliographique sur les
propriétés structurales et
physiques du SrTiO_3 élaboré par
divers procédés**

III.1 Introduction

Les matériaux céramiques occupent une place essentielle dans de nombreuses applications technologiques en raison de leurs propriétés structurales et fonctionnelles variées. Parmi eux, les pérovskites, et en particulier le titanate de strontium (SrTiO_3), suscitent un grand intérêt dans les domaines de l'électronique, de l'optique et de l'énergie. Grâce à leur structure cristalline bien définie, ces matériaux présentent des caractéristiques remarquables, telles que des propriétés diélectriques élevées, une bonne stabilité thermique et des performances piézoélectriques et ferroélectriques ajustables.

L'étude des propriétés structurales et physiques du SrTiO_3 repose sur plusieurs paramètres, notamment la méthode d'élaboration, la composition chimique et les conditions de traitement thermique. La maîtrise de ces paramètres permet d'optimiser ses performances et d'adapter ses propriétés aux exigences spécifiques des applications envisagées. De nombreuses recherches ont ainsi exploré différentes voies de synthèse, telles que la réaction à l'état solide, la sol-gel ou encore l'hydrothermal, afin d'obtenir des matériaux avec des tailles de grains, des structures cristallines et des propriétés physiques contrôlées.

Dans ce chapitre, nous présenterons une synthèse des travaux portant sur les propriétés structurales et physiques du SrTiO_3 , en mettant en évidence les effets des différentes méthodes d'élaboration sur sa microstructure et ses performances.

III.2 Propriétés structurales

III.2.1 Synthèse par réaction à l'état solide

Berbenni et al. ont mené une étude sur la synthèse des nanoparticules de SrTiO_3 en utilisant la réaction à l'état solide (SSR) conventionnelle, dans le but d'examiner l'efficacité de cette méthode pour produire des nanoparticules homogènes aux propriétés bien définies. Pour cela, ils ont utilisé comme précurseurs le SrCO_3 et le TiO_2 , mélangés selon un rapport stœchiométrique. Le mélange a ensuite été soumis à un traitement thermique à haute température, (supérieur à 900°C), afin d'activer la réaction de formation du SrTiO_3 . La caractérisation des échantillons a été effectuée à l'aide de la diffraction des rayons X (DRX)

pour identifier les phases cristallines et de la microscopie électronique à balayage (MEB) pour observer la morphologie des particules obtenues. [1]

Les résultats obtenus indiquent que la formation de SrTiO_3 a été confirmée par diffraction des rayons X (DRX), démontrant que la réaction entre SrCO_3 et TiO_2 s'est bien produite. Cependant, la présence de phases secondaires telles que Sr_2TiO_4 et TiO_2 indique que le composé pur ne s'est pas entièrement formé (**figure III.1**).

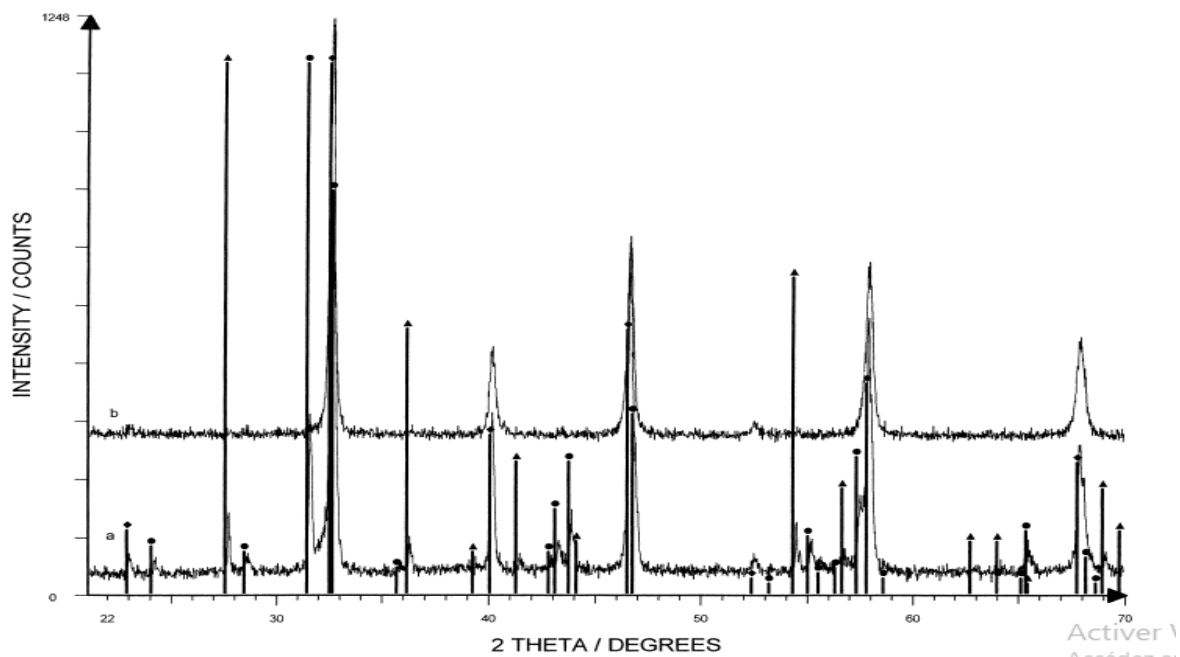


Figure III.1 : Diagrammes de diffraction des rayons X des mélanges $\text{SrCO}_3 - \text{TiO}_2$ calcinés à 1000°C pendant 12 h. (a) Mélange physique ; (b) Mélange activé mécaniquement. Triangles TiO_2 (fichier JCPDS n° 21-1276) ; cercles Sr_2TiO_4 (fichier JCPDS n° 39-1471) ; losanges SrTiO_3 (fichier JCPDS n° 35-0734).

Toutefois, la taille des particules synthétisées reste relativement grande, avec une moyenne comprise entre 140 et 150 nm, ce qui peut limiter certaines applications nécessitant des nanoparticules plus fines. De plus, la morphologie observée n'est pas homogène, présentant des agrégats et une distribution de taille inégale, probablement en raison de la croissance des grains à haute température **figure III.2**. Les résultats suggèrent également que l'activation mécanique, notamment l'introduction d'un broyage à billes avant la réaction, pourrait contribuer à améliorer l'uniformité des particules obtenues. [1]

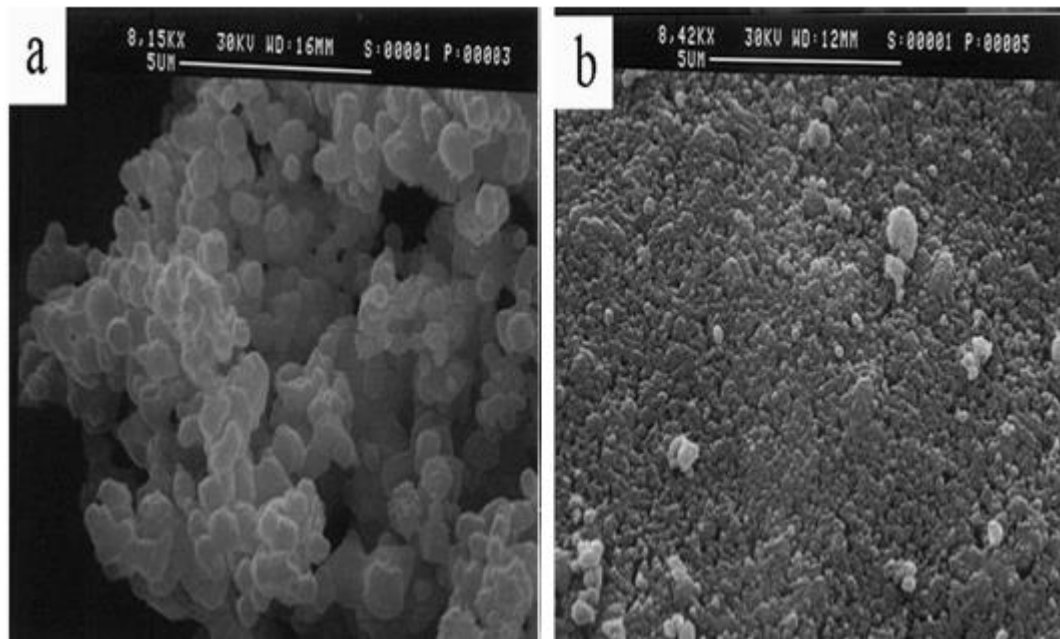


Figure III.2: Micrographies MEB des échantillons calcinés à 850°C pendant 12 h. (a) Mélange physique de $\text{SrCO}_3 - \text{TiO}_2$; (b) $\text{SrCO}_3 - \text{TiO}_2$

En 2020, Liu et al. ont mené une étude sur la synthèse des nanoparticules de SrTiO_3 en utilisant une approche combinant le broyage à haute énergie et la calcination, dans le but d'évaluer l'influence du broyage intensif sur la réactivité des précurseurs et la taille des particules obtenues. Pour cela, ils ont utilisé comme précurseurs le SrCO_3 et le TiO_2 , mélangés selon un rapport stœchiométrique. Le mélange a ensuite été broyé dans un broyeur planétaire à haute énergie, puis soumis à un traitement thermique à différentes températures (800-1300°C) afin d'induire la formation du SrTiO_3 . La caractérisation des échantillons a été réalisée à l'aide de la diffraction des rayons pour analyser les phases cristallines et de la microscopie électronique à balayage (MEB) pour observer la morphologie et la distribution granulométrique des particules obtenues. [2]

Les résultats qu'ils ont obtenus montrent que la formation du SrTiO_3 a été confirmée par diffraction des rayons X **figure III.3** avec un paramètre de maille de $a = b = c = 3,99 \text{ \AA}$, un volume de maille de $59,273 \text{ \AA}^3$ et un groupe spatial Pm-3m, en accord avec les données de la JCPDS (35-0734). Ils ont également constaté que la réaction de formation du SrTiO_3 est complète à 1200°C, sans résidus des réactifs initiaux (SrCO_3 et TiO_2). De plus, l'évolution des pics de diffraction indique que l'intensité des pics de SrTiO_3 augmente avec

la température, tandis que ceux de SrCO_3 diminuent progressivement. Enfin, à 1200 et 1300°C, tous les pics correspondent à la structure cubique de SrTiO_3 , confirmant ainsi la transformation complète du matériau.

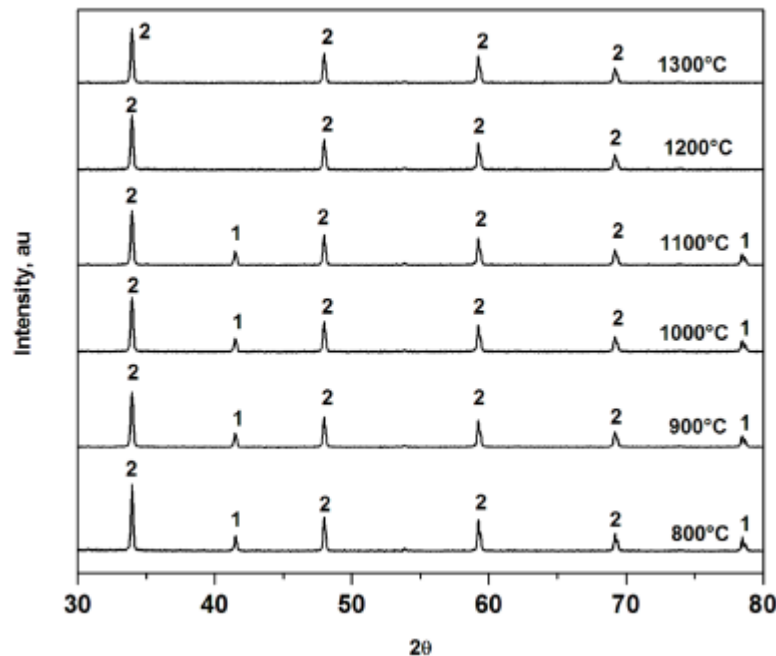


Figure III.3 : Diagrammes de diffraction des rayons X des poudres traitées thermiquement à différentes températures. 1 : SrCO_3 , 2 : SrTiO_3 .

L'analyse FTIR (fig.4) confirme la présence de différentes liaisons chimiques dans les échantillons de SrTiO_3 . Le spectre révèle une bande caractéristique à 452 cm^{-1} , correspondant aux vibrations des liaisons Ti-O, ainsi qu'une autre bande entre 500 et 800 cm^{-1} , attribuée aux vibrations d'élongation du SrTiO_3 . Par ailleurs, les bandes d'absorption à 857 cm^{-1} et 1450 cm^{-1} indiquent la présence de carbonates (CO_3^{2-}), tandis que le pic à 1070 cm^{-1} est associé aux vibrations symétriques de C-O, et celui à 1770 cm^{-1} est lié à la liaison C=O.

Un point intéressant à noter est que les spectres des échantillons traités à 800 et 900°C montrent encore un pic à 857 cm^{-1} , suggérant la persistance de carbonates résiduels. En revanche, cette signature disparaît totalement pour les échantillons traités à des températures plus élevées, ce qui confirme la conversion complète en SrTiO_3 . Ces observations indiquent que l'élévation de la température favorise l'élimination des phases carbonatées, permettant ainsi d'obtenir un produit plus pur. [2]

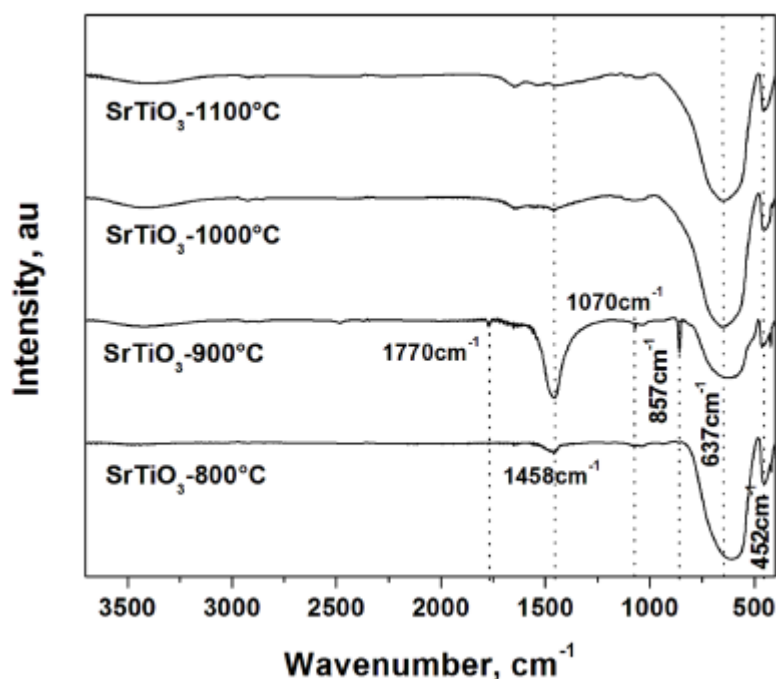


Figure III.4 : Spectres FTIR des échantillons de SrTiO_3 synthétisés à différentes températures.

D'après la figure 5, l'échantillon calciné à 1200°C pendant 2 heures présente une microstructure homogène composée de grains extrêmement fins et arrondis, dont la symétrie semble être influencée par le procédé de broyage utilisé. La taille des grains varie de quelques centaines de nanomètres à quelques micromètres, ce qui semble favoriser la formation de grands agglomérats et pourrait avoir un impact sur les propriétés finales du matériau. [2]

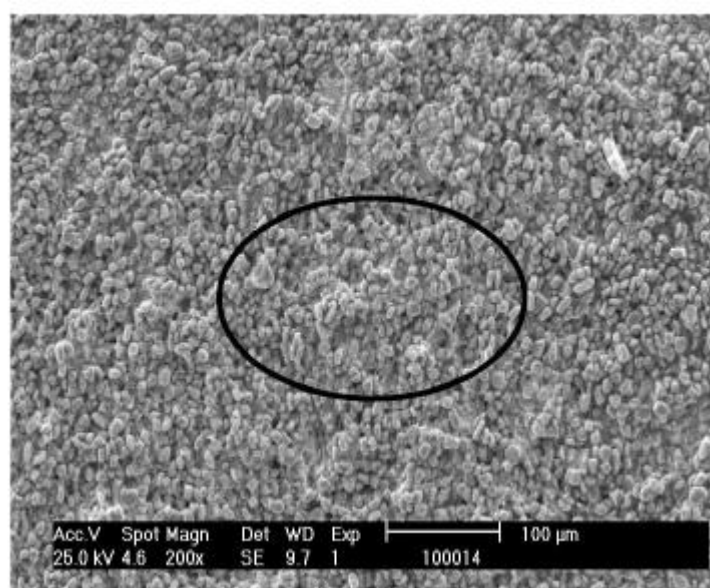


Figure III.5 : Microstructure réalisée sur le SrTiO_3 calciné à 1200°C pendant 2 heures.

III.2.2 Synthèse par la méthode Sol-gel

Au cours des 20 dernières années, on a observé une augmentation de l'intérêt pour le développement de matériaux préparés par la synthèse sol-gel. La méthode sol-gel est un processus polyvalent appliqué à la production de divers composés oxydes.

En 2009, Liang Chen et al. ont mené une étude sur la synthèse et la caractérisation du SrTiO_3 par la méthode sol-gel. Initialement, ils ont dissous le nitrate de strontium et l'acide citrique dans de l'eau déionisée dans un rapport molaire de 1,5:1. Ils ont ensuite ajouté rapidement du butyl titanate avec un rapport Sr/Ti de 1:1, tout en incorporant une petite quantité de glycol comme stabilisateur. Une fois le sol formé, il a été séché à 60°C pendant 6 heures pour obtenir un xerogel. Enfin, le xerogel a été calciné à des températures comprises entre 600 et 800 °C pendant 4 heures, permettant d'obtenir des échantillons purs. Par la suite, le SrTiO_3 a été broyé en poudre dans un broyeur à billes.

L'analyse DRX **figure III. 6** a révélé que le SrTiO_3 formé possédait une structure de type pérovskite avec une symétrie cubique. De plus, il a été observé que les pics de diffraction augmentaient avec l'augmentation du temps de calcination. À 800°C, les pics faibles ont disparu au profit des pics plus forts, et une phase stable et pure s'est formée dans l'échantillon. [3]

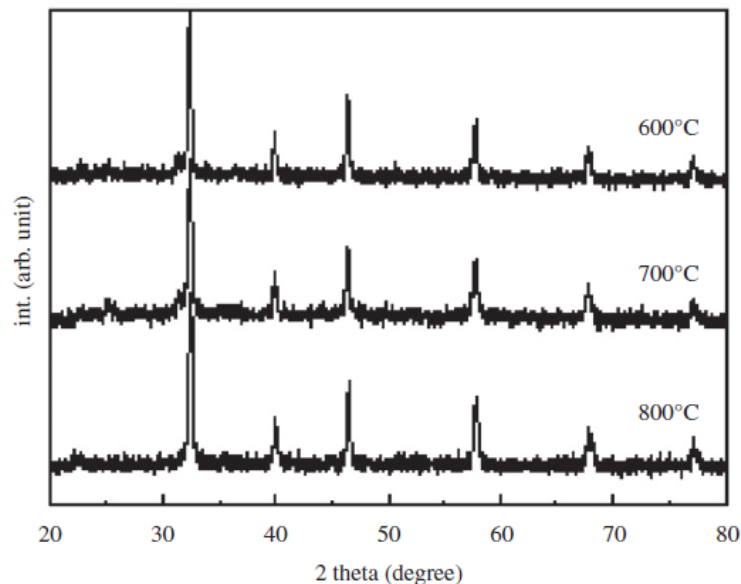


Figure III.6: Diagramme DRX du SrTiO_3 calciné à différentes températures (Liang Chen et al)

En 2017, A. M. Youssef et al. ont étudié la synthèse du SrTiO_3 nanostructuré en utilisant la méthode sol-gel, dans le but d'obtenir des particules homogènes de taille nanométrique.

Pour cela, ils ont préparé une solution de 1M SrCl_2 et 1M TiCl_4 dans l'isopropanol, hydrolysée par addition d'eau distillée sous agitation continue. Le pH a été ajusté à l'aide d'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH). Après la formation du gel, les échantillons obtenus ont été calcinés à température contrôlée pendant 2 heures et refroidis lentement dans le four. L'analyse par diffraction des rayons X a révélé que le SrTiO_3 s'était bien formé, mais avec la présence de cristaux de TiO_2 en phase anatase **figure III.7**. [4]

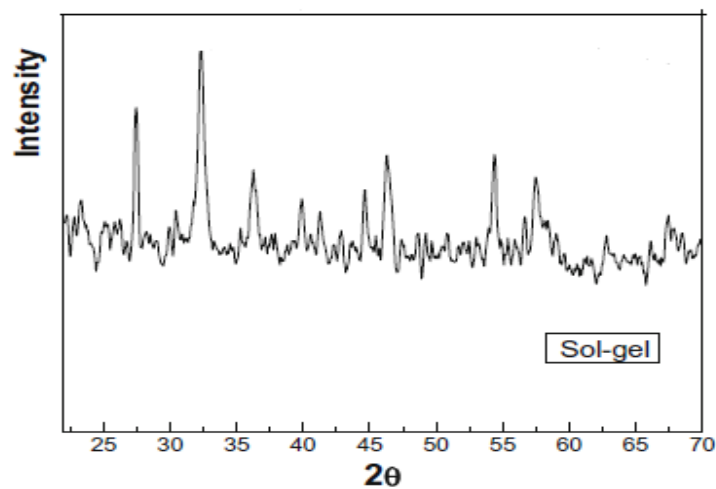


Figure III.7: Diagrammes de diffraction des rayons X (XRD) du titanate de strontium préparé par sol-gel.

La microscopie électronique à balayage de l'échantillon de SrTiO_3 synthétisé par la méthode sol-gel (**Figure III.8**) montre des particules très fines et homogènes, de taille nanométrique. [4]

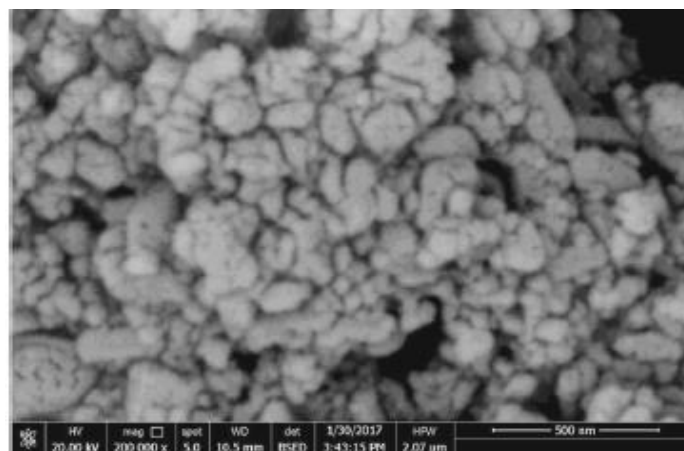


Figure III.8 : Micrographie MEB du SrTiO_3 préparé par la méthode sol-gel.

L'analyse FTIR (Figure III. 9), a confirmé la formation du SrTiO₃ grâce à une bande caractéristique entre 800 et 500 cm⁻¹, correspondant aux vibrations du réseau cristallin de SrTiO₃, ainsi qu'une bande à ~3400 cm⁻¹ liée aux molécules d'eau adsorbées en surface. [4]

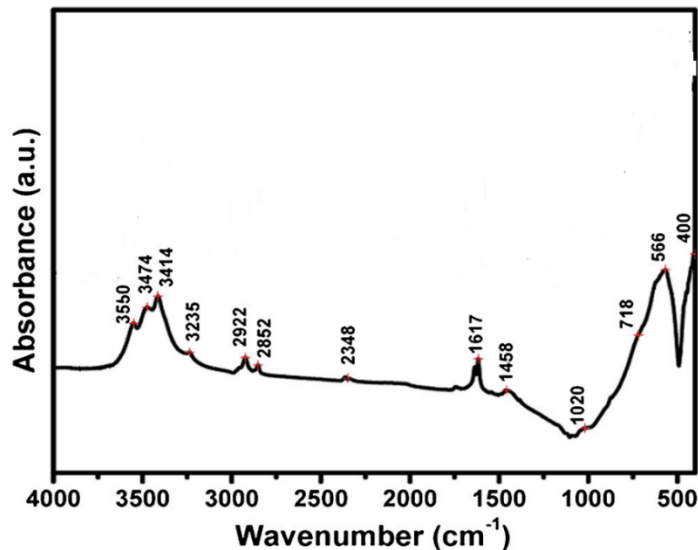


Figure III.9 : Spectres FTIR du SrTiO₃ préparé par la méthode sol-gel

III.2.3 Synthèse par la méthode Molten Salt

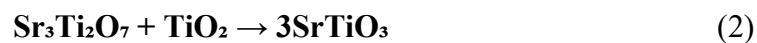
En 2006, E. K. Akdogan et al. ont réalisé une étude approfondie sur la synthèse de titanates de strontium par la méthode MSS (Molten Salt Synthesis). Dans ce cadre, le SrCO₃ et le TiO₂ ont été mélangés selon un rapport molaire de 3,1:2,0, conformément à la réaction suivante :



Les réactifs ont été broyés par broyage à billes dans de l'éthanol pendant 24 heures. Par la suite, des sels tels que le KCl, le NaCl ou un mélange 50:50 en masse des deux ont été ajoutés, suivis d'une étape supplémentaire de broyage de 24 heures. Grâce à leurs températures de fusion relativement basses (~780 °C pour le KCl et ~800 °C pour le NaCl), ces sels ont agi comme fondants, favorisant ainsi la mobilité des oxydes. L'effet du rapport sel/oxyde (S/O) a été examiné en variant celui-ci selon trois proportions : 3:1, 1:1 et 1:3. Après un séchage nocturne, les mélanges ont été placés dans un creuset en Al₂O₃, scellés, puis soumis à un traitement thermique à raison de 500 °C/h, jusqu'à des températures maximales comprises entre 1050 °C et 1350 °C. Un palier isotherme de 6 heures a été

maintenu à la température maximale, suivi d'un refroidissement contrôlé à 180 °C/h jusqu'à température ambiante. [5]

Le mélange fondu a ensuite été dissous lentement dans de l'eau bouillante au cours de 10 à 15 lavages successifs, destinés à éliminer les sels. Ce processus a été complété par 5 à 10 étapes de lavage par ultrasons dans l'alcool isopropylique, permettant de séparer les grosses graines de $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ (~10–30 μm) des graines plus fines (1–5 μm). Les grosses graines obtenues ont ensuite été analysées par diffraction des rayons X (XRD), afin de confirmer la formation de la phase $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$, ainsi que par microscopie électronique à balayage (MEB) pour évaluer leur morphologie et leurs rapports d'aspect. Ces cristaux grossiers de $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ont ensuite servi de matière de départ pour une deuxième étape de synthèse MSS, reposant sur la réaction suivante :



Pour cette étape, un rapport molaire de 1,0:1,1 ($\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{TiO}_2$) a été utilisé. Le mélange, préparé dans de l'alcool isopropylique, a été agité pendant 24 heures. Le même fondant ainsi que le même rapport S/O que dans la première étape ont été conservés. Après un nouveau broyage de 24 heures, le mélange a été séché, placé dans un creuset en Al_2O_3 , puis chauffé à un taux de 600 °C/h jusqu'à 1200 °C, avec un palier thermique de 4 heures. Comme lors de la première étape, les produits obtenus ont été soumis à 10 à 15 lavages à l'eau bouillante, suivis de 5 à 10 cycles d'ultrasonication dans l'alcool isopropylique afin de séparer les cristaux fins des cristaux grossiers. [5]

La figure III.10 présente une comparaison des spectres de diffraction des rayons X (DRX) des graines de SrTiO_3 synthétisées à partir de graines de $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$, obtenues respectivement à partir de fondants contenant 100 % de KCl, 50 % KCl - 50 % NaCl, et 100 % de NaCl. Les échantillons ont été préparés en alignant une fine couche de graines de SrTiO_3 sur le porte-échantillon, puis un balayage a été effectué sur un intervalle de 2θ allant de 20° à 80°.

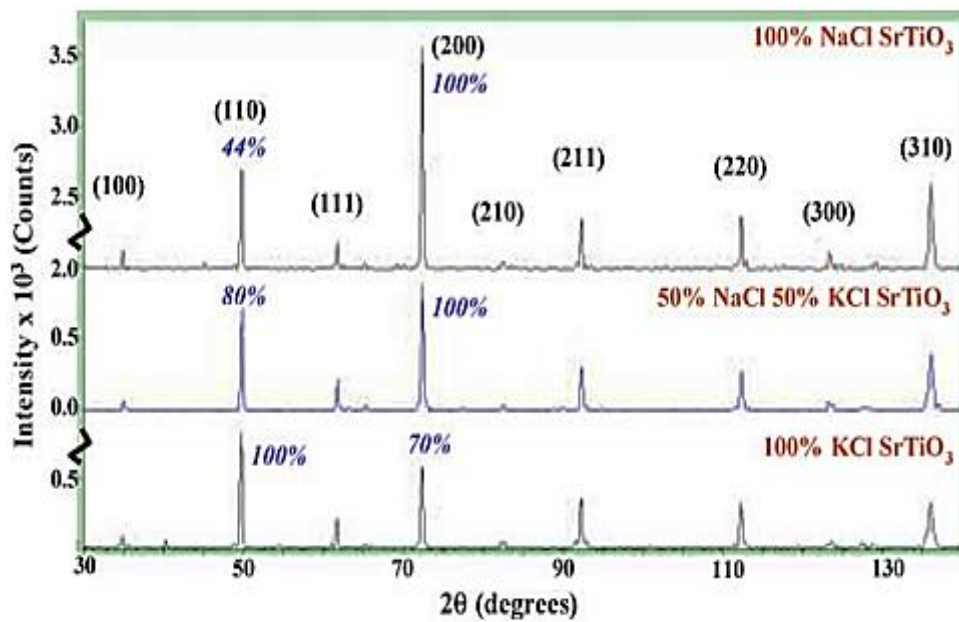


Figure III.10: Comparaison diagrammes de diffraction des rayons X de SrTiO_3 synthétisés avec différents fondants.

Ils ont trouvé que le pic d'intensité maximale pour l'échantillon standard de SrTiO_3 polycristallin (PDF JCPDS #35-0734) correspondait à la réflexion (110), tandis que le pic (200) atteignait typiquement environ 50 % de son intensité. En analysant les spectres obtenus, ils ont constaté que la quantité résiduelle de $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ après la seconde étape MSS était très faible, voire négligeable, ce qui confirme la conversion presque complète en SrTiO_3 .

La phase principale identifiée dans tous les cas était le SrTiO_3 de structure cubique. Ils ont également observé que les graines obtenues à partir du fondant 100 % KCl présentaient une intensité du pic (200) d'environ 70 % de celle du pic (110). Avec l'ajout de NaCl (échantillon 50 % KCl – 50 % NaCl), le pic (200) est devenu le plus intense. Pour les graines issues du fondant 100 % NaCl, cette tendance était encore plus marquée : l'intensité du pic (110) ne représentait qu'environ 44 % de celle du pic (200). [5]

En 2010, Hui-Ling et al ont mené une étude sur la synthèse du SrTiO_3 par la méthode Molten Salt. Dans un premier temps, 5 mmol de SrO_2 , 4 mmol de TiO_2 ainsi que 1,5 g d'un mélange équimolaire de NaCl et de KCl ont été soigneusement mélangés et

broyés de façon homogène dans un mortier en cornaline. Le mélange a ensuite été transféré dans un creuset en corindon, puis chauffé dans un four à moufle à 700 °C pendant 10 heures. Après refroidissement naturel à température ambiante, le solide obtenu a été lavé abondamment à l'aide d'une solution aqueuse de HNO_3 (1 mol/L) et d'eau distillée pour éliminer les résidus de sels. Le produit a ensuite été séché à 80 °C à l'air libre, ce qui a permis d'obtenir des poudres blanches de SrTiO_3 . Ces poudres ont ensuite été caractérisées par diffraction des rayons X (XRD), microscopie électronique à balayage (SEM), confirmant la formation d'un matériau pur et bien cristallisé. [6]

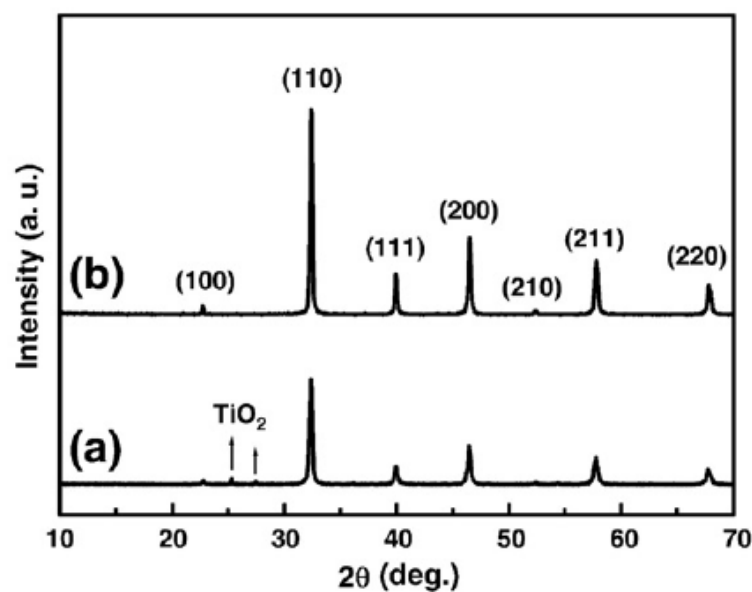


Figure III.11 : Diagrammes de diffraction des rayons X des produits synthétisés (a) sans et (b) avec l'utilisation des sels NaCl–KCl.

La Figure montre les diagrammes de diffraction des rayons X (XRD) obtenus par les auteurs pour les produits synthétisés sans et avec l'utilisation du mélange eutectique NaCl–KCl, respectivement. Lorsque la synthèse a été réalisée en l'absence des sels fondus NaCl–KCl, un mélange de SrTiO_3 et de TiO_2 non réagi a été obtenu, comme le montre la Fig. 1(a). Par ailleurs, lorsque du NaCl, du KCl seuls ou des rapports non équimolaires (par exemple 3:1 et 1:3) de NaCl–KCl ont été utilisés, les produits obtenus étaient également des mélanges de SrTiO_3 et de TiO_2 , les auteurs expliquent que cela est probablement dû au fait que le NaCl (point de fusion : 801 °C), le KCl (771 °C) ainsi que les mélanges non équimolaires de NaCl–KCl ne peuvent pas fondre à 700 °C. En revanche, tous les produits synthétisés en présence des sels fondus eutectiques NaCl–KCl ont montré uniquement des pics de diffraction pouvant être attribués à la phase pérovskite SrTiO_3 (comme le montre le diagramme XRD

typique de la Figure, selon la carte JCPDS n° 73-661), ce qui indique que la présence de ces sels eutectiques fondus peut effectivement accélérer la cinétique de réaction et faciliter la formation du SrTiO_3 à 700 °C.

Dans leur étude, les auteurs ont observé, par microscopie électronique à balayage (MEB), la morphologie et la taille des produits de SrTiO_3 synthétisés à 700 °C pendant 10 heures, comme illustré dans **la Figure III.12**. Ils ont trouvé que les poudres obtenues étaient constituées de cristallites submicroniques bien facettées, dont la taille variait approximativement entre 95 et 184 nm. [6]

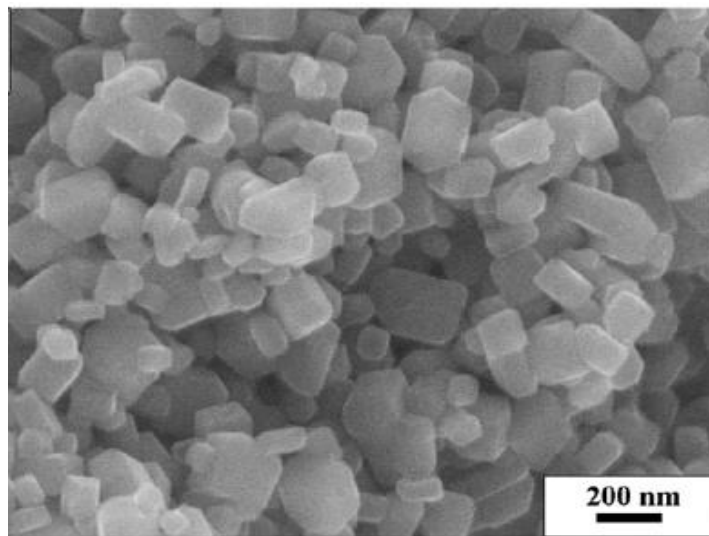


Figure III.12 : Microstructure réalisée sur le SrTiO_3 calciné à 700°C pendant 10 heures.

III.3 Propriétés diélectriques

En 2023, S.K. Mohammad Ali et ses collègues ont exploré les propriétés physiques et diélectriques des céramiques SrTiO_3 sous l'influence de la température. Pour cela, ils ont synthétisé ces céramiques en utilisant une méthode classique de réaction en phase solide. Ensuite, les échantillons ont été frittés dans un four pendant 3 heures à une température de 1300 °C.

La figure III.13 montre comment la constante diélectrique varie avec la température pour un échantillon de céramique SrTiO_3 frittée à 1300°C pendant 3 heures. [7]

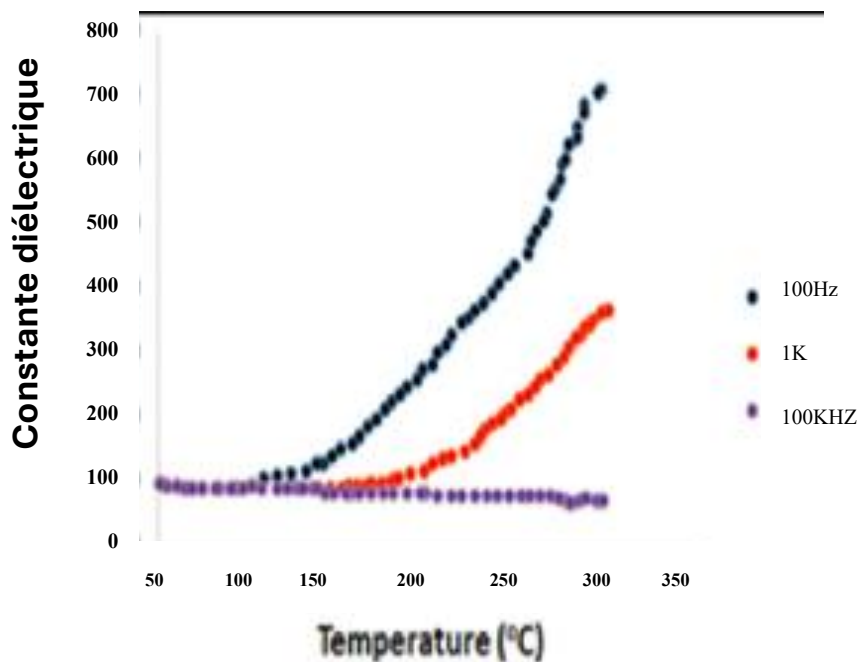


Figure III.13 : Variation de la constante diélectrique en fonction de la température.

Les résultats montrent que la constante diélectrique augmente avec la température, et ce pour toutes les fréquences mesurées (100 Hz, 1 kHz et 100 kHz). À température ambiante, cette constante reste de l'ordre de 100 pour chaque fréquence. Cette augmentation est attribuée à la polarisation ionique croissante dans les échantillons de céramique SrTiO_3 . [7]

Les résultats de l'étude menée par Thanawat Klaytae et Sarawut Thountom (2015) a démontré que la température de frittage influence de manière décisive les propriétés diélectriques des céramiques SrTiO_3 (ST). Comme le montre la Figure 14, la constante diélectrique des céramiques ST à température ambiante (à 1 kHz) augmente progressivement de 200 à 504 lorsque la température de frittage passe de 1000 à 1200 °C. Selon leurs observations, cette amélioration est due à une meilleure densification de la microstructure du matériau. Cependant, une diminution de la constante diélectrique est observée à 1300 °C, probablement en raison d'une réduction de la densité des céramiques à cette température élevée.

L'obtention d'une constante diélectrique élevée pourrait être liée à une taille de grain uniforme et à une augmentation des joints de grains, qui favorisent la mobilité des parois de domaine. [8]

Une comparaison avec les études antérieures révèle que les valeurs de constante diélectrique des céramiques ST se situent généralement entre 290 et 460. Par exemple, Kao et Yang [9] ont obtenu une constante de 462 (1 kHz, température ambiante) en utilisant la méthode du précurseur d'acrylate de titanyte, tandis que Devi et al [10], utilisant la méthode sol-gel, ont rapporté une constante de 349 (10 kHz).

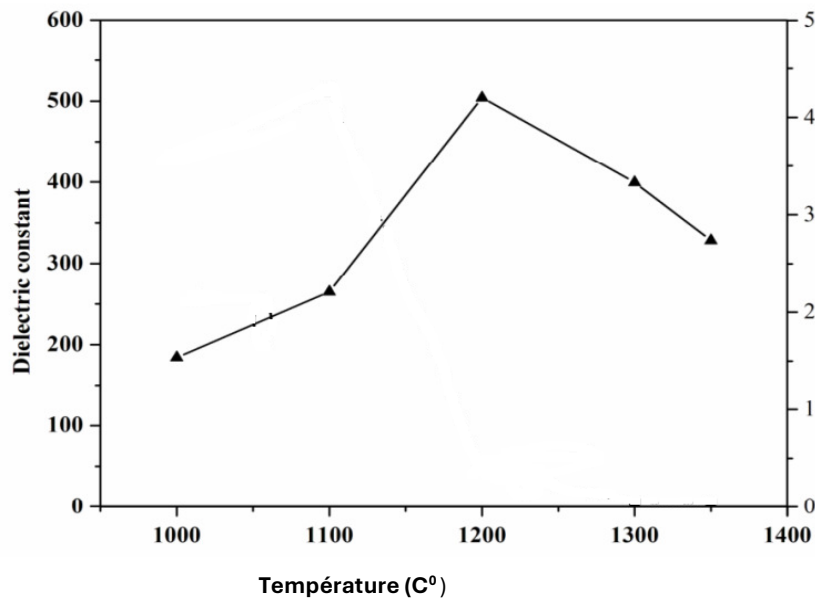


Figure III.14 : Propriétés diélectriques des céramiques ST frittées à différentes températures.

Référence

[1]	V. Berbenni , A. Marini, G. Bruni , « <i>Effect of mechanical activation on the preparation of SrTiO_3 and Sr_2TiO_4 ceramics from the solid state system $\text{SrCO}_3\text{--TiO}_2$</i> », <i>Journal of Alloys and Compounds</i> , p. pp. 230–238, 2001.
[2]	R.R.Enrique, J.Pilian Pech, J. L.Hernández, C.A. Calles, A.M Eddie N, José A. C.Robles, R.G.José A. , « <i>Synthesis of SrTiO_3 by the calcination of SrCO_3 and TiO_2 mixtures intensively grounded by means of high energy milling</i> », <i>Arch. Metall. Mater.</i> , vol. 66, no. 2, pp. 621–626, 2020..
[3]	L.Chena, S. Zhanga, , L.Wanga, D.Xuea, S.Yin , « <i>Preparation and photocatalytic properties of strontium titanate powders via sol–gel process</i> », <i>Journal of Crystal Growth</i> , vol. 311, pp. 746–748, 2009..
[4]	H. K. Farag , A. El-Kheshen ,F. F. Hammad , A. M. Youssef , « <i>Synthesis of Nano-Structured Strontium Titanate by Sol-Gel and Solid State Routes</i> », <i>Silicon</i> , vol. 9, no. 4, pp. 1–10 ,2017.
[5]	E. K. Akdogan , E.R.Brennan, M.Allahverdi ,A.Safari , « <i>Effects of molten salt synthesis (MSS) parameters on the morphology of $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ and SrTiO_3 seed crystals</i> », <i>J Electroceram</i> , vol. 16, p. 159–165, 2006.
[6]	H.Ling Li a, Z.Dub, G.Wangb, Y.Zhang , « <i>Low temperature molten salt synthesis of SrTiO_3 submicron crystallites and nanocrystals in the eutectic NaCl--KCl</i> », <i>Materials Letters</i> , vol. 64, p. 431–434, 2010.
[7]	S.K. Mahammad Ali , J. Shankar , A. Shiva Kumar , P. Raju , « <i>Effect of sintering temperature on physical and dielectric properties of SrTiO_3 ceramics</i> », vol. 10, no. 5, pp. 1234–1245, 2023.
[8]	T.Klaytae, S.Thountom , « <i>Microstructure and Dielectric Properties of ST Ceramics Prepared by the Sol-gel Combustion Technique with Chitosan Addition</i> », <i>Ceramics International</i> , 2015.
[9]	C.Kao, W.Yang , « <i>Preparation and electrical properties of fine strontium titanate powder from titanium alkoxide in a strong alkaline solution</i> », <i>Materials Science and Engineering</i> , B 38 pp. ,127-137, 1996.
[10]	Z.Wang, M.Caon, Z.Yaon, G. Li, Z.Song, W.Hu, H.Hao, H.Liu, Z.Yu , « <i>Effects of Sr/Ti ratio on the microstructure and energy storage properties of nonstoichiometric SrTiO_3 ceramics</i> », <i>Ceramics International</i> , vol. 40, p. 929–933, 2014.

CONCLUSION GENERAL

CONCLUSION GENERAL

Les matériaux céramiques, et plus particulièrement les pérovskites comme le SrTiO_3 , occupent une place centrale dans les applications technologiques en raison de leurs propriétés structurales et fonctionnelles variées. Dans cette synthèse bibliographique, nous avons analysé les résultats de divers chercheurs concernant les méthodes de synthèse du SrTiO_3 , telles que la réaction à l'état solide, la méthode sol-gel et la méthode Molten Salt, en mettant en évidence leur impact sur la microstructure et les propriétés physiques du matériau.

En comparant les résultats obtenus, la méthode sol-gel se distingue par sa capacité à produire des nanoparticules de SrTiO_3 de taille homogène et contrôlée, avec une pureté élevée, comme rapporté par A. M. Youssef et al. (2017). En revanche, la méthode par réaction à l'état solide, bien qu'elle soit simple et économique, présente des limitations liées à la présence de phases secondaires et à une taille de particules relativement grande. La méthode Molten Salt, quant à elle, permet une cristallisation contrôlée avec des grains bien définis, mais dépend fortement des conditions de traitement et du choix des sels fondants.

Sur le plan des propriétés diélectriques, les résultats montrent que le SrTiO_3 présente une constante diélectrique élevée, sensible à la température et à la fréquence, ce qui en fait un matériau prometteur pour les applications électroniques. Les céramiques obtenues par la méthode de réaction à l'état solide affichent une constante diélectrique plus modérée, tandis que celles synthétisées par la méthode sol-gel offrent une meilleure performance en raison de leur microstructure homogène et de leur taille nanométrique. Les méthodes de préparation influencent également la polarisation ionique et la stabilité thermique, des facteurs essentiels pour les dispositifs électroniques avancés.

En conclusion, la méthode sol-gel apparaît comme la plus efficace pour obtenir des nanoparticules de SrTiO_3 avec une taille homogène, une pureté élevée et des propriétés diélectriques optimisées. Toutefois, les autres méthodes peuvent être privilégiées dans des contextes où la simplicité, le faible coût ou la possibilité d'obtenir des grains bien définis sont des critères déterminants. Une compréhension approfondie des paramètres de synthèse et de leur influence sur les propriétés du SrTiO_3 demeure essentielle pour optimiser ses performances dans les applications technologiques.

الملخص:

تتناول هذه المراجعة الببليوغرافية الخصائص التركيبية والفيزيائية لمادة SrTiO_3 ، وهي مادة سيراميكية من نوع البيروفيسكايت (ABO_3) ، تم تحضيرها بثلاث طرق: طريقة السول-جيل، التفاعل في الحالة الصلبة (SSR) ، والتركيب بواسطة الأملاح المصهورة. (MSS) تظهر نتائج عدة دراسات أن طريقة السول-جيل تسمح بالحصول على جزيئات نانوية متجانسة وذات نقاوة عالية. في المقابل، قد تؤدي طريقة SSR إلى تكوين مراحل ثانوية، بينما تعزز طريقة MSS التحكم الدقيق في التبلور. وتعتمد الخصائص العازلة الكهربائية لـ SrTiO_3 بشكل كبير على شروط التحضير، حيث لوحظت أفضل أداءات في العينات المحضرة بطريقة السول-جيل، التي تعتبر أفضل طريقة للحصول على مادة ذات خصائص تركيبية وفيزيائية متميزة.

Résumé :

Cette synthèse bibliographique traite des propriétés structurales et physiques du SrTiO_3 , un matériau céramique de type pérovskite (ABO_3), élaboré par trois méthodes : sol-gel, réaction à l'état solide (SSR) et synthèse par sels fondus (MSS). Les résultats de plusieurs études montrent que la méthode sol-gel permet d'obtenir des nanoparticules homogènes avec une pureté élevée. En revanche, la méthode SSR peut engendrer des phases secondaires, tandis que la MSS favorise un contrôle précis de la cristallisation. Les propriétés diélectriques du SrTiO_3 dépendent fortement des conditions de synthèse, avec des performances optimales observées pour les échantillons préparés par sol-gel, qui est considérée comme la meilleure méthode pour obtenir un matériau aux caractéristiques structurales et physiques supérieures.

Abstract:

This bibliographic synthesis addresses the structural and physical properties of SrTiO_3 , a ceramic material of the perovskite type (ABO_3), prepared by three methods: sol-gel, solid-state reaction (SSR), and molten salt synthesis (MSS). Results from several studies show that the sol-gel method allows obtaining homogeneous nanoparticles with high purity. In contrast, the SSR method can generate secondary phases, while MSS favors precise control of crystallization. The dielectric properties of SrTiO_3 strongly depend on the synthesis conditions, with optimal performance observed for samples prepared by sol-gel, which is considered the best method to obtain a material with superior structural and physical characteristics.



تصريح شرفي

خاص بالالتزام بقواعد النزاهة العلمية لإنجاز بحث
(ملحق القرار رقم 1082 المؤرخ في 2021/12/27)



أنا المصنف أسفله،

السيد(ة): تق طحي صديقة

الصفة: طالب سنة ثالثة ماستر كيمياء
تخصص: كيمياء المواد

الحامل(ة): لبطاقة التعريف الوطنية رقم: 204.444.3.46 الصادرة بتاريخ: 2019/02/03

المسجل بكلية: العلوم الدقيقة قسم: علوم المادة والتكفل
بإنجاز أعمال بحث: مذكرة ماستر في الكيمياء

عنوانها: Étude bibliographique des propriétés structurales et physique des matériaux ceramiques de type perovskite $SrTiD_3$ élaborée par différents procédés.

أصرح بشرفي أنني أقوم بمراعات المعايير العلمية والمنهجية ومعايير الأخلاقيات المهنية والنزاهة الأكاديمية المطلوبة في إنجاز البحث المذكور أعلاه وفق ما ينص عليه القرار رقم 1082 المؤرخ في 2021/12/27 المحدد للقواعد المتعلقة بالوقاية من المرفقة العلمية ومكافحتها.

التاريخ: 25/04/2024

إمضاء المصنف بالمر