



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN**

# MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

**MASTER EN PHYSIQUE**

Spécialité : Physique Computationnelle

Par :

**Mr ABBASSI Abd El Illah**

Sur le thème

---

## **Caractéristiques physiques des matériaux pérovskites et leurs applications : Calcul numérique et suivi expérimental**

---

Soutenue publiquement le 30/06/2021 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr CHIKHAOUI Abdelhak	Professeur	Université de A.B.B Tlemcen	Président
Mr MERAD Abdelkrim	Professeur	Université de A.B.B Tlemcen	Encadreur
Mlle KERMAD Amina	Maitre de Recherche A	CRAPC BouIsmaïl- Tipaza	Co-Encadrante
Mr BOUFATAH Mohammed Reda	Maitre de Conférence B	Université de A.B.B Tlemcen	Examineur



*Année Universitaire : 2020 ~ 2021*

## **Remerciements**

*Tout d'abord, je remercie **ALLAH** tout puissant de m'avoir donné la force et le courage pour réaliser ce travail.*

*Ce travail est le fruit d'une collaboration entre l'équipe de Physique de l'état solide du Laboratoire de Physique Théorique (LPT) et le Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique (LCSCO) de l'université de Tlemcen*

*Ainsi, je tiens également à exprimer mes vifs remerciements les plus sincères à mes encadreurs **Dr. MERAD Abdelkrim**, Professeur à l'université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen et **Dr KERMAD Amina**, Maitre de Recherche A au Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques (CRAPC) de Bou Ismail- Tipaza, pour avoir d'abord proposé ce thème, pour leurs encouragements, leurs attentions, leur patience et surtout leurs orientations très avisées qui nous a aidé à poursuivre cette étude jusqu'à la dernière minute.*

*Je remercie Mr **CHIKHAOUI Abdelhak**, Professeur à l'université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire. Mes vifs remerciements à Mr **BOUFATAH Mohammed Reda**, Maitre de Conférence B à l'université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen d'avoir accepté d'examiner ce modeste travail.*

*Je remercie chaleureusement ma famille plus particulièrement mes parents qui m'ont toujours aidé et encouragé.*

*Enfin je remercie toutes personnes qui ont, de près ou de loin, contribué à la réalisation de ce mémoire.*

# Sommaire

<b>Sommaire</b>	ii
<b>Liste des figures</b>	iii
<b>Liste des tableaux</b>	v
<b>A Introduction Générale</b> .....	01
<b>I. Chapitre 1: Description Des Pérovskites</b> .....	02
<b>I.1.</b> Introduction.....	03
<b>I.2.</b> Histoire des pérovskites.....	03
<b>I.3.</b> Description de la structure des pérovskites.....	04
<b>I.4.</b> Classification des pérovskites.....	06
<b>I.5.</b> Les pérovskites les plus connus.....	06
<b>I.6.</b> Les pérovskites et leurs symétries.....	07
<b>I.7.</b> Distorsions de la structure idéale des pérovskites.....	07
<b>I.8.</b> Conditions de stabilité (facteur de Tolérance et l'électronégativité).....	08
<b>I.9.</b> Polymorphisme.....	09
<b>I.10.</b> Défauts.....	10
<b>I.11.</b> Conclusion.....	11
<b>II. Chapitre 2: Propriétés et application technologiques des pérovskites</b> .....	12
<b>II.1.</b> Introduction.....	13
<b>II.2.</b> Propriétés et Applications.....	15
<b>II.3.</b> Les pérovskites PT, BT, BZ, PZT et BZT .....	19
<b>II.4.</b> Conclusion.....	20
<b>III. Chapitre 3: Etude expérimentale et numérique</b> .....	21
<b>III.A. Partie A : Synthèse et Caractérisation des pérovskites PT et BT</b> .....	22
<b>III.A.1.</b> Introduction.....	23
<b>III.A.2.</b> Synthèse : méthodes d'élaboration .....	23
<b>III.A.3.</b> Principe physique de la diffraction des rayons X.....	26
<b>III.A.4.</b> Caractérisation expérimentale par DRX.....	27
<b>III.A.5.</b> Conclusion.....	32
<b>III.B. Partie B : Conception et Etudes des pérovskites PT et BT</b> .....	33
<b>III.B.1.</b> Introduction.....	34
<b>III.B.2.</b> Conception par VESTA.....	34
<b>III.B.3.</b> Caractérisation numérique par DRX .....	44
<b>III.B.4.</b> Comparaison et Discussion.....	49
<b>III.B.5.</b> Conception d'un code python avec interface graphique .....	57
<b>III.B.6.</b> Conclusion.....	60
<b>B Liste Des Références</b> .....	61
<b>C Conclusion Générale</b> .....	64
<b>D Résumé, Abstract, ملخص</b> .....	65

# Liste des figures

## Liste des figures

<b>Fig. I.1</b> Titanate de calcium $\text{CaTiO}_3$ .....	03
<b>Fig. I.2</b> Type de maille d'un matériau pérovskite <b>a</b> : origine site B, <b>b</b> : origine site A. (Nous avons conçu ces figures par le logiciel Vesta).....	05
<b>Fig. I.3</b> Directions de déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre....	07
<b>Fig. I.4</b> Différentes structures pérovskites en fonction de facteur de Goldschmidt.....	08
<b>Fig. I.5</b> Exemple de défauts ponctuels dans un cristal ordonné AB.....	10
<b>Fig. II.1.</b> Répartition des classes cristallines selon certaines propriétés des matériaux..	14
<b>Fig. II.2.</b> Représentation des deux effets de la piézoélectricité.....	15
<b>Fig. II.3.</b> Quelques matériaux piézoélectriques.....	16
<b>Fig. II.4.</b> Dipôle induit par décalage des barycentres.....	17
<b>Fig. III.1.</b> Schéma équivalent d'un procédé sol-gel.....	24
<b>Fig. III.2.</b> Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance d.....	26
<b>Fig. III.3.</b> Le diffractomètre « Rigaku MiniFlex 600 ».....	27
<b>Fig. III.4.</b> Diffractogramme du composé $\text{BaTiO}_3$ ( $3^\circ\text{C}/\text{min}$ ) à $T = 900^\circ\text{C}$ obtenu par le sol- gel (tracé établi par notre code Python).....	28
<b>Fig. III.5.</b> Diffractogramme du composé $\text{BaTiO}_3$ ( $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ) à $T = 900^\circ\text{C}$ obtenu par le sol- gel (tracé établi par notre code Python).....	29
<b>Fig. III.6.</b> Diffractogramme du composé $\text{BaTiO}_3$ ( $3^\circ\text{C}/\text{min}$ ) à $T = 600^\circ\text{C}$ obtenu par le sol- gel (tracé établi par notre code Python).....	30
<b>Fig. III.7.</b> Diffractogramme du composé $\text{PbTiO}_3$ ( $3^\circ\text{C}/\text{min}$ ) à $T = 680^\circ\text{C}$ obtenu par le sol- gel (tracé établi par notre code Python).....	31
<b>Fig. III.8.</b> Maille en 3D du $\text{BaTiO}_3$ ( $3^\circ\text{C}/\text{min}$ ) à $T = 900^\circ\text{C}$ dans le plan (abc).....	35
<b>Fig. III.9.</b> Réseau 2x2 en 2D du $\text{BaTiO}_3$ ( $3^\circ\text{C}/\text{min}$ ) à $T = 900^\circ\text{C}$ dans le plan (cb).....	35
<b>Fig. III.10.</b> Maille en 3D du $\text{BaTiO}_3$ ( $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ) à $T = 900^\circ\text{C}$ dans le plan (abc).....	36
<b>Fig. III.11.</b> Maille en 2D du $\text{BaCO}_3$ (2 <sup>ème</sup> résultat) dans le plan (cb).....	37
<b>Fig. III.12.</b> Maille en 2D du $\text{TiO}_2$ (2 <sup>ème</sup> résultat) dans le plan (cb).....	38
<b>Fig. III.13.</b> Les 3 mailles en 2D représentant le produit final dans le plan (cb).....	39
<b>Fig. III.14.</b> Réseau 2x2 en 2D du $\text{BaTiO}_3$ ( $3^\circ\text{C}/\text{min}$ ) à $T = 600^\circ\text{C}$ dans le plan (cb).....	40
<b>Fig. III.15.</b> Maille en 3D du $\text{BaCO}_3$ (3 <sup>ème</sup> résultat) dans le plan (abc).....	41
<b>Fig. III.16.</b> Les 2 mailles en 2D représentant le produit final dans le plan (ac).....	42
<b>Fig. III.17.</b> Maille en 3D du $\text{PbTiO}_3$ dans le plan (abc).....	43
<b>Fig. III.18.</b> Réseau 2x2 en 2D du $\text{PbTiO}_3$ dans le plan (ba).....	44
<b>Fig. III.19.</b> Le résultat de $\text{BaTiO}_3$ ( $3^\circ\text{C}/\text{min}$ ) à $T = 900^\circ\text{C}$ obtenu par simulation en utilisant le code VESTA et notre code python.....	45
<b>Fig. III.20.</b> Le résultat de $\text{BaTiO}_3$ ( $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ) à $T = 900^\circ\text{C}$ obtenu par simulation en utilisant le code VESTA et notre code python.....	46
<b>Fig. III.21.</b> Même figure que la figure précédente ( <b>III.20</b> ).....	46
<b>Fig. III.22.</b> Le résultat de $\text{BaTiO}_3$ ( $3^\circ\text{C}/\text{min}$ ) à $T = 600^\circ\text{C}$ obtenu par simulation en utilisant le code VESTA et notre code python.....	47
<b>Fig. III.23.</b> Le résultat de $\text{PbTiO}_3$ ( $3^\circ\text{C}/\text{min}$ ) à $T = 680^\circ\text{C}$ obtenu par simulation en utilisant le code VESTA et notre code python.....	48
<b>Fig. III.24.</b> Spectre expérimental du $\text{BaTiO}_3$ ( $3^\circ\text{C}/\text{min}$ ) à $T = 900^\circ\text{C}$ obtenue par un logiciel de traitement des données après acquisition.....	49
<b>Fig. III.25.</b> Spectre du $\text{BaTiO}_3$ ( $3^\circ\text{C}/\text{min}$ ) à $T = 900^\circ\text{C}$ obtenu par le logiciel VESTA.....	49

## Liste des figures

---

<b>Fig. III.26.</b>	Spectre des résultats numériques et expérimentaux du <b>BaTiO<sub>3</sub> (3°C/min)</b> à <b>T = 900 °C</b> obtenu par notre code python.....	50
<b>Fig. III.27.</b>	Spectre expérimental du <b>BaTiO<sub>3</sub> (5°C/min)</b> à <b>T = 900 °C</b> obtenue par un logiciel de traitement des données après acquisition.....	51
<b>Fig. III.28.</b>	Spectre du <b>BaTiO<sub>3</sub> (5°C/min)</b> à <b>T = 900 °C</b> obtenu par le logiciel VESTA.	51
<b>Fig. III.29.</b>	Spectre des résultats numériques et expérimentaux du <b>BaTiO<sub>3</sub> (5°C/min)</b> à <b>T = 900 °C</b> obtenu par notre code python.....	52
<b>Fig. III.30.</b>	Spectre expérimental du <b>BaTiO<sub>3</sub> (3°C/min)</b> à <b>T = 600 °C</b> obtenue par un logiciel de traitement des données après acquisition.....	53
<b>Fig. III.31.</b>	Spectre du <b>BaTiO<sub>3</sub> (3°C/min)</b> à <b>T = 600 °C</b> obtenu par le logiciel VESTA.	53
<b>Fig. III.32.</b>	Spectre des résultats numériques et expérimentaux du <b>BaTiO<sub>3</sub> (3°C/min)</b> à <b>T = 600 °C</b> obtenu par notre code python.....	54
<b>Fig. III.33.</b>	Spectre expérimental du <b>PbTiO<sub>3</sub> (3°C/min)</b> à <b>T = 680 °C</b> obtenue par un logiciel de traitement des données après acquisition.....	55
<b>Fig. III.34.</b>	Spectre du <b>PbTiO<sub>3</sub> (3°C/min)</b> à <b>T = 680 °C</b> obtenu par le logiciel VESTA.	55
<b>Fig. III.35.</b>	Spectre des résultats numériques et expérimentaux du <b>PbTiO<sub>3</sub> (3°C/min)</b> à <b>T = 680 °C</b> obtenu par notre code python.....	56
<b>Fig. III.36.</b>	Importation des paramètres structuraux, des données de DRX et des configurations des mailles à partir du VESTA.....	57
<b>Fig. III.37.</b>	Un exemple de tracé des données des DRX et le calcul du taux de corrélation de la position 2 $\theta$ et l'intensité entre les résultats numériques et expérimentaux.....	58
<b>Fig. III.38.</b>	La modification de l'intervalle du paramètre 2-th $\theta$ .....	59
<b>Fig. III.39.</b>	Le calcul des paramètres 2-th $\theta$ et la distance d à partir des indices (h,k,l) correspondants à chaque phase.	59

## Liste des tableaux

<b>Tab. I.1</b> Les paramètres des systèmes cristallins à température ambiante des pérovskites $\text{CaTiO}_3$ , $\text{SrTiO}_3$ , $\text{PbTiO}_3$ et $\text{LaAlO}_3$ .....	06
<b>Tab. II.1.</b> Les systèmes cristallins et leurs paramètres.....	13
<b>Tab. II.2.</b> Propriétés physiques de certains matériaux type pérovskite.....	18
<b>Tab. III.1.</b> Les paramètres structuraux du <b><math>\text{BaTiO}_3</math> (<math>3^\circ\text{C}/\text{min}</math>) à <math>T = 900^\circ\text{C}</math>.</b>	34
<b>Tab. III.2.</b> Les paramètres structuraux du <b><math>\text{BaTiO}_3</math> (<math>5^\circ\text{C}/\text{min}</math>) à <math>T = 900^\circ\text{C}</math>.</b>	36
<b>Tab. III.3.</b> Les paramètres structuraux du $\text{BaCO}_3$ (2 <sup>ème</sup> résultat).....	37
<b>Tab. III.4.</b> Les paramètres structuraux du $\text{TiO}_2$ (2 <sup>ème</sup> résultat).....	38
<b>Tab. III.5.</b> Les paramètres structuraux du <b><math>\text{BaTiO}_3</math> (<math>3^\circ\text{C}/\text{min}</math>) à <math>T = 600^\circ\text{C}</math>.</b>	40
<b>Tab. III.6.</b> Les paramètres structuraux du $\text{BaCO}_3$ (3 <sup>ème</sup> résultat).....	41
<b>Tab. III.7.</b> Les paramètres structuraux du $\text{PbTiO}_3$ .....	43

## A. INTRODUCTION GENERALE :

En tenant compte de l'intérêt scientifique dans la recherche des matériaux susceptibles d'élaborer les oxydes mixtes type pérovskites  $ABO_3$ . Plusieurs études se sont établis sur ces matériaux dans des différents domaines technologiques pour aboutir à une technologie d'application de pointe, parmi ces domaines, on cite : l'électronique, l'aéronautique, l'automobile, la biotechnologie et les télécommunications.

L'objectif de ce mémoire de fin d'étude est l'étude des propriétés structurales des matériaux pérovskites à base de BT ( $BaTiO_3$ ) et le PT ( $PbTiO_3$ ). Ce travail est basée sur la comparaison entre l'aspect théorique qui repose sur l'utilisation de l'outil informatique pour le calcul des paramètres de ces matériaux « avec le langage Python et des logiciels appropriés » et l'aspect expérimental qui consiste à l'assistance aux différentes étapes d'élaboration et de caractérisation des pérovskites.

Le plan de ce mémoire est organisé comme suite :

Après une introduction générale, il s'agit de trois chapitres. Le premier chapitre est basé sur une recherche bibliographique sur les matériaux pérovskites, Le deuxième chapitre, cite les différentes propriétés et les applications technologiques des matériaux pérovskites.

Le troisième chapitre, consiste à entamer le calcul théorique et le comparer avec les résultats expérimentaux. Ainsi, nous allons présenter et discuter l'ensemble des résultats dans deux parties :

La première partie donne un rappel général sur les méthodes d'élaboration des pérovskites et la caractérisation de ces matériaux par la spectroscopie DRX.

La deuxième partie est consacrée aux conceptions des résultats théoriques tout en les comparant avec les résultats expérimentaux.

Dans la conclusion générale, nous évoquons les perspectives associés à ce travail de mémoire.

## **CHAPITRE I**

---

# **DÉSCRIPTION DES PÉROVSKITES**

## I.1 Introduction

Les pérovskites ont une large possibilité d'utilisation grâce à leurs différentes propriétés d'où vient l'intérêt de les étudier. Dans le cadre de ce mémoire nous nous intéressons à l'étude des propriétés structurales des systèmes binaires des pérovskites sous forme de  $ABX_3$ .

## I.2 Histoire des pérovskites :

La pérovskite a été découverte en 1830 par le minéralogiste allemand Gustave Rose dans l'Oural. Elle est nommée pérovskite en l'honneur du minéralogiste russe Lev Alexeïevitch Perovski [1]. Au début, la "Pérovskite" était un minéral composé d'oxyde de calcium et de titane de formule  $CaTiO_3$  « Titanate de Calcium ». C'est un minéral noir ou brun-rouge, d'aspect métallique, assez rare, avec une structure cubique simple [2].



**Fig. I.1** : Titanate de calcium  $CaTiO_3$  [3]

# Chapitre I : Description Des Pérovskites

---

Mais aujourd'hui, la pérovskite désigne un ensemble des composés cristallins acquis sous un même arrangement atomique  $ABX_3$ .

Où :

A : le cation le plus gros.

B : le cation le plus petit.

X : L'anion.

Cet anion peut être oxyde, fluorure et, en quelques cas, chlorure, bromure, iodure, sulfure ou hydruure. [4]

Une famille importante est celle de formule  $ABO_3$  ( $X = O$ ).

## I.3 Description de la structure des pérovskites :

La phase prototype idéale de la pérovskite correspondant à la structure de plus haute symétrie est centrosymétrique. Elle est de symétrie cubique, de groupe spatial :  $Pm-3m$ . Elle peut être de symétrie plus basse : quadratique, orthorhombique ou rhomboédrique. La maille prototype contient une seule molécule  $ABO_3$  avec :

A : un cation de grand rayon ionique, 12 anions d'oxygène comme proches voisins/ Ex : Ba, Ca, Na, Pb, Rb, Sr, K, ...

B : un cation de rayon ionique plus faible, 6 anions d'oxygène comme proches voisins.

Ex : Ti, Ta, Sn, Zr, Nb, W, ...

O : un ion d'oxygène qui possède 6 proches voisin (4 de type A et 2 de type B).[4]

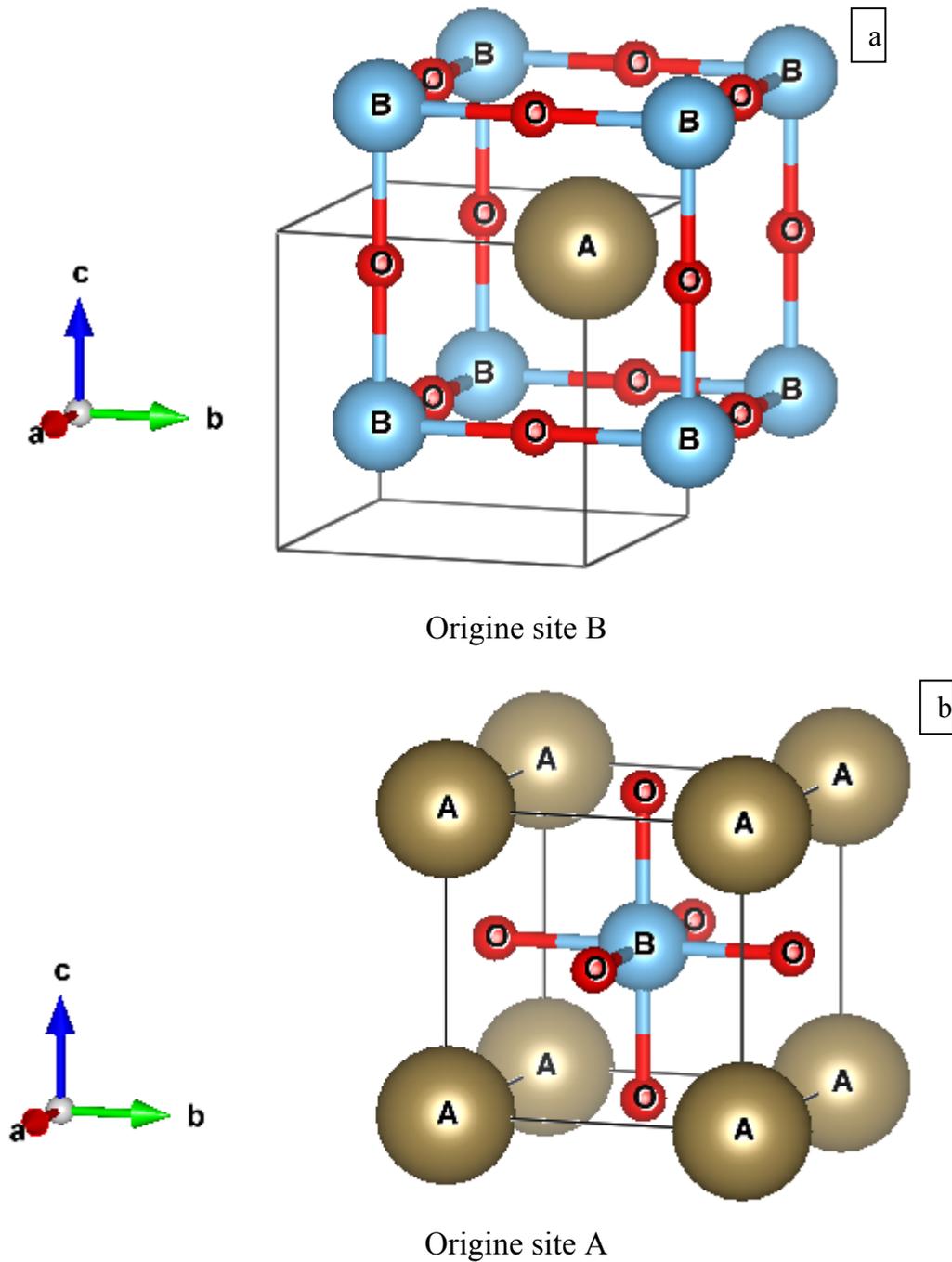
Si on suppose l'origine est en site A :

- Les cations de type A occupent les sommets des cubes.
- Les cations de type B occupent les centres des cubes.
- Les anions d'oxygène occupent les faces des cubes.

Et si on suppose l'origine est en site B :

- Les cations de type B occupent les sommets des cubes.
- Les cations de type A occupent les centres des cubes.
- Les anions d'oxygène occupent les milieux des arêtes des cubes.

Une large combinaison est disponible concernant la nature des cations A et B qui peut conduire à des différents états de valences pour ces cations.



**Fig. I.2 :** Type de maille d'un matériau pérovskite **a** : origine site B, **b** : origine site A.  
(Nous avons conçu ces figures par le logiciel Vesta)

## I.4 Classification des pérovskites :

Il existe deux grandes classes des pérovskites, dépendant de l'occupation des sites A et B :

Les pérovskites simples :

Ce sont les structures  $ABO_3$  dont les sites A et B sont occupés respectivement par un seul type de cation ( $PbTiO_3$ ,  $PbZrO_3$ ,  $NaTaO_3$ , ...) [5].

Les pérovskites complexes :

Ce sont les structures  $ABO_3$  dont l'un des sites A ou B est occupé par différents types de cations ( $Pb Mg_{1/3} Nb_{2/3} O_3$ ,  $Pb_{0.95} La_{0.05} Zr_{1/2} Ti_{1/2} O_3$ ,  $Pb Zr_{1/2} Ti_{1/2} O_3$ , ...) [5].

## I.5 Les pérovskites les plus connus :

La science actuellement nous oblige à approfondir notre recherche sur différentes applications industrielles cependant les matériaux pérovskites ont une diversité de recherche très intéressante. Parmi les pérovskites les plus connues et les plus utilisées, on cite :

$BaTiO_3$ ,  $CaTiO_3$ ,  $SrTiO_3$ ,  $PbTiO_3$ .

**Tableau I.1:** Les paramètres des systèmes cristallins à température ambiante des pérovskites  $CaTiO_3$ ,  $SrTiO_3$ ,  $PbTiO_3$  et  $LaAlO_3$ . [1]

Matériaux	Système cristallin	Groupe spatial
$CaTiO_3$	Orthorhombique	$Pbnm$
$SrTiO_3$	Cubique	$Pm\bar{3}m$
$PbTiO_3$	Tétragonal	$P4mm$
$BaTiO_3$	Quadratique	$P4mm$

## I.6 Les pérovskites et leurs symétries :

Il y a des symétries très variantes sur les matériaux pérovskites loin de leurs structures idéales à cause des :

- Distorsions, rotations ou déformations des mailles élémentaires.
- Décalages des ions A et B par rapport à leurs positions idéales.

Les pérovskites idéales dont la symétrie  $Pm-3m$  sont non polaires, par contre les pérovskites qui ne sont pas idéales correspondent à des symétries plus basses existent et sont polaires [2].

## I.7 Distorsions de la structure idéale des pérovskites :

En général, on trouve des formes distordues dont lesquelles la symétrie est abaissée par la rotation des octaèdres  $BO_6$ . Ces formes sont les plus souvent rencontrées contrairement à la structure idéale.

Les légères déformations de ces formes qui sont présentées par les mailles sont de type : quadratique, rhomboédrique et orthorhombique.

Une faible modification des paramètres de la maille cubique est la cause de ces déformations qui sont présentées par les distorsions des octaèdres  $BO_6$  avec un décentrage de l'ion B qui se produit suivant certaines directions.

Ces directions sont les suivantes :

- 3 axes d'ordre 4 dans la phase quadratique.
- 6 axes d'ordre 2 dans la phase orthorhombique.
- 4 axes d'ordre 3 dans la phase rhomboédrique [4].

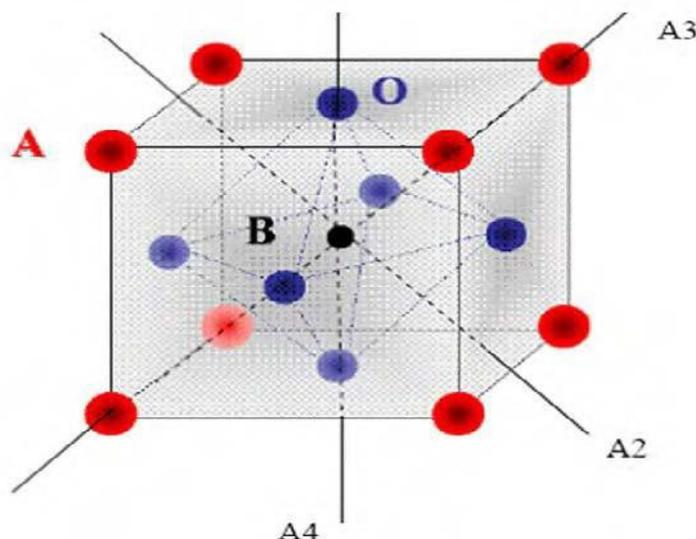


Fig. I.3 : Directions de déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre [2]

## I.8 Les conditions de stabilité :

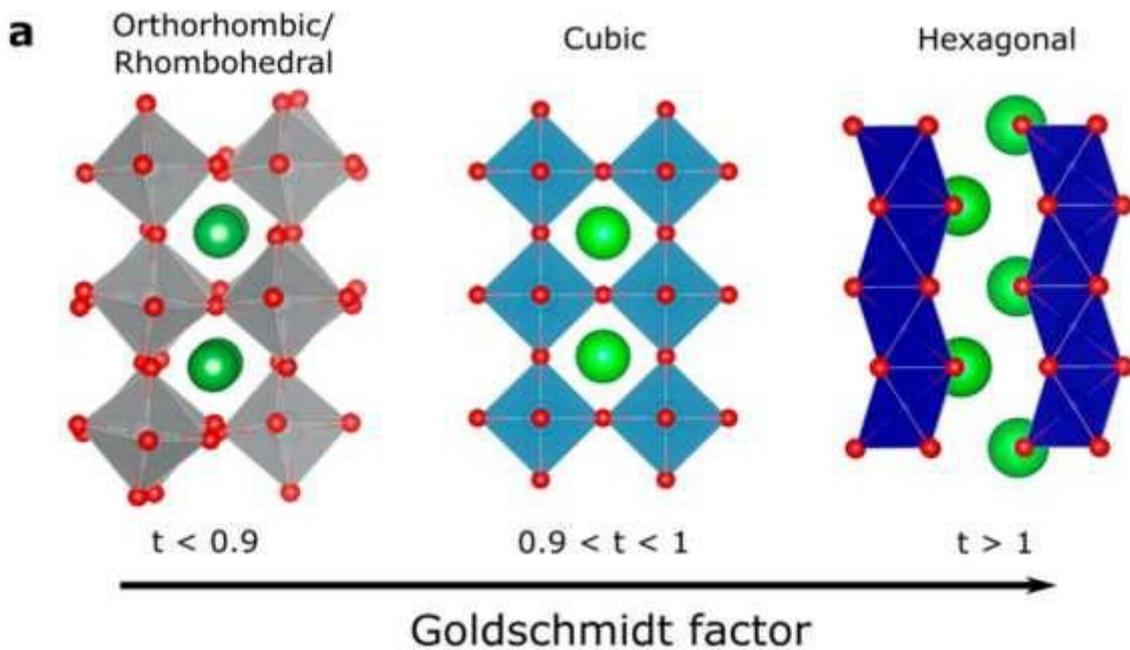
### I.8.1 Facteur de tolérance (facteur de Goldschmidt) :

Le facteur de tolérance appelé facteur de Goldschmidt est une condition géométrique quantitative qui définit les différentes structures dérivées de la structure idéale des pérovskites tout en respectant la distance entre les ions, il est défini par :

$$t = \frac{(R_A + R_O)}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \dots\dots\dots(I.1)$$

Avec :  $R_A$ ,  $R_B$  et  $R_O$  sont les rayons ioniques des atomes A, B et O respectivement.

- Si  $t = 1$  : La structure est cubique, c'est le cas idéal. Tous les ions présentent une compatibilité parfaite.
- Si  $t > 1$  : Il s'agit d'une distorsion hexagonale. L'ion B peut être mobile dans le réseau.
- Si  $t < 1$  : Il s'agit d'une distorsion rhomboédrique ou orthorhombique. L'ion A peut être mobile dans le réseau.
  
- Si  $0.95 < t < 1$  : la structure est cubique.
- Si  $0.90 < t < 0.95$  : la structure est rhomboédrique.
- Si  $0.80 < t < 0.90$  : la structure est orthorhombique. [2]



**Fig. I.4** : Différentes structures pérovskites en fonction de facteur de Goldschmidt [2]

## I.8.2 Electronégativité :

Le deuxième facteur de stabilité des structures des pérovskites est l'ionicté des liaisons. C.-à-d. Le nombre de liaisons ioniques est proportionnel à la différence d'électronégativité ente les cations et les anions. Cette différence détermine la nature de la liaison covalente. Ce facteur est déterminé par l'électronégativité moyenne :

$$D_E = (X_{A-O} + X_{B-O})/2 \dots \dots \dots (I.2)$$

Avec :  $X_{A-O}$  et  $X_{B-O}$  sont les différences d'électronégativité entre le cation A et l'oxygène associés et entre le cation B et l'oxygène associés respectivement [2,4].

## I.9 Polymorphisme :

Un grand nombre de matériaux type pérovskite présentent plusieurs modifications polymorphes.

Dans le cas des pérovskites  $BaTiO_3$ , on observe des transformations des phases avec l'augmentation de la température :

Cubique  $\leftrightarrow$  quadratique  $\leftrightarrow$  orthorhombique  $\leftrightarrow$  rhomboédrique

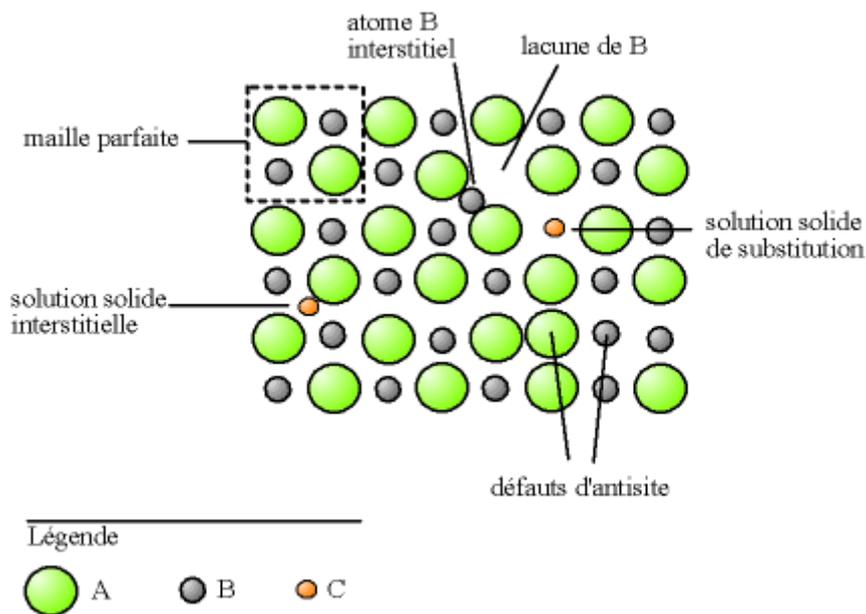
Ces transformations de phase sont réversibles. Toutes ces phases possèdent une maille unitaire pseudo cubique et elles ont une propriété qui s'appelle la ferroélectricité à des températures plus basses [4].

## I.10 Défauts :

Les défauts en matériaux pérovskites provoquent une carence de cation dans les sites de A ou de B aussi bien qu'un manque et/ou excès de l'oxygène. Pour avoir une idée très claire, primo on aborde les défauts ponctuels des cristaux.

Parmi les types de défauts qu'on peut les décrire, on site :

- **Lacune** : c'est l'absence d'un atome.
- **Interstitiel** : c'est la présence d'un atome du réseau entre les atomes.
- **Solution solide de substitution** : c'est la présence d'un atome étranger à la place d'un atome du réseau.
- **Solution solide interstitielle** : c'est la présence d'un atome étranger entre les atomes du réseau.
- **Défauts d'anti-site** : c.-à-d. c'est l'existence des atomes qui se trouvent bien à un nœud du réseau mais qui rompent la régularité chimique [4].



**Fig. I.5** : Exemple de défauts ponctuels dans un cristal ordonné AB [2]

## **I.11 Conclusion :**

Dans ce chapitre, nous avons cité quelques généralités sur les matériaux pérovskites. Nous nous sommes intéressés de façon particulière à la description de leurs structures, les paramètres qui influent sur leur symétrie, les défauts ... etc.

## **CHAPITRE II**

---

# **PROPRIÉTÉS ET APPLICATIONS TECHNOLOGIQUES DES PÉROVSKITES**

### II.1. Introduction :

Durant les vingt dernières années, parmi les propriétés physiques observées dans les pérovskites, nous illustrerons dans cette partie les propriétés les plus étudiés, nous citons :

- La piézoélectricité.
- La pyroélectricité.
- La ferroélectricité.
- La supraconductivité.
- La magnétorésistance.

Les propriétés piézoélectriques, pyroélectriques et ferroélectriques sont directement liées à leur symétrie. Les cristaux sont classifiés en 7 systèmes :

- Triclinique (le moins symétrique).
- Monoclinique.
- Orthorhombique.
- Tétragonal (quadratique).
- Trigonal (rhomboédrique).
- Hexagonal.
- Cubique.

**Tableau II.1 :** Les systèmes cristallins et leurs paramètres

Paramètres		Polyèdre	Système cristallin
$a \neq b \neq c$	$\alpha, \beta$ et $\gamma$ quelconques	Parallélépipède quelconque	Triclinique
$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \pi/2$ $\gamma$ quelconque	Prisme droit à base parallélogramme	Monoclinique
$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	Parallélépipède rectangle	Orthorhombique
$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma$ quelconques	Rhomboèdre	Rhomboédrique
$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	Prisme droit à base carrée	Quadratique
$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \pi/2$ $\gamma = 2\pi/3$	Prisme droit à base losange à $2\pi/3$	Hexagonal
$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	Cube	Cubique

## Chapitre II : Propriétés et Applications Technologiques Des Pérovskites

Ces systèmes peuvent être subdivisés en 32 groupes cristallins en fonction de leur symétrie. Parmi ces 32 groupes, il existe des groupes centrosymétriques c.à.d. qu'ils possèdent un centre de symétrie et des groupes non centrosymétriques qu'ils ne possèdent pas un centre de symétrie. Dans notre mémoire, nous s'intéressons au groupe non centrosymétrique, car toutes les propriétés vues précédemment sont situées dans ce groupe.

La figure II.1 suivante montre le classement des groupes cristallins selon leurs symétries et leurs propriétés.

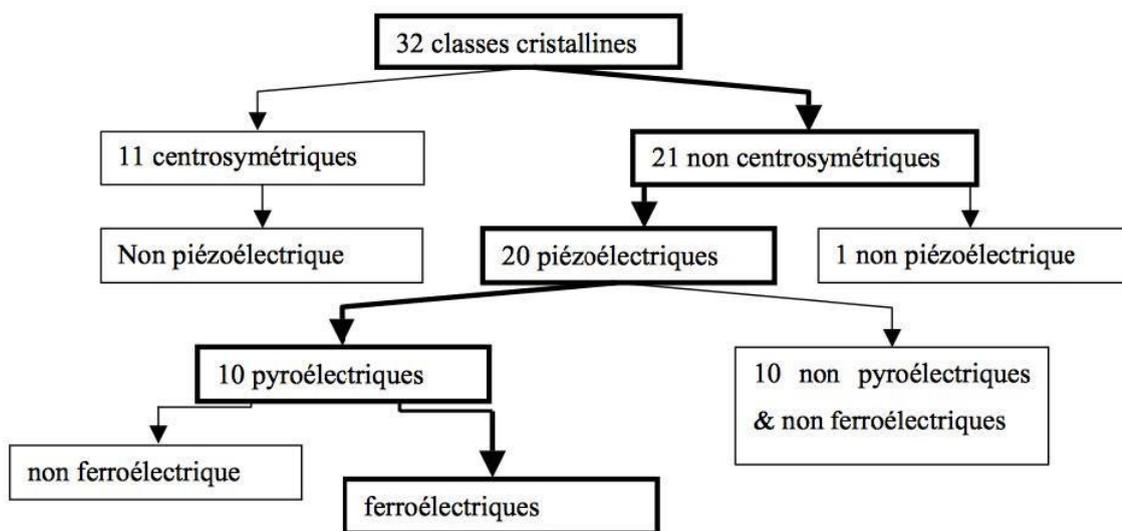


Fig. II.1 : Répartition des classes cristallines selon certaines propriétés des matériaux [5]

### II.2. Propriétés et Applications :

La famille des pérovskites  $ABO_3$  présente une variété des propriétés physiques citées précédemment qui forment une classe de matériaux de grande valeur technologique dans de nombreux domaines d'application :

- Sonars piézoélectriques.
- Capteurs ultrasoniques.
- Médecine.
- Technologie de puissance.
- Dispositifs de sécurité et de surveillance.
- Mémoires à accès aléatoire (DRAM), Mémoires non volatiles.
- Les piles, les accumulateurs, les dispositifs électro chromes [2].

#### II.2.1 La piézoélectricité :

La piézoélectricité a été trouvée en premier temps en 1916 par le physicien français Paul Langevin. Les matériaux, dont les propriétés peuvent transformer l'énergie mécanique ou la chaleur en électricité, sont appelées piézoélectriques [6].

Il existe deux effets de la piézoélectricité:

Lorsqu'on applique une contrainte mécanique sur un corps, il se charge électriquement en surface. C'est l'effet direct. Il est utilisé dans les capteurs. Inversement, lorsqu'on applique un champ électrique sur le même corps, il se déforme. C'est l'effet inverse. Cet effet est à la base des actionneurs [7].

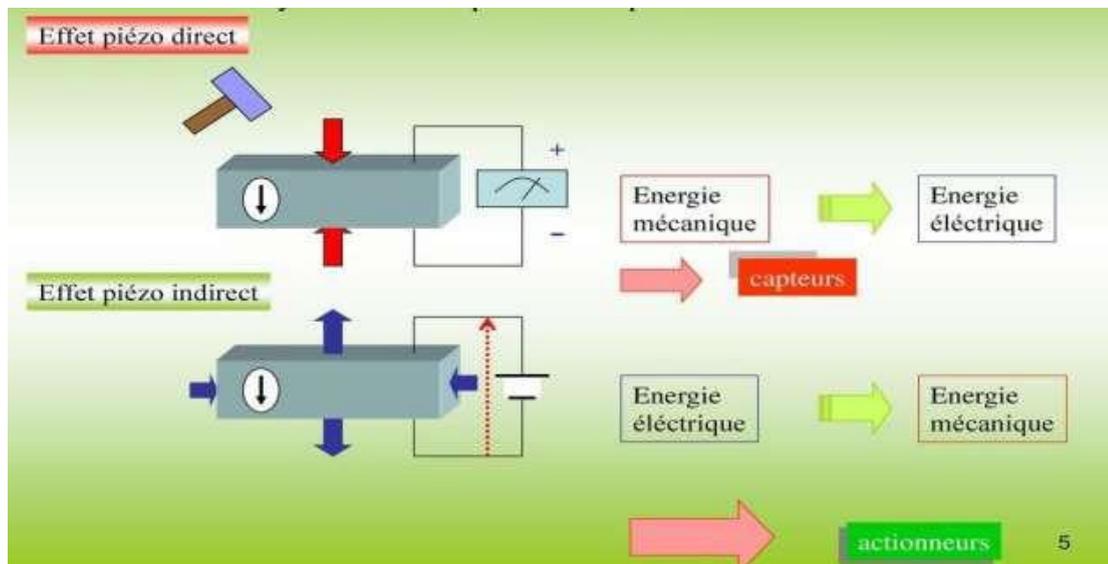


Fig. II.2 : Représentation des deux effets de la piézoélectricité [2]

## Chapitre II : Propriétés et Applications Technologiques Des Pérovskites

La piézoélectricité est essentiellement dépendante de la symétrie des cristaux qui génèrent une polarisation de la maille. La formation du moment dipolaire provient d'une application d'une contrainte sur les centres de gravité des charges positives et négatives [6].

Les propriétés de symétrie des cristaux ont une importance fondamentale pour l'existence ou non de la piézoélectricité. Tout corps présentant un centre de symétrie ne peut être piézoélectrique alors que les cristaux qui ne possèdent pas de centre de symétrie peuvent l'être (**Figure II.1**) [8].

Les matériaux piézoélectriques sont utilisés dans :

- Les microphones.
- Les capteurs sous-marins
- Moteurs piézoélectriques (ultrasonore) [9].



**Fig. II.3** : quelques matériaux piézoélectriques [2]

### II.2.2 La pyroélectricité :

Les pyroélectriques sont un sous-groupe des piézoélectriques. Les matériaux qui peuvent générer une polarisation spontanée à une variation de température sont dits pyroélectriques [10].

En général, la pyroélectricité est la propriété d'un matériau dans lequel un changement de température entraîne une variation de polarisation électrique. Cette variation de polarisation crée une différence de potentiel temporaire, celle-ci disparaissant après le temps de relaxation diélectrique [11].

Ces matériaux possèdent un axe polaire unique et peuvent donc présenter une polarisation spontanée le long de cet axe qui dépend généralement de la température. Parmi les matériaux piézoélectriques, il y a 10 classes qui sont pyroélectriques [12].

Les pérovskites qui possèdent cette propriété sont utilisées dans :

- les détecteurs thermiques.
- les imageurs IR [13].

### II.2.3 La ferroélectricité :

Les ferroélectriques sont un sous-groupe des pyroélectriques. Ces matériaux possèdent des dipôles spontanés. Pour qu'un matériau devienne un ferroélectrique, deux conditions doivent être vérifiées :

- L'existence de la polarisation spontanée (dipôles spontanés).
- Par contre aux matériaux pyroélectriques, cette polarisation doit être inversée en présence d'un champ électrique externe dans un domaine de température donné. [10].

La ferroélectricité disparaît au-dessus d'une température à laquelle le matériau perd son aimantation permanente, c'est la température de Curie  $T_C$  et donc il devient paraélectrique [11].

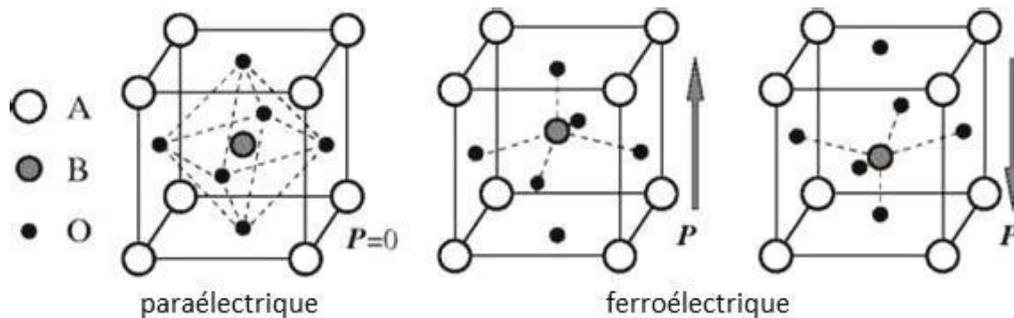


Fig. II.4 : dipôle induit par décalage des barycentres [5]

Les matériaux ferroélectriques sont utilisés dans :

- Les mémoires d'ordinateur non-volatiles.
- Diodes optiques.
- Filtres ultrasonores [13].

### II.2.4 La supraconductivité :

La supraconductivité est notamment présente au sein de matériaux dont la structure est dérivée de celle des pérovskites. A des températures élevées, les pérovskites peuvent être des supraconducteurs. [4]

Cette propriété est caractérisée quand la résistance électrique d'un matériau est absente et le champ magnétique à l'intérieur de ce matériau est annulé à des températures très basses.

Les pérovskites qui possèdent cette propriété sont utilisées dans les condensateurs, les appareils à micro-ondes et dans l'électronique ultrarapide. [4]

### II.2.5 La magnétorésistance :

La magnétorésistance (MR) a été découverte en 1857 par William Thomson. Les pérovskites qui possèdent cette propriété changent soudainement leur résistance électrique lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique [4].

Les recherches scientifiques récentes ont permis de découvrir différents types de magnétorésistance: la Magnétorésistance géante de multicouches métalliques, la magnétorésistance à effet tunnel et la magnétorésistance colossale (essentiellement des oxydes de manganèse de type pérovskite) [14].

Les pérovskites qui possèdent cette propriété sont utilisées dans les bandes, les disques magnétiques, têtes de lecture pour les disques... [4].

Les matériaux importants de structure pérovskite, possédant des propriétés et des applications intéressantes peuvent être trouvés dans le tableau II.2 [15].

**Tableau II.2 :** Propriétés physiques de certains matériaux type pérovskite.

Composition	Propriété physique	Application
CaTiO <sub>3</sub>	Diélectricité	Micro-onde
BaTiO <sub>3</sub>	Ferroélectricité	Mémoires d'ordinateur non-volatiles
PbZr <sub>1-x</sub> Ti <sub>x</sub> O <sub>3</sub>	Piézoélectricité	Sondes
Ba <sub>1-x</sub> La <sub>x</sub> TiO <sub>3</sub>	Semi-conducteur	Semiconducteur
Y <sub>0.33</sub> Ba <sub>0.67</sub> CuO <sub>3-δ</sub>	Superconducteur	Détecteurs des signaux magnétiques
(Ln,Sr)CoO <sub>3-δ</sub>	Conducteur mixte ionique et électronique	Diffusion de gaz membranes
BaInO <sub>2.5</sub>	Conducteur ionique	Electrolyte en piles à combustible
AMnO <sub>3-δ</sub>	Magnétorésistance géante	Têtes de lecture pour des disques durs

### II.3. Les pérovskites PT, BT, BZ, PZT et BZT :

#### II.3.1 PT (PbTiO<sub>3</sub>) :

PbTiO<sub>3</sub> est l'un des matériaux pérovskites ferroélectriques ayant des propriétés particulières telles que la température élevée de transition (763 K), un excellent coefficient piézoélectrique et une grande polarisation spontanée [1].

A basse température, le PT cristallise dans la phase tétragonale  $P4mm$  et passe à la structure cubique  $Pm-3m$  à 763K [1].

Dans la structure de PT, l'ion Pb possède douze ions d'oxygène comme proches voisins, l'ion Ti, elle est plus petit, possède six ions d'oxygène comme proches voisins.

Ces caractéristiques ont font un candidat intéressant pour beaucoup d'applications, par ex : capteurs ultrasoniques, déclencheur micro et condensateurs multicouches [1].

#### II.3.2 BZ (BaZrO<sub>3</sub>) :

La structure cristallographique de BaZrO<sub>3</sub> est cubique avec un groupe d'espace  $Pm3m$ . Les cations de Ba sont au sommet du cube, les atomes Zr au centre du cube et les Oxygènes aux centres des faces [11]. Le paramètre cristallographique de la maille cubique est  $a=4.19 \text{ \AA}$  [18]. Le BaZrO<sub>3</sub> est un matériau qui n'est pas ferroélectrique [16].

#### II.3.3 BT (BaTiO<sub>3</sub>) :

Le titanate de baryum est un matériau ferroélectrique dont la structure à la température ambiante [11] est quadratique de groupe d'espace  $P4mm$  avec les paramètres de maille :  $a=3,986 \text{ \AA}$  et  $c=4,026 \text{ \AA}$ .

Cette structure dérive de la phase cubique par de légères déformations au niveau des octaèdres TiO<sub>6</sub>. Ces déformations sont dues aux déplacements des atomes Ti [17].

Le titanate de baryum subit trois transformations cristallographiques : La phase cubique stable à haute température est non polaire. La symétrie de cette phase est centrosymétrique et non piézoélectrique [10], alors que les phases quadratiques, orthorhombique et rhomboédrique présentent une polarisation spontanée et sont ferroélectriques [11].

### II.3.4 PZT ( $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ) :

Les Titano-zirconate de plomb nommée PZT sont connus par leurs bonnes caractéristiques piézoélectriques et leur coefficient de couplage électromécanique qui est excellent, ce qui explique leur rôle important dans le domaine des matériaux adaptifs [19].

Ils sont élaborés à partir d'un mélange binaire de  $\text{PbTiO}_3$  (ferroélectrique) et de  $\text{PbZrO}_3$  (anti ferroélectrique) miscibles en toutes proportions, forment des solutions solides de PZT de formule chimique  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  où 'x' représente le ratio entre le Zirconium et le Titane [6].

Les propriétés piézoélectriques et ferroélectriques de ces PZT sont optimales au voisinage de  $\text{PbZrO}_3$  52% /  $\text{PbTiO}_3$  48% qui correspond à la transition de phase entre les deux systèmes cristallographiques rhomboédrique et quadratique appelée morphotropique [20].

Les solutions solides PZT constituent les matériaux de référence concernant les propriétés piézoélectriques exceptionnelles qui ont été largement mises à profit depuis les années 50.

### II.3.5 BZT ( $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ):

Aujourd'hui, Les scientifiques s'intéressent à de nouveaux matériaux piézoélectriques sans plomb à cause des méfaits liés à la toxicité du plomb et à son effet polluant sur l'environnement et la santé humaine.

D'autres matériaux pérovskites sans plomb sont également étudiés. Parmi eux, le  $\text{Ba}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  ou BZT présente un comportement relaxeur qui se caractérise par un pic de permittivité très large en fonction de la température, dont la position et l'amplitude dépendent de la fréquence du champ de mesure f. [2]

En 2006, Michau et al. [21] ont réussi à élaborer du BZT en couche mince et à mettre en évidence le comportement relaxeur du matériau pour des températures inférieures à 200°K. Il s'agit du premier matériau relaxeur sans plomb élaboré en couche minces. [2]

Le BZT peut également être associé à du  $(\text{Ba,Ca})\text{TiO}_3$ , ou BCT, qui est un autre matériau pérovskite sans plomb. [2]

## II.4. Conclusion :

Ce chapitre, a été consacré aux différentes applications technologiques des matériaux pérovskites qui correspondent aux différentes propriétés à savoir la piézoélectricité, la ferroélectricité, la pyroélectricité ...etc.

## CHAPITRE III

---

# ÉTUDE EXPÉRIMENTALE ET NUMÉRIQUE

## **PARTIE A**

---

# **SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES PÉROVSKITES « PT » ET « BT »**

### III.A.1. Introduction :

L'élaboration des matériaux pérovskites peut être réalisée par différentes voies.

Dans le cadre de ce mémoire nous avons adopté la méthode sol-gel pour la préparation des pérovskites choisis : BaTiO<sub>3</sub> et PbTiO<sub>3</sub>.

### III.A.2. Synthèse : méthodes d'élaboration :

Il existe deux méthodes d'élaboration des pérovskites :

- La voie solide.
- La voie liquide.

#### III.A.2.a. La voie solide :

C'est le mode de préparation le plus utilisé dans la recherche et l'industrie, il consiste à faire un mélange de deux ou plusieurs oxydes solides et à traiter ce dernier thermiquement à une température inférieure à leurs températures de fusion pour 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 [22].

Ce processus de diffusion est accéléré par l'élévation de la température à travers l'état solide. Ce mode de préparation peut être présenté en deux méthodes :

- Calcination : Ce procédé consiste à faire une réaction à haute température d'un mélange composé par des oxydes ou des carbonates [6].
- Activation mécanique : dans cette technique l'opération de calcination est négligée et remplacée par le broyage sec du mélange des oxydes [6].

Parmi les inconvénients de cette méthode, nous citons :

- Des réactions dans des milieux à hautes températures, implique des pertes d'énergie.
- Formation des impuretés dans le produit final (hétérogénéité).
- Le lent temps des réactions à l'état solide.
- Le cout élevé.

Pour améliorer la qualité du produit final et éviter toutes ces inconvénients, on passe au mode de la voie liquide. Ce mode présente l'avantage d'élaborer à des températures plus faibles que celles utilisées par la voie solide.

### III.A.2.b. La voie liquide :

Le procédé par voie liquide ou chimique est connu par sa fiabilité concernant l'homogénéité chimique [6]. Parmi les méthodes qui appartiennent à cette voie, nous citons :

- sol-gel.
- Hydrothermale.

#### 1) Sol-gel :

Le terme sol-gel est utilisé pour qualifier l'élaboration des matériaux à partir d'une solution organométallique. La solution de début ou sol évolue vers un gel qui lui-même, il donne la matière finale après un traitement sous l'effet de la température [6].

Un sol est une dispersion stable de particules colloïdales (1-1000 nm) au sein d'un liquide.

Un gel correspond à un réseau tridimensionnel interconnecté au sein duquel le solvant est piégé dans des pores. Si le réseau est constitué de particules colloïdales, on parle de « gel colloïdal » [23].



Fig. III.1 : schéma équivalent d'un procédé sol-gel.

Les précurseurs utilisés en chimie sol-gel sont :

- Des alcoxydes, de formule  $M(OR)_n$  avec R comme groupement alkyl,
- Des sels, de formule  $MX_n$  avec  $X = Cl^-, NO_3^-, F^-, Br^-, \dots$  [6].

La polymérisation inorganique des espèces soit pour les alcoxydes ou pour les sels se fait en deux étapes :

- L'hydrolyse.
- La condensation [6].

Ces étapes peuvent être contrôlées notamment par :

- Le choix du solvant,
- Le pH de la solution,
- L'utilisation d'un catalyseur [6].

La préparation d'un sol peut être la dispersion d'un solide insoluble ou l'addition d'un précurseur qui réagit avec le solvant pour former un produit à l'état colloïdal, le sol est ensuite traité pour former un gel. Ce dernier est chauffé pour obtenir le produit final [11].

Le chauffage sert à : éliminer le solvant, décomposer les anions tel les groupes alcoxydes ou les carbonates pour former l'oxyde, permettre le réarrangement de la structure du solide et sa cristallisation [24].

De nombreux avantages sont liés à cette méthode [10] :

- Le faible coût du procédé,
- L'excellent contrôle de la stœchiométrie,
- La reproductibilité.

## 2) Hydrothermale :

La méthode hydrothermale est utilisée depuis environ trente ans pour dépôt des matériaux divers [25]. Les matières premières utilisées sont des oxydes, des alcoolates ou des hydroxydes, le principe de cette méthode est caractérisé par un traitement thermique sous pression dans un autoclave contenant une solution aqueuse [26].

La synthèse hydrothermale est caractérisée par un traitement thermique sous pression dans un autoclave contenant une solution aqueuse en présence d'oxydes ou hydroxydes.

La réaction se produit entre 100 et 350°C et la pression à l'intérieur de l'autoclave peut atteindre 15MPa [27].

D'autres paramètres qui interviennent dans cette méthode de synthèse sont : le temps, la température, le pH et comme citer auparavant la nature des réactifs [28].

Les inconvénients de la synthèse hydrothermale sont principalement liés au grand nombre de variables qui interviennent :

- Les réactifs utilisés,
- Les conditions de la température et de la pression,
- Le temps de réaction,
- Les conditions de pH du milieu,...

Cette méthode présente les avantages suivants [10] :

- L'utilisation de températures inférieures à celles utilisées dans les méthodes traditionnelles ou sol-gel et un taux de dépôt relativement élevé.
- La possibilité de préparer des phases qui sont stabilisées sous pression et a températures élevées.
- Homogénéité
- Obtention des particules ultrafines qui ne nécessitent pas le broyage.

### III.A.3. Principe physique de la diffraction des rayons X :

Le rayonnement X étudie les arrangements des atomes dans un empilement périodique appelé cristal, lorsque ce dernier est irradié par un faisceau, une onde est diffusée par chaque atome et se propage dans toutes les directions.

Le paramètre de la longueur d'onde étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques, puisqu'ils sont sur une échelle identique.

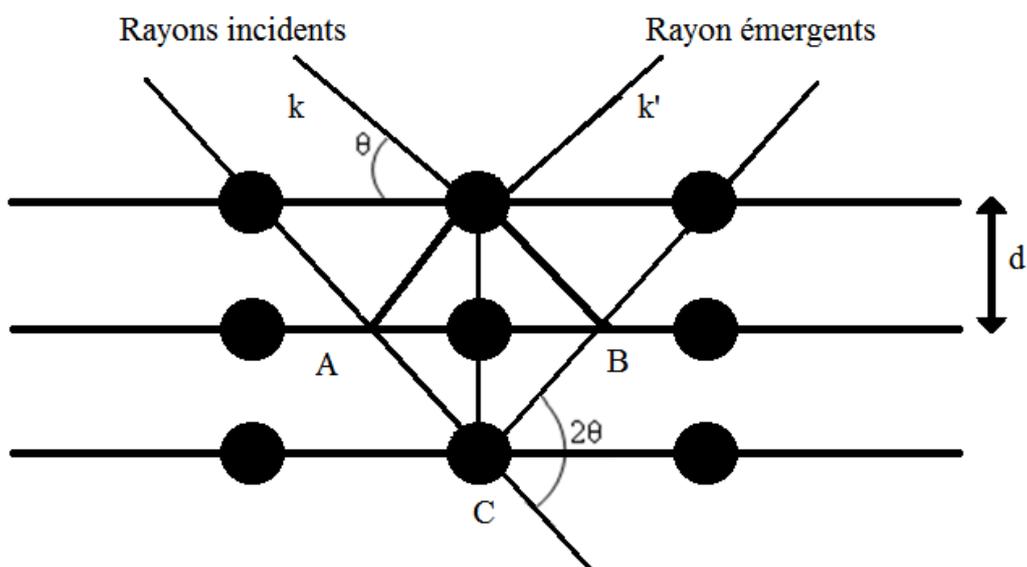


Fig. III.2 : Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance  $d$ .

La condition de diffraction est remplie si certaines cristallites ont une orientation telle que le faisceau incident de rayons X illumine un jeu de plans (h k l) sous un angle d'incidence satisfaisant l'équation de Bragg ce qui produit une réflexion de Bragg d'ordre n [19] :

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \dots\dots\dots(III.1)$$

Où :

$\lambda$  : la longueur d'onde des rayons X.

$\theta$  : l'angle de Bragg (demi-angle de déviation).

$n$  : l'ordre de réflexion (nombre entier).

$d$  : distance interréticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques.

Le rayon diffracté est transmis sous forme de signal qui est amplifié.

L'enregistrement est réalisé en montage couplé  $\theta - 2\theta$  sous forme d'un diagramme  $I=f(2\theta)$ . La courbe obtenue s'appelle < le diffractogramme > [29].

Par la mesure des angles  $\theta$  et des ordres de diffraction  $n$ , connaissant  $\lambda$ , on déduit les distances interatomiques  $d$  dans plusieurs directions de l'espace.

### III.A.4. Caractérisation expérimentale par DRX:

#### III.A.4.1 La spectroscopie par diffraction des rayons X :

La spectroscopie par diffraction des rayons X est la technique de caractérisation la plus utilisée dans le domaine de la science des matériaux, elle permet d'identifier la nature et les propriétés structurales et microstructurales de nos échantillons.



Fig. III.3 : Le diffractomètre « Rigaku MiniFlex 600 ».

### III.A.4.2 Caractérisation expérimentale par la DRX :

#### 1- BaTiO<sub>3</sub> (3°C/min) à T = 900 °C :

L'échantillon du composé BaTiO<sub>3</sub> a été synthétisé au niveau du laboratoire de catalyse et synthèse en, chimie organique (L.C.S.C.O) à l'université de Tlemcen en utilisant la méthode sol/gel. Ceci est dans le cadre de préparation du projet de fin d'étude pour l'obtention du diplôme de Master en chimie de Melle Zineb Choukhou Braham, de cette même année universitaire 2020/2021. L'échantillon est calciné à 900°C avec un pas de 3°C/min.

Afin de vérifier la structure cristallographique de l'échantillon élaboré, nous avons passé par la caractérisation de ce dernier en utilisant le diffractomètre des rayons X.

Nous avons illustré dans la figure III.4 le spectre de l'intensité des pics en fonction de l'angle de diffraction 2-thêta (2θ). Nous notons que nous avons tracé les figures obtenues en utilisant notre propre code en Python.

L'analyse de ce diffractogramme a permis de montrer que l'échantillon analysé est composé d'une seule phase : BaTiO<sub>3</sub> dans le groupe d'espace cubique *Pm-3m* n°221 (dans les tables cristallographiques internationales) avec les paramètres de mailles suivants :

$$a = b = c = 3.994634 \text{ \AA} ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

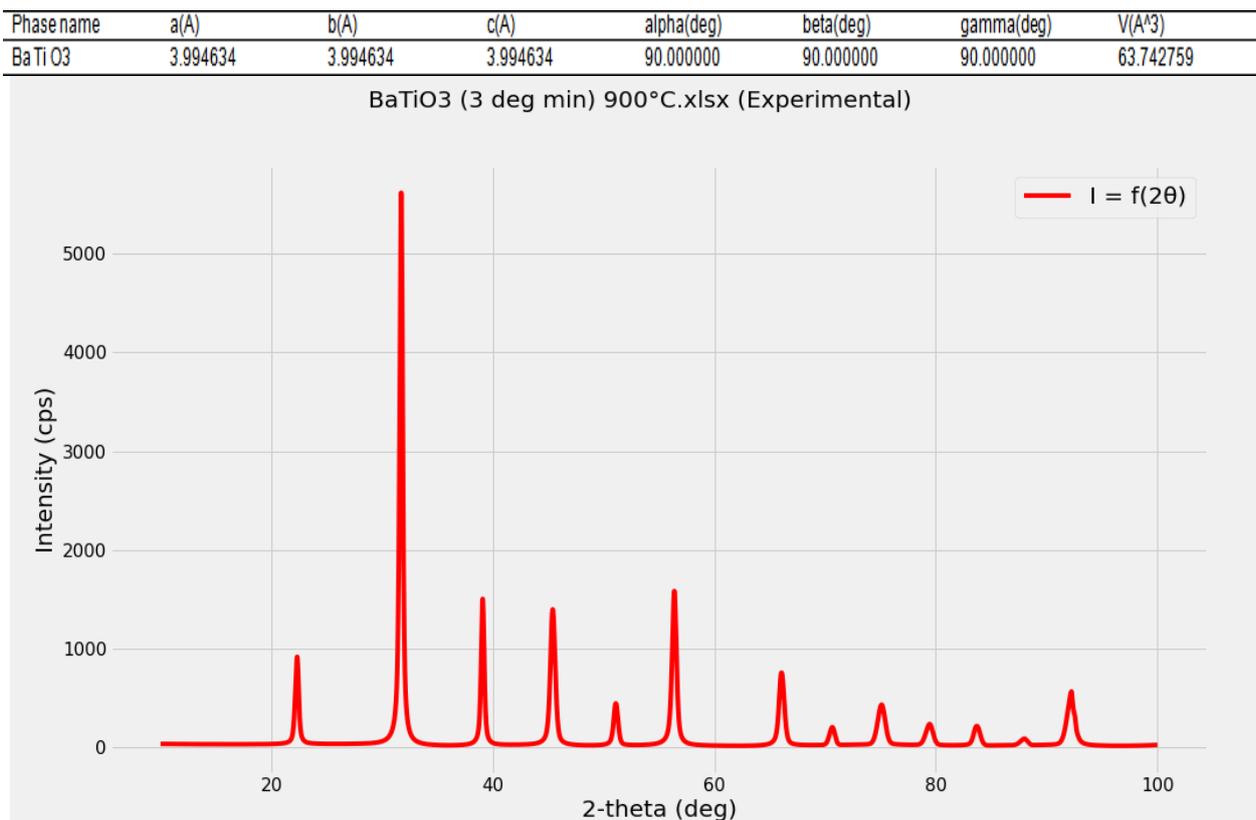


Fig. III.4 : Diffractogramme du composé BaTiO<sub>3</sub> (3°C/min) à T = 900 °C obtenu par le sol-gel (tracé établi par notre code Python).

## 2- BaTiO<sub>3</sub> (5°C/min) à T = 900 °C :

L'échantillon du composé BaTiO<sub>3</sub> a été synthétisé par le même protocole de la méthode sol/gel. Ensuite l'échantillon est calciné à 900°C, mais cette fois-là avec un pas de 5°C/min.

L'analyse du diffractogramme illustré dans la figure III.5 a permis de montrer que l'échantillon analysé est composé de trois phases :

La première phase représente le BaTiO<sub>3</sub> dans le groupe d'espace cubique *Pm-3m* n°221 avec les paramètres de mailles suivants :

$$a = b = c = 3.987713 \text{ \AA} ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ.$$

La 2eme phase représente le BaCO<sub>3</sub> (Witherite) dans le groupe d'espace orthorhombique *Pmcn* n°62 avec les paramètres de mailles suivants :

$$a = 5.397565 \text{ \AA}, b = 8.780506 \text{ \AA}, c = 6.256932 \text{ \AA} ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ.$$

La 3eme phase représente le TiO<sub>2</sub> dans le groupe d'espace orthorhombique *Pbcn* n°60 avec les paramètres de mailles suivants :

$$a = 4.510189 \text{ \AA}, b = 5.393444 \text{ \AA}, c = 4.848515 \text{ \AA} ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

Phase name	a(Å)	b(Å)	c(Å)	alpha(deg)	beta(deg)	gamma(deg)	V(Å <sup>3</sup> )
Ba Ti O3	3.987713	3.987713	3.987713	90.000000	90.000000	90.000000	63.412044
Witherite	5.397565	8.780506	6.256932	90.000000	90.000000	90.000000	296.536976
TiO2	4.510189	5.393444	4.848515	90.000000	90.000000	90.000000	117.942320

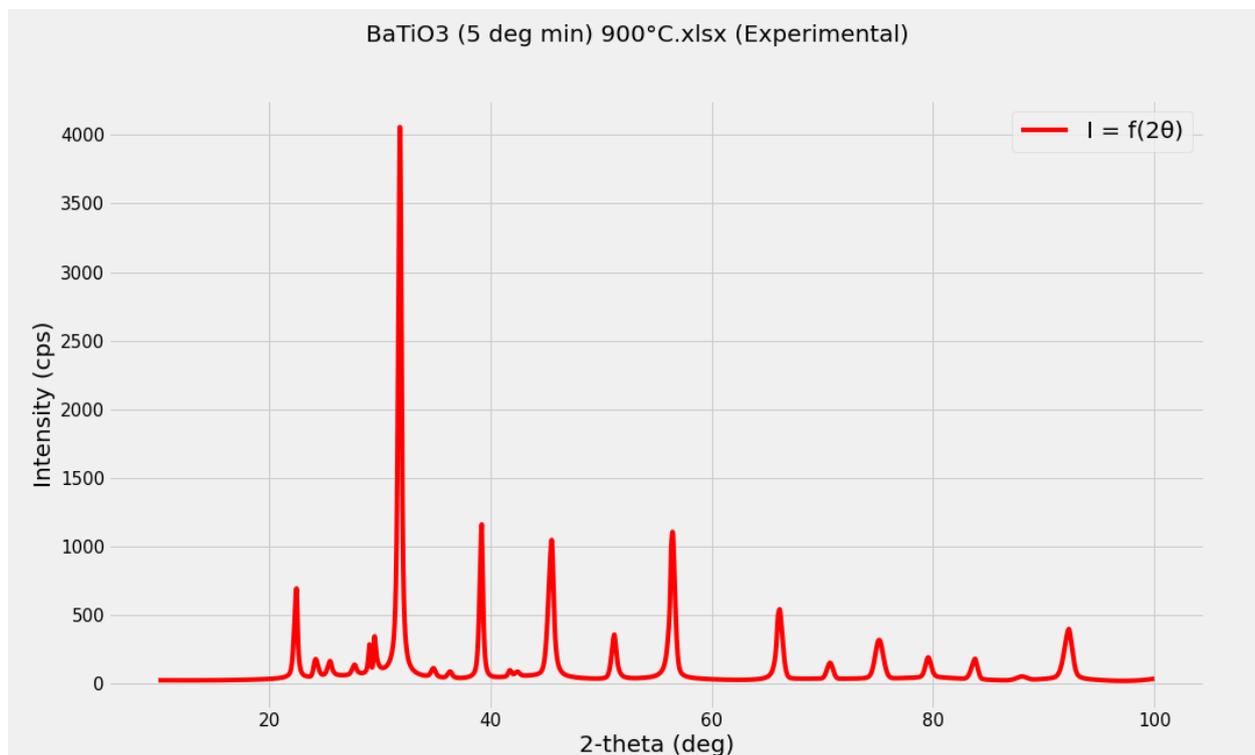


Fig. III.5 : Diffractogramme du composé BaTiO<sub>3</sub> (5°C/min) à T = 900 °C obtenu par le sol-gel (tracé établi par notre code Python).

### 3- BaTiO<sub>3</sub> (3°C/min) à T = 600 °C :

L'échantillon du composé BaTiO<sub>3</sub> a été synthétisé par le même protocole de la méthode sol/gel. Mais cette fois, l'échantillon est calciné à 600°C, avec un pas de 3°C/min.

L'analyse du diffractogramme illustré dans la figure III.6 a permis de montrer que l'échantillon analysé est composé de deux phases :

La première phase représente le BaCO<sub>3</sub> (carbonate de baryum) (Witherite) dans le groupe d'espace orthorhombique

*Pmcn* n°62 avec les paramètres de mailles suivants :

$a = 5.274096\text{Å}$ ,  $b = 8.800455\text{Å}$ ,  $c = 6.397152\text{Å}$  ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

La 2eme phase représente le BaTiO<sub>3</sub> dans le groupe d'espace tétragonale *P4mm* n°99 avec les paramètres de mailles suivants :

$a = b = 3.997109\text{Å}$ ,  $c = 4.007786\text{Å}$  ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ .

Phase name	a(Å)	b(Å)	c(Å)	alpha(deg)	beta(deg)	gamma(deg)	V(Å <sup>3</sup> )
Witherite	5.274096	8.800455	6.397152	90.000000	90.000000	90.000000	296.920228
BaO3Ti	3.997109	3.997109	4.007786	90.000000	90.000000	90.000000	64.031903

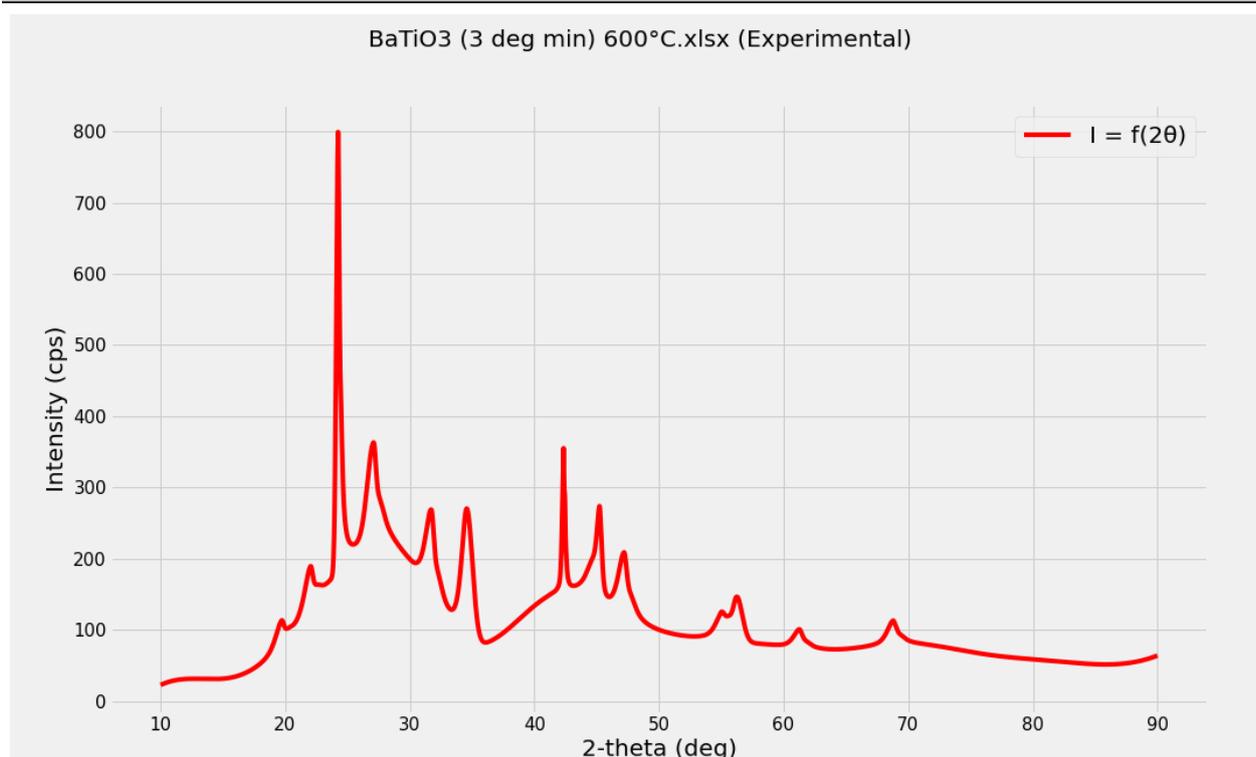


Fig. III.6 : Diffractogramme du composé BaTiO<sub>3</sub> (3°C/min) à T = 600 °C obtenu par le sol-gel (tracé établi par notre code Python).

#### 4- $\text{PbTiO}_3$ ( $V = 3^\circ\text{C}/\text{min}$ ) à $T = 680^\circ\text{C}$ :

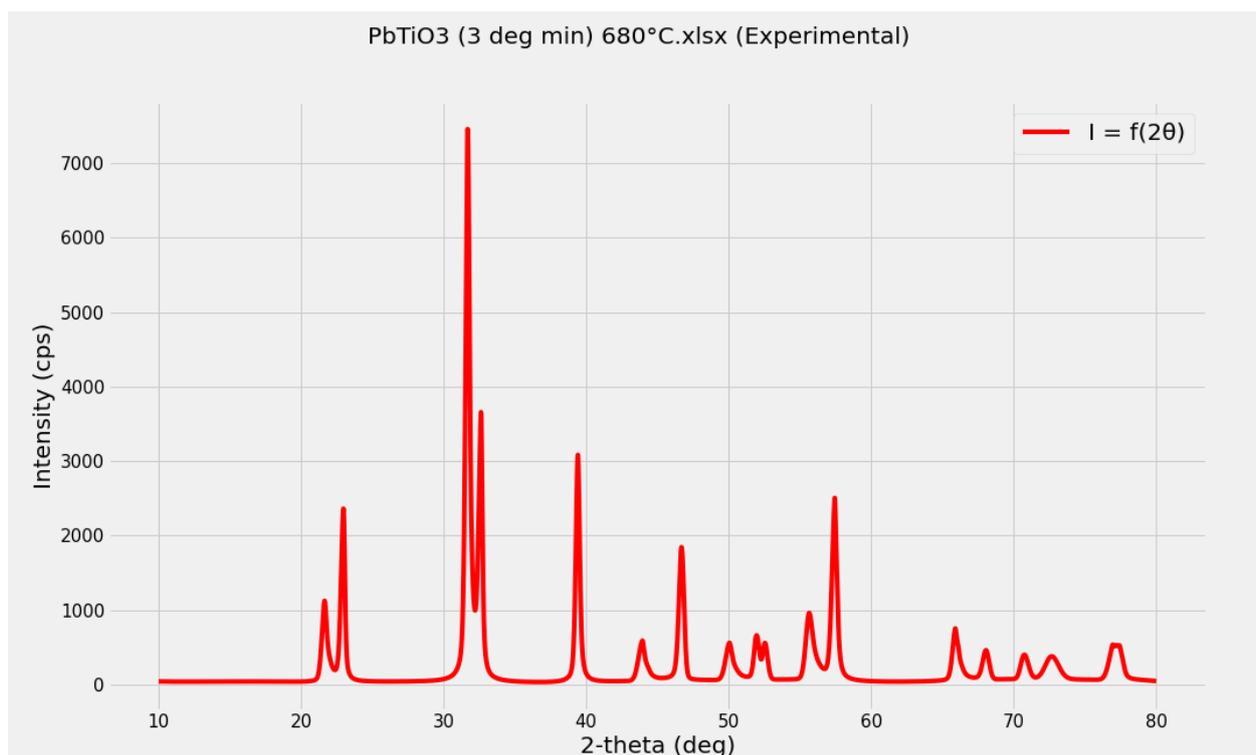
L'échantillon du composé  $\text{PbTiO}_3$  a été synthétisé par le même protocole de la méthode sol/gel. Ensuite l'échantillon est calciné à  $680^\circ\text{C}$ , avec le même pas de  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ .

L'analyse du diffractogramme illustré dans la figure III.7 a permis de montrer que l'échantillon analysé est composé d'une seule phase :

La phase représente le  $\text{PbTiO}_3$  dans le groupe d'espace tétragonale  $P4mm$  n°99 avec les paramètres de maille suivants :

$a = b = 3.886479\text{\AA}$ ,  $c = 4.121385\text{\AA}$  ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ .

Phase name	a(Å)	b(Å)	c(Å)	alpha(deg)	beta(deg)	gamma(deg)	V(Å <sup>3</sup> )
Pb(TiO3)	3.886479	3.886479	4.121385	90.000000	90.000000	90.000000	62.252373



**Fig. III.7** : Diffractogramme du composé  $\text{PbTiO}_3$  ( $3^\circ\text{C}/\text{min}$ ) à  $T = 680^\circ\text{C}$  obtenu par le sol-gel (tracé établi par notre code Python).

### **III.A.5. Conclusion :**

Dans cette partie de ce dernier chapitre, nous avons présenté les résultats expérimentaux. Dans l'objectif de pouvoir comparer ces derniers avec des calculs théoriques, nous avons utilisé le logiciel VESTA.

Il est à noter que les figures présentées précédemment sont obtenus à partir du code python avec une interface que nous avons développé. Les détails du code se trouvent dans la partie suivante.

## **PARTIE B**

---

# **CONCEPTION ET ETUDE DES PEROVSKITES « PT » ET « BT »**

### III.B.1. Introduction :

Dans cette partie, nous présenterons dans un premier temps notre conception des mailles des pérovskites étudiés par le logiciel VESTA et l'ensemble des résultats théoriques de DRX. Dans un deuxième temps une comparaison est effectuée entre ces derniers et les résultats expérimentaux en utilisant notre propre code en Python.

### III.B.2. Conception par VESTA :

#### III.B.2.1 BaTiO<sub>3</sub> (3°C/min) à T = 900 °C :

##### 1. BaTiO<sub>3</sub> :

La synthèse de ce matériau et le résultat de caractérisation par rayons X expérimentalement déduisent à travers de spectre de l'intensité en fonction de 2-thêta donné dans la figure III.4 dans la partie précédente.

À partir de cette courbe, nous avons pu faire sortir les paramètres structuraux de ce matériau à savoir les paramètres de maille a, b et c, les angles, le volume et les coordonnées des atomes.

Toutes les informations présentées en détail dans le tableau suivant vont servir comme données pour illustrer la figure de ce composé en 3D en utilisant le logiciel VESTA.

**Tableau III.1 : Les paramètres structuraux du BaTiO<sub>3</sub> (3°C/min) à T = 900 °C.**

<b><u>Les paramètres de la maille :</u></b>				
a = b= c = 3.99463 Å				
alpha = beta = gamma = 90°				
Volume = 63.742591 Å <sup>3</sup>				
<b><u>Les paramètres de la structure :</u></b>				
atome		x	y	z
1 Ba Ba		0.00000	0.00000	0.00000
2 Ti Ti		0.50000	0.50000	0.50000
3 O O		0.00000	0.50000	0.50000

À partir du logiciel VESTA, les structures sont illustrées dans les figures suivantes :  
La figure III.8 montre une seule maille en 3D dans le plan (abc).  
La figure III.9 montre dans le plan (bc) la structure basée sur un réseau 2×2.

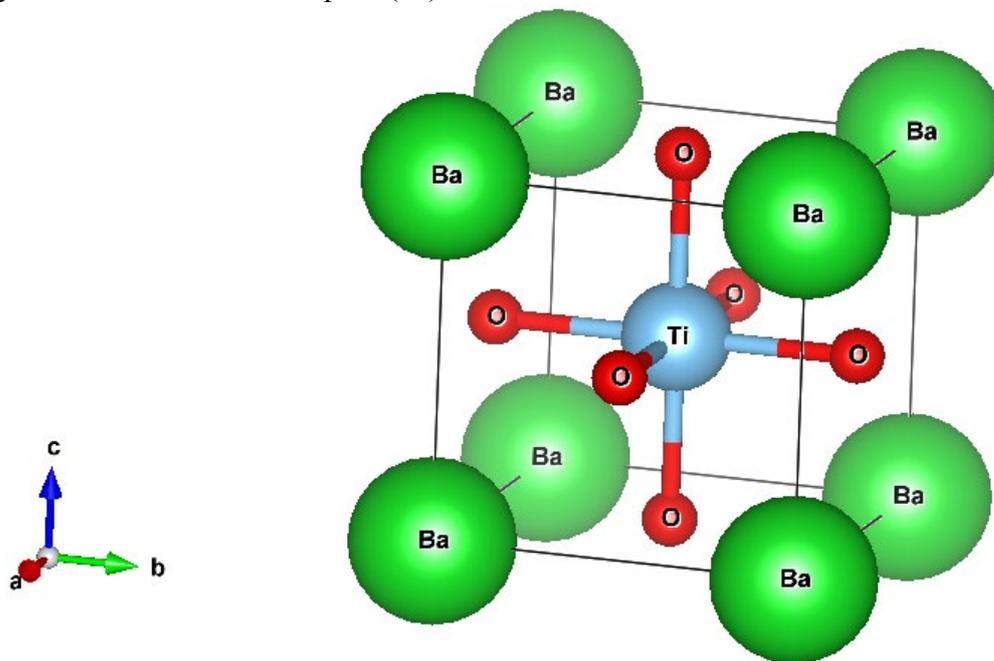


Fig. III.8 : Maille en 3D du BaTiO<sub>3</sub> (3°C/min) à T = 900 °C dans le plan (abc).

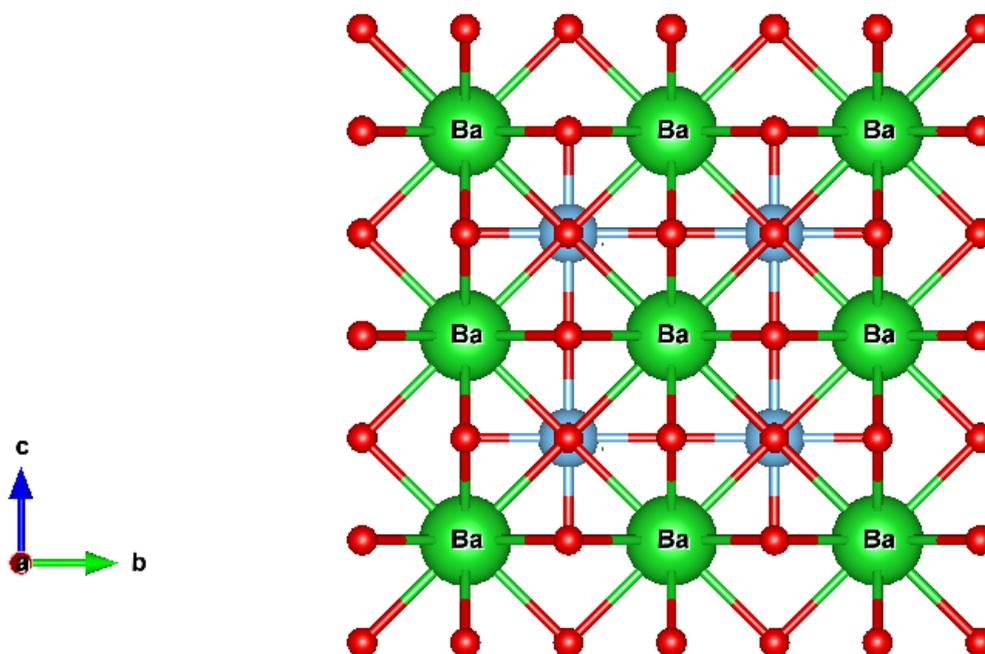


Fig. III.9 : Réseau 2x2 en 2D du BaTiO<sub>3</sub> (3°C/min) à T = 900 °C dans le plan (cb).

### III.B.2.2 BaTiO<sub>3</sub> (5°C/min) à T = 900 °C :

Le résultat de caractérisation par rayons X de ce matériau déduit à travers de spectre donné dans la figure III.5 dans la partie précédente, à partir de cette courbe nous avons déduit les paramètres structuraux de ce matériau avec les impuretés trouvées.

A partir du logiciel VESTA, les structures sont illustrées dans les figures suivantes :

Dans La figure III.10, nous montrons la maille élémentaire en 3D de l'échantillon BaTiO<sub>3</sub> dans le plan (abc).

Pour la figure III.11, nous montrons la maille élémentaire du composé BaCO<sub>3</sub> dans le plan (cb).  
 Pour la figure III.12, nous montrons la maille élémentaire du composé TiO<sub>2</sub> dans le plan (cb).  
 Les paramètres structuraux sont bien illustrés dans le tableau, relatifs à chaque maille.

#### 1. BaTiO<sub>3</sub> :

Tableau III.2 : Les paramètres structuraux du BaTiO<sub>3</sub> (5°C/min) à T = 900 °C.

<u>Les paramètres de la maille :</u>			
a = b= c = 3.98771 Å			
alpha = beta = gamma = 90°			
Volume = 63.411891 Å <sup>3</sup>			
<u>Les paramètres de la structure :</u>			
Atome	x	y	z
1 Ba Ba	0.00000	0.00000	0.00000
2 Ti Ti	0.50000	0.50000	0.50000
3 O O	0.00000	0.50000	0.50000

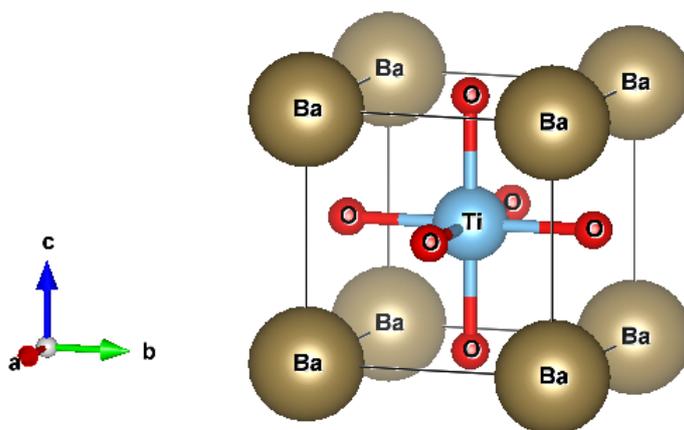


Fig. III.10 : Maille en 3D du BaTiO<sub>3</sub> (5°C/min) à T = 900 °C dans le plan (abc).

2. BaCO<sub>3</sub> :

Tableau III.3 : Les paramètres structuraux du BaCO<sub>3</sub> (2<sup>ème</sup> résultat).

<u>Les paramètres de la maille :</u>			
a = 5.39756 Å, b=8.78051 Å, c = 6.25693 Å			
alpha = beta = gamma = 90°			
Volume = 296.536744 Å <sup>3</sup>			
<u>Les paramètres de la structure :</u>			
Atome	x	y	z
1 Ba Ba	0.25000	0.41590	0.75530
2 C C	0.25000	0.75700	0.91600
3 O O	0.25000	0.89900	0.00000
4 O O	0.46000	0.68000	0.91800

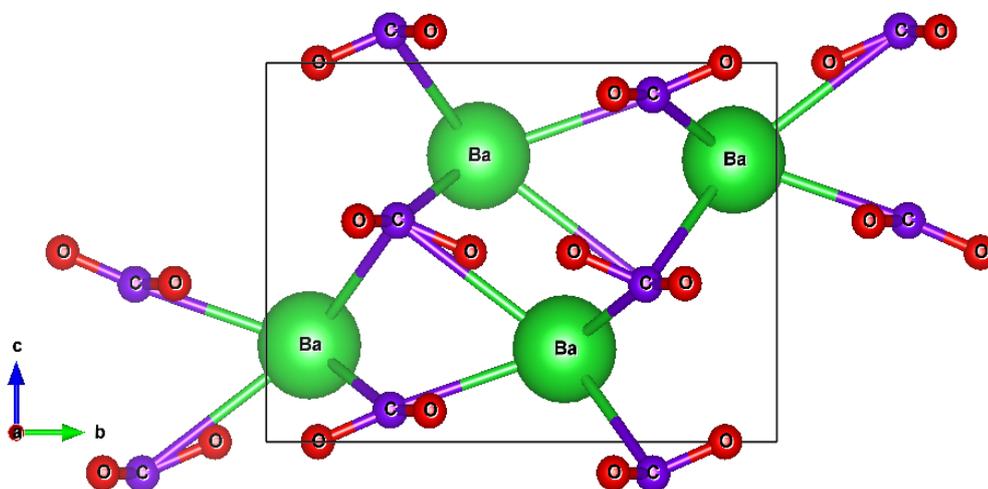


Fig. III.11 : Maille en 2D du BaCO<sub>3</sub> (2<sup>ème</sup> résultat) dans le plan (cb).

3.  $\text{TiO}_2$  :

Tableau III.4 : Les paramètres structuraux du  $\text{TiO}_2$  (2<sup>ème</sup> résultat).

<b>Les paramètres de la maille :</b>			
a = 4.51019 Å, b=5.39344 Å, c = 4.84851Å			
alpha = beta = gamma = 90°			
Volume = 117.942125 Å <sup>3</sup>			
<b>Les paramètres de la structure :</b>			
Atome	x	y	z
1 O O	0.28600	0.37600	0.41200
2 Ti Ti	0.00000	0.17100	0.25000

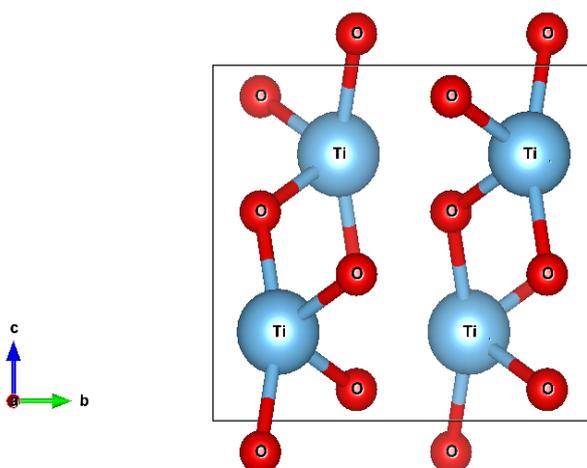
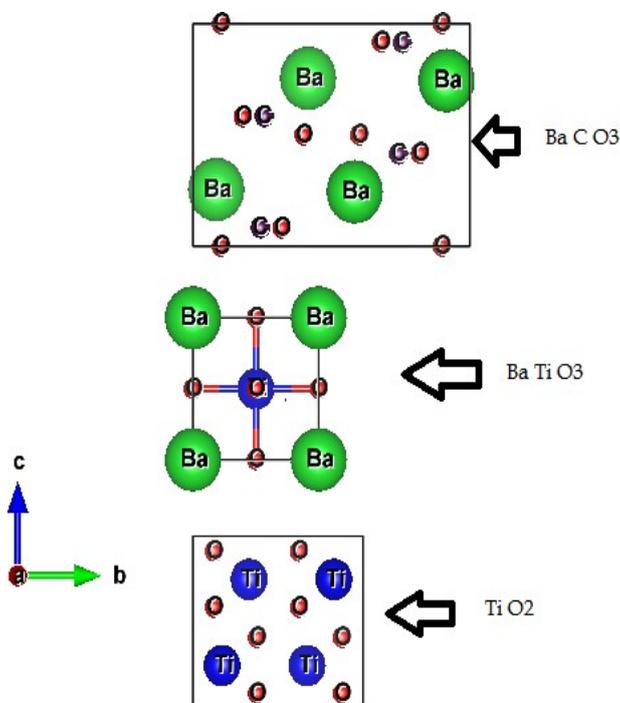


Fig. III.12 : Maille en 2D du  $\text{TiO}_2$  (2<sup>ème</sup> résultat) dans le plan (cb).

Concernant ce matériau qui a présenté des impuretés d'après le spectre expérimental, nous avons essayé de représenter ce matériau en utilisant le VESTA et voir qu'elles sont les différentes compositions originaires de ce matériau complexe. Pour réaliser cette étape nous avons obtenu après plusieurs essais, notre résultat final illustré dans la figure **III.13** ci-dessous. Nous constatons la présence de trois compositions différentes à savoir : le  $\text{BaCO}_3$ , le  $\text{BaTiO}_3$  et le  $\text{TiO}_2$ , avec différentes structures cristallines.



**Fig. III.13** : Les 3 mailles en 2D représentant le produit final dans le plan (cb).

### III.B.2.3 BaTiO<sub>3</sub> (3°C/min) à T = 600 °C

Le résultat de caractérisation par rayons X de ce matériau déduit à travers de spectre donné dans la figure III.6 dans la partie précédente. À partir de cette courbe nous avons déduit les paramètres structuraux de ce matériau avec les impuretés trouvées.

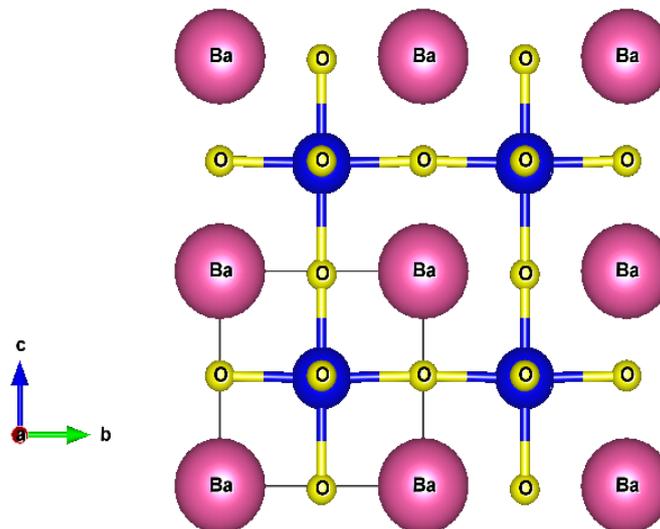
A partir du logiciel VESTA, les structures sont bien illustrées dans les figures suivantes : Dans La figure III.14, nous montrons le réseau 2×2 dans le plan (cb) de l'échantillon BaTiO<sub>3</sub>. Dans la figure III.15, nous montrons la maille élémentaire en 3D du composé BaCO<sub>3</sub> dans le plan (abc).

Les paramètres structuraux sont bien illustrés dans le tableau, relatifs à chaque maille.

#### 1. BaTiO<sub>3</sub> :

**Tableau III.5 :** Les paramètres structuraux du BaTiO<sub>3</sub> (3°C/min) à T = 600 °C.

<u>Les paramètres de la maille :</u>				
a = b= 3.99711 Å, c = 4.00779 Å				
alpha = beta = gamma = 90°				
Volume = 64.032011 Å <sup>3</sup>				
<u>Les paramètres de la structure :</u>				
Atome		x	y	z
1 Ba	Ba	0.00000	0.00000	0.00000
2 Ti	Ti	0.50000	0.50000	0.50210
3 O	O	0.50000	0.50000	-0.01530
4 O	O	0.50000	0.00000	0.51300



**Fig. III.14 :** Réseau 2×2 en 2D du BaTiO<sub>3</sub> (3°C/min) à T = 600 °C dans le plan (cb).

2.  $\text{BaCO}_3$  :

Tableau III.6 : Les paramètres structuraux du  $\text{BaCO}_3$  (3<sup>ème</sup> résultat).

<u>Les paramètres de la maille :</u>				
a = 5.27410 Å, b = 8.80045 Å, c = 6.39715 Å				
alpha = beta = gamma = 90°				
Volume = 296.920223 Å <sup>3</sup>				
<u>Les paramètres de la structure :</u>				
Atome		x	y	z
1 Ba	Ba	0.25000	0.41631	0.75490
2 C	C	0.25000	0.75700	-0.08100
3 O	O	0.25000	0.90110	-0.08780
4 O	O	0.45950	0.68390	-0.07900

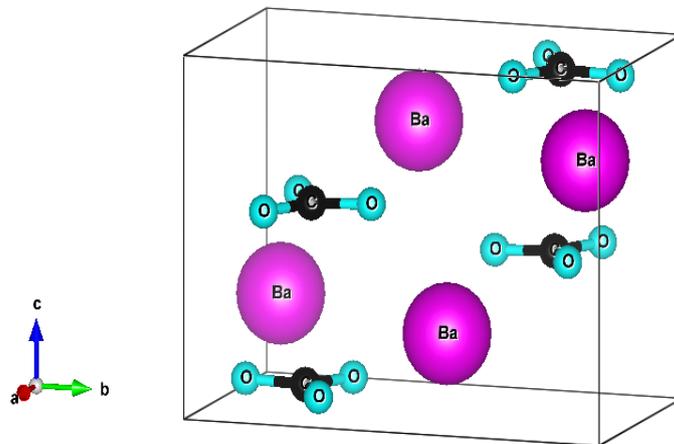
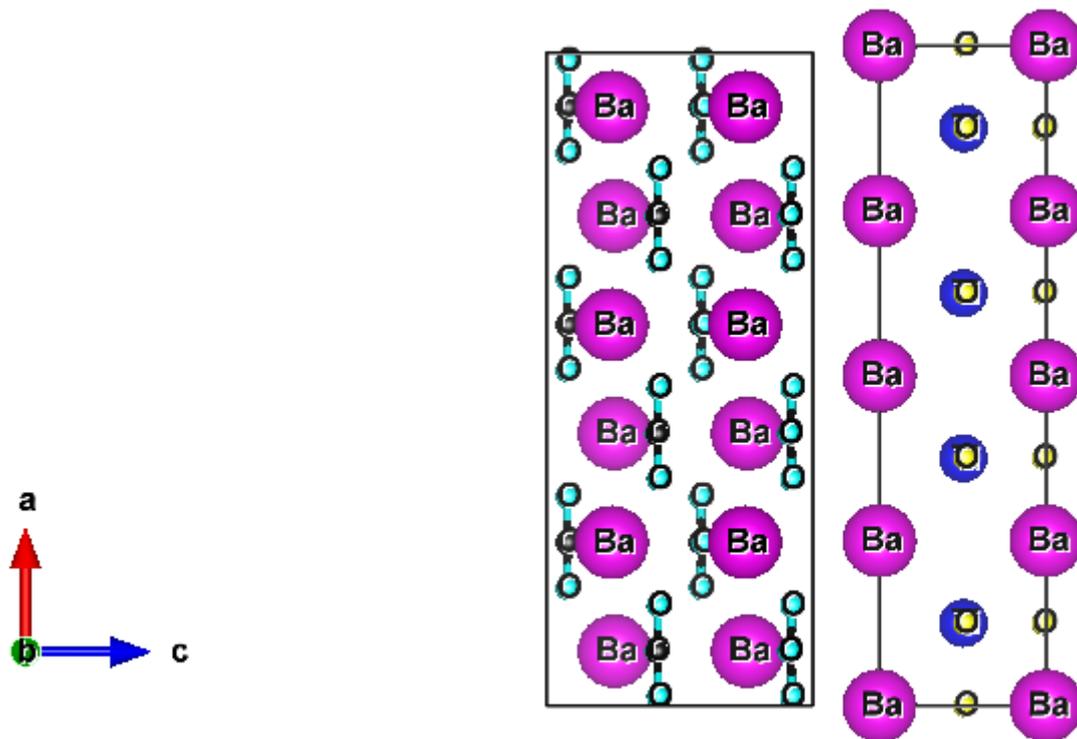


Fig. III.15 : Maille en 3D du  $\text{BaCO}_3$  (3<sup>ème</sup> résultat) dans le plan (abc).



**Fig. III.16 :** Les 2 mailles en 2D représentant le produit final dans le plan (ac).

Concernant ce matériau qui a présenté des impuretés d'après le spectre expérimental, nous avons essayé de représenter ce matériau en utilisant le VESTA et voir qu'elles sont les différentes compositions originaires de ce matériau complexe. Pour réaliser cette étape nous avons obtenu après plusieurs essais, notre résultat final illustré dans la figure III.16 ci-dessus. Nous constatons la présence de deux compositions différentes à savoir : le  $\text{BaTiO}_3$  et le  $\text{BaCO}_3$  avec différentes structures cristallines.

#### III.B.2.4 $\text{PbTiO}_3$ (3°C/min) à T = 680 °C :

Le résultat de caractérisation par rayons X de ce matériau déduit à travers de spectre donné dans la figure III.7 dans la partie précédente. À partir de cette courbe nous avons déduit les paramètres structuraux de ce matériau sans impuretés trouvées.

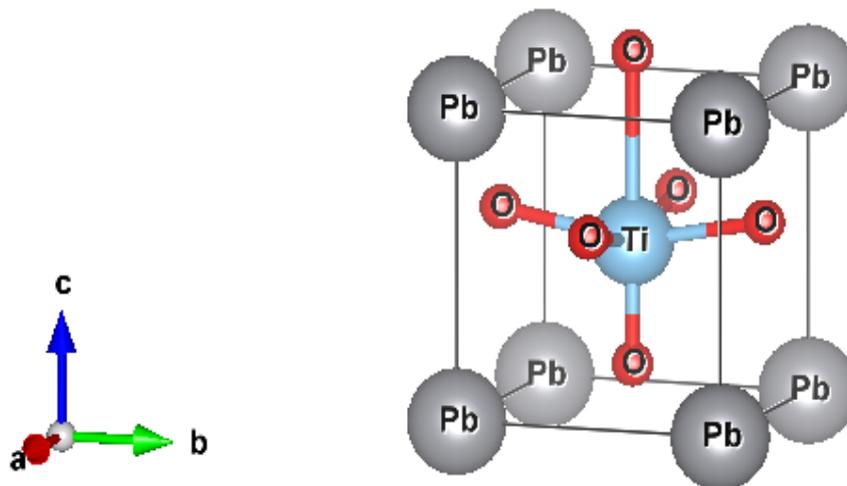
A partir du logiciel VESTA, les structures sont bien illustrées dans les figures suivantes : Dans La figure III.17, nous montrons la maille élémentaire en 3D du composé  $\text{PbTiO}_3$  dans le plan (abc).

Dans la figure III.18, nous montrons le réseau  $2 \times 2$  dans le plan (ba) de même composé. Les paramètres structuraux sont bien illustrés dans le tableau, relatifs à chaque maille.

### 1. $\text{PbTiO}_3$ :

**Tableau III.7 :** Les paramètres structuraux du  $\text{PbTiO}_3$ .

<u>Les paramètres de la maille :</u>			
a = b= 3.88648 Å, c = 4.12139 Å			
alpha = beta = gamma = 90°			
Volume = 62.252471 Å <sup>3</sup>			
<u>Les paramètres de la structure :</u>			
Atome	x	y	z
1 O O	0.50000	0.00000	0.61300
2 O O	0.50000	0.50000	0.13390
3 Pb Pb	0.00000	0.00000	0.00000
4 Ti Ti	0.50000	0.50000	0.52810



**Fig. III.17 :** Maille en 3D du  $\text{PbTiO}_3$  dans le plan (abc).

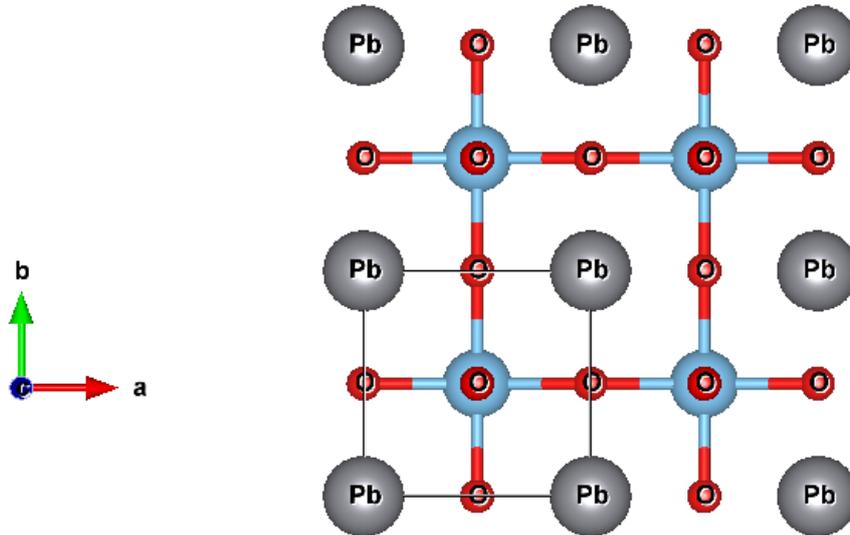


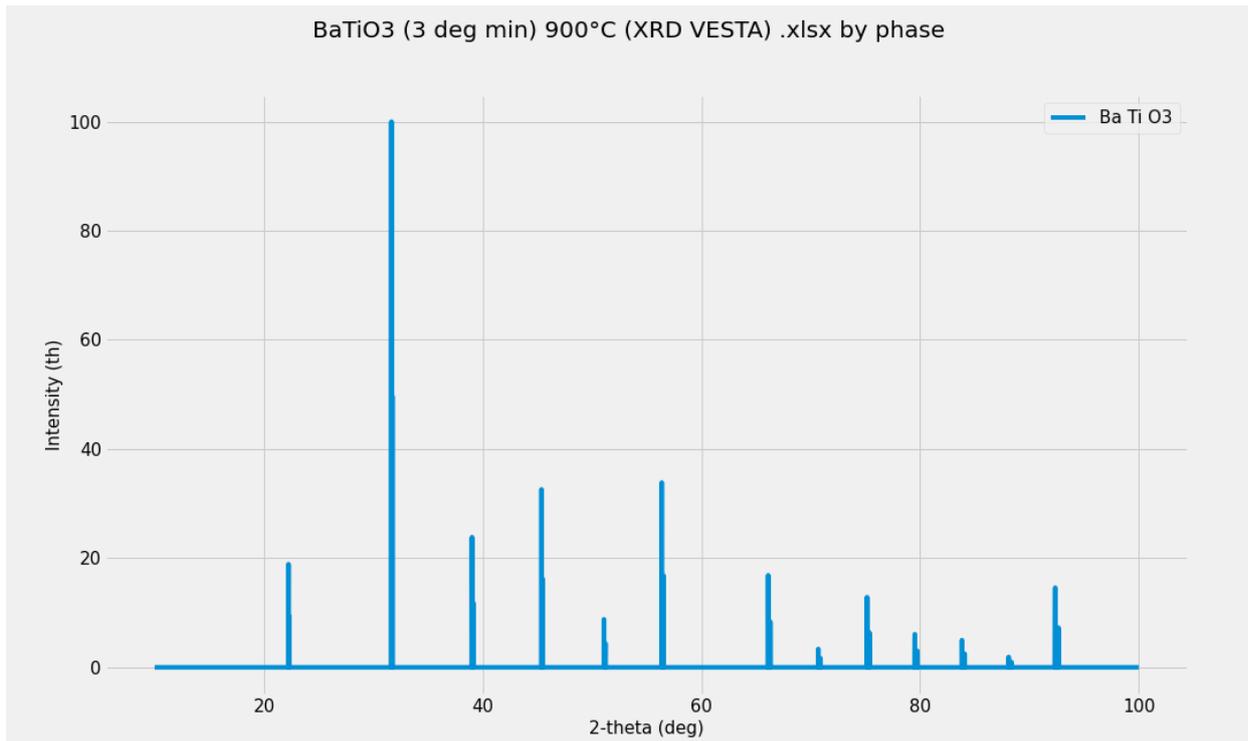
Fig. III.18 : réseau 2x2 en 2D du  $\text{PbTiO}_3$  dans le plan (ba).

### III.B.3. Caractérisation numérique par DRX :

#### III.B.3.1 $\text{BaTiO}_3$ ( $3^\circ\text{C}/\text{min}$ ) à $T = 900^\circ\text{C}$ :

Afin de monter la puissance de logiciel utilisé VESTA, nous avons passé dans cette étape à établir des diffractogrammes de DRX par simulation et les comparer aux spectres DRX expérimentaux afin de vérifier la fiabilité du modèle qu'on a utilisé.

Nous avons choisi comme type d'élément dans le logiciel VESTA, le  $\text{Cu-K}\alpha 1$  avec une longueur d'onde égale à  $1.5418 \text{ \AA}$  et nous avons trouvé le spectre suivant :



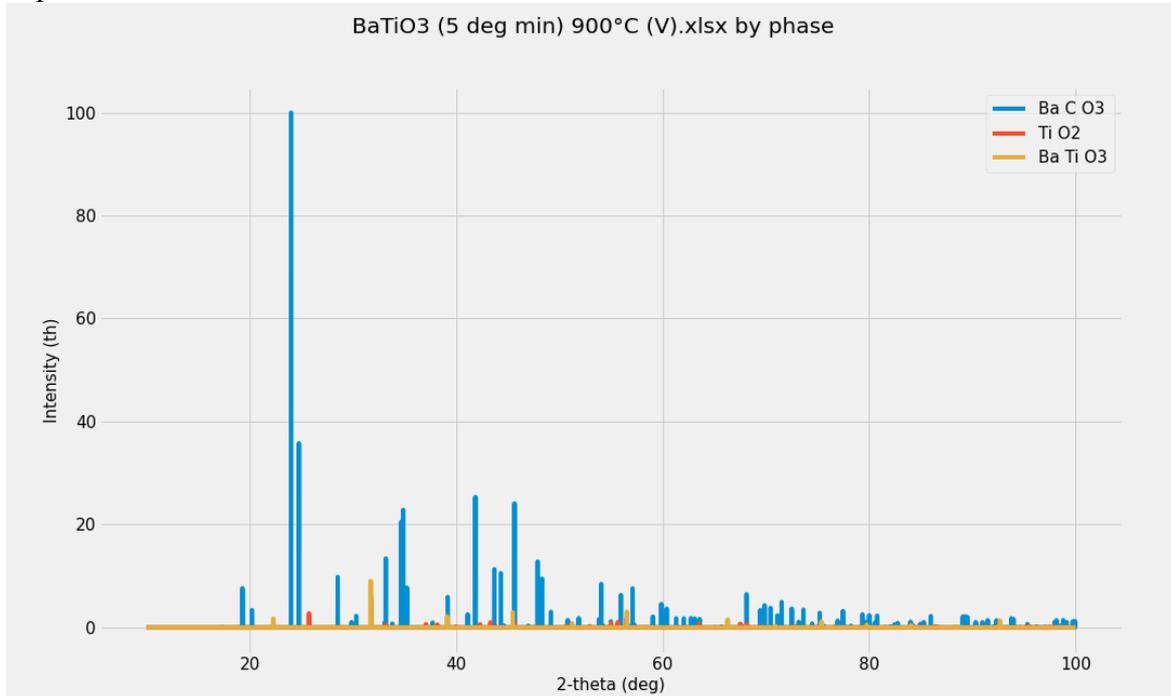
**Fig. III.19** : Le résultat de **BaTiO<sub>3</sub> (3°C/min) à T = 900 °C** obtenu par simulation en utilisant le code VESTA et notre code python.

La courbe illustre d'une manière assez prononcée, l'existence des pics, indiquant le caractère cristallin de notre matériau.

Nous notons que pour la figure **III.19** et le reste des tracés présentés dans cette partie, nous avons utilisé notre propre code dans le langage python.

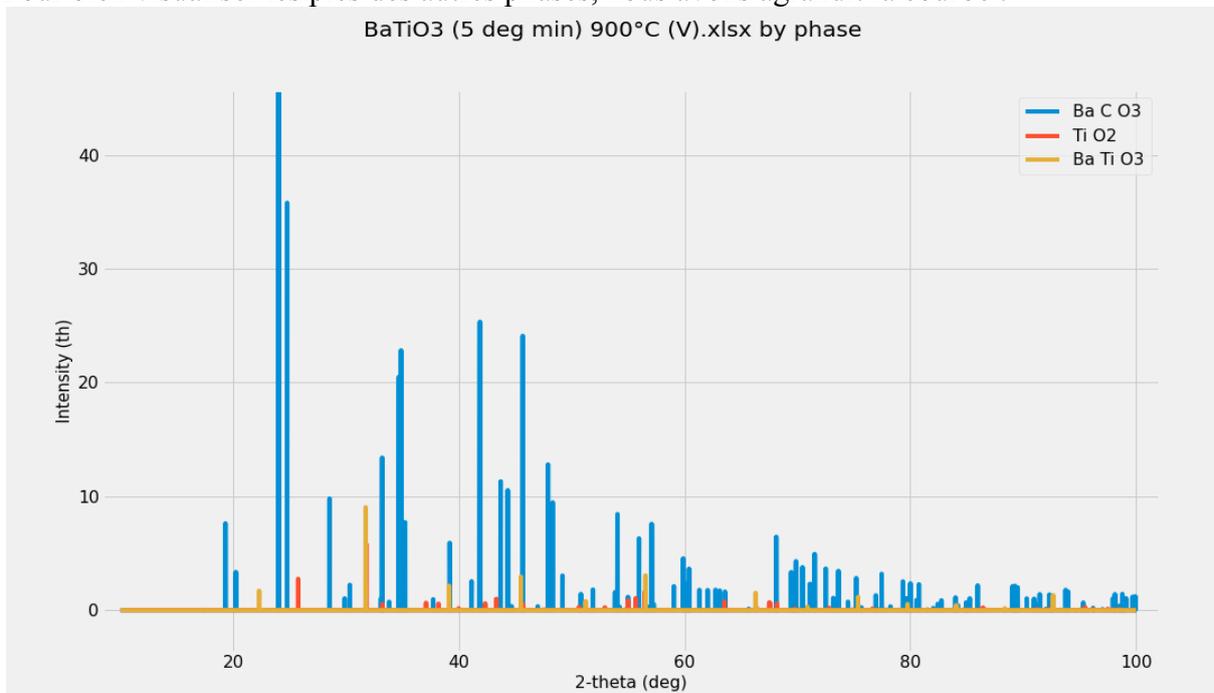
### III.B.3.2 BaTiO<sub>3</sub> (5°C/min) à T = 900 °C :

Pour le 2<sup>ème</sup> résultat, la courbe illustre l'existence des pics correspondant aux trois phases que nous avons déjà cité dans la partie « Conception par VESTA », ce qui confirme la présence des impuretés dans la structure.



**Fig. III.20 :** Le résultat de **BaTiO<sub>3</sub> (5°C/min) à T = 900 °C**, obtenu par simulation en utilisant le code VESTA et notre code python.

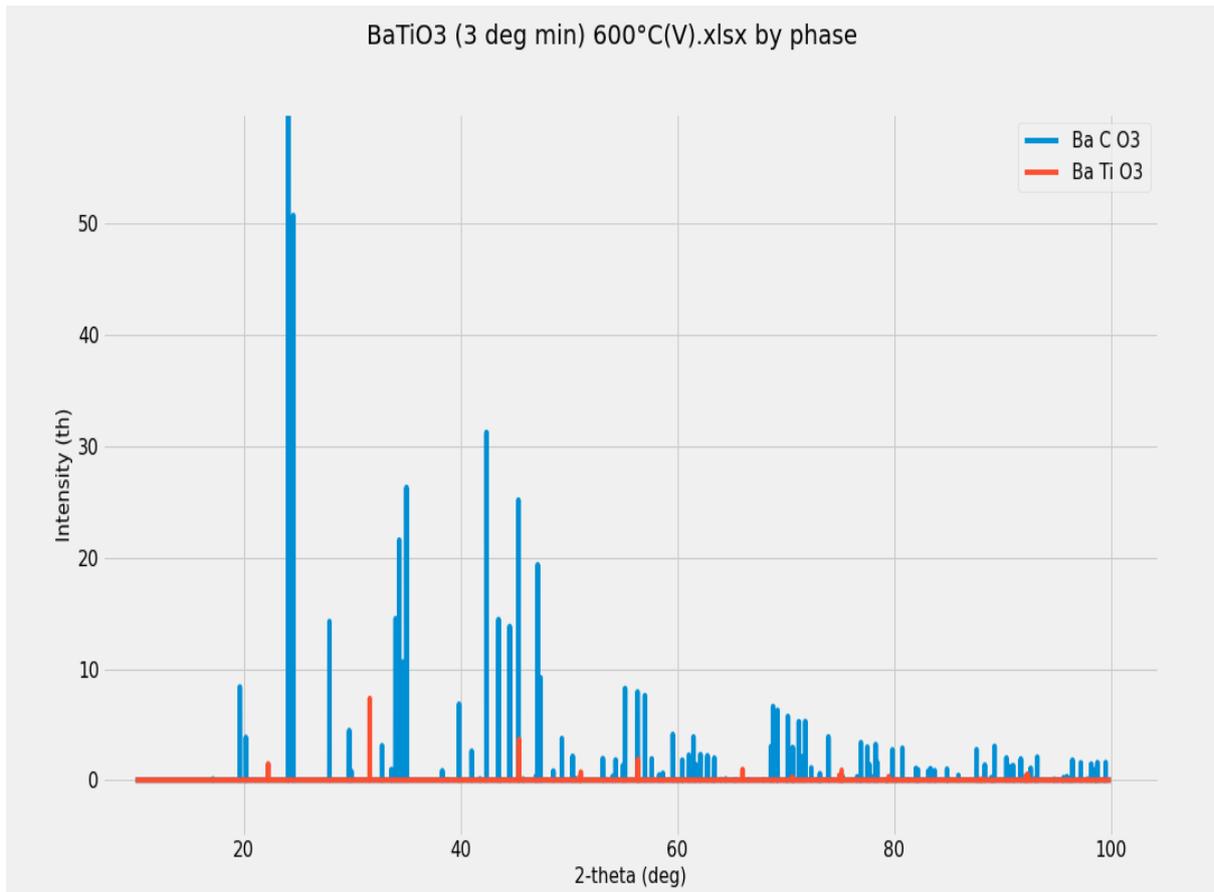
Pour bien visualiser les pics des autres phases, nous avons agrandi la courbe :



**Fig. III.21 :** même figure que la figure précédente (III.20).

**III.B.3.3 BaTiO<sub>3</sub> (3°C/min) à T = 600 °C**

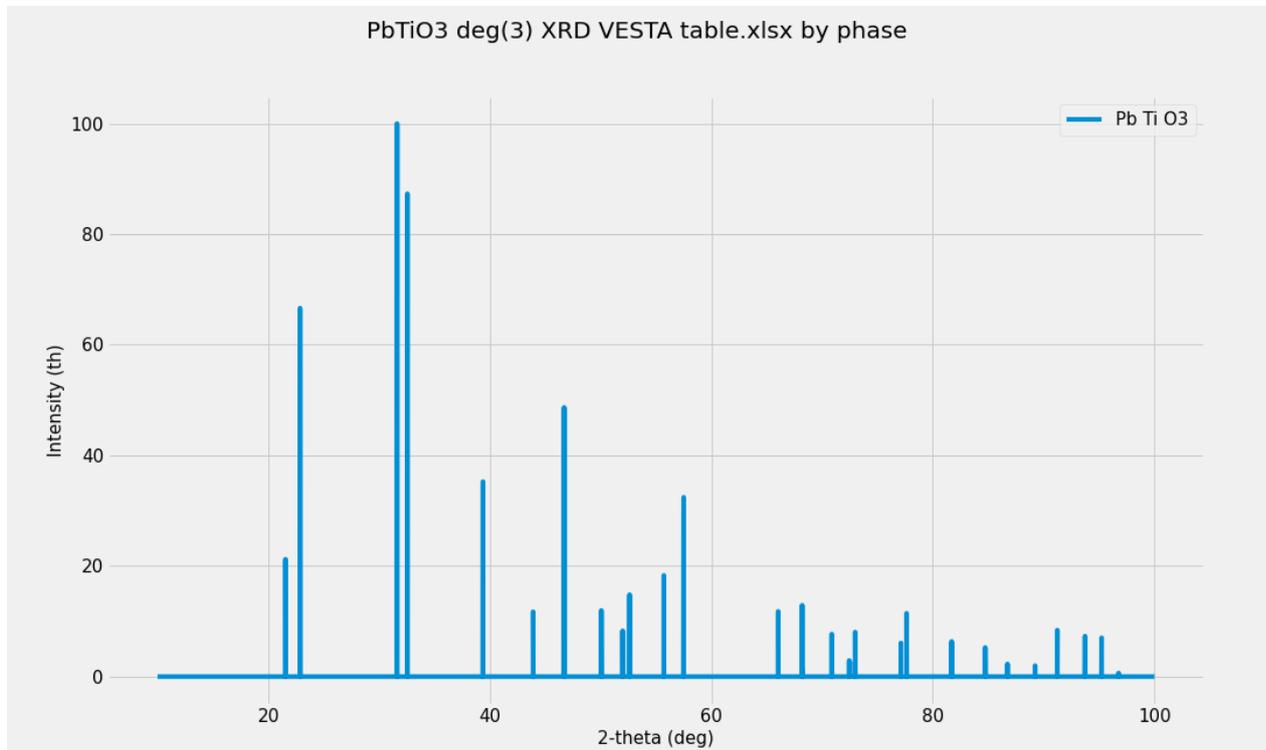
Pour le 3<sup>ème</sup> résultat, la courbe illustre l'existence des pics des 2 phases qu'on a citée dans la partie « Conception par VESTA », ce qui montre le caractère cristallin de notre matériau avec ses impuretés.



**Fig. III.22 :** Le résultat de **BaTiO<sub>3</sub> (3°C/min) à T = 600 °C**, obtenu par simulation en utilisant le code VESTA et notre code python.

**III.B.3.4** **PbTiO<sub>3</sub> (3°C/min) à T = 680 °C :**

Pour le 4<sup>ème</sup> et le dernier résultat, la courbe illustre bien l'existence des pics d'une seule phase qui est le PbTiO<sub>3</sub> ce qui montre le caractère cristallin de notre matériau.



**Fig. III.23 :** Le résultat de **PbTiO<sub>3</sub> (3°C/min) à T = 680 °C**, obtenu par simulation en utilisant le code VESTA et notre code python.

### III.B.4. Comparaison et discussion:

Dans cette partie, nous entamons la discussion et la comparaison des résultats DRX théoriques et expérimentaux.

#### III.B.4.1 BaTiO<sub>3</sub> (3°C/min) à T = 900 °C

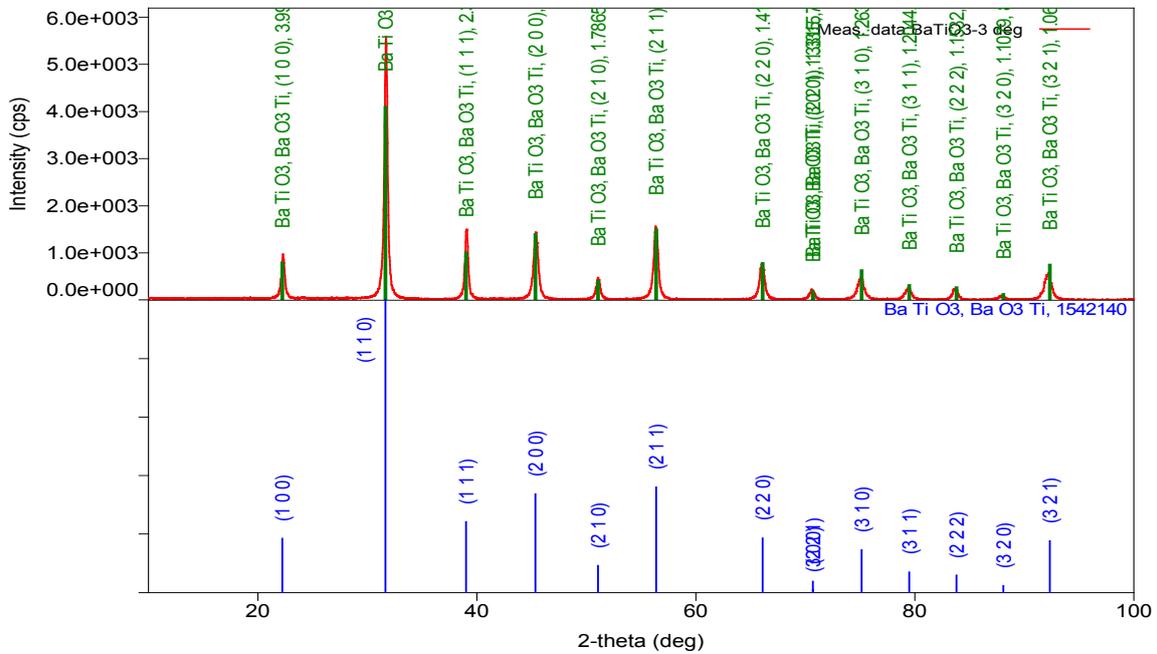


Fig. III.24 : Spectre expérimental du BaTiO<sub>3</sub> (3°C/min) à T = 900 °C obtenue par un logiciel de traitement des données après acquisition.

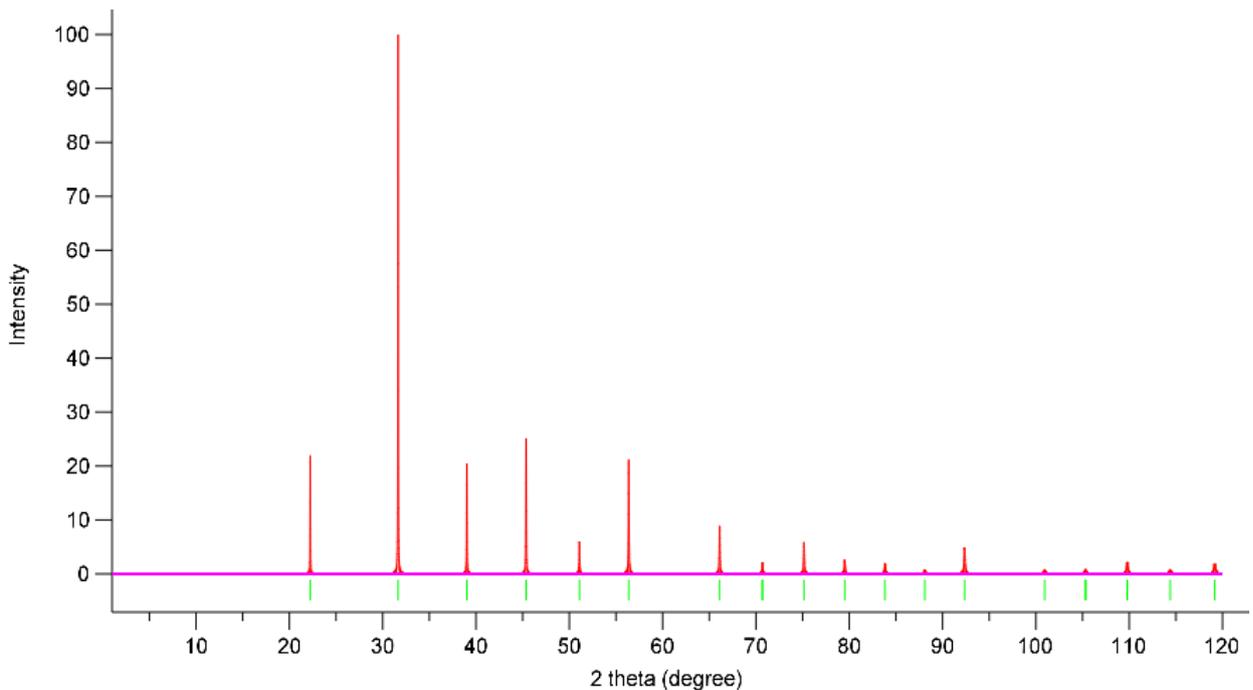
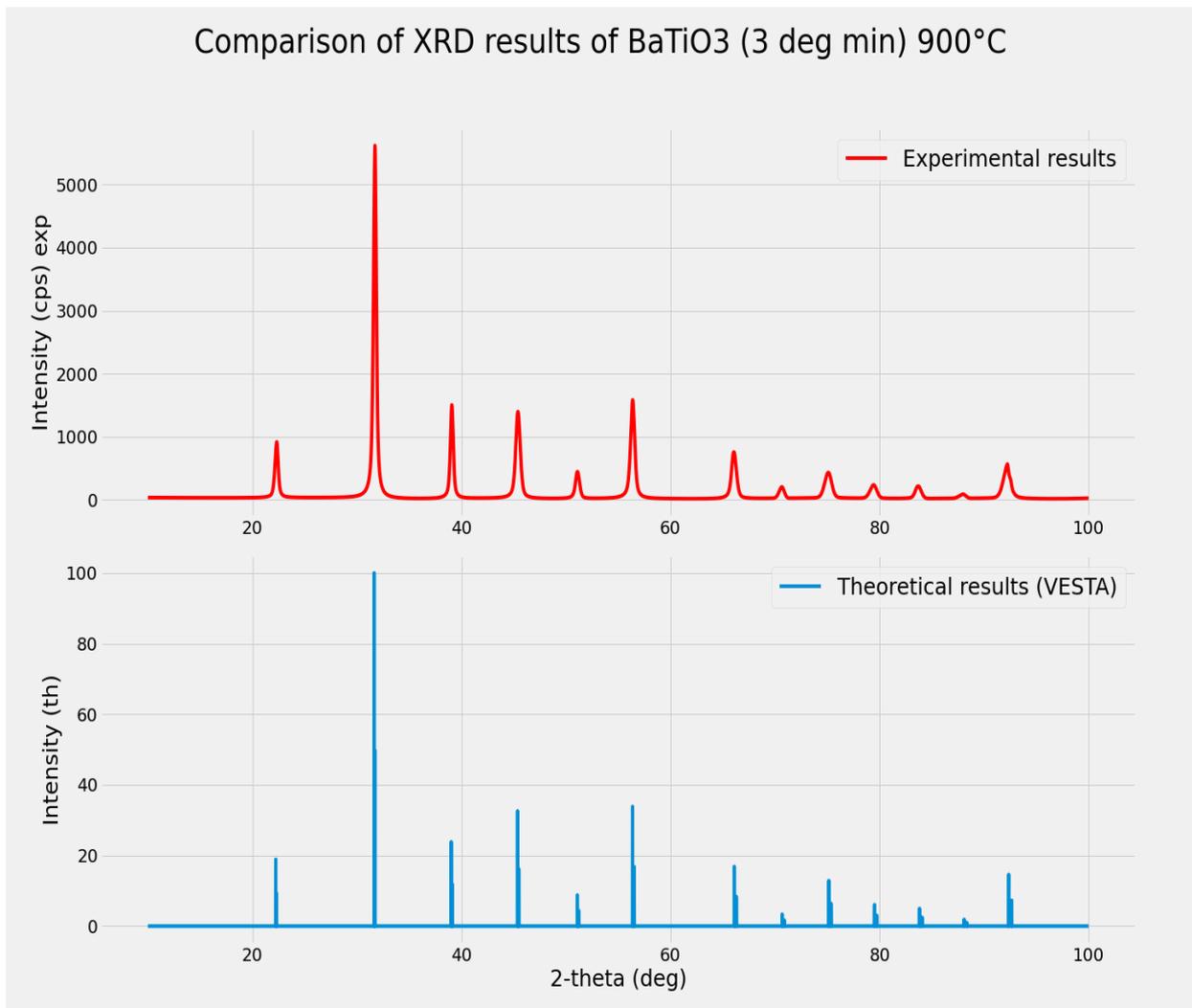


Fig. III.25 : Spectre du BaTiO<sub>3</sub> (3°C/min) à T = 900 °C obtenu par le logiciel VESTA.



**Fig. III.26** : Spectre des résultats numériques et expérimentaux du **BaTiO<sub>3</sub>** (3°C/min) à **T = 900 °C** obtenu par notre code python.

Les résultats obtenus, montrent une bonne cohérence entre les diffractogrammes expérimentaux et numériques. Ceci est bien illustré par la superposition des pics de ces derniers. Cependant, nous avons constaté que l'intensité du pic situé à  $2\theta = 40^\circ$ , est différente.

III.B.4.2 BaTiO<sub>3</sub> (5°C/min) à T = 900 °C

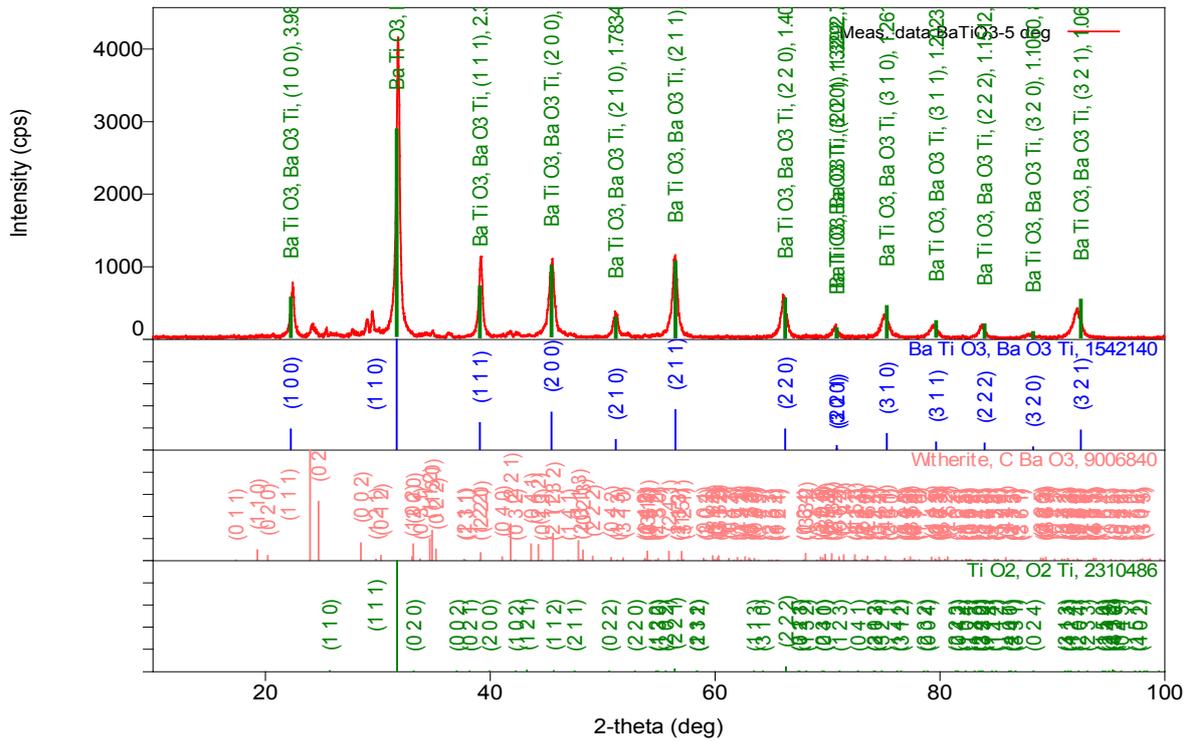


Fig. III.27 : Spectre expérimental du BaTiO<sub>3</sub> (5°C/min) à T = 900 °C obtenue par un logiciel de traitement des données après acquisition.

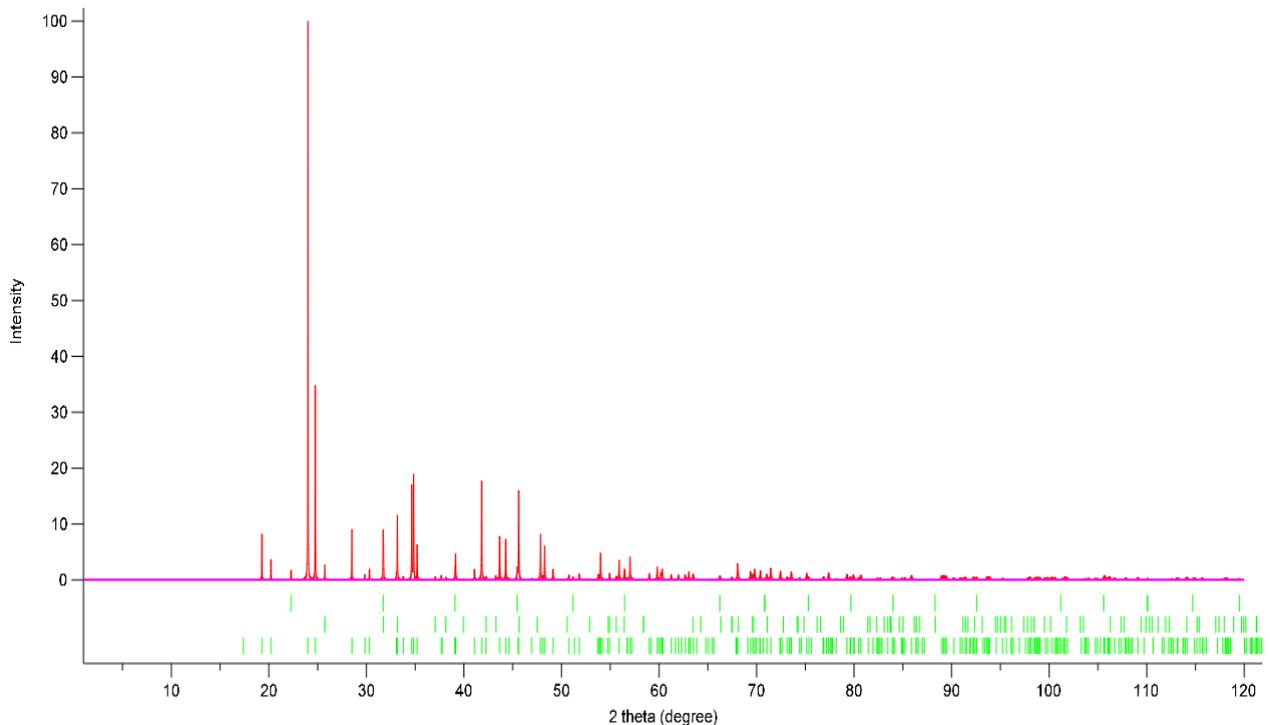
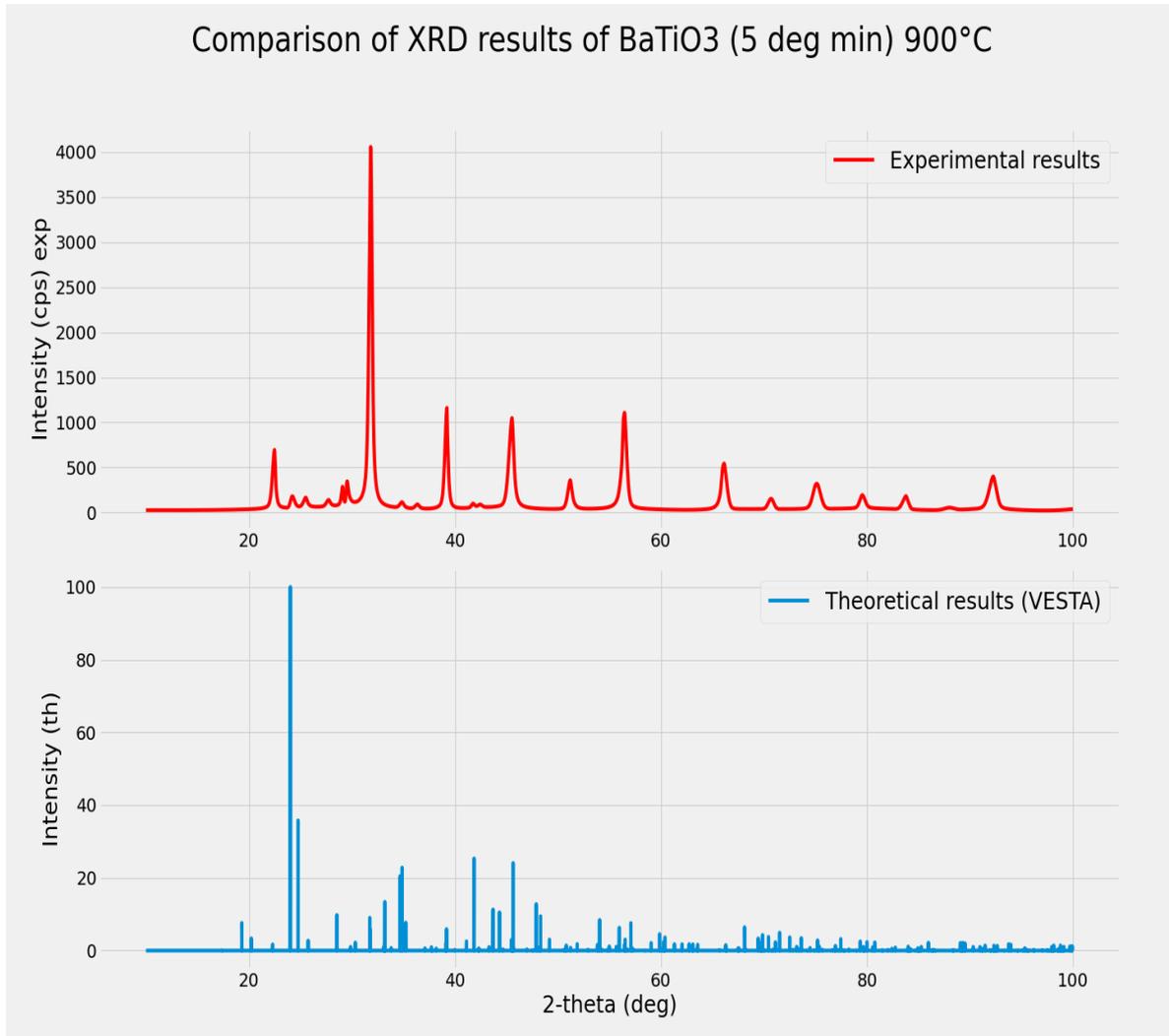


Fig. III.28 : Spectre du BaTiO<sub>3</sub> (5°C/min) à T = 900 °C obtenu par le logiciel VESTA.



**Fig. III.29** : Spectre des résultats numériques et expérimentaux du **BaTiO<sub>3</sub> (5°C/min)** à **T = 900 °C** obtenu par notre code python.

De même que pour le BaTiO<sub>3</sub> calciné avec un pas de 3°C/min, nous avons constaté pour le BaTiO<sub>3</sub> calciné avec un pas de 5°C/min, une bonne cohérence des résultats expérimentaux et théoriques.

III.B.4.3 BaTiO<sub>3</sub> (3°C/min) à T = 600 °C

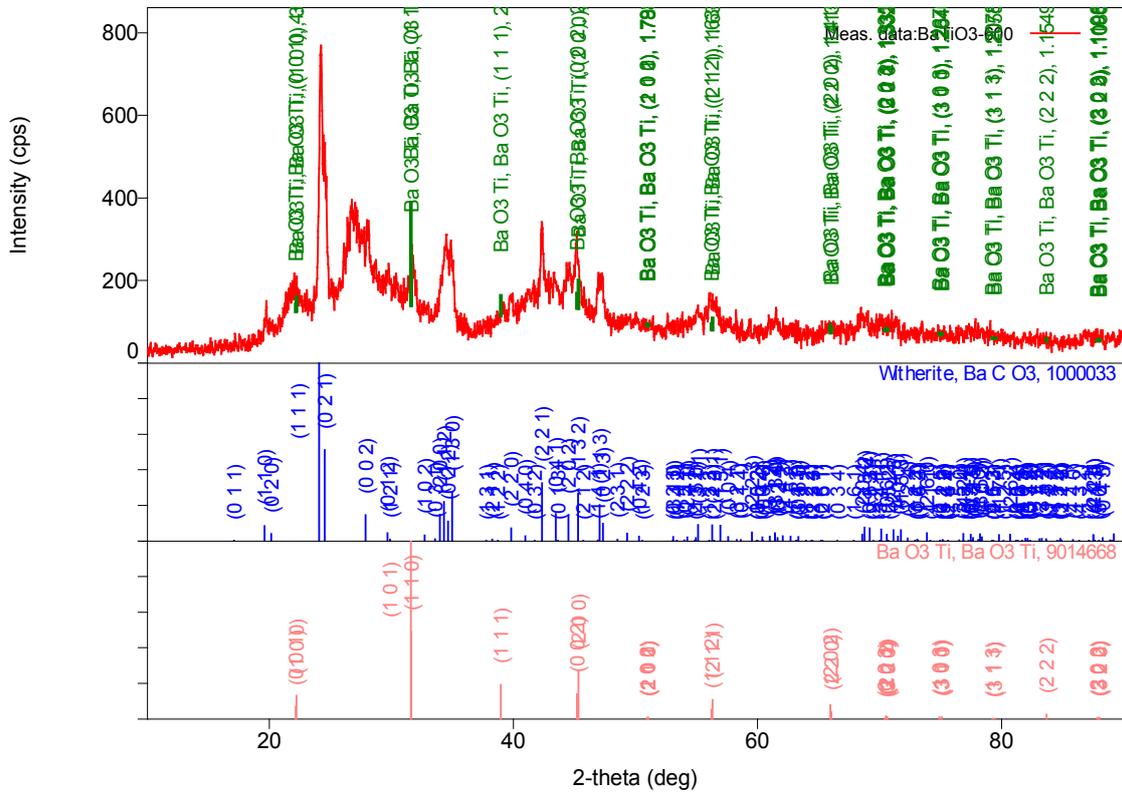


Fig. III.30 : Spectre expérimental du BaTiO<sub>3</sub> (3°C/min) à T = 600 °C obtenue par un logiciel de traitement des données après acquisition.

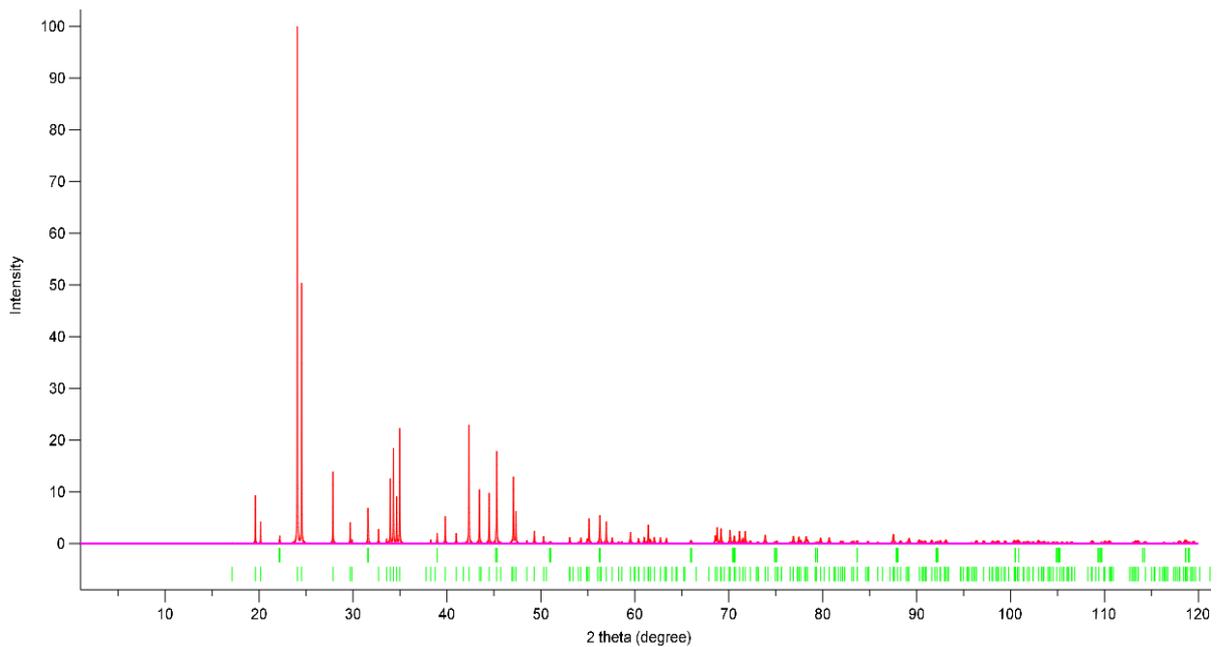
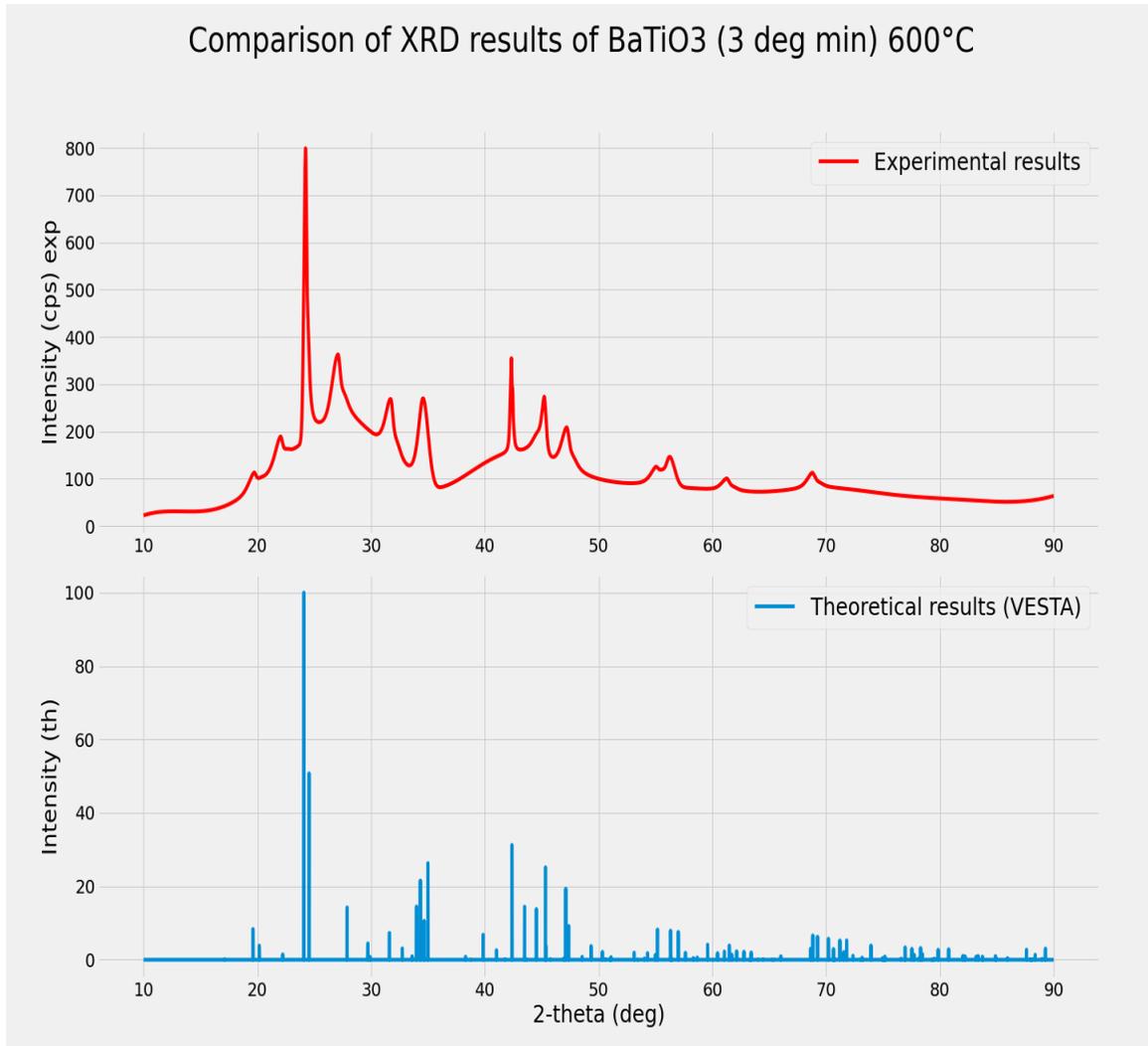
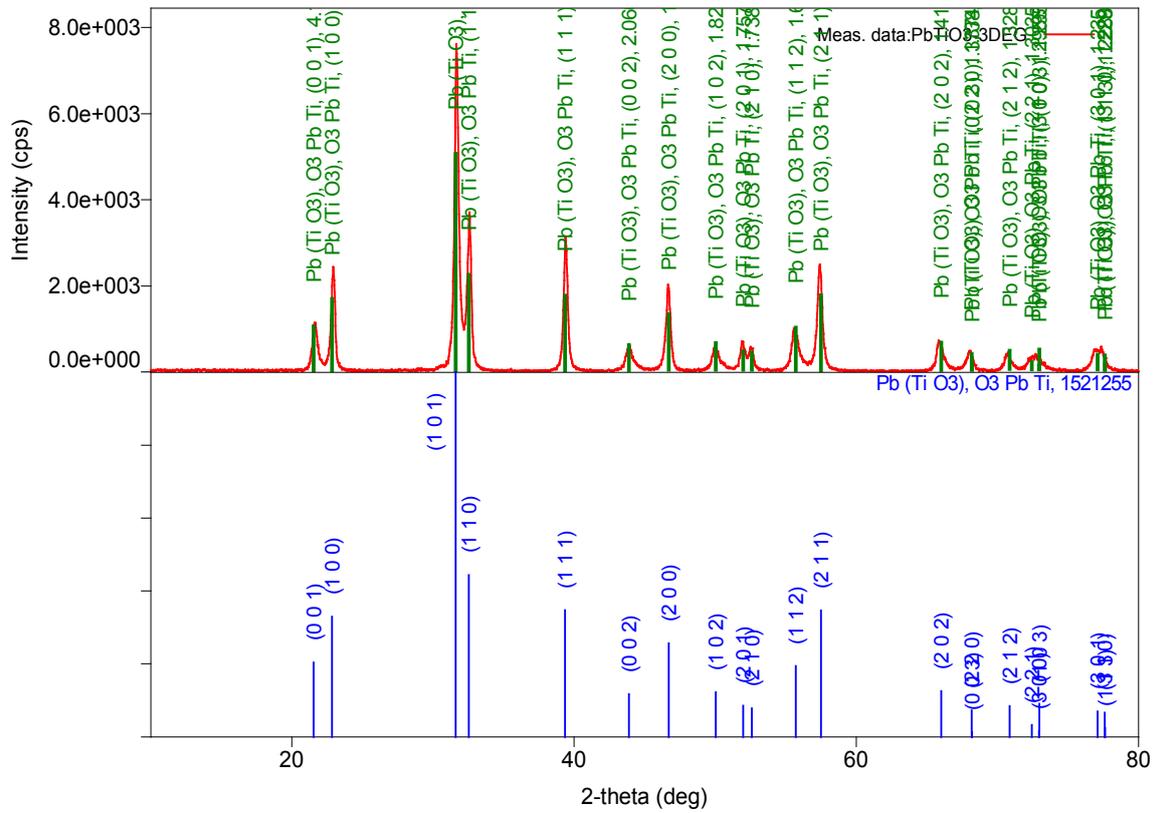


Fig. III.31 : Spectre du BaTiO<sub>3</sub> (3°C/min) à T = 600 °C obtenu par le logiciel VESTA.

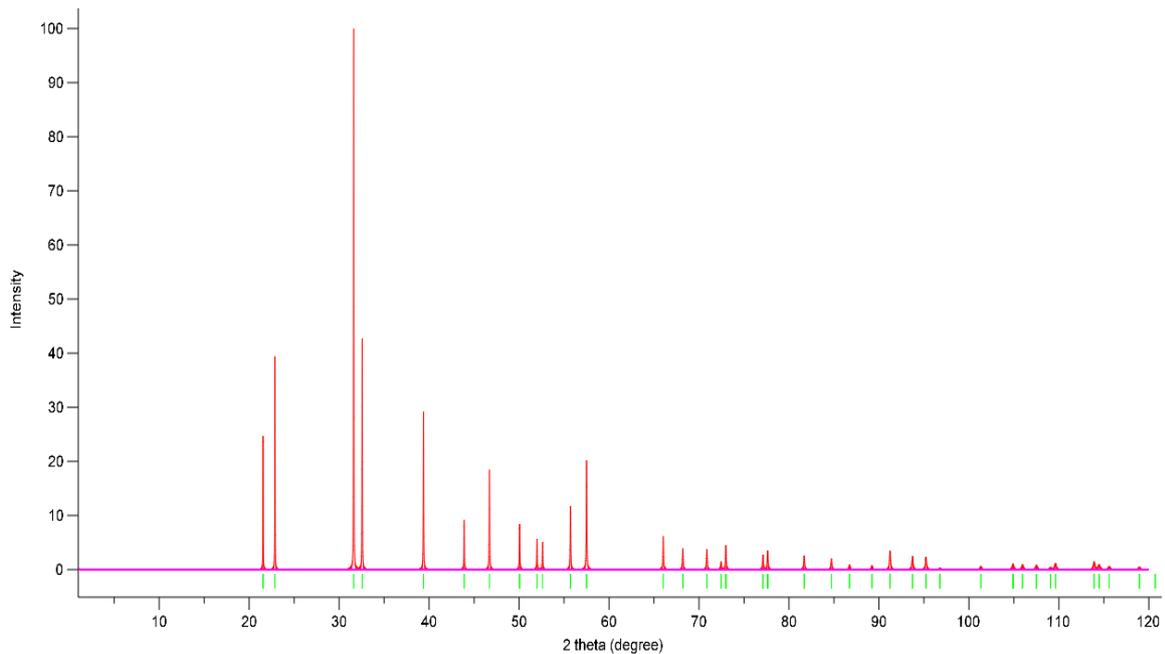


**Fig. III.32** : Spectre des résultats numériques et expérimentaux du **BaTiO<sub>3</sub> (3°C/min)** à **T = 600 °C** obtenu par notre code python.

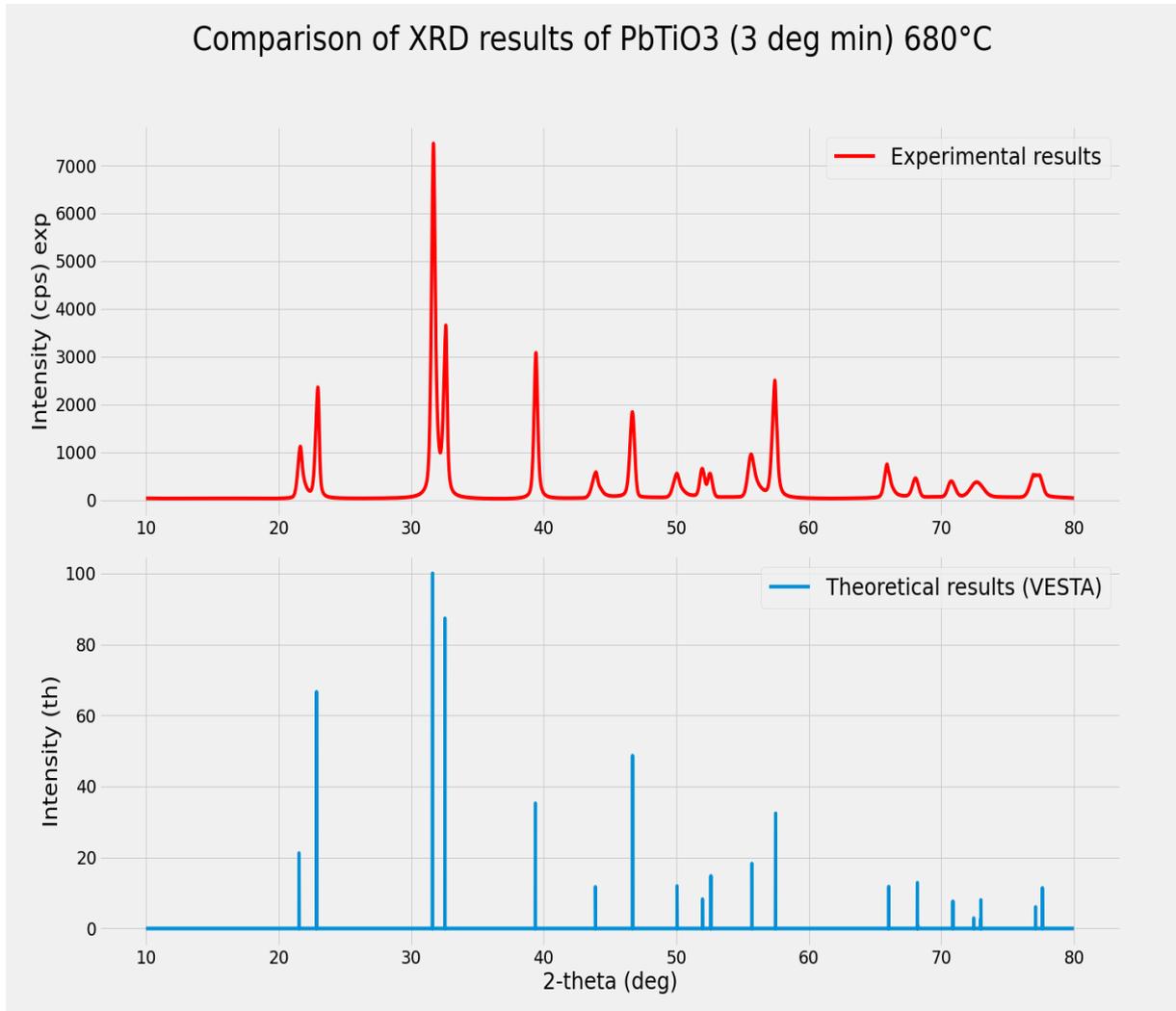
**III.44 PbTiO<sub>3</sub> (3°C/min) à T = 680 °C**



**Fig. III.33** : Spectre expérimental du **PbTiO<sub>3</sub> (3°C/min) à T = 680 °C** obtenue par un logiciel de traitement des données après acquisition.



**Fig. III.34** : Spectre du **PbTiO<sub>3</sub> (3°C/min) à T = 680 °C** obtenu par le logiciel VESTA.



**Fig. III.35** : Spectre des résultats numériques et expérimentaux du **PbTiO<sub>3</sub> (3°C/min)** à **T = 680 °C** obtenu par notre code python.

Ainsi, nous avons constaté les mêmes remarques pour les deux dernières comparaisons des résultats expérimentaux et numériques.

Nous pouvons conclure pour l'ensemble des résultats obtenus, la fiabilité de notre code Python de calcul.

### III.B.5. Conception d'un code python avec interface graphique:

Ce code est défini pour la visualisation des mailles cristallographiques et la comparaison des spectres des résultats DRX qui sont obtenus expérimentalement ou/et traités avec le logiciel VESTA.

Ce code python rentre dans le cadre de préparation de projet de fin d'étude pour l'obtention du Diplôme de Master en physique computationnelle, dont les auteurs sont :

Pr MERAD Abdelkrim, Dr KERMAD Amina, ABBASSI Abd El Illah.  
*UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - Tlemcen – Algérie (2020-2021).*

Ci-dessous, nous avons exposé un exemple de l'interface de comparaison et de calcul de notre code écrit dans le langage Python, en présentant les différentes étapes suivies.

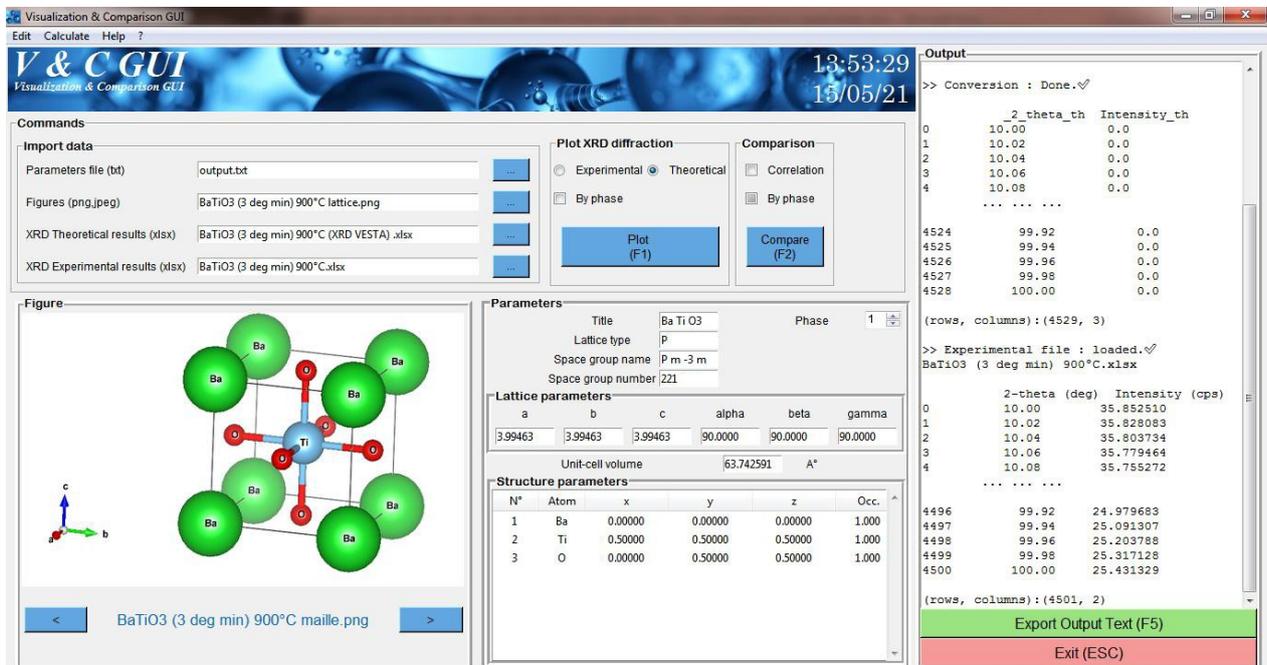
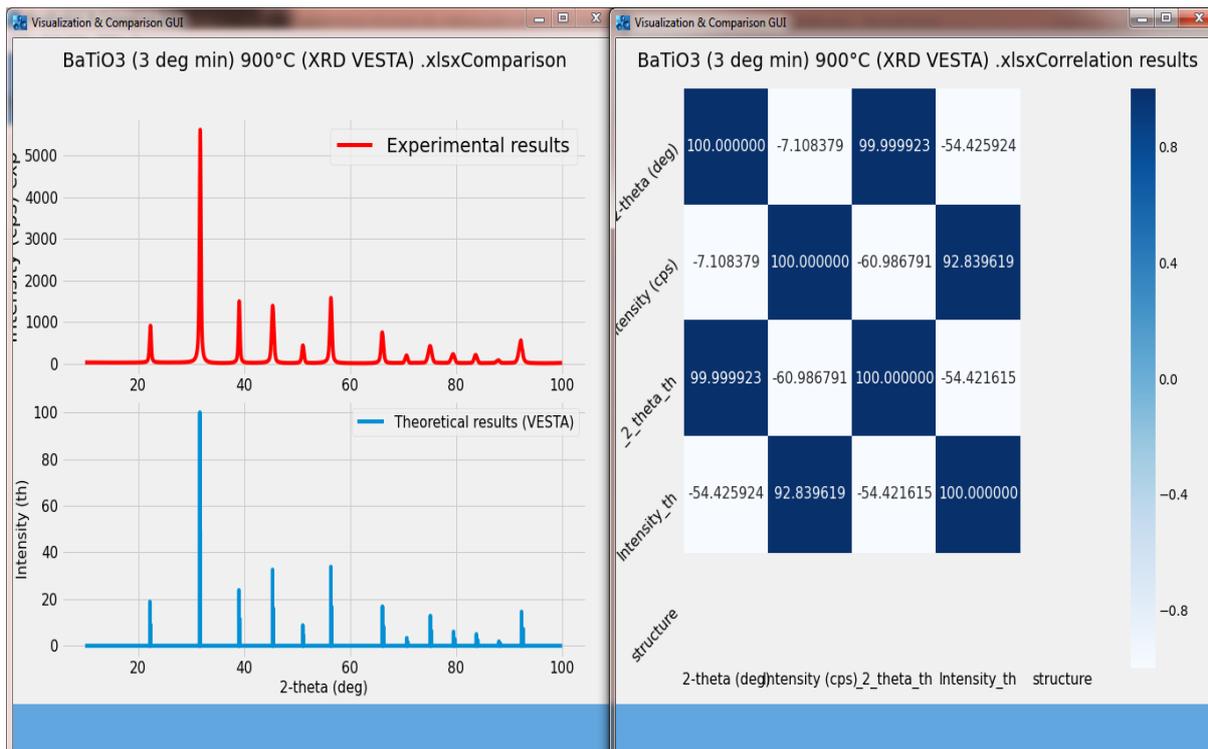


Fig. III.36 : Importation des paramètres structuraux, des données de DRX et des configurations des mailles à partir du VESTA.



**Fig. III.37** : Un exemple de tracé des données des DRX et le calcul du taux de corrélation de la position 2-thêta et l'intensité entre les résultats numériques et expérimentaux.

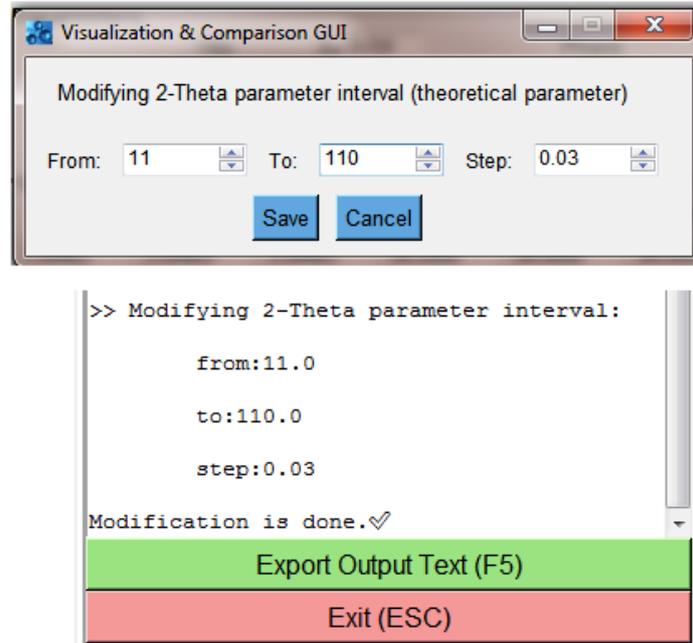


Fig. III.38 : La modification de l'intervalle du paramètre 2-thêta.

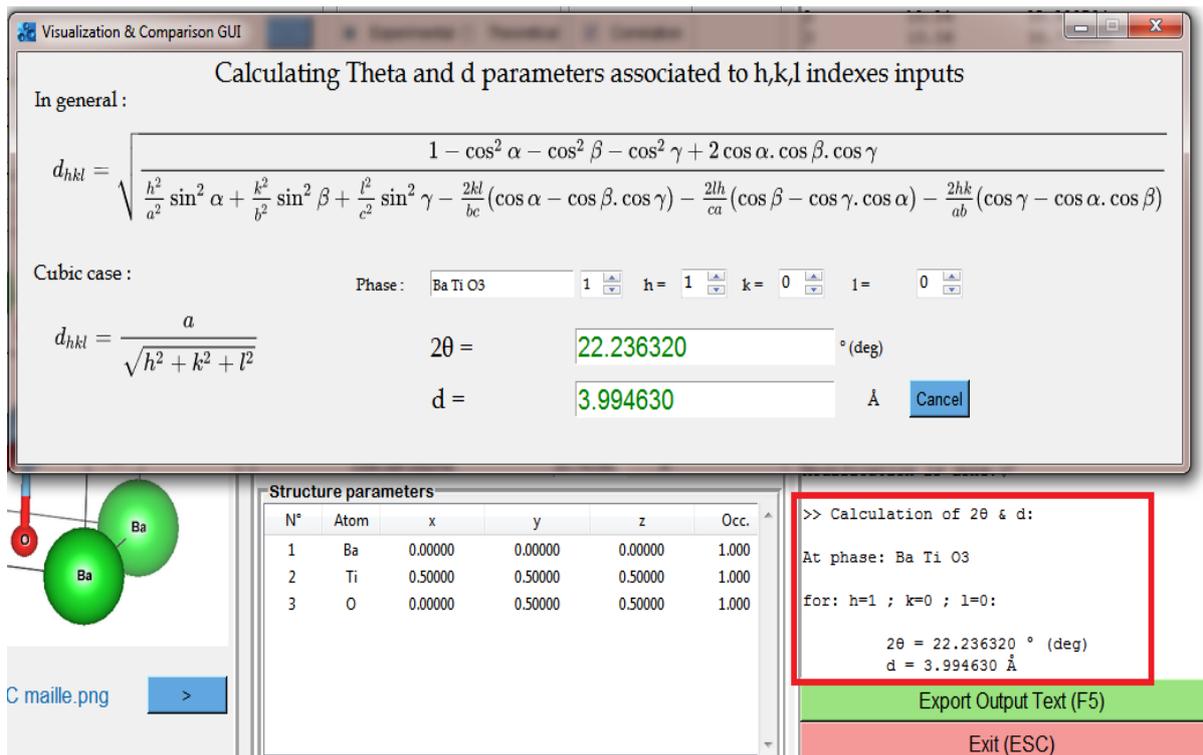


Fig. III.39 : Le calcul des paramètres 2-thêta et la distance d à partir des indices (h,k,l) correspondants à chaque phase.

### **III.B.6. Conclusion :**

Nous avons conçu dans le premier volet de cette partie l'ensemble des mailles des modèles étudiés par le logiciel VESTA, puis nous avons procédé à une comparaison avec les résultats DRX expérimentaux.

Dans le deuxième volet, nous avons développé notre code pour calculer les paramètres structuraux des modèles étudiés à savoir la distance entre les proches voisins « d » et l'angle de diffraction «  $\theta$  ».

### Liste des références

- [1] Boudali Abdelkader, Thèse de doctorat, Etude des propriétés structurales élastiques, électroniques et optiques des pérovskites cubiques  $\text{LaAlO}_3$  et  $\text{XTiO}_3$ , Université d'Oran 2011.
- [2] EL KETROUSSI Mohammed El amine, Mémoire de Master, Étude des propriétés optiques et piézoélectriques du Pérovskite  $\text{CaTiO}_3$  Université Abdelhamid Ben Badis –Mostaganem 2018.
- [3] La classification des minéraux choisie est celle de Strunz, à l'exception des polymorphes de la silice, qui sont classés parmi les silicates.
- [4] Bourmal Belkis, MÉMOIRE DE MASTER, Synthèse et caractérisation structurale des oxydes mixtes de structure pérovskite  $\text{SrCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$  ( $x=0,1,2,3$ ), Université de Biskra (2019).
- [5] Thomas RICHARDOT, THÈSE de doctorat, Développement d'un matériau piézoélectrique sans plomb pour la réalisation de sondes ultrasonores haute fréquence UNIVERSITÉ FRANÇOIS RABELAIS DE TOURS (2016).
- [6] KAOUADJI HIDAYET, Mémoire de Master, initiation à la préparation et caractérisation des matériaux PZT, université de Tlemcen (2019).
- [7] M. Cueff, E. Defaÿ, P. Rey, G. Le Rhun, F. Perruchot, C. Ferrandon, D. Mercier, F. Domingue, A. Suhm, M. Aïd, A fully packaged piezoelectric switch with lowvoltage actuation and electrostatic hold, 2010 IEEE 23rd International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS), IEEE, 2010, pp. 212-215.
- [8] M.E.A. Brix Nigassa, thèse de Doctorat, Conception et réalisation d'un micro-actionneur à forte amplitude de déflexion, abou bakr belkaid de Tlemcen 2018.
- [9] ARRAR Amina, thèse de Doctorat, Synthèse Et Analyses Physiques De Surface Des Films Pérovskites Type  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$  Pour Des Applications Magnétiques, université d'Oran 2019.
- [10] Djahida Talantikite, Thèse de doctorat, Synthèse et caractérisation des phases oxyfluorées dérivées de pérovskites  $\text{ATiO}_3$  :  $A=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ , Université des Sciences et de la Technologie HOUARI BOUMEDIENE (2008).
- [11] Mose N Collins Omiti, Mémoire de Master, Contribution à l'étude physico chimique de BT, BZ et de BZT, Université Sidi Mohammed Ben Abdellah Fes 2015.
- [12] Sahraoui Khedidja, mémoire de magister, Etude des propriétés diélectriques et structurales des céramiques du type  $\text{BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3$ , UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE 2008.

## Liste des références

---

- [13] ARRAR Amina, thèse de Doctorat, Synthèse Et Analyses Physiques De Surface Des Films Pérovskites Type  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$  Pour Des Applications Magnétiques, université d'Oran 2019
- [14] I.T. Gomes, B.G. Almeida, A.M.L. Lopes, J.P. Araújo, J. Barbosa, J.A. Mendes, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2010. **322**(9-12): p. 1174-1177.
- [15] M.MAHBOUB, " Synthèse, caractérisation par diffraction X et spectroscopie Raman des composés  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5-\delta}$  ( $\delta=0, 0.5$ ) ", thèse de doctorat, université Mentouri Constantine, (2012).
- [16] Jean Ravez, Les Diélectriques de types pérovskites pour condensateurs céramiques, Cours de la libération, Laboratoire de chimie du solide du CNRS, Université de Bordeaux I (1986)
- [17] Meyar Meriem, Mémoire de Magister, Etude du système chimique  $\text{BaTiO}_3\text{-SrF}_2\text{-LiF}$  : synthèse et caractérisation, Université des Sciences et de la Technologie HOUARI BOUMEDIENE (2005).
- [18] David Grossin, Thèse de doctorat, Développement du procédé d chauffage microondes en vue de l'élaboration de céramiques à propriétés électriques particulières, Université de CAEN (2006)
- [19] Y. Yoneda, K. Sakaue, H. Terauchi, Japanese journal of applied physics 39 (2000) 4839.
- [20] H.THOMSON, W. WERING, Principles of piezoelectric ceramic for mechanical filters 40 (1982) 189-202.
- [21] D. Michau, A. Simon, M. Maglione, « *Lead-free relaxor thin films of tungsten bronze symmetry* », J. Phys. D: Appl. Phys. 42 07540, (2009).
- [22] X. Zhang, G. Zhang, T. Yu, D. Ni, L. Cai, L. Qiao, W. Du, Y. Li, Seizure 22 (2013) 780-786.
- [23] Audrey POTDEVIN-CAUMOND, thèse de doctorat Synthèse par voie sol-gel et caractérisation de matériaux luminescents nanostructurés applicables dans une nouvelle génération de lampes propres , UNIVERSITE BLAISE PASCAL 2007
- [24] Noureddine Battahar, Mémoire de Magister, Synthèse par voie sol-gel et caractérisation physique de  $\text{BaTiO}_3$ , Université IBN KHALDOUN DE TIARET (2006)
- [25] E. Boucher, Elaboration et caractérisation de céramiques PZT bi-substituées et modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique, Lyon, INSA, 2002.
- [26] D. Fasquelle, J.-C. Carru, S. Euphrasie, P. Pernod, S. Daviero-Minaud, Caractérisations physico-chimiques et électriques de films ferroélectriques synthétisés par voie hydrothermale, Actes du 16ème Colloque Optique Hertzienne

## Liste des références

---

et Diélectriques, OHD 2001, Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé, Université du Maine, Le Mans, France, 2001, pp. 121-124.

- [27] Maalej Wassim, Thèse de doctorat, Synthèse, caractérisation physicochimiques et structurales, propriétés et structures magnétiques de séléniates et molybdates basiques de métaux de transition, Université de STRASBOURG (2011)
- [28] Abdelhamid Benhaoued, Mémoire de Magister, Synthèse des matériaux magnétiques, Université KASDI MERBAH-OUARGLA (2011)
- [29] Malika Diafi, Thèse de doctorat, Synthèse et propriétés physiques d'oxydes mixtes à base de lanthane calcium et aluminium, Université MOHAMED KHIDER-BISKRA (2013)

## Conclusion Générale

---

### B. CONCLUSION GENERALE :

Ce travail présente un certain nombre de résultats relatifs à la conception des structures cristallines des pérovskites par le logiciel Vesta et notre propre code développé en langage Python et leur comparaison avec la caractérisation expérimentale par DRX de ces structures.

L'objectif de ce travail est l'étude des propriétés structurales des matériaux pérovskites à base de PT et de BT. Cette étude est menée en associant l'aspect expérimental à l'aspect théorique. Ce dernier, repose sur l'utilisation de l'outil informatique pour le calcul des paramètres de ces matériaux. Pour cela, un programme avec interface graphique écrit dans le langage Python sert à tracer et comparer les résultats DRX numériques et expérimentaux et calculer les paramètres structuraux correspondants aux modèles étudiés. En ce qui concerne la partie expérimentale, cette dernière consiste à l'assistance aux différentes étapes d'élaboration des pérovskites et de leur caractérisation.

La comparaison a montré une bonne cohérence entre les calculs numériques effectués en utilisant notre code Python et le logiciel Vesta et les résultats expérimentaux. En effet, nous avons obtenu un taux de corrélation de 100% de la position 2-thêta ( $2\theta$ ) pour la spectroscopie DRX du matériau BaTiO<sub>3</sub> calciné avec un pas de 3°C/min à 900°C. Ceci est assez promoteur et nous pouvons conclure la fiabilité et l'efficacité des calculs réalisés.

Comme perspectives, la suite de ce travail devra porter sur le développement des éléments permettant de calculer d'autres paramètres, à savoir l'absorbance optique et certains paramètres électroniques. L'intérêt de ces derniers réside dans le fait qu'il est possible de procurer des prédictions aux expérimentateurs. L'affinité est d'arriver à développer notre propre code permettant d'effectuer la comparaison et la synthèse des autres propriétés physiques à savoir électroniques et optiques obtenues par différentes techniques



# Résumé

## Résumé :

Les pérovskites ont une large possibilité d'utilisation grâce à leurs différentes propriétés d'où vient l'intérêt de les étudier. Dans le cadre de ce mémoire, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés structurales des systèmes binaires des pérovskites à base de BT ( $\text{BaTiO}_3$ ) et le PT ( $\text{PbTiO}_3$ ). Nous avons développé notre propre code écrit sur Python permettant de comparer et analyser les résultats de DRX obtenues par un diffractomètre et par VESTA. Le très bon accord obtenu entre les résultats montre l'efficacité de notre code ce qui nous encourage à le développer vers d'autres propriétés à savoir électroniques et optiques.

**Mots clés :** pérovskites, BT ( $\text{BaTiO}_3$ ), PT ( $\text{PbTiO}_3$ ), DRX, diffractomètre, Python, VESTA.

## Abstract :

The perovskites have a wide possibility of use thanks to their different properties from which comes the interest to study them. Within the framework of this work, we are interested in the study of the structural properties of the binary systems of perovskites based on BT ( $\text{BaTiO}_3$ ) and PT ( $\text{PbTiO}_3$ ). We developed our own code written on Python to compare and analyze DRX results obtained by a diffractometer and by VESTA. The very good agreement between the results shows the effectiveness of our code which encourages us to develop it towards other properties namely electronic and optical.

**Keywords:** perovskites, BT ( $\text{BaTiO}_3$ ), PT ( $\text{PbTiO}_3$ ), DRX, diffractometer, Python, VESTA.

## ملخص

البيروفسكيات لديها إمكانية واسعة للإستخدام بفضل خصائصها المختلفة التي تمنح الإهتمام لدراستها. في إطار هذا العمل، نهتم بدراسة الخصائص البنوية للمركبات الثنائية للبيروفسكيات ذات الأساس BP ( $\text{BaTiO}_3$ ) و PT ( $\text{PbTiO}_3$ ). طورنا برنامجنا الخاص المكتوب بلغة بايثون الذي يمكننا من مقارنة وتحليل نتائج إنكسار الأشعة السينية DRX التي تم الحصول عليها بواسطة جهاز إنكسار الأشعة السينية وبواسطة برنامج "فيسطا". التوافق الممتاز الملاحظ بين النتائج يدل على فعالية برنامجنا مما يشجعنا على تطويره نحو خصائص أخرى كالإلكترونية والبصرية.

**الكلمات المفتاحية :** البيروفسكيات, BT ( $\text{BaTiO}_3$ ), PT ( $\text{PbTiO}_3$ ), إنكسار الأشعة السينية DRX , جهاز إنكسار الأشعة السينية , لغة بايثون , برنامج "فيسطا" .