

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur  
Université de Guelma

Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière  
Département des Sciences de la Matière

Mémoire de fin d'études  
Master



**Spécialité : Chimie physique**

*Présenté par :*

*Gheraba kawther*

*Abbes wafa*

---

---

**Intitulé**

Formation de la phase pérovskite des céramiques multiferroïques à base  
de  $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ .

---

---

**Sous la Direction de :**

Dr. CHGUETMI Salem

**Juin 2019**

## **REMERCIEMENTS**

Le grand merci c'est à Dieu le très haut qui m'a aidé de réaliser ce travail.

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé à l'Université de Guelma sous la direction du Dr. Shaguetmi Salem, maître de conférences A à l'Université des Frères Mantouri Constantine, et le remercie pour la supervision qu'il nous a donnée.

Nous remercions vivement M. Taibi Ahmed pour son aide scientifique et son soutien moral en accordant une attention particulière au travail que nous avons apporté lors de la préparation de ces mémos. Nous apprécions sincèrement sa disponibilité et la confiance qu'il nous a témoignée. Nous voudrions exprimer notre gratitude à lui, qui a accepté d'étudier ce travail et est ici pour exprimer notre sincère gratitude.

## *Dédicaces*

Je dédie ce modeste travail :

À Ma mère Hida qui a été pour moi une lumière qui me guide vers mon chemin.

À Mon cher père Kamel qui a été mon soutien pour atteindre ce niveau.

À mon marie Fateh , pour son soutien moral et ses encouragements .

À mes sœurs Hanen, Samia, Nora , Afrah n'ont pas hésité à m' aider et m'encourager.

À toute la famille,

À tous les amis, Kawter, Yesmin, nour.

Qui m'ont apporté affection et soutien lors de la réalisation de ce travail.

## *Dédicaces*

Je dédie ce travail

A mes parents

Aucun mot ne serait témoin de l'entendu des sentiments que j'éprouve à leur égard Je souhaite que Dieu leur préserve une longue vie.

A mes frères et mes sœurs

Pour leur encouragement et leur affection

A mon Fiancé Fares Pour son soutien moral.

A mes ami(e)s : wafa , Sobhia , nour et Yasmine .

A eux tous, je souhaite un avenir plein de joie, de bonheur et de succès.

# Sommaire

Introduction générale	1
<b>Chapitre I : Généralités</b>	
I. Introduction	5
II. Les céramiques	5
II.1. Propriétés générales des céramiques	5
II.1.1. La microstructure	6
II.1.2. Liaison chimique	6
III. Les matériaux multiferroïques	6
III.1. Définition des ordres ferroïques	7
III.1.1. Ferromagnétisme et antiferromagnétisme	7
III.1.2. Ferroélectricité	8
III.1.3. Transitions ferroïques et non-ferroïques	9
III.1.4. Coexistence et couplage des propriétés ferroïques	10
III.2. Les Multiféroïques	11
III.2.1. Multiferroïques ferromagnétiques-ferroélectriques	12
III.2.2. Conception de nouveaux multiferroïques	12
III.2.2.2 Composites multiferroïques	13
III.3. L'effet magnétoélectrique	13
III.4. Applications des matériaux multiferroïques	14
IV. La structure pérovskite	14
IV.1. Condition de stabilité de la structure pérovskite	15
IV.1.1. Condition d'électro neutralité	16
IV.1.2. Condition Stœchiométrique	18
IV.1.3. Condition Géométrique	18
V. Le composé BiFeO <sub>3</sub>	19
V.1. La structure cristallographique de BiFeO <sub>3</sub> (BFO)	19

## Sommaire

V.2. Propriétés de BiFeO <sub>3</sub>	20
V.2.1. Propriétés optiques	20
V.2.2. Propriétés multiferroïques	20
V.2.3. Propriétés électriques	20
V.3. Méthodes de synthèse de BiFeO <sub>3</sub>	21
V.3.1. Synthèse par voie solide	21
V.3.1.1. Mélange	21
V.3.1.2. Chamottage	21
V.3.1.3. Broyage et mise en forme	22
V.3.1.4. Frittage	22
V.3.2. Synthèse par voie liquide	22
V.3.2.1. Méthode hydrothermale	23
V.3.2.2. Méthode de co-précipitation	24
V.3.2.3. Méthode sol-gel	24
V.4. Applications du ferrite de bismuth (BFO)	25
V.4.1. Stockage de données	25
V.4.2. Appareils optoélectroniques	26
V.4.3. Les applications photocatalytiques de BFO	26
<b>Chapitre II : Méthode de synthèse et techniques de caractérisation</b>	
I. Introduction	31
II. La méthode solide « méthode céramique »	31
II.1. Protocole de synthèse	32
II.1.1. Les matières premières	32
II.1.2. Préparation de la solution solide de 0.7BiFeO <sub>3</sub> -0.3BaTiO <sub>3</sub> (0.7BFO-0.3BT)	33
II.1.2.1. Mélange et Broyage	34
II.1.2.2. La mise en forme	34

## Sommaire

---

II.1.2.3. Calcination	35
III. Techniques de caractérisation	36
III.1. L'Analyse thermique ATG/DSC	36
III.1.1. L'analyse thermogravimétrique ATG	36
III.1.1.1. Applications de la thermogravimétrie	36
III.1.2. Analyse Différentielle Calorimétrique DSC	37
III.2. La diffraction des rayons X (DRX)	38
III.2.1. Principe	38
III.2.2. Détermination du pourcentage de la phase pérovskite « Cristallinité »	39
III.3. La microscopie Électronique à Balayage (MEB)	39
<b>Chapitre III : Résultats et discussions</b>	
I. Introduction	42
II. L'analyse thermique DSC/ATG	42
III. Caractérisation structurale des poudres	43
III.1. Caractérisation par diffraction des rayons X	43
IV. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)	47
Conclusion générale	49

# Introduction Générale

### Introduction générale :

Depuis les années 50, les céramiques piézoélectriques de type zircono-titanate de plomb de formule générale  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$  ont été étudiées de manière intensive et massivement utilisées dans de nombreuses applications industrielles (transducteurs, capteurs, moteurs à ultrasons) en raison de leurs propriétés électromécaniques géantes. Cependant, le développement du matériel électrique et électronique a été marqué par la prise en compte croissante des impacts sanitaires et environnementaux des matériaux utilisés. Des législations ont été progressivement mises en place, au Japon d'abord, puis en Europe, en Chine, aux Etats-Unis, dans le but de limiter l'usage des substances toxiques. Parmi les éléments visés figure notamment le plomb dont la toxicité n'est plus à démontrer. Cette situation a conduit plusieurs laboratoires à travers le monde à entreprendre ces dernières années des recherches poussées de nouvelles solutions solides sans plomb de structure pérovskite (dans la plupart des cas) ayant des propriétés diélectriques et piézoélectriques comparables à celles de PZT [1-3].

Parmi les systèmes étudiés, on trouve particulièrement les pérovskites à base de  $BiFeO_3$  [4-6].  $BiFeO_3$  est un des matériaux multiferroïques les plus étudiés depuis 2003. Il est un des seuls multiferroïques magnétoélectriques à température ambiante. BFO a été synthétisé pour la première fois sous forme massive en 1957 par Royen et Swars [7]. Il existe de très nombreuses revues sur le sujet. La dernière en date est celle de Jiagang et al [8] et a servi de base pour faire cet état de l'art.

La composition  $BiFeO_3$  est souvent modifiée par adjonction d'un ou de plusieurs cations qui vont se substituer  $Bi^{3+}$  en site A de la pérovskite ou au  $Fe^{3+}$  en site B. Ces substitutions (dopants) modifient considérablement le comportement et les caractéristiques des solutions solides de  $BiFeO_3$  [9–17]. Une attention particulière peut être portée à la formation de solutions solides  $BiFeO_3$ - $BaTiO_3$  (BFO-BT), qui ont été étudiées intensivement comme des candidats prometteurs pour des applications à haute température [18, 19].

L'objectif de notre travail est la synthèse du matériau solide de structure perovskite :  $0.7BiFeO_3$ - $0.3BaTiO_3$  (abrévié comme :  $0.7BFO$ - $0.3BT$ ) par la méthode de synthèse à voie solide et aussi l'étude de l'évolution de la phase pérovskite en fonction de la température et du temps de calcination.

## Introduction générale

---

Diverses méthodes sont employées pour étudier ce type de matériaux. Parmi ces méthodes utilisées pour l'investigation :

- 1) L'analyse thermique DSC/ATG
- 2) L'analyse par diffraction des rayons X (DRX).
- 3) Caractérisation microstructurale par Microscope Electronique à Balayage (MEB).

Ce mémoire se compose de trois chapitres :

Le chapitre I est consacré à une présentation générale sur les matériaux multiferroïques à structure pérovskite, ainsi qu'à une revue bibliographique sur le matériau  $\text{BiFeO}_3$  et leur Propriétés.

Le chapitre II présentera la technique expérimentale pour l'élaboration d'échantillon par vois solide, l'analyse thermique DSC/ATG, la caractérisation structurale par diffraction des rayons X (DRX), la caractérisation morphologique par microscope électronique à balayage (MEB).

Le chapitre III est consacré aux traitement et discussions des résultats expérimentaux obtenus.

Dans la conclusion, nous résumons l'essentiel de notre travail et présentons les résultats optimaux de nos échantillons.

### Références:

- [1] Rödel, J. et al. Transferring lead-free piezoelectric ceramics into application. *J. Eur. Ceram. Soc.* 35, 1659–1681 (2015).
- [2] Hong, C.-H. et al. Lead-free piezoceramics – Where to move on? *J. Mater.* 2, 1–24 (2016).
- [3] Rödel, J. et al. Perspective on the development of lead-free piezoceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 92, 1153–1177 (2009).
- [4] Catalan, G. & Scott, J. F. Physics and applications of bismuth ferrite. *Adv. Mater.* 21, 2463–2485 (2009).
- [5] Ortega, N., Kumar, A., Scott, J. F. & Katiyar, R. S. Multifunctional magnetoelectric materials for device applications. *J. Phys. Condens. Matter* 27, 504002 (2015).
- [6] Rojac, T. et al. BiFeO<sub>3</sub> Ceramics: Processing, electrical, and electromechanical properties. *J. Am. Ceram. Soc.* 97, 1993–2011 (2014)
- [7] Royen, P., & Swars, K. (1957). Das System Wismutoxyd-Eisenoxyd im Bereich von 0 bis 55 Mol% Eisenoxyd. *Angewandte Chemie*, 69(24), 779-779.
- [8] Wu, J., Fan, Z., Xiao, D., Zhu, J., & Wang, J. (2016). Multiferroic bismuth ferrite based materials for multifunctional applications: ceramic bulks, thin films and nanostructures. *Progress in Materials Science*, 84, 335-402.
- [9] Yang, C., Kan, D., Takeuchi, I., Nagarajan, V. & Seidel, J. Doping BiFeO<sub>3</sub> : approaches and enhanced functionality. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14, 15953–15962 (2012).
- [10] Walker, J. et al. Temperature dependent piezoelectric response and strain–electric-field hysteresis of rare-earth modified bismuth ferrite ceramics. *J. Mater. Chem. C* 4, 7859– 7868 (2016).
- [11] Zhang, L. & Yu, J. Residual tensile stress in robust insulating rhombohedral Bi<sub>1-x</sub>LaxFe<sub>1-y</sub>TiyO<sub>3</sub> multiferroic ceramics and its ability to pin ferroelectric polarization switching. *Appl. Phys. Lett.* 106, 112907 (2015).
- [12] Uniyal, P. & Yadav, K. L. Pr doped bismuth ferrite ceramics with enhanced multiferroic properties. *J. Phys. Condens. Matter* 21, 405901 (2009).

- [13] Trivedi, P. et al. Modifications in the electronic structure of rare-earth doped BiFeO<sub>3</sub> multiferroic. *Solid State Commun.* 222, 5–8 (2015).
- [14] Arnold, D. C. Composition-driven structural phase transitions in rare-earth-doped BiFeO<sub>3</sub> ceramics : A review. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* 62, 62–82 (2015).
- [15] Karimi, S., Reaney, I. M., Han, Y., Pokorny, J. & Sterianou, I. Crystal chemistry and domain structure of rare-earth doped BiFeO<sub>3</sub> ceramics. *J. Mater. Sci.* 44, 5102–5112 (2009).
- [16] Bernardo, M. S. et al. Intrinsic compositional inhomogeneities in bulk Ti-doped BiFeO<sub>3</sub> : Microstructure development and multiferroic properties. *Chem. Mater.* 25, 1533–1541 (2013).
- [17] Azough, F. et al. Microstructure and properties of Co- , Ni- , Zn- , Nb- and Wmodified multiferroic BiFeO<sub>3</sub> ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 30, 727–736 (2010).
- [18] Leontsev, S. O. & Eitel, R. E. Dielectric and piezoelectric properties in Mn-modified (1-x)BiFeO<sub>3</sub>–xBaTiO<sub>3</sub> ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 92, 2957–2961 (2009).
- [19] Wei, J., Fu, D., Cheng, J. & Chen, J. Temperature dependence of the dielectric and piezoelectric properties of xBiFeO<sub>3</sub>–(1-x)BaTiO<sub>3</sub> ceramics near the morphotropic phase boundary. *J. Mater. Sci.* 52, 10726–10737 (2017).

# **Chapitre I : Généralités**

### I. Introduction

La céramique (du grec *keramikos*, « argile cuite ») est le premier matériau que l'homme ait fabriqué par transformation de matières premières. Il distingue deux types de matériaux :

- ✓ les céramiques traditionnelles (silico-alumineux), qui sont issues de matières Premières naturelles (argile, kaolin, quartz) et généralement mises en œuvre par coulée (barbotine).
- ✓ les céramiques techniques (associations métal-métalloïde), obtenues le plus souvent

Nous nous intéresserons à ce deuxième type qui doit son apparition aux céramistes sollicités pour développer de nouveaux matériaux très fiables, très performants et nécessitant l'utilisation de nouvelles technologies. Ces céramiques mettent à profit leurs propriétés électriques, isolantes, magnétiques, optiques, supraconductrices, thermiques, thermomécaniques...etc [1, 2].

Dans ce chapitre nous présenterons des définitions générales sur les diélectriques, les Céramiques et les importantes propriétés qui apparaissent dans ces matériaux de structure pérovskite.

### II. Les céramiques

Le terme céramique échelonne souvent des objets rustiques comme les argiles, les briques et les tuiles mais il signifie plus généralement un solide qui n'est ni un métal ni un polymère. Une céramique est un matériau solide de synthèse qui nécessite souvent des traitements thermiques pour son élaboration. La plupart des céramiques modernes sont préparées à partir de poudres consolidées (mises en forme) et densifiées par un traitement thermique frittage). La plupart des céramiques sont des matériaux poly cristallins, c'est-dire comportant un grand nombre de microcristaux bien ordonnés (grains) reliés entre eux par des joints de grains [2].

#### II.1. Propriétés générales des céramiques

Les céramiques sont des matériaux inorganiques, non métalliques obtenues suite à la mise en forme d'une poudre et un traitement thermique à haute température. Elles sont très dures et très rigides (supportent bien des tensions très élevées), elles résistent à la chaleur, à l'usure, aux agents chimiques et à la corrosion. Leur principal inconvénient est la fragilité (se casse facilement sous une sollicitation). Ces propriétés générales découlent de la nature de leurs liaisons chimiques, de leur état cristallin et de leur microstructure.

### II.1.1. La microstructure

Les céramiques cristallines forment des microstructures poly cristallines de structure complexe de grains et de joints de grains (figure I.1) [3]. Chaque grain est un monocristal Plus ou moins parfait.

La structure des joints de grains est plus complexe car les interactions électrostatiques entre les ions apportent des contraintes d'équilibre. En conséquence une fraction de porosité est fréquemment rencontrée dans les céramiques.

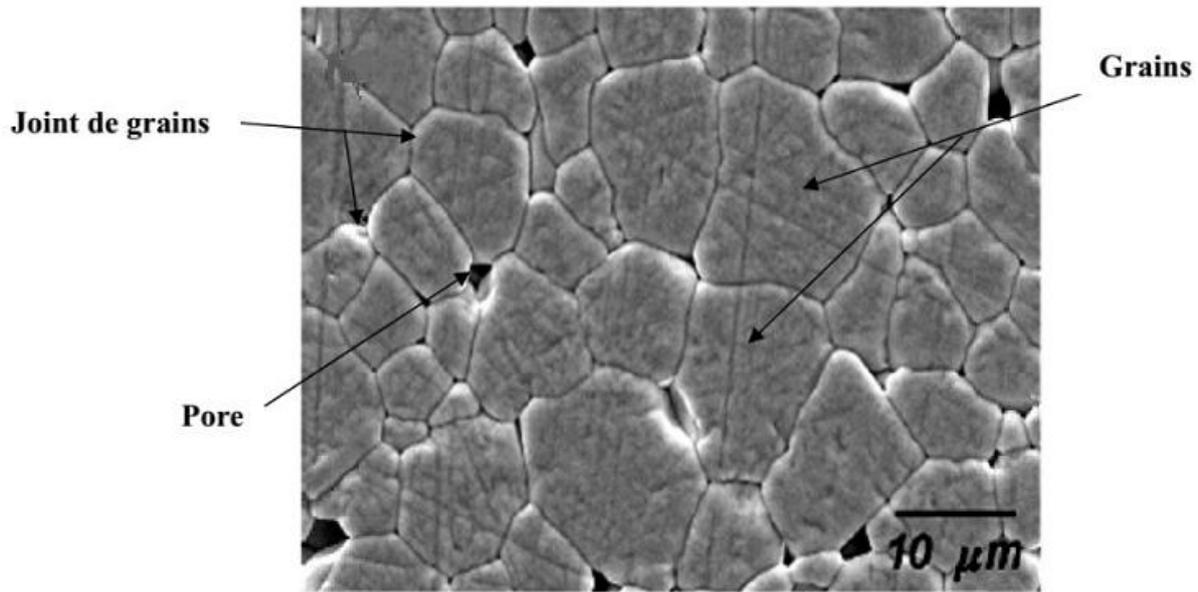


Figure I.1. Microstructure typique des céramiques.

### II.1.2. Liaison chimique

La cohésion entre les éléments constituant ces céramiques est assurée par des liaisons fortes, covalentes et/ou ioniques [4, 5], forment ainsi des composés hétéro polaires (réseaux d'anions et de cations). Le caractère iono-covalent de ces liaisons explique clairement les propriétés physiques et chimiques des matériaux céramiques. Les propriétés générales qui découlent de ces liaisons sont :

- Les liaisons ioniques et covalentes impliquent une bande de valence remplie et une bande de conduction entièrement vide. Ceci permet d'expliquer la mauvaise conductivité de l'électricité et de la chaleur par les céramiques. Donc on les utilise comme diélectriques et comme isolants thermiques.

- Les liaisons ioniques et covalentes sont des liaisons particulièrement stable et forte, ce qui rend les températures de fusion des céramiques très élevées. Donc on les utilise largement comme matériaux réfractaires.

### III. Les matériaux multiferroïques

Les matériaux multiferroïques sont des matériaux présentant des propriétés remarquables. Ces composés possèdent au moins deux ordres ferroïques parmi la ferroélasticité, la ferroélectricité, le ferromagnétisme [7]. Cette définition est généralement étendue pour inclure également les matériaux antiferroïques. Cette multifonctionnalité, en elle même, en fait une classe de matériaux attrayants pour les applications [8]. Les matériaux multiferroïques ont pour particularité de présenter la coexistence de plusieurs ordres ferroïques. On peut envisager leur application dans de nouveaux dispositifs électroniques ou de spintronique performants, notamment où le magnétisme peut modifier l'état électrique d'un matériau et réciproquement [9]. Le couplage existant entre ces deux propriétés est le couplage magnétoélectrique. Il est d'usage d'étendre la définition de «matériaux multiferroïques» à tous les systèmes présentant un couplage entre un ordre ferroélectrique et un ordre magnétique, que ce dernier soit ferromagnétique, antiferromagnétique, etc. Les matériaux présentant ce couplage magnéto-électrique sont usuellement séparés en deux catégories : la première regroupe les matériaux où les transitions de phases des deux ordres sont indépendantes et la seconde catégorie regroupe les matériaux où la transition de phase ferroélectrique est liée à la mise en ordre magnétique [7].

#### III.1. Définition des ordres ferroïques

Avant de définir un matériau multiferroïque, il convient de définir les différentes propriétés ferroïques observables. Originellement, il existe trois types de propriétés ferroïques :

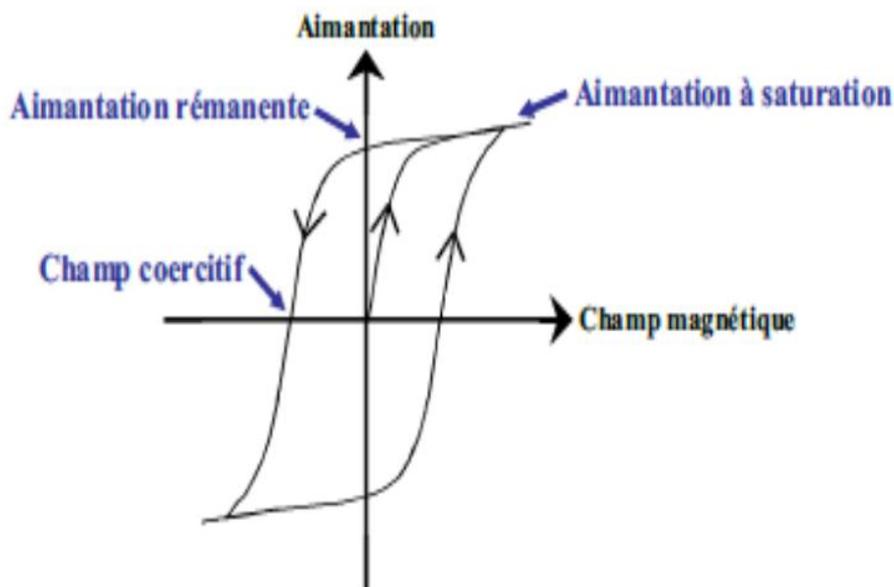
- La ferroélectricité.
- Le ferromagnétisme.
- La ferroélasticité.

Un cristal ferroélectrique possède une polarisation électrique spontanée stable et renversable qui se manifeste sous la forme de déplacements atomiques coopératifs. Un cristal ferromagnétique montre une aimantation spontanée stable et renversable due au phénomène quantique d'échange [7]. Les composés ferroïques ont des similarités de comportement : ils présentent tous un cycle d'hystérésis dénotant le contrôle d'une de leur caractéristique

physique par un champ extérieur, avec la présence rémanente ou spontanée en champ nul et un renversement possible de cette caractéristique physique. Cependant, leurs propriétés sont bien distinctes et ont des origines de mise en ordre différentes [6].

### III.1.1. Ferromagnétisme et antiferromagnétisme

Un composé ferromagnétique est caractérisé par l'existence d'une aimantation spontanée  $M_S$  qui peut être retournée par l'application d'un champ magnétique  $H$ . Le cycle d'aimantation d'un composé ferromagnétique est présenté sur la Figure I.2. Dans la phase paramagnétique haute température les moments magnétiques des atomes sont orientés aléatoirement. A une température inférieure à la température de Curie  $T_C$  les moments magnétiques s'alignent parallèlement entre eux, dans la même direction, et une aimantation macroscopique spontanée en résulte. L'application d'un champ magnétique oriente progressivement les moments dans la direction du champ. Quand tous les domaines sont orientés, l'aimantation à saturation est alors obtenue. Quand le champ appliqué redevient nul l'aimantation décroît jusqu'à l'aimantation rémanente  $M_R$ . Un certain champ coercitif  $H_C$  est ensuite nécessaire pour réduire l'aimantation à zéro [6].

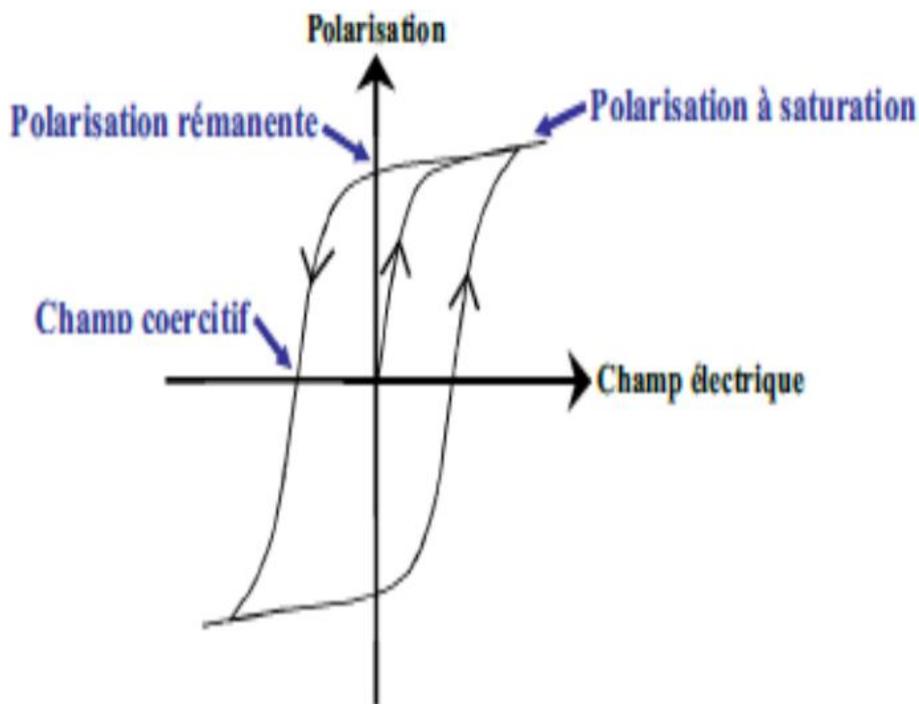


**Figure I.2.** Cycle d'aimantation d'un composé ferromagnétique [6].

Les moments magnétiques peuvent aussi s'ordonner différemment, également parallèlement les uns aux autres, mais dans des directions opposées entre premiers voisins, de façon à ce que le moment total soit nul. Le composé est alors antiferromagnétique. La transition paramagnétique - antiferromagnétique se déroule à la température de Néel  $T_N$  [6].

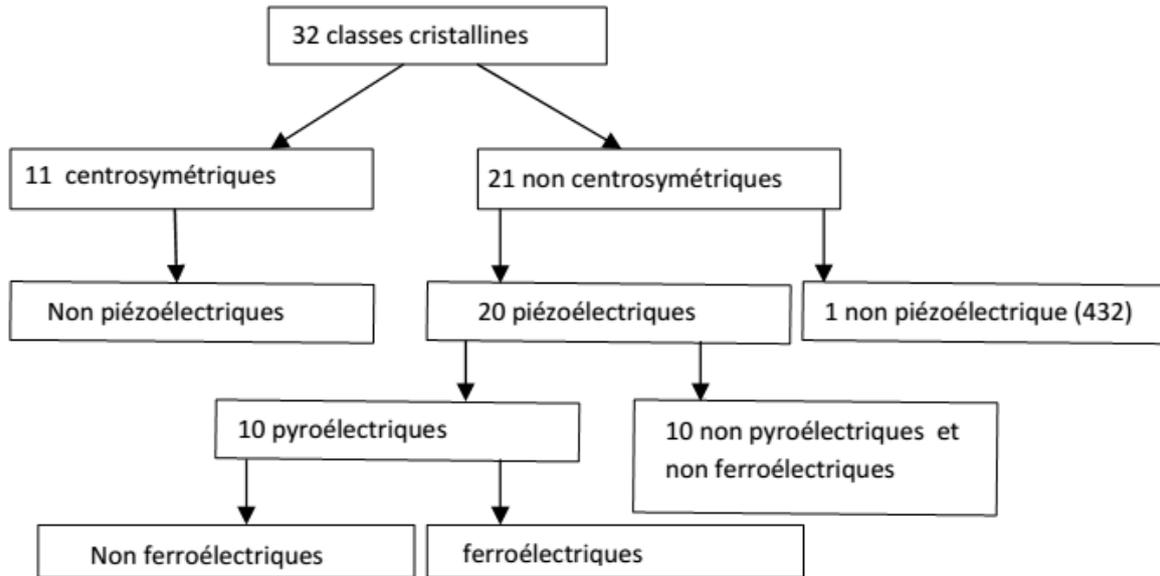
### III.1.2. Ferroélectricité

Un composé ferroélectrique est caractérisé par l'existence d'une polarisation spontanée  $P_s$ , qui peut être retournée par l'application d'un champ électrique  $E$ . Le cycle de polarisation d'un composé ferroélectrique est présenté sur la Figure I.3. Ce cycle d'hystérésis ressemble fortement à celui d'un cycle d'aimantation. L'existence d'un moment électrique est directement liée à la structure cristalline du composé. La polarisation macroscopique provient de l'existence d'un moment dipolaire entre ions de signes opposés à l'échelle microscopique et du déplacement des cations par rapport au barycentre des anions. Un composé ferroélectrique est nécessairement de structure non centrosymétrique [6].



**Figure I.3.** Cycle de polarisation d'un composé ferroélectrique [6].

Un composé non centrosymétrique peut posséder différentes propriétés électriques selon son groupe de symétrie (Figure I.4.). Les composés ferroélectriques sont un sous-groupe des composés pyroélectriques (dont la polarisation spontanée varie avec la température) qui appartiennent eux-mêmes aux groupes polaires des composés piézoélectriques (pour lesquels un champ électrique induit une déformation, ou inversement une contrainte mécanique entraîne une polarisation électrique). Un composé ferroélectrique est ainsi pyroélectrique et piézoélectrique, mais l'inverse n'est pas exact. [6]



**Figure I.4.** Propriétés électriques des différents groupes ponctuels de symétrie [6].

### III.1.3. Transitions ferroïques et non-ferroïques

La plupart des transitions de phase structurales dans les cristaux impliquent un changement de la symétrie du système, c'est à dire un changement du groupe d'espace. Il existe cependant quelques cas où la transition s'effectue entre deux phases de même symétrie. On les appelle transitions de phase isostructurales (ou équisymétriques). Parmi les transitions avec changement de symétrie, nous devons distinguer celles où ce changement de symétrie s'effectue avec relation de groupe à sous groupe, et celles où ce changement s'effectue entre deux groupes d'espace ne présentant pas de relation de groupe à sous-groupe. Dans ce dernier cas, il n'est pas possible de construire les deux structures sur la base d'éléments de symétrie communs. Lors de ce type de transition, dite reconstructive, généralement du premier ordre, le passage de la phase haute température à basse température est brutale. Les transitions de phase s'effectuant avec relation de groupe à sous-groupe, il convient de distinguer trois familles:

- **Les transitions équitranslationnelles :** Le groupe des translations  $T$  est conservé, et le changement de symétrie implique la perte d'un certain nombre d'éléments de symétrie de rotation, ce qui entraîne un changement de la classe cristalline.
- **Les transitions isoclasses :** La classe cristalline est ici conservée, mais il se produit une modification du groupe des translations  $T$ . Ces transitions entraînent une multiplication du volume de la maille élémentaire et par conséquent, sont pilotées par

une représentation irréductible appartenant à un point de l'espace réciproque autre que le centre de la zone de Brillouin. Le plus souvent il s'agit d'un point de bord de zone.

- **Les transitions mixtes** : Ces transitions de phase mettent en jeu à la fois un changement de la classe cristalline et un changement du groupe des translations (multiplication du volume de la maille élémentaire) et sont pilotées par une représentation irréductible appartenant à un point autre que le centre de zone.

Selon la nature et l'évolution des propriétés physiques qui émergent lors des transitions de phase, on distingue en particulier :

- Les transitions ferroïques : Ces transitions de phase impliquent un changement de la classe cristalline. Ce terme regroupe donc les transitions de phase équitranslationnelles et les transitions mixtes. Les transitions ferroïques permettent l'instauration d'un paramètre d'ordre (ex: polarisation, aimantation ou déformation élastique).
- Les transitions non ferroïques, qui s'effectuent sans changement de classe cristalline, c'est à dire des transitions isoclasses [9].

### III.1.4. Coexistence et couplage des propriétés ferroïques

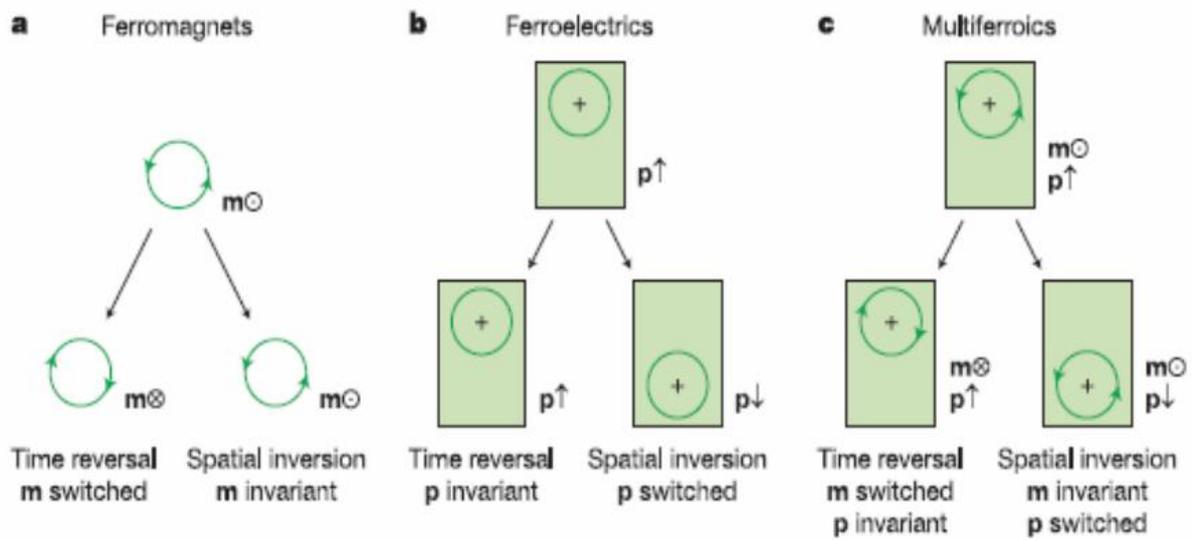
Les chercheurs se sont intéressés ces dernières années à étudier les matériaux qui possèdent simultanément l'ordre ferromagnétisme, ferroélectrique et ferroélastique, l'enjeu étant la mise au point de matériaux avec plusieurs «fonctions» couplées. Cependant, les matériaux dans lesquels le ferromagnétisme et ferroélectricité non seulement coexistent mais sont intimement liés, ont été beaucoup moins étudiés. La synthèse et l'étude de ces nouveaux matériaux sont d'une grande importance technologique et fondamentale. Par exemple, l'aimantation pourrait être maîtrisée à l'aide d'un champ électrique, la polarisation pourrait être modifiée par l'action d'un champ magnétique ou d'une contrainte mécanique. Les principaux types de couplage des paramètres d'ordre sont les suivants : l'effet magnétoélectrique, la piézoélectricité, le piézomagnétisme, l'électrostriction et la magnétostriction. Durant ces dernières années, l'intérêt pour ces matériaux multifonctionnels s'est accru, avec comme cible l'obtention d'un matériau présentant ces propriétés couplées, avec une température de transition plus proche de celle ambiante. Les enjeux sont importants tout particulièrement au niveau de la technologie des mémoires et des applications pour l'énergie : on pourrait envisager des mémoires ferroélectriques, ferromagnétiques, l'utilisation des composés à magnétorésistance géante dans les processus de lecture/écriture des données,

l'élaboration de supercondensateurs permettant de stocker une grande quantité d'énergie et de la restituer dans des temps très courts, etc [10].

### III.2- Les Multiférotiques

#### III.2.1. Multiferroïques ferromagnétiques-ferroélectriques

La coexistence d'ordres ferromagnétique et ferroélectrique dans un matériau, restreint les propriétés structurales et physiques de ce composé, limitant le nombre de candidats potentiels. Nous faisons par la suite un court rappel des principaux facteurs qui limitent la coexistence de ces deux ordres ferroïques dans un matériau.



**Figure I.5.** Le retournement temporel et spatial-symétrie d'inversion dans (a) ferromagnétiques, (b) Ferroélectriques et (c) Multiferroïques [11]

Une des principales conditions pour l'existence simultanée du ferromagnétisme et de la ferroélectricité est la symétrie (voir Figure I.5.). Afin d'assurer la mise en place d'un ordre ferroïque, la structure de haute symétrie devrait permettre la transition vers une phase de moins basse symétrie, sans centre de symétrie. Parmi les 122 groupes de Shubnikov, il n'existe que 31 groupes de symétrie qui permettent l'apparition d'une polarisation électrique spontanée, et 31 groupes pour les matériaux présentant un ordre magnétique à longue portée. Seulement 13 groupes sont communs pour les deux séries, limitant le nombre de structures cristallographiques, possibles de manifester simultanément le ferromagnétisme et la ferroélectricité. La configuration électronique, limite également le nombre de matériaux ferromagnétiques ferroélectriques. En effet, en général la ferroélectricité implique dans les matériaux (comme les pérovskites de type  $(ABO_3)$ ) la présence d'éléments de transition de configuration électronique  $d^0$ . Le ferromagnétisme quant à lui, nécessite des ions possédant

des couches d partiellement remplies d<sup>n</sup>. Certaines équipes ont donc tenté d'induire du ferromagnétisme dans des composés ferroélectriques en remplaçant certains des cations d0 du site B de la pérovskite par des cations magnétiques dn . En dépit de ces limitations, il existe un certain nombre des matériaux multiferroïques dans lesquels les deux paramètres d'ordre apparaissent simultanément. Ces matériaux se classifient en deux groupes : les multiferroïques de type I et ceux de type II. La classe de multiferroïques de type I comporte les matériaux pour lesquels la mise en place d'ordres magnétique/électrique se fait séparément, malgré l'existence d'un faible couplage entre les deux paramètres d'ordre. Pour les multiferroïques de type II la ferroélectricité est induite par le magnétisme, conduisant à un fort couplage entre eux. Beaucoup de travaux sont actuellement en cours et proposent différents mécanismes pour expliquer ce couplage. Comme exemple, on peut citer, l'asymétrie de charges créée par les paires d'électrons non-appariés (BiFeO3), la non-centrosymétrie issue de l'ordre de charge (Pr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> , LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), la ferroélectricité induite par réarrangement géométrique (YMnO<sub>3</sub>), ou bien l'effet Dzyaloshinskii-Moriya inverse (TbMnO<sub>3</sub>) [10].

### III.2.2. Conception de nouveaux multiferroïques

#### III.2.2.1- Matériaux massifs

La relative rareté des multiferroïques massifs incite la communauté des sciences des matériaux à mettre en oeuvre ses savoir-faire afin de concevoir de nouvelles matrices multiferroïques. Celles-ci sont susceptibles de fournir les éléments expérimentaux décisifs qui permettront une compréhension fondamentale de la multiferroïcité. La dualité des propriétés s'est naturellement transcrite dans les approches concernant l'élaboration de nouveaux multiferroïques :

##### a- **Induire la ferroélectricité dans des matériaux ferromagnétiques**

Dans les matériaux multiferroïques les plus étudiés à l'heure actuelle (type TbMnO<sub>3</sub>, une polarisation ferroélectrique résulte d'un arrangement hélicoïdal de l'ordre ferromagnétique. Des études fondamentales impliquant principalement la symétrie relative des différents paramètres d'ordre sont nécessaires pour mieux comprendre un couplage éventuel. Par ailleurs l'expérience accumulée dans le domaine des systèmes à électrons fortement corrélés (en particulier manganites à magneto-résistance géante) devrait permettre d'orienter la recherche de nouvelles compositions multiferroïques.

##### b- **Induire le ferromagnétisme dans des matériaux ferroélectriques**

La ferroélectricité, en tant que propriété de réseau, est extrêmement sensible à la substitution chimique, à la microstructure. De nombreuses études ont montré comment

ces paramètres peuvent améliorer ou altérer la réponse ferroélectrique. Dans cette optique, l'introduction d'espèces magnétogènes au sein d'un ferroélectrique représente un vrai défi car :

- La concentration en espèces paramagnétiques doit être suffisamment importante pour permettre l'établissement d'interactions ferromagnétiques à longue portée
- L'introduction d'espèces magnétogènes dans la matrice ne doit pas remettre en cause les corrélations à longue portée à l'origine de la ferroélectricité
- La matrice ferroélectrique et le sous-réseau magnétique doivent interagir afin d'obtenir un couplage Les énergies significatives mises en jeu dans l'établissement de la ferroélectricité permettent d'obtenir une propriété qui s'exprime à des températures bien supérieures à l'ambiante. L'introduction d'espèces magnétogènes altère inévitablement la ferroélectricité, diminuant fréquemment la température de transition et la polarisation. Cependant, dans la mesure où la matrice initiale devient ferroélectrique à suffisamment haute température, il reste tout à fait envisageable d'obtenir des propriétés multiferroïques s'exprimant au voisinage de la température ambiante. Divers matériaux conçus suivant ce type d'approche ont révélé un potentiel significatif sur le plan de leurs propriétés magnétoélectriques, confirmant expérimentalement la pertinence de cette approche. Outre les approches expérimentales, le développement des matériaux multiferroïques massifs progresse également par le biais des calculs théoriques [12]

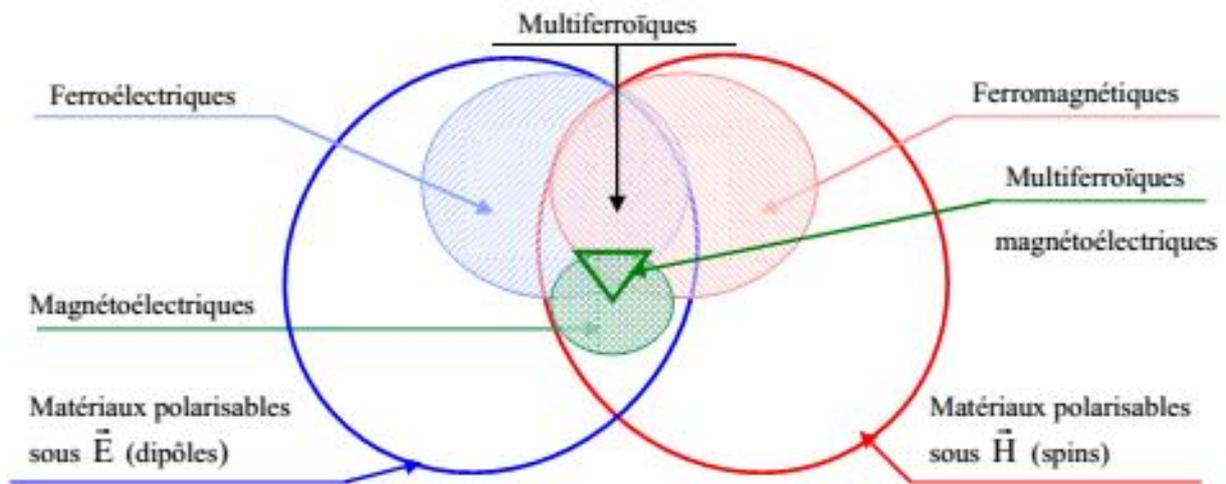
### III.2.2.2 Composites multiferroïques

Suivant la même approche que celle adoptée pour les couches minces extrinsèques, il est possible de réaliser des composites tri-dimensionnels alliant des composés ferroélectriques et des composés ferromagnétiques. Un couplage multiferroïque artificiel peut résulter d'une part du mélange intime et d'autre part des interfaces étendues entre les deux composantes. Cependant, comme l'ont montré les premiers travaux réalisés entre 2003 et 2005, un mélange aléatoire de grains au sein d'un composite standard n'est pas à même de produire un couplage multiferroïque efficace et reproductible [13].

### III.3. L'effet magnétoélectrique

On appelle effet ME la modification du moment magnétique induite par un champ électrique ou, réciproquement, la variation de la polarisation électrique sous l'effet d'un champ magnétique. Pour formaliser cette définition, effectuons un développement en série de l'énergie libre  $F$  en fonction des champs électrique  $E$  et magnétique  $H$ . Les applications

potentielles de l'effet magnétoélectrique sont nombreuses et les plus importantes concernent sans doute le stockage d'informations. Les applications des matériaux ferroélectriques et ferromagnétiques dans le domaine informatique sont bien connues. Les premiers peuvent mémoriser une polarisation induite par un champ électrique, tandis que les seconds sont couramment utilisés pour enregistrer des informations dans les disques durs. Les matériaux simultanément ferroélectriques et ferromagnétiques sont particulièrement intéressants dans ce contexte, car ils héritent évidemment des propriétés des deux classes de matériaux. Par conséquent, ils conviennent au même type d'applications, mais l'étude du couplage ME pourrait être à la base d'autres dispositifs. Citons par exemple des mémoires permettant de stocker plusieurs états définis par les polarisations électriques et l'orientation des spins (voir Figure I.6.). Ceci permettrait notamment une augmentation de la densité de stockage voire même le passage vers une informatique non binaire. Même si la polarisation et le champ magnétique n'évoluent pas de façon indépendante, on peut néanmoins en tirer profit si on sait prévoir le couplage ME ayant lieu. En effet, on peut imaginer d'écrire l'état d'un bit grâce à un champ électrique et de lire une information contenue dans l'orientation du champ magnétique associé. Cette façon de procéder pourrait par exemple diminuer les temps d'accès des disques dur actuels [17]



**Figure I.6.** Illustration du champ d'investigation des familles de matériaux pour sélectionner des multiferroïques magnétoélectriques d'après [14].

### III.4. Applications des matériaux multiferroïques

Les matériaux multiferroïques et magnétoélectriques peuvent être utilisés dans de nombreuses applications. Les propriétés des composés multiferroïques peuvent être utilisées individuellement, soit dans les applications classiques des composés ferroélectriques (FeRAM

– Ferroelectric Random Access Memory, capacités à haute constante diélectrique, FeFET – Ferroelectric Field Effect Transistor...) ou soit dans les applications classiques des composés magnétiques, dont les MRAMs (Magnetoresistive Random Access Memory).

Les matériaux magnétoélectriques peuvent aussi être utilisés dans des applications qui combindraient les deux propriétés. D'un point de vue technologique, le contrôle mutuel des propriétés électriques et magnétiques offre des possibilités très attractives pour des capteurs et des mémoires pour la microélectronique. Des recherches sont en particulier effectuées sur les applications possibles en spintronique, qui n'utilise non plus la charge des électrons comme en électronique classique, mais les spins et leurs moments magnétiques. Les matériaux multiferroïques ou magnétoélectriques peuvent faire partie des dispositifs de spintronique et par exemple des systèmes à vannes de spins et des jonctions tunnel magnétoélectriques MMFI-M (Métal - Isolant MultiFerroïque - Métal) composées d'une couche barrière multiferroïque de taille nanométrique entre deux électrodes métalliques.

Un des intérêts essentiels est le contrôle du retournement de l'aimantation par un champ électrique. Il serait par exemple possible de stocker des informations sur des mémoires magnétiques par un champ électrique, puis de lire les informations magnétiquement en utilisant une mémoire magnétoélectrique MERAM. Ceci permettrait de combiner la robustesse d'un stockage magnétique, moins sensible aux perturbations extérieures, avec la précision d'une écriture électrique. Les champs magnétiques élevés ne seraient plus nécessaires pour l'écriture magnétique. Actuellement, c'est le passage d'un courant qui permet de créer un champ magnétique pour le contrôle de l'aimantation dans une mémoire MRAM. La miniaturisation de telles mémoires devient difficile, notamment à cause de fortes densités de courant créées (problème de chauffage). Utiliser l'effet magnétoélectrique pour contrôler le renversement magnétique par un champ électrique serait très intéressant. Une autre application potentielle des matériaux multiferroïques serait l'utilisation de mémoires à 4 états dans un seul bit, combinant deux états possibles pour l'aimantation M et deux états possibles pour la polarisation électrique P [6,15].

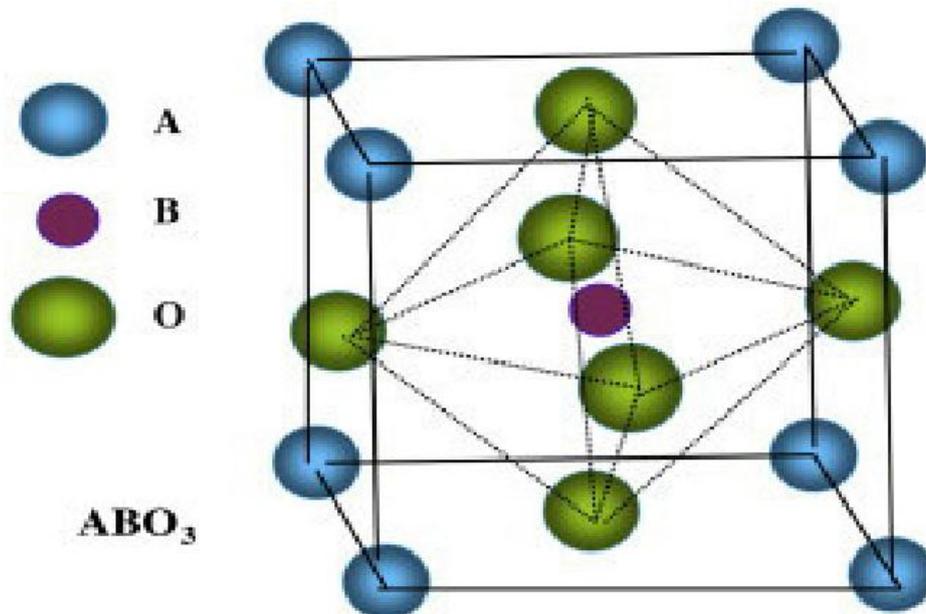
#### **IV. La structure pérovskite**

Les pérovskites forment une large famille de matériaux cristallins dont le nom dérive d'un minéral naturel : le titanate de calcium ( $\text{CaTiO}_3$ ) identifié par le minéralogiste russe **L. A. Perovski**. On désigne sous la dénomination générique de pérovskite un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique  $\text{ABO}_3$  [16]. La maille prototype contient une seule molécule  $\text{ABO}_3$  Avec :

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

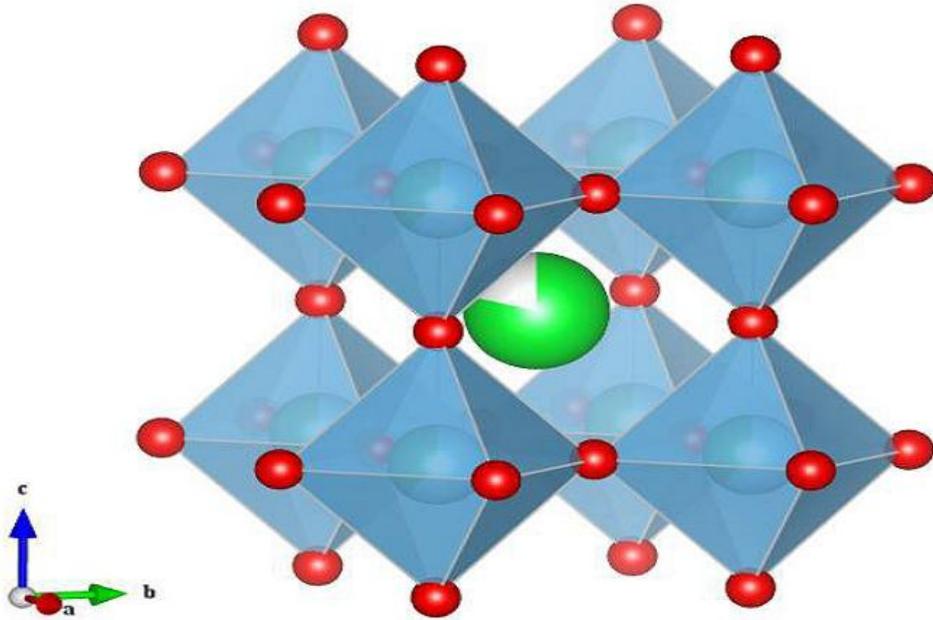
La structure pérovskite idéale [17] présente une maille cubique simple où :

- les atomes A occupent les sommets des cubes.
- les atomes B occupent les centres des cubes.
- les atomes d'oxygène O occupent les faces des cubes. (Figure I.7).



**Figure I.7.** Maille élémentaire de la structure pérovskite ABO<sub>3</sub>.

On peut également obtenir le même réseau par une répétition de structure cubique où les atomes A occupent le centre du cube, les atomes B les sommets et les atomes d'oxygènes le milieu des arêtes du cube (Figure I.8) [18].



**Figure I.8.** Représentation du réseau tridimensionnel d’octaèdres.

On distingue deux types de structures pérovskites selon les atomes qui occupent les sites A et B :

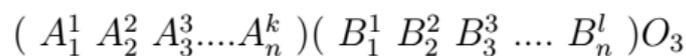
- Les pérovskites simples, dont les sites A et B sont respectivement occupés par un seul type d’atomes :  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{KNbO}_3$ ,  $\text{BiFeO}_3$ . . . etc.
- Les pérovskites complexes, dont l’un des deux sites A et B sont occupés par deux types d’atomes :  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  (BNT),  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{1/3}\text{O}_3$  (PMN),  $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  (KBT). Les deux sites A et B pouvant aussi être substitués simultanément :  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$  (PCZT) .

#### IV.1. Condition de stabilité de la structure pérovskite

Pour qu’un composé de formule générale  $(\text{A}_1\text{A}_2\text{A}_3 \dots \text{A}_n)(\text{B}_1\text{B}_2\text{B}_3 \dots \text{B}_m)\text{O}_3$ , dont la plus simple est  $\text{ABO}_3$ , possède la structure pérovskite, il doit satisfaire trois types de conditions [19] :

##### IV.1.1. Condition d’électro neutralité

Soit le composé de structure pérovskite suivant :



Où k et l’indiquent les catégories des cations A et B correspondant.

$$\sum_{i=1}^k X_{A_i} n_{A_i} + \sum_{j=1}^l X_{B_j} n_{B_j} = 6$$

Avec :

- $X_{A_i}$  : La fraction de moles au cation  $A_i$ .
- $X_{B_j}$  : La fraction de moles au cation  $B_j$ .
- $n_{A_i}$  : Nombre de valence de cation  $A_i$ .
- $n_{B_j}$  : Nombre de valence de cation  $B_j$ .

#### IV.1.2. Condition Stœchiométrique

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

$$\sum_{j=1}^l X_{B_j} = 1; 0 \leq X_{B_j} \leq 1$$

#### IV.1.3. Condition Géométrique

Des déformations ont pu être parfois observées dans la structure de type pérovskite en effet la nature de cette structure dépend de la taille respective des cations A et B et de l'anion. Par exemple, lorsque le rayon ionique du gros cation est inférieur à celui de l'anion, la structure se déforme afin de diminuer la coordination de ce cation et par la même, stabiliser une phase déformée [20]. Donc la stabilité de la pérovskite déformée dépend d'un facteur de tolérance attribué à Goldschmidt :

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

Où  $R_A$ ,  $R_B$  et  $R_O$  sont les rayons ioniques de A, B et O. Pour que la structure obtenue soit stable, il faut que le facteur « t » soit compris entre 0,88 et 1,09. Le facteur « t » vaut 1,058 pour  $BaTiO_3$  (avec les rayons ioniques de Shannon et Prewitt).

Il est avantageux que les cations A et B soient en contact avec les anions  $O^{-2}$  pour former une structure stable. Donc, la structure est d'autant plus stable que le facteur t se rapproche de l'unité, en plus lorsque  $t > 1$  la phase ferroélectrique sera stable par contre si  $t < 1$  se anti ferroélectrique devient la plus stable [21]. Le rayon de l'ion B dans l'intervalle de 0.6 – 0.7 Å, semble être une condition favorable pour produire la ferroélectricité.

## V. Le composé $\text{BiFeO}_3$

### V.1. La structure cristallographique de $\text{BiFeO}_3$ (BFO)

A température ambiante,  $\text{BiFeO}_3$  cristallise sous forme massive selon une maille rhomboédrique de groupe d'espace  $R3c$  et conserve cette symétrie, jusqu'à ce qu'il se décompose vers  $780^\circ\text{C}$  [21]. Cependant, cette décomposition est lente et on peut observer une transition de phase vers  $830^\circ\text{C}$  [22]. Une étude récente menée par spectrométrie Raman [23] a montré que cette transition s'effectuait de la symétrie rhomboédrique  $R3c$  vers la symétrie cubique prototype à cette température. Celle-ci correspond donc à la température de Curie de ce composé. Ainsi, BFO est ferroélectrique jusqu'à  $830^\circ\text{C}$  et paraélectrique au-delà de cette température.

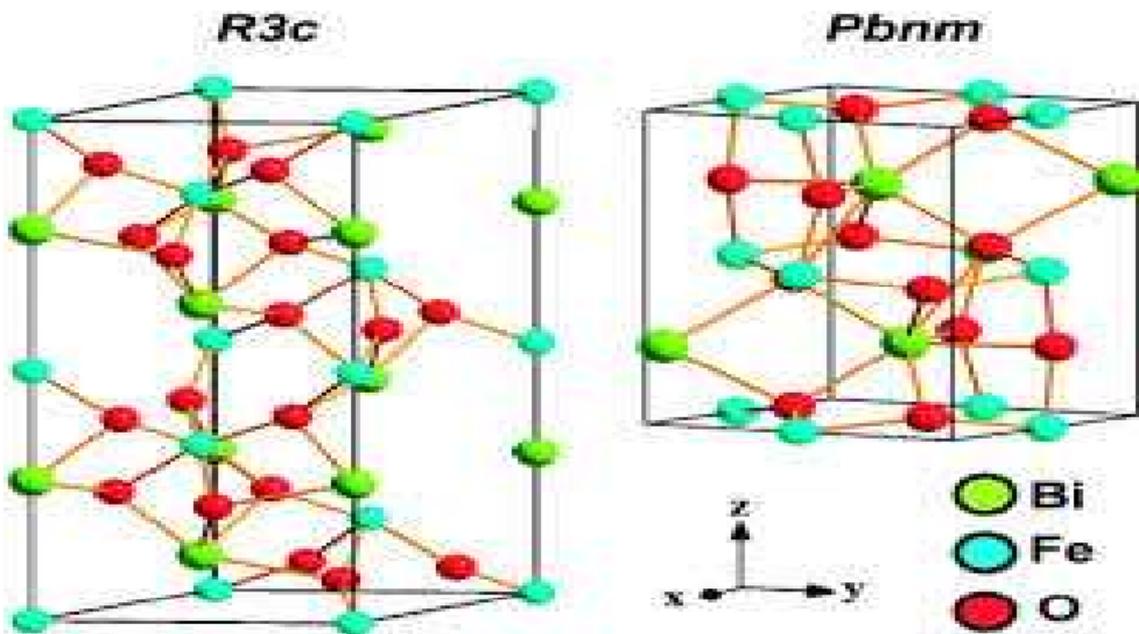


Figure I.9. La structure cristallographique de  $\text{BiFeO}_3$

### V.2. Propriétés de $\text{BiFeO}_3$

#### V.2.1. Propriétés optiques

Les propriétés optiques de ce matériau font état d'absorption dans le domaine du visible. Celle-ci est liée à une énergie de bande interdite de 1.8 eV à température ambiante correspondant à l'absorption théorique des longueurs d'onde inférieures à 443 nm. Cette caractéristique confère au BFO une couleur allant du jaune au brun selon la pureté des cristaux

### V.2.2. Propriétés multiferroïques

Le ferrite de bismuth (BFO) est un matériau de choix pour l'étude des multiferroïques, car c'est l'un des rares oxydes dans lequel les ordres ferroélectrique et magnétique couplés entre eux, coexistent à température ambiante. La ferroélectricité du BFO est due à la distorsion pseudo-cubique de la structure pérovskite entraînant un déplacement des cations  $\text{Bi}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  et une déformation des octaèdres d'oxygène. Ce déplacement est à l'origine de la séparation des barycentres des charges positives et négatives, impliquant une polarisation spontanée. La littérature recense des valeurs de polarisation allant jusqu'à  $100 \mu\text{C} / \text{cm}^2$  dans des nanocristaux de BFO, ce qui constitue l'une des plus élevées pour des matériaux de ce type.

### V.2.3. Propriétés électriques

Selon les mesures de conductivité, le  $\text{BiFeO}_3$ , présente bien un comportement semi conducteur thermiquement actif. De plus sa conductivité augmente avec le pouvoir oxydant de gaz du recuit réalisé. Cela induit la réaction de défaut pour les plus forte pression d'oxygène, ce qui facilite la conduction suite à l'augmentation de nombre de porteurs de charges (électron ou trous électronique).

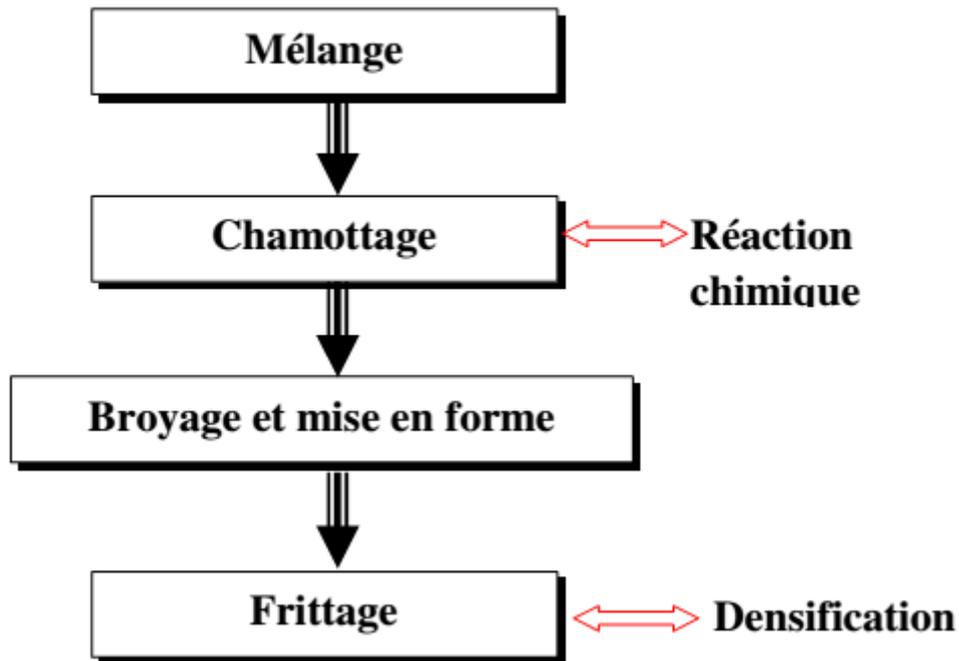
## V.3. Méthodes de synthèse de $\text{BiFeO}_3$

De nombreuses techniques ont été utilisées dans la synthèse des nanoparticules d'oxyde de ferrite de bismuth. On distingue la voie solide et la voie liquide.

### V.3.1. Synthèse par voie solide

Ce procédé est simple à mettre en œuvre et très utilisé dans l'industrie. Il consiste à faire réagir à hautes températures un mélange d'oxydes et/ou de carbonates des différentes espèces à introduire. Le mélange des espèces s'effectue en milieu alcoolique dans des bols en téflon à l'aide d'un broyeur en présence de billes de zircone, pour obtenir une poudre plus homogène [24,25]. La poudre obtenue est calcinée à des températures élevées, puis broyée.

La synthèse des céramiques par voie solide comporte quatre étapes principales à fin d'aboutir à des matériaux denses de composition et de structure bien déterminées comme l'indique l'organigramme de la Figure I.10.



**Figure I.10.** Etapes de synthèse des céramiques par voie solide

#### **V.3.1.1. Mélange**

Les poudres de départ (oxydes et carbonates) sont pesées et mélangées en quantités stœchiométriques en respectant l'équation de la réaction. Ce mélange peut se faire en milieu alcoolique (éthanol) dans des jarres en agate pendant quelques heures à l'aide d'un broyeur planétaire. Au cours de cette première étape, on assure simultanément une répartition uniforme et un broyage des précurseurs, en particulier lorsque leurs granulométries sont très différentes.

#### **V.3.1.2. Chamottage**

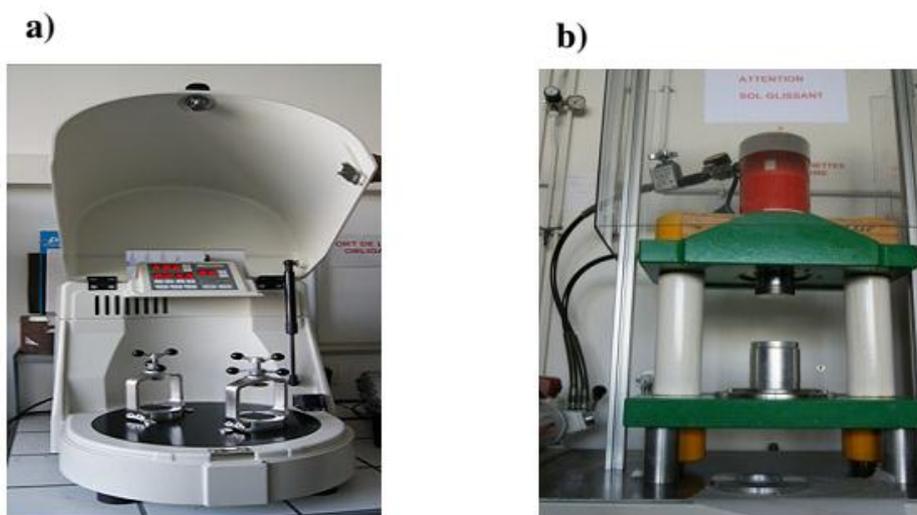
Le chamottage consiste à faire réagir à haute température le mélange des poudres ainsi obtenu pour avoir un matériau de composition et de structure cristalline bien définies. Ce traitement thermique est réalisé sous une atmosphère d'oxygène et s'accompagne d'une perte de masse à cause de dégagement gazeux de  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  pendant la réaction chimique donnant lieu à la phase  $\text{ABO}_3$ .

Les principaux paramètres du chamottage sont la vitesse de montée en température, la température et la durée du palier de calcination et la rampe de refroidissement.

#### **V.3.1.3. Broyage et mise en forme**

La chamotte formée à haute température est constituée d'agglomérats. Elle est alors broyée pour diminuer la taille des grains d'abord à sec à l'aide d'un broyeur à boule vibrante

puis en milieu alcoolique avec un broyeur planétaire dans deux jarres contenant chacune une dizaine de billes en agate (Figure I.2a) . La taille des particules diminue avec la durée de broyage et peut atteindre une valeur limite de l'ordre de  $1\mu\text{m}$  au bout d'une heure. Après avoir séché la chamotte (mise à l'étuve pendant 24h à  $100^\circ\text{C}$ ), des pastilles de forme cylindrique de 8 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur sont faites à l'aide d'une pastilleuse par pressage uniaxial variant de 1.5 à 2 tonnes par  $\text{cm}^2$  (Figure I.2b).

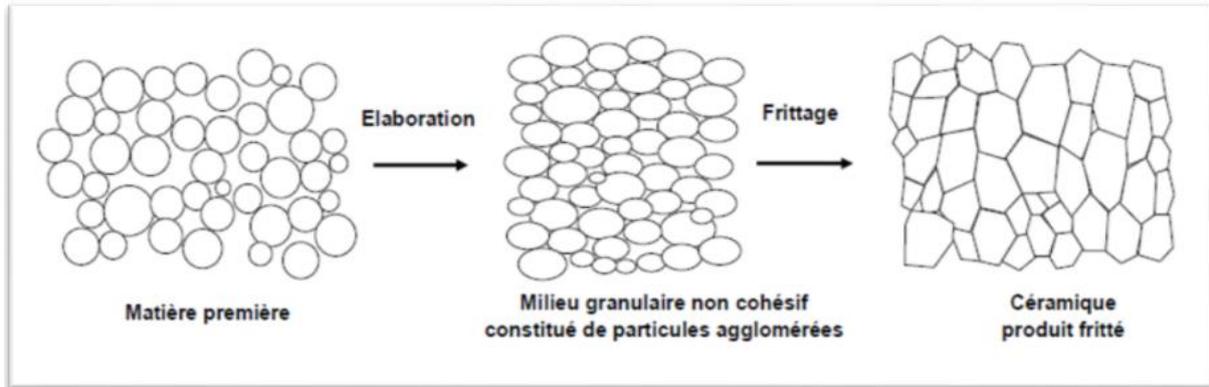


**Figure I.11.** (a) Broyeur planétaire permettant le broyage et le mélange des poudres dans un milieu éthylique sous l'effet de la rotation des deux jarres (200 à 500 tours /min). (b) Presse uniaxiale

### V.3.1.4. Frittage

Le frittage est un traitement thermique qui se produit à une température inférieure à la température de fusion du matériau sous un flux d' $\text{O}_2$  (pour éviter les défauts de stœchiométrie et les lacunes d'oxygène). Il permet la densification de la céramique en faisant croître les grains, diminuant ainsi la porosité. Ce traitement thermique est considéré comme un processus thermodynamiquement irréversible et s'accompagne par une diminution de l'énergie de surface (surface libre des grains puis surfaces des pores ouverts et fermés).

Le cycle d'élaboration d'une céramique est représenté schématiquement sur la Figure I.12.



**Figure I.12.** Schéma présentant le processus de fabrication des céramiques.

### V.3.2. Synthèse par voie liquide

Les procédés par voie liquide permettent l'obtention de poudres à répartition chimique homogène, formées de grains de faible taille et ayant une distribution granulométrique étroite. Parmi les procédés les plus courants on peut citer : la synthèse sol-gel, la synthèse par coprécipitation et la synthèse hydrothermale.

#### V.3.2.1. Méthode hydrothermale

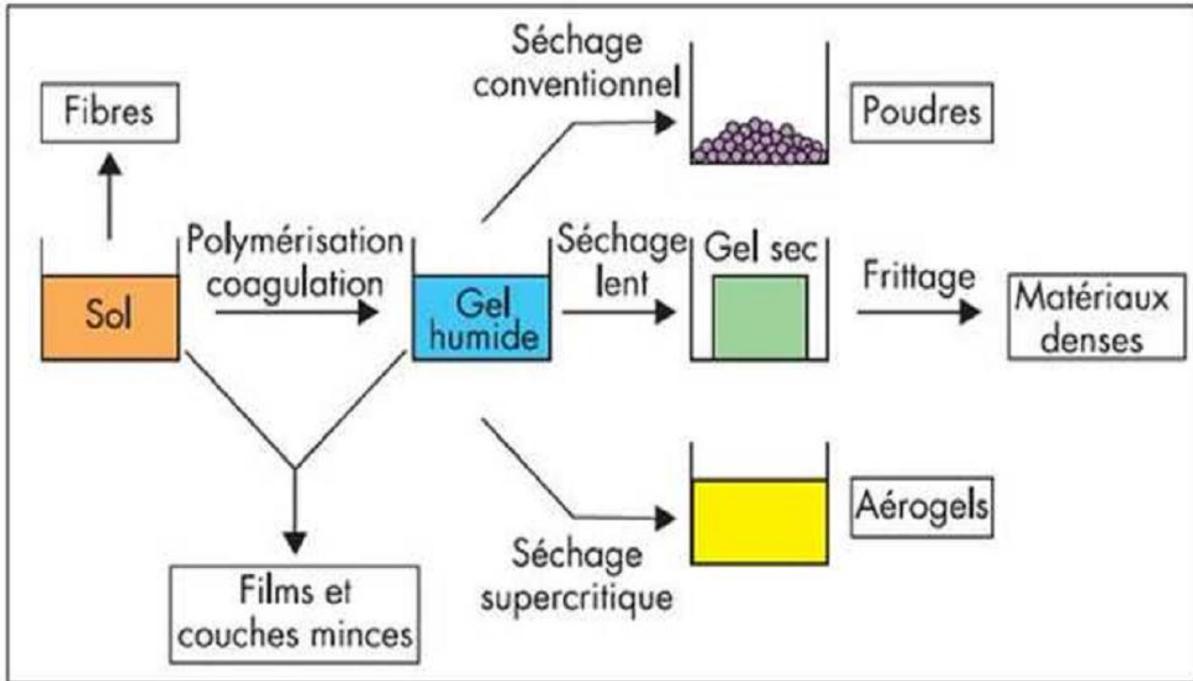
Le processus hydrothermal est défini comme étant une réaction hétérogène dans un système fermé «un autoclave», en présence des précurseurs solides tels que les chlorures et les nitrates et d'un solvant tel que l'eau distillée, solution aqueuse de la soude ou d'acide acétique, ...etc. Le mélange réactionnel est chauffé à une température comprise entre 100 et 300°C et une pression interne pouvant atteindre 150 bars. Ces conditions servent à dissoudre et à cristalliser les matériaux qui sont relativement insoluble dans les conditions de température et de pression normales (dans l'eau à basse température et pression atmosphérique) [26]. La synthèse hydrothermale est une méthode non coûteuse et très simple à réaliser. Elle présente beaucoup d'avantages tels que; l'obtention des produits très homogènes (poudres fines, grande pureté, bonne qualité cristalline, une stœchiométrie et une morphologie contrôlées...etc). Mais, elle possède également des inconvénients tels que la nécessité d'autoclave assez coûteux (recouverts de téflon), lenteur de la réaction, les conditions de pH du milieu qui doivent être légèrement basique,...etc. Du fait de ce grand nombre de paramètres, les réactions sont parfois non reproductibles et conduisent souvent à des produits polyphasés [27].

### V.3.2.2. Méthode de co-précipitation

La méthode de coprécipitation est une méthode largement utilisée, car elle ne demande pas de dispositifs compliqués. Elle consiste à précipiter simultanément au moins deux composants métalliques dans une solution. Le précipité obtenu est filtré, lavé, séché et calciné pour obtenir des oxydes mixtes. En pratique, on utilise le milieu basique concentré pour précipiter les ions réactifs. En outre, pour éviter l'hétérogénéité locale ou le changement de pH, les réactifs sont ajoutés simultanément, à faible concentration, goutte à goutte au milieu basique sous agitation magnétique [28]. Cette méthode a d'autres avantages comme la diffusion facile des réactifs et la bonne homogénéité. Mais comme tout procédé, elle présente aussi des inconvénients comme la difficulté de contrôler la stœchiométrie, qui provient des différences entre les produits de solubilité des réactifs.

### V.3.2.3. Méthode sol-gel

La méthode sol-gel est une voie de chimie douce permettant l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes formes (couche mince, poudre, fibre,...ect). Elle implique la transition d'un système de l'état liquide (« sol ») à l'état solide (« gel »). L'état liquide peut être constitué d'entités moléculaires ou de particules colloïdales [29] généralement obtenues à partir de sels métalliques ou de composés organométalliques. La transformation de l'état liquide à l'état solide se fait par des réactions chimiques d'hydrolyses, de condensations et de polymérisations à basses températures. Le solide obtenu est un réseau tridimensionnel à viscosité infinie appelé gel. Le gel humide est généralement séché puis désagglomérée dans un mortier avant d'être calciné. La calcination ou le chauffage intense sert aussi à décomposer les groupes alcoxydes ou les carbonates et permet le réarrangement de la structure du solide et sa cristallisation. Les principales étapes du procédé sol-gel sont résumées dans la Figure I.13.



**Figure I.13.** Etapes de synthèse par procédé sol-gel.

#### V.4. Applications du ferrite de bismuth (BFO)

Il existe de nombreuses applications potentielles dans le domaine des communications, le domaine des dispositifs optoélectroniques, micro-électromécaniques, ultra-rapides, la résonance ferromagnétique contrôlée par un champ électrique [30-32] et des cellules photoélectrochimiques [33]. On cite quelques applications potentielles de BFO :

##### V.4.1. Stockage de données

Le couplage magnétoélectrique de  $\text{BiFeO}_3$  à température ambiante nous offre une chance de l'utiliser dans des mémoires magnétoélectriques à accès aléatoire. Le  $\text{BiFeO}_3$  a non seulement une couche active magnétoélectrique, mais aussi il peut servir à forger la barrière. Dans les mémoires magnétoélectriques à accès aléatoire, le couplage magnéto-électrique fournit un champ électrique qui contrôle l'échange de couplage aux interfaces du ferromagnétique avec le multiferroïque [34].

##### V.4.2. Appareils optoélectroniques

Selon la théorie fonctionnelle de la densité d'échange filtrée, l'écart de bande de  $\text{BiFeO}_3$  est calculé comme 1.8 eV qui est en région visible [35]. Les résultats expérimentaux montrent que  $\text{BiFeO}_3$  a non seulement un écart de bande dans la région visible, mais il a également le potentiel d'afficher une réponse photo significative qui augmente avec l'augmentation des défauts comme les vacants en oxygène [36]. Donc, il est idéal de l'utiliser

dans l'application de LED, car il peut également être syntonisé en augmentant ou en diminuant la densité des sites vacantes d'oxygène et l'état d'oxydation du fer qui peut améliorer ses propriétés optiques [36].

### **V.4.3. Les applications photocatalytiques de BFO**

Des études récentes démontrent que les nanoparticules BFO présentent de bonnes activités photocatalytiques dans la région de la lumière visible, qui peut être utilisée comme nouvelle lumière visible ou et comme photocatalyseurs réactifs pour la dégradation des composés organiques. Zhu et al. [37] ont synthétisé des nanoparticules sphériques de BFO monocristallines de type pérovskite avec diamètres de 10 à 50 nm par voie hydrothermique à micro-ondes, qui présentait une activité photocatalytique efficace pour la dégradation de rhodamine B en solution aqueuse sous irradiation à la lumière visible. Gao et al. [38] ont également synthétisé des nanoparticules de BFO, qui ont favorisé le taux de dégradation de l'orange méthylique à un niveau élevé sous irradiation à la lumière visible. En outre, Yu et al. [39] ont rapporté que les nanoparticules de BiFeO<sub>3</sub> de la structure pérovskite présentaient également d'excellentes propriétés de détection des gaz, ce qui était potentiellement utile pour les capteurs de gaz de haute qualité [40].

### Références

- [1] L. Hamza. Étude, élaboration et caractérisation des céramiques piézoélectriques, Thèse de doctorat, Constantine (2011).
- [2] E. Boucher, Elaboration et caractérisation de céramiques PZT bi-substituées et Modélisation non linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique, Thèse de doctorat, Lyon (2002).
- [3] L. Jin, Broadband Dielectric Response in Hard and Soft PZT : Understanding Softening and Hardening Mechanisms, Lausanne (2011).
- [4] D.D.POLLOCK, physical properties of materials for engineers, CRC Press, boca Raton, (Florida), (1982) .
- [5] J.M.DORLOT, J.P.BAILON, J.MASOUNAVE, des matériaux, 2em édition, Montréal P 386, (1995).
- [6] I. Gelard, thèse doctorat d'état, Institut Polytechnique de Grenoble (2009)
- [7] J. Varignon, thèse doctorat d'état, Univ De Caen Basse-Normandie, (2011)
- [8] R. Haumont, P Berthet, thèse doctorat d'état, Univ De Paris Sud XI, (2012)
- [9] E. Castel, thèse doctorat d'état, Univ Bordeaux 1, (2009)
- [10] M. Ciomaga Hatnean, thèse doctorat d'état, Univ De Paris Sud XI, (2012)
- [11] R. Agnes McKinnon, thèse doctorat d'état, Univ Warwick, (2011)
- [12] F.Damay, structures cristalline et magnetique de composites, (2011)
- [13] M. Goffnet, thèse de licence, Univ De Liège, (2006)
- [14] H. Cao, A.G. Evans, Journal of the American Ceramic Society 77 N°7, 1783 (1994)
- [15] Ch. Simon, Matériaux multiferroiques: analyse de Landau des coefficients de couplages Magnétoélectriques, (2008).
- [16] Teresa. Oh, M-H. Kim. Phase relation and dielectric properties in  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{T iO}_3$  lead-free ceramics. Mat.Sci.Eng B, 132, 239, (2006).
- [17] Sébastien Quignon, Synthèse et caractérisations de couches minces de matériaux piézo-électriques sans plomb, Thèse de doctorat, Université de valenciennes et du hainaut Cambrésis ,2013.

- [18] Marie BOUSQUET, Croissance, caractérisations et étude des propriétés physiques de films minces du matériau ferroélectrique  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ , thèse doctorat, université de Limoges(2010).
- [19] N. Abdessalam, Étude des Propriétés diélectriques et piézoélectriques de la solution solide :  $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.45}\text{Ti}_{0.45}(\text{Zn}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{0.1}]\text{O}_3$ , Thèse de doctorat, Université de Biskra, (2006).
- [20] N. Bettahar, F.Hamzaoui, Cristallographie cours et exercice, Edition Elbayan, Alger, (2001). P 185.
- [21] H. ET A.Rebbah, Cristallographie de quelques structures de l'état solide, Office des publications universitaires, 1, Place Centrale de Ben Aknoun (Alger), Novembre 1988. P36.
- [22] E.M. Vogel and al. J. Am. Ceram. Soc. 60, 31-33, (1977).
- [23] [18] K.S. Chan and al. Appl. Catal. A. 107 201-227, (1994).
- [24] P.G. Dickens and al. Quart, Rev. Chem. Soc. 22, 30-44, (1968)
- [25] Y. Cao and al. « Low-heating solid-state synthesis and excellent gas-sensing properties of  $\alpha$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles ». Sensors and Actuators B: Chemical, 176: 618- 624, ( 2013).
- [26] K. J. Sreeramand al. «Template synthesis of highly crystalline and monodisperse iron oxide pigments of nanosize ». Materials Research Bulletin, 41(10): 1875-188, (2006).
- [27] A. Collomb and al. «synthèse de quelques oxydes mixtes de type  $\text{A}_6\text{B}_2\text{O}_6$  en milieu hydrothermal sous très haute pression. Journal of Solid State Chemistry, Volume 23, Issues 3-4, Pages 315-319, (1978).
- [28] R.E Riman and al. «Hydrothermal crystallization of ceramics. Annales de Chimie Science de Matériaux, Volume 27, Issue 6, Pages 15-36. Novembre- Décembre (2002).
- [29] G. Poncelet and al. «Preparation of catalysts III», Elsevier Science Publisher B.V. Amsterdam, (1983).
- [30] S. Saitzek. « Systemes multifonctionels de materiaux à base d'oxydes de cerium ou vanadium: capteur gaz ou emetteurs IR ». These de Docteur-Universite Sud Toulon-Var, (2005).
- [31] C. Shi and al., «The magnetic properties of  $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Fe}_{0.81}\text{M}_{0.09}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$  solid solutions (M= Co, Mn, Sc, Al) ». Materials Research Bulletin, ». 46(11): p. 1848- 1852, (2008).

- [32] Z. Quan and al. «Surface chemical bonding states and ferroelectricity of Cedoped BiFeO<sub>3</sub> thin films prepared by sol–gel process». *Journal of sol-gel science and technology*, 48(3): p. 261-266, (2008).
- [33] Q. Ke, and al. « Oxygen-vacancy-related relaxation and scaling behaviors of Bi<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.98</sub>Mg<sub>0.02</sub>O<sub>3</sub> ferroelectric thin films ». *Physical Review B*, 82(2): p. 024102, (2010).
- [34] F.G. Garcia and al. « Lanthanum doped BiFeO<sub>3</sub> powders: syntheses and characterization ». *Journal of Alloys and Compounds*, 501(1): p. 25-29, (2010).
- [35] M. Bibes, and al. « Towards a magnetoelectric memory». *Nat. Mater*, 2008. 7: p. 425-426, (2008).
- [36] S. Clark, and al. « Band gap and Schottky »barrier heights of multiferroic BiFeO<sub>3</sub>». *Applied physics letters*, 90(13): p. 132903, (2007).
- [37] S. Basu and al « Photoconductivity in BiFeO<sub>3</sub> thin films ». *Applied Physics Letters*, 2008. 92(9): p. 091905, (2008).
- [38] X. H. Zhu and al. « Microwave hydrothermal synthesis, structural characterization, and visible-light photocatalytic activities of single-crystalline bismuth ferric nanocrystals». *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 94, no. 8, pp. 2688–2693, (2011).
- [39] F. Gao and al. «Visible-light photocatalytic properties of weak magnetic BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles, ». *Advanced Materials*, vol. 19, no. 19, pp. 2889-2892, (2007).
- [40] X. L.Yu and al. « Gas sensing properties of perovskite BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles ». *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 92, no. 12, pp. 3105-3107,(52009).

# **Chapitre II : Méthode de synthèse et techniques de caractérisation**

## I. Introduction

Ce chapitre est divisé en deux parties. Dans la première, nous détaillerons le protocole d'élaboration utilisé dans la synthèse de nos poudres appelé « méthode solide ». On s'intéresse à ce procédé de fabrication parce qu'il est facile à mettre en œuvre et peu coûteux. C'est la méthode la plus directe pour la préparation des solutions solides à base de  $\text{BiFeO}_3$ . La seconde partie sera consacrée à la présentation des différentes techniques de caractérisation utilisées dans notre étude.

## II. La méthode solide « méthode céramique »

Dans sa forme la plus simple, la méthode céramique consiste à chauffer le mélange de plusieurs solides (produits de départ) pour les faire réagir et former ainsi le produit désiré. Cette méthode est largement utilisée dans l'industrie et au laboratoire [1]. La méthode céramique est caractérisée par le fait que les solides ne sont pas portés à leur température de fusion et les réactions s'effectuent à l'état solide. Une telle réaction ne se produit qu'à l'interface entre les grains des solides. L'élévation de la température accélère la réaction car la diffusion à travers le solide s'effectue plus rapidement qu'à température ordinaire.

En dépit d'une utilisation très répandue, la simple méthode céramique présente plusieurs inconvénients [2, 3] :

- Elle met en jeu de hautes températures qui nécessitent de grandes quantités d'énergie.
- 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 le temps de maintien).
- L'hétérogénéité de composition du produit final obtenu : souvent, connue sous le nom de fluctuation de composition ou la composition du produit final diffère de la composition voulue (stœchiométrie des réactifs).

Afin d'éviter ces inconvénients et synthétiser un produit avec la composition désirée (dépourvu de fluctuation de composition), il est donc important que les matériaux de départ soient bien broyés pour réduire la taille des particules et qu'ils soient très bien mélangés pour avoir une surface de contact maximale et réduire la distance de diffusion des réactifs, et souvent, le mélange réactionnel est prélevé après une calcination préliminaire et rebroyé à nouveau pour renouveler les surfaces en contact et ainsi accélérer la réaction.

## II.1. Protocole de synthèse

### II.1.1. Les matières premières

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode solide dans l'élaboration de la solution solide à base de  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BaTiO}_3$  avec  $x= 30 \%$ . Les réactifs utilisés dans les différentes synthèses ainsi que leurs caractéristiques sont regroupés dans le tableau II.1.

**Tableau II.1.** Tableau récapitulatif des caractéristiques des réactifs utilisés

Produits commercialisés	Formule chimique	Masse molaire	La pureté (%)
Oxyde de Bismuth	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	465.9662	99.5
Oxyde de Fer	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	493.9982	98
Carbonate de baryum	$\text{BaCO}_3$	197.3359	99
Dioxyde de Titane	$\text{TiO}_2$	79.87	99

#### ❖ L'Oxyde de bismuth $\text{Bi}_2\text{O}_3$

L'oxyde de bismuth (III) est un composé inorganique du bismuth et de l'oxygène, de formule  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Sans doute le composé du bismuth le plus important industriellement, il est souvent un point de départ pour la chimie du bismuth. On le trouve naturellement sous forme de minerai de bismite (monoclinique), mais il est généralement obtenu comme sous-produit de la fonte du cuivre et de minerai de plomb. L'oxyde de bismuth(III) est communément utilisé pour produire des feux d'artifices à la place d'oxyde de plomb.

#### ❖ L'Oxyde de Fer $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Il est obtenue par le chauffage du  $\text{FeO}(\text{OH})$  à la température de  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , sa couleur est rouge-brun et est utilisé dans les pâtes à basse température et les émaux.

#### ❖ Le carbonate de baryum $\text{BaCO}_3$

Le carbonate de baryum est une poudre blanche. Il est insoluble dans l'eau et soluble dans la plupart des acides, à l'exception de l'acide sulfurique. Il a une densité de 4.275. C'est toxique par ingestion.

❖ **Dioxyde de Titane  $TiO_2$  :**

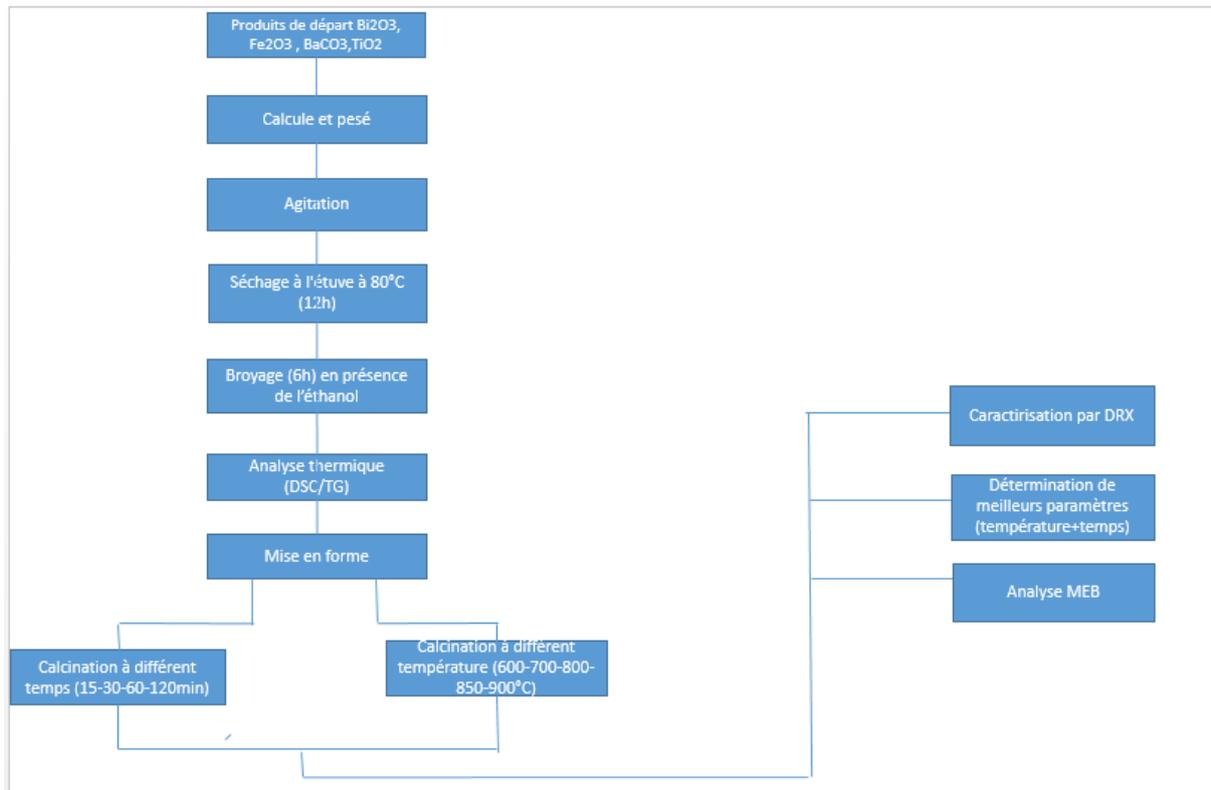
C'est une poudre blanche au froid et jaune au chaud. Il présente un point de fusion à  $2000^\circ C$  et un point d'ébullition à  $3000^\circ C$ . Le rutile  $TiO_2$  est de structure quadratique et de paramètres  $a=4.59 \text{ \AA}$  et  $c=2.96 \text{ \AA}$ .



**Figure II.1.** Produits de départ.

**II.1.2. Préparation de la solution solide de  $0.7BiFeO_3-0.3BaTiO_3$  (0.7BFO-0.3BT)**

Les Différentes étapes de synthèse sont regroupées dans l'organigramme suivant (figure (II.1)).



**Figure II.2.** Organigramme de synthèse de la poudre 0.7BFO-0.3BT par la méthode solide.

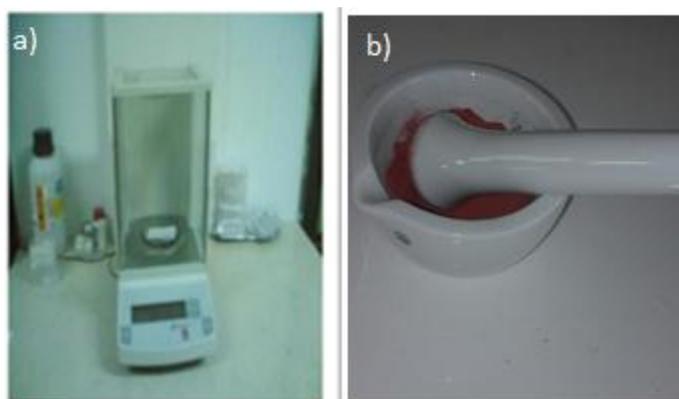
### II.1.2.1. Mélange et Broyage

Les poudres de départ sont pesées à l'aide d'une balance électronique (Figure II.3.a) et mélangées en quantités stœchiométriques en respectant l'équation de la réaction (tableau II.2.).

**Tableau II.2.** La masse des produits utilisés pour la synthèse de 0.7BFO-0.3BT.

Produits commercialisés	Masse (g)
$\text{Bi}_2\text{O}_3$	5.5286
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1.8703
$\text{BaCO}_3$	1.9610
$\text{TiO}_2$	0.7937

Ce mélange peut se faire en milieu alcoolique (éthanol) dans un bécher. L'étape d'homogénéisation est réalisée par l'intermédiaire d'un agitateur magnétique et cela pendant 2 heures de temps. Puis, la pâte obtenue, est séchée à 80 °C dans une étuve pendant 12 heures. Enfin, la poudre est broyée dans un mortier en porcelaine (Figure II.3.(b)) pendant six heures pour obtenir une granulométrie la plus fine possible. Il faut noter que notre choix de l'éthanol s'est basé sur le fait que ceci possède un point d'évaporation basse, ce qui facilite le séchage et aussi car il ne réagit avec aucun produit du mélange.



**Figure II.3.** (a) balance électronique, (b) mortier en porcelaine.

### II.1.2.2. La mise en forme

Après l'élaboration et la calcination de la poudre crue, l'étape qui suit est le compactage ou la mise en forme. En effet, avant la phase de calcination, il est nécessaire de

compacter la poudre, pour augmenter sa densité. Le compactage a donc pour rôle de donner la forme désirée à la poudre et d'éliminer les pores inter-granulaires de la poudre initiale [4] (Figure II.4.(a)).

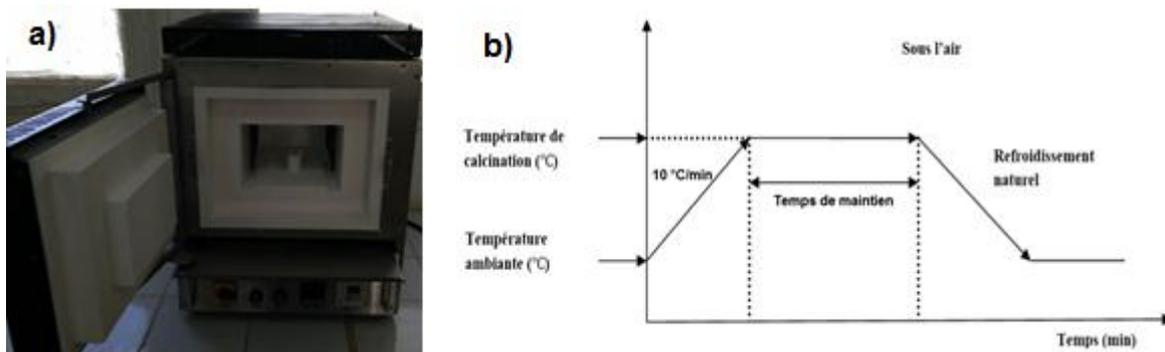
Pour cette présente étude, nous avons utilisé la méthode de pressage uni-axiale à froid qui correspond à la technique la plus utilisée, car les outils nécessaires, pour la mise en application, sont extrêmement simples et économiques. Dans cette méthode, il suffit d'introduire la poudre, fortement broyée, dans un moule (cylindrique) en acier inoxydable (Figure II.4.c), qu'on place dans une presse à main à axe de pression vertical (Figure II.4(b)) pour engendrer l'effort de pressage. Cet effort est appliqué suivant un seul axe qui est celui de la presse.



**Figure II.4.** (a) principe de pressage (b) Presse à main (c) Schéma du moule de pressage.

### II.1.2.3. Calcination

Cette opération a pour but de transformer un mélange de poudres en un matériau de composition et de structure cristalline bien définis, dans ce but, les matériaux sont soumis à un cycle thermique [5, 6]. Le calcination se fait dans des fours à régulation programmables (Figure II.5.(a)) permettant d'ajuster les principaux paramètres du traitement qui sont la vitesse de montée en température, la température, la durée du (ou des) palier (s) thermique (s), la rampe de refroidissement ainsi que la composition de l'atmosphère du four [7].



**Figure II.5.** (a) four électrique, (b) Schéma des cycles de calcination [8].

Dans notre travail, l'étape de calcination est effectuée sur les pastilles déjà préparés dans un four électrique programmable. Afin d'étudier et d'optimiser l'évolution de la phase pérovskite, cette étape de synthèse est effectuée a plusieurs températures de calcination avec fixation du temps de maintien (1 heure). Après la détermination de la température de calcinations optimale, on varie le temps de maintien pour lui aussi l'optimiser.

- **Températures de calcination** : 600, 700, 800, 850 et 900 °C (temps de maintien = 1 heure)
- **Temps de maintien** : 15, 30, 60 et 120 min (température de calcination optimale)

### III. Techniques de caractérisation

#### III.1. L'Analyse thermique ATG/DSC

L'analyse thermique mesure la variation, dans un échantillon, d'une grandeur physique ou chimique en fonction de la température, du temps ou de l'atmosphère [9]. Les techniques d'analyse thermique dans cette mémoire sont l'analyse thermogravimétrique (ATG) et Analyse Différentielle Calorimétrique (DSC).

##### III.1.1. L'analyse thermogravimétrique ATG

L'ATG permet de déterminer les pertes de masse que subit un échantillon au cours de son chauffage. Dans la quelle on enregistre les variations de la masse d'un échantillon d'une substance en fonction de la température ou du temps.

L'appareil de base pour la thermogravimétrie est une balance de précision placée dans un four à température programmé pour l'augmenter linéairement en fonction du temps. Les résultats permet être présentés sous forme d'une courbe thermogravimétrique (courbe TG). Représentant les variations de masse en fonction de la température ou du temps ou bien sous forme d'une courbe thermogravimétrique dérivée [9].

##### III.1.1.1. Applications de la thermogravimétrie

On peut distinguer quatre types d'applications particulièrement importantes de la thermogravimétrie [9]:

1. Détermination de la pureté et la stabilité thermiques des étalons primaire et secondaire.
2. Recherche des bonnes températures de séchage et des formes chimiques les mieux adaptées à la pesée des précipités en gravimétrie.

3. Applications directes à des problèmes d'analyse (analyse thermogravimétrique automatique).
4. Détermination de la composition d'alliage et de mélanges.
5. L'analyse thermogravimétrique est une technique intéressante pour connaître la pureté de certains corps.
6. La thermogravimétrie peut être utilisée pour connaître la composition de mélanges binaires.

### III.1.2. Analyse Différentielle Calorimétrique DSC

La calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry ou DSC) est une technique de caractérisation largement employée déterminant les différences des échanges de chaleur entre un échantillon à analyser et une référence. Lors d'un chauffage ou d'un refroidissement, les transformations intervenant dans un matériau est accompagnée d'un échange de chaleur : la DSC permet de déterminer la température de cette transformation et donc quantifier la chaleur.

Les mesures calorimétriques ou DSC donnent des informations qualitatives et quantitatives à propos de ces changements physiques et chimiques à partir des processus endothermiques, exothermiques ou des changements de la capacité calorifique. Toute transition de phases se produisant dans le matériau se traduit par un échange de chaleur qui correspond à une anomalie dans le signal de la DSC. Elle donnerait un pic en cas de présence d'une chaleur latente lors d'une transition de phases du premier ordre [9].



**Figure II.6.** Dispositif de mesure pour la DSC et schéma de principe.

L'appareil utilisé est NETZCH, STA 449 F3 Jupiter, qui permet la mesure des variations de masse et des effets thermiques entre 25 et 1000 °C avec une vitesse de chauffe égale à 10°C/min. Une masse de 20 mg est placée dans un petit creuset en Alumine.

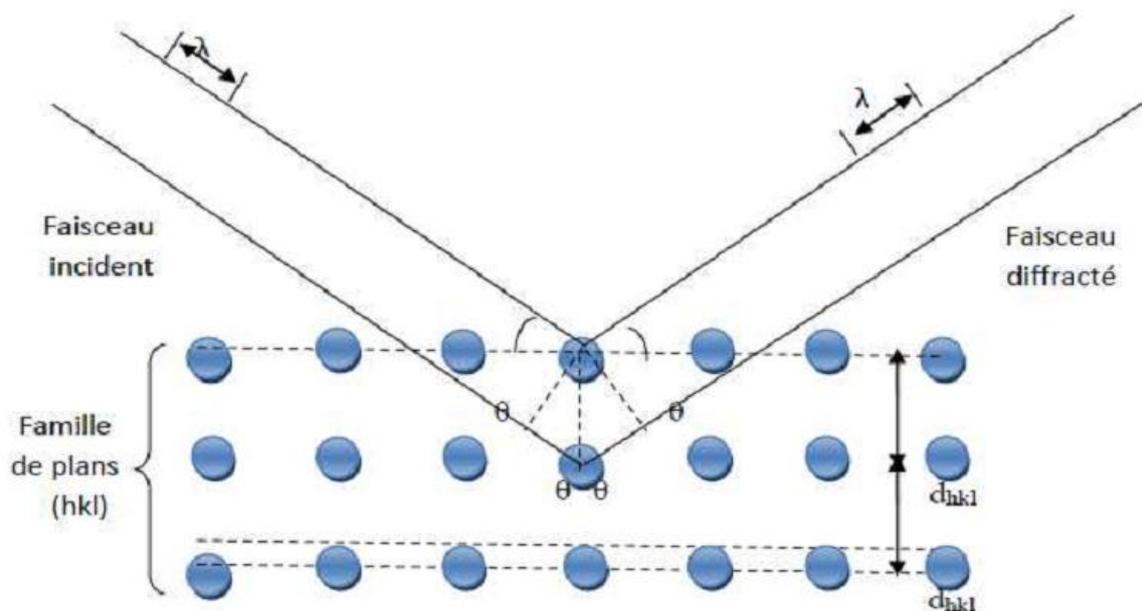
## III.2. La diffraction des rayons X (DRX)

### III.2.1. Principe

L'analyse par diffraction des rayons X permet de connaître la structure du matériau, d'estimer la qualité de sa cristallisation et de déterminer la taille moyenne des cristallites. En outre, elle permet l'identification des phases présentes dans le composé par comparaison avec les diagrammes répertoriés dans les fichiers J.C.P.D.F. Son principe consiste en l'enregistrement des rayons diffractés par un échantillon (réflexion des plans de l'indice de Miller  $hkl$ ) parallèle au support, en fonction de l'angle entre le rayonnement incident et l'échantillon (Figure II.7). Un faisceau de rayons est diffracté sur un réseau de plans cristallins selon la loi de BRAGG (équation (2)) [10].

$$2 \cdot d_{(hkl)} \cdot \sin\theta = n\lambda \quad (2)$$

- $d_{(hkl)}$ : distance inter-réticulaire (la distance séparant les plans cristallins d'indices  $(hkl)$ );
- $\theta$  : angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié;
- $n$  : ordre de la diffraction;
- $\lambda$ : longueur d'onde du faisceau des rayons X.



**Figure II.7.** Diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires  $(hkl)$

### III.2.2. Détermination du pourcentage de la phase pérovskite « taux de Cristallinité »

Le pourcentage de la phase pérovskite (taux de cristallinité) est déterminé en calculant le ratio entre l'intensité maximale de pic DRX de la phase pérovskite sur celle des phases pyrophore ( $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  et  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ) :

$$\text{pérovskite } \% = \frac{I_{\text{pérov}}}{I_{\text{pérov}} + I_{\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}} + I_{\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9}}$$

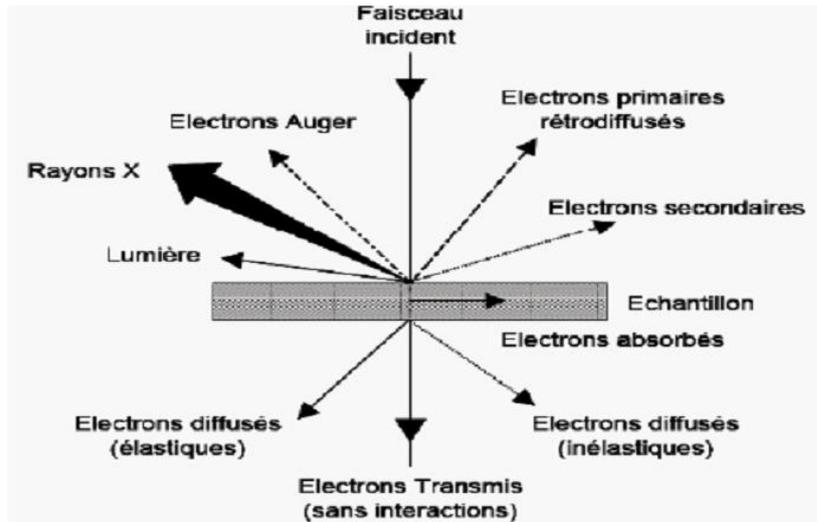
Dans ce travail, la technique de diffraction des RX est employée pour identifier les différentes phases formées et poursuivre l'évolution de la phase pérovskite en fonction de la température et du temps de calcination à l'aide d'un diffractomètre de type BRUKER D8 équipé d'un monochromateur arrière utilisant le rayonnement  $K_{\alpha}$  ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ) d'une anticathode de cuivre. L'angle de diffraction ( $2\theta$ ) est varié entre  $20$  et  $60^{\circ}$ . Le pourcentage de la phase pérovskite (cristallinité) est suivi en fonction de la température et du temps de calcination afin de déterminer leur valeur optimale (cristallinité =  $f(T^{\circ}, \text{temps})$ ).

### III.3. La microscopie Électronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique d'analyse non destructive, qualitative et semi quantitative.

Le principe de la microscopie électronique à balayage s'appuie sur les interactions électron - matière. Le faisceau d'électrons émis par le canon du microscope, provoque lors de son impact un ensemble d'événements dans l'échantillon, tels que l'émission des électrons secondaires (rétrodiffusés et Auger), l'émission des rayons X, ....etc. La Figure II.8 présente une illustration schématique des principaux signaux utilisés pour l'imagerie (électrons) ou pour l'analyse élémentaire (EDX).

La microscopie électronique à balayage est principalement utilisée pour déterminer la morphologie des particules ainsi que leurs tailles.



**Figure II.8.** Particules émises lors de l'interaction électron-matière

Pour notre étude, les images MEB ont été obtenues à l'aide d'un microscope électronique à balayage (JEOL, JSM-IT 100), avec une échelle allant de 500 à 20  $\mu\text{m}$  et des tensions accélératrices de 5 kV (figure II.9.).



**Figure II.9.** Microscope électronique à balayage.

**Références :**

- [1] L. Smart et E. Moore. Introduction à la chimie du solide, 107, Masson, Paris, (1997).
- [2] P. Boch, Matériau et processus céramiques, 143, Hermès science Europe LTD, (2001).
- [3] B. Guiffarad, Thèse de doctorat. Lyon (1999).
- [4] B. V. HIREMATH, A. I. KINGON and J. V. BIGGERS, Reaction sequence in the formation Lead Zirconate-Lead Titanate solid solution, J. Am. Ceram. Soc. 66, p 790-793, (1983).
- [5] T. OHNO, M. TAKAHASHI and N. TSUBOUCHI, Perovskite formation process in  $Pb(Ti, Zr)O_3$  Ceramics containing  $SiO_2$ , Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, Vol 20, No5, p154 – 160, (1973).
- [6] B. Guiffard, Elaboration et caractérisation des céramiques ferroélectriques de type PZT fluorés, Thèse doct, INSA de Lyon (1999).
- [7] Abdehadi aydi, « Elaboration et caractérisation diélectriques de céramique ferroélectrique et/ou relaxeur de formule  $SnO_3 - NaNbO_3$  (M=Ba, Ca), de doctorat, université Bordeaux 1, (2005).
- [8] A. Elmsbahi, Elaboration par voie sol-gel et Etude Physico-chimique et diélectrique de  $PbTiO_3$  Dopé au calcium et au lanthane. Thèse doct, Université Sidi Mohamed Ben Abdellah Fès (2006).
- [9] Charles Eyraud, Armand Accary, "Technique de l'ingénieur", P.1295."Analyse thermique et calorimétrie différentielle" (2001).
- [10] S. Menakh, « Contribution à l'étude des propriétés de films  $ZnO$ », Mémoire de magister, Université Mentouri-Constantine (2010).

# **Chapitre III : Résultats et discussions**

## I. Introduction

Après la présentation de la méthode de synthèse et les techniques de caractérisation des solutions solide de  $0.7\text{BiFeO}_3\text{-}0.3\text{BaTiO}_3$  dans le chapitre précédent. Ce chapitre est consacré à la présentation, la discussion et l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus.

## II. L'analyse thermique DSC/ATG

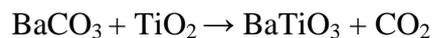
L'analyse thermogravimétrique (ATG) et calorimétrique différentielle à balayage (DSC) ont été réalisées entre  $25\text{ }^\circ\text{C}$  et  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , sous azote. La vitesse de montée et de descente est de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Les résultats des analyses ATG/DSC de la poudre  $0.7\text{BFO-}0.3\text{BT}$  sont présentés dans la figure III.1.

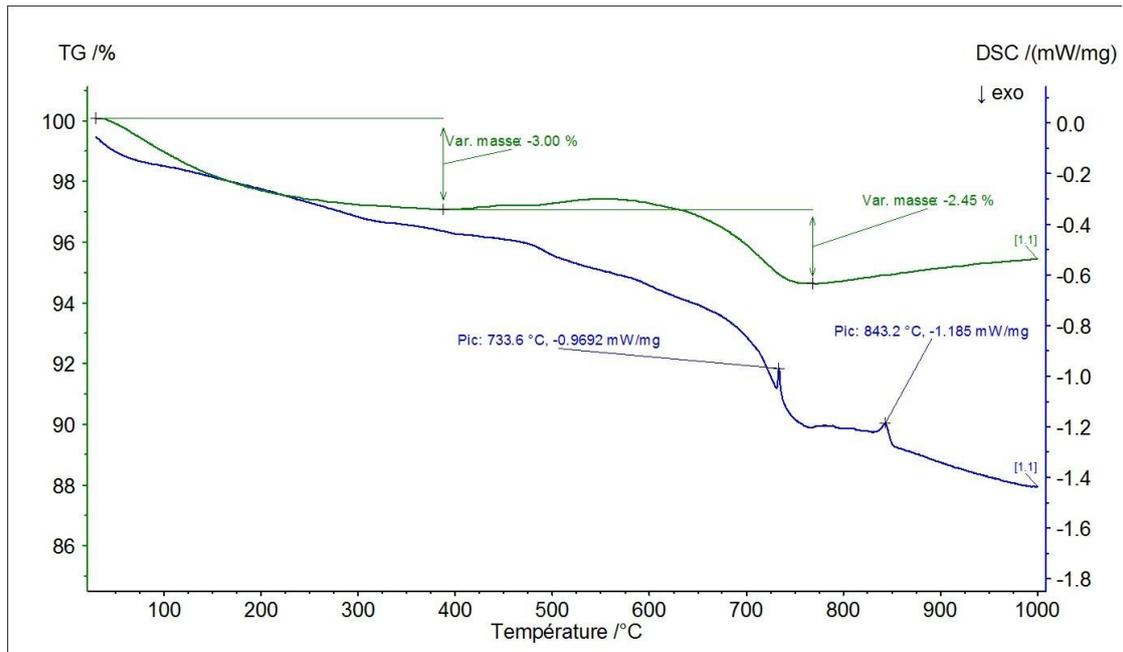
La perte de masse totale est de l'ordre de  $5.45\%$  de la poudre initiale.

Le thermogramme d'analyse ATG montre une série de pertes de masse en fonction de la température, et peut se subdiviser en deux principales régions.

- La première ; située entre  $25 - 400\text{ }^\circ\text{C}$  ; représente une perte de masse d'environ  $3\%$  du poids total de l'échantillon. Cette perte de poids pourrait être due à l'évaporation de l'eau et à la décomposition de la plupart des matières organiques thermiquement instables [1]. Le solvant absorbé sur la surface extérieure des particules a besoin de températures relativement plus basses pour s'évaporer que celui piégé dans les pores des particules lors du broyage [2].
- La deuxième est observée entre  $550$  et  $750\text{ }^\circ\text{C}$  et présente une variation de masse en ATG d'environ  $2.45\%$  du poids total. Dans cette plage de températures, un pic endothermique a été observé aux environs de  $733\text{ }^\circ\text{C}$ . Ce pic correspond à la formation d'une couche mince de  $\text{BaTiO}_3$  à la surface du  $\text{TiO}_2$  (équation 1) avec dégagement de  $\text{CO}_2$ .



Le pic endothermique enregistré par D.S.C. à  $843\text{ }^\circ\text{C}$  correspond à la transition structurale de  $\alpha\text{-BiFeO}_3$  rhomboédrique (R3c)  $\leftrightarrow$   $\beta\text{-BiFeO}_3$  orthorhombique.



**Figure III.1.** Courbes ATG/DSC de la poudre de 0.7BFO-0.3BT

### III. Caractérisation structurale des poudres

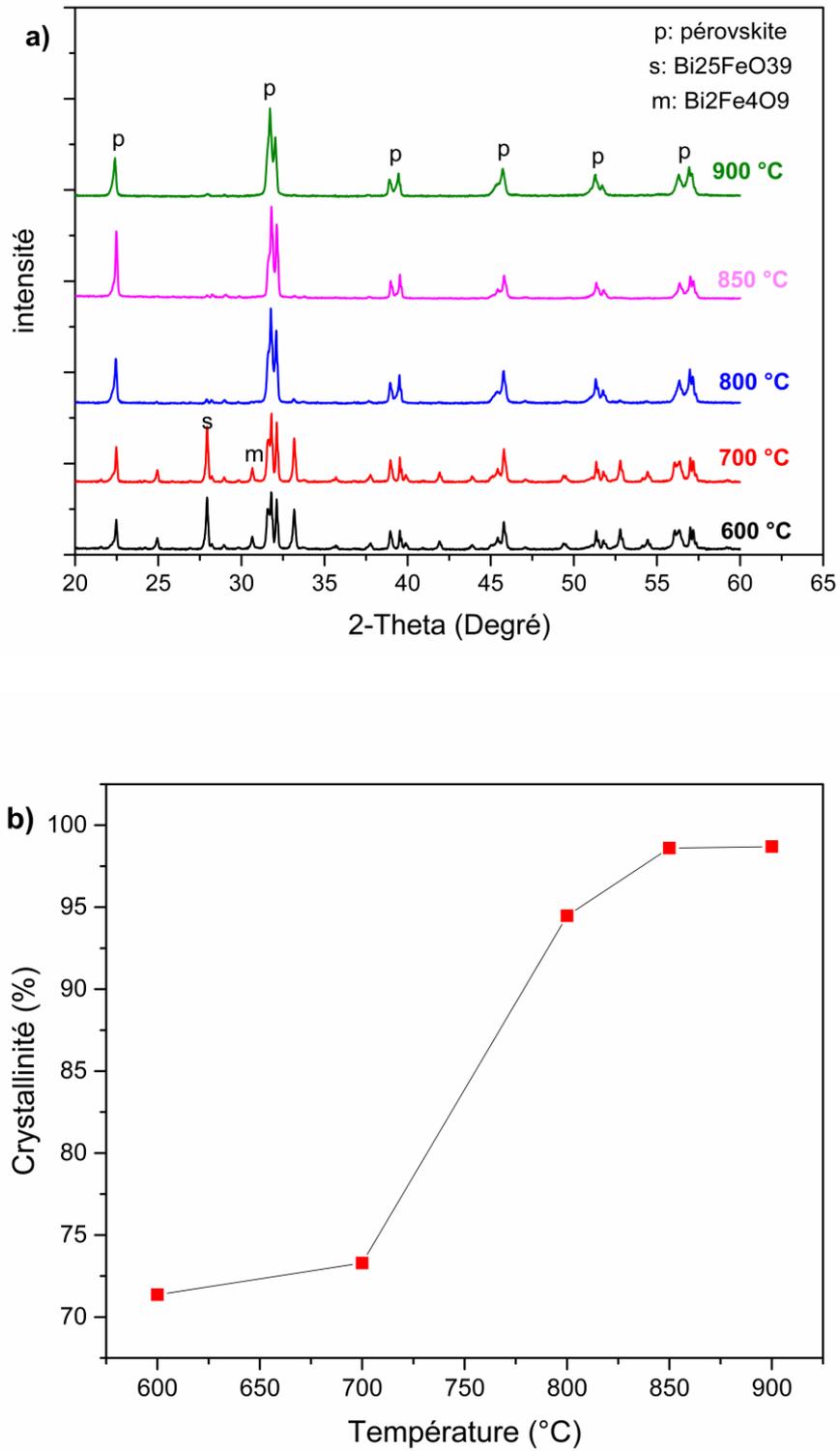
#### III.1. Caractérisation par diffraction des rayons X

La Figure III.2.(a) présente les diagrammes de diffraction aux rayons X de la poudre 0.7BFO-0.3BT traitée à différentes températures pendant 1 heure.

Sur le diagramme de 600°C, on observe les pics attribués aux phases secondaires ( $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  et  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ), accompagnant les pics de la phase pérovskite.

Des diminutions significatives des phases secondaires ont été détectées à 800 °C. Parallèlement, l'intensité de la phase pérovskite a augmenté de manière remarquable.

D'après le diagramme de la poudre calcinée à 850 °C, la cristallisation de la poudre est complète à cette température. Le diagramme ne présente que les pics caractéristiques de la phase pérovskite. On note aussi la disparition presque totale des pics de la phase secondaire.



**Figure III.2.** (a) Diagramme DRX de la poudre de 0.7BFO-0.3BT calciné à différents températures (b) Taux de cristallinité.

Le taux de cristallinité est déterminé en utilisant l'équation suivante :

$$\text{pérovskite \%} = \frac{I_{\text{pérov}}}{I_{\text{pérov}} + I_{\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}} + I_{\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9}}$$

La figure III.2(b) présente le taux de cristallinité calculé à différentes températures.

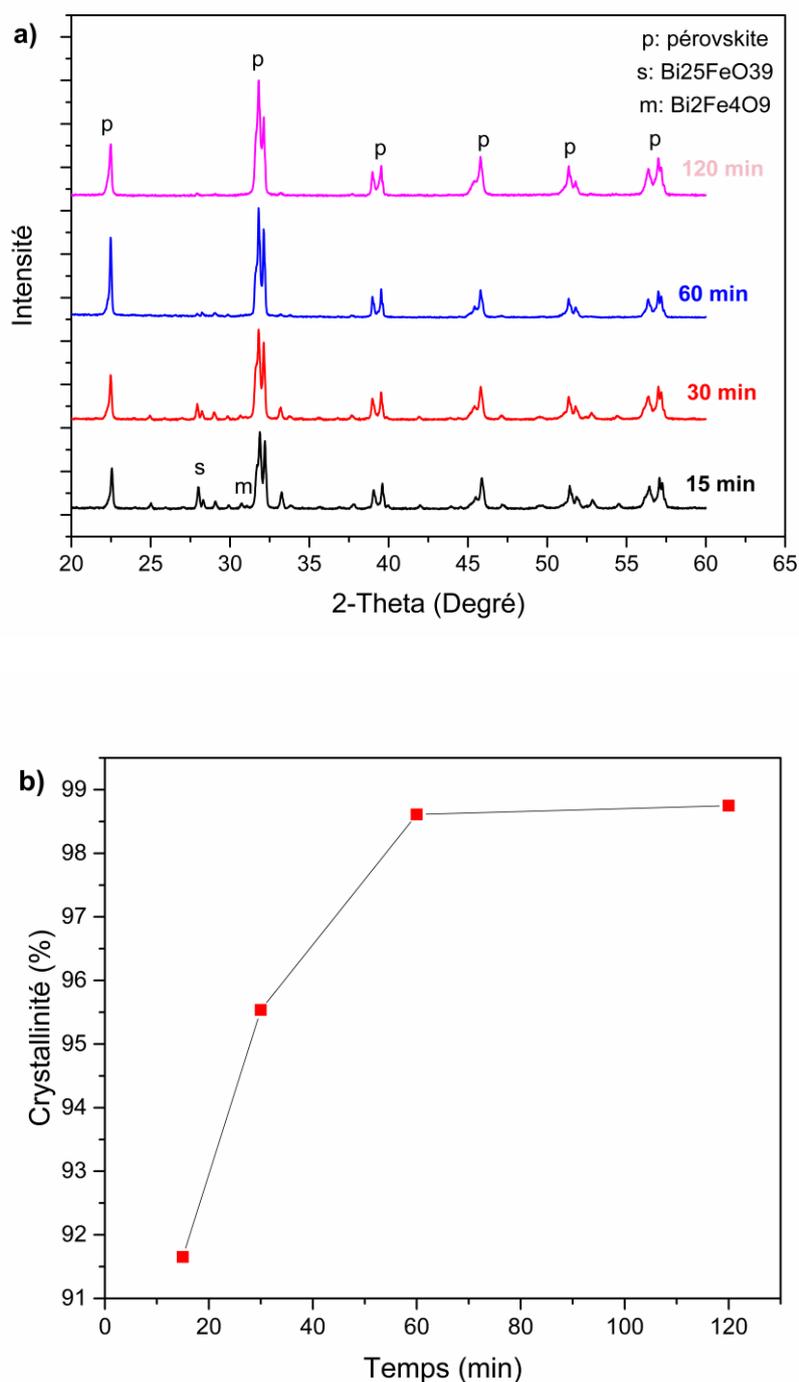
D'après la courbe de cristallinité, quand la température de calcination augmente, le taux de la phase pérovskite augmente jusqu'à ce que la température atteigne 850 °C ou une phase pérovskite de haute pureté de  $0,7\text{BiFeO}_3\text{-}0,3\text{BaTiO}_3$  était établie. Au delà de 850, le taux de cristallinité reste constant.

La figure III.3(a) présente les diagrammes de diffraction aux rayons X de la poudre  $0.7\text{BFO-}0.3\text{BT}$  traitée à différents temps de calcination avec  $T = 850$  °C.

Sur le diagramme de 15 min, on observe les pics attribués aux phases secondaires ( $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  et  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ), accompagnant les pics de la phase pérovskite.

Des diminutions significatives des phases secondaires ont été détectées 60 min. Parallèlement, l'intensité de la phase pérovskite a augmenté de manière remarquable.

D'après le diagramme de la poudre calcinée à 120 min, la cristallisation de la poudre est complète. Le diagramme ne présente que les pics caractéristiques de la phase pérovskite. On note aussi la disparition presque totale des pics secondaires.



**Figure III.3.** (a) Diagramme DRX de la poudre de 0.7BFO-0.3BT calciné à différents temps de calcination (b) Taux de cristallinité.

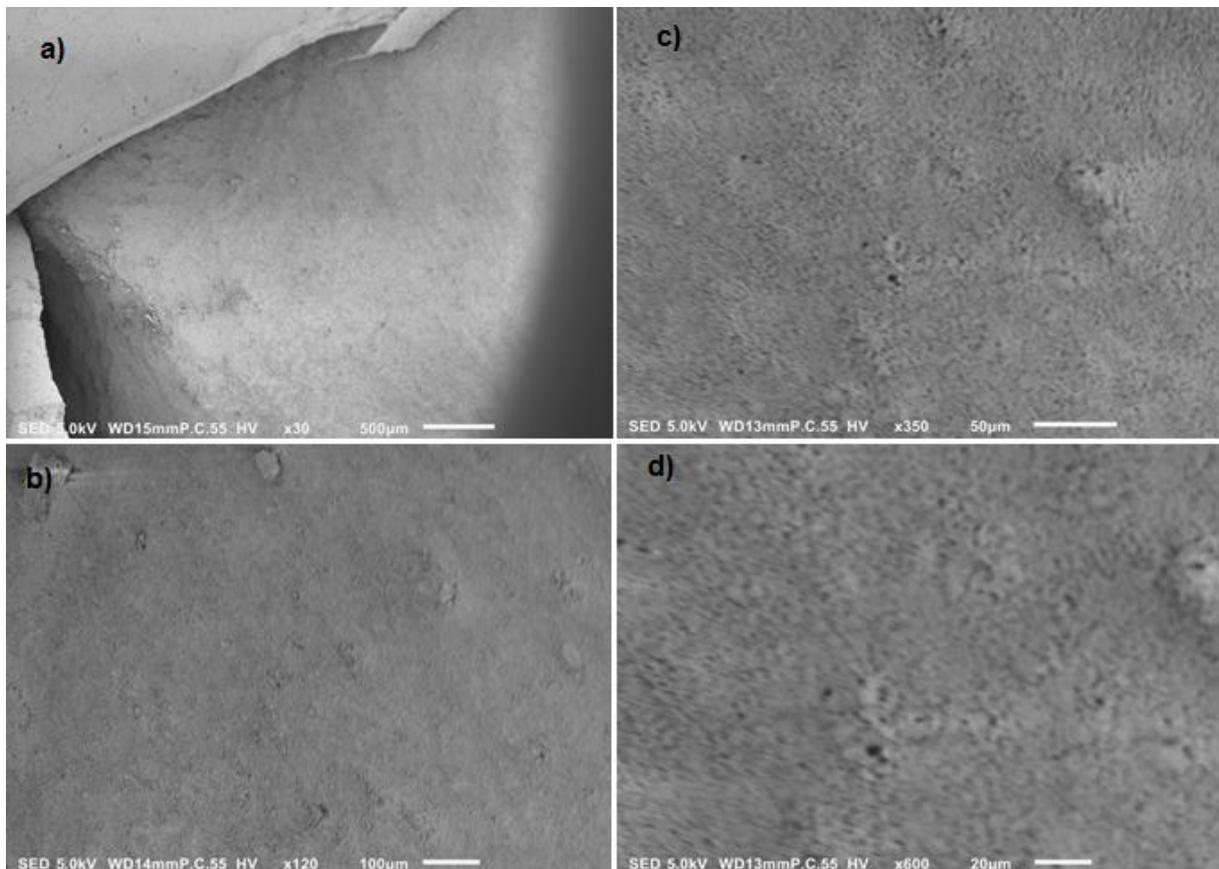
Finalement, une calcination de la poudre de 0.7BFO-0.3BT à **850 °C** pendant **deux heures** mène à une solution solide de 0.7BFO-0.3BT sans aucune phase secondaire. Ce qui indique que la réaction est complète.

#### IV. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

Cette technique nous apporte des informations sur la forme et la taille moyenne des grains des poudres ou des céramiques.

La figure II.9 présente les micrographies MEB du système 0.7BFO-0.3BT calcinée à 850 °C pendant deux heures avec quatre agrandissements 20, 50, 100 et 500  $\mu\text{m}$ .

Sur la totalité de la surface des micrographes de l'échantillon on observe que la distribution des grains est uniforme. Cette remarque micrographe est due à la bonne densification de matériaux calcinée.



**Figure III.4.** Micrographie MEB des poudres du système 0.7BFO-0.3BT calcinée à 850°C pendant 2 heures.

**Références:**

[1] R. Ramaraghavulu, S. Buddhudu, and G. B. Kumar, "Analysis of structural and thermal properties of  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  ceramic powders," *J. Ceram. Inter*, vol. 37, pp. 1245-1249, 2011.

[2] A. R. James, and J. Subrahmanyam, "Processing and structure-property relation of fine grained PLZT ceramics derived from mechanochemical synthesis," *J. Mater. Scien: Mater. Elect*, vol. 17, pp. 529-35, 2006.

# Conclusion Générale

## Conclusion générale

---

### **Conclusion générale :**

Dans ce mémoire, notre travail est consacré à l'élaboration des céramiques BFO-BT par voie solide, à leurs caractérisations de point de vue structurale et microstructurale et à l'étude de la formation de la phase pérovskite en fonction de la température et du temps de calcination.

Après avoir établi les diverses étapes de la préparation des poudres à partir des différents précurseurs de départ, les conditions de traitements thermiques des solutions solides ont été mises au point afin d'obtenir les phases recherchées. Nous les avons caractérisées par l'analyse thermogravimétrique (ATG) calorimétrie différentielle à balayage (DSC), diffractions des rayons X (DRX) et microscope électronique à balayage.

Les analyses ATG/DSC et DRX montrent que la formation de la phase pérovskite des poudres BFO-BT est aux environs de 850 °C avec un temps de maintien de 2 h.

Les poudres obtenues ont été observées à la microscopie électronique à balayage (MEB). Cette analyse a montré que la distribution des grains est uniforme.

En conclusion la synthèse par voie solide nous a permis d'obtenir la phase recherchées avec:

- ✓ Une grande homogénéité chimique et une grande pureté ;
- ✓ Une granulométrie très fine ;
- ✓ Et une optimisation des paramètres de calcination (température et temps)

**Résumé :**

Dans ce travail, nous avons synthétisé la solution solide de structure pérovskite et de formule  $0.7\text{BiFeO}_3\text{-}0.3\text{BaTiO}_3$  (abrégé comme : 0.7BFO-0.3BT) en utilisant un procédé de synthèse classique à l'état solide. L'évolution de la phase pérovskite a été suivie en fonction de la température ( $T = 600, 700, 800, 850$  et  $900\text{ °C}$ ) et de temps ( $t = 15, 30, 60$  et  $120$  min) de calcination. Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées pour cette étude telle que, l'analyse thermique DSC/TG, la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB). La combinaison entre ces techniques nous a permis de définir les meilleures conditions de préparation de ce type des matériaux qui sont trouvés autour de  $850$  et  $120$  min respectivement.

**Mots clés :** 0.7BFO-0.3BT ; pérovskite ; formation de la phase ; calcination ; réaction à l'état solide.

**Abstract :**

In this work, we synthesis a perovskite solid solution of the general formula  $0.7\text{BiFeO}_3\text{-}0.3\text{BaTiO}_3$  (abbreviated as: 0.7BFO-0.3BT) by using the solid-state reaction method. The phase evolution of the perovskite structure was followed as a function of calcination temperature ( $T = 600, 700, 800, 850$  and  $900\text{ °C}$ ) and time ( $t = 15, 30, 60$  and  $120$  min). Various characterization techniques, such as thermal analysis DSC/TG, X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM), were used for this study. The combination between these techniques allowed us to define the best calcination temperature and time to prepare this material, which are found to be around  $850\text{ °C}$  and  $120$  min respectively.

**Keywords:** 0.7BFO-0.3BT; perovskite; phase formation; calcination; Solid-state reaction.