

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA - Béjaïa -
Faculté des Sciences Exactes
Département de Chimie

Mémoire de Master

Présenté par :

ABDENNOUCHE Hakima

HASSAINI Kahina

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie des Matériaux

Thème :

DETERMINATION DE LA LIMITE DE SUBSTITUTION
DANS LE SYSTEME $\text{SrTiO}_3\text{-NaF-MgF}_2$

Soutenu le : 25 /06 /2014

Devant le jury composé de :

Nom	Prénom	Département d'affiliation	Qualité
BENMERAD	Belkacem	Chimie	Président
ISSAADI	Hamida	Chimie	Examinatrice
AMARNI	Fatiha	Chimie	Examinatrice
TALANTIKITE-TOUATI	Djahida	Chimie	Encadreur

2013-2014

Remerciements

Nous tenons à remercier notre promotrice **M^{me} D. Touati** d'avoir encadré et guidé notre travail, pour sa disponibilité, ses orientations et ses remarques fructueuses.

Nos remerciements vont à **M^r B. Benmerad** d'avoir accepté de présider le jury de soutenance de Master, **M^{me} F. Amarni** et **M^{me} H. Issaadi** d'avoir accepté d'examiner notre travail.

Nos remerciements vont aussi, à tous les techniciens de laboratoire du département de chimie et à **M^{me} Z. Benidiri**, technicienne supérieure au laboratoire de physique atomique pour leur disponibilité et leur gentillesse.

On n'oublie pas bien sûr, **M^r H. Benidiri**, responsable du diffractogramme de poudre, pour toutes les analyses de diffraction des RX.

M^{elle} W. Rabhi technicien supérieure à l'université de Bejaia pour les analyses de l'infrarouge.

En fin, nous remercions tous les personnes qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	2
CHAPITRE I : LES CERAMIQUES	
I.1. INTRODUCTION	4
I.2. DEFINITION.....	4
I.3. ELABORATION DES CERAMIQUES.....	4
I.4. CLASSIFICATION DES MATERIAUX CERAMIQUES.....	6
I.4.1. les céramiques traditionnelles.....	6
I.4.2. les céramiques techniques.....	7
I.5. LES DIFFERENTES FAMILLES DES CERAMIQUES TECHNIQUES.....	7
CHAPITRE II : LES PEROVSKITE	
II.1. LA STRUCTURE PEROVSKITE	11
II.2. CRITERES DE STABILITE DE LA STRUCTURE PEROVSKITE.....	12
II.3. LES PEROVSKITES USUELLES.....	13
II.3.1. Le titanate de strontium (SrTiO_3)	13
II.3.2. Le titanate de calcium (CaTiO_3)	14
II.3.3. Le titanate de baryum (BaTiO_3)	15
II.4. PROPRIETES DES PEROVSKITES.....	16
a. La piézoélectricité	17
b. La pyroélectricité	18
c. La ferroélectricité	18
CHAPITRE III : GENERALITES SUR LES TECHNIQUE DE CARACTERISATIONS	
III.1. DIFFRACTION DES RAYONS X.....	22
III.2. MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)	24
III.3. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE.....	26

CHAPITRE IV : TECHNIQUES DE SYNTHÈSE ET DE CARACTÉRISATION	
IV.1. TECHNIQUE DE SYNTHÈSE	30
IV.2. TECHNIQUE DE CARACTÉRISATIONS	31
IV.2.1. Analyse radiocristallographique sur poudre (DRX)	31
IV.2.2 l'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	34
IV. 2.3.analyse infrarouge.....	34
CHAPITRE V : RESULTATS ET INTERPRÉTATION	
V.1. DIFFRACTION DES RAYONS X	36
V.1.1. Le titanate de strontium	36
V.1.2. Phases de compositions ($0,31 \leq x \leq 0,35$)	37
V.1. 3. Phases de compositions ($0,40 \leq x \leq 0,55$)	40
V.1.4. Paramètre de maille et tailles des cristallites	40
V.2. MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE	43
V.3. L'INFRA ROUGE	44
CONCLUSION	47
BIBLIOGRAPHIE	49
ANNEX 1 : LISTE DES TABLEAUX	53
ANNEX 2 : LISTE DES FIGURES	55

INTRODUCTION GENERALE

Le terme céramique vient du grec (keramikos) qui signifie terre cuite ou terre à potier. C'est l'art de fabriquer les poteries, à partir de la matière première (l'argile) qui donne avec l'eau une pâte malléable, facile à façonner et qui devient dure, solide après cuisson.

La notion de céramique est associée à une technologie très ancienne qui remonte à plus de 5000 ans. Les roches sont des céramiques naturelles, qui constituent les premiers outils connus. Les Egyptiens, les assyriens et les Perses ont fabriqué des poteries, les chinois ont découvert la porcelaine [1].

Bien qu'elles soient connues depuis l'antiquité, à l'heure actuelle, ces matériaux englobent une grande variété de produits nouveaux. En effet en plus des céramiques traditionnelles, de nouvelles céramiques techniques très performantes ont vu le jour. Elles constituent l'une des plus importantes classes des matériaux de haute technologie.

En raison de leur propriétés optiques, électriques, magnétiques. Leur domaine d'application est très vaste, elles sont utilisées en électronique, en électrotechnique, en optique, en télécommunication, en mécanique, en biotechnologie [2].

Parmi ces matériaux les pérovskites de types ABO_3 , sont en plein essor à l'heure actuel, grâce à leur propriété électrique comme la piézoélectricité, la ferroélectricité, la pyroélectricité, ainsi qu'à leur stabilité thermique et chimique.

Ce travail fait suite à celui initié par Mme Talantikite-Touati [3] et poursuivi par nos camarades de master de l'année passé [4].

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode par voie solide pour synthétiser la pérovskite $SrTiO_3$, et les solutions solides oxyfluorures, dérivées de cette dernière.

Dans la deuxième partie de travail, on a caractérisé les phases inédites, en utilisant :

- l'analyse cristallographique sur poudre (DRX) ;
- l'analyse par microscope électronique à balayage (MEB) ;
- l'analyse par spectroscopie infrarouge (IR).

I.1. INTRODUCTION

Le mot céramique vient du grec « *keramikos* » et signifie argile ou terre à potier. Pendant des milliers d'années, l'argile a servi de matière première pour la fabrication de poteries, de briques et de tuiles [1,5].

I.2. DEFINITION

On peut définir les céramiques comme des matériaux inorganiques, composés d'oxydes, de carbures, de nitrures et de borures, qui présentent des liaisons chimiques fortes de nature ionique ou covalente [6].

On peut les définir aussi comme des matériaux solides de synthèse et qui nécessitent souvent des traitements thermiques pour leur élaboration. La plupart des céramiques modernes sont préparées à partir de poudres consolidées (mise en forme) et sont densifiées par un traitement thermique (le frittage). Ce sont des matériaux polycristallins, c'est-à-dire comportant un grand nombre de microcristaux (grains) reliés par des zones appelés joints de grains [7].

I.3. ELABORATION DES CERAMIQUES

Le procédé d'élaboration des céramiques, en partant des précurseurs à l'état de poudre pour aboutir à une céramique dense de composition déterminée se fait en plusieurs étapes [8] :

a. Le mélange : Le but de cette étape est d'obtenir une répartition uniforme des précurseurs (les d'oxydes, les carbonates les hydroxydesetc.)

Ces derniers sont pesés et mélangés en quantités stœchiométriques à l'air. Cette opération est en général associée au broyage, en particulier si les granulométries des précurseurs sont très différentes.

b. Le chamottage : Est un traitement thermique permettant la réaction chimique qui conduit à la décomposition des hydroxydes, des carbonates, des nitrates.

c. Le rebroyage : Il permet de diminuer la taille des grains, permettant d'homogénéiser la poudre et d'augmenter la réactivité des grains.

d. La mise en forme : Elle se fait soit par coulage dans un moule, en utilisant une barbotine, soit à partir de matériaux pulvérulents par pressage isostatique.

e. **Le frittage** : C'est un traitement thermique qui conduit à une agglomération de particules de petits diamètres, à une température inférieure à la température de fusion du système. Cette consolidation s'accompagne généralement d'une densification par diminution de la porosité et une croissance de la taille des grains (Figure 1).

Les paramètres importants qui contrôlent le processus du frittage sont [1]

- la température et la vitesse de chauffage ;
- le temps ;
- la taille des particules de poudre ;
- la composition des poudres.

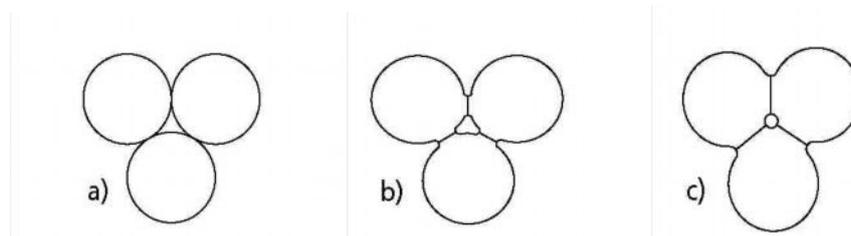


Fig.1. Succession schématique des différentes étapes du frittage de grains de poudre :

a) compression initiale; b) apparition de cols soudés entre grains; c) fermeture et élimination des porosités résiduelles [9].

La figure 2 résume les 5 étapes principales du procédé d'élaboration des céramiques.

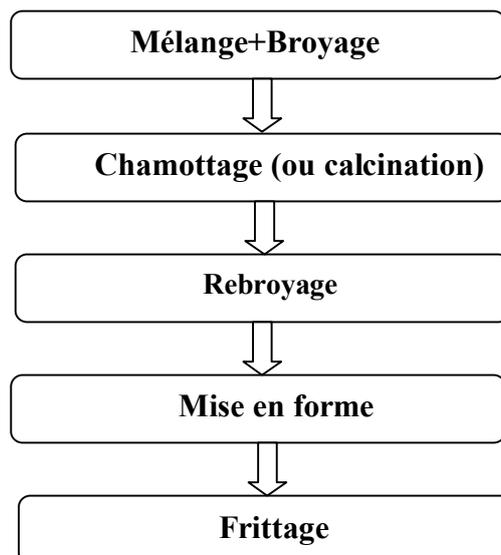


Fig.2. Organigramme des principales étapes de fabrication de céramique.

I.4. CLASSIFICATION DES MATERIAUX CERAMIQUES

I.4.1. les céramiques traditionnelles

Ce sont des céramiques dont les matériaux de base sont des matières premières naturelles comme l'argile, le kaolin, le sable et le feldspath. La couleur de ces céramiques traditionnelles (poteries, tuiles, terres cuites) provient de la présence d'oxydes de fer dans la matière première [2]. Les figures 3 et 4 présentent un exemple de ces céramiques.

Le tableau 1 donne les caractéristiques des principales céramiques traditionnelles.



Fig.3. Exemple de la céramique traditionnelle (vase étrusque) [5].



Fig.4. Exemple de la céramique traditionnelle (théière chinoise) [5].

Tableau 1. Principales céramiques traditionnelles (aluminosilicates) [5].

dénomination	produit	Texture et aspect	Couleur	Surface émaillée	Température de cuisson (°C)
Terre cuites	Brique de construction Carrelages	Poreux	rouge	non	900 à 1000
Faïence	Muraux Vaisselle Objet décoratifs	Poreux	peu coloré	oui	950 à 1200
Grés	Appareille sanitaires Carreaux de sol	Peu poreux	peu coloré	oui	1100 à 1200
Porcelaines	Vaisselle Objet décoratifs	Non poreux translucide	blanc	oui	1300 à 1450

I.4.2. les céramiques techniques

Il s'agit de produits céramiques nouveaux, fabriqués à partir de matières premières de synthèse. Ils sont constitués d'oxydes, de nitrures, de borures.

Ces céramiques sont apparues pour de nouveaux matériaux très fiables et très performants. Ceci est rendu possible grâce à leurs propriétés très spéciales comme la piézoélectricité, la pyroélectricité, la ferroélectricité, les propriétés optiques et semi-conductrices [10].

I.5. LES DIFFERENTES FAMILLES DES CERAMIQUES TECHNIQUES

- a. **Les oxydes métalliques :** Sont des composés binaires. Cette grande famille de céramiques est présente pratiquement dans tous les domaines.
- b. **Les carbures :** Ils ont un point de fusion élevé, une grande stabilité, une grande dureté et une très bonne conductivité thermiques et électrique. Mais ils sont très fragiles.
- c. **Les nitrures :** Les éléments de transition de troisième, quatrième et cinquième groupe de la classification périodique, les séries des actinides et des lanthanides, le bore, le silicium et l'aluminium forment des nitrures à haut point de fusion.

Le tableau 2 résume les différentes familles de ces céramiques [10].

Tableau 2. Principales familles des céramiques techniques.

Les principaux oxydes				
Noms	formules	Structure cristalline	couleurs	Applications
Oxyde d'aluminium	Alumine Al ₂ O ₃	hexagonale	incolore	thermomécanique, chimique, optique.
Oxyde de fer	FeO (wuestite)	cubique	noir	magnétique
Oxyde de chrome	Cr ₂ O ₃	hexagonale	vert	
Oxyde de magnésium	Magnésie MgO	cubique	incolore	thermique
Les principaux carbures				
Carbone	C	amorphe	noir	nucléaire
Carbure de bore	B ₄ C	rhomboédrique	noir	mécanique, nucléaire
Carbure de silicium	SiC	hexagonale ou cubique	incolore - noir	thermique, chimique, électronique.
Carbure de tungstène	WC	hexagonale	noir	mécanique
Les principaux nitrures				
Nitrure d'aluminium	AlN	hexagonale	blanc	électronique
Nitrure de silicium	Si ₃ N ₄	poudre amorphe		thermique, mécanique
Nitrure de titane	TiN	cubique	jaune - bronze	mécanique
Nitrure de tantale	TaN	hexagonale	bronze - noir	électronique

Les composés céramiques ne se limitent pas à deux éléments. Il existe beaucoup de composés à trois éléments ou plus (tableau 3) [10].

Tableau 3. Composés a plus de 2 éléments

Noms	Formules	Domaines d'applications
Titanate de strontium	SrTiO_3	électronique
Cuprates	LaSrCuO	électronique pour supraconductivité
Silico - alumineux	$\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$	thermique

II.1. LA STRUCTURE PEROVSKITE

Les pérovskites $ATiO_3$ appartiennent à une vaste famille de composés de formule générale ABO_3 dont la structure est apparentée à celle du minéral $CaTiO_3$, d'où ils tirent leur nom.

Ce minéral fut décrit pour la première fois en 1830 par le géologue Gustav Rose qui l'a nommé en l'honneur d'un grand minéralogiste russe, le comte Lev Aleksevich von Perovski.

La pérovskite idéale cristallise dans une maille cubique simple, avec un motif par maille, de groupe de symétrie $Pm\bar{3}m$. Les atomes occupent les positions :

- les atomes A (A^+ ou A^{2+}) occupent les sommets des cubes : 000
- les atomes B (B^{4+} ou B^{5+}) occupent les centres des cubes : $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$
- les atomes d'oxygène O^{2-} occupent les faces des cubes : $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$ $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$

La structure pérovskite peut être aussi expliquée par un enchaînement d'octaédres BO_6 , reliés par les sommets. Les figures représentent la maille pérovskite et les octaédres de coordination.

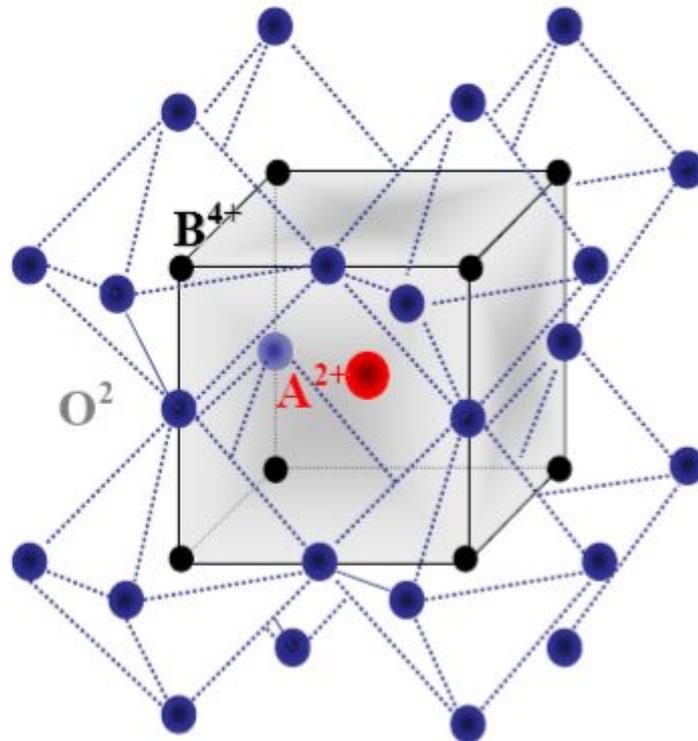


Fig.5. Maille élémentaire de la structure pérovskite ABO_3 , représentant l'enchaînement des octaédres BO_6 [11].

II.2. CRITERES DE STABILITE DE LA STRUCTURE PEROVSKITE

Il existe deux paramètres principaux qui rendent compte de la stabilité de la structure pérovskite. Le premier est le facteur de tolérance t défini par Goldschmidt et le deuxième est l'ionicté de liaison anion-cation.

- **Le facteur de tolérance t** [12]

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

R_A : rayon ionique du cation A

R_B : rayon ionique du cation B

R_O : rayon ionique de O

Le facteur de tolérance t quantifie globalement la compacité de la pérovskite et la liberté de mouvement des cations A et B.

- $0,89 \leq t \leq 1$: La structure de la pérovskite est dite idéale, c'est-à-dire cubique primitive (SrTiO_3).
- $0,77 \leq t \leq 0,89$: La pérovskite perd la symétrie cubique et plusieurs distorsions peuvent alors apparaître :

Quadratique : BaTiO_3 , PbTiO_3 .

Orthorhombique : CaTiO_3 , GdFeO_3 , NaNbO_3 , KNbO_3 .

Rhomboédrique : MgTiO_3 .

- **L'ionicté de liaison anion-cation.**

Le caractère ionique d'une composition ABO_3 est quantifié d'après l'échelle de Pauling à partir de la différence de l'électronégativité comme montre la relation suivante

$$\Delta E = \frac{X_{A-O} + X_{B-O}}{2}$$

X_{A-O} : la différence d'électronégativité entre A et O

X_{B-O} : la différence d'électronégativité entre B et O

Dans la symétrie $Pm3m$ les pérovskites sont non polaires ou paraélectrique. Les structures polaires (ferroélectriques) correspondent à des symétries plus basses, leurs mailles présentent alors de légères déformations de type quadratique, orthorhombique ou rhomboédrique dues à une très faible modification des paramètres de la maille cubique.

II.3. LES PEROVSKITES USUELLES

II.3.1. Le titanate de strontium ($SrTiO_3$)

A température ambiante, le titanate de strontium est une pérovskite idéale. $SrTiO_3$ cristallise donc avec une symétrie cubique primitive avec un paramètre de maille $a = 3,905\text{\AA}$ [13].

Les recherches structurales sur $SrTiO_3$ ont mis en évidence deux transitions de phase en basses température, du orthorhombique à quadratique, autour de $-208\text{ }^\circ\text{C}$ [14]. La deuxième du quadratique au cubique (figure 6), autour de $-163\text{ }^\circ\text{C}$ [14,15].

orthorhombique $\xleftrightarrow{-208^\circ\text{C}}$ quadratique $\xleftrightarrow{-163^\circ\text{C}}$ cubique

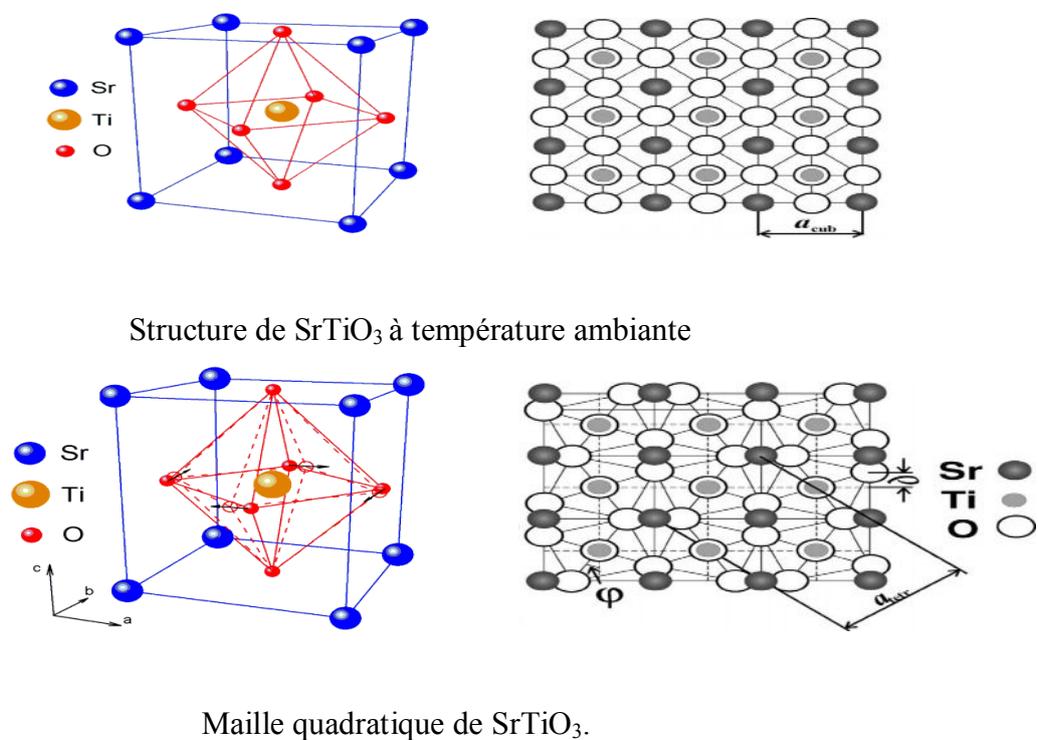


Fig.6. Mailles cubique et quadratique de $SrTiO_3$ [13,16]

Le titanate de strontium est une céramique largement utilisée en électronique.

Ses applications typiques sont :

- Les détecteurs du gaz [17,18].
- Les applications en catalyse [17,18].
- Les applications dans le domaine des micro-ondes [19].

II.3.2. Le titanate de calcium (CaTiO_3)

Le titanate de calcium CaTiO_3 est le prototype de la grande famille des pérovskites, à température ambiante sa structure est orthorhombique du groupe d'espace Pbnm .

La pérovskite CaTiO_3 a subi deux transitions de phases selon Redfern [20], ces transitions apparaissent en utilisant la diffraction des rayons X sur poudre à haute température, l'une entre 1100 et 1150°C et l'autre à 1250°C .

La figure 7 montre les distorsions des octaèdres d'oxygène dans la structure CaTiO_3 .

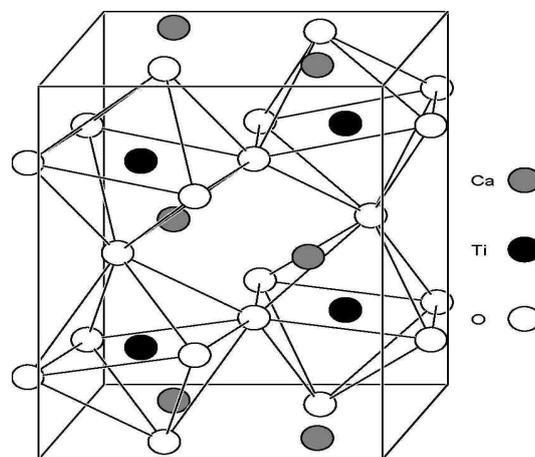
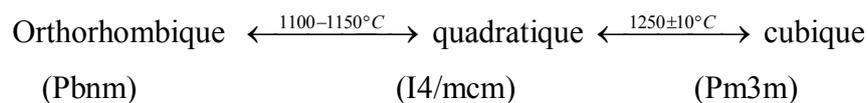


Fig. 7. Distorsion des octaèdres d'oxygène dans la structure CaTiO_3 [21].

Les applications de CaTiO_3 :

- Les applications dans le domaine des micro-ondes [22].
- Condensateurs [23].
- En catalyse et en photocatalyse [24].

II.3.3. Le titanate de baryum (BaTiO_3)

Le titanate de baryum est un matériau ferroélectrique qui cristallise dans une structure tétragonale (quadratique) à température ambiante, du groupe d'espace $P4mm$, ces paramètres de la maille pseudo cubique sont : $a = b = 3.986 \text{ \AA}$, $c = 4.026 \text{ \AA}$. cette structure à été déterminée par Megaw [25], et confirmée par plusieurs auteurs.

Ce type de pérovskite à subir trois transitions de phases la figure 8 montre les différentes distorsions de la structure BaTiO_3 .

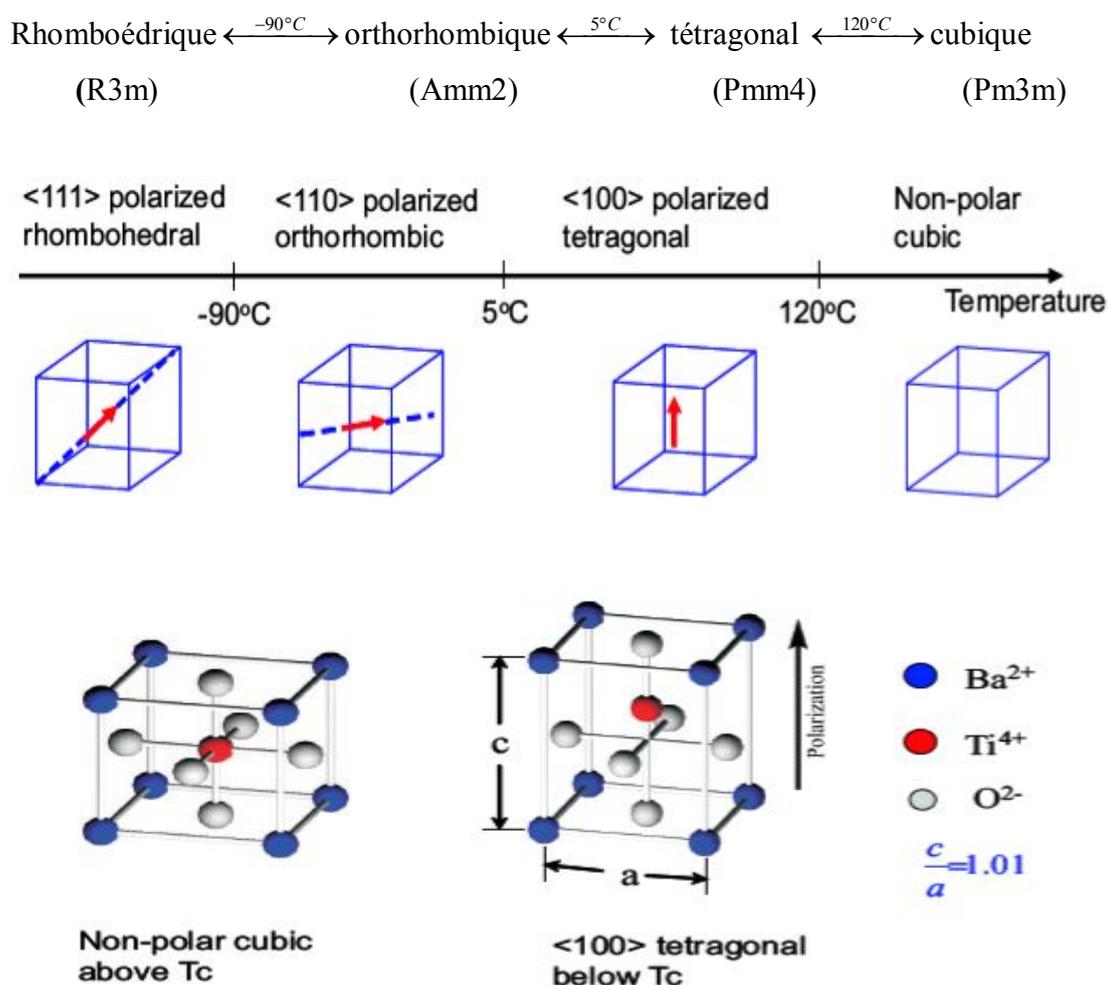


Fig.8. Transition de phases et structures des mailles de BaTiO_3 [16].

Les applications de BaTiO_3 :

- Condensateurs multicouches (MLCCs) ou (MLCs) [26,27].
- Détecteurs pyroélectrique [28].

- Les thermistors PTCR [26,29].
- Dispositifs piézoélectriques [26].

Il existe d'autres pérovskites :

a) Le titanate de magnésium, MgTiO_3 est une pérovskite rhomboédrique à température ambiante de groupe d'espace $R3$ et les paramètres de maille sont : $a = b = 5,0900 \text{ \AA}$, $c = 14,0900 \text{ \AA}$ et les paramètres angulaires : $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ [30].

b) L'oxyde de fer et de Gadolinium, GdFeO_3 est une pérovskite orthorhombique de groupe d'espace $Pbnm$ et de paramètres de mailles : $a = 5,346 \text{ \AA}$; $b = 5,616 \text{ \AA}$ et $c = 7,668 \text{ \AA}$ avec $Z = 4$ [31].

II.4. PROPRIETES DES PEROVSKITES

La plupart des pérovskites possèdent des propriétés non linéaires comme la piézoélectricité, la pyroélectricité et la ferroélectricité.

Les matériaux diélectriques sont classés en différentes catégories selon qu'ils sont uniquement polarisables par un champs ou par d'autres contraintes comme le montre la figure 9.

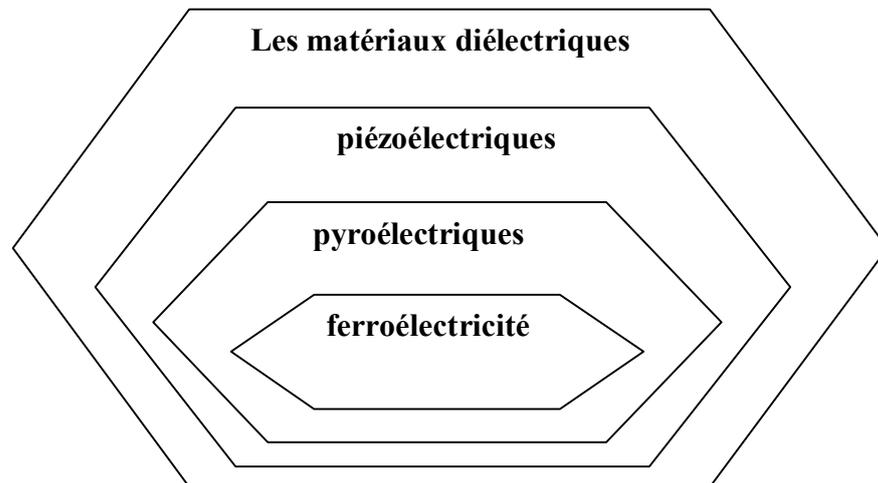


Fig.9. les différents types de diélectriques [32]

- **Définition des matériaux diélectriques**

Un matériau diélectrique est un matériau ne conduisant pas l'électricité, mais capable de se polariser sous l'action d'un champ électrique appliqué [2].

a. La piézoélectricité : La piézoélectricité, qui littéralement veut dire pression (piézo en Grec) et électricité a été expliquée par Pierre et Jacques Curie en 1880 [33].

La piézoélectricité peut être définie comme étant la propriété qu'ont certains corps à se charger en surface lorsqu'on leur applique une contrainte, c'est l'effet Piézoélectrique direct. La réciproque ou effet piézoélectrique inverse existe également : le même corps se déforme sous l'application d'un champ électrique [34].

La piézoélectricité est un effet non linéaire relié à la structure microscopique du solide. On distingue 32 classes de symétrie (figure 10) ou groupe ponctuels de symétrie parmi les 14 réseaux de Bravais. Il existe 21 Parmi les 32 classes qui ne possèdent pas un centre de symétrie ; parmi ces 21 groupes, seuls 20 sont piézoélectriques (tous les cristaux appartenant à ces groupes sont piézoélectriques sauf ceux du groupe 432). Et parmi ceux-ci 10 sont pyroélectriques. Enfin parmi ces 10 groupes se trouvent les ferroélectriques. 11 de ces classes sont centrosymétriques; et les matériaux qui leur dépendent ne peuvent pas présenter de propriétés polaires ni aucune polarisation spontanée [35]. Le phénomène piézoélectrique est résumé par les équations :

$$p = Zd + Ex \quad ; \quad \text{effet direct}$$

$$e = Zs + Ed \quad ; \quad \text{effet inverse}$$

p : la polarisation

Z : la contrainte

d : la constante piézoélectrique

E : le champ électrique

x : la susceptibilité

e : la déformation élastique

s : le coefficient d'élasticité

b. La pyroélectricité

La pyroélectricité est l'aptitude de certains matériaux de produire une polarisation spontanée quand ils sont soumis à une variation de température [2].

La variation de la polarisation spontanée en fonction de la température est donnée par

$$\Delta \vec{P}_s = \vec{p} \cdot \Delta T \dots\dots\dots [8]$$

$\Delta \vec{P}_s$: polarisation spontanée.

\vec{p} : vecteur coefficient pyroélectrique. ΔT : variation de température.

c. La ferroélectricité

Un cristal ferroélectrique possède un moment dipolaire électrique même en l'absence d'un champ électrique extérieur.

La plupart des ferroélectriques ont une température au dessus de laquelle la polarisation spontanée disparaît et les matériaux deviennent paraélectriques, cette température est la température de Curie (T_C). Ceci se traduit par un pic diélectrique à T_C et la permittivité diélectrique suit alors la loi de Curie – Weiss :

$$\epsilon_r' = \frac{C}{T - T_C}$$

La représentation de la polarisation en fonction du champ électrique dans l'état ferroélectrique montre l'apparition d'une boucle d'hystérésis qui est représenté dans la (figure 11) [34].

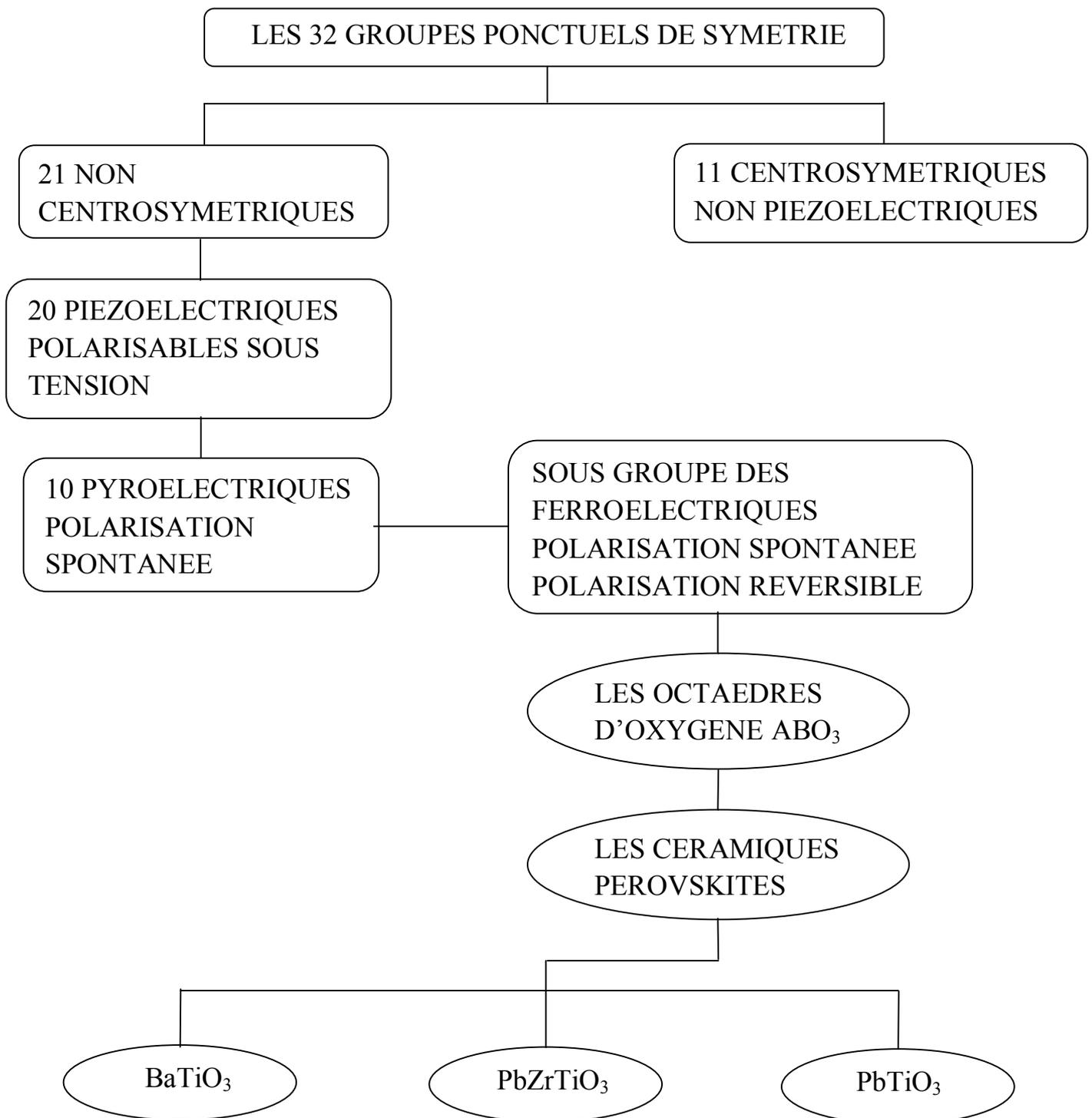


Fig.10. Relation entre la piézoélectricité et les sous groupes de symétrie [35].

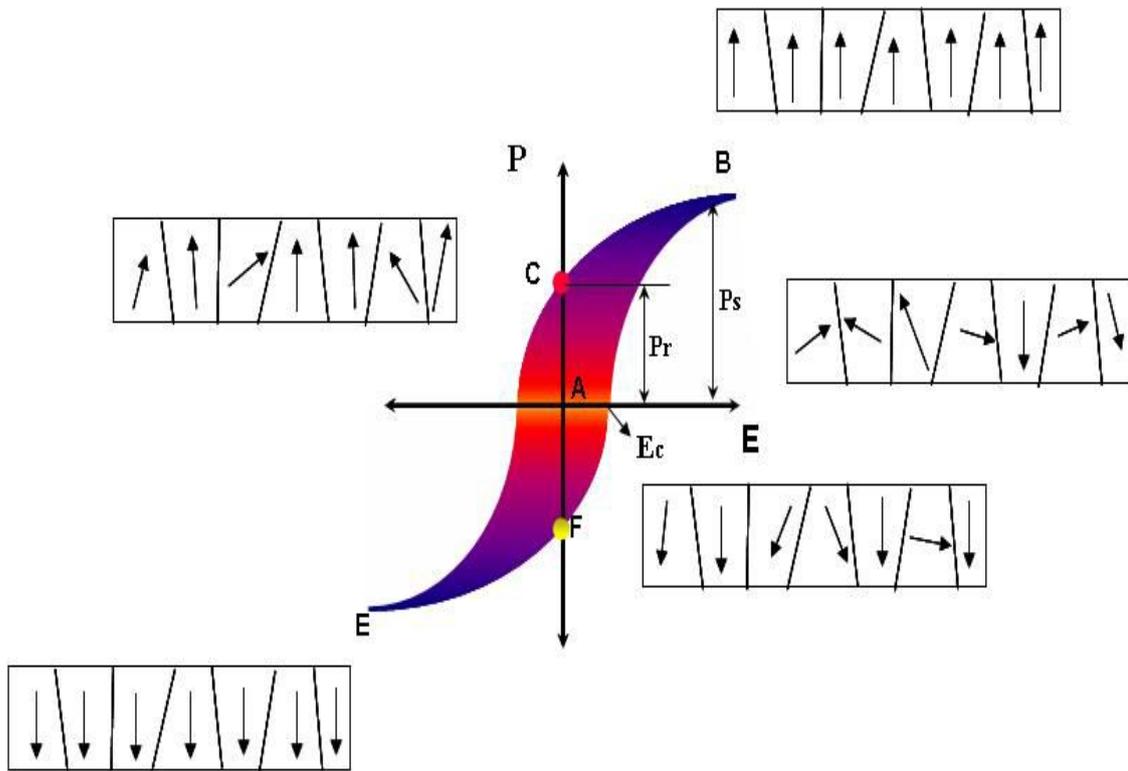


Fig.11. Cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique [36]

Nous présenterons dans ce chapitre les principales techniques de caractérisation mises en œuvre lors de ce travail. Nous verrons les méthodes de caractérisations structurales telles que la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB); et les caractérisations optiques (spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier).

La figure 11 donne les domaines des radiations dans le spectre électromagnétiques

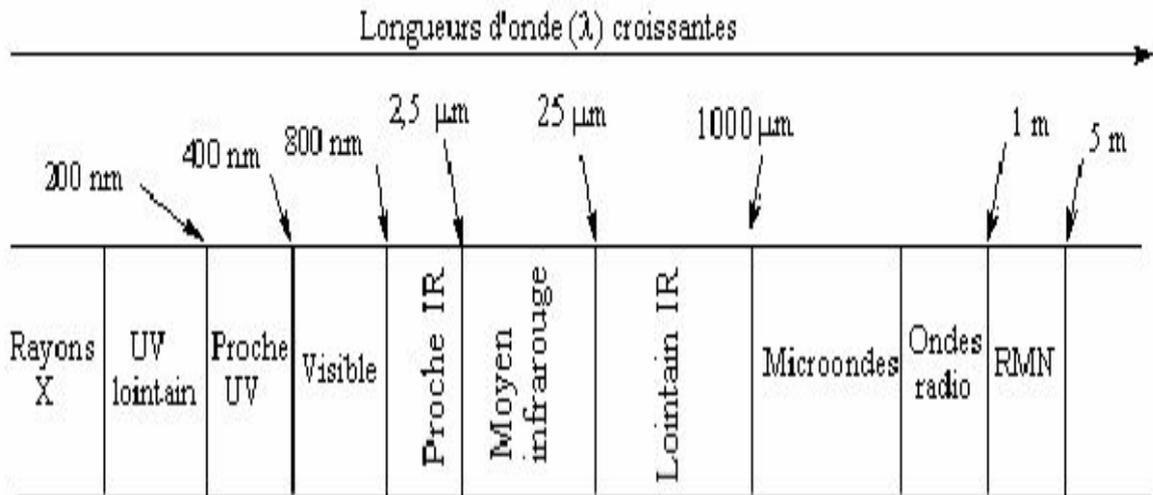


Fig .12. Schéma représentatif du spectre électromagnétique.

III.1. DIFFRACTION DES RAYONS X

Ils ont été découverts par Röntgen en 1895 et leur nature ondulatoire a été mise en évidence en 1913 avec la réalisation des premières expériences de diffraction suggérées par Von Laue. Avant cela, Barkla a montré le caractère transversal de ces ondes, établissant ainsi qu'il s'agissait d'ondes électromagnétiques.

Le domaine de longueur d'onde des rayons X va de $0,1\text{\AA}$ (limite des rayons γ) à 100\AA (limite de l'ultraviolet lointain) [37].

La diffraction de rayons X est une méthode très puissante pour l'investigation des solides cristallins. A l'aide de cette technique on peut obtenir des informations suivantes :

- structurales (symétrie cristalline, paramètres de maille, distribution des atomes au sein de la maille élémentaire),
- texturales (dimensions des cristallites, tensions internes du réseau)
- La composition (qualitatives et quantitatives).

Lorsqu'un rayon X monochromatique de longueur d'onde λ est envoyé sur un échantillon avec un angle d'incidence θ , les plans réticulaires (hkl) du cristal, séparés par une distance d_{hkl} (distance inter-réticulaire), vont se comporter comme des miroirs parallèles et réfléchir l'onde électromagnétique, induisant un phénomène de diffraction.

La condition de diffraction est réalisée si l'angle 2θ formé entre le faisceau incident et le rayons X diffracté vérifie l'équation de Bragg

$$2d\sin\theta=n\lambda \dots\dots\dots [38].$$

où.

n est un entier qui représente l'ordre de la réflexion.

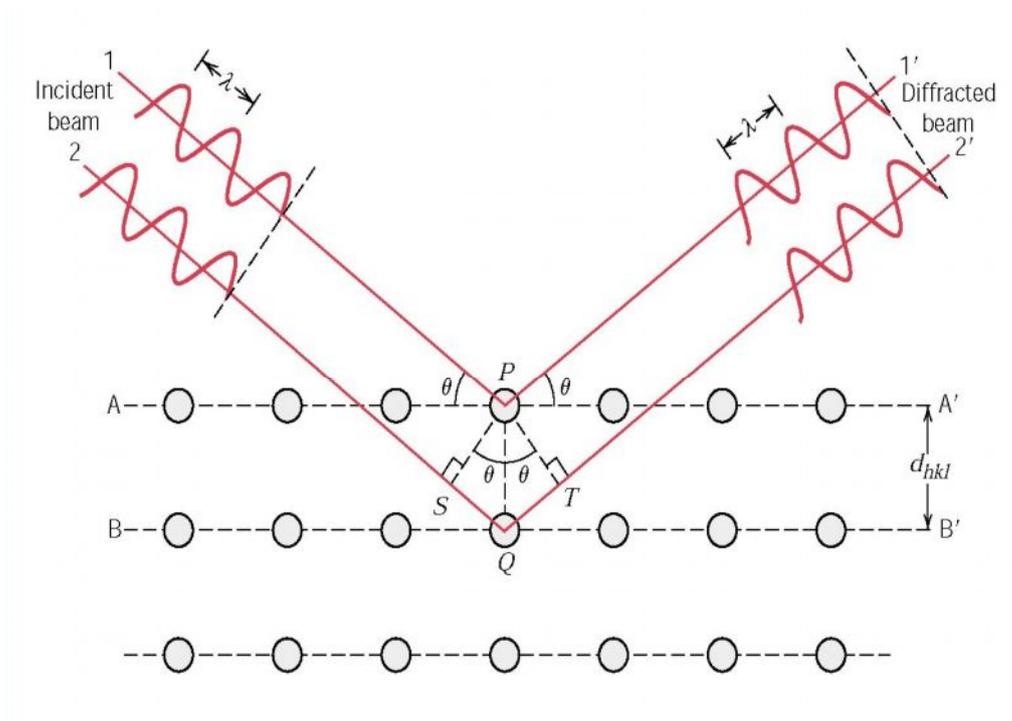


Fig.13. Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X [39].

La figure 13 représente le Schéma du principe le plus courant, qu'est un montage en réflexion dit de Bragg-Brentano.

Le rayonnement incident est monochromatique. La source S est linéaire et perpendiculaire au plan d'incidence. Elle est placée sur le cercle (c) du diffractomètre. L'échantillon est tel que son plan de référence passe par l'axe du diffractomètre C et

peut tourner autour de cet axe avec une vitesse angulaire constante et réglable ω . La fente F d'entrée d'un compteur se déplace également sur le cercle (c) à une vitesse angulaire 2ω .

Pour un angle d'incidence nulle, la source S, l'axe C et la fente F se trouvent strictement dans le plan de référence SCP du diffractomètre; lorsque l'échantillon se présente sous l'angle d'incidence ω la fente du détecteur se trouve donc en position 2ω .

A tout moment, le plan de référence de l'échantillon est tangent au cercle SCF. On obtient ainsi une focalisation approchée de Bragg-Brentano [40].

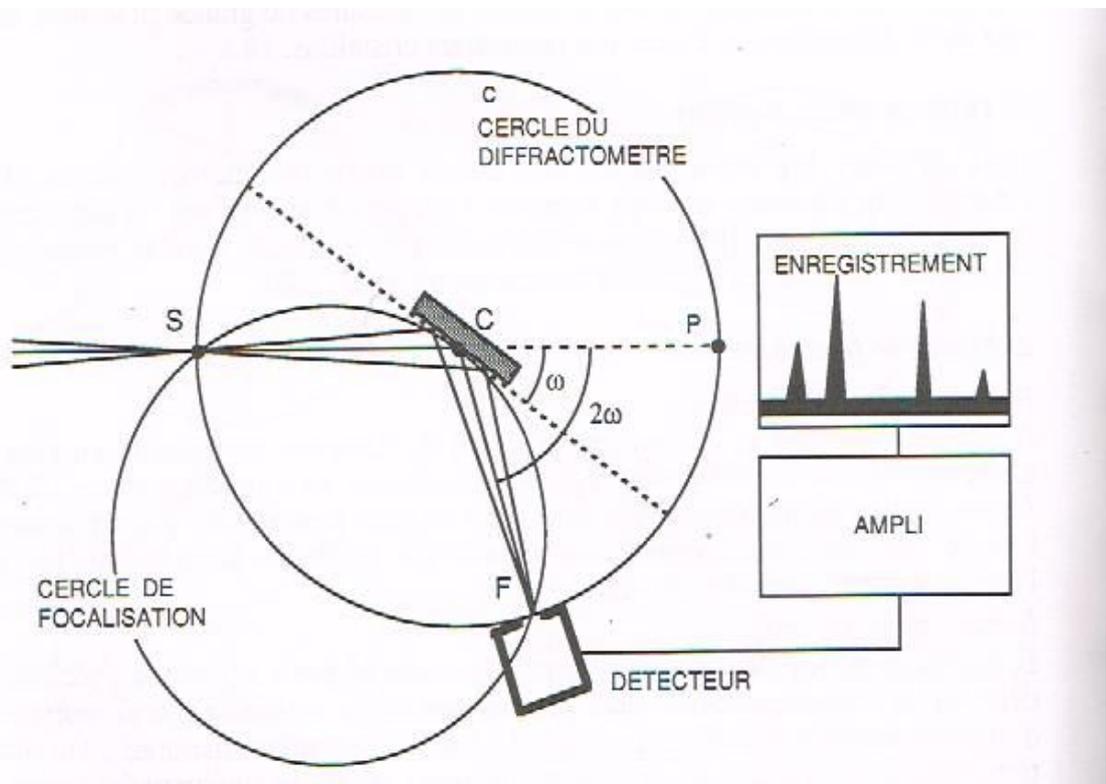


Fig.14. Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X [40].

III.2. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage est un outil d'observation qualitatif de la morphologie d'un matériau. Il apporte des informations sur sa structure et sa texture mais aussi sur sa taille et la forme des grains élémentaires ou agglomérats selon le grossissement choisi [41].

Le principe du MEB a été proposé par Knoll dès 1935, mais ne fut réalisé que dans les années 1960.

Le microscope électronique à balayage, utilise un faisceau très fin d'électrons, émis par un canon à électrons, qui balaie la surface de l'échantillon. Un système de condenseurs électromagnétiques (deux lentilles en général) qui forme une image très réduite du cross-over, cette image étant projetée par une lentille objectif sur l'échantillon.

L'interaction entre les électrons et la matière provoque la formation d'électrons secondaires de plus faible énergie. Un détecteur correspondant, capable de transformer ces électrons en signal électrique. Ce processus est réalisé en chaque point de l'échantillon par un balayage du microscope [40].

La figure 14 représente le schéma de principe du microscope électronique à balayage.

Les signaux produits par les principales interactions électron-matière sont les suivants :

- Les électrons rétrodiffusés.
- Les électrons Auger.
- Les photons X, donnant accès à l'analyse.

Les caractéristiques courantes du MEB, dans le mode image de base, par émission d'électrons secondaires, sont [40] :

- Résolution de l'ordre de 30 à 100Å.
- Agrandissement pouvant varier de 10 à 100000 ou plus.
- Possibilité d'observer des échantillons massifs de taille centimétrique ou même décimétrique avec une grande profondeur du champ.

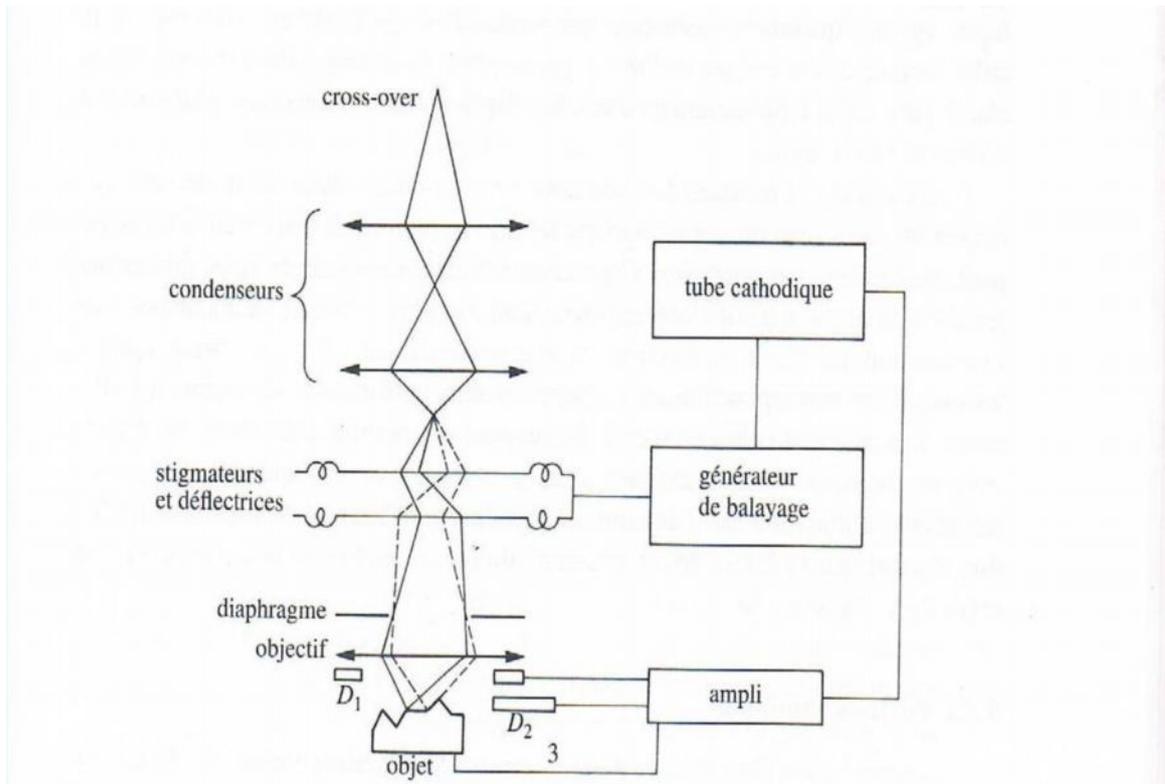


Fig. 15. Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage [42]

III.3. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'identification qui met à profit la plage des radiations électromagnétiques pour identifier des composés par des procédés basés sur l'absorption, la réflexion ou la diffusion de la lumière par l'échantillon [43].

Cette technique peut donner des renseignements sur des particularités des structures à partir du spectre IR, qui est une véritable carte d'identité de la molécule. L'analyse IR est très riche en informations concernant la nature des liaisons chimiques caractéristiques du matériau. Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

- **Qualitatives:** Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé.
 - **Quantitatives:** l'intensité de l'absorption et la longueur d'onde caractéristique Sont reliées à la concentration du groupement chimique responsable de l'absorption.
- Le tableau 4 donne les différents domaines du spectre infrarouge

Tableau 4. Les domaines du spectre infrarouge [44]

Région	Longueur d'onde λ (μm)	Nombre d'onde $\bar{\nu}$ (cm^{-1})
Proche	0.78 - 2.5	12800 - 4000
Moyen	2.5 - 50	4000 - 200
Lointain	50 - 1000	200 - 10
Le plus utilisé	2.5 - 15	4000 - 670

La figure 15 représente le schéma de principe de spectromètre IR à transformé de Fourier

Un faisceau de lumière monochromatique de longueur d'onde λ provenant de la source traverse un système de lentilles et entre dans l'interféromètre sous la forme d'un rayon parallèle. Le rayon frappe un miroir semi-transparent, appelé séparatrice. Sous l'action de la séparatrice, la moitié de l'intensité lumineuse est réfléchi, et l'autre moitié est transmise. La partie réfléchi atteint le miroir mobile qui peut se déplacer dans les directions indiquées par les flèches. La lumière réfléchi par le miroir mobile atteint de nouveau la séparatrice et peut être transmise en direction du détecteur. Une moitié du rayon lumineux initial suit un trajet différent : le rayon est transmis par la séparatrice, réfléchi par le miroir fixe, puis de nouveau réfléchi par la séparatrice en direction du détecteur. Les deux rayons lumineux sont focalisés par une lentille avant d'atteindre le détecteur [45].

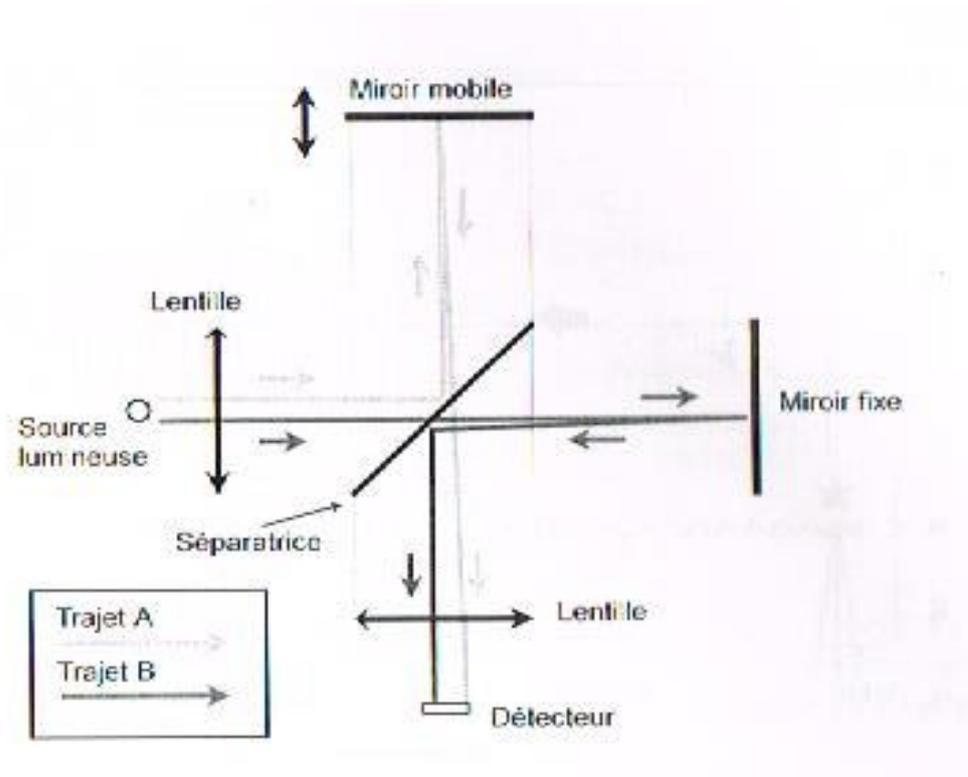


Fig.16. Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier [45].

IV.1. TECHNIQUE DE SYNTHÈSE

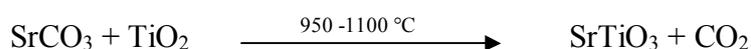
La méthode utilisée pour la préparation des composés est la méthode des poudres. Elle consiste à faire réagir à l'état solide des réactifs qui sont en général, des carbonates et des oxydes.

Cette méthode appelée aussi la méthode traditionnelle est l'une des techniques la plus ancienne, la plus simple et la plus largement utilisée dans l'industrie et dans la recherche. Elle consiste à chauffer le mélange de plusieurs oxydes solides à une température inférieure à leurs températures de fusion respectives 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. Cette méthode simple présente cependant plusieurs inconvénients :

- utilisation de hautes températures, donc pertes de beaucoup d'énergie;
- lenteur des réactions à l'état solide;
- hétérogénéité du produit formé avec formation de phases parasites;
- coût de revient élevé.

Le carbonate SrCO_3 , l'oxyde de titane TiO_2 , et les fluorures NaF et MgF_2 sont des produits de grande pureté. Tous les produits sont mis préalablement à l'étuve à une température de 100°C pendant plusieurs jours afin d'éliminer toute trace d'eau. Le tableau 5 donne les caractéristiques des produits utilisés pour la synthèse de SrTiO_3 et des oxyfluorures.

L'obtention du SrTiO_3 a lieu par calcination du mélange équimolaire dans un four de marque Select-Horn des deux poudres TiO_2 et SrCO_3 . Le mélange a été mis à 1100°C pendant 21 heures puis à 950°C pendant plusieurs jours. La calcination du mélange et la formation du SrTiO_3 a lieu selon la réaction suivante :

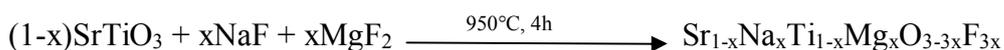


La réaction a lieu à l'air, dans un creuset en porcelaine.

Tableau 5. Les caractéristiques des produits utilisés.

Nom	Formule	M ($g.mol^{-1}$)	ρ ($g.cm^{-3}$)	Couleur	Pureté (%)	Fabricant
Carbonate de strontium	SrCO ₃	147,63	3,736	blanche	99	Biochem (chemopar-arma)
Dioxyde de titane	TiO ₂	79,87	3,9-4,3	blanche	99	Biochem (chemopar-arma)
Fluorure de sodium	NaF	41,99	2,8	blanche	98	Fluka-Garantie
fluorure de magnésium	MgF ₂	62,30	3,148	blanche	99	Biochem (chemopar-arma)

Divers mélanges stœchiométriques ont été alors préparés à partir de SrTiO₃ et des fluorures NaF et MgF₂ suivant la réaction:



Les compositions préparées sont :

x=0,31 ; 0,32 ; 0,33 ; 0,34 ; 0,35 ; 0,40 ; 0,45 ; 0,50 ; 0,55.

Toutes les réactions ont été effectuées à l'air, dans des creusets en porcelaine.

IV.2. TECHNIQUE DE CARACTERISATIONS

IV.2.1. Analyse radiocristallographique sur poudre (DRX)

L'analyse radiocristallographique a été effectuée à température ambiante, sur un diffractomètre de poudre de marque Expert Pro Panalytical (Figure 17), fonctionnant avec une tension de 40 kV et une intensité de 30 mA. L'analyse est effectuée grâce au rayonnement K_α d'une anticathode de cuivre ($\lambda K_\alpha = 1,54060 \text{ \AA}$), du silicium de très haute pureté est utilisé comme étalon interne. Les spectres RX ont été enregistrés en 2 θ , entre 10 et 90°. Les données sont récoltées avec un pas de 0,016° et un temps par pas de 3,81 s.

L'identification des différentes phases est réalisée par isotopie avec les bases de données existantes sur les matériaux (fiches ASTM – American Society For Testing

Materials). Les spectres de SrTiO_3 et des phases oxyfluorées ont été indexés par isotypie avec la fiche ASTM de code référenciel : 00-035-0734 [46].

Les spectres de NaF et de MgF_2 ont été indexés par isotypie avec les fiches ASTM de codes référenciels respectifs : 00-001-1184 [47], 00-041-1443 [48].

Les fiches ASTM de SrCO_3 et de TiO_2 de codes référenciels respectifs 00-001-0556 [49] et 00-001-0562 [50] ont été utilisés pour vérifier la pureté de SrTiO_3 .



Fig.17. L'appareille de la diffraction des rayons X.

Les paramètres de maille ont été déterminés à partir de la relation :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^*b^* \cos \gamma^* + 2hla^*c^* \cos \beta^* + 2klb^*c^* \cos \alpha^*}}$$

Pour un système cubique la relation devient :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Puisque $a=b=c$; $a^* = b^* = c^* = 1/a$ et $\alpha = \beta = \gamma = \alpha^* = \beta^* = \gamma^* = 90^\circ$.

a^* , b^* , c^* : paramètres réciproques de la maille ; a , b , c : paramètres de la maille du réseau direct.

α^* , β^* , γ^* : angles réciproques de la maille ; α , β , γ : angles de la maille du réseau direct.

d_{hkl} : distance interréticulaires ; hkl : indice de Miller.

Le calcul de la taille des cristallites a été déterminé à partir de la méthode de Scherrer, basée sur l'élargissement des pics de diffraction du à la taille des cristallites et qui est donné par la relation:

$$D = \frac{0,89\lambda}{\beta \cos \theta}$$

D : diamètre moyen des cristallites,

λ : longueur d'onde des rayons X,

β : largeur à mi-hauteur observée dans le diagramme de diffraction (rad),

θ : angle de diffraction.

La figure 18 illustre la largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction des rayons X.

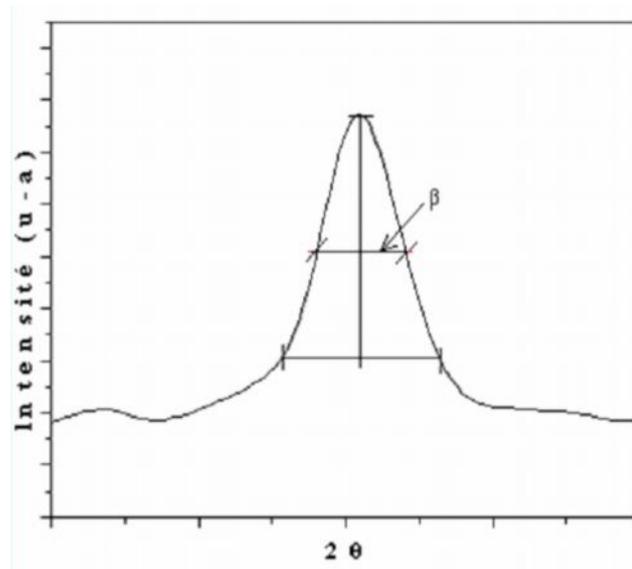


Fig.18. détermination de β à partir d'un pic de diffraction des rayons X.

IV.2.2 l'analyse par microscopie électronique à balayage(MEB)

L'analyse des différents échantillons a été effectuée sur un appareil de marque TESCAN VEGA (digital microscopy imaging) opéré avec une tension d'accélération égale à 20 KV, à l'université de Tizi Ouzou.

Les examens micrographiques ont été effectués sur les poudres de compositions $0,69\text{SrTiO}_3+0,31\text{NaF}+0,31\text{MgF}_2$ et $0,60\text{SrTiO}_3+0,40\text{NaF}+0,40\text{MgF}_2$, pour observer la texture et la taille des grains.

IV. 2.3.analyse infrarouge

L'analyse des différents échantillons a été effectuée sur un spectromètre à transformée de Fourier de type (IRAFFINITY-1 SHIMADZU) (figure 19), piloté par un microordinateur. Sa gamme de travail est de 4000 à 400 cm^{-1} . Les pastilles ont été préparées en mélangeant dans un mortier en agate 80 mg de bromure de potassium KBr (pour donner de la transparence à nos échantillons), préalablement étuvé à $110\text{ }^\circ\text{C}$ avec 2 mg de nos produits. Le mélange est bien broyé avant d'être mis dans un moule puis pressé pour former des pastilles de 13 mm de diamètre.

La pression utilisée est de 80 à 90 kN pendant 1 min . Les pastilles ainsi préparées sont ensuite analysées par IR.



Fig.19. Spectromètre IR utilisé pour l'analyse de nos échantillons

V.1. DIFFRACTION DES RAYONS X

V.1.1. Le titanate de strontium

L'analyse sur poudre du titanate de strontium effectué à température ambiante a montré que le produit synthétisé est du SrTiO_3 pur. Les raies de diffraction de notre produit ont été indexées par isotypie en utilisant la fiche ASTM de code 00-035-0734 [46]. La figure 20 donne les diffractogrammes de poudres de SrTiO_3 synthétisé au laboratoire et celui de la référence utilisée.

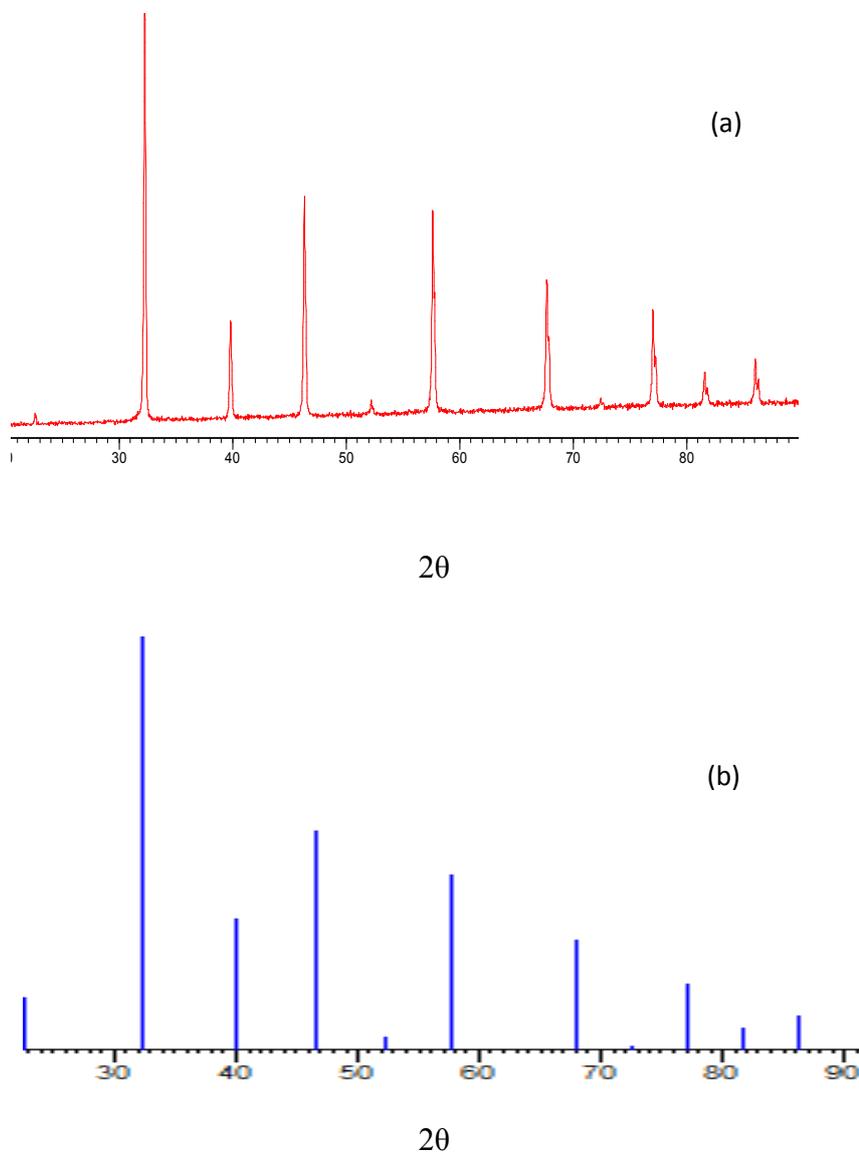


Fig.20. Diffractogrammes de SrTiO_3 : (a) synthétisé ; (b) référence.

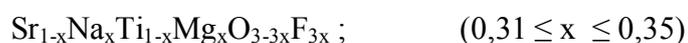
Le tableau 6 donne les valeurs des distances interréticulaires d_{hkl} , des indices de Miller des plans hkl , de l'intensité relative I et du paramètre de maille de $SrTiO_3$. Les résultats obtenus ($a_{moy} = 3,9163 \text{ \AA}$) concordent parfaitement avec ceux trouvés dans la littérature, qui donne une valeur de $a = 3,905 \text{ \AA}$ [13].

Tableau 6. Valeurs des hkl , d_{hkl} , de I et du paramètre de maille de $SrTiO_3$.

Raie	$2\theta(^{\circ})$	$d_{hkl}(\text{\AA})$	$I(\%)$	hkl	La phase	$a(\text{\AA})$
1	22,564	3,9374	3,356	100	cubique	3,9374
2	32,286	2,7705	100	110	cubique	3,9181
3	39,831	2,2614	23,489	111	cubique	3,9168
4	46,287	1,9599	52,349	200	cubique	3,9198
5	52,199	1,7510	4,027	210	cubique	3,9154
6	57,643	1,5978	48,322	211	cubique	3,9138
7	67,677	1,3833	30,873	220	cubique	3,9126
8	72,422	1,3039	3,020	300	cubique	3,9117
9	77,011	1,2372	23,489	310	cubique	3,9124
10	81,600	1,1789	8,389	311	cubique	3,9099
11	86,034	1,1291	10,738	222	cubique	3,9113

V.1.2. Phases de compositions ($0,31 \leq x \leq 0,35$)

L'étude radiocristallographique sur poudre à température ambiante des mélanges $(1-x)SrTiO_3 + xNaF + xMgF_2$, chauffés à $950 \text{ }^{\circ}C$ durant 4 heures, a montré la formation de nouvelles phases oxyfluorées de type pérovskite :



Les spectres de diffraction des rayons X de ces nouvelles phases sont similaires à celui du titanate de strontium pur. Les raies de diffraction de ces nouvelles compositions ont été indexées par isotypie avec la phase pérovskite cubique $SrTiO_3$. La figure 21 donne les diffractogrammes de ces phases. Les paramètres de maille des oxyfluorures $Sr_{1-x}Na_x(Ti_{1-x}Mg_x)O_{3-3x}F_{3x}$ sont assez proches de ceux de $SrTiO_3$ pur.

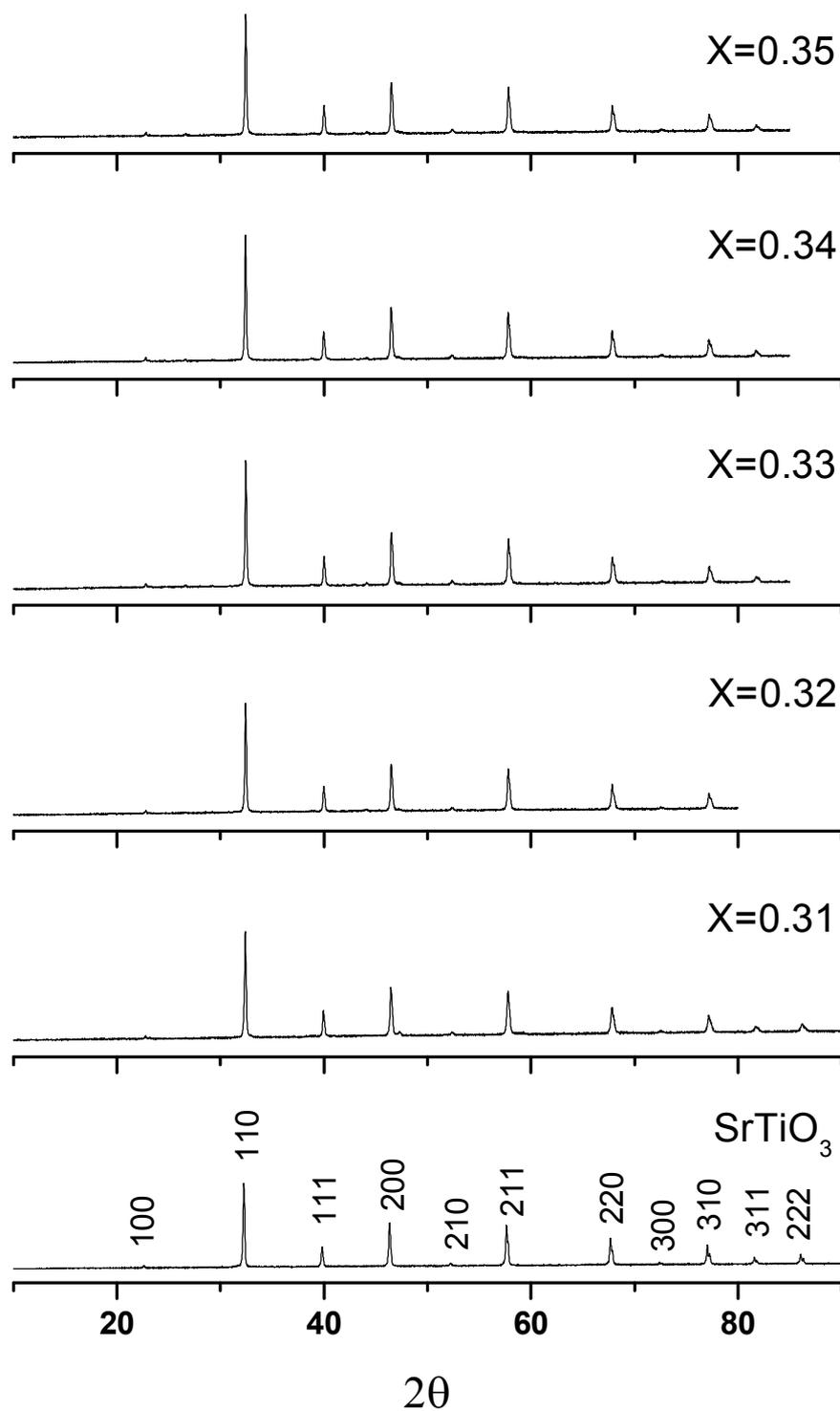


Fig. 21. Diffractogrammes de SrTiO_3 et des phases de compositions

$$(1-x)\text{SrTiO}_3 + x\text{NaF} + x\text{MgF}_2 \quad (0,31 \leq x \leq 0,35)$$

Les octaèdres TiO_6 et MgF_6 ont des tailles voisines. La taille des cations, qui augmente de Ti^{4+} à Mg^{2+} est compensée par la diminution de celle des anions de O^{2-} à F^- ($r_{\text{Ti}^{4+}} = 0,605 \text{ \AA}$, $r_{\text{Mg}^{2+}} = 0,720 \text{ \AA}$, $r_{\text{O}^{2-}} = 1,40 \text{ \AA}$, $r_{\text{F}^-} = 1,33 \text{ \AA}$ en coordinence 6).

L'augmentation de la taille des cations en coordinence 12 n'est pas très significative ($r_{\text{Sr}^{2+}} = 1,44 \text{ \AA}$, $r_{\text{Na}^+} = 1,39 \text{ \AA}$) [51]. Les tableaux 7 et 8 donnent les distances interréticulaires, les indices hkl des plans diffractés et les paramètres de maille des compositions $(1-x)\text{SrTiO}_3 + x\text{NaF} + x\text{MgF}_2$ pour $x=0,31$, $x=0,35$.

Tableau 7. Valeurs des distances interréticulaires, des indices hkl et du paramètre de maille de la composition $(1-x)\text{SrTiO}_3 + x\text{NaF} + x\text{MgF}_2$ ($x=0,31$).

Raies	2θ (°)	d (Å)	I(%)	hkl	a(Å)	Phase
1	22,787	3,8993	3,4285	100	3,8993	SrTiO_3
2	32,397	2,7612	100	110	3,9049	SrTiO_3
3	40,005	2,2519	24	111	3,9004	SrTiO_3
4	46,505	1,9511	43,4285	200	3,9022	SrTiO_3
5	52,314	1,7473	3,4285	210	3,9071	SrTiO_3
6	57,778	1,5944	38,2857	211	3,9055	SrTiO_3
7	67,874	1,3797	24	220	3,9024	SrTiO_3
8	72,577	1,3015	2,8571	300	3,9045	SrTiO_3
9	77,210	1,2435	14,8571	310	3,9323	SrTiO_3

Tableau 8. Valeurs des distances interréticulaires, des indices hkl et du paramètre de maille de la composition $(1-x)\text{SrTiO}_3 + x\text{NaF} + x\text{MgF}_2$ ($x=0,35$).

Raies	2θ (°)	d (Å)	I(%)	hkl	a(Å)	Phase
1	22,797	3,8977	3,8216	100	3,8977	SrTiO_3
2	32,364	2,7640	100	110	3,9088	SrTiO_3
3	39,987	2,2589	25,4777	111	3,9125	SrTiO_3
4	46,443	1,9537	46,1783	200	3,9074	SrTiO_3
5	52,354	1,7461	4,4585	210	3,9044	SrTiO_3
6	57,799	1,5939	42,6751	211	3,9042	SrTiO_3
7	67,833	1,3805	25,4777	220	3,9046	SrTiO_3
8	72,578	1,3015	3,8216	300	3,9045	SrTiO_3
9	77,167	1,2351	17,1974	310	3,9057	SrTiO_3
10	81,756	1,770	6,3694	311	3,9037	SrTiO_3
11	86,267	1,1267	8,2802	222	3,9030	SrTiO_3

V.1.3. Phases de compositions ($0,40 \leq x \leq 0,55$)

Pour les phases de composition ($x=0,40$; $0,45$; $0,50$; $0,55$), leurs spectres (figure 22), montrent que la plupart des raies correspondent à la phase cubique de SrTiO_3 . En plus des raies caractéristiques de la pérovskite SrTiO_3 , l'analyse montre des raies supplémentaires (indiquées par des astérisques) qu'on n'arrive pas à identifier. Ces raies n'appartiennent ni à NaF ni à MgF_2 ni à aucune phase intermédiaires de SrTiO_3 , existantes dans la base de donnée utilisée (PDF2). Le nombre et l'intensité de ces raies augmentent avec l'augmentation de la composition des fluorures. Par exemple la raie qui apparaît à $2\theta = 47,376^\circ$ pour les quatre compositions et la raie à $2\theta = 38,946^\circ$ qui commence à apparaître à partir de la composition $x = 0,45$.

L'absence des raies caractéristiques de NaF et de MgF_2 ne veut pas dire nécessairement que ces fluorures ont été substitués dans le réseau cristallin de SrTiO_3 . Pour ces phases on n'a pas pu déterminer la limite de la substitution à cause de l'absence des raies caractéristiques des fluorures mais ces compositions sont polyphasées.

Les tableaux 9 et 10 donnent les distances interréticulaires, les indices hkl des plans diffractés et les paramètres de maille des compositions $(1-x)\text{SrTiO}_3 + x\text{NaF} + x\text{MgF}_2$ pour $x=0,40$, $x=0,55$.

V.1.4. Paramètre de maille et tailles des cristallites

Les paramètres de maille sont calculés en considérant la moyenne de toutes les raies. La taille des cristallites a été calculé avec la formule de sherrere en prenant la raie la plus intense ($2\theta = 32,286^\circ$) pour les différentes compositions $(1-x)\text{SrTiO}_3 + x\text{NaF} + x\text{MgF}_2$. Les résultats sont présentés dans le tableau 11.

Les paramètres de maille pour toutes les compositions sont pratiquement constants.

Les cristallites des différentes phases ont toutes des tailles nanométriques qui diminuent jusqu'à $x = 0,40$

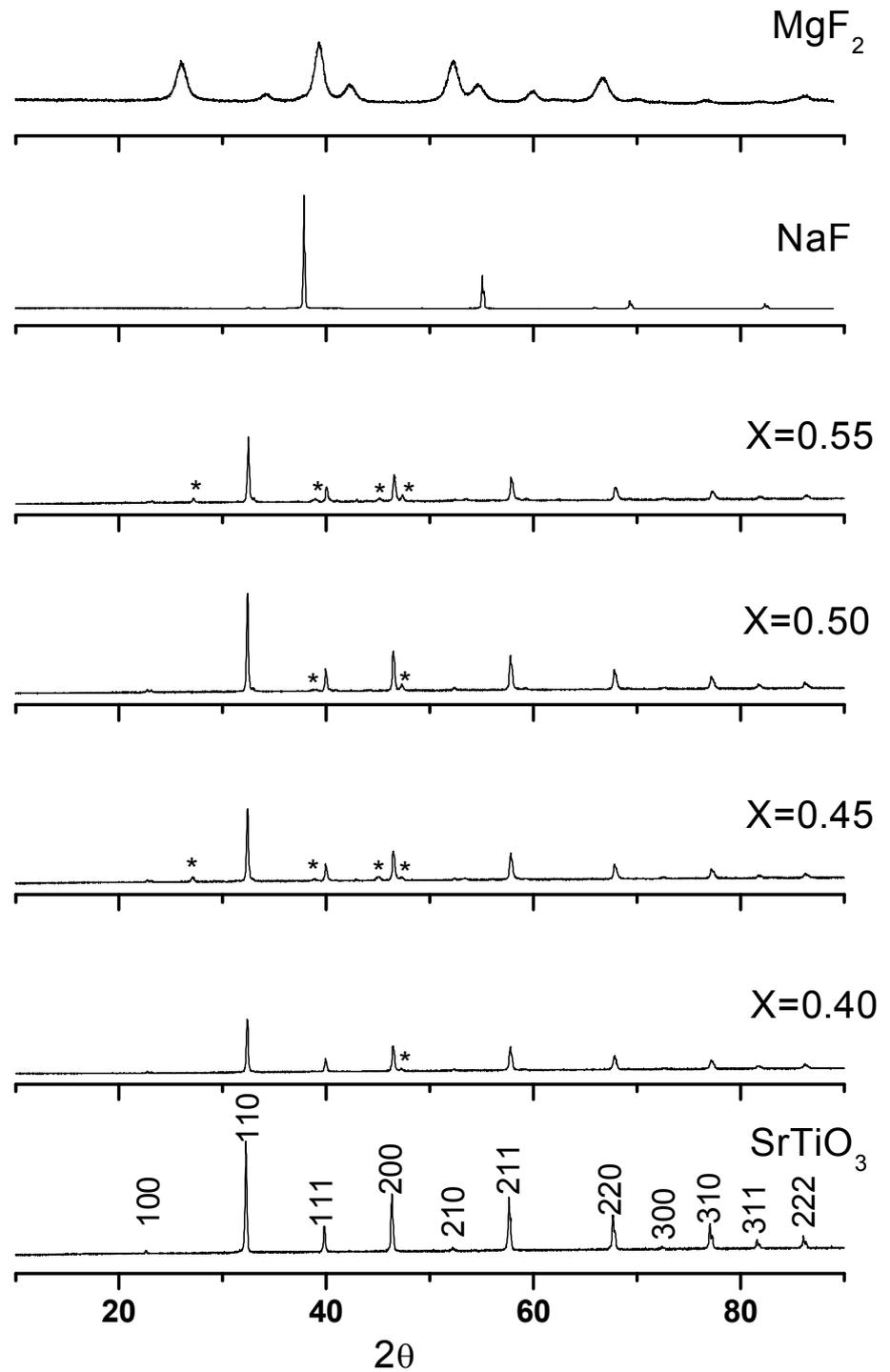


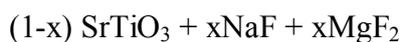
Fig.22. Diffractogramme de SrTiO₃ et des phases de compositions (1-x)SrTiO₃ + xNaF + xMgF₂ (0,40 ≤ x ≤ 0,55) avec les fluorures NaF et MgF₂.

Tableau 9. Valeurs des distances interréticulaires, des indices hkl et du paramètre de maille de la composition $(1-x)\text{SrTiO}_3 + x\text{NaF} + x\text{MgF}_2$ ($x=0,40$).

Raies	2θ (°)	d (Å)	I(%)	hkl	a (Å)	Phase
1	22,797	3,8977	3,378	100	3,8977	SrTiO ₃
2	32,364	2,7640	100	110	3,9088	SrTiO ₃
3	39,987	2,2529	25	111	3,9021	SrTiO ₃
4	46,443	1,9537	47,297	200	3,9074	SrTiO ₃
5	47,376	1,9173	6,081			Inconnu
6	52,354	1,7461	4,054	210	3,9044	SrTiO ₃
7	57,799	1,5939	44,594	211	3,9042	SrTiO ₃
8	67,833	1,3805	27,027	220	3,9046	SrTiO ₃
9	72,578	1,3015	4,054	300	3,9045	SrTiO ₃
10	77,167	1,2351	18,243	310	3,9057	SrTiO ₃
11	81,756	1,1770	6,081	311	3,9036	SrTiO ₃
12	86,190	1,1275	9,459	222	3,9057	SrTiO ₃

Tableau 10. Valeurs des distances interréticulaires, des indices hkl et du paramètre de maille de la composition $(1-x)\text{SrTiO}_3 + x\text{NaF} + x\text{MgF}_2$ ($x=0,55$).

Raies	2θ (°)	d (Å)	I(%)	hkl	a (Å)	Phase
2	23,186	3,8332	3,592			Inconnu
3	32,442	2,7575	100	110	3,8997	SrTiO ₃
4	38,946	2,3091	5,389			Inconnu
5	39,987	2,2529	23,952	111	3,9021	SrTiO ₃
6	45,120	2,0078	5,988			Inconnu
7	46,521	1,9506	40,718	200	3,9012	SrTiO ₃
8	47,376	1,9173	10,179			Inconnu
9	52,432	1,7437	3,592	210	3,8990	SrTiO ₃
10	57,877	1,592	35,928	211	3,8995	SrTiO ₃
11	67,911	1,3791	20,359	220	3,9006	SrTiO ₃
12	72,655	1,3003	4,1916	221	3,9009	SrTiO ₃
13	77,322	1,233	13,1736	310	3,8991	SrTiO ₃
14	81,834	1,1761	5,389	311	3,9006	SrTiO ₃
15	86,423	1,125	5,988	222	3,8971	SrTiO ₃

Tableau 11. Paramètre de maille et taille des cristallites pour les compositions


Composition X	Le paramètre $a(\text{Å})$	Taille des cristallites (nm)	Composition	Le paramètre $a(\text{Å})$	Taille des cristallites (nm)
0 (SrTiO ₃)	3,9163	49,4	0,35	3,9068	61,8
0,31	3,9042	82,4	0,40	3,9069	54,9
0,32	3,9001	70,7	0,45	3,9068	70,6
0,33	3,9021	70,7	0,50	3,9067	61,8
0,34	3,9021	61,8	0,55	3,9001	70,7

V.2. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

Les figures 23 et 24 donnent les micrographies des compositions $0,69\text{SrTiO}_3 + 0,31\text{NaF} + 0,31\text{MgF}_2$ et $0,60\text{SrTiO}_3 + 0,40\text{NaF} + 0,40\text{MgF}_2$. L'analyse montre la formation d'agglomérats plus ou moins grand dans la taille varie de $18,72 \mu\text{m}$. Pour la composition $x = 0,31$ à $39,12 \mu\text{m}$ pour $x = 0,40$. Les échantillons sont poreux avec des grains de forme plus ou moins sphérique. La taille des grains est comprise entre $0,068$ et $0,34 \mu\text{m}$ pour la composition $0,69\text{SrTiO}_3 + 0,31\text{NaF} + 0,31\text{MgF}_2$ et entre $0,08$ et $0,4 \mu\text{m}$ pour la composition $0,60\text{SrTiO}_3 + 0,40\text{NaF} + 0,40\text{MgF}_2$.

L'analyse micrographique a montré aussi un échantillon homogène pour $x = 0,31$; par contre une phase secondaire est observable pour $x = 0,40$. Ces résultats confirment donc l'analyse radiocristallographique.

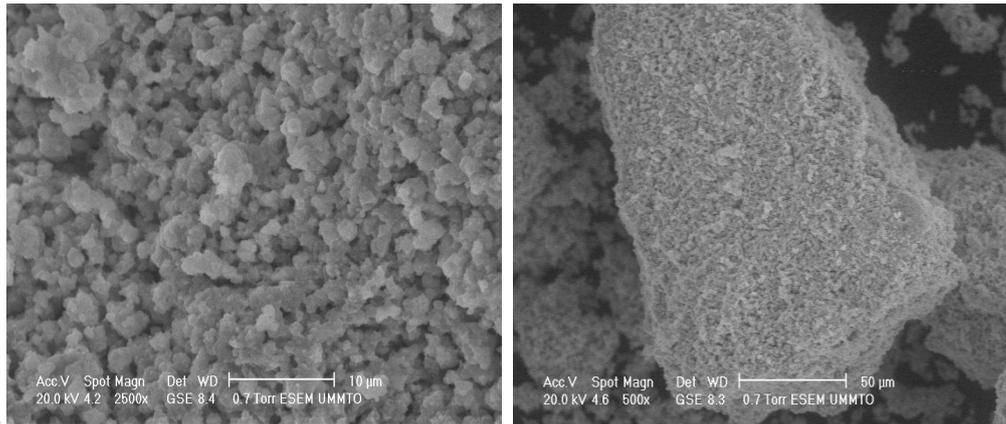


Fig. 23. micrographie de la céramique de composition $x=0,31$.

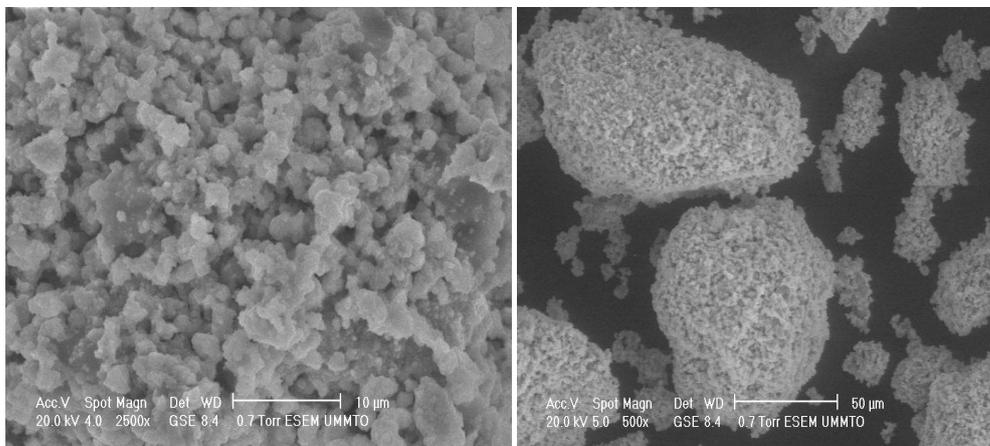


Fig.24 . micrographie de la céramique de composition $x=0,40$.

V.3. L'INFRAROUGE

Les spectres obtenus par spectroscopie IR pour SrTiO_3 et les phases oxyfluorées sont présentés sur la figure 25. Dans la littérature, SrTiO_3 à deux bandes caractéristiques, l'une à 480 cm^{-1} et l'autre à 170 cm^{-1} environ [52,53]. Nos analyses ont été effectuées dans un domaine entre 400 et 4000 cm^{-1} ce qui explique le fait que la seule bande observable est celle à 480 cm^{-1} . Cette bande fine et intense pour SrTiO_3 , s'élargie et devient moins forte avec l'augmentation du taux des fluorures, elle est presque inexistante pour la composition $x=0,55$. Pour cette dernière phase, d'autres bandes d'absorptions apparaissent, qui appartiennent probablement aux phases inconnues observés par l'analyse DRX.

la bande d'absorption caractéristique de SrTiO_3 à 480 cm^{-1} ,

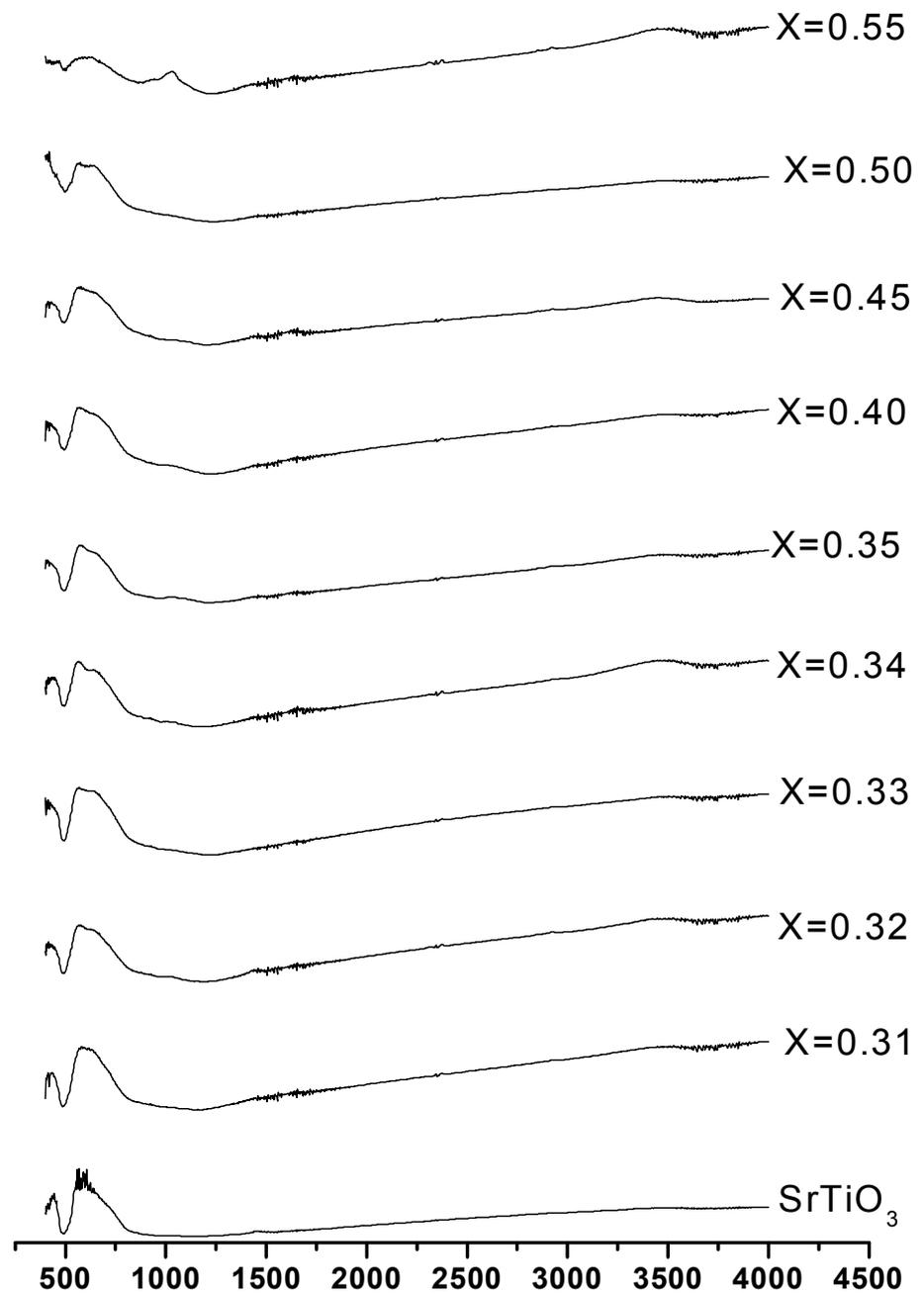


Fig. 25. Les spectres d'analyse par IR de SrTiO_3 et des phases de compositions $(1-x)\text{SrTiO}_3 + x\text{NaF} + x\text{MgF}_2$ ($0,31 \leq x \leq 0,55$).

CONCLUSION

Pour la synthèse de notre produit (SrTiO_3) et les phases oxyfluorées $(1-x) \text{SrTiO}_3 + x\text{NaF} + x\text{MgF}_2$ on a utilisé la méthode des poudres par voie solide à l'air. Le titanate de strontium a été synthétisé à partir des précurseurs SrCO_3 et TiO_2 à une température de 1100°C et les solutions solides à partir de SrTiO_3 et les fluorures NaF et MgF_2 à 950°C .

L'analyse par diffraction des rayons X montre que les compositions $(1-x) \text{SrTiO}_3 + x\text{NaF} + x\text{MgF}_2$ ($0,31 \leq x \leq 0,35$) sont purs. Les phases synthétisées sont inédites et ont été indexées par isotypie avec le titanate de strontium SrTiO_3 . Ce résultat est confirmé par l'analyse par microscopie électronique. La micrographie de la composition $0,69\text{SrTiO}_3 + 0,31\text{NaF} + 0,31\text{MgF}_2$ nous montre des échantillons homogènes, de grains plus ou moins sphériques avec une taille comprise entre $0,068$ et $0,34 \mu\text{m}$.

L'analyse DRX effectuée sur les compositions $(1-x) \text{SrTiO}_3 + x\text{NaF} + x\text{MgF}_2$ ($0,40 \leq x \leq 0,55$), montre qu'en plus des raies caractéristiques de SrTiO_3 , d'autres raies apparaissent et leurs intensité augmentent avec le taux des fluorures, $\text{NaF} + \text{MgF}_2$. Ces raies appartiennent à des phases inconnues. La micrographie du MEB de la composition $0,60\text{SrTiO}_3 + 0,40\text{NaF} + 0,40\text{MgF}_2$ montre en plus des grains sphériques caractéristiques de SrTiO_3 , une autre phase inconnue. Ceci confirme bien que cette composition est polyphasée.

L'analyse infrarouge a été effectuée dans un domaine entre 400 et 4000 cm^{-1} . La bande observable à 480 cm^{-1} est celle caractéristique du titanate de strontium. Cette bande fine et intense pour SrTiO_3 , s'élargie et devient moins forte avec l'augmentation du taux des fluorures. Pour la composition $x= 0,55$ d'autres bandes d'absorptions apparaissent, qui appartiennent probablement aux phases inconnues observés par l'analyse DRX.

- [1] G. Fantozzi, J. C. Nièpce, G. Bonnefont, Les céramiques industrielles propriétés, mise en forme et applications, ed. Dunod (2013).
- [2] S. Etienne, D. Laurent, E. Gaudry, Ph. Lagrange, J. Steinmetz, Les matériaux de A à Z, ed. Dunod, Paris (2008).
- [3] D. Talantikite, Z. Ladjeroud, L. Taïbi-Benziada, Key Engineering Materials, **264-268** (2004) 1189-1192
- [4] N. Arour, C. Hamani, Mémoire de Master, Université A. MIRA – Béjaïa (2013).
- [5] J. M. Haussonne, C. Carry, P. Bowen, J. Barton, Céramiques et verres, ed. Presses Polytechniques et Universitaires romandes, Lausanne (2005).
- [6] J. M. Poujade, C. Zerbib, D. Serre, EMC-Dentisterie **1** (2004) 101-117.
- [7] M. F. ashby, D. R. H. Jones, Matériaux 2 microstructures, mise en oeuvre et conception, ed. Dunod (2008).
- [8] J. M. Haussonne, Céramique pour l'électronique et l'électrotechnique, ed. Presse Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne (2002).
- [9] M. Dupeux, Aide-Mémoire science des matériaux, Dunod, Paris (2004).
- [10] CARMA, Les céramiques Industrielles, Applications industrielles et développements potentiels dans les Alpes-Maritimes (1999).
- [11] K. Sahraoui, thèse de Doctorat, Université Mentouri, Constantine (2008).
- [12] V. M. Goldschmidt, Akad. Oslo I, Mat. Natur, **2** (1926) 7.
- [13] N. V. Krainyukova, V. V. Butskii, Applied Surface Science, **235** (2004) 43-48.
- [14] T. Sakudo, H. Unoki, Phys. Rev. Letters, **26** (1971) 851-853.
- [15] G. Shirane, Y. Yamada, Brookeman national, Phys. Rev, **177** (1969) 858-863.
- [16] D. Talantikite, thèse de doctorat, Université Houari-Boumediene, Alger (2008)
- [17] A. Stashans, L. Villamagua, Journal of Physics and Chemistry of Solids, **70** (2009) 417- 421.
- [18] T.X. Wang, W.W. Chen, Materials Letters, **62** (2008) 2865–2867.
- [19] K. R. S. Preethi Meher, C. Bogicevic, P. E. Janolin, K. B. R. Varma, Journal of Solid State Chemistry, **192** (2012) 296-304.
- [20] S. A. T. Redfern, J. Phys. Condens. Matter, **8** (1996) 8267-8275.
- [21] E. Cockayne, B. P. Burton, Physical Review, **B62** (2000) 3735-3743.
- [22] V. M. Vukotic, T. Sreckovic, Z. V. Marinkovic, G. Brankovic, M. Cilense, D. Arandgelovic, Materials Science Forum , **453-454** (2004) 429-434.
- [23] A. Mezroua, L. Taïbi-Benziada, K. Eng. Mater, **264-268** (2004) 1281-1284.
- [24] M. Preda, M. Caldararu, M. A. Dragan, K. Eng. Mater, **206-213** (2002) 147-150.

- [25] H. D. Megaw, *Nature*, **154** (1945) 484.
- [26] M. M. Vijatović, J. D. Bobić, B. D. Stojanović, *Science of Sintering*, **40** (2008) 235-244.
- [27] B. Tang, S. R. Zhang, X. H. Zhou, Y. Yuan, L.B. Yang *J. Electroceram*, **25** (2010) 93–97.
- [28] H. P. Beck, W. Eiser, R. Haberkorn, *Journal of the European Ceramic Society* (2001) 687-693.
- [29] Y. Kumar, M. A. Mohiddon, A. Srivastava, K. L. Yadav, *Indian J. Engineering and Materials Sciences*, **16** (2009) 390-394.
- [30] B. Z. Posnjak, *Z. Kristallogr, Kristallgeom, Kristallphys, Kristallchem*, **88** (1934), 277.
- [31] G. Wood, *Acta Crystallogr*, **9**, (1956) 563.
- [32] N. Amaouze, thèse de Doctorat, Université de Mouloud Mammeri, Tizi-ouzou, (2011).
- [33] A.L. Kholkin, N.A. Pertsev, A.V. Goltsev, Springer Science+Business Media, LLC (2008).
- [34] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, 7^{ème} ed. Dunod, Paris (1998).
- [35] G.H. Haertling, *Journal of the American Ceramic Society*, **82** [4] (1999) 797- 818.
- [36] M. M. Vijatović, J. D. Bobić, B. D. Stojanović, *Science of Sintering*, **40** (2008) 155- 165.
- [37] J.J. Rousseau, A. Gibaud, *Cristallographie géométrique et radiocristallographie*, ed Dunod (2007).
- [38] P. W. Atkins, *Elément de chimie physique*, ed. De Boeck, Oxford (1996).
- [39] D. W. J. Callister, *Fundamentals of Materials Science and Engineering*, ed, John Wiley & Sons (2001).
- [40] J. P. Ebrahart, *Analyse sturcturale et chimique des matériaux*, ed. Dunod, paris (1997).
- [41] C. Chelique, thèse de Doctorat, Université de Rennes (2011).
- [42] J. L. Martin, A. George, *Caractérisation expérimentale des matériaux II, analyse par RX, électron et neutrons*, ed. Presse Polytechnique et Universitaires Romandes, Lausanne (1998).
- [43] F. Rouessac, A. Rouessac, D. Cruché, C. D. Arfuso, A. Matel, *Analyse chimique, méthodes et techniques instrumentales*, ed. Dunod (2009).

- [44] D. A. Skoog, F. James. Holler, T. A. Nieman, Principe d'analyse instrumental, ed. De Boeck, Paris (2003).
- [45] D. Bertrand, E. Dufour, la spectroscopie infrarouge et ses applications analytiques, ed. Tec&Doc, Paris (2000).
- [46] S. H. Fuyat, *Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539*, **3**, 44, (1954).
- [47] Fiche ASTM de code 00-001-1184, Hanawalt et al, *Anal. Chem.*, **10**, (1938) 475.
- [48] J. Welton, G. McCarthy, North Dakota State Univ, Fargo, ND, USA., ICDD Grant-in-Aid (1988).
- [49] Fiche ASTM de code 00-001-0556, Hanawalt. et al, *Anal. Chem.*, **10** (1938) 475.
- [50] Fiche ASTM de code 00-001-0562, Hanawalt. et al, *Anal. Chem.*, **10** (1938) 475.
- [51] R.D. Shannon, *Acta Cryst*, **A32** (1976) 751-766.
- [52] J. Petzelt, T. Ostapchuk, I. Gregora, M. Savinov, D. Chvostova, J. Liu, Z. Shen, *Journal of the European Ceramic Society* **26** (2006) 2855–2859.
- [53] T. Teranishi, T. Hoshina, T. Tsurumi, *Materials Science and Engineering* **B161** (2009) 55–60.

ANNEX 1 : LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1. Principales céramiques traditionnelles (aluminosilicates).....	7
Tableau 2. Principales familles des céramiques techniques.....	8
Tableau 3. Composés à 3 éléments ou plus.....	9
Tableau 4. Les domaines du spectre infrarouge.....	27
Tableau 5. Les caractéristiques des produits utilisés.....	31
Tableau 6. Valeurs des hkl, d_{hkl} , de I et du paramètre de maille de SrTiO_3	37
Tableau 7. Valeurs des distances interréticulaires, des indices hkl et du paramètre de maille de la composition $(1-x)\text{SrTiO}_3 + x\text{NaF} + x\text{MgF}_2$ ($x=0,31$).....	39
Tableau 8. Valeurs des distances interréticulaires, des indices hkl et du paramètre de maille de la composition $(1-x)\text{SrTiO}_3 + x\text{NaF} + x\text{MgF}_2$ ($x=0,32$).....	39
Tableau 9. Valeurs des distances interréticulaires, des indices hkl et du paramètre de maille de la composition $(1-x)\text{SrTiO}_3 + x\text{NaF} + x\text{MgF}_2$ ($x=0,40$).....	42
Tableau 10. Valeurs des distances interréticulaires, des indices hkl et du paramètre de maille de la composition $(1-x)\text{SrTiO}_3 + x\text{NaF} + x\text{MgF}_2$ ($X=0.55$).....	42
Tableau 11. Paramètre de maille et taille des cristallites pour les compositions $(1-x)\text{SrTiO}_3 + x\text{NaF} + x\text{MgF}_2$	43

ANNEX 2 : LISTE DES FIGURES

Fig.1. schéma des différentes étapes du frittage	5
Fig.2. Organigramme des Principales étapes de fabrication de céramique.....	5
Fig.3. Exemple de la céramique traditionnelle (vase étrusque).....	6
Fig.4 Exemple de la céramique traditionnelle (théière chinoise).....	6
Fig.5. Maille élémentaire de la structure pérovskite ABO_3 , représentant l'enchaînement des octaèdres BO_6	11
Fig.6. Mailles cubique et quadratique de $SrTiO_3$	13
Fig.7. Distorsion des octaèdres d'oxygène dans la structure $CaTiO_3$	14
Fig.8. Transition de phases et structures des mailles de $BaTiO_3$	15
Fig.9. Les différents types de diélectriques	16
Fig.10. Relation entre la piézoélectricité et les sous groupes de symétrie.....	19
Fig.11. Cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique.....	20
Fig.12. Schéma représentatif du spectre électromagnétique.....	22
Fig.13. Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X.....	23
Fig.14. Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X.....	24
Fig.15. Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage.....	26
Fig.16. Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier.....	28
Fig.17. L'appareille de la diffraction des rayons X.....	32
Fig.18. détermination de β à partir d'un pic de diffraction des rayons X.....	33
Fig.19. Spectromètre FTIR utilisé pour l'analyse de nos échantillon.....	34
Fig.20. Diffractogrammes de $SrTiO_3$: (a) synthétisé ; (b) référence.....	36
Fig.21. Diffractogrammes de $SrTiO_3$ et des phases de compositions $(1-x)SrTiO_3 + xNaF + xMgF_2$ ($0,31 \leq x \leq 0,35$).....	38
Fig.22. Diffractogramme de $SrTiO_3$ et des phases de compositions $(1-x)SrTiO_3 + xNaF + xMgF_2$ ($0,40 \leq x \leq 0,55$) avec les fluorures NaF et MgF_2	41
Fig.23. micrographie de la céramique de composition $x=0,31$	44
Fig.24. micrographie de la céramique de composition $x=0,40$	44
Fig.25. Les spectres d'analyse par IR de $SrTiO_3$ et des phases de compositions $(1-x)SrTiO_3 + xNaF + xMgF_2$ ($0,31 \leq x \leq 0,55$).....	45