



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



N° d'ordre 07/2012

THÈSE DE DOCTORAT

Présentée par

Fatima Zahra FADIL

Pour Obtenir le Grade de Docteur de
l'Université Sidi Mohamed Ben Abdallah de Fès
l'Université de Lorraine-France



Discipline: Physique

Spécialité: Sciences des Matériaux

Synthèse et Caractérisation des Matériaux PT : Mg et LN : Mg/Ho en vue de Fabrication de Fibres Cristallines

Thèse présentée et soutenue le samedi 24 novembre 2012 à 09h30 devant le jury composé de:

Pr. Patrice BOURSON
Pr. Christelle GOUTAUDIER
Pr. Lahoucine HAJJI
Pr. Salah SAYOURI
Pr. Nourredine MASAIF
Pr. Michel AILLERIE
Pr. Taj-Dine LAMCHARFI
Pr. Farid ABDI

Université de Lorraine-France
Université de Lyon-France
Université de Marrakech
Université de Fès
Université de Kenitra
Université de Lorraine-France
Université de Fès
Université de Fès

Président
Rapporteur
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Directeur de thèse
Directeur de thèse
Directeur de thèse

Laboratoire d'accueil : Laboratoire Signaux Systèmes et Composants & Matériaux
Optiques, Photonique et Systèmes de l'université de Lorraine- France
Etablissement : Facultés des Sciences et Techniques de Fès



Remerciements

Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé dans le cadre d'une co-tutelle de thèse au sein du Laboratoire Signaux Systèmes et Composants, le LSSC, Université Sidi Mohamed Ben Abdallah, FST- Fès du Laboratoire Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes, le LMOPS, Université de Lorraine à Metz et Saint Avold et à l'école supérieure d'électricité, Supélec à Metz.

Je tiens à remercier Monsieur **El Hossein ABARKAN** de m'avoir accueilli dans son Laboratoire, le LSSC à FST- Fès et Monsieur **Jean-Paul SALVESTRINI** pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire LMOPS de l'Université de Lorraine et Supélec à Metz.

Je présente mes grands remerciements au directeur de thèse Monsieur **Taj-Dine LAMCHARFI**, Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques, Université Sidi Mohamed Ben Abdallah-Fès, qui a été mon guide, qui m'a enrichi de bons conseils, qui m'a suivi tout au long de ce travail, et pour la confiance qu'il m'a accordée.

Je voudrais également exprimer toute ma gratitude et mes vifs remerciements à mon directeur de thèse dans le cadre cotutelle **Michel AILLERIE**, Professeur à l'Université de Lorraine à Metz, pour avoir assuré la direction de ce travail, et pour son soutien qui m'a été d'une grande aide ; je tiens également à le remercier pour sa gentillesse et sa grande disponibilité.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à mon co-directeur de thèse Monsieur **Farid ABDI**, Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques, Université Sidi Mohamed Ben Abdallah, Fès, pour son soutien permanent, pour ces conseils scientifiques tout au long de ces quatre années et pour la confiance qu'il m'a accordée.

Je remercie les rapporteurs de cette thèse qui m'ont fait l'honneur d'accepter de lire et de juger ce travail, **Christelle GOUTAUDIER**, Professeure de l'Université de Lyon, **Salah SAYOURI**, Professeur à la Faculté des sciences Dhar EL Mahraz Fés et **Lahoucine HAJJI**, Professeur à la Faculté des sciences et Techniques de Marrakech.

Je remercie vivement Monsieur **Patrice BOURSON** Professeur au LMOPS, pour son aide concernant la caractérisation par la spectroscopie Raman et Monsieur **Noureddine MASAIF**, Professeur, à la Faculté des sciences Kenitra, d'avoir accepté d'être les Examinateur de cette thèse.

Je n'oublie pas non plus les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail

- Frédéric Genty du LMOPS pour son aide concernant la caractérisation par absorption optique.
- Michel Ferriol du LMOPS à Saint-Avold pour les discussions concernant le tirage des fibres cristallines
- Jean-Claude Petit, pour son aide technique.
- Véronique Feitz et Cécile Schreiber pour le soutien administratif qu'elles m'ont apporté lors de mes séjours en France, pour leur disponibilité et leur gentillesse.
- Nader Kozkhaya pour son aide concernant le tirage des fibres cristallines.

Un grand merci à mes amis et à ma famille qui m'ont soutenue pendant cette période.

Sommaire

Introduction générale.....	1
CHAPITRE I: Généralités sur les matériaux ferroélectriques	7
CHAPITRE II: Techniques expérimentales de synthèse et de caractérisations des matériaux	31
CHAPITRE III: Elaboration et Caractérisation du Titanate de Plomb dopé Mg (PT:Mgx)	71
CHAPITRE IV: Elaboration et caractérisation du Niobate de lithium pur et dopé Magnésium ou Holmium en vue de fabrication des fibres cristallines	123
Conclusion générale	183
Table des Matières.....	187

INTRODUCTION GENERALE

Les matériaux ferroélectriques de type pérovskite ABO_3 présentent un grand intérêt en raison de l'existence de phase ferroélectrique, de leur structure relativement simple qui peut permettre des interprétations théoriques et enfin de la possibilité de modifier leurs propriétés physiques par de très nombreuses substitutions ioniques. De plus ces matériaux présentent des propriétés physiques, diélectriques, électro-optiques, optiques non linéaires et électroniques performantes [1-11], qui en font des matériaux très utilisés dans de nombreuses applications dans différents domaines.

Les familles de titanate de plomb et de niobate de lithium ont fait l'objet de très nombreuses études, thèses et publications en raison de leurs intéressantes propriétés piézo-électriques, optiques non linéaires, électro optiques et holographiques. Ces diverses propriétés sont à l'origine de multiples applications performantes de ces matériaux à l'état massif, sous forme de couches minces, ou sous forme des fibres monocristallines, dans des domaines aussi variés que l'électronique (condensateurs) [12], les mémoires ferroélectriques (dispositifs DRAM : Dynamic Random Access Memory et NVRAM : Non Volatile Random Access Memory) [13,14] et l'optique (obturbateurs optiques (shutters) [15], modulateurs spatiaux de lumière [16], détecteurs infrarouge, guides d'ondes optiques, filtres haute fréquences ...) [17-21].

Les propriétés du titanate de plomb sont très sensibles au dopage sur le site A ou site B, de leur structure pérovskite ABO_3 . Le rôle des dopants est généralement l'amélioration des propriétés de ces matériaux en vue de leurs adaptations à des applications bien spécifiques [22].

La composition réelle d'un cristal de LN présente un déficit en lithium et ce déficit est à l'origine de la présence de défauts intrinsèques dans le réseau cristallin. La variation de la composition ainsi que l'adjonction de dopants a une grande influence sur les propriétés physiques du matériau LN.

Dans le but de modifier ces propriétés physiques du titanate de plomb et du niobate de lithium, nous avons dopé le PT par Mg et le LN par Mg ou par Ho et nous avons réalisé une étude des propriétés de ces matériaux.

Plusieurs techniques ont été utilisées pour synthétiser les céramiques telles que la réaction à l'état solide [23], co-précipitation [24], sol-gel [25,26], aussi bien qu'hydrothermale [27].

Dans notre travail, nous avons d'une part utilisé, la voie sol-gel pour la préparation des poudres céramiques PT :Mg_x% (x=0, 2.5, 5, 7.5, 10, 12.5, 15, 17.5, 20, 30%). En plus de son principe très simple et son coût de mise en œuvre très modéré, ce procédé permet un bon contrôle de la stœchiométrie et de l'homogénéité chimique et favorise une cristallisation à basse température. D'autre part, nous avons utilisé la voie solide pour préparer les céramiques de LiNbO₃ de composition congruente dopé à différentes concentrations de magnésium LN :Mg_x% (0% jusqu'à 7%) ou d'holmium LN : Ho_x% (de 0% jusqu'à 7%).

Nous avons effectué des caractérisations des composés ainsi synthétisés par différentes techniques dans le but de s'assurer de la structure des matériaux et pour déterminer le comportement de certaines propriétés physico-chimiques et optiques en fonction du dopage.

Dans un dernier temps, nous nous sommes intéressés au tirage des fibres cristallines à partir des poudres synthétisés. En effet les fibres monocristallines présentent aujourd'hui de nombreuses perspectives d'applications dans le domaine de l'optoélectronique, de l'optique non-linéaire et des lasers. A titre d'exemple, des fibres sont ainsi utilisées comme éléments laser ou amplificateurs prometteurs ainsi que pour des applications de transmission et de traitement des données dans le domaine des télécommunications, ou pour des applications de capteurs optiques [28-30].

Nous possédons au sein du laboratoire LMOPS d'un banc de croissance de fibres monocristallines par la technique de la microgoutte pendante (ou micro-pulling down technique), qui possède les deux avantages d'être très rapide et d'obtenir des cristaux longs de bonne qualité optique.

Ce travail entre dans le cadre d'une thèse en cotutelle entre le Laboratoire Signaux Systèmes et Composants (LSSC) de la Faculté des Sciences et Techniques (FST) de l'université Mohamed Ben Abdallah de Fès au Maroc et le Laboratoire Matériaux Optiques, photonique et Systèmes (LMOPS) de l'Université de Lorraine et Supélec à Metz, France. Le financement de mes travaux de thèse ont été assuré dans le cadre d'une convention CNRS

(Centre National de Recherche Scientifique) France et le CNRST (Centre National de Recherche Scientifique et Technique) Marocain et par une aide complémentaire de l'Université Paul Verlaine de Metz (intégrée en janvier 2012 dans l'Université de Lorraine). Nous avons par ailleurs bénéficié de l'expertise du LSSC dans la synthèse et la caractérisation des céramiques ferroélectriques et du LMOPS dans le domaine de la caractérisation des matériaux et de l'expérience dans le tirage de fibres cristallines

Le corps de mon manuscrit se découpe en quatre chapitres principaux.

Dans le premier chapitre, nous commençons par rappeler quelques généralités sur les propriétés des matériaux ferroélectriques, leurs structure pérovskite et leurs applications industrielles.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons les procédés expérimentaux utilisés pour la synthèse des matériaux céramiques, ainsi que les méthodes de caractérisation physico-chimiques et diélectriques des matériaux et les techniques de la croissance des mono cristaux massiques et fibres cristallines.

Dans le troisième chapitre, nous décrivons les propriétés physiques du titanate de plomb PbTiO_3 . Nous présentons l'étape de la synthèse par voie sol-gel des céramiques de PT dopé magnésium (PT:Mg) et nous interprétons les résultats des caractérisations de PT:Mg en fonction de la concentration de dopant à l'aide de plusieurs techniques expérimentales (DRX, MEB, Spectroscopie Raman, infrarouge IR, et mesures diélectriques).

Dans le dernier chapitre nous présentons une étude bibliographique sur les propriétés physiques de niobate de lithium et les applications industrielles de ce matériau. Puis, nous détaillons ensuite la technique expérimentale utilisée pour la synthèse des poudres de LiNbO_3 purs et dopé par des ions magnésium et holmium. Ensuite nous présentons les résultats des caractérisations physiques et électriques en fonction de la concentration de dopant à l'aide de plusieurs techniques expérimentales (DRX, MEB, Spectroscopie Raman, infrarouge IR, et mesures diélectriques), ainsi que la croissance des fibres cristallines de LN pur et dopé Holmium.

Enfin la conclusion générale résume l'essentiel de notre travail et présente quelques perspectives.

Référence

- [1] C. M. Verber, N. F. Hortman and A. M. Glass; Appl. Phys. Lett. 3, 272 (1977)
- [2] S. M. Kostritskii and D. Kip; Phys. Status Solidi a- Appl. Res. 16, 171 (1998)
- [3] D. Kip; Appl. Phys. B- lasers and optic, 6, 131, (1998)
- [4] Revue Electronique, n°156, Mars (2005).
- [5] P. Yeh, A. E. Chiou, J. Hong, P; Beckwith, T. Chang and M. Khoshnevisan; Opt. Engng. 28; 328, (1989)
- [6] F. H. Mok, M. C. Tackitt and H. M. Stoll.; Opt. Lett.16; 605, (1991)
- [7] E. Krätzig and R. Orlowski; Appl. Phys. 15; 133, (1978)
- [8] H. Kurz, E. Krätzig, W. Keune, H. Engelman, V. Gonser, B. Dischler and A. Räuber; Appl.Phys., 12, 12, (1977)
- [9] J. Imbrock, S. Wevering, K. Buse and E. Krätzig; J. Opt. Soc. Am. B-Optical Phys. 16 ; 1392, (1999)
- [10] A. Räuber; Curent Topics in Material Science (Ed. Kaldis E North-Holland, Amsterdam), 1; 481, (1978)
- [11] E. Krätzig and O. F. Schirmer; Photorefractive Materials and their Application (1988)
- [12] D. Bersani, P. P. Lottici, A. Montenero et S. Pigoni, Mat. Sci., 31 (1996) 3153-3157.
- [13] S. J. Lee , K. Y. Kang , S. K. Han, M. S. Jang, B. G. Chae, Y. S. Yang et S. H. Kim, Appl. Phys. Lett., 72 (3) 299-301(1998).
- [14] H. J. Joo, S. J. Lee, B. G. Chae, Y. S. Yang, S. H. Kim et M. S. Jang, Korean Phys. Soc. 32 1411-1413(1998).
- [15] C. E. Laud et P. D. Tchacher, Proc. IEEE, 57 751 (1969).
- [16] M. Ishida, H. Matsunami et T. Tanaka, Appl. Phys. Lett. 31 433 (1977).
- [17] K. Iijima, Y. Tomita, R. Takayama et I. Veda, J. Appl. Phys. 60 361 (1986).
- [18] M. Okada, S. Takai, M. Ameniyer, K. Tominaya, Jpn. J. Appl. Phys., 28 1030 (1989).
- [19] A.H. Li, Z.R. Zheng, Q. Lü, L. Sun, Y.H. Xu, W.L. Liu, W.Z. Wu, Y.Q. Yang, T.Q. Lü, J. Appl. Phys. 104 063526 (2008).
- [20] L. McCaughan, D.M. Gill - US Patent 5, 227-913, (1993).
- [21] G.Dominiak-Dzik, S. Golab, J. Zawadzka, W. Ryba-Romanowski, T. Lukasiewicz, M. Swirkowicz, J. Phys.: Condens. Matter 10, 45 10291-10306(1998).
- [22] A. Elmsbahi ., Elaboration par voie sol-gel et Etude Physico-chimique et diélectrique de PbTiO3 Dopé au calcium et au lanthane. Thèse doct, Université Fés (2006).
- [23] T. Yamamoto, H. Igarashi et K. Okazaki, J. Am. Ceram. Soc. 66 363 (1983).
- [24] G. R. Fox, J. H. Adair et R. E. Newnham, J. Mater. Sci. 25 3634 (1990).
- [25] M. Kallati, N. El moudeden, A. Kaal, A. Elghazouali et S. Sayouri, Ann. Chim. Sci. Mat., 27 43-50 (2002).
- [26] S. Komarneni, I. R. Abothu et A. V. P. Rao, J. Sol-Gel Sci. Techno. 15 263 (1999).

- [27] W.I. Dawson , “Hydrothermal Synthesis of Advanced ceramic powders”,Am.ceram. Soc; Bull,67 (10) 1673-78 (1988).
- [28] A .El Hassouni, Croissance, caractérisations structurales et analyses spectroscopiques de fibres monocristallines de la famille des niobates LiNbO_3 (LN), $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (BNN) et $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN) à propriétés non linéaires, thèse de doct, l’Université Claude Bernard- - Lyon 1, 18 juin 2004
- [29] A. Ruso, M. Aillerie, N. Fressengeas, M. Ferriol, Appl Phys B, 95, 573–578 (2009).
- [30] N. Kozhaya, croissance et caractérisation de fibres monocristallines de nouveaux matériaux pour micro-lasers bleus et UV, thèse doct, l’Université Paul Verlaine, 12 Décembre 2011.

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES MATERIAUX FERROELECTRIQUES

Dans ce chapitre nous présenterons les principales propriétés des matériaux ferroélectriques et quelques généralités sur la structure pérovskite ABO_3 à laquelle appartient les matériaux étudiés et ses propriétés spécifiques qui en font sa particularité. Pour introduire l'intérêt des dopages que nous avons effectué dans nos matériaux, nous présentons également une classification générale des dopants.

Certains matériaux ont la propriété d'être ferroélectrique, c'est à dire qu'ils possèdent une polarisation électrique intrinsèque leur conférant plusieurs propriétés physiques particulières qui en font des matériaux très utilisés dans diverses applications de technologie. Ce sont des matériaux de cette famille que j'ai étudiés, synthétisés, caractérisés et assuré la croissance pendant ces années de thèse. C'est pour cela que dans ce chapitre, je commence par présenter quelques généralités sur les propriétés des matériaux ferroélectriques et leurs applications industrielles. Nous poursuivrons ensuite par une présentation de la structure pérovskite ABO_3 que possèdent certains matériaux ferroélectriques. Nous finirons ce chapitre par une classification des dopants généralement utilisés dans ces matériaux afin d'augmenter ou de diminuer certaines propriétés en lien avec l'application visée.

I.1 Généralités sur les propriétés des matériaux ferroélectriques

I.1.1 Définition

Comme écrit dans l'introduction à ce chapitre, les matériaux présentant une polarisation spontanée intrinsèque sont dits ferroélectriques. Cette polarisation peut être inversée par un champ électrique interne intense généralement créé par l'application d'une tension externe au matériau. Ce renversement est généralement réversible et est accompagné d'un cycle d'hystérésis qui est la signature ferroélectrique du matériau.

I.1.2 Historique

L'étude du comportement ferroélectrique des matériaux a réellement débuté dans les années 1940 [4], mais certains de ces matériaux étaient déjà connus quelques décades auparavant: le sel de Rochelle en 1921 [5] et le phosphate de potassium [6] en 1935 sont deux exemples qui ont été très largement étudiés.

Pour expliquer le comportement ferroélectrique, plusieurs modèles ont été établis, développés en se basant sur la liaison hydrogène comme élément principal de la ferroélectricité. Ces études ont été rapidement abandonnées à cause de la découverte, par Wul et Goldman [7], d'un nouveau matériau ferroélectrique sans liaison hydrogène, le titanate de baryum ou $BaTiO_3$, de structure cristalline relativement simple : la structure pérovskite. La voie a été alors ouverte pour la recherche de matériaux ferroélectriques cristallisant dans la structure pérovskite.

Vers la fin des années 50, une nouvelle classe de pérovskites à base de plomb et de métaux de transition, de formule générale $\text{Pb}(\text{A}_x\text{B}_y)\text{O}_3$, dite structure pérovskite complexe, a vu le jour suite à la synthèse du composé modèle $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) [8]. Celui-ci présente une transition diffuse induisant une nouvelle famille de ferroélectriques : les composés ferroélectriques relaxeurs.

Les deux caractéristiques essentielles liées au phénomène de ferroélectricité permettant de classer les matériaux ferroélectriques sont la température de Curie et la polarisation spontanée, considérée comme la signature du matériau ferroélectrique. Le tableau I.1 donne ces deux caractéristiques pour les principaux composés ferroélectriques connus et étudiés.

Nom et formule chimique	Température de Curie T_C (°C)	Polarisation spontanée, P_s ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	Année
Sel de Rochelle $\text{NaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	23	0.25	1921
Dihydrogène Phosphate de Potassium KH_2PO_4 (KDP)	-150	4	1935
DihydrogèneArsenate de Potassium KH_2AsO_4	-177	5	1938
Dideutrium Phosphate de Potassium KD_2PO_4	-60	5.5	1942
Titanate de Baryum BaTiO_3	120	26	1945
Titanate de Plomb PbTiO_3	490	>50	1950
Niobate de Potassium KNbO_3	415	30	1951
TitanoZirconate de Plomb $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$	350	>40	1952

Tableau I.1: Principaux matériaux ferroélectriques et historique [9-11].

1.1.3 Les applications des matériaux ferroélectriques

Depuis leur découverte, le nombre d'applications utilisant des matériaux ferroélectriques a été en continuelle augmentation. D'abord sous forme massive puis sous forme de couches de plus en plus minces, et leurs propriétés n'ont eu cesse d'intéresser les chercheurs.

Les matériaux ferroélectriques sont dotés de propriétés variées qui sont à l'origine de nombreuses applications. Ils servent, à la réalisation de :

- Mémoires DRAM (Dynamic Random Acces Memory) [1,2]. Ces mémoires ferroélectriques sont utilisées dans les ordinateurs, les équipements des télécommunications, les dissipateurs électroniques....
- Détecteurs infrarouges, obturateurs optiques principalement pour les usages militaires.
- Interrupteurs optiques, utilisés dans les dispositifs pour le guidage des ondes optiques [3].
- Commutateurs (switches) optiques : utilisés dans les dispositifs de guidage d'ondes optique.
- Générateurs haute-tension utilisés dans la fabrication d'allume-gaz, de déclencheurs, de lance-roquettes et d'amorces...
- Emetteurs d'ultrasons et transducteurs de sons dans l'air, dans les solides et les fluides. Ces systèmes sont utilisés dans des applications de type sonars, soudure, usinage et décollement de films minces (quelques centaines de microns), dans la micro-dispersion des fluides, dans le contrôle non destructif, le nettoyage de surface, les microphones de téléphones et hydrophones, les enregistreurs de pulsation, et autres tweeters, sirène, et, en médecine, pour les soins dentaires, la pulvérisation des calculs rénaux et l'imagerie médicale (échographie) [1].
- Capteurs et actionneurs qui sont utilisés dans la tête d'impression des imprimantes (jet d'encre), l'asservissement en tension dans l'industrie du textile, la mesure de pression artérielle, l'actionneur de soupape, les jauges de dureté et de contraintes, la commande de petits mouvements en mécanique, les actionneurs pour le positionnement précis de miroirs et les moteurs [1].

I.1.4 Classes cristallines

La symétrie des cristaux solides est responsable de leurs propriétés structurales et physiques, en particulier leurs propriétés diélectriques, élastiques, piézoélectriques, optiques et bien sûr ferroélectriques. Ces propriétés physiques sont donc étroitement liées à leurs structures cristallines. C'est le cas des matériaux ferroélectriques.

Il existe 32 classes cristallines dont 21 sont non centro-symétriques, parmi lesquelles 20 sont piézoélectriques. Or pour que le matériau soit piézoélectrique, sa structure doit être nécessairement noncentro-symétrique. Parmi ces classes piézoélectriques, 10 sont pyroélectriques c'est à dire des matériaux pour lesquelles la polarisation spontanée est sensible à la température. Enfin les matériaux ferroélectriques forment un sous-groupe des matériaux pyroélectriques, dont la polarisation spontanée varie et peut être inversée sous l'action d'un champ électrique extérieur. La figure I.1 résume la classification en classes cristallines des matériaux solides.

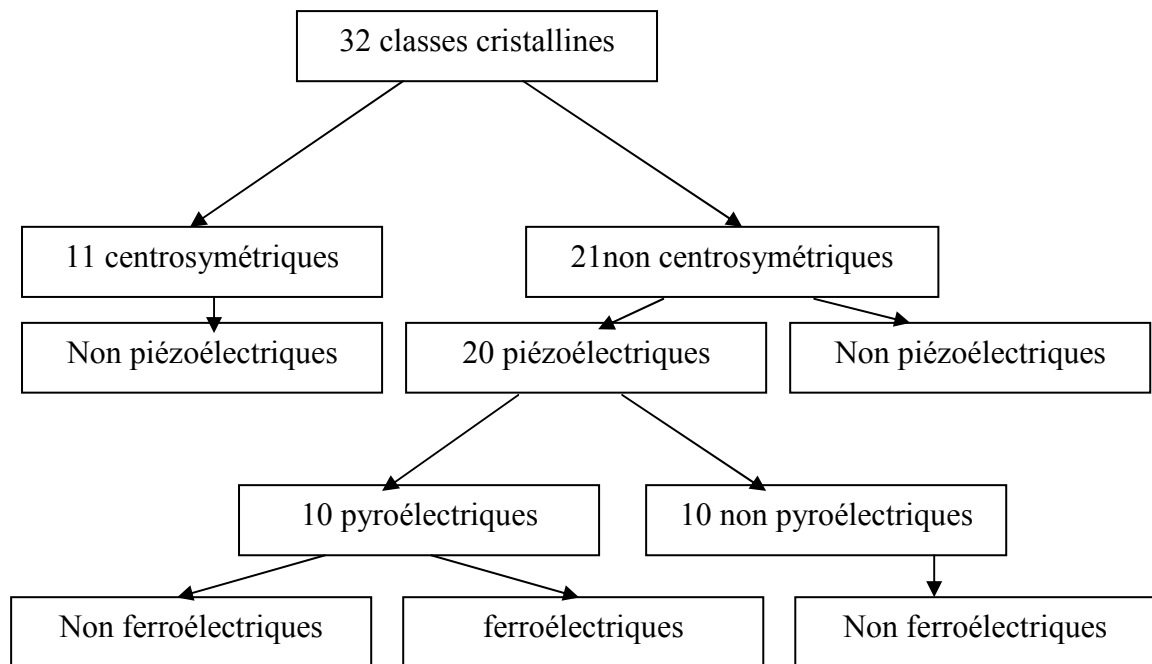


Figure I.1: Organigramme des classes cristallines.

I.1.5 La piézoélectricité

On appelle piézoélectricité, la propriété que possède certains matériaux (cristaux, céramiques, ou polymères), à pouvoir transformer une énergie mécanique en une énergie électrique. C'est l'effet piézoélectrique direct. Une polarisation électrique est alors induite par

une déformation mécanique (contrainte mécanique). Cette polarisation est proportionnelle à la déformation et change de signe avec elle. Il existe un effet réciproque encore appelé effet piézoélectrique inverse. Dans ce cas, l'application d'un champ électrique externe provoquera une déformation mécanique du matériau [12,13].

Ce sont les frères Curie qui ont observé et expliqué l'effet direct en 1880. Lippmann [14] a ensuite déterminé théoriquement l'effet inverse qui a finalement été confirmé expérimentalement par les frères Curie [12, 13]. Les effets piézoélectriques direct et inverse sont schématisés dans les figures I.2.

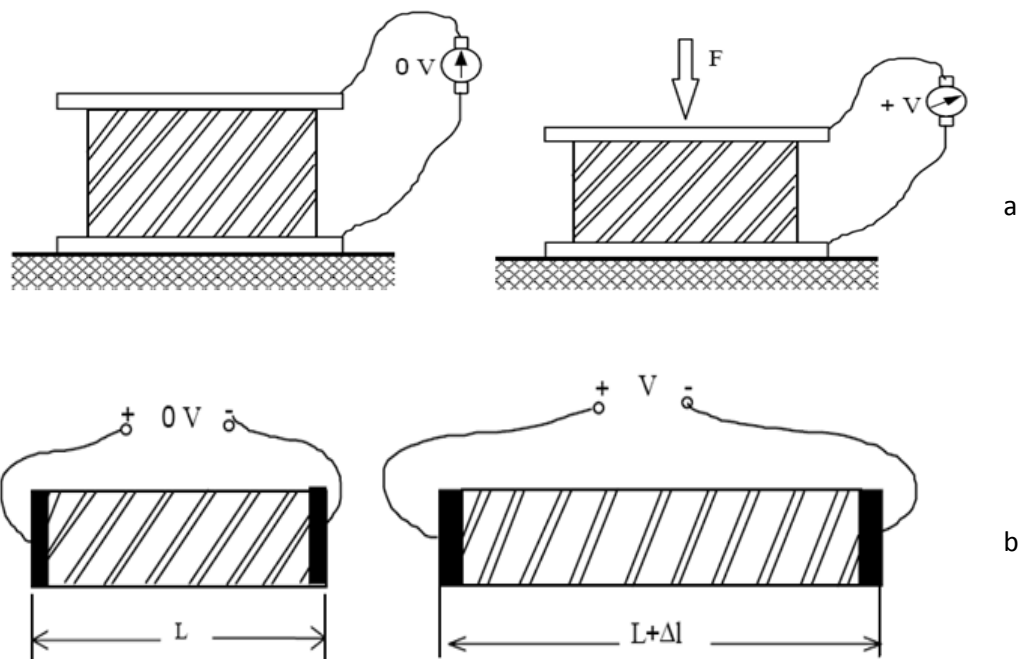


Figure I.2: Représentation de l'effet direct (a) et l'effet inverse (b) de la piézoélectricité.

1.1.6 La pyroélectricité

La pyroélectricité est par définition la relaxation de charges électriques due à la variation thermique au sein du matériau. Les matériaux pyroélectriques constituent une sous classe des matériaux piézoélectriques. Cette classe est polaire c'est à dire que ces matériaux manifestent une polarisation spontanée en l'absence d'un champ électrique externe appliqué. Cette polarisation varie avec la température.

1.1.7 La ferroélectricité

Nous rappelons qu'un matériau ferroélectrique possède une polarisation spontanée même en absence d'un champ électrique extérieur en dessous de la température de Curie.

Cette polarisation spontanée est susceptible d'être réorientée ou même renversée sous l'action du champ électrique extérieur [15-16].

La plupart des matériaux ferroélectriques sont fabriqués sous forme de céramiques polycristallines, mais il est possible d'obtenir ces matériaux sous forme de monocristaux, qui sont par ailleurs souvent extrêmement fragiles [17-18]. Les céramiques polycristallines ferroélectriques sont formées de grains et par conséquent de joints de grains. Le grain est composé par des domaines pouvant avoir des dipôles orientés dans la même direction. Chaque domaine présente donc sa propre polarisation spontanée et deux domaines adjacents possédant des directions de polarisation différentes définies par la symétrie cristalline sont séparés par une frontière appelée mur de domaine. Sous sollicitation électrique ou mécanique, les murs de domaines se déplacent et leur mouvement est responsable de certaines pertes d'énergies dans la céramique [19-21].

Les domaines ferroélectriques se forment généralement pour minimiser l'énergie élastique, associée aux contraintes mécaniques subies par le matériau lors de la transition de phase, et forment entre eux des angles qui diffèrent selon la structure de la phase en présence [22]:

-90° et 180° dans la phase quadratique.

-71° et 109° et 180° dans la phase rhomboédrique.

Les domaines à 90° minimisent l'énergie élastique alors que les domaines à 180° minimisent l'énergie électrique.

Dans les matériaux de structure pérovskite, les domaines à 180° basculent complètement, car le réseau ne subit pas de déformation structurale. En revanche, les domaines à 71°, 109°, 90° induisent des déformations importantes du réseau cristallin qui se traduisent par une réorientation partielle de ces domaines (Figure I.3 a).

La figure I.3 b présente le mécanisme d'orientation des domaines lors de l'étape de polarisation d'un polycristallin ferroélectrique [23,24].

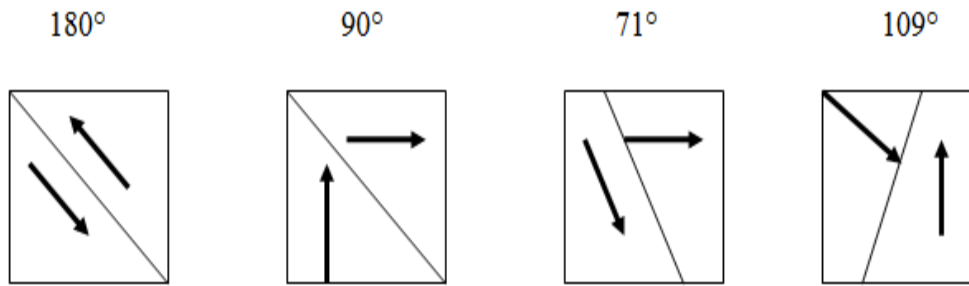


Figure I.3.a: Domaines ferroélectriques dans un matériau céramique.

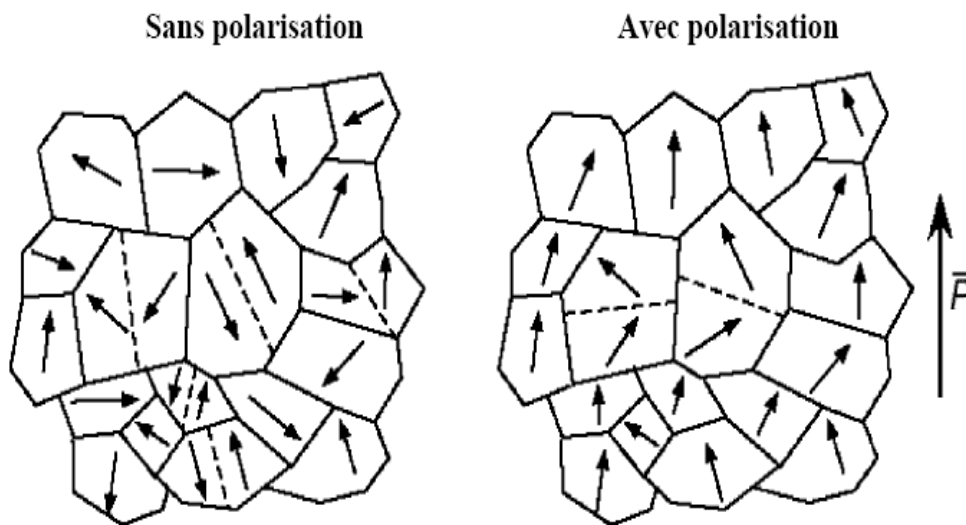


Figure I.3.b: Evolution de l'orientation des domaines ferroélectriques sous l'effet d'un champ électrique dans une céramique poly cristalline.

1.1.8 Le cycle d'hystérésis ferroélectrique

Le changement de polarisation du matériau ferroélectrique décrit un cycle d'hystérésis en fonction du champ électrique appliqué. Ce phénomène est illustré Figure I.4 présentant la caractéristique $P=f(E)$ avec P , la polarisation et E , le champ électrique.

En dessous de la température de Curie (T_c), $T < T_c$, le matériau est ferroélectrique, ce qui est mise en évidence par l'existence de ce cycle d'hystérésis. La polarisation de saturation, P_{Sat} , est atteinte lorsque tous les dipôles sont orientés dans le sens du champ. Lorsque le champ est annulé, il subsiste une polarisation, P_r dite polarisation rémanente. La polarisation ne peut s'annuler qu'après l'application du champ coercitif E_c (Fig. I.4.a).

Au dessus de la température de Curie, $T > T_c$ le cycle d'hystérésis disparaît (Figure I.4.b), le matériau est alors dans une phase paraélectrique.

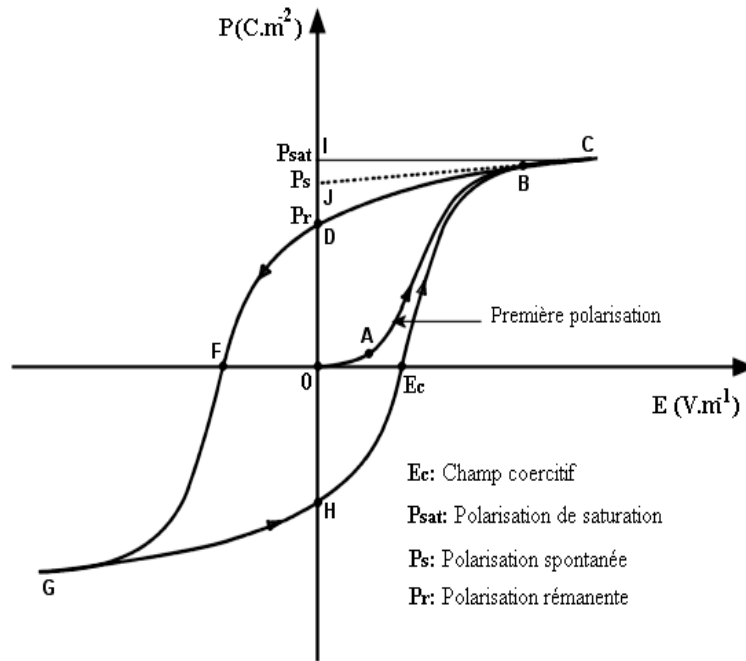


Figure I.4.a: cycle d'hystérésis ferroélectrique.

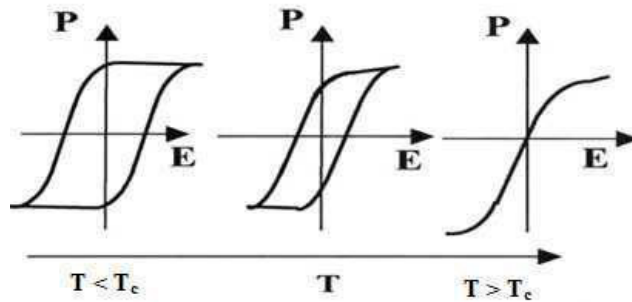


Figure I.4.b: Evolution du cycle d'hystérésis électrique en fonction de la température.

I.1.9 La polarisation spontanée et le mécanisme de polarisation.

L'orientation de la polarisation des domaines dans un matériau ferroélectrique forme des angles bien définis entre les domaines voisins. La répartition aléatoire de la polarisation engendre une polarisation macroscopique nulle. A l'échelle macroscopique le matériau est donc neutre, mais il peut exister dans le matériau des groupements de molécules ou d'atomes, dont les barycentres des charges positives et des charges négatives ne coïncident pas, ce qui induit un moment dipolaire permanent.

La connaissance de l'origine des différents moments dipolaires dans un matériau diélectrique est fondamentale pour l'étude de leurs propriétés électriques. Ces moments, de par leur nature, réagissent différemment sous l'action du champ électrique extérieur [25] (Figure I.5).

- Polarisation électronique P_e

Elle provient du déplacement des centres de gravité du nuage électronique par rapport au noyau, d'où l'apparition de moments dipolaires dirigés suivant le champ électrique appliqué. Ce mécanisme s'établit très rapidement, et persiste jusqu'à des fréquences de 10^{16} Hz.

- Polarisation ionique ou atomique P_a

Elle correspond à la vibration des ions les uns par rapport aux autres, ceux-ci étant plus lourds et donc moins mobiles que les électrons. Cette polarisation se manifeste à des fréquences plus basses que celles associées à la polarisation électronique. Leur polarisation est présente jusqu'à des fréquences de 10^{11} Hz.

- Polarisation par orientation (dipolaire) P_o

En l'absence du champ appliqué, ces types de dipôles sont initialement présents dans le matériau. Cependant, du fait de l'orientation spatiale aléatoirement nulle, après l'application du champ, ces moments ont tendance à s'orienter parallèlement à celui-ci et la polarisation totale devient non nulle. Ce type de polarisation dépend fortement de la température, et il se manifeste jusqu'à des fréquences de 10^8 Hz.

- Polarisation par charge d'espace P_c

Ce sont les porteurs de charges libres du matériau qui participent à la création de ce type de polarisation, sous l'action d'un champ appliqué, les électrons ou ions peuvent se déplacer et se concentrer au niveau des défauts ou des joints de grains créant ainsi des dipôles. Cette polarisation se manifeste aux basses fréquences (10^3 - 10^5 Hz).

La polarisation totale d'un matériau dépend de la fréquence du champ électrique sinusoïdal appliqué, et s'écrit (I.1):

$$P_t = P_e + P_a + P_o + P_c \quad (I.1)$$

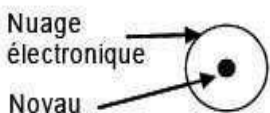
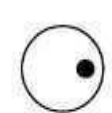
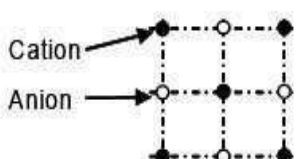
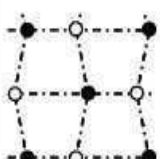
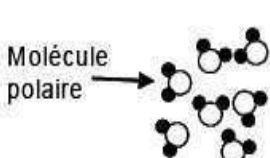
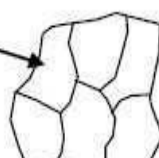
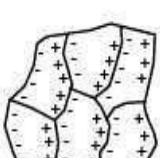
Durée d'établissement	Type de Polarisabilité	En l'absence de champ $E=0$	Sous champ électrique $E \rightarrow$	Description
10^{-14} à 10^{-16} s	Electronique			Déplacement du centre d'inertie du nuage électronique par rapport au centre d'inertie du noyau des atomes
10^{-10} à 10^{-13} s	Ionique ou Atomique			Déplacement relatif d'ions de charges opposées les uns par rapport aux autres créant des dipôles
10^{-9} à 10^{-3} s	Dipolaire			Déplacement de dipôles permanents (molécules par exemple) qui s'orientent pour être parallèle au champ (rare dans le cas de matériaux cristallins)
10^{-5} à 10^{-3} s	Charge d'espace ou Interfaciale			Déplacement de porteurs libres qui se concentrent aux défauts, lacunes, impuretés, joints de grains, surfaces, etc... créant une polarisation aux interfaces

Figure I.5: les différents types de polarisation.

I.1.10 La permittivité diélectrique

La permittivité (ou constante diélectrique) caractérise la réponse du milieu considéré à un champ électrique appliqué. Elle décrit donc l'aptitude d'un matériau à accumuler des charges [9]. Pour un matériau linéaire, homogène et isotrope, la polarisation macroscopique s'écrit:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E} \quad (I.2)$$

où χ est la susceptibilité électrique et ε_0 la permittivité du vide ($8.85 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$).

Les équations de Maxwell permettent de relier la polarisation et le champ électrique au vecteur induction électrique D:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \varepsilon_0 \vec{E} + \varepsilon_0 \chi \vec{E} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E} = \varepsilon \vec{E} \quad (I.3)$$

Où $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$ est la permittivité du matériau et $\varepsilon_r = 1 + \chi$ sa permittivité relative.

Considérons un champ électrique sinusoïdal $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i\omega t}$ appliqué à l'échantillon ferroélectrique. Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, la polarisation qu'un champ électrique externe induit dans ce matériau est le résultat de plusieurs mécanismes de déplacement et d'orientation de charges ayant leurs propres dynamiques et leurs propres constantes de temps. De ce fait le temps d'établissement de la polarisation induit un déphasage δ pouvant apparaître entre le champ électrique appliqué et la polarisation induite. Par conséquent, la permittivité est définie comme une grandeur complexe $\varepsilon_r^*(\omega)$ dépendant de la fréquence du champ:

$$\varepsilon_r^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega) \quad (I.4)$$

Et on peut alors écrire le coefficient de pertes:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)} \quad (I.5)$$

Cette grandeur (en %) correspond aux pertes diélectriques. Les pertes diélectriques traduisent l'absorption d'énergie par le matériau, ou l'écart que présente ce matériau par rapport à un isolant parfait. Certains mécanismes de pertes sont responsables de courants de fuite: les électrons libres, les "trous", peuvent migrer à travers le matériau.

Les variations de la permittivité complexe $\varepsilon_r^*(\omega)$ avec la fréquence apportent des informations importantes lors de l'étude des interactions entre une onde électromagnétique de fréquence variable et le matériau. [26,27] (Figure I.6).

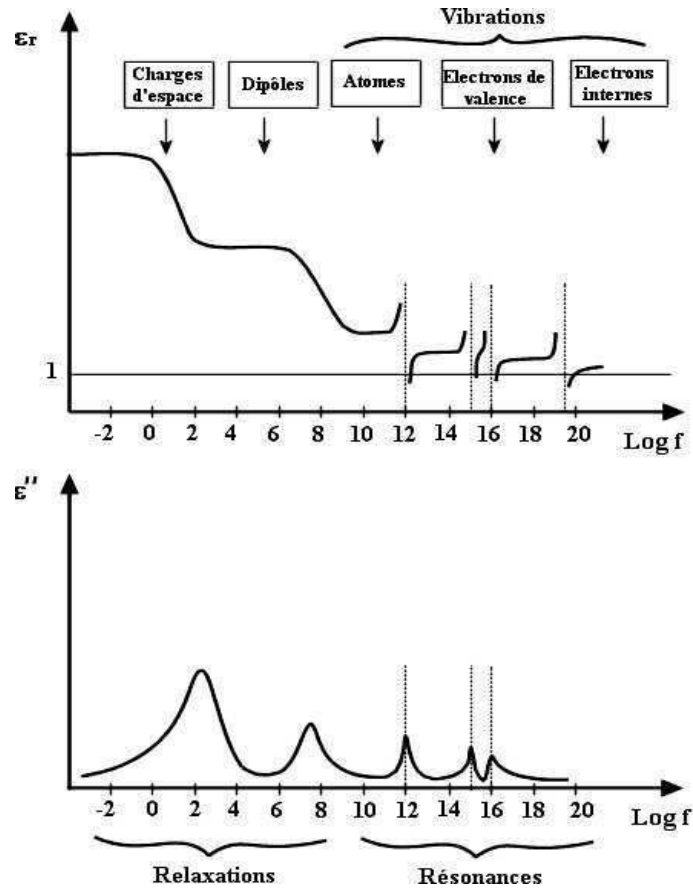


Figure I.6: Phénomènes de dispersion diélectrique associés aux différents types de polarisabilité. Chacune de ces résonances et relaxations traduit une dissipation d'énergie.

Dans le cas des polarisations électroniques et polarisations ioniques, les charges soumises à des forces de rappel proportionnelles à leurs déplacements, sont considérées comme des oscillateurs harmoniques. Les dispersions, associées à ces déplacements localisés de charges, sont des résonances.

Par contre dans les deux processus de polarisation d'orientation et polarisation des charges d'espace, les mouvements auxquels sont soumises les particules sont en outre soumis à des forces de frottement de type visqueux. Les dispersions associées s'étalent ainsi dans un domaine de fréquence plus large et portent le nom de relaxation.

1.1.11 La transition de phase d'un matériau ferroélectrique

Comme nous l'avons déjà mentionné, les matériaux ferroélectriques sont caractérisés par l'existence d'une température de transition appelée température de Curie T_C , séparant l'état ferroélectrique ($T < T_C$) de l'état paraélectrique ($T > T_C$). Dans cette dernière phase le comportement est proche de celui d'un matériau diélectrique linéaire. La transition entre les

deux états s'accompagne d'un changement de structure cristalline. Il est bien établi que la structure cristalline de l'état ferroélectrique se déduit de celle de l'état paraélectrique par de faibles distorsions de telle manière que la symétrie de la phase ferroélectrique soit toujours un sous-groupe de celle de la phase paraélectrique (appelé phase prototype) [23].

L'évolution thermique de la constante diélectrique relative réelle ϵ'_r présente à T_C une discontinuité qui se traduit pratiquement par un maximum de ϵ'_r . Dans le domaine paraélectrique, ϵ'_r suit une loi de Curie-Weiss de la forme suivante:

$$\epsilon'_r = \frac{C}{T - T_C} \quad (I.6)$$

Où C est la constante de Curie.

Dans le cas des matériaux ferroélectriques on peut distinguer deux types de transitions de phase :

- Transitions de phase du premier ordre ou discontinues : les variations thermiques de la permittivité et de la polarisation sont discontinues. La température de Curie-Weiss T_0 est inférieure à la température de Curie T_C (Figure I.7.a).
- Transitions de phase du deuxième ordre ou continues : elles sont caractérisées par des variations thermiques continues de la permittivité et de la polarisation. La température de Curie-Weiss T_0 est égale à la température de Curie T_C (Figure I.7.b).

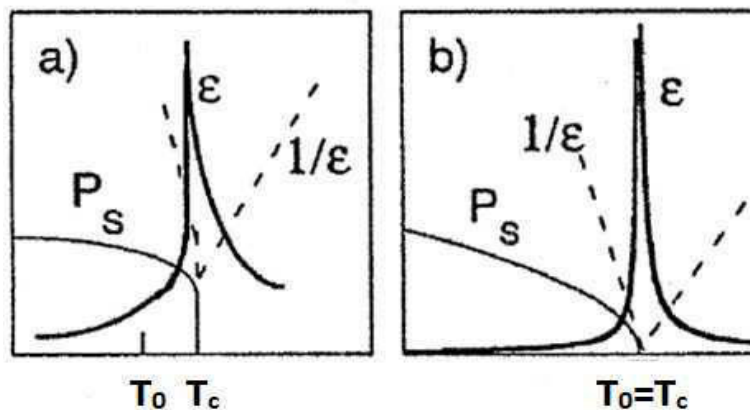


Figure I.7: Evolution de la permittivité diélectrique et de polarisation spontanée P pour une transition du premier ordre (a) et pour une transition du deuxième ordre (b).

I.2 La structure pérovskite ABO_3

I.2.1 Généralités

Le mot perovskite est le nom minéral du titanate de calcium ($CaTiO_3$) mais de nombreux matériaux de formule générale ABO_3 , avec A et B deux éléments atomiques, cristallisent dans une structure de type perovskite. Cette structure est constituée d'un réseau d'octaèdres BO_6 reliés entre eux par les sommets. La phase prototype idéale correspondant à la structure de plus haute symétrie est centrosymétrique, de symétrie cubique et de groupe ponctuel $m\bar{3}m$. Mais les matériaux perovskites peuvent présenter une grande variété de symétries, s'éloignant de la structure idéale à cause de distorsion, rotation et déformation des mailles élémentaires ou décalage des ions A et B par rapport à leurs positions idéales.

La formule chimique générale d'une phase pérovskite est ABO_3 , où la valence des cations A est comprise entre 1 et 2 (Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K, Li...), et / ou la valence des cations B est comprise entre 3 et 5 (Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta, Nb...). La structure pérovskite idéale présente une maille cubique simple de groupe d'espace $Pm\bar{3}m$. Les atomes A occupent les sommets du cube, les atomes B le centre et les atomes d'oxygène O les centres des faces. Lorsque l'on considère l'origine en site B, les atomes A occupent le centre du cube, les atomes B les sommets et les atomes d'oxygènes la moitié des arêtes du cube (Figure I.9.a et b).

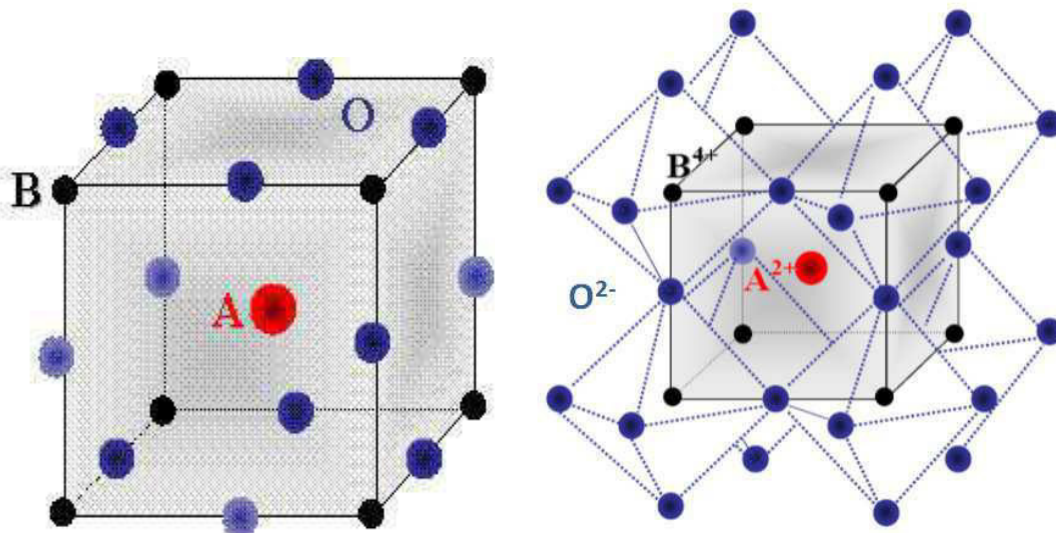


Figure I.9:(a) Structure pérovskite. (b) Arrangement des octaèdres d'oxygène dans la structure perovskite de type ABO_3 [23].

Dans la symétrie $Pm3m$ correspondant à la structure perovskite idéale, les perovskites sont non polaires. Mais les structures non idéales existent et sont alors polaires. Elles correspondent à des symétries plus basses, leurs mailles présentent de légères déformations de type quadratique, orthorhombique ou rhomboédrique, dues à une très faible modification des paramètres de la maille cubique (la maille peut être distordue et non polaire, ex. : CaSnO_3). Ces distorsions correspondent à une déformation des octaèdres d'oxygène avec un décentrage de l'ion B[28-31].

Une classification des perovskites peut également être proposée en fonction de la nature des sites A et B qui la compose. On peut distinguer deux types de pérovskites:

- Les pérovskites simples dont les sites A ou B sont occupés par un seul type d'atome : BaTiO_3 , KNbO_3 , NaTaO_3 , PbTiO_3 ,...
- Les pérovskites complexes dont l'un des deux sites A ou B est occupé par deux types d'atomes : $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$, $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$,...

La répartition des divers cations dans les sites du réseau cationique B dépend de plusieurs facteurs, notamment de leur charge et de leur rayon ionique.

1.2.2 Condition de stabilité de la phase pérovskite

La stabilité de la structure pérovskite dépend essentiellement de deux paramètres nommés facteur de Goldschmidt et l'électronégativité.

a-Facteur de Goldschmidt

Le premier facteur dit de Goldschmidt est le facteur de tolérance. Il est donné par l'équation:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (\text{I.7})$$

Où r_A , r_B et r_O sont les rayons ioniques des atomes A, B et O.

D'après Poix [32], la structure n'est stable que pour $0.8 \leq t \leq 1.08$. Toutefois, la pérovskite sera d'autant plus stable que t est proche de 1.

- ✓ Pour $t=1$: tous les ions sont en contact, on aura un empilement compact parfait.
- ✓ Pour $t>1$: l'ion B peut être mobile dans le réseau.
- ✓ Pour $t<1$: l'ion A peut-être mobile dans le réseau.

b-Electronégativité

Le second critère de stabilité de structure est l'ionicité des liaisons. Le nombre de liaisons ioniques est proportionnel à la différence d'électronégativité entre les cations et les anions. Elle est déterminée par l'électronégativité moyenne:

$$\bar{\chi} = \frac{1}{2}(\chi_{A-O} + \chi_{B-O}) \quad (I.8)$$

Où χ_{A-O} et χ_{B-O} sont les différences d'électronégativité entre les cations des sites A et B et les oxygènes associés. La structure pérovskite idéale a un caractère ionique prononcé.

1.2.3 Les ferroélectriques classiques et les relaxeurs

Finalement, une classification des matériaux ferroélectriques de type perovskite, basée sur les caractéristiques de la transition de phase présentés dans le paragraphe I.1.11 et sur les diverses propriétés qui lui sont associées permet de distinguer deux types composés (Figure I.8):

- Les pérovskites normales ou classiques

Les pérovskites normales ou classiques sont pour la plupart des pérovskites simples de type ABO_3 et leurs solutions solides. Elles sont caractérisées par une transition de phase ferroélectrique-paraélectrique du 1^{er} ordre ou (et) du 2^{ème} ordre au point de Curie.

La courbe $\varepsilon_r = f(T)$ d'un ferroélectrique classique présente un maximum étroit à la température de Curie T_C où se produit la transition ferroélectrique-paraélectrique. Au-dessus de T_C , la constante diélectrique suit une loi de Curie-Weiss, Equation I.6.

Par ailleurs, dans un ferroélectrique classique, la valeur maximum que peut atteindre ε_r est indépendante de la fréquence de mesure, et un minimum des pertes diélectriques $[\tan(\delta)]$ apparaît à la température de transition.

- Les pérovskites relaxeurs

Le comportement relaxeur apparaît dans les composés pérovskites pour lesquels au moins un site cristallographique est occupé par au moins deux cations de valences différentes [33].

La courbe $\varepsilon_r = f(T)$ d'un ferroélectrique relaxeurs présente un pic de transition diffuse dans une gamme de température relativement large, T_m , où se produit la transition ferroélectrique-paraélectrique. Au-dessus de T_m , la permittivité diélectrique ne suit pas la loi de Curie-Weiss. Pour un relaxeur, le maximum diffus de ε_r obtenu à une certaine fréquence se trouve déplacé vers des températures supérieures lorsque la fréquence augmente (figure I.8.a). Par ailleurs, l'évolution des pertes diélectriques fait également apparaître un pic de transition élargi. De plus la température du maximum de $\tan\delta$ est sensiblement différente de celle de ε_r . La température du maximum de $\tan\delta$ se déplace avec la fréquence de manière comparable au déplacement de ε_r .

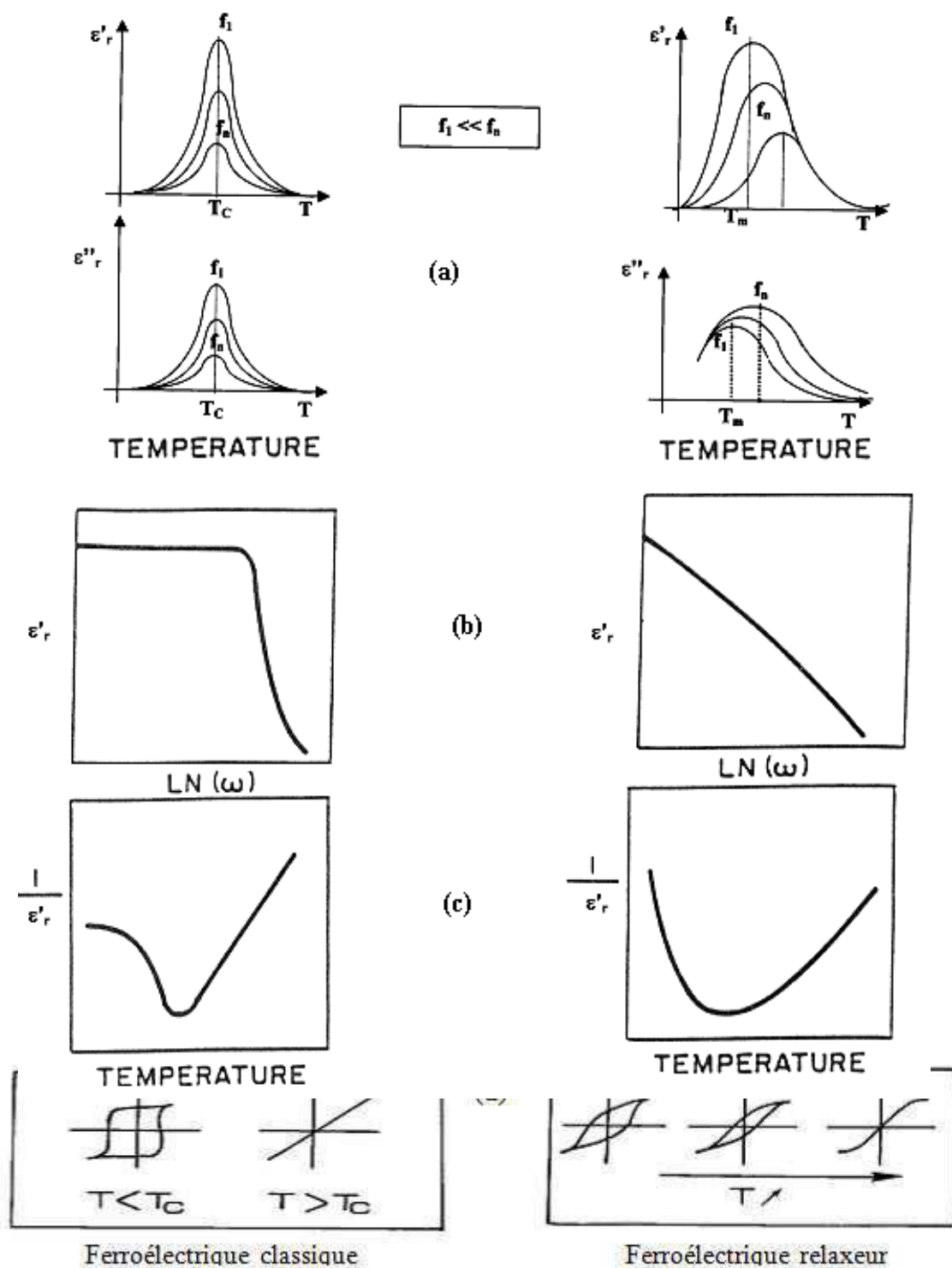


Figure I.8: Ferroélectrique classique et relaxeur : (a) permittivités diélectriques réelle et imaginaire en fonction de la température, (b) permittivité diélectrique en fonction de la fréquence, (c) permittivité diélectrique réciproque en fonction de la température, et (d) Cycle d'hystérésis [33].

I.3 Classification des dopants

Les matériaux ferroélectriques sont rarement utilisés pour des applications techniques ou très spécifiques dans leur formulation simple : Afin d'optimiser leur intégration dans les dispositifs, ils sont généralement modifiés par l'ajout d'un ou plusieurs cation étrangers qui vont se substituer aux sites A ou B de la structure pérovskite ABO_3 et parfois par des anions en remplacement de l'oxygène. Les dopants sont généralement classés en trois catégories [34,35].

1.3.1 Dopants isovalents

Ce sont les ions ayant la même valence et des rayons ioniques généralement voisins. Ainsi les dopants les plus connus qui peuvent remplacer l'ion A (en référence, Pb^{2+}) sont Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} . La substitution de Pb^{2+} par ces éléments permet d'augmenter le caractère ionique de la maille pérovskite, d'abaisser la quadracité c/a , d'améliorer les propriétés diélectriques et de diminuer la température de curie T_c [35].

1.3.2 Dopants accepteurs

Les additifs accepteurs sont communément appelés dopants durs. On peut citer K^+ et Na^+ en site A et Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} , Ho^{3+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Cr^{3+} et Sc^{3+} en site B de la structure pérovskite. En effet, ces dopants provoquent une augmentation du champ coercitif, du facteur de qualité mécanique, de la conductivité, et une diminution de la permittivité, des pertes diélectriques et des coefficients de couplage [1].

1.3.3 Dopants donneurs

Les additifs donneurs ou dopants doux, sont des ions dont la valence est supérieure à celle de l'ion substitué. Parmi les dopants doux, on peut citer Ho^{3+} , La^{3+} , Nd^{3+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} et d'autres terres rares en site A, ainsi que Nb^{5+} , Sb^{5+} , et W^{6+} en site B. Le principal effet, induit par les dopants donneurs, est l'augmentation des coefficients de couplage, de la permittivité et des pertes diélectriques. On observe également une diminution de la conductivité, du champ coercitif, du point de Curie et des facteurs de qualité mécanique [19].

1.3.4 Dopants polyvalents

Ce sont les dopants qui possèdent une valence variable, tel que le manganèse et l'uranium. Ces additifs peuvent changer de valence (nombre d'oxydation variable) pour s'adapter à la valence du site vacant à occuper [2].

I.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons commencé par un rappel sur les propriétés des matériaux ferroélectriques, leur structure pérovskite et leurs applications industrielles. Nous avons également présenté une classification des dopants en lien avec les propriétés physiques qu'ils modifient et que l'on choisit en fonction des applications envisagées.

Nous pouvons constater suite à cette étude tout l'intérêt et toute la potentialité fonctionnelle des matériaux ferroélectriques, particulièrement ceux de structure pérovskite, et par conséquent, l'intérêt de concevoir de nouveaux matériaux appartenant à cette famille. L'étude faite dans ce chapitre introductif permet également d'introduire les notions indispensables et utiles pour notre étude qui seront ainsi reprises dans les chapitres suivants.

Références

- [1] B. Guiffard, Elaboration et caractérisation des céramiques ferroélectriques de type PZT fluorés, Thèse doct, INSA de Lyon (1999).
- [2] A. Elmsbahi, Elaboration par voie sol-gel et Etude Physico-chimique et diélectrique de PbTiO₃ Dopé au calcium et au lanthane. Thèse doct, Université Sidi Mohamed Ben Abdellah Fés (2006).
- [3] G. Shirane, R. Nathans, O. Steinsvoll and H.A. Alperin. Phys. Rev. Lett 15 (1965)
- [4] E. C. Subbarao, Ferroelectrics, Vol 5, p. 267 (1973).
- [5] J. Vasalek, Phys. Rev, Vol 17, p. 475 (1921).
- [6] G. Busch, P.Scherrer, Naturwiss, Vol 23, p. 735 (1935).
- [7] B. W. Land, I.M.M Goldman, C.R.Acad. Sci. U.R.S.S. Vol 46, 177 (1945).
- [8] V. A. Bokov and I E. Mylinkova, Sov Phys. Solid State (1961).
- [9] M. E. Lines and A. M. Glass, Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials, Clarendon Press, Oxford (1977).
- [10] H. D. Megaw, Ferroelectricity in Crystals, Methuemen and Co, London (1957).
- [11] F. Jona and G. Shirane, Ferroelectric Crystals, Pergamon Press, Oxford (1962).
- [12] F. Giraud, Modélisation causale et commande d'un actionneur piézo-électrique à onde progressive, thèse doct. Université Lille I, 9 juillet (2002).
- [13] M. Bullo. Modélisation et commande du moteur piézoélectrique à onde progressive. Thèse doct. École Polytechnique Fédérale de Lausanne, (2005).
- [14] G. Lippman, "Principe de la conservation de l'électricité". Annales de chimie et de physique 24: 145 (1881).
- [15] F. Abdi, M.D. Fontana, M. Aillerie, C. Carabatos-Nedelec & K. Wojcik, Ferroelectrics, 107, 1249-1254 (1990)
- [16] S. M. Kostritskii, O. G. Sevostyanov, P. Bourson, M. Aillerie, M. D. Fontana, Ferroelectrics, 352; 309-319 (2007).
- [17] F. Abdi, M.D. Fontana, M. Aillerie & G. Godefroy, Ferroelectric, 133, 175-180 (1992)
- [18] F. Abdi, M.D. Fontana & M. Aillerie, Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology Section B: Non Linear Optics 16, 65-78 (1996)
- [19] G. Sebald . Nouveaux monocristaux à fort conversion piézoélectrique, croissance modélisation et caractérisation. Thèse doct. INSA de Lyon, 20 Septembre (2004)
- [20] D. Kobor. Synthèse. Dopage et Caractérisation de Monocristaux Ferroélectriques type PZN-PT par la méthode de Flux .Thèse doct. INSA de Lyon, 15 décembre (2005).

- [21] A. Benayad. Matériaux, monocristallins à forte activité piézoélectrique, élaboration, caractérisation et application. Thèse doct. Université Béchar (2005)
- [22] T.Lamcharfi, Elaboration par voie hydrothermale et caractérisations des céramiques ferroélectriques de type pérovskite PZT dopées au lanthane Thèse doct d'état. Université –Fés (2005)
- [23] A .Aydi. Elaboration et caractérisations diélectriques de céramique ferroélectriques et/ou relaxeur de formule $\text{MSnO}_3\text{-NaNbO}_3$ (M =Ba, Ca),thèsedoct. Université de Limoge, 5 Mars (2005)
- [24] Benoit Guifard . Elaboration et caractérisation de céramique ferroélectrique de type PZT Flouré. Thèse doct. Université Msila 01 October (1999).
- [25] H. Lefèbvre, caractérisation diélectrique, piézoélectrique et électroacoustique de copolymères ferroélectriques fluorés, thèse Doct . INSA de Lyon (1993)
- [26] C. Huber. « Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux ferroélectriques Accordables pour applications hyperfréquences ».thèse, Université Bordeaux I (2003).
- [27] C.Elissalde, M. Maglione1, J.C. Nièpce, Verres Céramiques & Composites, Vol. 1, N°1 (2011) 12-27
- [28] M. Shimazu, M. Tsukioka, A. Nuki, Mineralogical Journal, Vol 10, 3,p143, (1980).
- [29] H. T. Evans, R. D. Burbank, Journal Chem. Vol 16, p 643, (1948).
- [30] G. Shirane, G. Danner, R. Pepinsky, Phys. Rev, Vol 105, p865, (1957).
- [31] B. C. Frazer, H. R. Danner, R. Pepinsky, Phys. Rev, Vol 100, p745, (1955)
- [32] P. Poix, L. Padel, J.C.Bernier, A.Michel. Materials Research Bulletin, Vol 7, Issue 5, May, Pages 443-448 (1972).
- [33] L. E. Cross, Ferroelectrics, vol 76, 241 (1987).
- [34] B .JAFFE, Piezoelectric Ceramic London: Academic press ,P 317 (1971).
- [35] D.Berincourt . J. Acoust. Soc, Am, Vol. 91 n° 5, P 3034-3040 (1992).

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES DE SYNTHÈSE ET DE CARACTERISATIONS DES MATERIAUX

Dans ce chapitre, je commencerai par la présentation des principales méthodes de préparation, synthèse et mise en forme des céramiques et parmi elles, celles que j'ai utilisé dans ce travail. Ensuite, je présenterai un ensemble de techniques de base utilisées pour leurs caractérisations et pour les caractérisations des propriétés physiques des cristaux. Finalement je présenterai les techniques de croissances cristallines utilisant les céramiques comme matériaux de base dont la technique de croissances de fibre cristalline de la micro-goutte pendante, également utilisée dans ce travail.

II.1 Les technologies de fabrication d'une céramique massive

II.1.1 Introduction

Le terme céramique ne recouvre pas un type de composition chimique, mais un matériau généralement poly-cristallin et très bien densifié obtenu suivant un mode de mise en œuvre particulier. Ce terme est souvent synonyme pour le public d'objets usuels : carrelages, sanitaires, vaisselle... Dans le cas des céramiques techniques notamment pour l'électronique, la maîtrise de l'élaboration permet d'obtenir des propriétés diverses, mécaniques, diélectriques, physico-chimiques, magnétiques... utiles pour des applications elles aussi très diverses depuis les applications industrielles dans les matériaux comme la sidérurgie, la métallurgie réfractaire ou encore l'aérospatiale jusqu'à des applications dans les domaines scientifiques comme le nucléaire, l'électronique ou l'optique.

La fabrication des céramiques fait intervenir de nombreuses étapes qui peuvent être regroupée en cinq blocs (Figure II.1).

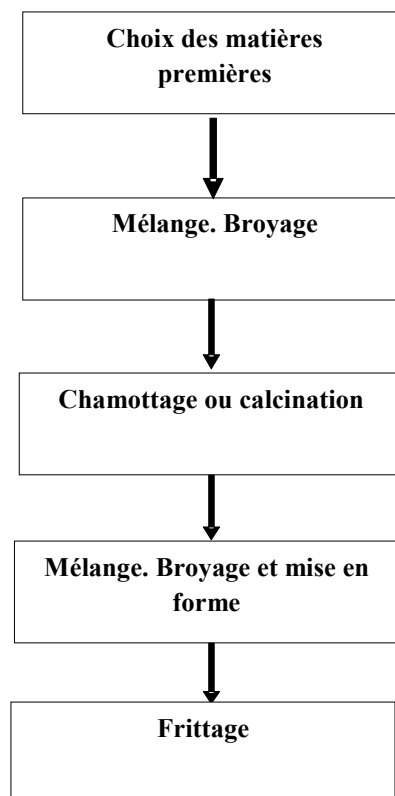


Figure II.1: Principales étapes de fabrication d'une céramique.

L'élaboration de la poudre et le procédé de frittage sont des étapes cruciales dans le procédé de fabrication des céramiques. En effet, les caractéristiques de la céramique

dépendront d'une part de la pureté, de l'homogénéité et de la distribution granulométrique de la poudre, et, d'autre part, de la température et du temps de frittage.

II.1.2 Les matières premières

Elles sont constituées d'oxydes, de carbonates, de nitrates, etc. Une poudre idéale peut être décrite comme étant formée de grains de petite taille, de forme régulière, avec une répartition de taille très étroite. Le problème principal concernant les matières premières de base, qui sont sous forme de poudres, est la difficulté d'évaluer les paramètres fondamentaux traduisant la réactivité du matériau, l'histoire thermique du matériau joue ainsi un rôle très important [1].

II.1.3 Le mélange et le broyage

Il s'agit d'une des phases essentielles du cycle de fabrication d'une céramique. C'est également au cours de cette opération que l'on obtient une répartition uniforme des précurseurs. Les poudres sont pesées suivant les quantités stœchiométriques prévues par l'équation de réaction. L'échantillon de référence est broyé dans un mortier en agate (Figure II.2) pendant plusieurs minutes.



Figure II.2: mortier en agate.

II.1.4 Le chamottage ou la calcination

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

Cependant, un certain nombre de problèmes liés à cette technique, énumérés dans le tableau II.1, peuvent survenir lors de cette phase [2].

Problèmes possibles	Causes
Défauts d'homogénéité	Mélange mal préparé, particules de trop grande taille, mauvaise diffusion
Taille de grains trop élevée dans la chamotte	Apparition d'une phase liquide (température trop élevée), cristallisation des grains avec grossissement
Nombreuses phases parasites (impuretés)	Défaut de précision des pesées, réaction incomplète (maintien en température trop bref ou température trop basse)
Mauvaise distribution des constituants	Mauvaise homogénéité du mélange, broyage inefficace.
Impuretés extrinsèques	Pollution par le broyeur ou la nacelle, four pollué par des oxydes volatils (Pb, Li, Bi) etc.) ou réaction avec l'humidité atmosphérique.

Tableau II.1: problèmes possibles liés au chamottage.

II.1.5 Le broyage de la chamotte

Après le traitement thermique, le matériau alors appelé chamotte est broyé afin de réduire la taille des agglomérats, d'homogénéiser la poudre et augmenter sa réactivité. La chamotte est broyée à sec dans un mortier en agate. La taille des particules diminue avec la durée de broyage pour atteindre une taille de l'ordre de nanomètres.

II.1.6 La mise en forme et le frittage

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

- **La mise en forme**

Après l'élaboration et la calcination de la poudre crue, l'étape qui suit est le compactage ou la mise en forme. En effet, avant la phase de frittage, il est nécessaire de compacter la poudre, pour augmenter la densité de la céramique. Le compactage a donc pour rôle de donner

la forme désirée à la céramique et d'éliminer les pores inter-granulaires de la poudre initiale [1-3].

Pour cette présente étude, nous avons utilisé la méthode de pressage uni-axiale à froid qui correspond à la technique la plus utilisée, car les outils nécessaires, pour la mise en application, sont extrêmement simples et économiques. Dans cette méthode, il suffit d'introduire la poudre, fortement broyée, dans un moule (cylindrique) en acier inoxydable, qu'on place dans une presse hydraulique à axe de pression vertical pour engendrer l'effort de pressage. Cet effort est appliqué suivant un seul axe qui est celui de la presse (figure II.3). Les pastilles obtenues présentent généralement des défauts (fissures, éclatements,...), et les plastifiants organiques comme l'alcool polyvinyle (APV) sont souvent utilisés pour y remédier. L'APV est un liant pouvant favoriser le glissement des grains les uns par rapport aux autres, homogénéiser la pression lors de cette mise en forme, et augmenter la tenue en crue de la pastille. Il est en général incorporé dans la poudre en petite quantité, sa combustion entraînant une certaine porosité [1,3].

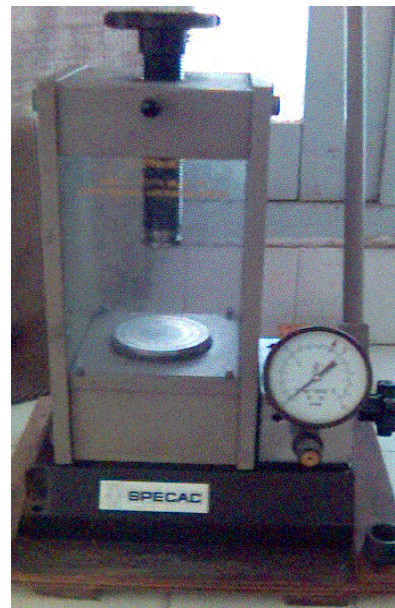
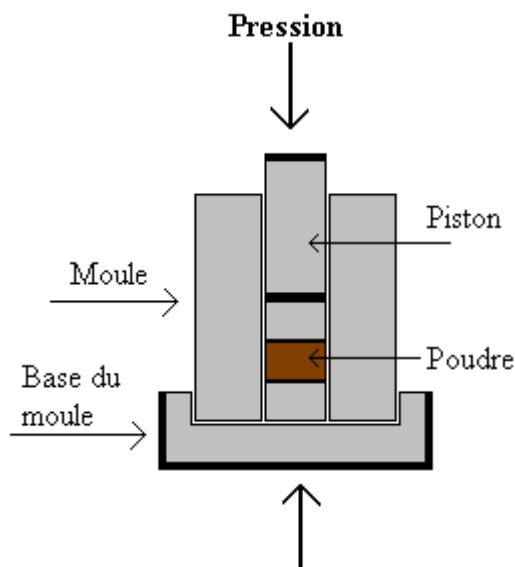


Figure II.3: Illustration et image de la presse uniaxiale à froid utilisée pour le compactage de la poudre.

- **Le frittage**

Le frittage est l'ultime étape du cycle d'élaboration du matériau céramique. Il peut être défini comme la consolidation par action de la chaleur d'une agglomération granulaire plus ou moins compacte, avec ou sans fusion d'un ou plusieurs de ses constituants [3,4]. Ainsi, il

minimise l'énergie libre de surface d'un solide en faisant intervenir plusieurs mécanismes de transfert de matière comme le montre la figure II.4. Ces transferts de la matière auront donc tendance à faire converger les surfaces entre les grains qui sont en tension, soit depuis la surface des grains, soit depuis le joint de grains [1].

- A partir de surface des grains, la matière peut diffuser par voie gazeuse, on parle alors de processus d'évaporation-condensation (figure II.4.a). Cette matière peut aussi passer par la couche superficielle ou diffusion de surface (figure II.4.b). Enfin la matière peut passer par l'intérieur des grains, on parle alors de diffusion en volume (figure II.4.c).
- A partir du centre du joint de grains, la matière peut passer par l'intérieur du grain, ce qui correspond à une diffusion en volume (figure II.4.d), ou diffusion inter-granulaire (figure II.4.e).

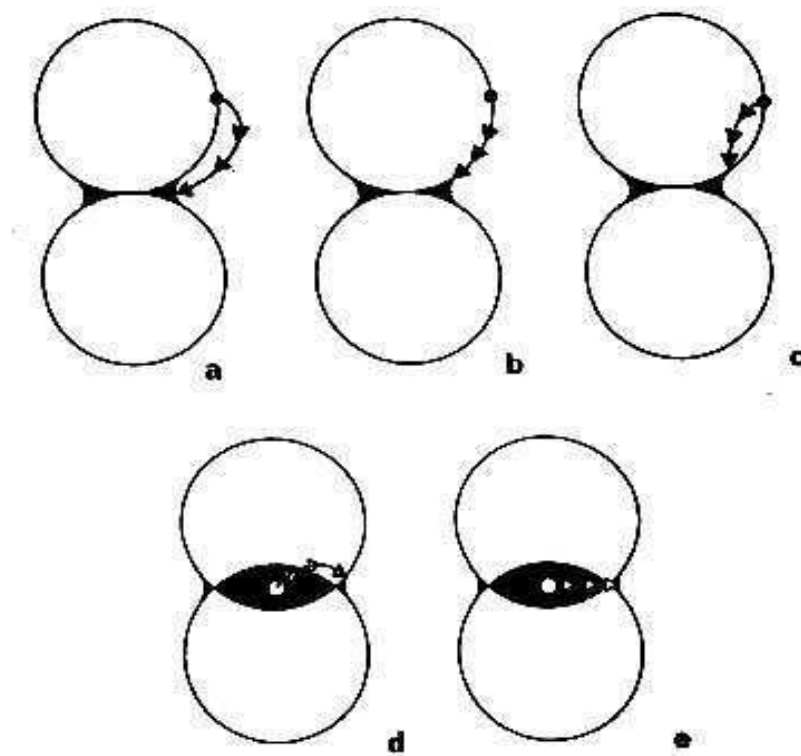


Figure II.4: Les mécanismes de transfert de matières [1].

Avec

- a- Evaporation /condensation et dissolution /cristallisation
- b- Diffusion en surface
- c- Diffusion en volume à partir d'une surface convexe

d- Diffusion en volume à partir du joint de grain.

e- Diffusion inter-granulaire.

Dans le frittage, on distingue trois étapes principales qui se produisent pendant la montée en température et le palier de frittage. A basse température, dans un premier temps il se produit un réarrangement des particules favorisées par des contraintes internes en présence d'une phase liquide qui se collent entre elles en développant des zones de raccordement. A plus haute température, il y a densification et élimination des porosités inter-granulaires. Par suite, les grains grossissent et les porosités fermées sont progressivement éliminées. Dans les deux dernières phases du frittage, on constate une prédominance des phénomènes de diffusion en volume et aux joints de grain [1].

Le frittage des échantillons est une opération délicate car elle dépend essentiellement de deux paramètres, la température (cinétique et palier) et l'atmosphère de frittage. Ces deux paramètres influent directement sur la densité, la taille des grains et l'homogénéité en composition du matériau. Pour obtenir une céramique plus dense et pour éviter tous les phénomènes de volatilisation qui influent directement sur la composition stœchiométrique, plusieurs études sont effectuées pour aboutir à des conditions expérimentales permettant d'obtenir un matériau mieux cristallisé et bien densifié pendant le frittage.

Finalement concernant cette phase de frittage dans la préparation de la céramique, les différents paramètres influençant la qualité de la céramique doivent être optimisés. Ces paramètres sont la granulométrie de la poudre de départ, les additifs, l'état d'agglomération, la pression de compactage, le cycle de température (vitesse de montée, température et durée du palier), et l'atmosphère du frittage [5].

II.2 Les méthodes d'élaboration des poudres céramiques ferroélectriques

La préparation de poudre est également une étape importante pour la mise en œuvre d'une céramique massive. Il existe différentes techniques d'élaboration de poudre qui peuvent être séparées en 2 catégories:

1 - Synthèse par voie liquide (chimique).

2 - Synthèse par voie solide.

Je présente maintenant ces deux techniques.

II.2.1 Les synthèses par voie liquide (chimique)

La synthèse par voie liquide permet l'obtention des poudres à répartition chimique homogène. Elle est définie par la transformation d'une solution organométallique en un matériau solide. Les trois techniques principales sont: le procédé de sol gel, le procédé hydrothermal et la synthèse par la voie de co-précipitation.

II.2.1.a Le procédé de sol-gel

Ce procédé consiste à former un solide à partir de précurseurs en solution. Les précurseurs sont généralement des alcoxydes (organométalliques), de formule générale $M(OR)_n$ où M est le métal et R le groupe alkyl. Cette technique de chimie douce (synthèse à basse température) met en jeu des réactions de polymérisation inorganique en phase aqueuse, qui contribuent à la formation de deux états : le sol et le gel.

Le sol peut être défini comme une dispersion stable de précurseurs organométalliques dans un solvant. L'hydrolyse partielle de ce sol, en milieu acide crée une structure tridimensionnelle appelée gel. Le gel est un solide riche en liquide retenu dans sa masse, dont la structure est faite de particules formant un réseau [6]. Ce gel est ensuite séché pour former le xérogel puis calciné à température relativement basse pour obtenir l'oxyde désiré. La synthèse sol-gel conduit à des poudres d'excellente qualité, chimiquement et géométriquement homogène, mais ce procédé est coûteux et difficile à mettre en œuvre.

Deux techniques sont utilisées pour obtenir un gel à partir d'un sol: la polymérisation d'espèces moléculaires (PEM) et la déstabilisation de solutions colloïdales (DSC) (Figure II.5) [6].

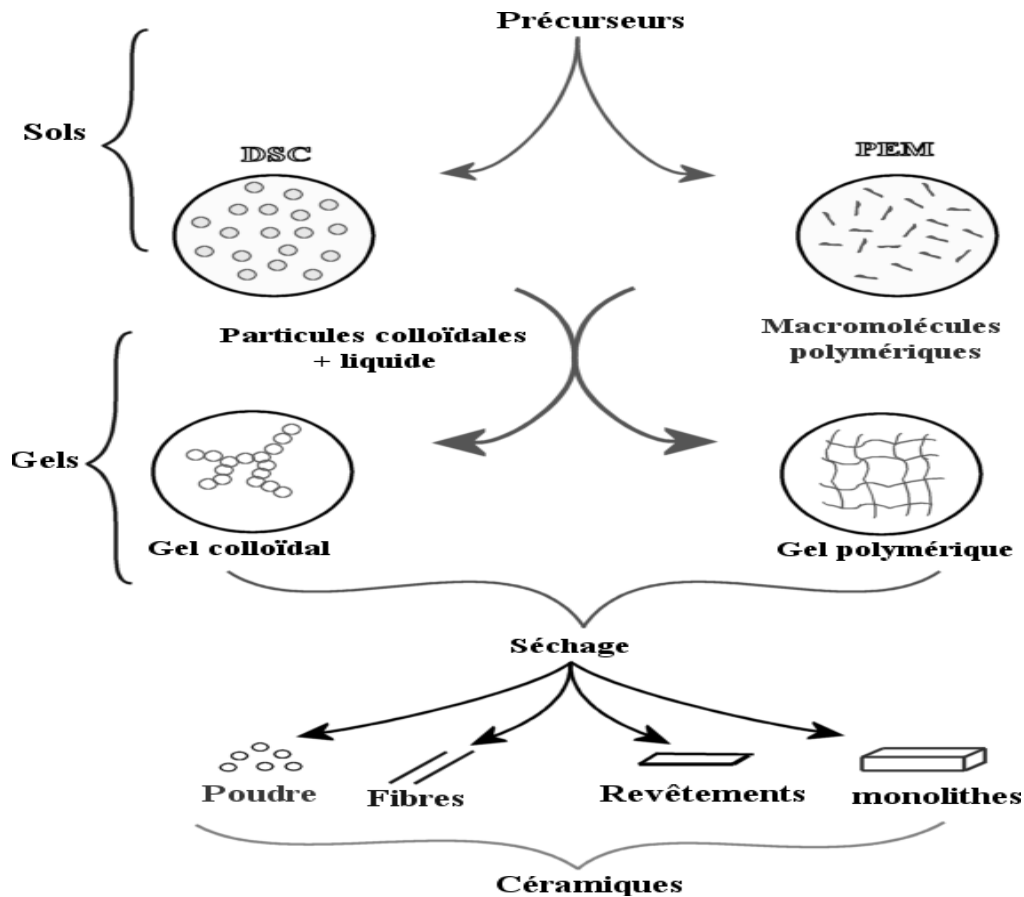
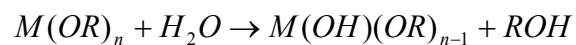


Figure II.5: Diagramme simplifié des procédés sol-gel.

a- La polymérisation d'espèces moléculaires (PEM)

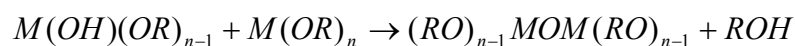
La PEM est basée sur le contrôle des réactions d'hydrolyse et de condensation-polymérisation des composés organiques en solution. En phase organique, la polymérisation est fonction du choix de l'acide et elle est irréversible (Figure II.6).

Dans le cas où le précurseur est un alcoxyde $M(OR)_n$, (M: un atome métallique, R: une chaîne alkyle), on obtient après hydrolyse et polymérisation: un oxyde polymérique (M-O-M). La réaction d'hydrolyse peut être schématisée comme suit :



L'hydrolyse non contrôlée conduit à une précipitation de l'oxyde hydraté. Le contrôle du rapport: eau / alcoxyde est nécessaire.

Deux schémas sont possibles pour la polymérisation:



Où

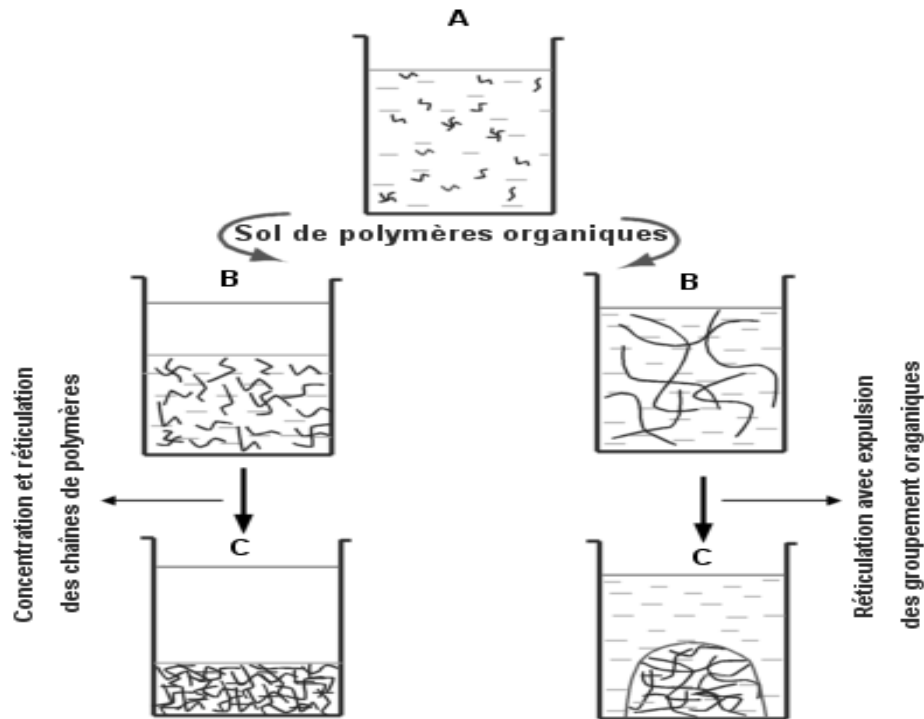
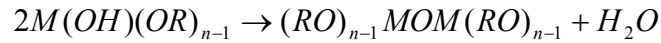


Figure II.6: Modèle de gélification par voie PEM.

b- La déstabilisation de solutions colloïdales (DSC)

Dans cette méthode, la solution colloïdale est obtenue par peptisation (formation d'une dispersion stable de particules colloïdale), puis déstabilisée au niveau des interactions entre les particules [7]. La description des différentes étapes de la DSC est illustrée sur la figure II.7. Cette méthode sera utilisée dans ce travail pour préparer nos échantillons PT : Mg.

Dans le cas d'un alcoxyde $M(OR)_n$, les étapes de la DSC sont les suivantes:

- ✓ Hydrolyse de l'alcoxyde, qui donne lieu à un précipité blanc d'oxydes hydratés (MO_2, nH_2O) ou d'hydroxyde métallique ($MO(OH)_2, nH_2O$) (Figure II.7.a).
- ✓ Peptisation de cette suspension d'hydroxyde métallique par ajout d'électrolyte HNO_3, NH_4OH . La peptisation consiste à créer une charge sur la surface des particules par adsorption ou désorption de proton; ensuite les répulsions entre les particules de même charge dans le milieu liquide permettent d'obtenir le sol. (Figure II.7.b).

- ✓ Déstabilisation du sol par ajout d'électrolyte (acide ou base) ou évaporation du solvant permettant l'obtention du gel (Figure II.7.c).

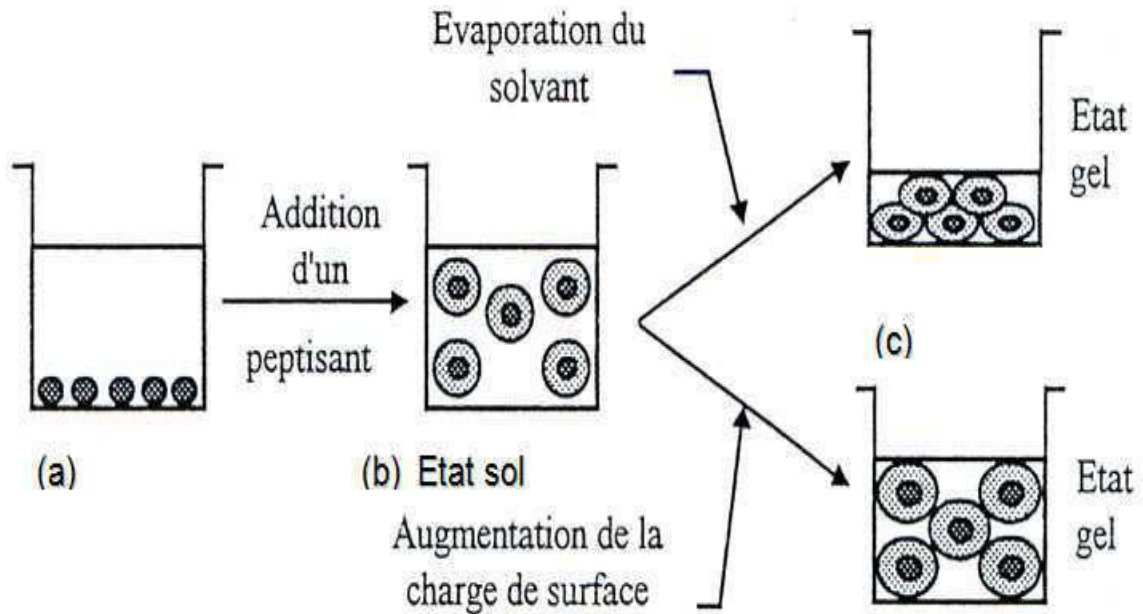


Figure II.7: Etapes du procédé de déstabilisation de solutions colloïdales.

Les résultats de la comparaison des méthodes DSC et PEM peuvent se résumer dans les points suivants.

En ce qui concerne les avantages de la méthode DSC:

- Manipulation sous atmosphère libre. Alors que dans le cas de méthode PEM, il faut travailler dans des conditions inertes ou manipuler le plus rapidement possible pour éviter l'hydrolyse de l'alcoxyde au contact de l'air.
- L'utilisation de solvant aqueux (H_2O) pour la DSC est moins dangereux, et de coût plus faible que celui des solvants organiques utilisés généralement dans la PEM.
- Le sol est très stable au cours du temps. La transition sol-gel est souvent réversible.
- Possibilité de contrôler la granulométrie, et par suite la porosité de la céramique.
- Préparation d'un mélange d'oxydes métalliques denses et homogènes à basse température.
- Poudres d'excellente qualité (fines et homogènes).

En ce qui concerne les inconvénients de la méthode DSC

- Coût élevé des matières premières.

- Résidus d'hydroxydes et de carbone.

II.2.1.b La synthèse hydrothermale

La méthode hydrothermale est utilisée depuis environ trente ans pour le dépôt des matériaux divers [8]. 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.

Le domaine de température peut varier depuis la température d'ébullition de l'eau (100°C) jusqu'à sa température critique (374°C), et le domaine de pression de 10^5 Pa jusqu'à 15 Ma [8].

Le mode opératoire général de la formation des céramiques par voie hydrothermale fut proposé par DAWSON en 1988 [9], selon l'organigramme présenté sur la figure II.8.

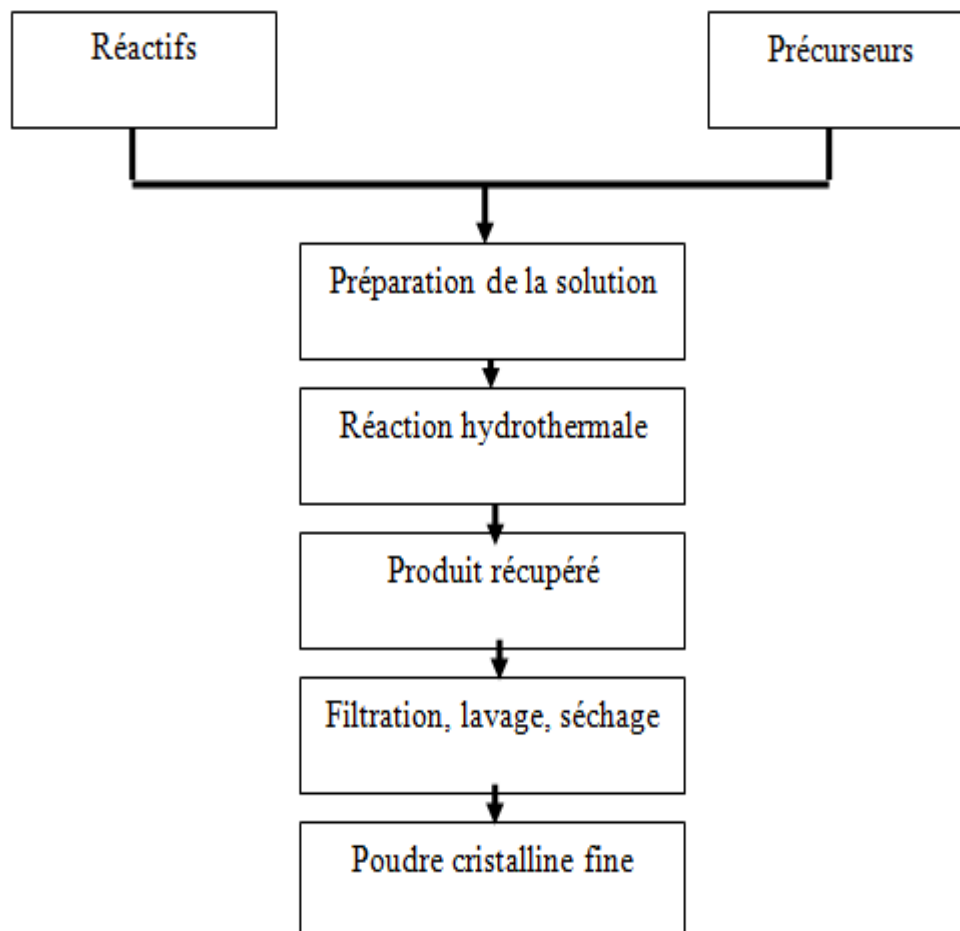


Figure II.8: Procédure de la voie hydrothermale.

Comparées aux autres méthodes de préparation par voie chimique, les avantages de la méthode hydrothermale sont:

- Le contrôle de la taille et de la forme des grains, l'obtention de poudres très fines et de morphologie assez régulière.
- L'élimination du problème de volatilité des produits et (ou) contaminations, ce qui permet d'avoir une bonne stœchiométrie et des produits purs.
- L'économie financière et énergétique de la méthode.
- Tous les produits sont récupérés après la réaction hydrothermale, donc peuvent être recyclés, ce qui est bénéfique pour l'environnement.
- La réaction hydrothermale se fait à température relativement faible ($<300^{\circ}\text{C}$), ce qui permet d'éviter la formation d'agglomérats causés par la température.

Les inconvénients majeurs de cette méthode sont:

- La difficulté de maintien de la haute pression.
- La corrosion causée, à haute température, par la base.

II.2.1.c La synthèse par co-précipitation

Ce procédé est le plus ancien dans les techniques de préparation de céramique par voie chimique. La synthèse par co-précipitation consiste à préparer une solution liquide homogène des différentes espèces, à partir des précurseurs (les alcoxydes, les nitrates ou les chlorures ...) en utilisant une base (KOH ou NaOH), pour obtenir la coprécipitation (insolubilisation par effet d'ions communs). Après filtration et lavage, on obtient un précipité qui est séché et décomposé thermiquement en oxydes mixtes [10]. Cette méthode permet l'obtention de cristaux très fins.

Concernant les inconvénients et les avantages de cette méthode, nous pouvons écrire que la poudre ainsi préparée par co-précipitation est de bonne qualité, avec des particules très fines et la température de calcination est très basse [11]. Mais cette méthode est plus coûteuse que les autres méthodes précédemment présentées et la gamme de valeur du PH doit être extrêmement sensible afin de précipiter les constituants. Tout au long du processus, il faut contrôler en permanence la valeur exacte du PH de la solution pour la précipitation. Enfin, cette méthode est caractérisée par des réactions chimiques très compliquées [11].

II.2.2 Les synthèses par voie solide

L'élaboration par voie solide est un procédé facile à mettre en œuvre et peu coûteux. Cette technique est la plus utilisée dans l'industrie car c'est la méthode la plus directe pour la préparation des poudres céramiques. Deux méthodes de synthèse par voie solide sont à considérer:

- La voie solide par calcination.
- La voie solide par activation mécanique ou broyage sec (sans présence d'un liquide).

II.2.2.a La voie solide par calcination

Cette méthode conventionnelle, utilisée pour la synthèse des poudres céramiques, consiste en un mélange direct des oxydes métalliques, des hydroxydes ou des carbonates à l'état solide. Ce processus comprend trois étapes: mélange des précurseurs, réaction à l'état solide et broyage.

Les poudres (les oxydes ou les carbonates) sont pesées suivant les quantités stœchiométriques prévues par l'équation de réaction. Le mélange des poudres s'effectue dans un mortier d'agate puis broyé pendant 30 minutes. Le mélange obtenu est calciné dans un four à régulation programmable permettant d'ajuster les principaux paramètres de traitement qui sont: la vitesse de montée de la température, la durée du palier thermique et la rampe de refroidissement. Après la calcination le mélange est broyé dans un mortier d'agate pour réduire la taille des agglomérations qui sont formés pendant la calcination [12] (figure II.9).

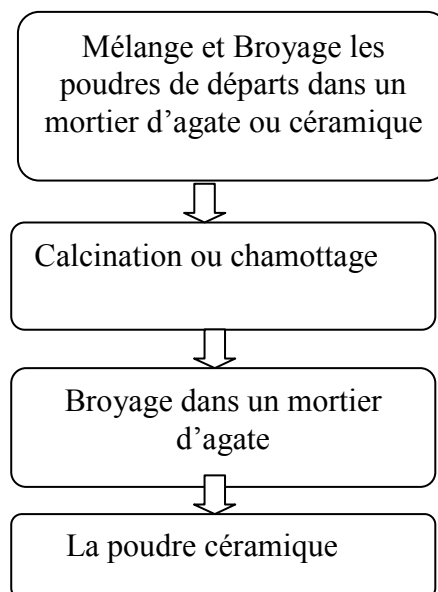


Figure II.9: Organigramme pour l'élaboration par calcination de poudre céramique.

II.2.2.b La voie solide par activation mécanique (broyage sec)

La technique d'activation mécanique ou broyage sec a été d'un grand succès pour la synthèse des poudres à base de plomb comme PMN, PZN et PZT. C'est une nouvelle technique [13] apparue en 1999. Les étapes de cette méthode sont les mêmes que celles de la synthèse par la voie solide par calcination avec les mêmes matériaux de départ. Mais dans cette technique le mélange des poudres après séchage est soumis à un broyage à sec de plusieurs heures (>25 heures) dans un broyeur planétaire à billes vibrantes, cette opération s'appelle activation mécanique. Lee [13] et Kong [14], ont montré que les deux avantages principaux de cette méthode sont:

- La transformation du mélange en poudres céramiques de structure pérovskite, se fait directement sans passage par l'étape de calcination.
- La réaction entre les oxydes est complète et la poudre obtenue présente des particules très fines (Figure II.10).

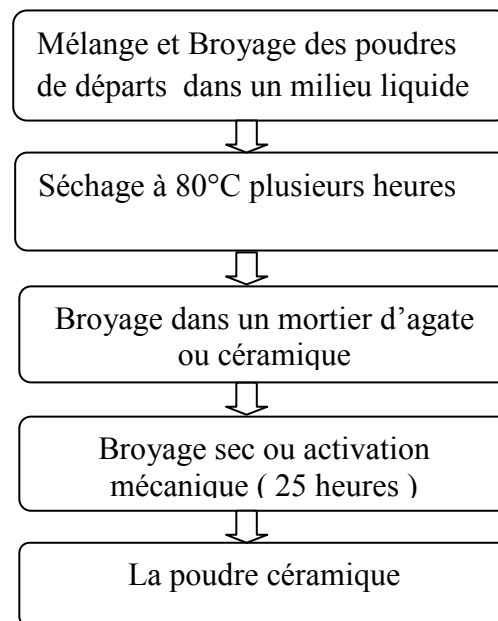


Figure II.10: Organigramme pour l'élaboration de poudres céramiques par voie solide, par activation mécanique.

Comparativement à la synthèse par voie liquide les inconvénients et les avantages de la synthèse des poudres par voie solide sont:

La synthèse par voie solide est le procédé industriel le plus largement employé puisque elle est très économique, plus directe et les moyens utilisés peu-couteux. Mais elle présente quelques inconvénients qui sont:

- La réaction est parfois incomplète et la poudre calcinée contient généralement des agglomérations [11].
- Le broyage sec de mélange peut engendrer des défauts de contamination [15].

II.3 Les méthodes de caractérisation des solides

Lorsque les céramiques ou les cristaux sont synthétisés, il est nécessaire de les caractériser pour s'assurer de leurs structures (caractérisations structurales) et pour déterminer leurs propriétés physiques (caractérisations physiques). Dans cette partie, nous présenterons les principales techniques de caractérisations des céramiques que nous avons utilisées.

II.3.1 La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et la spectroscopie de dispersion en énergie des rayons X (SDE)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy) (figure II.12) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution, de la surface d'un échantillon (figure II.11).

Le bombardement de l'échantillon par des électrons conduit à un spectre constitué par une série de raies monochromatiques dont les intensités sont fonctions des concentrations des électrons existants. La longueur d'onde de chaque raie est caractéristique de la structure électronique d'un élément donné. L'interaction électrons-matière donne naissance à divers signaux électriques qui traduisent des informations sur l'objet dont ils sont issus; par exemple les électrons secondaires du faisceau primaire étant faiblement énergétiques (50 eV), ils donneront des renseignements quantitatifs de la surface de l'échantillon. Le microscope électronique à balayage (MEB), renseigne aussi sur la morphologie du précipité et des cristaux. En effet, on peut balayer l'échantillon par une sonde électronique qui émet des informations de diverses formes qui sont transformées en signal électronique. Il y a donc une correspondance ponctuelle entre un point de l'objet et un point de l'image sur l'écran à un moment donné. L'image est retransmise point par point et ne devient complète qu'après une période de balayage. L'analyse quantitative nécessite la planéité de l'échantillon et exige une bonne conductivité électronique.

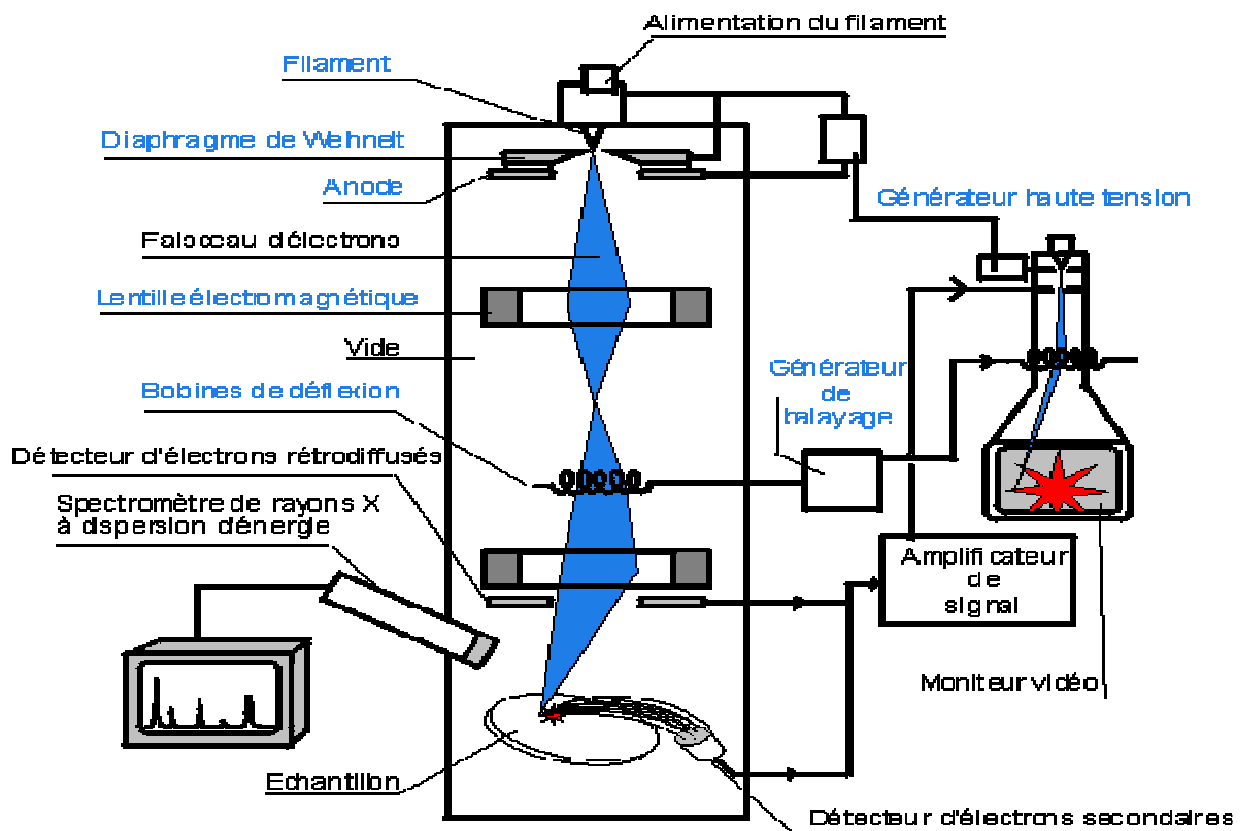


Figure II.11: Schéma de principe du fonctionnement de MEB.



Figure II.12: Appareil de la Microscopie électronique à balayage.

La technique de spectroscopie de dispersion en énergie des rayons X (SDE) est basée sur l'énergie des photons émis lors de la désexcitation d'un électron d'un niveau extérieur vers un niveau profond. Le photon est alors analysé et comptabilisé en fonction de son énergie. Cette énergie est caractéristique d'une transition électronique, c'est-à-dire d'une espèce chimique donnée.

II.3.2 La diffraction des rayons X

La diffractométrie de rayons X (figure II.13) est une méthode d'analyse physico-chimique. Elle permet la caractérisation de la matière cristallisée (minéraux, métaux, céramiques, produits organiques cristallisés).

Le rôle essentiel de la spectroscopie de diffraction des rayons X est l'identification du type de structure cristalline formée au cours de l'évolution du processus thermique. Il permet de mettre en évidence les changements qui peuvent se produire sur les niveaux structuraux, suite à la variation de quelques paramètres internes (composition) ou externes (température). Il existe des diffractomètres permettant la caractérisation des poudres et d'autres pour la caractérisation des solides, la différence portant essentiellement sur la tête porte échantillon.

Dans le cas du diffractomètre utilisé pour la caractérisation de nos poudres et céramiques, il est nécessaire de préparer l'échantillon sous la forme d'une poudre aplanie dans une coupelle, ou bien sous la forme d'une plaquette solide plate. Les rayons X bombardent cet échantillon, et un détecteur fait le tour de l'échantillon pour mesurer l'intensité diffractée des rayons X. Pour des raisons expérimentales permettant un moyennage de la réponse, on fait tourner l'échantillon en même temps, ou éventuellement on fait tourner le tube produisant les rayons X.

Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante, dite loi de Bragg [16]:

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

Avec d est la distance inter-réticulaire, θ le demi angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur), n l'ordre de réflexion et λ la longueur d'onde des rayons X.

Comme les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller (hkl), on peut indexer les pics de diffraction selon ces indices.



Figure II.13: Dispositif de diffraction des Rayons X.

II.3.3 La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF), permet de faire de l'analyse cristallographique en attribuant les liaisons chimiques formées à des bandes d'absorption. L'évolution de ces bandes en fonction d'une variable, telle que la température, permet de renseigner sur le départ ou la formation des espèces chimiques au cours du processus réactionnel du produit étudié.

Le principe de cette méthode consiste à mesurer la quantité de lumière absorbée par un matériau en fonction de la longueur d'onde, lors d'une interaction entre la radiation électromagnétique et la matière (figure II.14) [17]. La spectroscopie infrarouge permet ainsi de prévoir la présence de groupements fonctionnels dans les molécules organiques.

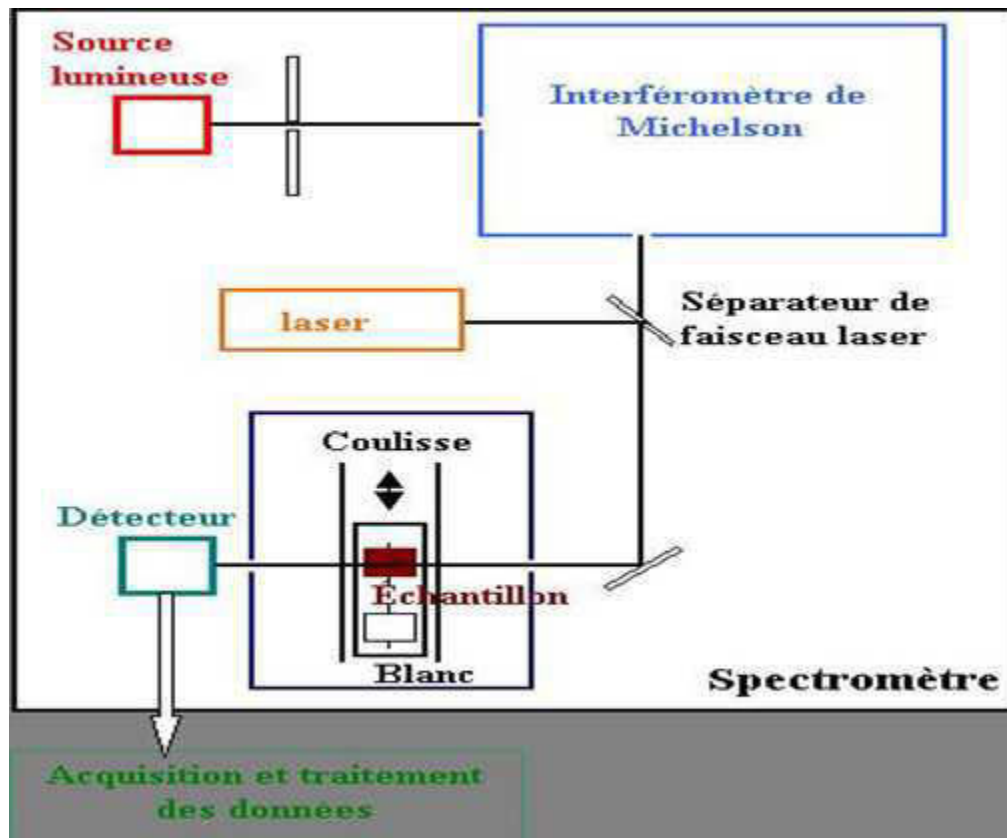


Figure II.14: Principe de fonctionnement de la spectroscopie infrarouge.

II.3.4 La spectroscopie Raman

Le principe de la spectroscopie Raman est relativement simple. Il consiste à envoyer une lumière monochromatique (une seule couleur et pas un mélange) sur l'échantillon à étudier et à analyser la lumière diffusée. Le processus mis en jeu est le suivant: les photons incidents sont absorbés et leur énergie sert à créer des photons diffusés et à créer (processus Stokes) ou détruire (processus anti-Stokes) des vibrations dans l'échantillon étudié.

Pour réaliser une expérience de diffusion Raman, il faut focaliser de la lumière (en général un laser) sur l'échantillon à étudier à l'aide d'une lentille. Ensuite la lumière diffusée est recueillie à l'aide d'une autre lentille et est envoyée dans un monochromateur, puis son intensité est mesurée à l'aide d'un photo-multiplicateur ou un capteur optoélectronique de type CCD. Dans un spectromètre Raman classique, la lumière diffusée est plutôt détectée dans une direction autre que celle de la lumière incidente sur l'échantillon. Dans les spectromètres micro-Raman actuels et dans la technique de Raman rétrodiffusé, la lumière diffusée est détectée dans la direction parallèle opposée à la lumière incidente à travers le même objectif.

La spectroscopie Raman a d'importantes applications analytiques industrielles [18-21], par exemple:

- la détermination de la structure chimique.
- la détermination du pourcentage de cristallinité pour les polymères.
- l'étude des forces inter et intra moléculaires (liaisons hydrogènes).
- l'étude de l'orientation des molécules (polarisation) etc...

Cette technique donne, dans certains cas, des informations à la fois qualitative et quantitative. Dans notre cas, elle a été utilisée pour déterminer la structure interne (locale) et ainsi voir l'effet du dopage sur cette structure locale. La spectroscopie Raman peut être utilisée pour caractériser le désordre présent dans un matériau céramique. Dans notre cas d'études nous avons utilisé la retro-diffusion (μ -Raman). Le dispositif est représenté sur la figure II.15.a.

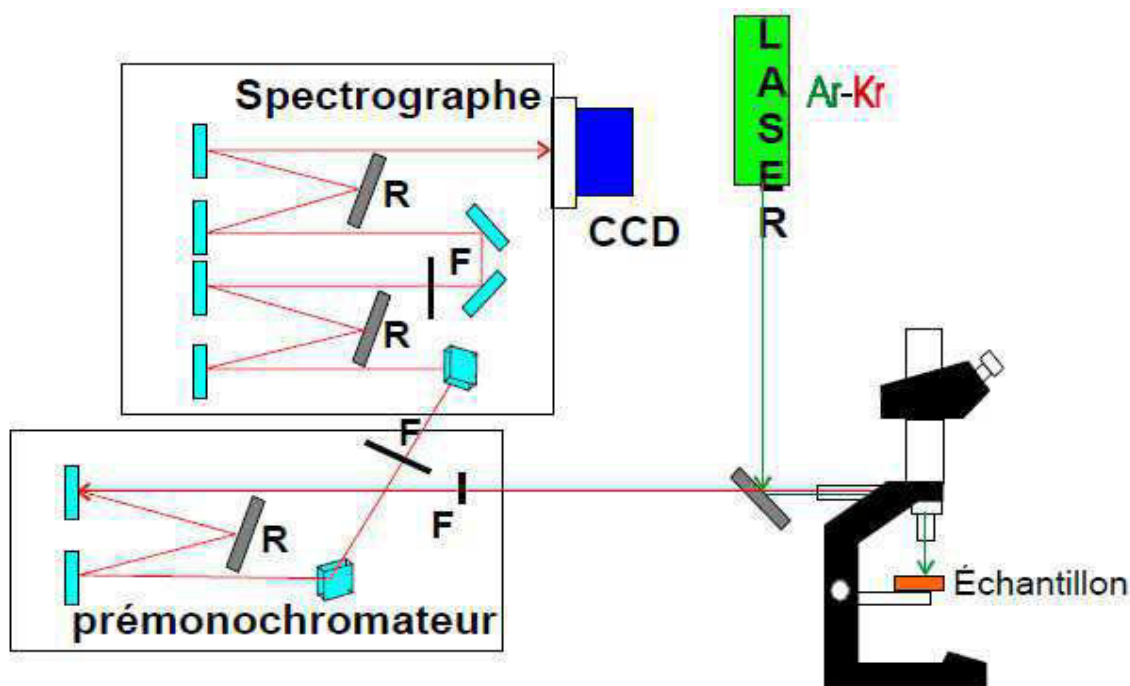


Figure II.15.a: Principe de fonctionnement du spectromètre Raman. F symbolise les fentes et R les réseaux holographiques.

Les mesures ont été réalisées par un appareil de type Labram O10 (Jobin-Yvon), figure II.15.a, équipé d'une caméra CCD et d'une source laser He-Ne (633 nm) avec une puissance nominale de 15mW, d'une source laser Argon (514,5nm) à 20mW et d'une source laser proche infra-rouge (785 nm), à 40 mW). Le laser est focalisé sur l'échantillon à travers un microscope (figure II.15.a). La tâche de focalisation a un diamètre de $1\mu\text{m}$ pour un

agrandissement de x10 à x100. La résolution spectrale est d'environ $1,1 \text{ cm}^{-1}$ en utilisant un réseau de diffraction 1800 traits/mm.

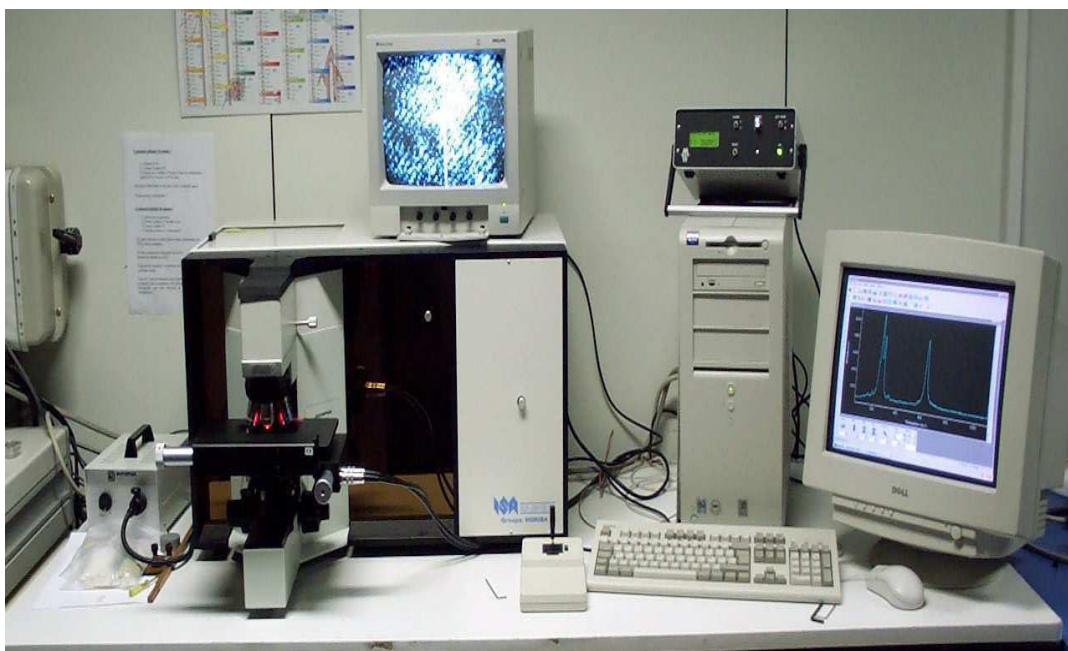


Figure II.15.b: Dispositif expérimental de retro-diffusion Raman (μ -Raman).

II.3.5 La photoluminescence

La photoluminescence est une technique optique permettant de caractériser les matériaux semi conducteurs et les isolants. Son principe de fonctionnement est en théorie relativement simple: on excite les électrons de la substance étudiée à l'aide d'un rayonnement (généralement monochromatique) et l'on détecte la lumière émise par cette dernière. En général, l'énergie de la lumière émise est plus faible que celle du rayonnement utilisé pour l'excitation. En pratique, l'intensité émise par les solides est souvent très faible. Il est donc nécessaire d'utiliser un laser comme source d'excitation de même qu'un système de détection performant [22].

L'excitation optique de l'échantillon est assurée par plusieurs longueurs d'onde. Pour les mesures de la photoluminescence continue, on utilise un laser He-Ne à 633 nm (20 mW). Tandis que, pour les mesures résolues dans le temps, on utilise un YAG doublé (532 nm), dont la durée du pulse est de 10 ns et le taux de répétition est de 10 Hz. La luminescence est recueillie à environ 45° de la normale à l'échantillon. La lumière émise par l'échantillon est collectée à l'aide d'un système afocal composé de deux lentilles, permettant d'optimiser le flux recueilli. La lumière collectée est ensuite analysée à l'aide d'un spectromètre (TRIAx

190-Jobin Yvon) qui disperse la lumière à l'aide de 3 réseaux de 600 traits/mm fixés à 500 nm, 1000 nm et 2000 nm dans le deuxième ordre. L'ouverture des fentes d'entrée et de sortie du spectromètre est réglée en fonction de la résolution désirée et du flux disponible. Un moteur pas-à-pas contrôlé par ordinateur permet de déplacer les réseaux.

Le montage expérimental de photoluminescence est représenté sur la figure II.16.

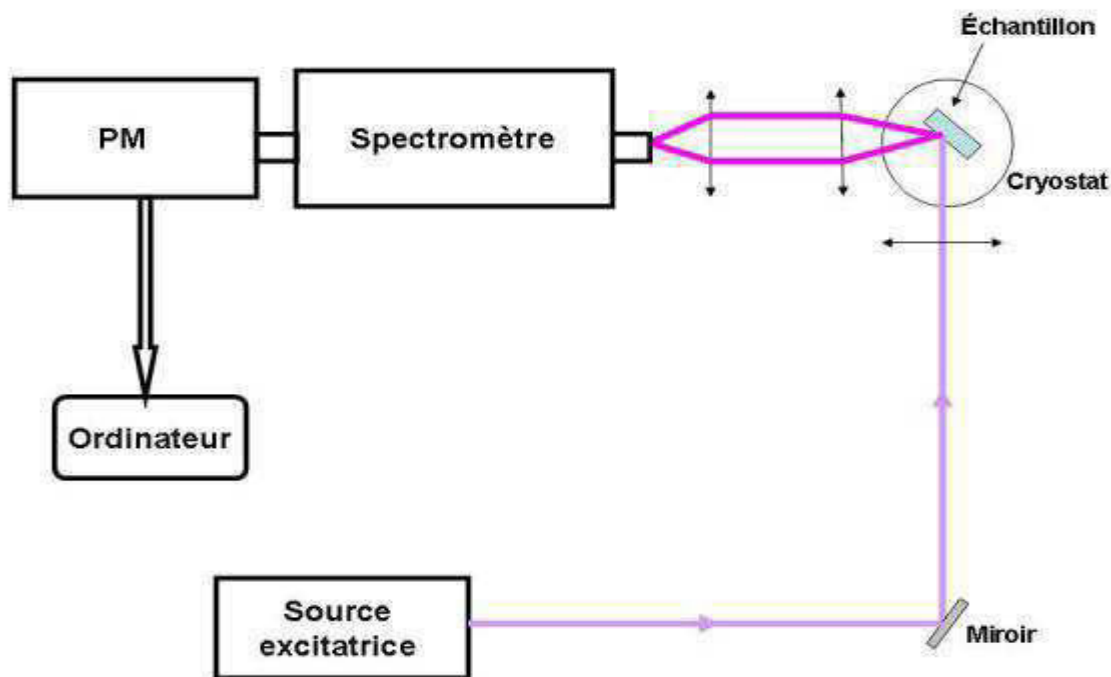


Figure II.16: Schéma de principe d'un montage de photoluminescence.

II.3.6 La spectroscopie d'absorption

La spectroscopie UV-VIS est utilisée pour mesurer la réflectance R et la transmittance T des matériaux. Ces deux propriétés dépendent de la longueur de la longueur d'onde utilisée. De là, il est possible de déterminer l'absorption qui est une propriété optique fondamentale à connaître d'un matériau en vue de son application et du choix des longueurs d'ondes utilisables. L'absorption d'un matériau est une propriété fondamentale à connaître avant son utilisation dans les dispositifs optoélectroniques ou lors de la caractérisation d'autres propriétés optiques. Elle apporte par exemple des renseignements importants dans la compréhension des propriétés photoréfractives et de modulations électro-optiques en fonction du dopage dans des matériaux dopés ou de la composition dans des matériaux purs [23].

La relation qui lie la réflectance (R) et la transmittance (T) est : $R+T+A=1$ où A représente l'absorbance.

Le spectromètre d'absorption, que nous avons utilisé est un spectromètre à transformée de Fourier de marque Bruker Optics (VERTEX 80v). Celui-ci possède deux sources ainsi que deux détecteurs afin de pouvoir travailler sur une grande gamme d'énergie. Il s'agit d'un spectrophotomètre double-voie. Sur une des voies, on place l'échantillon à étudier et l'autre voie sert de référence. Ce système permet d'obtenir des spectres corrigés des variations extrinsèques: réponse spectrale des sources, des détecteurs, fluctuations temporelles de l'intensité des sources etc. Le tout est contrôlé à l'aide d'un ordinateur [23] (Figure II.17).



Figure II.17: Dispositif expérimental de spectroscopie d'absorption.

II.3.7 Les mesures des propriétés diélectriques

Dans la connaissance d'un matériau diélectrique, les propriétés électriques principales qu'il est nécessaire de connaître sont [24]:

- Variation de la permittivité diélectrique en fonction de la température, pour différentes fréquences, ou en fonction de la fréquence, à température constante.
- Variation de pertes diélectriques, $\tan(\delta)$, en fonction de la température, pour différentes fréquences.

Les mesures diélectriques sont réalisées sur une pastille ayant la forme d'un disque de 12 mm de diamètre et d'1mm d'épaisseur. Après frittage, les deux faces de la pastille sont polies à sec à l'aide d'un papier abrasif ou d'une meule diamantée de fine granulométrie de l'ordre de 100 μm . Les faces de la pastille sont ensuite métallisées par une mince couche de laque d'argent, pour former un condensateur plan, puis séchée dans une étuve à 80°C. La capacité, donc la constante diélectrique (ϵ') et les pertes diélectriques ($\tan\delta$) correspondantes en fonction de la température sous différentes fréquences, du condensateur, ainsi formé, sont mesurées à l'aide d'un impédance-mètre opérant dans le domaine des fréquences allant de 20Hz à 1 MHz et sous faible niveau d'excitation de 1V induisant un champ électrique dans l'échantillon de 1kV/m. La céramique est insérée dans un four tubulaire de régulation thermique programmable à température contrôlée. L'ensemble (impédance mètre, four) est piloté automatiquement par un ordinateur (Figure II.18.a).



Figure II.18.a: Dispositif expérimental des mesures diélectriques.

La capacité d'un condensateur plan est liée à la constante diélectrique relative ϵ_r du matériau céramique le constituant par la formule:

$$C = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{S}{e} (\text{Faraday}) = \epsilon_r C_0 \quad (\text{II.2})$$

ϵ_0 : constante diélectrique absolue du vide avec $\epsilon_0 = 1/36\pi 10^9 (F/m)$

S : surface de métallisation

e : épaisseur du condensateur

Le diélectrique du condensateur n'est jamais parfait, c'est-à-dire qu'il présente une résistance de fuite R . De ce fait lors de l'application d'une tension sinusoïdale le courant traversant le condensateur comporte un terme capacitif I_C correspondant à l'impédance $1/jC\omega$ et un terme résistif i_s d'impédance R (Figure II.18.b).

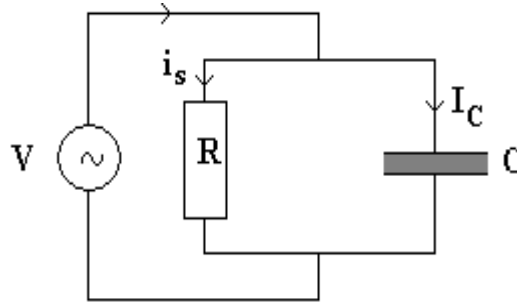


Figure II.18.b: Circuit équivalent d'un condensateur diélectrique avec pertes.

L'impédance du condensateur présentant une résistance de fuite est liée à sa capacité complexe C^* par la relation:

$$jC_0 \varepsilon^* \omega = j\omega(\varepsilon_r' - j\varepsilon_r'')C_0 = jC_0 \omega \varepsilon_r' + C_0 \omega \varepsilon_r''$$

$$\frac{1}{Z} = jC^* \omega = j\varepsilon_0 \varepsilon^* \frac{S}{e} \omega = jC\omega + \frac{1}{R} \quad (\text{II.3})$$

$$\text{Où } \varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' \text{ est l'expression complexe de la permittivité.} \quad (\text{II.4})$$

$$\text{On déduit donc} \quad C = C_0 \varepsilon_r' \quad (\text{II.5})$$

$$\text{et} \quad \frac{1}{R} = \omega C_0 \varepsilon_r'' \quad (\text{II.6})$$

$$\text{avec} \quad C_0 = \varepsilon_0 \frac{S}{e} \quad (\text{II.7})$$

La résistance du schéma équivalent au condensateur avec un diélectrique représente les pertes diélectriques dans ce dernier; elle dépend de la fréquence appliquée. En réalité, une partie de cette conductance correspond à la conductance intrinsèque du matériau $1/r$, et l'autre partie $C''\omega$ est due aux phénomènes de dissipation dans le diélectrique. Son expression:

$$C''\omega = \omega C_0 \varepsilon'' = \frac{1}{R} - \frac{1}{r} \quad (\text{II.8})$$

La tangente de l'angle de perte est définie par le rapport de l'intensité du courant dû aux pertes diélectriques à l'intensité circulant dans le condensateur (Figure II.18):

$$\tan(\delta) = \frac{i_s}{I_c} = (\omega RC)^{-1} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (\text{II.9})$$

II.4 La synthèse des matériaux

Les recherches sur les matériaux et leur synthèse sont très importantes et en progression depuis le milieu du XX^{ème} siècle. Parmi les matériaux de grande importance dans le domaine d'application ou pour la recherche on trouve les matériaux dits Laser ou optiques.

Par matériaux Laser il est généralement entendu des cristaux, des fibres, des polymères et des verres inorganiques mais également organiques... susceptibles d'émettre un effet laser ou présenter des effets non linéaires permettant de créer des guides d'ondes, des modulateurs électro-optiques, des doubleurs, tripleurs, quadrupleurs de fréquences.... Les chercheurs et ingénieurs recherchent souvent des cristaux dopés principalement par des ions de terres rares ou des ions de transitions susceptibles de modifier les propriétés optiques des matériaux dans le but de les améliorer, ou pour émettre un rayonnement laser à longueur d'onde fixe comme le grenat YAG dopé Nd³⁺ émettant à 1064 nm ou pour émettre à des longueurs d'ondes variables dans l'UV, le visible ou l'IR [25].

Une partie importante du développement des matériaux optiques modernes a pour origine les méthodes et techniques de synthèse de ces matériaux. Nous comprenons alors tout l'intérêt porté à ces techniques de synthèse des matériaux sous différentes formes.

Les techniques de croissance de monocristaux sont limitées à quelques méthodes. Ces méthodes mettent en général des techniques, systèmes et appareillages complexes et coûteux. Nous essayerons, dans cette partie de présenter brièvement les principales techniques de synthèse des matériaux optiques (monocristaux et fibres).

II.4.1 La technique de tirage de cristaux de Czochralski

Aujourd'hui de nombreux monocristaux de qualité optique sont tirés industriellement sous air par la technique Czochralski à partir d'un chauffage inductif, en creusets de platine. Elle consiste à cristalliser le matériau à partir de sa phase liquide en trempant à la surface du

bain fondu un germe monocristallin orienté du cristal à obtenir. Le bain se solidifie sur le germe légèrement plus froid. Le cristal formé est extrait en tirant lentement ce germe vers le haut. Des creusets en Iridium (Ir) ou en Platine dopé Rhodium (Pt-Rh) sont parfois utilisés lorsque la température du bain nécessite d'être supérieure à 1350 °C correspondant à la limite d'utilisation des creusets en platine. Néanmoins, il y a un risque de diffusion de ces métaux dans le bain et dans les cristaux ainsi tirés.

Le contrôle parfait des paramètres vitesse de croissance, composition du liquide, gradients de température à l'interface liquide-solide et orientation du germe est primordiale pour assurer une grande qualité optique.

Un appareillage Czochralski est généralement composé de 2 parties: une partie supérieure supportant la tête de tirage et une partie inférieure où se trouve le creuset, chauffé par induction haute fréquence (figure II.19). L'ensemble doit pouvoir travailler aussi bien à l'air ambiant que sous gaz inerte ou sous vide.

Les vitesses de croissance utilisées dans la technique Czochralski sont de l'ordre de quelque mm/heure pour les matériaux non dopés. En cas de dopage, notamment en vue d'un effet laser (néodyme dans YAG par exemple), il est nécessaire de diminuer fortement cette vitesse jusqu'à quelques dixièmes de mm par heure [26]. Cette réduction a pour effet d'éviter les défauts liés à des phénomènes locaux de surfusion (appelés striations) et d'obtenir une concentration en dopant la plus homogène possible dans le cristal. Ce problème est particulièrement critique dans le cas de substitutions de cations ayant des rayons ioniques très différents. Pour certains cristaux particulièrement sensibles aux chocs thermiques (LiNbO_3 ou LaTiO_3 par exemple), un four auxiliaire de recuit peut être ajouté [27]. En fait les conditions de croissance dépendent fortement des cristaux étudiés.

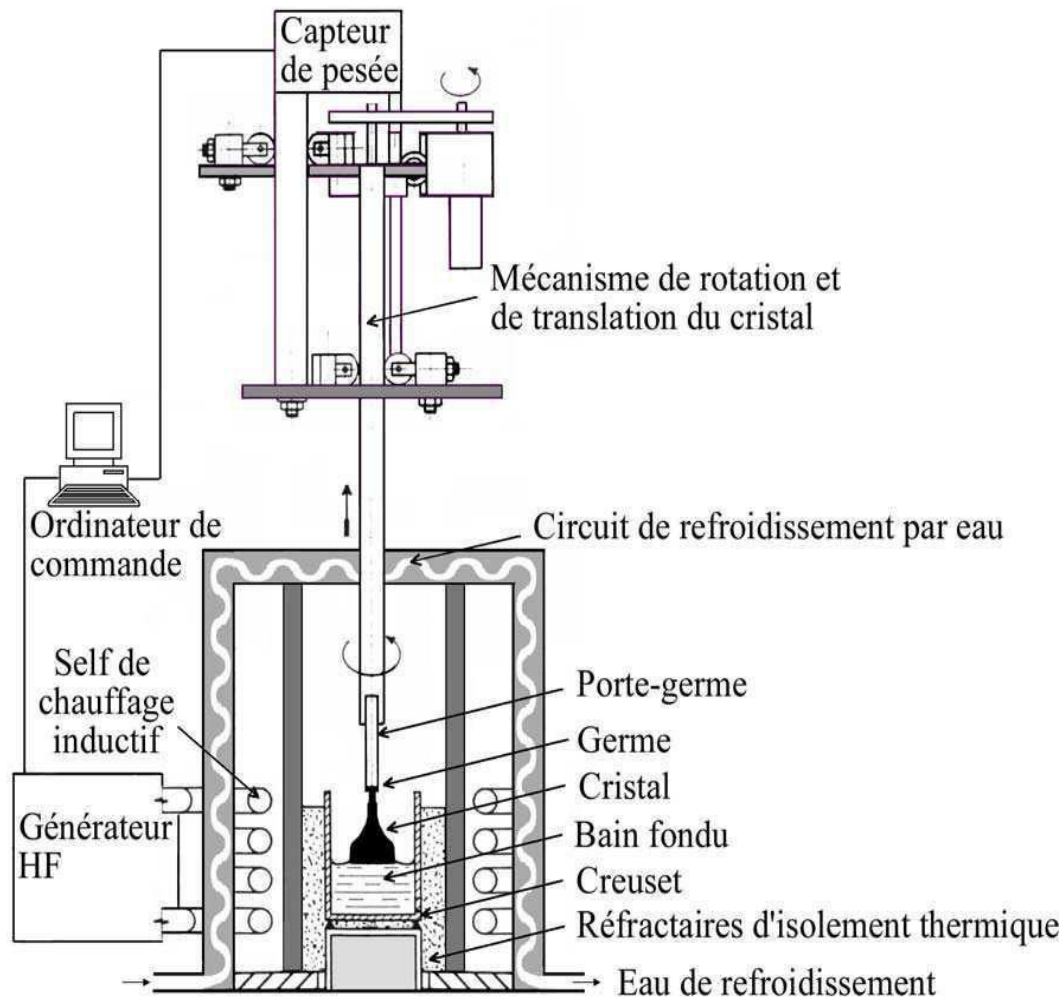


Figure II.19: Principe de la méthode de tirage Czochralski.

II.4.2 La technique de croissance Bridgman-Stockbarger

La méthode Bridgman-Stockbarger ou méthode Bridgman consiste à abaisser lentement un bain fondu dans un gradient de température faisant passer le bain de l'état liquide à l'état solide. À l'origine la méthode Bridgman consistait à réaliser une croissance sous tubes horizontaux. L'appellation Bridgman a été donnée à la croissance en creusets verticaux qui peut être réalisée sous différentes configurations thermiques (Figure II.20).

Cette méthode est particulièrement adaptée à une cristallisation industrielle : gros cristaux, cristaux en forme ou plusieurs cristaux simultanément. Parmi les cristaux pour l'optique, outre les fluorures (LiYF_4 , MgF_2 , CaF_2 , BaF_2 ...), quelques monocristaux d'oxydes peuvent également être obtenus par méthode Bridgman (PZN-PT , YAlO_3 , ...) [28]. Suivant

la nature du matériau et du creuset, il est possible d'obtenir par la méthode Bridgman, des monocristaux de forme, simple, cylindres, parallélépipèdes etc.

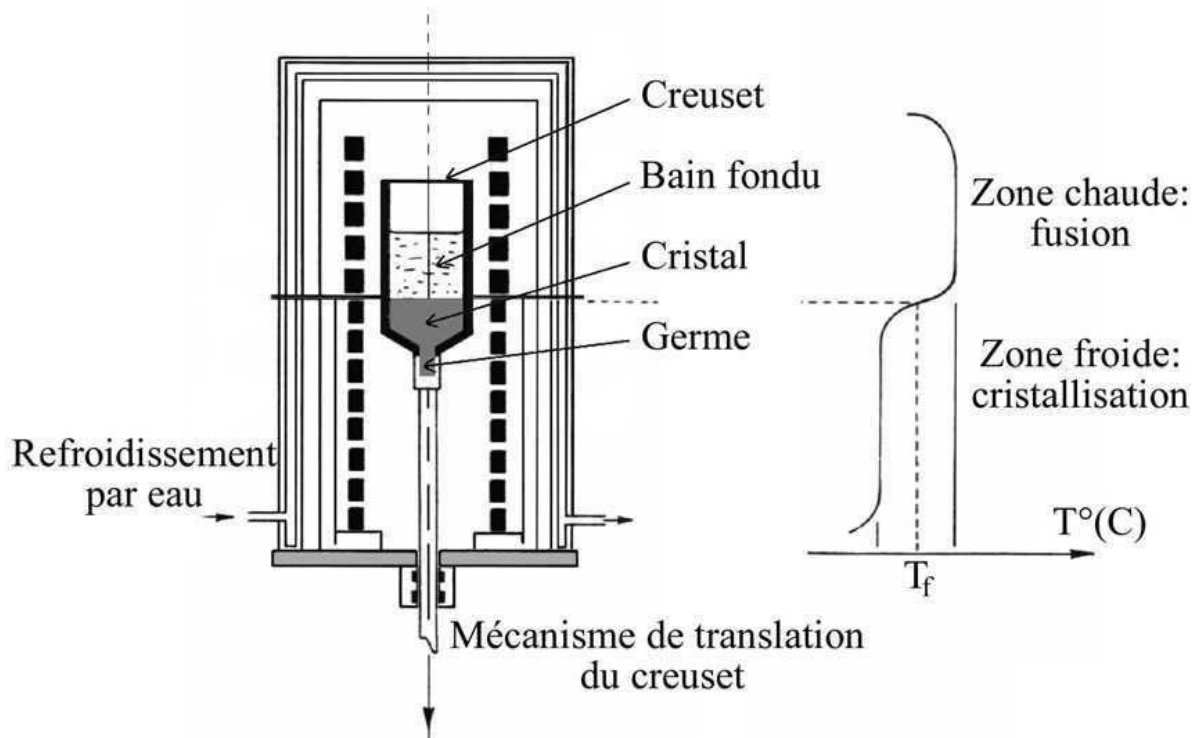


Figure II.20: Principe de la méthode de tirage Bridgman.

II.4.3 Les méthodes de croissance de fibres cristallines

Le terme fibre inclut tout matériau tel que les filaments ou fils dont le diamètre varie de quelques μm jusqu'au mm et possédant un ratio Longueur / Diamètre très grand. Si les fibres de verres appartiennent aujourd'hui au domaine des matériaux courants, les fibres cristallines et particulièrement monocristallines restent des matériaux spécifiques de haute technicité. Elles apparaissent ainsi comme des systèmes très spécifiques dont les caractéristiques thermiques, mécaniques et optiques deviennent remarquables. Les fibres monocristallines présentent aujourd'hui de nombreuses perspectives d'application dans le domaine de l'opto-électronique et de la micro-optique. Des fibres sont ainsi utilisées comme éléments laser ou amplificateurs prometteurs ainsi que pour des applications de transmission et de traitement des données dans le domaine des télécommunications tout-optique, ou pour des applications de capteurs optiques. Du fait également de la croissance rapide des fibres obtenue avec les techniques que je vais présenter maintenant, elles permettent d'obtenir en peu de temps un

grand nombre de cristaux de qualités structurales et optiques identiques voire meilleures que ceux obtenus par les méthodes de croissances classiques comme Czochralski ou Bridgman et permettent ainsi l'optimisation de la composition et du dopage des cristaux. Aux vues des propriétés intéressantes des fibres cristallines, les recherches scientifiques ont été principalement concentrées sur l'amélioration des techniques de croissance en vue de l'obtention de cristaux à hautes performances [29].

Les deux principales techniques pour la croissance de fibres monocristallines, qui ont toute deux l'avantage d'être très rapide et permettent d'obtenir des fibres de bonnes qualités optiques sont : la technique de la zone flottante sous chauffage laser (Laser Heated Pedestal Growth : LHPG) et la technique de la microgoutte pendante ou par tirage capillaire micro-pulling-down (μ -PD), que nous avons utilisé au cours de ce travail.

La croissance cristalline par la technique LHPG

La technique LHPG dérive de la méthode de fusion de zone et a été mise au point par Feigelson au début des années 80 [30,31]. Une zone fondue est créée au sommet d'un barreau source de composition déterminée au moyen d'une source laser CO₂ infrarouge de forte puissance. Le faisceau laser est dispersé puis focalisé en un point chaud à l'aide d'une série de miroirs réfléchissants. Un germe est alors mis en contact avec cette zone fondue qui est maintenue par les seules forces de tension superficielle ; une fois l'équilibre thermique établi entre le germe, le barreau source et la zone fondue, c'est à dire lorsque l'interface de cristallisation entre le germe et le liquide est parfaitement plane, le tirage peut alors commencer. Le dispositif de focalisation du faisceau et de tirage est illustré par la figure II.21.

Les avantages de la méthode LHPG sont nombreux. C'est une méthode d'élaboration rapide et relativement peu coûteuse, comparativement par exemple à un banc de tirage Czochralski), et qui de plus nécessite peu de matière première. L'absence de creuset évite toute contamination du cristal et l'utilisation de vitesses de déplacement rapides permet d'élaborer des cristaux de même composition que le barreau source. En revanche une vitesse de croissance trop élevée est préjudiciable à la qualité cristalline. Néanmoins, cette technique reste une technique de tirage et le coefficient de ségrégation des différents éléments du barreau source influencera la composition finale de la fibre ainsi tirée. Ce coefficient est en général toujours inférieur à 1 dans cette technique (comme dans la technique Czochralski pour les cristaux massifs).

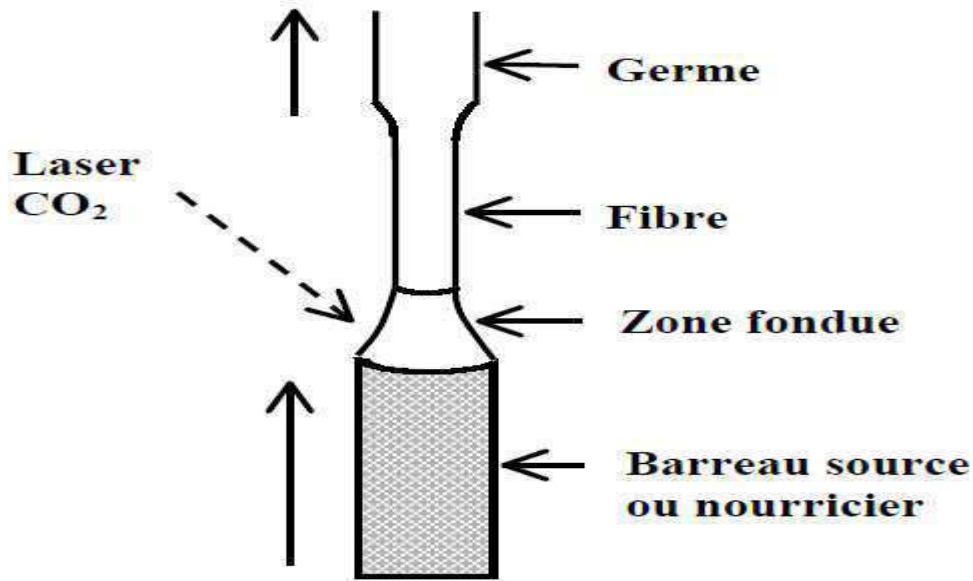


Figure II. 21: Principe de la technique LHPG.

La qualité de la fibre dépend du contrôle de plusieurs paramètres :

- la composition et la densification du barreau source.
- le centrage correct du barreau et du germe (centrage manuel).
- la puissance délivrée par le laser et sa stabilité.
- les vitesses de tirage du germe et du barreau source.

La croissance cristalline par la technique μ -PD

La technique de la microgoutte pendante ou micro-pulling down, μ -PD a été développée par Ricard et al. à la fin des années 60 [32]. Cette méthode, reprise et améliorée par le Professeur Fukuda à l'Université Tohoku de Sendai (Japon) [33] consiste à faire croître une fibre monocristalline à travers un capillaire comme présenté dans la figure II.22.a. Elle présente l'intérêt de permettre de tirer des fibres cristallines de grande longueur à travers un capillaire pour des diamètres allant de 300 microns jusqu'au millimètre. La qualité cristalline des fibres est supérieure à celle des cristaux massifs issus des techniques conventionnelles (Czochralski, Bridgman), avec en particulier, la possibilité au moment du tirage d'avoir un contrôle accru de la composition et du dopage. En effet, contrairement aux méthodes Czochralski pour les cristaux massifs et la première méthode LHPG de tirage de fibres cristallines, la méthode μ -PD assure une composition de la fibre égale à celle du bain (sauf dans le cas de l'évaporation d'un élément), c'est à dire un coefficient de ségrégation égal à 1

pour l'ensemble des composants du bain. Cette propriété de la méthode μ -PD permet entre autre de la bonne qualité, des taux de dopages très élevés, impossible à atteindre avec les précédentes techniques [34-36]. Par ailleurs, la géométrie radiale de la fibre cristalline qui est définie par la forme du capillaire du creuset utilisé lors du tirage permet d'envisager la réalisation de diverses applications sans préparation lourde (découpe, polissage) comme cela pourrait être le cas pour la réalisation de modulateurs électro-optiques.

Le matériau est fondu par chauffage résistif (ou inductif) puis est tiré vers le bas à travers le capillaire à partir d'un germe qui donne l'orientation au cristal formé, la forme de la section de la fibre étant celle du capillaire (Figure II.22.b).

Le banc de croissance proprement dite comprend :

- ✓ un ensemble de creusets et capillaires (Platine (Pt), Iridium (Ir), Rhodium (Rh), Rhénium (Re) ou Platine-Rhodium (Pt-Rh)).
- ✓ un dispositif de chauffage résistif pour la fusion du matériau source.
- ✓ un micro four localisé ou « after heater » servant à contrôler les gradients de température durant le tirage à la sortie du capillaire.
- ✓ un four de recuit afin d'homogénéiser progressivement les températures.

À ces dispositifs thermiques de base s'ajoutent les équipements de contrôle et d'optimisation de tirage:

- ✓ contrôle thermique et régulation des températures et gradients thermiques.
- ✓ positionnement géométrique et vitesse de tirage.
- ✓ atmosphère, dispositifs de pompage et alimentation en gaz.

La forme et la nature du creuset dépendent de la température de fusion du matériau. Pour les composés qui ont des températures de fusion voisines de 1300°C la croissance s'effectue dans un creuset en platine. Cette limite de température ne correspond pas à la température de fusion du platine (1768 °C) mais correspond à une limite expérimentale au delà de laquelle, il y a rupture de la feuille de platine constituant le creuset. Au delà, et jusqu'à 1700°C le tirage s'effectue dans un creuset Pt-Rh (5%). Pour les matériaux ayant une température de fusion supérieure avoisinant par exemple les 2500°C la croissance se réalise dans un creuset en iridium ou en rhénium. Enfin les fibres peuvent être tirées sous atmosphère contrôlée dans certains bancs de tirage lorsque le dispositif est placé dans une enceinte fermée.

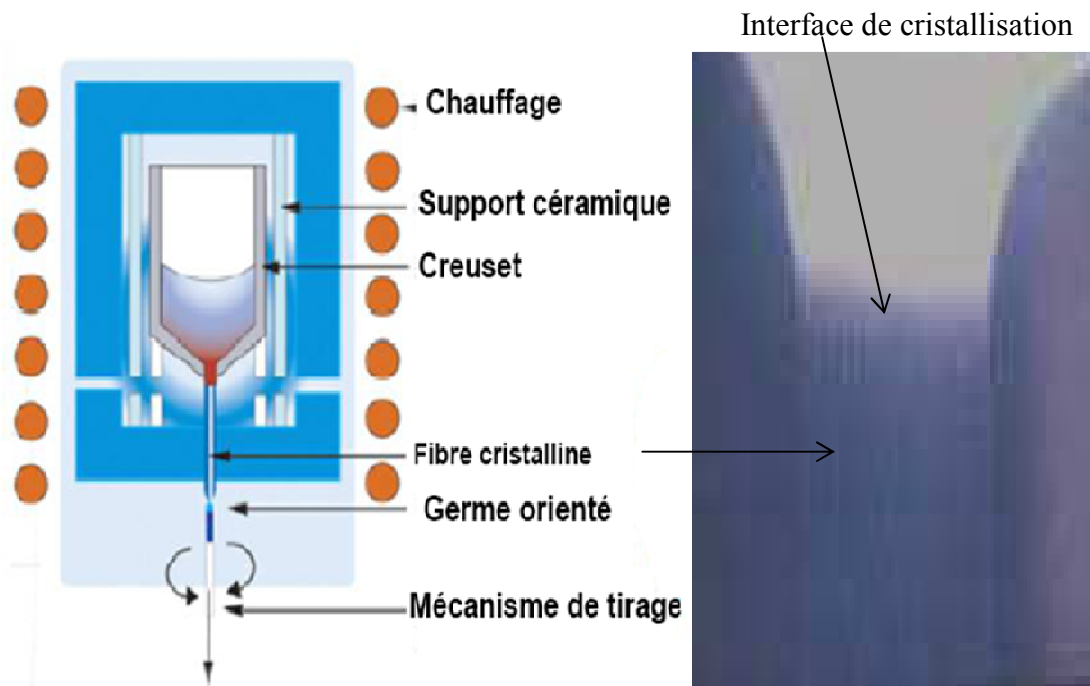


Figure II. 22.a: Principe de la technique micro-pulling down.

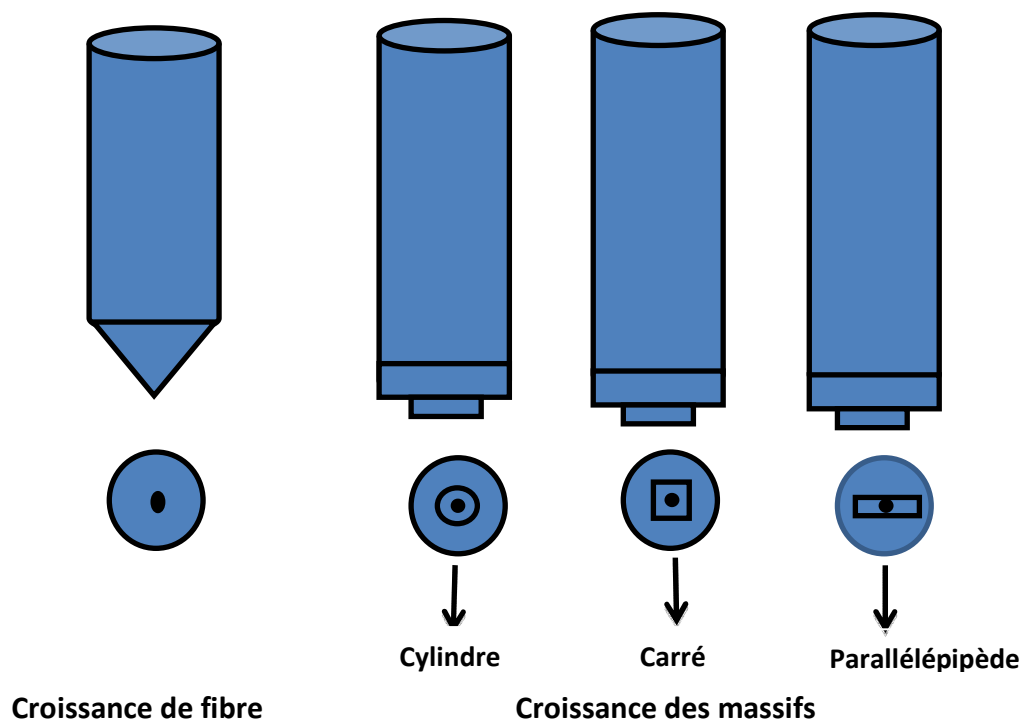


Figure II.22.b: Formes des fibres pouvant être obtenues par la méthode Micro Pulling Down liées aux formes du capillaire.

Durant le tirage, la géométrie de l'interface liquide-solide et l'épaisseur de la zone fondue doivent être contrôlées. Dans le cas d'une désorientation de la fibre cristalline par

rapport à l'axe de croissance, cette dernière peut être ajustée vers sa position initiale par inclinaison du germe. Son diamètre dépend de celui du capillaire micrométrique (100 μ m à 1mm) ainsi que de la vitesse utilisée. Sa longueur dépend de la quantité initiale de matière que contient le creuset (quelques cm³) et du diamètre de la fibre.

L'une des caractéristiques importantes de cette technique est la possibilité de jouer grandement sur la vitesse de croissance. En effet le rapport très important entre la surface du cristal et son volume permet une meilleure évacuation des défauts et donc un tirage beaucoup plus rapide que dans les techniques de croissance de matériaux massifs.

Les principaux avantages de la technique μ -PD sont les suivants:

- ✓ Les gradients de température sont contrôlés au niveau de l'interface solide-liquide ce qui réduit la formation de défauts.
- ✓ Le Contrôle de la forme de l'interface liquide-solide.
- ✓ Les coefficients de ségrégation sont pratiquement égaux à l'unité si les vitesses de tirage sont suffisamment élevées.
- ✓ Possibilité d'utiliser des concentrations en dopants très élevées dans le cristal. Les cations peuvent être figés dans le solide en raison des vitesses de tirage élevées et l'absence de seconde phase, ce qui permet d'élaborer des cristaux non congruents.
- ✓ La forme des fibres est contrôlée, ce qui n'est pas le cas pour d'autres techniques.
- ✓ Fabrication manuelle nos creusets (figure II.23), ce qui réduit considérablement le coût du matériel et nous permet de lui donner une forme spéciale en fonction des caractéristiques du liquide (mouillabilité, viscosité....).
- ✓ Possibilité de faire croître des fibres de grande longueur de l'ordre du mètre.
- ✓ Rapidité de la croissance, ce qui réduit le coût des cristaux par rapport à d'autres techniques.
- ✓ Grande stabilité du diamètre des fibres.

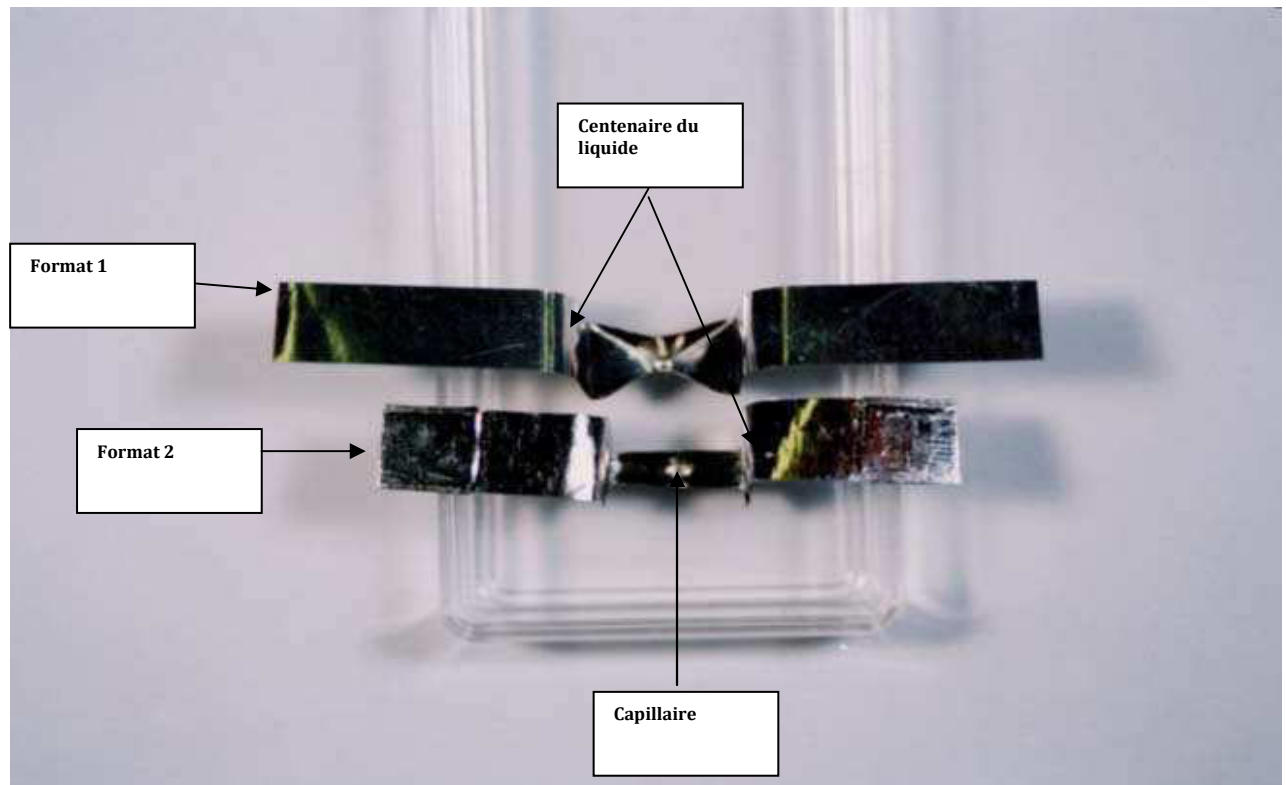


Figure II.23: Creusets en platine conçus manuellement pour un tirage par chauffage résistif.

La figure II.24 montre le banc de tirage μ -PD du LMOPS utilisé lors de ce travail.



Figure II.24: Appareillage μ -PD.

(1: Caméra CCD – 2: Pyromètre – 3: After-heater – 4:Germe – 5: micro-déplacements)

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les méthodes de préparation, élaboration et mise en forme des céramiques.

Ensuite nous avons présenté les techniques de base utilisées pour les caractérisations des propriétés physiques des matériaux.

Finalement nous avons présenté les techniques de croissances cristallines utilisant les céramiques comme matériaux de base dont la technique de croissances de fibre cristalline par la méthode de la microgoutte pendante utilisée dans ce travail.

Cette étude sur ces trois aspects de la science des matériaux, élaboration de céramiques, caractérisations et croissances cristallines, montre l'étendue de cette science mais également les énormes possibilités qu'elle offre en terme de faisabilité de nouveaux cristaux tant par leur composition, leur dopage ou leur forme. Cette étude montre également la nécessité d'une bonne maîtrise de l'ensemble du processus de synthèse-caractérisation-croissance pour obtenir des matériaux de qualité, aux propriétés attendues et contrôlées en vue de leur intégration dans des dispositifs

Références

- [1] E.Boucher. Elaboration et caractérisation de céramique PZT BI-Substituée et Modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique. Thèse doct. INSA Lyon, 13 Décembre 2002.
- [2] H.Mostaghaci, and R.J.Brook. Ceram.Trans.J, Vol 84, p 203, (1985).
- [3] B. Guiffard . Elaboration et caractérisation de céramique ferroélectrique de type PZT Flouré. Thèse doct, INSA Lyon.01, October 1999.
- [4] Carma, Les céramiques industrielles applications industrielles et développements potentiels dans les Alpes-Maritimes. Rapport, octobre 1999.
- [5] D. Gendron, Etude numérique et expérimentale du frittage à l'échelle du grain, thèse doct, université Bordeaux I, 28 Septembre (2001)
- [6] C.J .Brinker, G.W. Scherer, Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, 1990.
- [7] F.Z. Fadil, T. Lamcharfi, F. Abdi, and M. Aillerie, Cryst. Res. Technol. 46, 4, 368 – 372 (2011)
- [8] T. Lamcharfi, S. Sayouri, M. Zenkouar, E. Ech-chamikh, A. Outzourhit, D. Mezzane, L. Hajji. Phys. Chem. News, Vol 23, 79-83 (2005).
- [9] W.I. Dawson , “Hydrothermal Synthesis of Advanced ceramic powders”,Am.ceram. Soc. Bull, Vol 67 (10) 1673-78 (1988).
- [10] L.Eyraud, P. Eyraud, F. Bauer, Current research in the Field of PZT ceramic and ferroelectric polymers Adv , ceram, Mater, vol. 1, n°3, p 222-231 (1986).
- [11] G. Xu, W. Weng, J. Yao, P. Du, G. Han. Microelectronic Engineering Vol 66. 568–573 (2003).
- [12] F.Z. Fadil, M. Aillerie, T. Lamcharfi, F. Abdi, Cermics International 37, 2281-2285 (2011)
- [13] J. Lee, m. Xue, D. m. Wan and J. Wang. Published by Elsevier Science Ltd, Vol. 47, n° 9, pp. 2633- 2639 (1999).
- [14] L. B. Kong , J. Maa, W. Zhub and O. K. Tanb .Scripta mater. Vol 44, p 345–350 (2001).
- [15] Z.J. Xu, R.Q. Chu, G.R. Lia, X. Shaob, Q.R. Yina. Materials Science and Engineering, p 113-118 (2004).
- [16] J .AMAMI. Synthèses et caractérisation spectroscopique par sondes structurales de terres rares luminescentes (Yb³⁺, Eu³⁺) des nanopoudres et des monocristaux pour l'optique. Thèse doct, Université Lyon I, 25 Avril (2002).
- [17] H. D. Liese. Appl. Spectr.Vol 24.1478 (1978).
- [18] D. Kobor. Synthèse. Dopage et Caractérisation de Monocristaux Ferroélectriques Type PZN-PT par la méthode de Flux .Thèse doct. INSA de Lyon, 15 décembre 2005

- [19] F. Abdi, M.D. Fontana, M. Aillerie, P. Bourson, *Applied Physics A*, 83, 3, 427-434 (2006)
- [20] S.M. Kostritskii, P. Bourson, M. Aillerie, M.D. Fontana, D. Kip, *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 82, 423-430 (2006)
- [21] F. Abdi, M. Aillerie, P. Bourson, M. D. Fontana, *J. of Appl. Phys.* 106, 033519 (2009)
- [22] F. Lhommé, P. Bourson, K. Polgar, M. Aillerie & M. D. Fontana, *Radiation Effects and Defects in Solids*, 150, 265-269 (1999)
- [23] A. Harhira, Photoluminescence polaron dans le niobate de lithium: Approche expérimentale et modélisation Thèse doct Université Metz, 29 octobre (2007)
- [24] A. B. Von Hippel, « Les diélectriques et leurs applications » Dunod, Paris, (1961).
- [25] Rapport d'activité 2002–2005, UMR CNRS n°5620, Laboratoire de physico-chimie des Matériaux Luminescents.
- [26] R.F. Belt, R.C. Puttbach et D.A. Lepore, *J. Cryst. Growth*, Vol 13/14 (1972) 268.
- [27] C.D. Brandle et D. C. Miller, *J. Cryst. Growth*, Vol 24/25 (1974) 432.
- [28] M. Matsushita, Y. Tachi, K. Echizenya, *J. of Crystal Growth*, vol, 237-239, p 853-857 (2002).
- [29] E. H. Abdesslem, Croissance, caractérisations structurales et analyses spectroscopiques de fibres monocristallines de la famille des niobates LiNbO_3 (LN), $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (BNN) et $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN) à propriétés non linéaires. thèse de doct, Université Metz, 18 juin (2004).
- [30] R.S. Feigelson., W.L. Kway and R.K. Route, *Proc. SPIE* Vol 484 (1984) 133.
- [31] M. Fejer, J.L. Nightingale, G.A. Magel, R.L. Byer., *Rev. Sci. Instrum.* vol 55 (1984) 1791.
- [32] J. Ricard, Brevet d'invention, Vol n° 2, 321- 326 (1975).
- [33] D.H Yoon. and T. Fukuda, *Journal of Crystal Growth*, Vol 144, 3-4, 2 (1994), 201.
- [34] P. Bourson, M. Aillerie, M. Cochez, M. Ferriol, Y. Zhang & L. Guilbert, *Optical Materials* 24, 111-116 (2003).
- [35] N. Kozhaya, M. Ferriol, M. Cochez, M. Aillerie, and A. Maillard, *Opt. Mat.* 33, 11, 1621-1625 (2011)
- [36] A. Ruso, M. Aillerie, N. Fressengeas, M. Ferriol, *Appl Phys B*, 95, 573–578 (2009)

CHAPITRE III

ELABORATION ET CARACTERISATION DU TITANATE DE PLOMB DOPE MG (PT :MG)

Ce chapitre présente nos travaux réalisés dans le développement d'une nouvelle famille de matériaux de la famille du titanate de plomb. En effet, dans le but de minimiser la distorsion du réseau du titanate de plomb qui limite l'utilisation de ce matériau à l'état non dopé dans les secteurs de l'électronique et de microélectronique, nous avons dopé par le magnésium pour obtenir des céramiques stables mécaniquement.

Dans ce chapitre, nous commencerons par une étude bibliographique sur les propriétés physiques et structurales du titanate de plomb PbTiO_3 . Ensuite, nous détaillerons le procédé sol-gel que nous avons adopté pour la préparation de nos céramiques PT:Mg et nous présenterons et interpréterons les résultats obtenus des caractérisations par DRX, MEB, IR, Spectroscopie Raman, et les mesures diélectriques.

III.1 Les propriétés du titanate de plomb, PbTiO₃

III.1.1 Les propriétés structurales de PbTiO₃

Les matériaux ferroélectriques, en particulier les dérivés du titanate de plomb PT, sont utilisés dans l'industrie de l'électronique, sous forme de céramiques massives ou de monocristaux, ou couches minces. Le titanate de plomb, ou PT, cristallise dans la structure type pérovskite présentée dans le chapitre I. A température ambiante, le PT est un matériau ferroélectrique de structure quadratique. Il présente une transition de phase à 490°C (point de Curie assez élevé), passant ainsi de la phase ferroélectrique vers une phase non polaire paraélectrique de symétrie cubique. Le PT présente une permittivité diélectrique très élevée, et des propriétés piézoélectriques et pyroélectriques remarquables.

Le diagramme binaire de PbO-TiO₂ (figure III.1) [1], montre que la formation de PbTiO₃ a lieu à partir d'une température de calcination relativement basse de 360°C. Ce diagramme indique aussi qu'un rapport molaire de PbO/TiO₂ doit être rigoureusement maintenu égal à l'unité pendant la phase de préparation pour éviter la naissance d'autres phases parasites telles que PbO ou TiO₂.

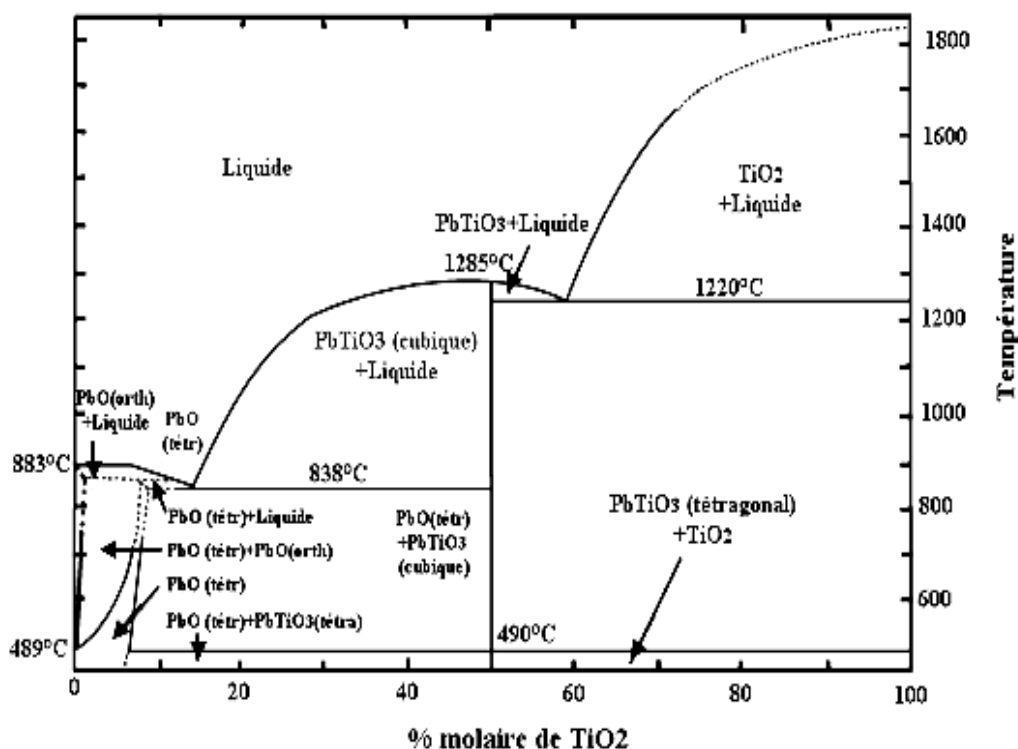


Figure III.1: Le diagramme binaire du système PbO-TiO₂.

La maille élémentaire du titanate de plomb est un exemple typique de la structure pérovskite. Dans sa configuration la plus simple, l'arrangement atomique de cette structure peut être décrit à partir de la maille cubique (figure III.2). L'empilement des atomes est tel que les sommets du cube sont occupés par les cations Pb^{2+} de coordinence 12 (site A), le centre est comblé par l'ion Ti^{4+} de coordinence 6 et les oxygènes sont placés dans les centres des faces. Les ions d'oxygènes forment un octaèdre BO_6 au centre duquel est placé l'ion Ti^{4+} . Ces octaèdres sont reliés par les sommets et forment un réseau tridimensionnel. La structure pérovskite peut être reconstruite à partir de cet arrangement comme le montre la figure III.3.

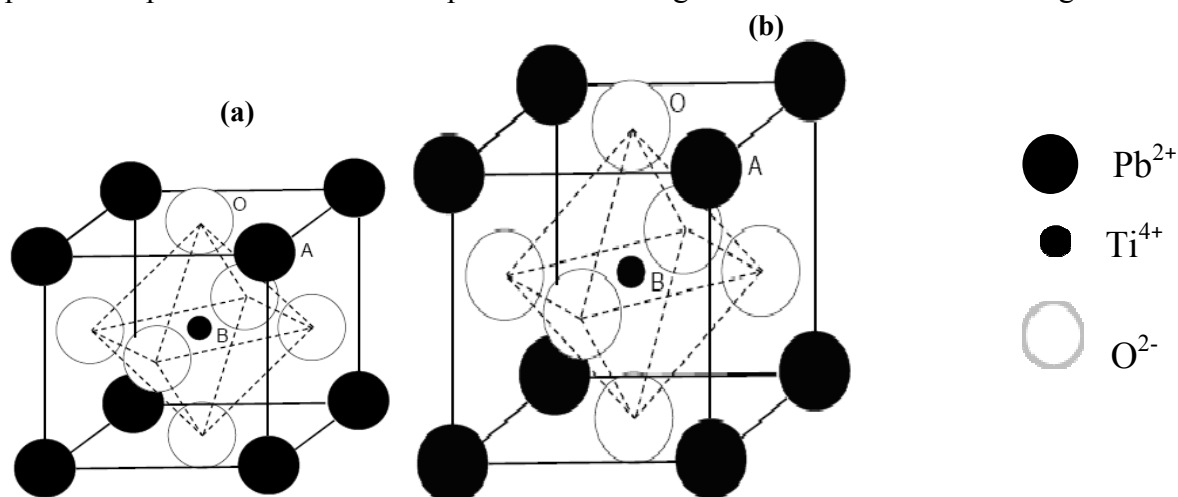


Figure III.2: Structure PbTiO_3 , (a) : maille cubique en phase paraélectrique ($T_c < T$), (b): maille tétragonale en phase ferroélectrique ($T < T_c$).

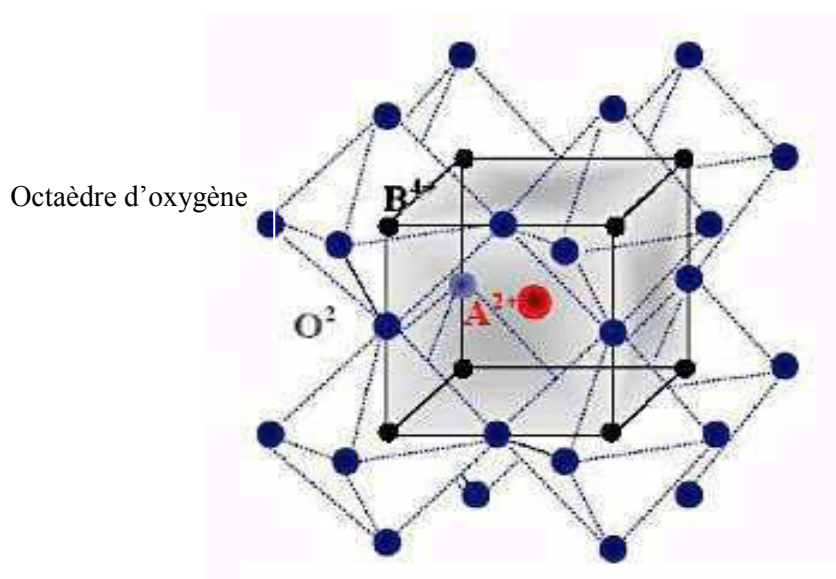


Figure III.3: Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres BO_6 .

L'évolution thermique des paramètres cristallins du titanate de plomb est représentée dans la figure III.4.a [2]. La température de Curie T_c (490°C) représente la température de transition de la phase quadratique (état ferroélectrique) à la phase cubique (état paraélectrique).

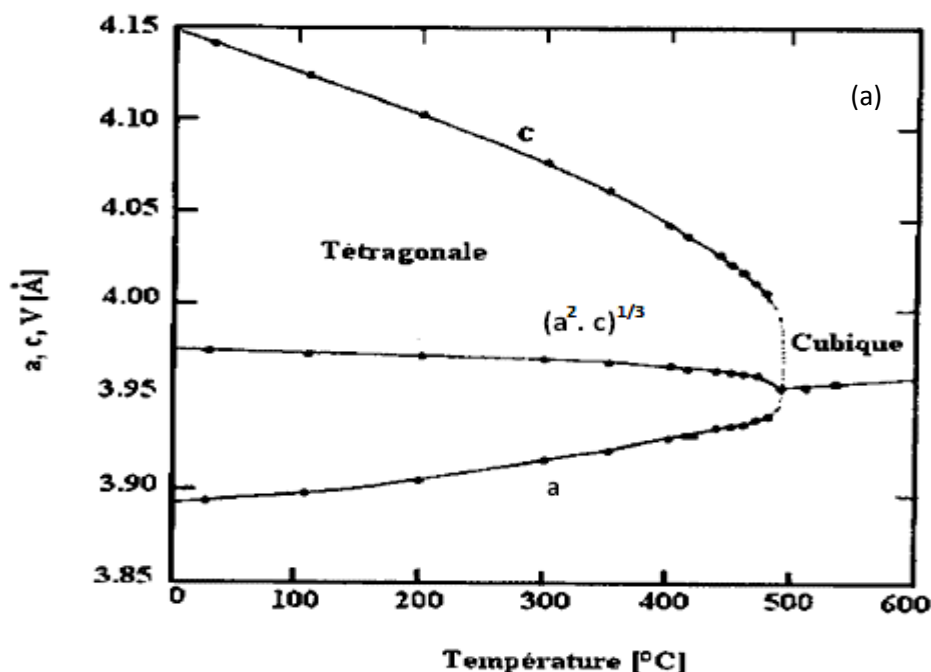


Figure III.4.a: Evolution des paramètres de maille de PbTiO_3 en fonction de la température [2].

Le passage paraélectrique-ferroélectrique est accompagné d'une augmentation du volume de la maille élémentaire (figure.III.4.c) et d'un déplacement ionique important ($0.3\text{\AA}^\circ$ pour Ti^{4+} et $0.47\text{\AA}^\circ$ pour Pb^{2+}). Le changement brusque du rapport de la quadraticité c/a de la valeur voisine de l'unité à une valeur largement supérieure (1.064), en passant par la transition (figure III.4.b), induit une forte distorsion du réseau cristallin et le matériau devient anisotrope [3]. Ceci est à l'origine du problème de craquage de ce matériau pendant le processus de frittage (étape de refroidissement). Ce problème néfaste est parmi les facteurs qui limitent l'utilisation de cette céramique à l'état non dopé [3].

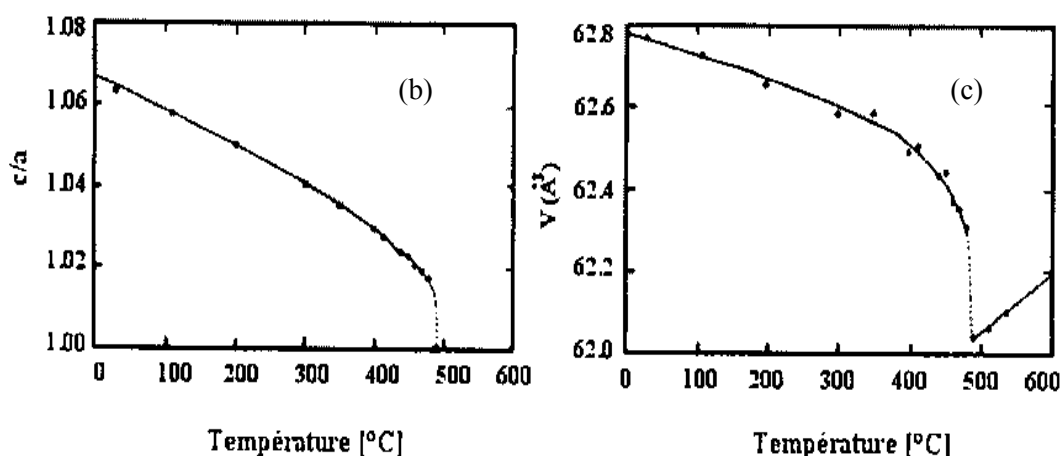


Figure III.4:(b) Variation de la quadracité c/a et (c) Variation du volume V de PbTiO₃ en fonction de température [1].

III.1.2 Les propriétés optiques de PbTiO₃

Dans ce paragraphe, nous comparerons les propriétés du titanate de plomb avec celles du niobate de lithium, considéré comme matériaux de référence pour les applications en optoélectronique.

Le PbTiO₃ est un matériau optiquement non linéaire, biréfringent et uniaxe négatif c'est à dire que l'indice de réfraction ordinaire est plus grand que l'indice de réfraction extraordinaire. L'évolution de ces indices en fonction de la longueur d'onde [4] est illustrée sur la figure III.5.

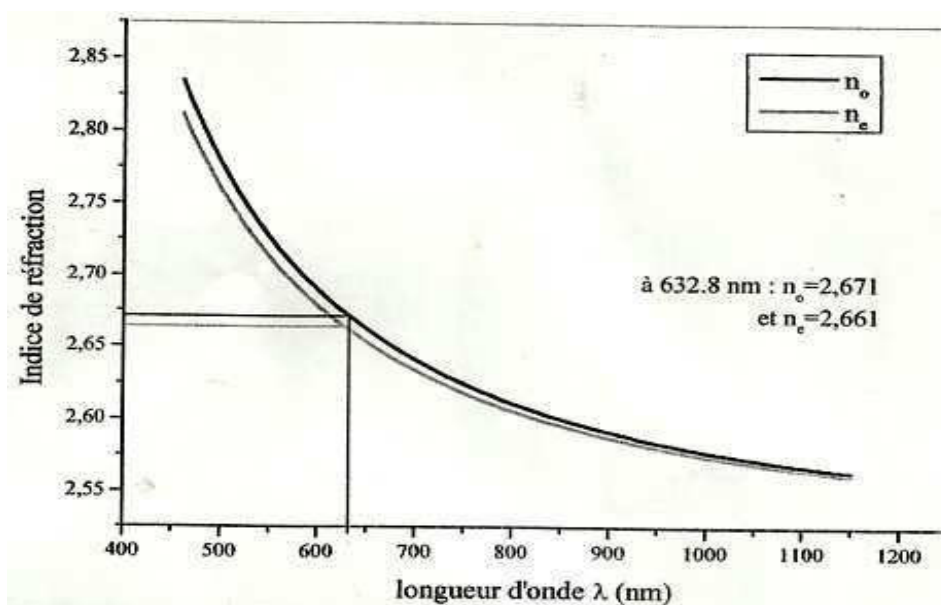


Figure III.5: Evolution des indices de réfraction n_o et n_e du PT en fonction de la longueur d'onde [4].

Les indices repérés sur la figure III.5 sont ceux correspondant à la longueur 633nm. Ils sont égaux à 2,671 et 2,661 pour n_o et n_e respectivement. Ils sont supérieurs à ceux du niobate de lithium respectivement égaux à 2,288 et 2,203 pour cette même longueur d'onde.

La présence d'un champ électrique appliqué au matériau, peut produire une variation de biréfringence, par effet électro-optique. L'effet électro-optique linéaire Pockels s'exprime par les coefficients électro-optiques r_{ij} , où le premier indice représente le composant tensoriel de l'indice ellipsoïdal et le deuxième indice inférieur, le vecteur du champ électrique [5]. Dans la phase ferroélectrique tétragonale, le PbTiO_3 appartient au groupe d'espace $P4/\text{mm}$ et son tenseur électro-optique à la forme suivante:

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & r_{13} \\ 0 & 0 & r_{13} \\ 0 & 0 & r_{33} \\ 0 & r_{42} & 0 \\ r_{42} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Dans la littérature, trois coefficients de ce tenseur ont été mesurés. Leurs valeurs basses fréquences sont données dans le tableau III.1. La comparaison de ces valeurs avec ceux du niobate de lithium permet de montrer que le PbTiO_3 est moins intéressant que le LiNbO_3 pour des applications en électro-optique [6,7].

Coefficients r_{ij}	r_{13}	r_{33}	r_{42}
PbTiO_3 (pm/V)	13.8	5.6	6
LiNbO_3 (pm/V)	10	34	30

Tableau III.1: coefficients électro-optiques du PbTiO_3 et du LiNbO_3 .

Le titanate de plomb présente également un effet optique non linéaire du second ordre. S.Singh et al [4] ont conclu d'après leur étude que les octaédres TiO_6 sont les contributeurs principaux dans le comportement optique non linéaire du PbTiO_3 . Ces auteurs ont mesuré les coefficients de génération de seconde harmonique SHG et leurs valeurs sont données dans le tableau III.2. La comparaison entre ces coefficients et ceux de niobate de lithium montre qu'ils sont plus importants pour le titanate de plomb [8,9] d'où l'intérêt du PbTiO_3 pour les applications de doublage de fréquence laser.

Coefficients GSH	d ₁₅ (pm/V)	d ₃₁ (pm/V)	d ₃₃ (pm/V)
PbTiO ₃	± (37.9±5.7)	± (42.8±6.4)	± (8.5±1.4)
LiNbO ₃	±4.3	±27	±4.7

Tableau III.2: Coefficients de SHG du PbTiO₃ et du LiNbO₃.

III.1.3 Les propriétés diélectriques de PbTiO₃

Le titanate de plomb est connu par sa transition de Curie de premier ordre de nature displacive [1]. Cette température de Curie, T_c (490°), est très supérieure à la température ambiante, ce matériau est très fragile et peut craquer pendant le processus de frittage et de polarisation à cause de son inhabituelle quadracité de 1.064 et une faible constante diélectrique[1]. Ces diverses propriétés limitent considérablement l'utilisation de ce matériau à l'état non dopé [3].

III.1.4 Le dopage de PbTiO₃

Les propriétés structurales des pérovskites se sont montrées très sensibles à l'ajout de dopants [10]. Les matériaux pérovskites sont souvent modifiés par l'introduction d'éléments de substitution (dopants) dans le site A ou le site B de leur structure pérovskite ABO₃. Le rôle des dopants est généralement d'améliorer ou optimiser certaines propriétés de ces matériaux en vue de leurs adaptations à des applications bien spécifiques. Ainsi et malgré les bonnes propriétés des cristaux de titanate de plomb non dopés, ils sont rarement utilisés sous leur forme pure et sont souvent dopés par substitution des ions Pb²⁺ ou Ti⁴⁺ par d'autres ions qu'on appelle dopants ou additifs. Le tableau III.3 présente une liste de dopants utilisés et les propriétés qu'ils modifient lorsqu'ils sont présents dans la structure du PT.

Additifs (rayon en Å)	Effet majeur
Isovalents Ba ²⁺ (0.134) ou Sr ²⁺ (0.112) pour Pb ²⁺ (0.132)	↓ Point de Curie ↑ Permittivité
Doux La ³⁺ (0.122), Nd ³⁺ (0.115), Sb ³⁺ (0.090) ou Th ⁴⁺ pour Pb ²⁺ (0.132) Nb ⁵⁺ (0.069), Ta ⁵⁺ (0.068), Sb ⁵⁺ (0.065) ou W ⁶⁺ pour Ti ⁴⁺ (0.068) ou Zr ⁴⁺ (0.079)	↑ Permittivité ↑ Pertes diélectriques ↑ Coefficient de couplage ↓ Champ coercitif ↓ conductivité
Durs K ⁺ (0.133) ou Na ⁺ (0.132) pour Pb ²⁺ (0.132) Fe ³⁺ (0.067), Al ³⁺ (0.057), Sc ³⁺ (0.092) ou Cr ³⁺ (0.064) pour Ti ⁴⁺ (0.068) ou Zr ⁴⁺ (0.079)	↑ Champ coercitif ↑ Conductivité ↓ Permittivité ↓ Pertes diélectriques ↓ Coefficient de couplage

Tableau III.3: Dopants typiques des PT et leurs effets majeurs [10].

Pour éviter le problème de craquage du PT pendant le processus de frittage. Nous avons dopé le PT par le Mg pour améliorer la stabilité mécanique par réduction de la distorsion du réseau cristallin du PT, ce qui facilite son procédé de mise en œuvre.

III.1.5 Les applications du titanate de plomb PbTiO₃

Le matériau PT possède des propriétés ferroélectriques, électro-optiques et piézoélectriques, ce qui croit son intérêt pour de nombreuses applications telles que les mémoires RAM de type ferroélectriques en général utilisées dans les ordinateurs, les équipements des télécommunications, les dissipateurs électroniques et dans les capteurs ultrasonores, les modulateurs électro-optiques et dans les dispositifs de génération de second harmonique [11].

Les fortes valeurs des coefficients piézoélectriques et pyroélectriques qui caractérisent ces matériaux permettent leur utilisation comme transducteurs électromécaniques et comme détecteurs infrarouge [12].

Les condensateurs céramiques à haute capacité volumique sont pour la plupart constitués de matériaux ferroélectriques ayant une structure pérovskite ABO₃, leur

permittivité étant généralement élevée. Les pérovskites à base de titanate de plomb PbTiO_3 ont toujours suscité un vif intérêt en raison de leurs bonnes performances diélectriques. Ces matériaux présentent de nombreux avantages par rapport aux ferroélectriques classiques dérivés de BaTiO_3 [12].

III.2 La synthèse du Titanate de Plomb dopé Mg (PT:Mg)

III.2.1 Introduction

Dans le but de minimiser la distorsion du réseau du PT qui limite l'utilisation de ce matériau à l'état non dopé dans les secteurs de l'électronique et de microélectronique [12], nous avons dopé le PT par le magnésium pour obtenir des céramiques pouvant être stables mécaniquement (sans craquement).

Nous avons vu dans le chapitre II que plusieurs techniques ont été développées pour synthétiser les céramiques telles que la réaction à l'état solide [13], la co-précipitation [14], la technique sol-gel [15,16], aussi bien que la méthode hydrothermale [17]. Ces méthodes peuvent toutes être appliquées à la synthèse des céramiques de PT. La voie sol-gel est parmi ces techniques de synthèse très utilisée dans l'élaboration de matériaux sous différentes formes (poudres, films, couches minces, fibres, ...) et de bonne qualité. Nous avons donc adopté cette technique pour la préparation des poudres de titanate de Plomb dopé Magnésium noté PT:Mg. Nous rappelons ici que ce procédé, en plus de son aspect de fabrication très simple et à coût de mise en œuvre très modéré, permet un bon contrôle de la stœchiométrie tout en favorisant une cristallisation à plus basse température que celles des autres procédures [15].

Les céramiques que nous avons synthétisées ont des concentrations d'ion dopant correspondant à des pourcentages exprimés en mole pourcent par rapport au pourcentage du Pb : $x\% = 0, 2.5, 5, 7.5, 10, 12.5, 15, 17.5, 20, 30$ mole%.

III.2.2 La préparation des céramiques PT:Mg par voie sol gel

Nous avons préparé nos échantillons de PT:Mg par la voie sol-gel, moyennant le principe de la déstabilisation de solutions colloïdales (DSC) présenté dans le chapitre II. Dans le tableau III.4, nous présentons les précurseurs utilisés pour l'élaboration de PT:Mg.

précurseur	Formule chimique	pureté	Fournisseur
Acétate de plomb	$(\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2, 3\text{H}_2\text{O})$	99.9%	Johnson Matthey GMBH Alfa Karlsruhe
Alcoxyde de titanate	$\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$	97.9%	
Acétate de magnésium	$\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	98 %	

Tableau III.4: Précurseurs utilisés pour la synthèse des poudres PT:Mg.

Les différentes étapes de préparation que j'ai utilisée sont schématisées dans l'organigramme de la figure III.6.

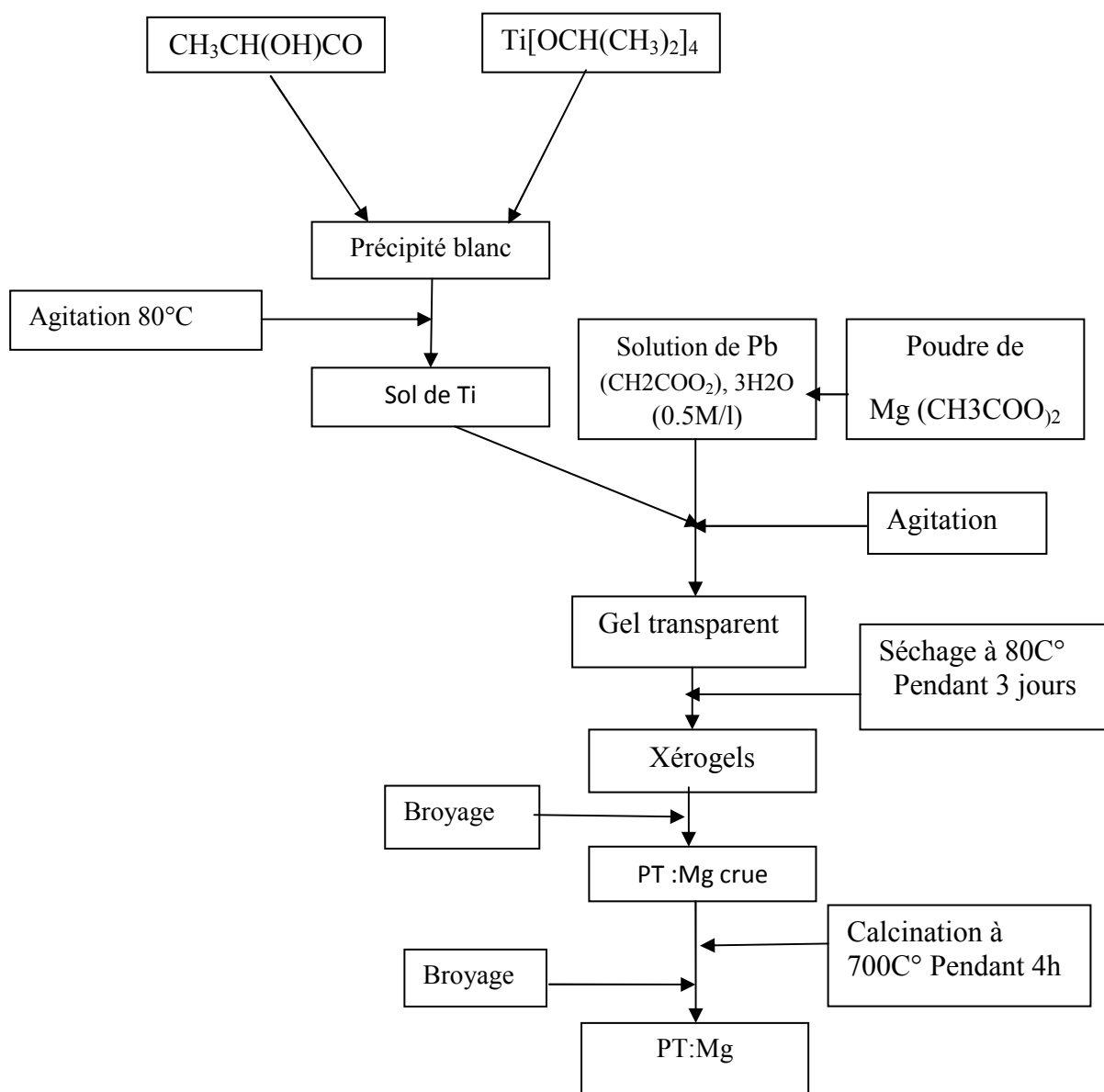


Figure III.6: Etapes de la synthèse des céramiques PT:Mg_{x%} par voie sol-gel.

La première étape consiste à préparer une solution colloïdale d'alcoxyde de titane TiO₂, avec des rapports molaires alcoxyde/acide lactique de 2% et alcoxyde/eau de 3% pour avoir un sol de titane très stable [18]. La préparation de 500 ml de sol de titane à 1mol/l nécessite : 143.5g d'alcoxyde de titane, 22.5g d'acides lactique et 300g d'eau. Un excès en titane de 1 % a été ajouté à la solution d'acide lactique pour tenir compte des pertes en Ti dues à l'hydrolyse et à l'opération de filtration du sol. L'introduction de l'alcoxyde de titane dans la solution d'acide lactique sous agitation à 80°C donne immédiatement un précipité blanc laiteux. Le mélange obtenu soumis à une agitation continue environ 12h transite progressivement d'une solution laiteuse à un sol entièrement transparent (Figure III.7.a). Le sol obtenu est ajusté avec l'eau distillée à une concentration 1mol puis soumis à une opération de filtration. La durée de transparence (absence de précipitation) de ce sol est voisine d'un an.

La deuxième étape permet la préparation d'une solution d'acétate de plomb. La préparation de 200 ml de la solution d'acétate de plomb nécessite 37.93g d'acétate de plomb mélangé à quelques gouttes d'acide acétique permettant de dissoudre totalement les poudres acétates de plomb. Le mélange est soumis à une agitation à 60°C pendant 1h afin d'obtenir une solution d'acétate de plomb transparente. La solution obtenue est ajustée à 0.5mol/L en Pb par ajout d'eau distillée.

La troisième étape consiste à mélanger la quantité de poudre d'acétate de magnésium calculée pour le dopage désiré est pesée en masse puis ajoutée directement dans la solution d'acétate de plomb sous agitation. Un excès en plomb de 5% est ajouté ensuite à la solution pour compenser les pertes inévitables dues à la volatilité du Pb durant la calcination. Le mélange obtenu est soumis à une agitation continue jusqu'à la solubilité totale de la poudre d'acétate de Magnésium.

Dans la dernière étape, nous avons ajouté à la solution d'acétate de plomb et de magnésium le sol de titane que nous avons élaboré. Ces précurseurs sont mélangés avec les valeurs de concentrations x% indiquées précédemment, sous agitation pendant 5 min afin d'assurer l'homogénéité de la solution finale. Le gel préparé est séché dans l'étuve (Figure III.7.b) à 80°C pendant 3 jours permettant d'obtenir le xérogel (Figure III.7.c). Celui-ci est finalement broyé dans un mortier en agate (Figure III.7.a) pour casser les agglomérats de la poudre et augmenter sa réactivité. La poudre obtenue est calcinée sous air dans un four programmable (Figure III.7.d) selon le cycle thermique défini au laboratoire (Figure III.8).

Ce cycle de température est caractérisé par:

- (1) Une vitesse de montée lente de 5°C/min dans le but d'éviter l'expansion de la poudre à l'extérieur du creuset lors de l'augmentation de la température, en particulier les composés organiques (par exemple : H-O-H, CH₃, C-C, et OCO).
- (2) Un palier de 60 min à 400°C utile pour éliminer totalement les traces des éléments organiques.
- (3) Un deuxième palier de calcination à 700°C pendant quatre heures nécessaire pour l'obtention de la cristallisation complète de PT:Mg.

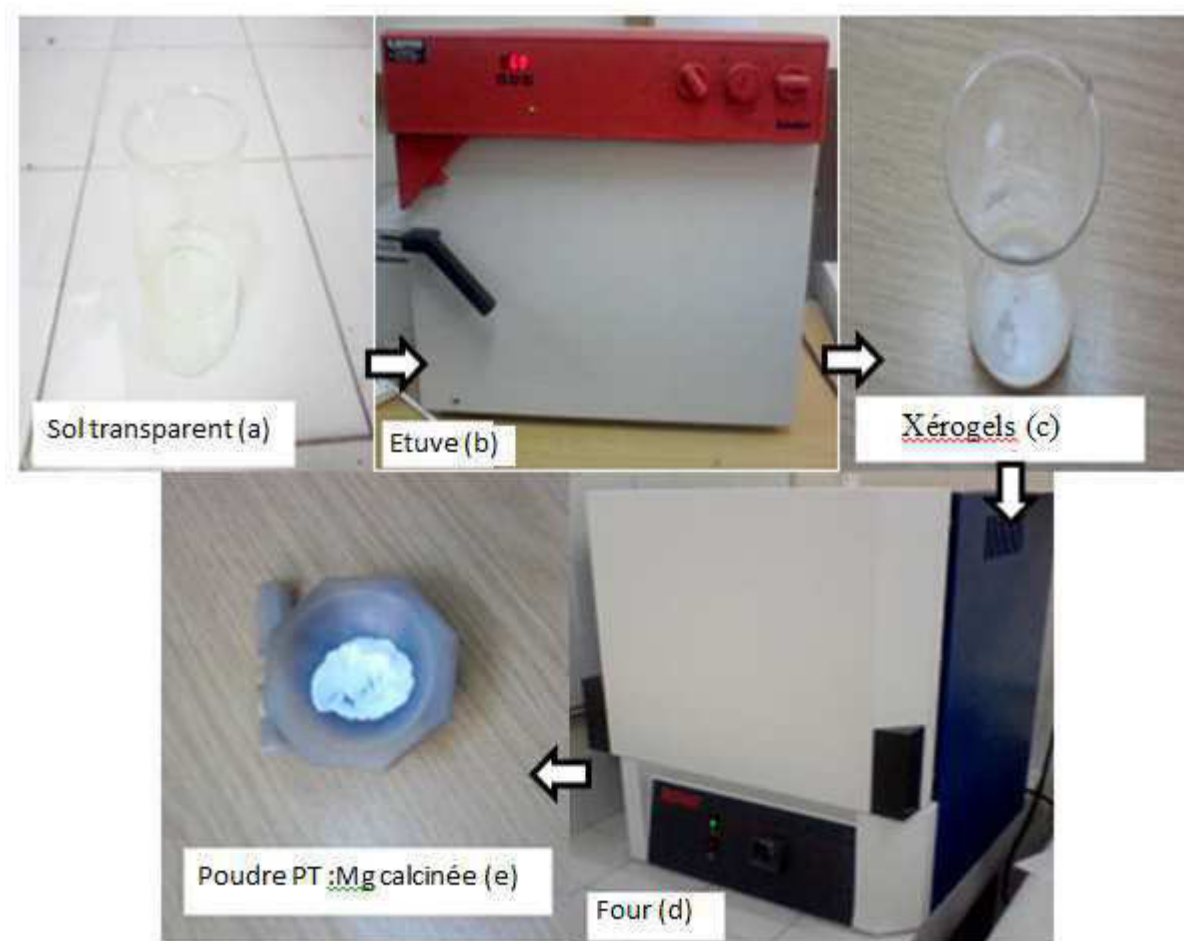


Figure III.7: Matériels utilisés pour la synthèse des poudres PT:Mg.

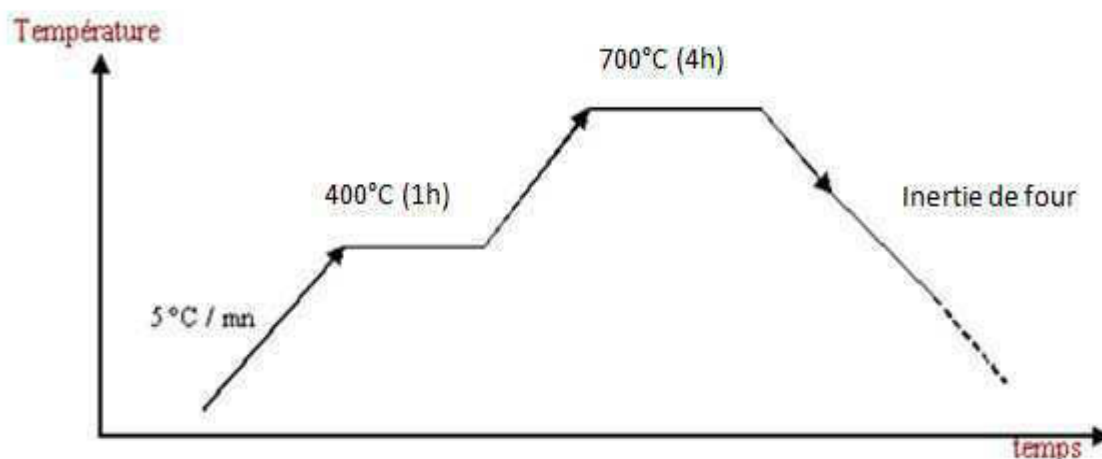


Figure III.8: Cycle de calcination des poudres PT:Mg.

III.3 Les caractérisations des céramiques de Titanate de Plomb dopé Mg

Pour caractériser les céramiques de PT:Mg que nous avons synthétisé, nous avons utilisé la plus part des méthodes présentées dans le chapitre II. Nous présentons ici leur mise en œuvre et les résultats pertinents obtenus.

III.3.1 Les caractérisations par la Diffraction de Rayons X, DRX

Le diffractomètre utilisé pour cette caractérisation est le XPERT-PRO piloté par ordinateur et utilisant une cathode en cuivre K- α ($\lambda = 1.5405980 \text{ \AA}$). Un balayage a été adopté avec un pas de 0.06682° et un temps/pas de 1s. La plage angulaire de mesure a été choisie de 20° à 70° .

La figure III.9 présente les diffractogrammes des rayons X obtenus sur les poudres PT:Mg pour les différentes concentrations de Mg (valeurs de x% indiquées précédemment) et calcinées à 700°C pendant 4h. Le diagramme de DRX montre que la poudre de PT cristallise dans la phase pérovskite pure ce qui est en bon accord avec la littérature [22]. Les diffractogrammes des RX des échantillons de PT:Mg pour les valeurs de concentration x% étudiées, cristallisent également dans la phase pérovskite sans présence de phase secondaire. On peut donc conclure que la température de calcination de 700°C est suffisante pour la cristallisation complète du matériau.

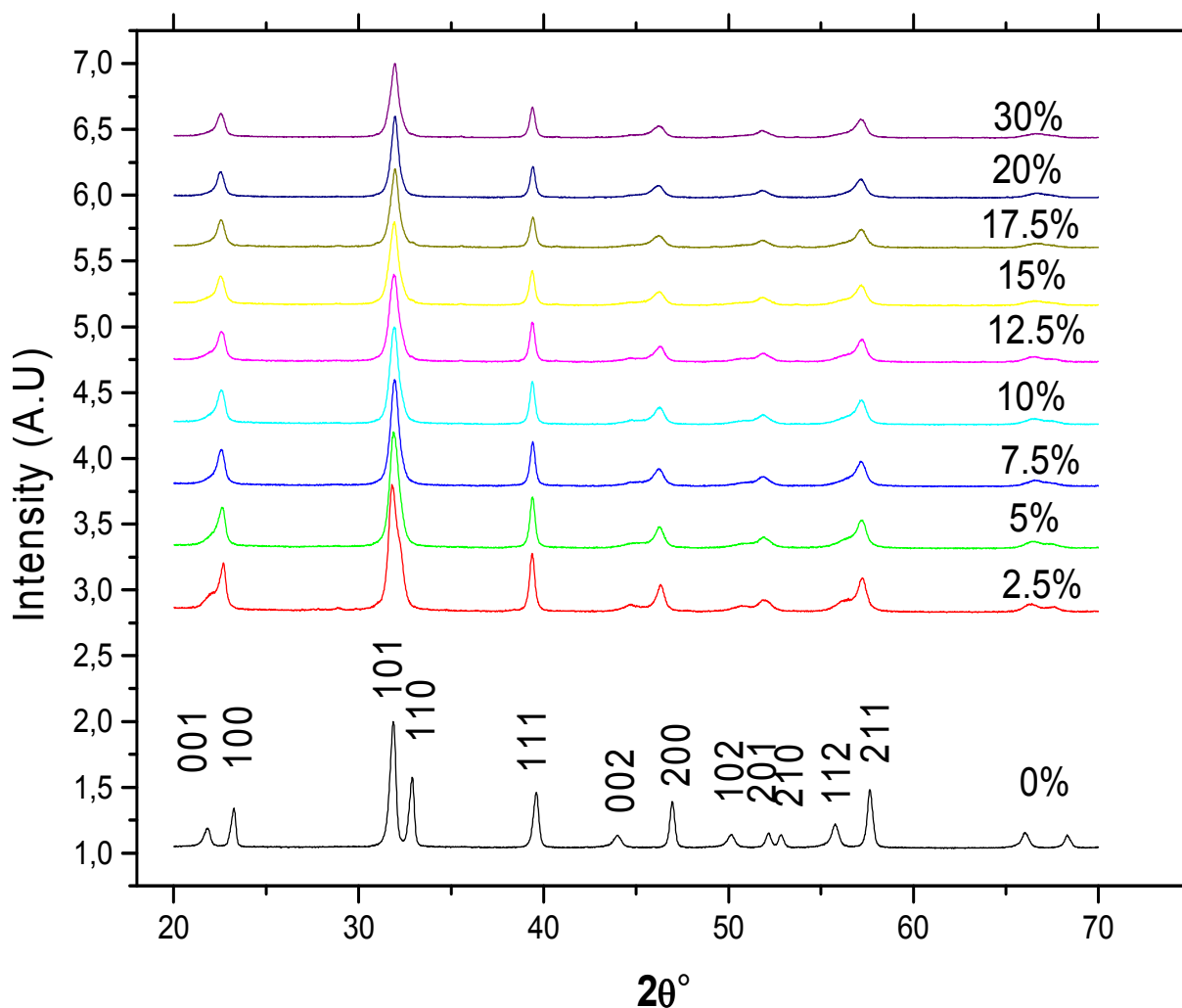


Figure III.9: Diffractogrammes RX des poudres PT:Mg calcinées à 700°C (4h).

Le spectre de la poudre du PT pur présente les pics caractéristiques de la structure quadratique du PbTiO_3 , sans présence de phases secondaires. Les doublets de raies [(001-100), (101-110), (002-200), (201-210), et (112-211)] sont caractéristiques de cette phase [22]. Pour le PT dopé à différentes concentrations en Mg, on observe toujours les pics indiquant la présence de la phase pérovskite pure.

Nous pouvons ainsi conclure que jusqu'à 30mol%, le magnésium est soluble dans le PT.

Néanmoins, lorsque le taux de Mg augmente on remarque un effet notable du magnésium sur la structure du PT, les doublets de raies cités ci-dessus ont tendance à fusionner et mettent en évidence une diminution de la quadracité de la maille. À 2.5% en Mg la quadracité c/a diminue d'une façon importante et pratiquement à 7.5% en Mg, les pics de la phase quadratique ne peuvent plus être distingués. En effet, le rapprochement des doublets de

raies augmente jusqu'à la fusion totale entre 10% et 30% de Mg. Ceci montre que pour ces taux de dopage, au delà de 10%, les poudres de PT:Mg cristallisent dans la structure pérovskite pseudo-cubique.

Nous pouvons ainsi conclure de cette étude DRX que la poudre du titanate de plomb pur cristallise dans la phase quadratique et que cette structure évolue avec l'incorporation du Magnésium tendant vers une cristallisation dans une phase pseudo-cubique. Pour confirmer notre interprétation de ces résultats des RX, nous avons déterminé l'évolution des paramètres de maille en fonction du taux de dopage de Mg.

Paramètres de maille a et c du PT:Mg

Pour mettre en évidence l'influence du magnésium sur l'état structural de PbTiO₃ nous avons calculé les paramètres de maille **a** et **c** du PT:Mg à partir des données des diffractogrammes de DRX. Les valeurs de ces paramètres **a** et **c** ainsi que celle du rapport de quadracité **c/a** pour les teneurs en Mg étudiées sont reportés dans le tableau.III.5. Leurs évolutions en fonction de la concentration de Mg sont reportées dans les figures III.10.a et b.

(Mg%)	0	2.5	5	7.5	10	12.5	15	17.5	20	30
a (Å)	3.8900	3.9360	3.9370	3.9380	3.9390	3.9400	3.9400	3.9410	3.9410	3.9400
c(Å)	4.1400	3.9490	3.9480	3.9480	3.9470	3.9450	3.9430	3.9430	3.9420	3.9420
c /a	1.0640	1.0033	1.0027	1.0025	1.0020	1.0012	1.0007	1.0005	1.0002	1.0005

Tableau III.5: valeurs des paramètres de maille (a et c) et de la quadracité (c/a) de PT :Mg.

Le tableau III.5 et la figure III.10.a montrent que:

- Le paramètre **a** subit une augmentation moyenne de 4.6% entre le PT pur et le PT:Mg_{2.5%} puis une augmentation relativement faible de 0.4% entre 2.5% et 15% en Mg et après reste quasiment constant jusqu'à 30% en Mg.
- Par contre le paramètre **c** subit une diminution importante de 19.1% entre 0% et 2.5% en Mg, ensuite une décroissance très lente jusqu'à 15%, puis une stabilisation entre 20% et 30% en Mg.
- La quadracité passe de la valeur **c/a** = 1.0640 pour PT pur à la valeur 1.0002 pour le PT:Mg_{20%}. La figure III.10. bien insert montre que la quadracité **c/a** diminue d'une

façon brutale, de 6.07% entre 0% et 2.5% en Mg, puis d'une manière quasiment linéaire jusqu'à 15% en Mg, et après cette concentration la tétragonalité c/a reste pratiquement constante à une valeur proche de l'unité (figure III.10.b).

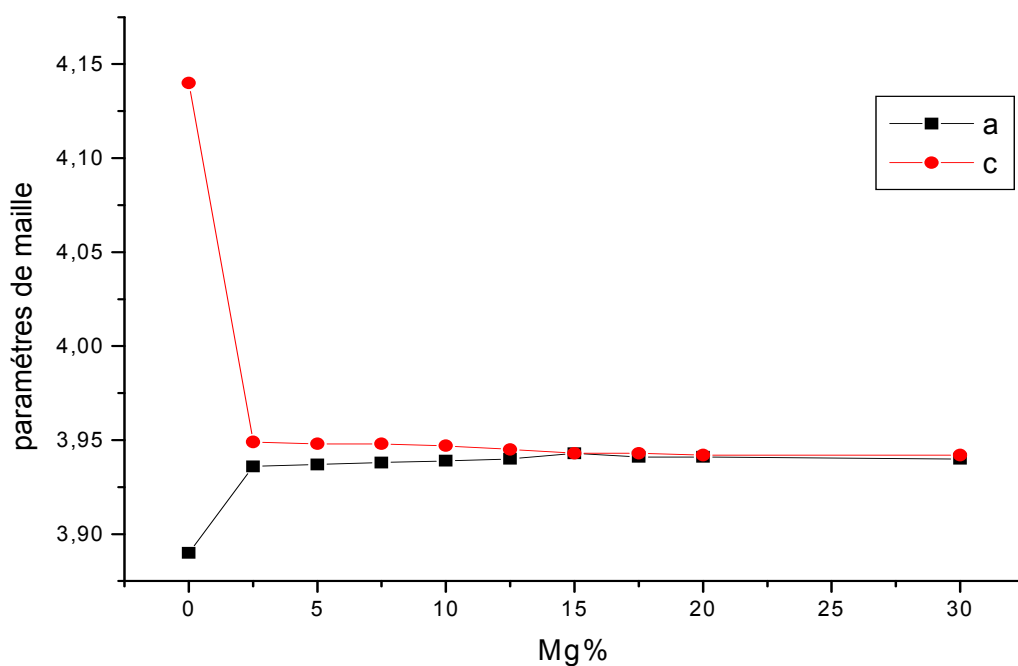


Figure III.10.a: Evolution des paramètres de maille (a et c), en fonction du taux de Mg.

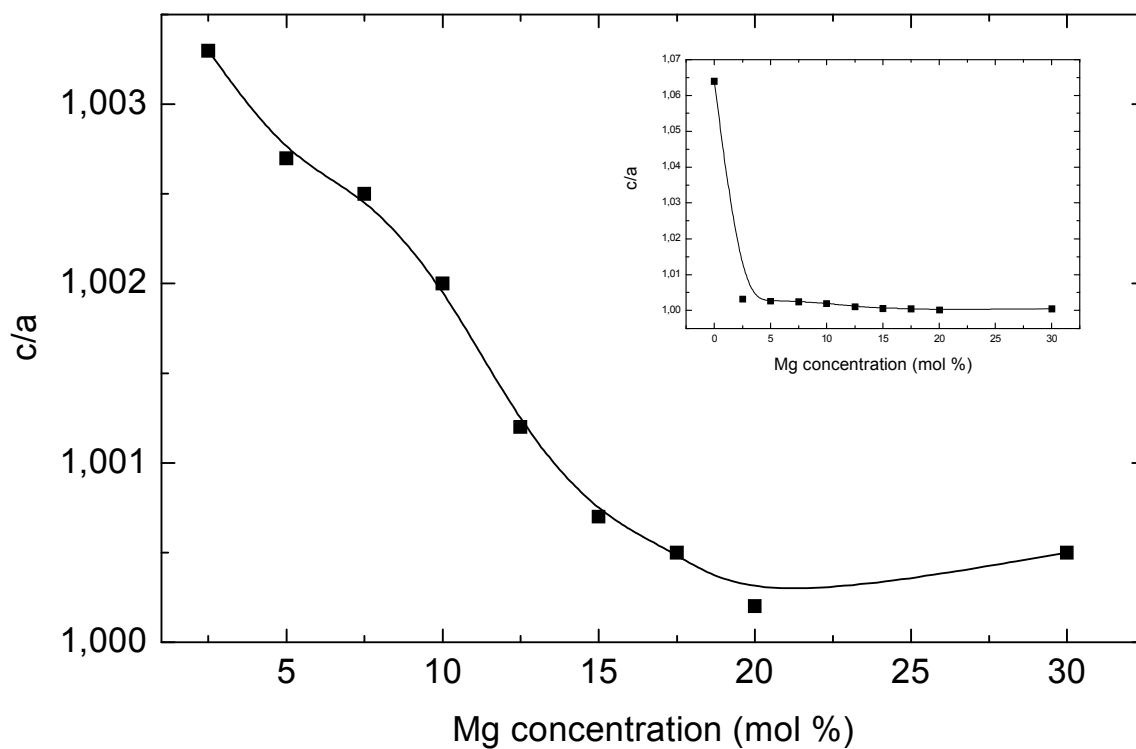


Figure III.10.b: Evolution de la quadraticité (c/a), en fonction du taux de Mg.

Nous pouvons ainsi conclure que plus le taux de dopage en magnésium augmente, plus la quadracité c/a diminue. Ceci confirme que le PT:Mg a tendance à transiter vers la phase pseudo-cubique lorsque le pourcentage de Mg augmente.

Nous avons vu que l'ajout de magnésium à de faibles concentration, s'accompagne d'une diminution de quadracité c/a . Le dopage de PbTiO₃ par le Mg entraîne rapidement, en fonction de la concentration, un changement de phase de cristallisation passant de la phase tétragonale vers la phase pseudo-cubique. Nous pouvons interpréter cette diminution de la quadracité sur la base de la substitution des ions de Pb²⁺ par des ions du dopant Mg²⁺. En effet, Mg²⁺ et Pb²⁺ ont la même valence, (même électronégativité) ce qui favorise le phénomène de substitution des ions Pb par ceux de Mg dans la matrice de PT. Par contre le rayon ionique du Mg, $r_{Mg} = 0.66 \text{ \AA}$, est très inférieur (presque la moitié) à celui du Pb qui est égal à $r_{Pb} = 1.2 \text{ \AA}$. Cette variation du rayon ionique est responsable de la modification de la structure de PbTiO₃. Dans le cas du titanate de plomb pur, conformément à la valeur du facteur de tolérance de Goldsmith ($t < 1$) [15], la structure est quadratique. Autrement dit le paramètre c est supérieur au paramètre a ce qui donne plus de possibilités de mobilité des ions Pb suivant l'axe c que suivant a (figure III.11.a). Or lorsque l'ion Mg²⁺ substitue l'ion Pb²⁺, la distance Pb-Pb correspondant au paramètre c se transforme en distance Pb-Mg et diminue du fait que le rayon de Mg est très inférieur à celui du Pb. Sur la base de cette constatation et en supposant que le Mg se place toujours dans le site A, (figure III.11.b), nous pouvons nous attendre à ce que l'augmentation du taux de substitution des ions Pb par Mg entrainera une diminution des distances entre les sites A et par conséquent une diminution du paramètre c . Ceci est bon accord avec les résultats que nous avons obtenus pour des concentrations de dopant jusqu'à 2.5% de Mg à partir des spectres de DRX de PT:Mg: le paramètre c diminue fortement, alors que le paramètre a ne subit qu'une faible augmentation du à un tassement de la maille élémentaire et donc à une augmentation des forces coulombiennes en présence dans cette direction.

Quand le taux de Mg augmente au delà des 2.5%, c décroît légèrement et tend vers le paramètre a qui lui contrairement au paramètre c augmente légèrement. Finalement, les deux paramètres a et c évoluent lentement vers la même valeur $a \approx c$. Nous remarquons aussi qu'à partir du taux de substitution de 10% de Mg, les paramètres a et c ne changent pratiquement plus ce qui permet de faire l'hypothèse qu'une partie des ions Mg²⁺ commence à occuper le site B normalement occupé par les ions Ti de rayon $r_{Ti} = 0.69 \text{ \AA}$ de dimension comparable au rayon r_{Mg} du Mg. D'un point de vue structure et considérant la distance Ti-O égale à la

distance Mg-O, l'évolution de la géométrie des octaèdres BO₆ doit être quasi-identique dans le cas des octaèdres MgO₆ que dans le cas des octaèdres TiO₆.

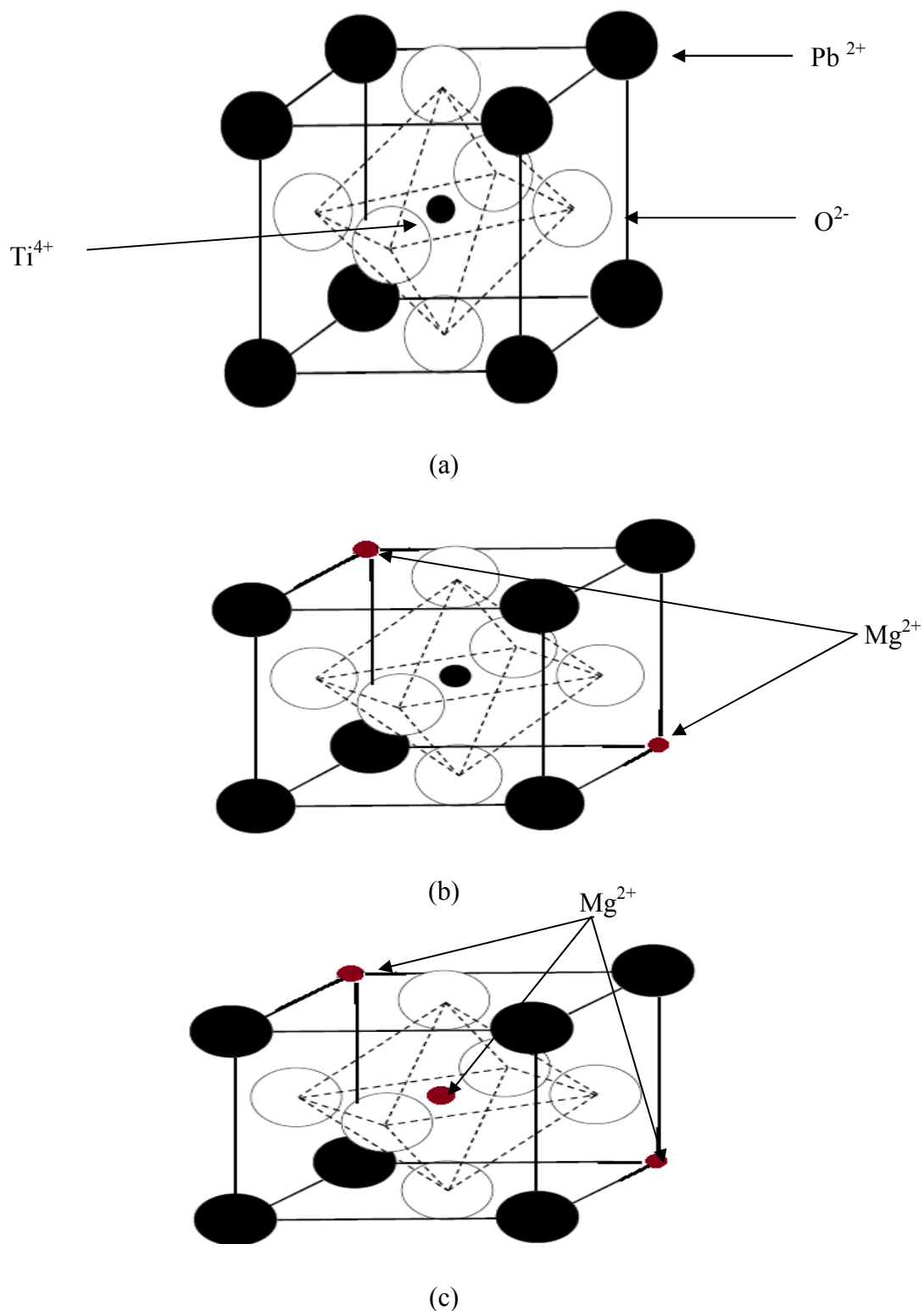


Figure III.11: Schéma explicatif de la structure de PT :Mg_x, (a) :x=0%, (b) 2.5 ≤ x ≤ 10%, et (c) :x ≥ 10%.

Nous pouvons conclure de cette analyse que la substitution des ions de Pb^{2+} par des ions de Mg^{2+} de rayon plus petit permet de diminuer la distance entre les sites A selon l'axe C entraînant une forte diminution du paramètre c accompagnée d'une faible augmentation du paramètre a jusqu'à 2.5% de Mg. Lorsque le taux de Mg^{2+} augmente au-delà des 10 mol% les paramètres a et c évoluent légèrement pour converger vers la même valeur $a \approx c$. Ceci laisse supposer une saturation des possibilités d'incorporation de Mg sur le site naturel A de l'ion Pb^{2+} et une incorporation des ions dopants sur le site naturel B des ions Ti^{4+} .

Il n'existe pas dans la littérature, à notre connaissance, d'informations concernant des céramiques de titanate de plomb dopé magnésium nous permettant de confirmer notre modèle et pouvoir faire une étude comparative avec nos résultats. Nous avons donc considéré les résultats obtenus avec un dopant qui s'approche le plus de notre cas d'étude, l'ion Ca^{2+} [23-29]. En effet ce dernier possède la même valence que le Mg avec un rayon ionique $r_{\text{Ca}} = 0.99\text{\AA}$ intermédiaire entre celui du Mg et celui du Pb. L'interprétation des résultats de l'analyse des propriétés structurales de PT:Mg en fonction de la concentration des ions Mg peut donc être approchée par les résultats de la littérature dans PT:Ca. Le tableau III.6, présente les résultats des études du PT dopé à différents taux de calcium préparé par différentes voies et mis sous diverses formes. On remarque que le dopage en Ca permet de diminuer le paramètre de maille c ainsi que la quadracité c/a , à l'image du PT:Mg, mais de façon plus faible (figure III.12) [23-29]. Or la quadracité c/a est fortement corrélée au rayon ionique du dopant. La différence de comportement avec les deux dopants peut-être expliqué par une valeur relative du rayon ionique de Ca^{2+} plus grande que celle du Mg^{2+} par rapport à Pb^{2+} . En effet, influencé par les valeurs des rayons, la quadracité c/a du PT:Mg diminue plus rapidement lorsque l'on remplace les ions de Pb^{2+} par les ions de Mg^{2+} .

Néanmoins, il faut noter que les paramètres de maille restent très influencés par le caractère ionique des liaisons atomiques et par les facteurs physico-chimiques liés à la préparation, à savoir la voie de synthèse utilisée, la nature de la mise en forme, et par les variables liées aux traitements thermiques comme, par exemple la vitesse de chauffe [24, 25].

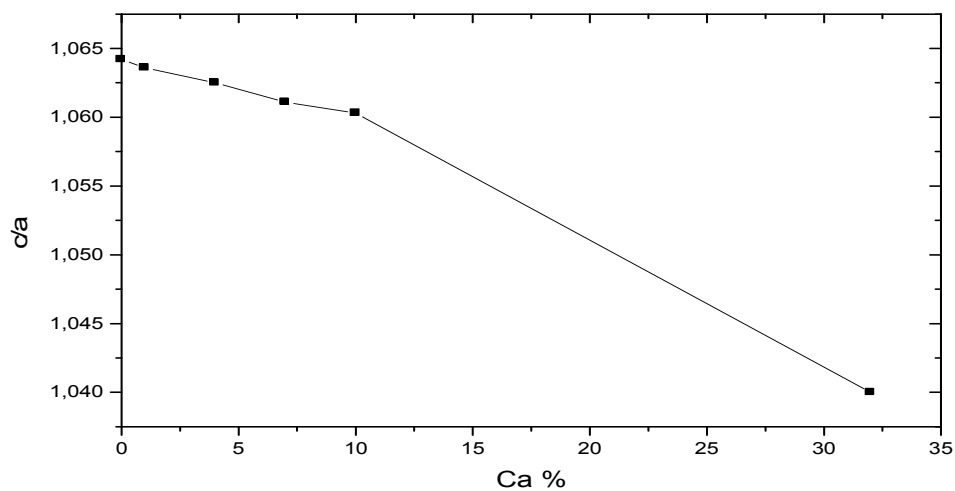


Figure III.12: Evolution de la quadracité (c/a), en fonction du taux de Ca% [29].

% de Ca	a (Å)	c (Å)	c/a	Méthode	Etat	Réf
24	3.89	4.04	1.04	Sol-gel	Massif	[23]
40	3.89	3.94	1.01			
50	3.89	3.89	1			
20	3.83	4.03	1.05	Sol-gel	Film	[26]
24	3.86	4.02	1.04			
28	3.89	3.97	1.02			
0	3.884	4.106	1.057	Sol-gel	Film	[27]
10	3.881	4.061	1.046			
20	3.875	4.022	1.038			
20	-	-	1.045	Voie solide	Massif	[28]
40	-	-	1.015			
50	-	-	1.003			

0	3.89	4.14	1.0642	Sol-gel	Massif	[29]
1	3.891	4.1386	1.0636			
4	3.8915	4.135	1.0625			
7	3.8919	4.13	1.0611			
10	3.8922	4.127	1.0603			
32	3.893	4.049	1.04			

Tableau III.6: Paramètres de maille du composé PT:Ca préparé par différentes méthodes et pour différentes concentrations en Ca²⁺.

III.3.2 La caractérisation par Microscopie Electronique à Balayage, MEB

Nous rappelons que la technique de microscopie électronique à balayage permet d'obtenir des informations sur la microstructure du matériau telles que la morphologie, la distribution et la taille des grains ainsi que le type de porosité existant dans la céramique. Les micrographies de nos échantillons ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage modèle Quanta 200 FEI équipé d'une sonde EDAX pour la microanalyse de surface avec une résolution 3.5 nm et un grossissement optique de 20 à 10⁶ fois associé à un grossissement numérique.

Nous avons utilisé cette caractérisation pour étudier la morphologie des poudres PT:Mg calcinées à 700°C pendant 4h et la microstructure des pastilles de PT:Mg frittées à 1100°C pendant quatre heures (4H).

Dans les paragraphes suivants, nous détaillons la méthode de préparation des pastilles de PT:Mg et ensuite l'étape du frittage de nos céramiques.

Après l'élaboration et la calcination de la poudre crue, l'étape qui suit est le compactage ou la mise en forme. Nous avons utilisé comme technique de mise en forme, le pressage uniaxial à froid.

III.3.2.1 La mise en forme de la céramique PT:Mg

La technique du pressage uniaxial à froid est une méthode largement utilisée pour sa simplicité. Les moules que nous avons utilisés sont en acier inoxydable de forme cylindrique (figure III.13). Comme signalé dans le chapitre II, la poudre pressée mise sous forme de

pastille présente souvent des fissures et des éclatements. Pour remédier à ce problème, nous avons recours à des plastifiants organiques tels que l'alcool polyvinylique (APV). Le rôle de ce liant organique est d'améliorer la plasticité de la poudre lors du pressage en favorisant l'agglomération des grains et ainsi de limiter les problèmes d'adhérence sur les parois du moule en acier.

La solution de départ est une solution visqueuse d'APV à 12% en masse. Cette solution est diluée à 3% de sa masse pour avoir une solution liquide facile à manipuler. Ensuite, la poudre PT:Mg est mélangée sous agitation dans l'eau ou dans l'acétone avec l'APV. Le mélange est ensuite mis dans l'étuve à 60°C. Après étuvage, la poudre obtenue est à nouveau broyée finement pour empêcher la formation d'agglomérats et pour une bonne répartition de l'APV, afin que ce dernier puisse former des ponts plastiques entre les grains favorisant ainsi la rigidité mécanique de la poudre pressée.

Le mélange poudre PT:Mg + APV est compacté par pressage uniaxial à froid à une pression 10 tonnes sous forme de pastilles de 12.5 mm de diamètre et d'épaisseur proche de 1mm. Après le compactage, nos pastilles ne présentent ni fissuration ni feuilletage.

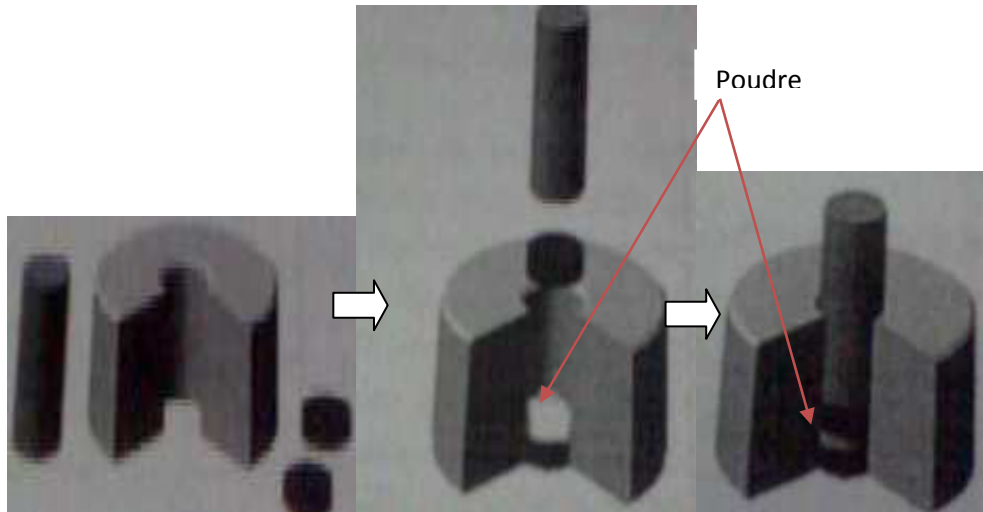


Figure III.13: Etapes de l'opération de pastillage.

III.3.2.2 Le frittage des échantillons de PT:Mg

Les céramiques sont généralement utilisées dans leur domaine d'applications sous forme de matériau consolidé et dense. Le frittage est un traitement thermique qui permet

d'obtenir un matériau plus dense à partir d'une poudre compactée. Au cours de ce processus, les grains de la poudre s'agglomèrent et les pores disparaissent.

Les pastilles de PT:Mg obtenues sont frittées naturellement sous air selon le cycle thermique de la figure III.14. Ce cycle commence par une montée en température jusqu'à 600°C à la vitesse de 5°C/min suivie d'un palier de 1 heure à cette température pour éliminer totalement l'APV. Une autre montée en température est effectuée à la même vitesse jusqu'à la température de frittage de 1100°C, maintenue pendant 4 heures. Ce cycle est le même que celui adopté par Singh et al [19]. En effet, nous avons choisi ce mode opérationnel car une montée trop rapide peut causer une fissuration de la céramique. Par contre et de façon réciproque une montée en température trop lente induira une croissance granulaire. Le retour à l'ambiante est propre à l'inertie du four.

Le problème majeur qui se pose lors du frittage des céramiques PT à des températures élevées est la perte du plomb par la volatilisation du PbO [20]. Pour limiter cette perte qui rend le matériau non stœchiométrique la céramique est maintenue dans une atmosphère de PbO au cours du frittage par enrobage des échantillons avec une poudre à base du plomb [21]. Nos pastilles de PT:Mg sont mises en sandwich entre deux films de la poudre mère calcinée pour éviter la contamination des pastilles par la poudre d'enrobage puis l'ensemble est enrobé dans une poudre de PbTiO₃ pure préparée par la voie solide calcinée à 1100°C pendant 4 heures. L'enrobage sert ainsi à enrichir l'environnement des pastilles en vapeur de PbO, afin de réduire les pertes en plomb [21].

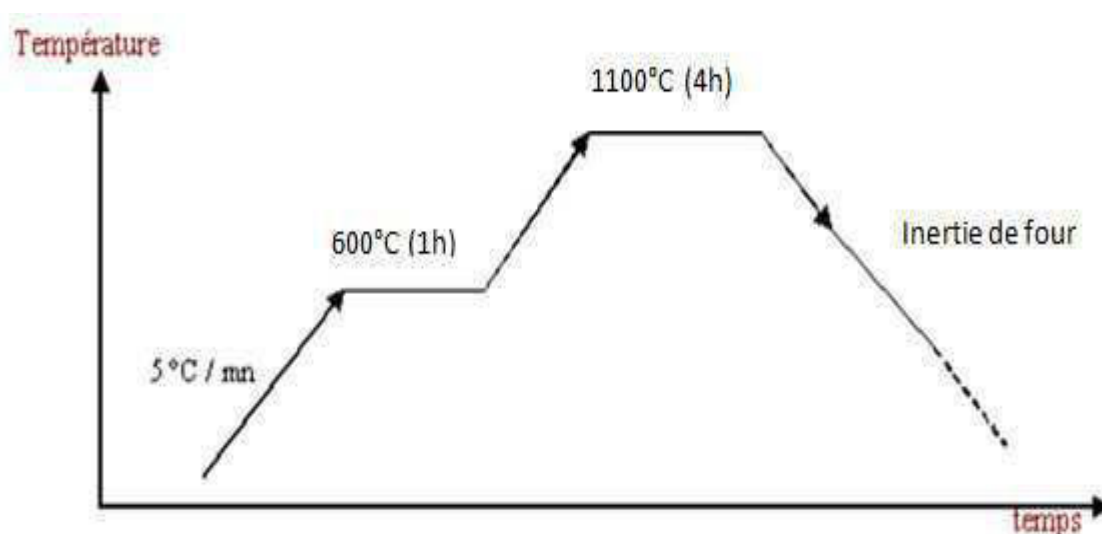


Figure III.14: Cycle de frittage des pastilles de PT:Mg_x%.

III.3.2.3 La caractérisation par MEB des poudres de PT:Mg

La figure III.15 montre la morphologie des échantillons de PT:Mg_{2.5%} (figure III.15.a) et PT:Mg_{7.5%} (figure III.15.b) calcinées à 700°C pendant 4h. Les microcristaux sont de forme géométrique quelconque dont la taille moyenne statistique est de l'ordre de 50µm. Il est intéressant de remarquer que la surface de ces microcristaux présente des traces sous forme de petits points. Nous avons fait un zoom sur la surface du microcristal PT:Mg_{2.5%} de la figure III.15.a et nous avons pu constater que la surface est rugueuse et présente des petits grains de forme irrégulière et inhomogène dont la taille moyenne est de l'ordre de 200 nm (figure III.15.c).

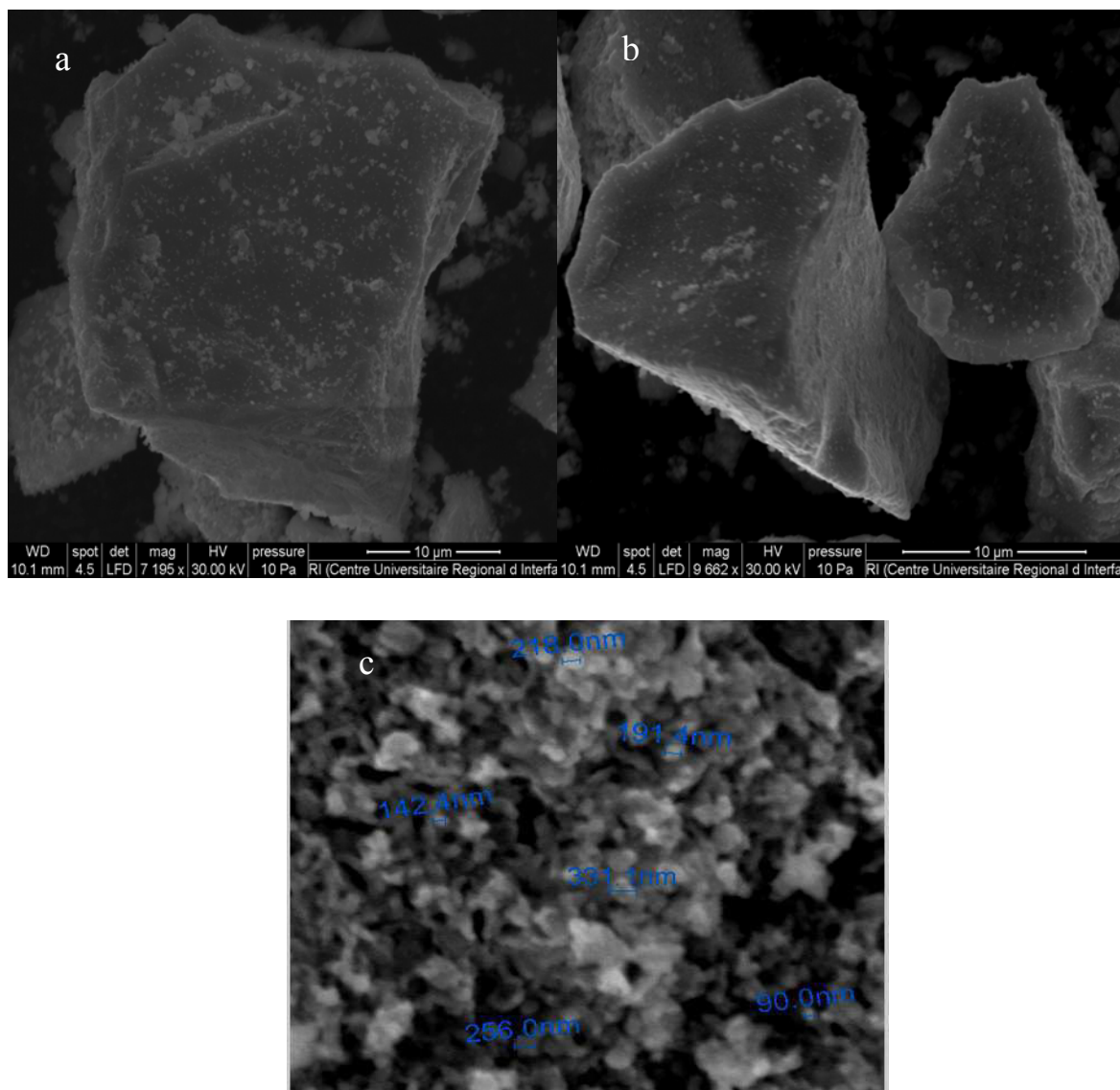


Figure III.15: Images MEB de la poudre PT:Mg_{2.5%} (a et c), et PT:Mg_{7.5%} (b) calcinées à 700°C.

III.3.2.4 La caractérisation par MEB des pastilles de PT:Mg

La figure III.16 présente la morphologie et la taille des grains des céramiques PT:Mg ($x=2.5, 12.5, 20\%$) pressées à froid, compactées (+APV) et frittées à 1100°C (4h). La microstructure montre que le matériau PT:Mg est dense et que ses grains sont homogènes et de forme assez régulière avec une absence de porosité. On remarque que la taille des grains diminue avec le taux en Mg. En effet pour Mg_{2.5%} la taille moyenne des grains est d'environ 400 nm alors que la taille des grains de la poudre PT:Mg_{20%} est d'environ 300 nm. Ceci peut être interprété par le fait que le remplacement des ions Pb, puis Pb et Ti par les ions Mg en fonction de la concentration de celui-ci, diminue les paramètres de maille et donc le volume de la structure cristalline et donc des grains. Cette analyse qualitative confirme les résultats obtenus en DRX et présentés précédemment.

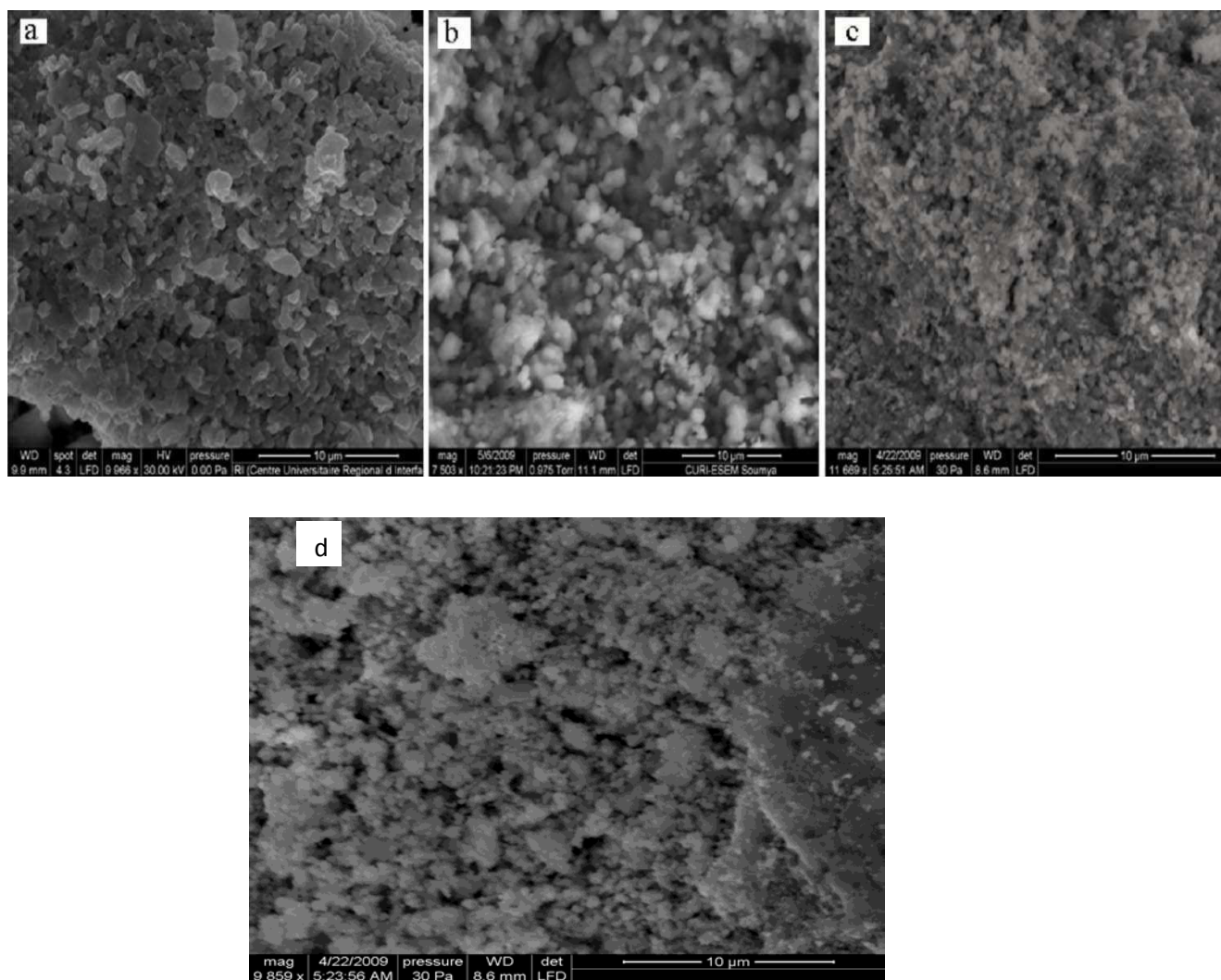


Figure III.16: Images MEB des pastilles PT:Mg frittées à 1100 °C 4h.(a): PT :Mg_{2.5%}, (b): PT :Mg_{12.5%}, (c): PT :Mg_{20%} et (d): PT:Mg_{20%} attaquée chimiquement par l'acide fluoridrique.

Pour révéler la structure granulaire de la céramique et les domaines ferroélectriques, nous avons essayé de faire une attaque chimique de nos pastilles par l'acide fluorhydrique plus concentré. Malheureusement, cette opération n'a pas donné de bon résultat (les grains et les joints des grains du PT:Mg_{20%} restent invisibles) (figure III.16.d). Nous avons utilisé un polissage des pastilles de PT:Mg à l'aide d'un papier abrasif pour dégager quelques grains de la surface. Ce polissage permet de faire apparaître les grains, comme on l'a vu avant sur la figure III.16.c.

III.3.3 La spectroscopie de dispersion en énergie des rayons X

Pour vérifier la stœchiométrie de nos pastilles frittées, nous avons utilisé l'analyse de DRX et la spectroscopie de dispersion en énergie des rayons X (SDE) [15]. Cette technique a été utilisée pour s'assurer de la stœchiométrie et déterminer la présence éventuelle d'éléments chimiques dans nos céramiques PT:Mg. Toutes les raies caractéristiques de nos éléments chimiques Pb, Mg, Ti et O sont présentes dans la céramique PT:Mg_{10%} que nous avons préparée (figure III.17). Les résultats SDE pour l'échantillon PT:Mg_{10%} sont illustrés dans le tableau III.8.a.

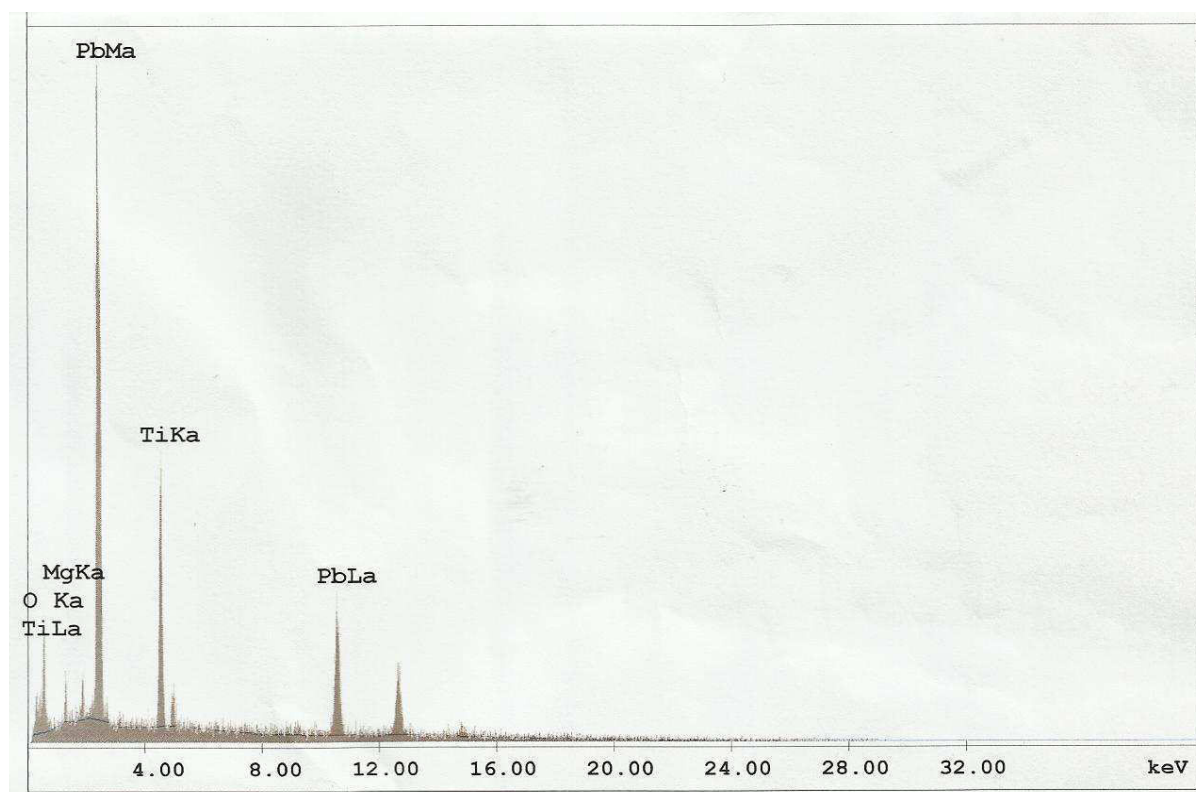


Figure III.17: Analyse SDE d'échantillon PT:Mg_{10%} fritté à 1100 °C (4h).

L'analyse des résultats obtenus permet de dresser le tableau .III.7 suivant des pourcentages des éléments constituant l'échantillon.

Elément	Pourcentage massique(%)	Pourcentage atomique (%)
O	22.53	67.76
Mg	2.11	4.17
Ti	13.68	13.75
Pb	61.68	14.32
Total	100.00	100.00

Tableau III.7: Résultats d'analyse SDE réalisée sur l'échantillon de PT:Mg_{10%} frittés à 1100 °C (4h).

Le tableau III.8 présente pour l'échantillon PT:Mg_{10%} une étude comparative de la concentration expérimentale donnée par SDE avec celle calculée théoriquement, à partir de la formulation chimique (théorique) Pb_{1-x}Mg_xTiO₃ que nous avons utilisée pour la préparation des divers échantillons de PT:Mg

Eléments	% Théorique	% Expérimental	Différence (%)
O	16.85	22.53	+5.68
Mg	0.86	2.11	+1.25
Ti	16.81	13.68	-3.13
Pb	65.48	61.68	-3.8
total	100	100	0

Tableau III.8: Comparaison des pourcentages massiques théoriques et expérimentaux des éléments Pb, Mg, Ti et O pour l'échantillon PT:Mg_{10%}.

On remarque que pour l'échantillon PT:Mg_{10%}, la différence entre les valeurs expérimentales et théoriques des éléments chimiques reste faible <5%. Cette différence justifie la procédure expérimentale utilisée montrant ainsi l'efficacité de la méthode de préparation que nous avons choisie.

III.3.4 La spectroscopie d'absorption infrarouge (IR)

Les spectres IR, des poudres PT:Mg calcinées à 700°C pendant 4h ont été enregistrés dans un intervalle de longueur d'onde allant de 500cm⁻¹ (20μm) à 4000cm⁻¹ (2.5μm).

Le spectre IR de la poudre crue de PT (Figure III.18) présente une série de bandes d'absorption. La première est marquée par une bande large de vibrations entre 3000 cm⁻¹ (3.3 μm) et 3500 cm⁻¹ (2.85 μm) caractéristique de la vibration des groupements OH-CH [19]. La seconde série comporte deux bandes d'absorption situées respectivement à 1537 cm⁻¹ (6.50 μm) et 1392 cm⁻¹ (7.18 μm) dues aux vibrations symétriques et asymétriques des groupements acétates [31,32]. La troisième série présente des bandes d'absorption peu prononcées, située entre 1000 cm⁻¹ (10 μm) et 1100 cm⁻¹ (9.09 μm) caractéristiques des groupements alcoxydes Ti-O-R (R désigne un groupement hydrocarboné) [33]. Les autres bandes d'absorption d'intensité moins importante repérées à 1620cm⁻¹ (6.17 μm), 1322cm⁻¹ (7.56 μm), 773cm⁻¹ (12.93 μm), 640 cm⁻¹ (15.62 μm) sont probablement dues respectivement à l'existence des groupements H-O-H [34] la déformation de CH₃ [35], C-C [36], et OCO [36].

Le spectre de la poudre PT pure calcinée à 700°C (Figure III.18) montre une disparition presque totale des bandes d'absorption des composés organiques. Les bandes situées en dessous de 700 cm⁻¹ se sont transformées à 700°C en une seule bande spectrale centrée à 550 cm⁻¹. Cette bande caractéristique de la phase cristalline de PbTiO₃ indique la vibration métal-oxygène des octaèdres TiO₆ [37].

Les résultats que nous avons obtenus sont donc en bon accord avec ceux de la littérature qui nous ont permis d'interpréter ces spectres.

Les spectres IR des poudres PT:Mg_x% (x=10%, 15%, 20%) calcinée à 700 °C (Figure III.19) sont similaires au spectre de PT pur calciné à 700°C. En effet, nous pouvons toujours observer l'apparition d'une seule bande spectrale située à 550 cm⁻¹ (18.18 μm) et qui est attribuée à la vibration métal-oxygène. Cette liaison est caractéristique de la structure pérovskite du titanate de plomb.

L'apparition de la bande d'absorption caractéristique de la structure pérovskite PT, et la disparition des autres bandes d'absorptions des éléments organiques dans les spectres de PT dopé à différentes concentrations en Mg, montrent que le PT :Mg est bien cristallisé.

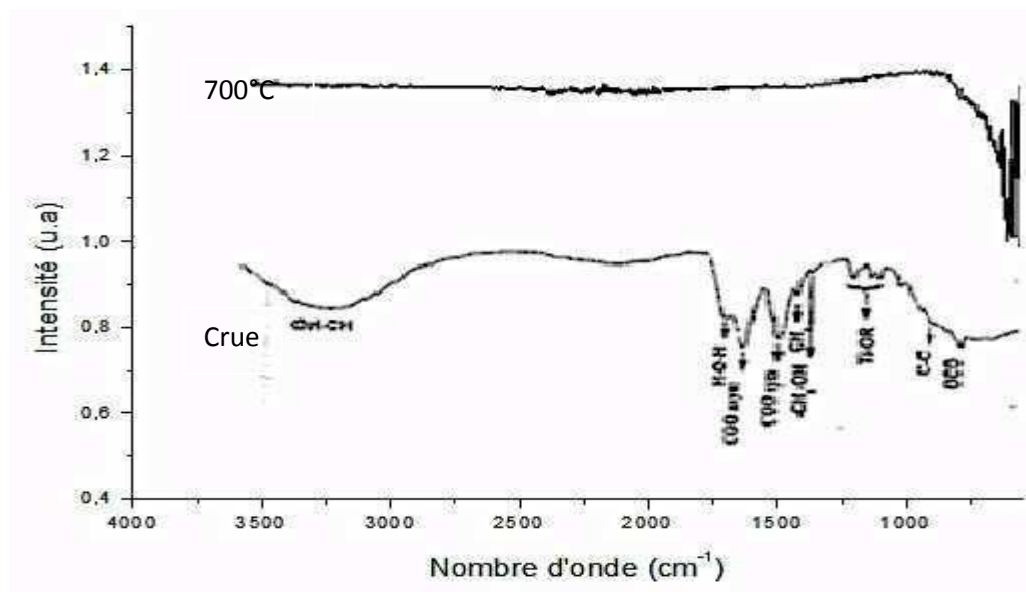


Figure III.18: Spectres IR de poudre PT crue et de PT calcinée à 700°C.

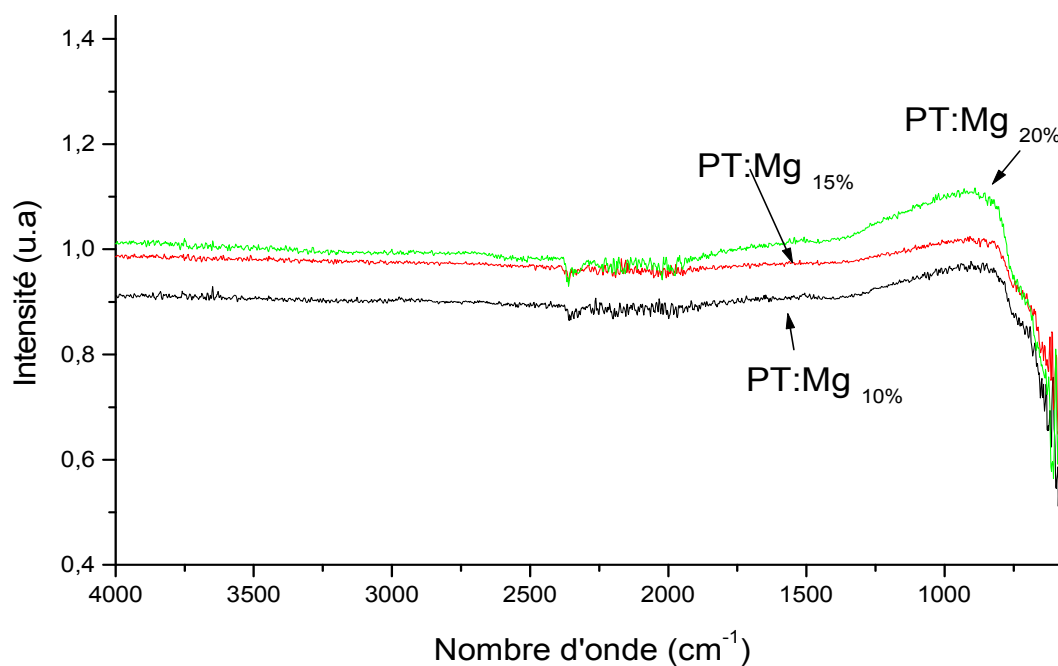


Figure III.19: Spectres IR des poudres PT:Mg_x (x=10%, 15%, 20%) calcinées à 700°C.

III.3.5 La caractérisation par Spectroscopie Raman

Comme nous l'avons présenté dans le chapitre précédent, la spectroscopie Raman donne des renseignements sur la structure des composés : nature et environnement des atomes, liaisons interatomiques, symétrie, structures cristallines.[38-40].

Les spectres Raman à la température ambiante des poudres PT:Mg calcinée à 700°C pour différentes concentrations en Mg sont donnés dans les figures (III.20 et 21). La figure III.20 correspond au spectre Raman du titanate de plomb (PT) pur. On observe l'existence de 10 modes phonons actifs E(LO₃), A₁(TO₃), E(TO₃), E(LO₂), A₁(TO₂), B₁+E, E(TO₂), A₁(TO₁), E(LO₁) et E(TO₁) caractéristiques de la phase quadratique de PbTiO₃ [42,43]. Dans le tableau III.9, nous avons regroupé les différents modes de vibrations et leurs fréquences.

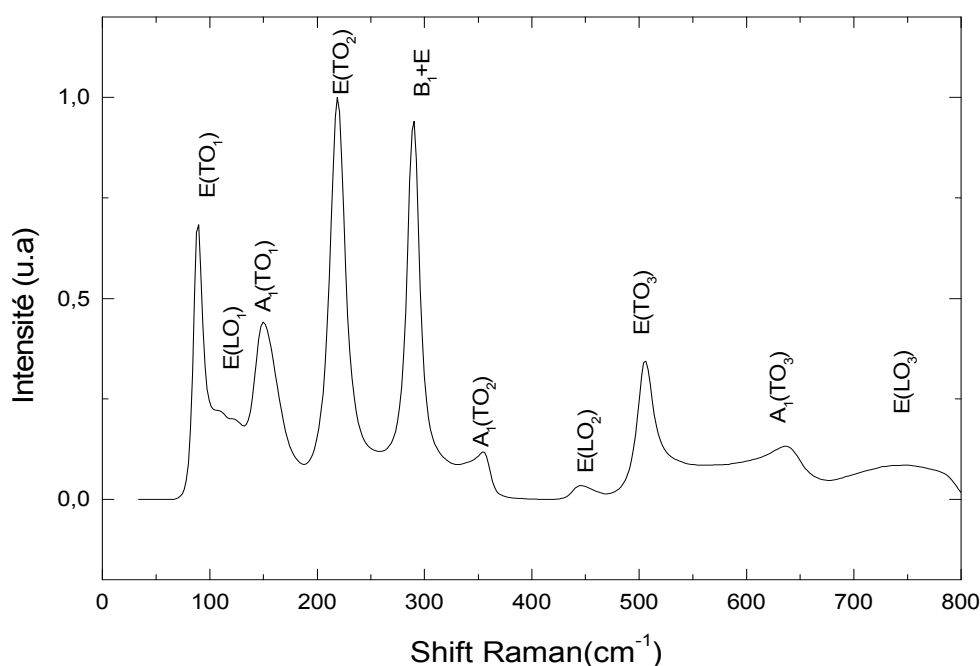


Figure III.20: Spectres Raman de PT pur.

La figure III.21 présente les spectres Raman des matériaux PT dopés. Nous pouvons remarquer que tous les modes de vibrations du PT pur sont présents dans les spectres Raman des différentes compositions. Nous remarquons également que le dopage par le magnésium provoque l'élargissement de certaines bandes Raman, accompagné par une remarquable décroissance en intensité de tous les pics. Cet élargissement est la conséquence du caractère désordonné de la phase. Ces changements peuvent être attribués à la présence de défauts créés pour assurer la neutralité électrique de la maille.

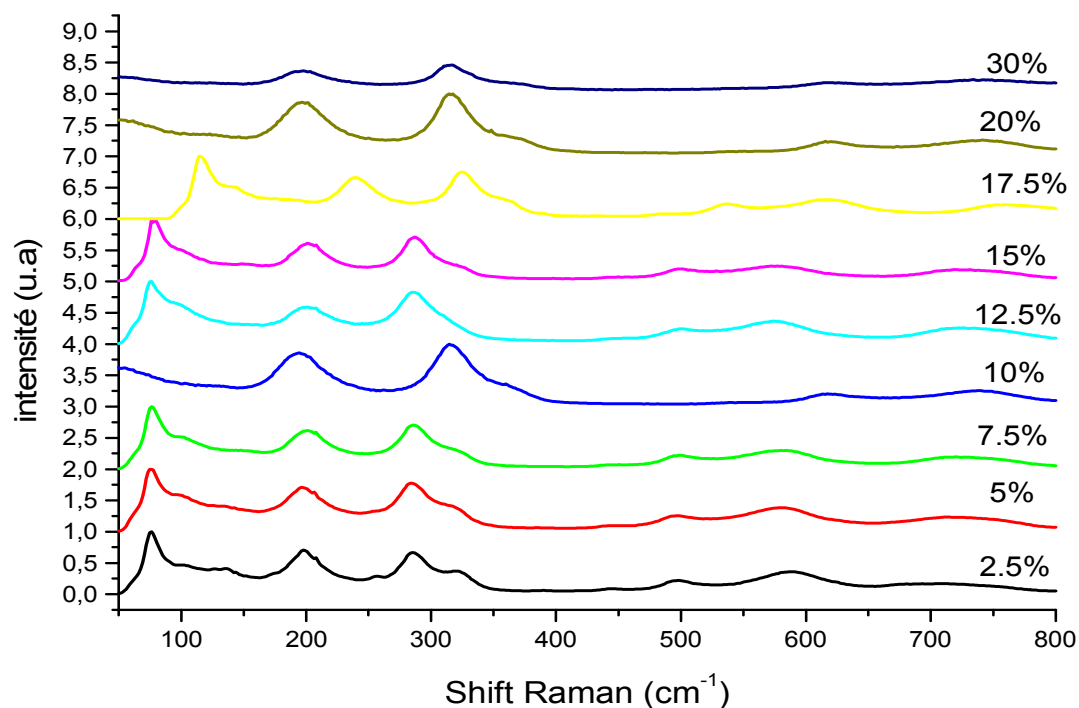


Figure III.21: Spectres Raman de PT:Mg calcinés à 700°C.

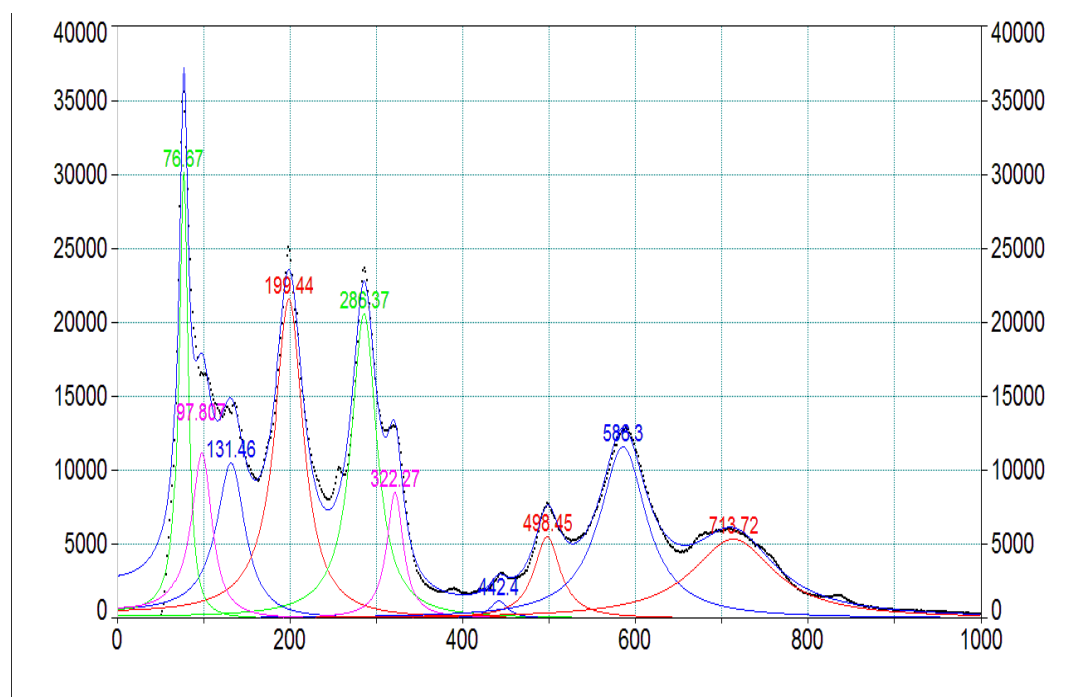
Symétrie des modes	Fréquences en cm ⁻¹	Fréquences en cm ⁻¹ [41]
E(TO ₁)	86.5	82
E(LO ₁)	111.1	110
A ₁ (TO ₁)	147.7	146
E(TO ₂)	215.6	210
(B ₁ +E)	289.1	287
A ₁ (TO ₂)	345.9	346
E(LO ₂)	445.6	443
E(TO ₃)	504.9	502
A ₁ (TO ₃)	621.8	622
E(LO ₃)	730.5	734

Tableau III.9: modes Raman du PT et leurs fréquences.

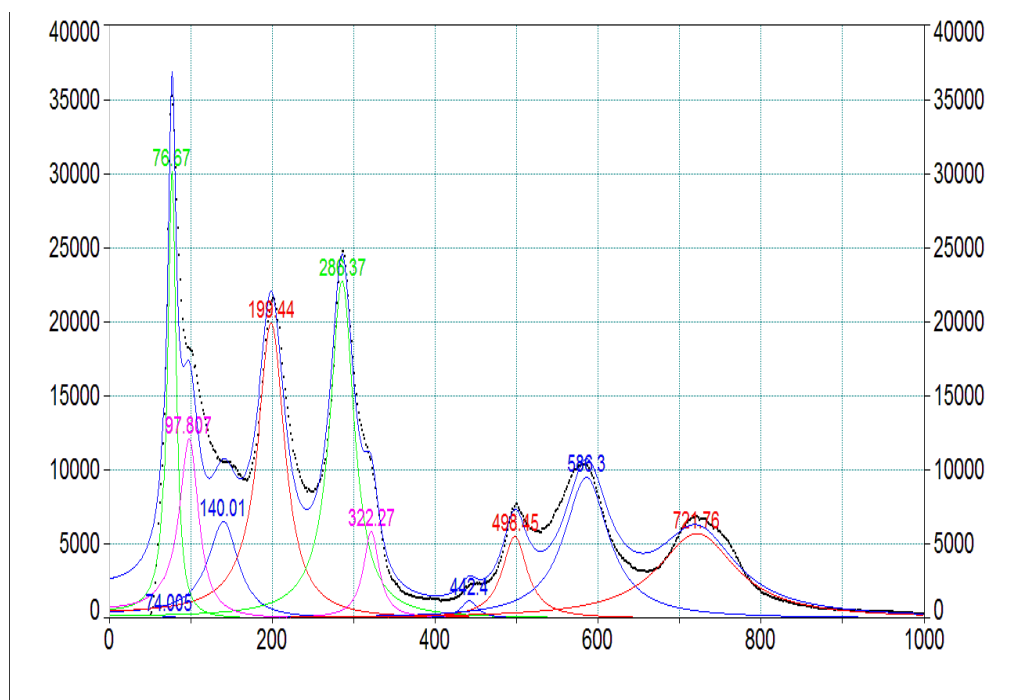
Par ailleurs, quand la concentration de Mg augmente (figure III.21) nous pouvons observer une disparition progressive des modes E(LO₁) et E(LO₂) accompagnée par une décroissance relative en intensité des modes E(TO₂) et B₁+E et d'un élargissement des bandes A₁(TO₁) et A₁(TO₂). Ce résultat montre que PT:Mg est quadratique jusqu'à des concentrations de l'ordre de 17-18 mol% de Mg. Cette structure quadratique semble disparaître pour les plus fortes concentrations avec la disparition des modes E(LO₁) et E(LO₂) mettant en évidence l'apparition d'une phase cubique. Cette analyse des spectres Raman confirme les résultats des DRX obtenus sur ces échantillons.

En particulier, nous observons très nettement sur ces résultats Raman que le dopage en Mg modifie la structure de PT:Mg qui passe d'une phase quadratique à une phase pseudo-cubique.

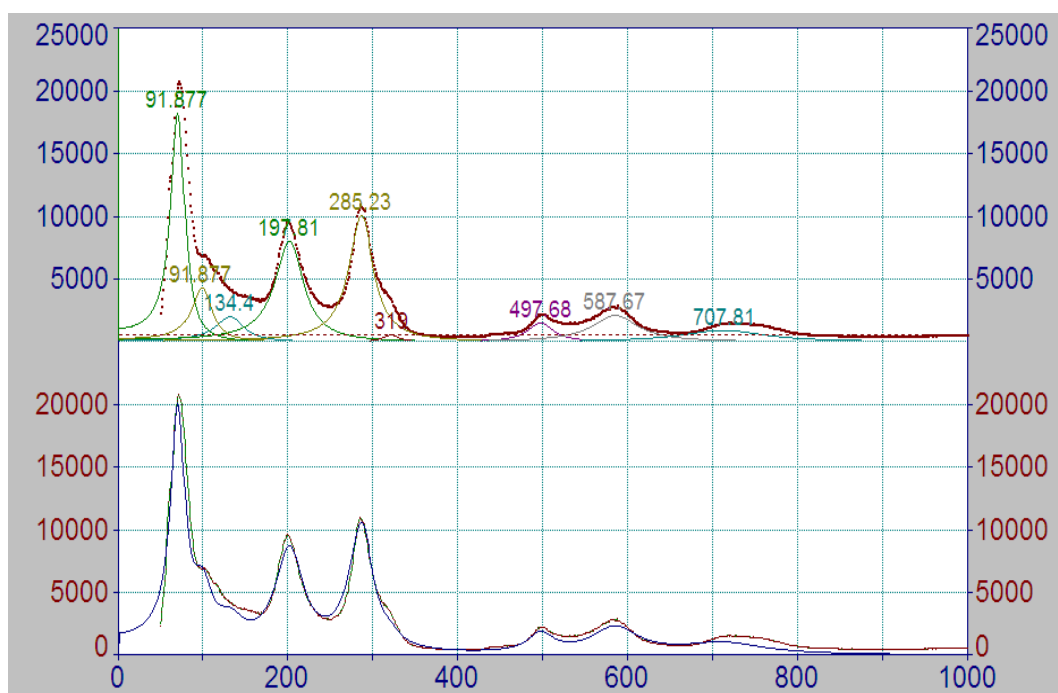
Nous avons fait un ajustement des 10 modes Raman actifs pour déterminer leurs paramètres c'est à dire la largeur à mi-hauteur FWHM (full width at half maximum) et la position (fréquence). La fonction d'ajustement est celle d'un oscillateur harmonique amorti. La figure III.22 présente des exemples d'ajustement des 10 modes pour les échantillons PT:Mg_x% (x= 2.5, 7.5, 10, 20%) à l'aide du logiciel Peakfit. Cet ajustement confirme quantitativement que la fréquence et leur largeur à mi hauteurs des modes sont sensibles au taux en Mg.



2.5%



7.5%



10%

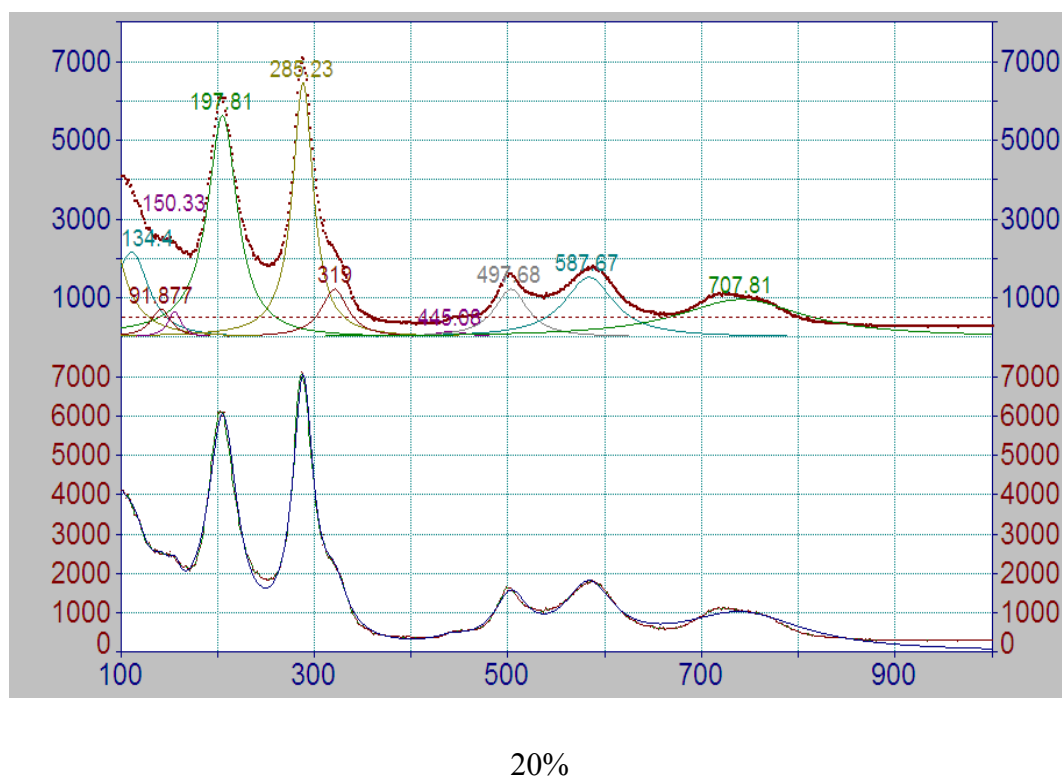


Figure III.22: Exemples d'ajustements des 10 modes pour les échantillons PT :Mg_x% (x= 2.5, 7.5, 10, 20%).

Cette analyse des spectres Raman nous a permis de tracer le centre et la largeur à mi-hauteur des modes E(TO₁) et A₁(TO₁) en fonction de taux de magnésium (figure III.23). Ces deux modes n'apparaissent plus sur les spectres Raman pour les concentrations 20% et 30%, du fait de la structure pseudo cubique que présente ces compositions. Or, nous savons d'après la littérature [44] que ces modes correspondent à la vibration des ions sur le site A (Pb) par rapport l'octaèdre BO₆(TiO₆). Les déplacements associés aux vibrations des modes E(TO₁) et A₁(TO₁) se font le long des axes a et c, respectivement [45]. Lorsque PT:Mg passe de la phase quadratique à la phase cubique suite à l'augmentation du dopage, ces deux modes Raman tendent à devenir inactifs.

En fait, les deux modes A₁(TO₁) et E(TO₁) de fréquences vers 140cm⁻¹ et 80cm⁻¹ approximativement sont des modes mous. Lors de la transition de la phase tétragonale vers la phase cubique les modes mous se déplacent vers les basses fréquences [46]. Cette propriété est clairement vérifiée figure III.23.a avec nos échantillons lorsque le taux en Mg augmente de 0% à 10% et au delà de 15% en mole de Mg. Le caractère mou des modes E(TO₁) et A₁(TO₁) est donc confirmé pour les poudres PT:Mg.

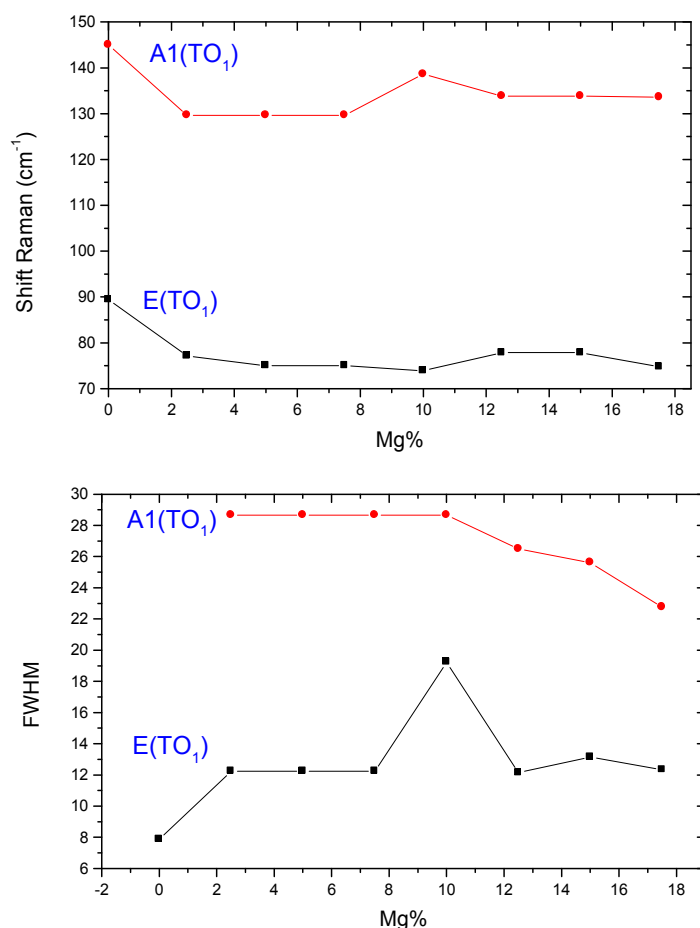


Figure III.23: Variation des fréquences (a) et des largeurs à mi-hauteur (b) des modes E(TO₁) et A₁(TO₁) de PT:Mg en fonction du taux de magnésium.

On observe aussi une augmentation des fréquences de ces modes pour une concentration de 10% mol de Mg. Pour le mode E(TO₁) ce changement dans la position (fréquence) est accompagné, d'une augmentation de la FWHM pour les faibles concentrations ($x < 10$) avec un extrema marqué pour l'échantillon dopé à 10% mol de Mg (voir la figure.23.b). Par opposition, l'amortissement (FWHM) du mode A₁(TO₁) reste constant et diminue au-delà de 10% en Mg. Le comportement de la fréquence et l'amortissement de ces deux modes ont déjà été observés par Dobal et al. [45] dans des échantillons PT purs, lors de la transition tétragonale-cubique.

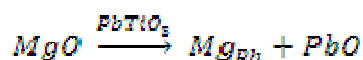
Fontana et al. [47] ont montré que la dynamique des phonons dans PbTiO₃ est principalement régie par les interactions à courte distance et est fonction des distances interatomiques. Le mode E(TO₁) est associé à une vibration importante de l'ion Pb²⁺ par rapport au groupement TiO₆ qui n'est que légèrement déformé. Le comportement de la fréquence du mode mou dans la solution solide est le résultat d'un équilibre délicat entre les

constantes de force à courtes et longues distances d'interactions, les rayons ioniques, l'électronégativité et les masses des ions impliqués.

Modèle de structure de défauts du PT:Mg

Notre analyse de la structure du PT:Mg, suite aux résultats expérimentaux et principalement Raman, nous amènent à considérer le phénomène de compensation de charge, et les équations qui y sont liées, nécessaire pour assurer la neutralité de la nouvelle structure lors de l'introduction d'un dopant.

Dans la structure PT pur, les ions Pb^{2+} sont sur les sites A alors que les ions Ti^{4+} occupent les sites B. Lors du dopage par les ions Mg^{2+} pour les faibles concentrations jusqu'à 10% les ions Mg^{2+} substituent les ions Pb^{2+} dans leurs sites (A) car ils ont la même électronégativité et la même valence. Ceci affecte la largeur à mi hauteur et durcit les modes $E(TO_1)$ et $A_1(TO_1)$ avec l'augmentation de Mg. Plus précisément, le dopage en Mg induit des petits déplacements entre les ions du site A et les octaèdres TiO_6 . Les octaèdres TiO_6 restreignent le déplacement des ions Ti^{4+} induisant un durcissement des modes mous. La substitution dans $PbTiO_3$ par un ion divalent, Mg^{2+} dans les sites occupés par un ion de plomb bivalent Pb^{2+} ne nécessite pas de compensation de charge jusqu'à ce que la concentration de Mg soit d'environ 10% selon l'équation :



La céramique est alors décrite par la formule chimique :



Même si ce processus de substitution n'entraîne pas la création des sites vacants il induit des distorsions du réseau cristallin dû à la différence du rayon des ions. Ainsi, ce processus de substitution implique une modification de la rigidité des cellules autour du site A puis un changement de la fréquence du mode avec l'augmentation de Mg^{2+} (figure III 23 (a)).

Lorsque le taux de Mg est supérieur à 10%, une légère augmentation de la fréquence et une diminution de la FWHM du mode $A_1(TO_1)$ sont observées. Les ions Mg révèlent ainsi un ordre de la structure qui peut être attribuée à un ordre structurel à courte distance. Dans cette gamme de concentration, nous avons conclu que les ions Mg^{2+} de rayon atomique faible comparativement à Pb^{2+} , substituent à la fois les ions Pb^{2+} et Ti^{4+} et intègrent donc à la fois les sites A et sites B de la structure PT. En conséquence, au-delà de 10% en Mg la substitution de

Ti⁴⁺ par Mg²⁺ exige une compensation des charges. Après plusieurs modélisations basées sur différents mécanismes de compensation de charges, nous proposons un modèle de compensation de charge basée sur la création de lacunes d'oxygène selon la formule suivante :



Où x_0 correspond à la concentration limite de Mg 10% et V est une vacance sur le site d'oxygène. Cette solution est la seule valable parmi toutes celle que nous avons étudiées car c'est la seule qui correspond à l'évolution des pics Raman associés aux sites d'occupation des différents ions.

La figure III.23 résume les résultats obtenus pour les deux formules précédentes dans les matériaux PT:Mg obtenues.

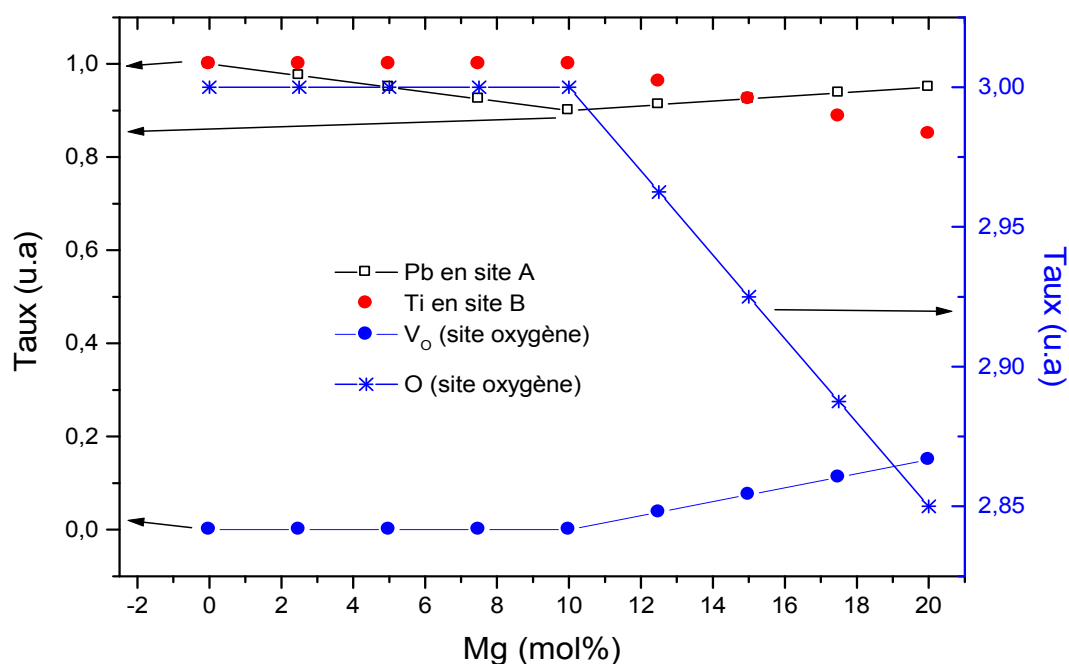


Figure III.24: Evolution des concentrations des ions et des défauts avec la concentration en Mg% dans PT:Mg selon notre modèle.

III.3.6 Les caractérisations diélectriques

Les mesures diélectriques ont été réalisées sur des pastilles de PT:Mg de diamètre 12mm et d'environ 1mm d'épaisseur, frittées à 1100°C pendant 4 heures. Ces pastilles sont polies à l'aide d'un papier abrassif très fin, puis métallisées par un dépôt d'une fine couche conductrice de laque d'argent. Ces mesures ont pu être réalisées sous air avec une vitesse de

chauffage de 5 °C/min et pour différentes fréquences allant de 2.10^2 Hz à 8.10^5 Hz, à l'aide d'une impédance mètre HP 4284A et d'un four régulé en température. L'ensemble est piloté par un ordinateur.

Les figures (III.25) à (III.27) montrent les courbes de variation de la constante diélectrique enregistrée pour les échantillons PT:Mg (5, 10, 12.5, 15, 17.5%). Les mesures sont réalisées en montée et en descente en température pour différentes fréquences.

Phase expérimentale de montée en température des PT:Mg

La figure III.25 montre l'évolution de la permittivité diélectrique des céramiques PT:Mg en fonction de la température et pour différentes fréquences dans la phase de montée en température. Nous observons alors deux anomalies notées A et B en fonction de la température pour tous les échantillons.

Lorsque la température augmente, la constante diélectrique augmente de façon régulière puis, au voisinage de la température de transition $T_m=450^\circ\text{C}$, elle augmente brutalement. Elle passe par un maximum, correspondant à l'anomalie notée A à cette température pour ensuite décroître rapidement. La position thermique de cette anomalie est indépendante de la fréquence. L'allure de cette transition est typique à celle d'une transition de Curie Weiss ferroélectrique- paraélectrique de type classique. Les données de la littérature [48, 49], confirment ce résultat. Les courbes de la permittivité diélectrique des échantillons PT:Mg_x% ($x= 5, 10, 15, 17.5\%$) en montée montrent qu'elles présentent la même anomalie de comportement au point A. L'allure de la permittivité à faible fréquence (10^4Hz) (figure.III.25.b, c et d) continue d'augmenter après une petite décroissance, au-delà de la température T_m lorsque le taux du dopage par le Mg augmente ($>10\%$). Ceci s'explique par la présence du phénomène de conductivité [50]. Pour les fréquences inférieures à 10^4Hz , la conductivité peut être due aux défauts extrinsèques dans le matériau [50]. Ce phénomène s'accroît avec le taux en Mg.

On remarque aussi que la température de transition T_m est indépendante du taux de dopage. Ceci montre que le Mg n'influe pas sur T_m .

Par contre, la valeur maximale de la permittivité diélectrique décroît avec l'augmentation du taux de Mg. Cette évolution de $\epsilon_{r\text{max}}$ en fonction du dopage est illustrée sur la figure III.26. Cette figure montre que la permittivité ϵ'_{max} diminue d'une façon quasiment linéaire en fonction du taux de Mg, jusqu'à une valeur très faible aux environs de 20% en

magnésium ($\epsilon_{\infty}=35$) (Figure III.26). A cette concentration, la transition de phase ferroélectrique-paraélectrique est difficilement observable (Figure III.30). Cette constatation est en bon accord avec la littérature [51, 52] et peut être expliquée comme suit : Lorsque la taille des grains devient petite, la valeur de la permittivité est faible, donc la transition de phase ferroélectrique-paraélectrique ne peut pas être observée. D'après nos résultats de MEB des pastilles PT:Mg, nous avons remarqué que la taille des grains diminue lorsque le taux de Mg augmente.

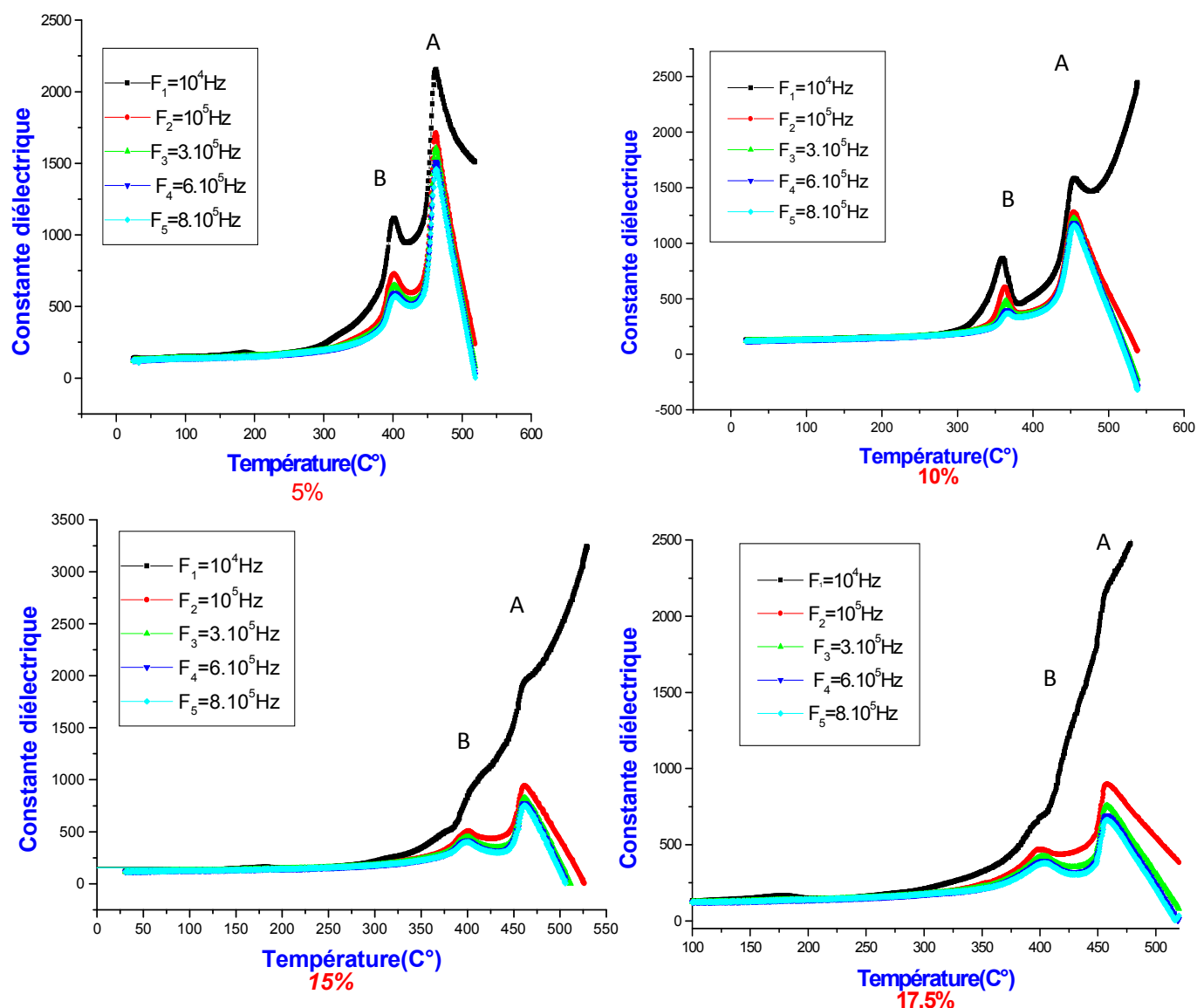


Figure III.25: Evolution de la permittivité diélectrique relative en fonction de la température et de la fréquence dans le processus de montée en température des céramiques PT:Mg frittées à 1100 °C

durant 4h et pour différents taux de Mg. (a): PT:Mg_{5%}, (b): PT:Mg_{10%}, (c): PT:Mg_{15%} et (d): PT:Mg_{17.5%}.

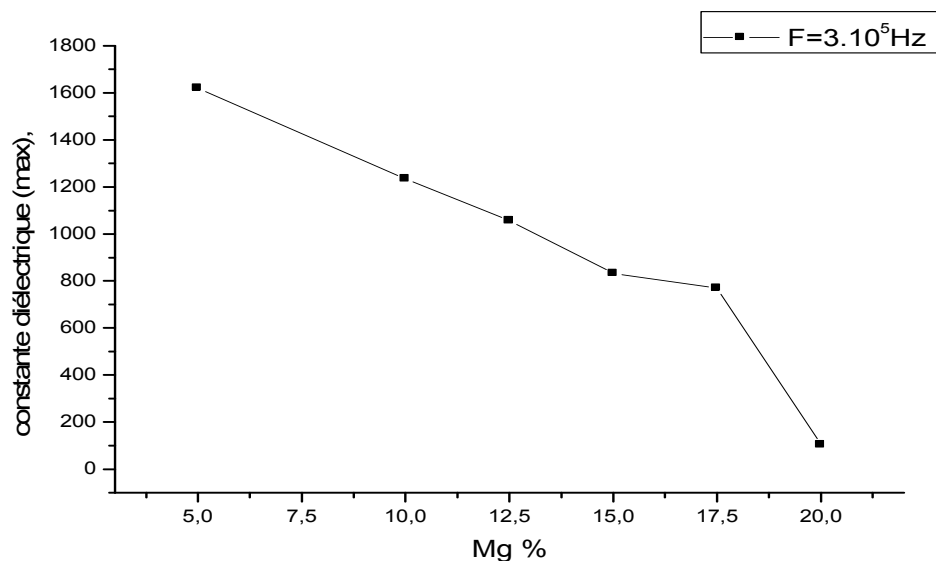


Figure III.26: Evolution de la constante diélectrique ($\epsilon'_{\max}$) en fonction du taux en Mg des composés PT:Mg_x%.

L'évolution de la constante diélectrique des échantillons de PT:Mg_x% (x= 5, 10, 15, 17.5%) lors de la montée en température, dans le domaine ferroélectrique présente une autre anomalie, notée B (figure III .25). La température de cette anomalie varie entre 350 et 400°C en fonction du dopant et elle est indépendante de la fréquence. L'anomalie B est relativement diffuse et est faiblement intense par rapport à l'anomalie A. Les valeurs des permittivités des anomalies A et B pour les différentes concentrations en Mg sont données dans le tableau III.10 suivant.

PT:Mg _x % (F=10 ⁵ Hz)	$\epsilon_{r\max}$ (anomalie A)	$\epsilon_{r\max}$ (anomalie B)
5%	1710	725
10%	1290	620
15%	960	510
17.5%	910	480

Tableau.III.10: Valeurs de la permittivité $\epsilon_{r\max}$ correspondant aux anomalies A et B.

On remarque que la valeur de $\epsilon_{r\max}$ pour anomalie B diminue aussi avec le dopage en Mg comme pour l'anomalie A. Pour expliquer la présence de l'anomalie B nous nous sommes basés sur l'étude diélectrique lors du refroidissement des échantillons PT:Mg, étant donné que dans le processus de refroidissement le matériau devient plus stable et plus homogène. Donc

l'évolution de la permittivité diélectrique en descente, sera plus précise que dans le cas de la montée de température.

En conclusion partielle de cette analyse, nous pouvons dire que lors de l'échauffement les composés PT:Mg présentent une transition de phase ferroélectrique- paraélectrique de type classique à $T_m=450^\circ\text{C}$ indépendamment de la concentration du dopant et que par ailleurs, la valeur maximum de la constante diélectrique, constante pour une concentration donnée sur une large plage de fréquence, diminue lorsque la concentration de Mg augmente. La diminution de la permittivité diélectrique avec l'augmentation du taux de Mg peut être interprété par le fait que l'introduction de Mg va comme on l'a vu précédemment, substituer successivement Pb sur le site A puis Pb et Ti sur leurs site respectifs A et B. En effet lors de ces substitutions un ion Pb^{2+} ou Ti^{4+} fortement polarisable (polarisabilité de l'ordre de $19.5 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3 (\text{\AA}^3)$ ou $0.185 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ respectivement) est remplacé par un ion Mg^{2+} peu polarisable (polarisabilité de l'ordre de $0.094 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3 (\text{\AA}^3)$). D'autre part, les substitutions sont accompagnées d'un durcissement des modes mous $\text{E}(\text{TO}_1)$ et $\text{A}_1(\text{TO}_1)$ c'est-à-dire d'une réduction des déplacements des ions Pb^{2+} et d'un accroissement de la rigidité de l'octaèdre BO_6 d'où une diminution de la polarisabilité du matériau et une réduction de la permittivité diélectrique. Cette diminution est proportionnelle au taux de Mg dans le matériau comme le montre la figure III.26.

Phase expérimentale de descente en température des PT :Mg

La figure III.27 montre l'évolution de la permittivité diélectrique des céramiques PT:Mg en fonction de la température et pour différentes fréquences dans la phase de descente en température.

Lors du refroidissement des échantillons PT:Mg, la figure III.27 montre que l'anomalie B diminue d'une façon importante voire disparaît. Ce comportement a été observé par Ang et al [53] dans le composé SBT et par El Hassani et al [54] dans le composé BZT. Le travail de Ang et al [53] montre que l'anomalie de type B présente dans le processus de montée disparaît partiellement voire totalement lorsque le refroidissement est effectué sous atmosphère oxydante (atmosphère contrôlée d'oxygène ou sous air) mais qu'elle existe de nouveau si le refroidissement est effectué sous atmosphère réductrice (atmosphère contrôlée d'azote par exemple). Suite à cette étude, Ang [53] a conclu logiquement que cette anomalie était liée au site O de l'oxygène dans la structure de son matériau.

Le refroidissement de nos échantillons a été fait à l'air libre et donc dans un environnement riche en oxygène (l'atmosphère contenant environ 80% d'oxygène). L'anomalie B dans le cas des échantillons de PT:Mg peut donc être interprétée, sur la base des résultats antérieurs de la littérature [53, 54], comme étant liée aux sites vacants en oxygène.

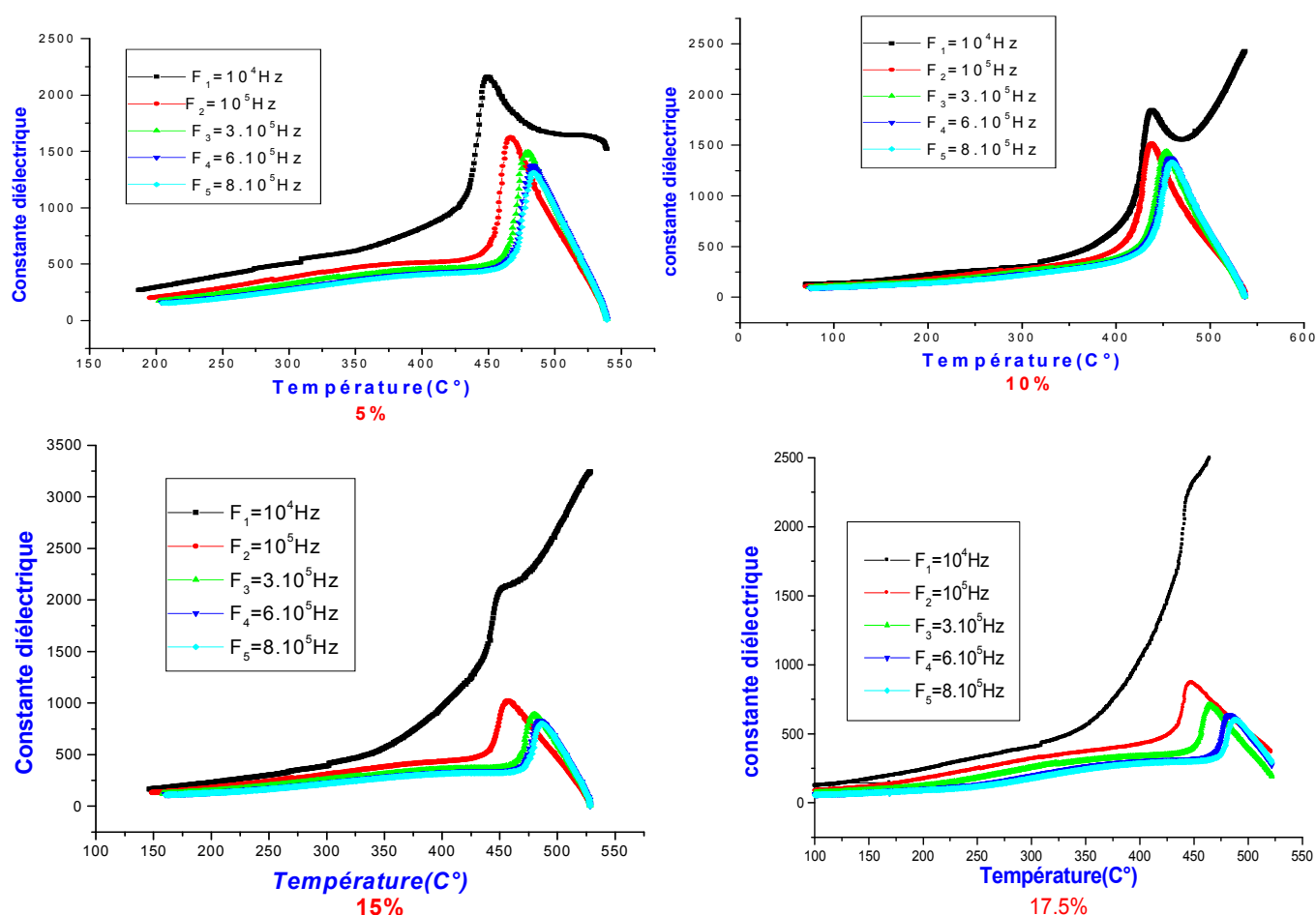


Figure III.27: Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température et de la fréquence dans le processus de refroidissement pour différentes compositions en Mg, frittées à 1100 °C durant 4h . (a): PT:Mg_{5%}, (b): PT:Mg_{10%}, (c): PT:Mg_{15%} et (d): PT:Mg_{17.5%}.

Par contre, l'anomalie A persiste lors du refroidissement des échantillons de PT:Mg (figure III.27), et son intensité reste comparable à celle lors de la montée en température comme le montre la figure III.28. Néanmoins, il existe un décalage (hystérésis) en température comme le montre la figure suivante représentant la constante diélectrique lors de la montée puis de la descente en température:

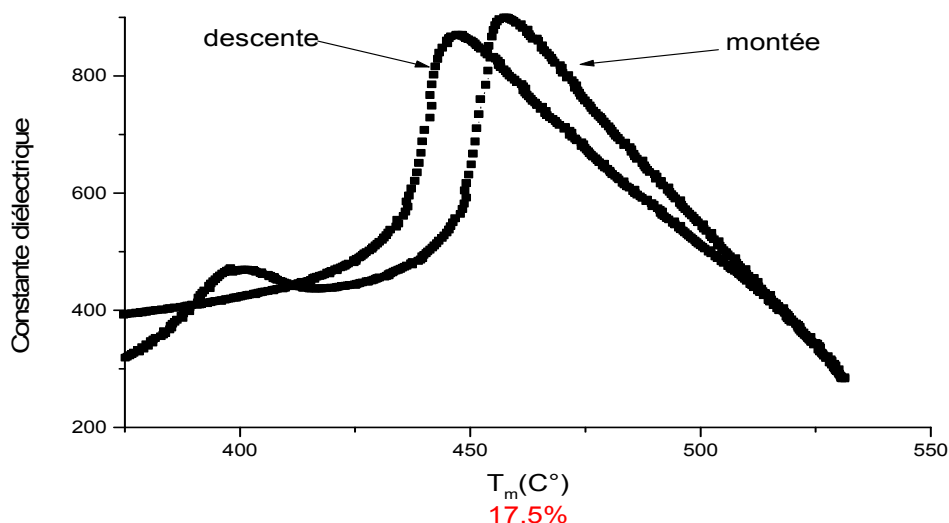


Figure III.28: Cycle d'hystérésis de PT:Mg_{17.5%} à la fréquence 6.10^5 Hz.

Lors du refroidissement et pour différents taux en Mg la figure III.28 montre aussi que la température de transition T_m augmente avec la fréquence. Cette variation de T_m des échantillons de PT:Mg en fonction de la fréquence est représentée dans le tableau III.11.

Fréquence (Hz)	Température de transition T_m			
	(PT:Mg _{5%})	(PT:Mg _{10%})	(PT:Mg _{15%})	(PT:Mg _{17.5%})
$f=10^4$	448	438	450	444
$f=10^5$	466	438	457	445
$f=3.10^5$	478	453	479	464
$f=6.10^5$	483	457	481	484
$f=8.10^5$	485	462	486	489

Tableau III.11: Evolution de T_m en fonction de fréquence pour les composés PT:Mg.

La figure III.29 présente la variation de la température de transition T_m observée lors des mesures diélectriques en fonction de la fréquence pour les échantillon PT:Mg_x%.

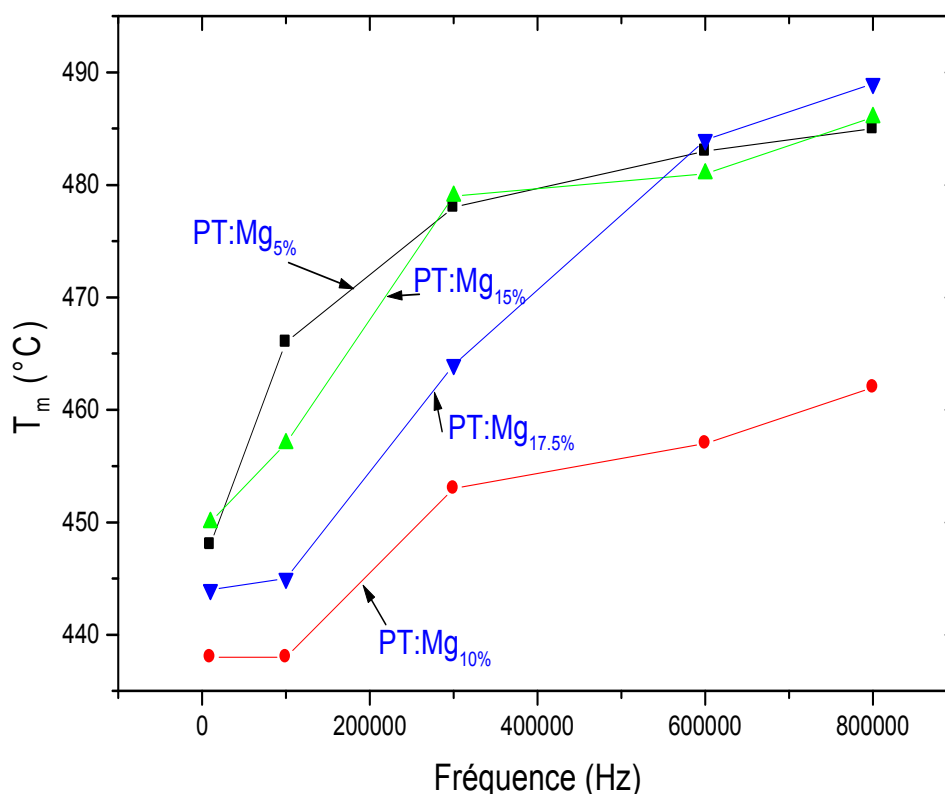


Figure III.29: Evolution de la température de transition T_m des composés PT:Mg observée par des mesures diélectriques en fonction de la fréquence lors du processus de refroidissement.

L'évolution de la température de transition montre que la nature de la transition de phase ferroélectrique-paraélectrique est de type relaxeur. Cette propriété de relaxation apparaît dans les composées PT:Mg à partir de 5% en magnésium dans la phase de descente en température.

On peut alors conclure que la température de transition ferroélectrique-paraélectrique ne change pas en fonction de la fréquence, donc le matériau PT:Mg conserve le comportement classique lors de la montée en température mais il présente un comportement relaxeur lors de la descente. Ce phénomène à notre connaissance n'a jamais été mentionné dans la littérature pour les céramiques de PT:Mg, ni même pour d'autres matériaux.

Ce phénomène peut être dû au désordre local aux sites A et B du PT, par l'incorporation du Mg dans le PT, ce que nous avons montré dans l'analyse des résultats Raman (jusqu'à 10% de Mg, le magnésium intègre le site A, alors qu'au-delà il incorpore les deux sites A et B) [55], ou par la volatilité du PbO (frittage au-dessus de 1000°C) [56],

ce désordre est à l'origine du phénomène de ferro-relaxeur [57]. Le même raisonnement a été rapporté par plusieurs auteurs [58, 59].

Puisque en descente de température le matériau est plus homogène et plus stable, lors du refroidissement, un réarrangement local dans le matériau s'effectue pour répondre au désordre dû à l'incorporation du dopant. Ce réarrangement implique toutes les entités : Mg sur les sites A ou B, les éventuelles vacances d'oxygène et l'apport d'oxygène par l'atmosphère et le possible déficit du plomb dû à la volatilité. Ainsi la température de transition diminue et l'anomalie B disparaît.

Etude diélectrique de PT:Mg_{20%}

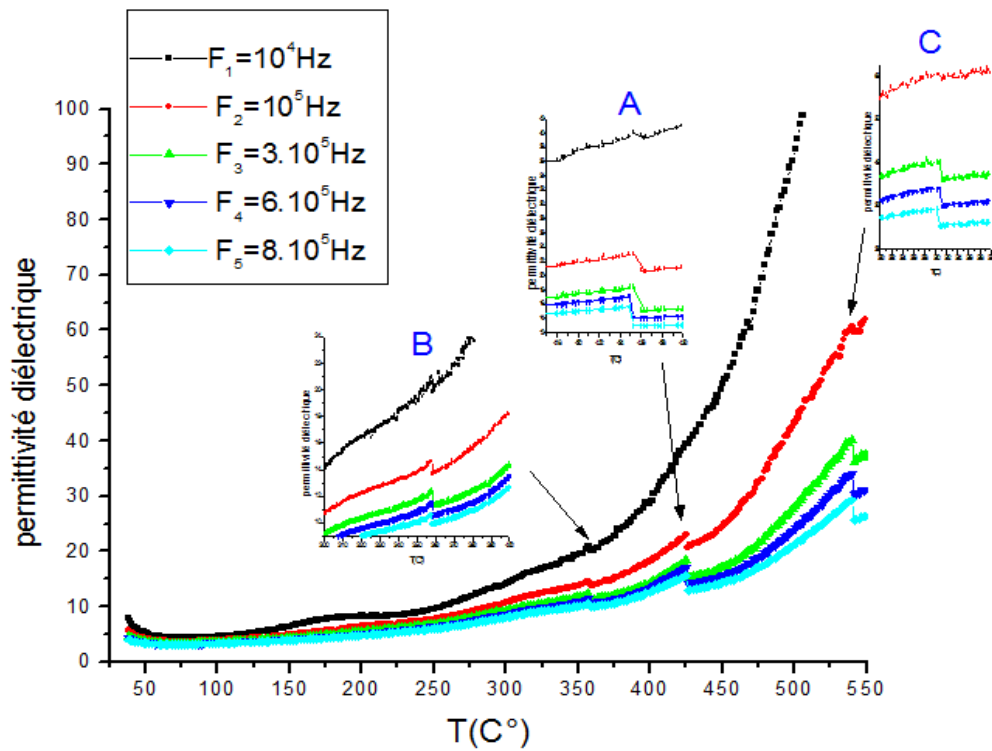
Le PT:Mg_{20%} peut être considéré comme un composé particulier. En effet lorsque le taux de Mg atteint 20% la courbe de variation thermique de la constante diélectrique pour différentes fréquences présente trois anomalies A, B et C (figure III.30).

Les deux anomalies A et B sont de mêmes types que celles observées dans les échantillons PT:Mg de concentration plus faibles (jusqu'à 17.5% Mol Mg) (figure III.25 et 27). L'anomalie C est située dans le domaine paraélectrique et persiste lors de refroidissement. Son intensité reste comparable que ce soit en montée ou en descente de la température (figure III.31).

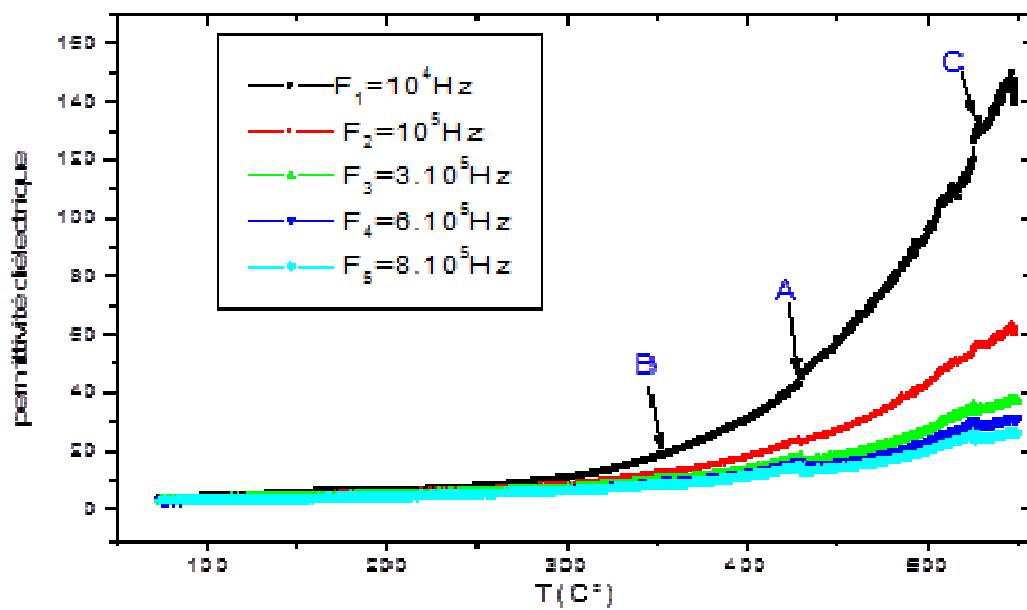
La température d'environ 540°C, associée à ce pic est indépendante de la fréquence ce qui indique que cette anomalie a un caractère diffus (non relaxeur). A notre connaissance, l'anomalie C, n'a pas été signalée dans les travaux antérieurs.

Ce phénomène a été rapporté par Y. Yamashita et al [60] dans le cas du composé PT. Son existence a été expliquée par l'existence de microrégions polaires (l'inhomogénéité chimique au sein du matériau) dans la phase paraélectrique à une température supérieure à T_m .

D'un autre côté on remarque que les deux anomalies de Type B et C persistent lors du refroidissement à l'air libre. Or d'après ce qui précède, les anomalies (de type B) qui disparaissent pendant la descente en température seraient dues à des sites vacants d'oxygène qui disparaissent lors du refroidissement sous atmosphère contrôlée en oxygène ou à l'air libre.



(a)



(b)

Figure III.30: Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température et de la fréquence pour le PT:Mg_{20%}, frittée à 1100 °C durant 4h. (a): montée en température et (b): descente en température.

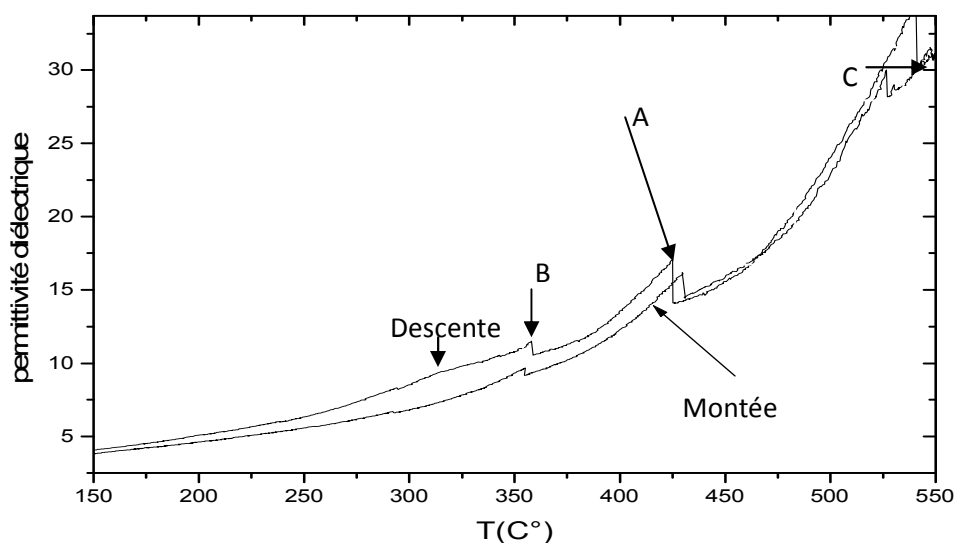


Figure III.31: Cycle d'hystérésis en température de PT:Mg_{20%} à la fréquence 8.10^5 Hz.

On peut alors expliquer l'existence des anomalies B et C lors du refroidissement par l'existence des vacances d'oxygène. En effet, le modèle de structure de défauts que nous proposons (paragraphe III.3.4) décrit la structure du composé PT:Mg pour des concentrations supérieures à 10% par la formule :



Ainsi pour la concentration en Mg de 20% mole (et probablement pour 30% mole aussi) la concentration des sites vacants en oxygène est relativement grande qu'elle ne peut être totalement compensée lors du refroidissement à l'air libre. Les deux anomalies B et C persistent alors confirmant le modèle de défaut que nous avons proposé.

III.4 Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'étude de céramiques de titanate de plomb dopés magnésium avec différentes concentrations de dopants jusqu'à 30 mol % et élaborées par voie sol gel. Nous avons décrit le processus de synthèse que nous avons utilisé et nous avons présenté les méthodes et résultats des caractérisations structurales que nous avons effectuées sur les poudres et sur les céramiques par différentes méthodes telles la diffraction de rayons X, la microscopie à balayage électronique, la spectroscopie Raman et les mesures diélectriques. L'analyse de DRX a montré que nos échantillons cristallisent dans la structure pérovskite

pure. Nous avons mis en évidence que le dopage de PT par le magnésium diminue la quadracité c/a de la maille cristalline de titanate de plomb. La caractérisation microstructurale des poudres a montré que les grains sont de forme et de distribution assez homogène et que la taille nanométrique de ceux-ci diminue avec l'augmentation du dopage en Mg. Nous avons ainsi montré que le magnésium affecte la structure quadratique en la faisant tendre vers la phase pseudo-cubique.

L'analyse des spectres obtenus par spectroscopie Raman montre que le site occupé par le Mg dépend de sa concentration. A partir de ces résultats, nous avons établi un modèle indiquant que jusqu'à 10% de Mg dans la structure, les ions Mg^{2+} intègre le site A, alors qu'au-delà il va s'incorporer dans les deux sites A et B, normalement occupés par le Pb^{2+} et le Ti^{4+} , respectivement.

Enfin, nous avons étudié le comportement diélectrique des céramiques de PT:Mg avec des mesures de permittivité diélectrique pour différentes fréquences. Cette analyse a montré que la valeur de ϵ'_{max} diminue lorsque le taux de Mg augmente mais que le composé conserve le comportement d'un ferroélectrique classique lors de la montée en température. Cette étude a également montré que lors du retour de la phase paraélectrique haute température à la phase ferroélectrique basse température, PT:Mg, pour $Mg > 5\%$, présente un comportement ferro-relaxeur. A notre connaissance, ce résultat n'a jamais été mentionné dans la littérature pour aucun matériau céramique.

Nous avons proposé un modèle de substitution pour assurer la compensation de charge en fonction du dopage par les ions magnésium. Ce modèle montre qu'il n'y a pas de création de lacune jusqu'à environ 10 mol % de Mg dans la structure mais qu'au delà, la compensation de charge nécessite la création de lacunes d'oxygène. Ce modèle est supporté par les caractérisations Raman et diélectriques.

On peut conclure que le dopage de titanate de plomb par le Mg, n'influe pas de façon appréciable sur la température de transition ferroélectrique-paraélectrique. Ainsi, pratiquement toutes les propriétés ferroélectrique-paraélectrique du PT non dopé sont conservées par le PT:Mg, avec un avantage, c'est que lorsque le taux en Mg augment, le PT:Mg a tendance de transiter de la phase quadratique vers la phase pseudo-cubique, ce qui a pour effet de diminuer la quadracité c/a du PT et donc permettre au PT:Mg d'être utilisé à différentes températures sans se soucier du craquage du matériau (distorsion de la maille du PT) lors du passage de la transition ferroélectrique-paraélectrique.

Cette diversité de propriétés rend le matériau PT:Mg très attractif pour les applications technologiques intégrant des céramiques ou cristaux de titanate de plomb avec un avantage sur celui-ci quant à la qualité structurale.

Cette étude a donné lieu à une publication dans le journal international: Crystal Research and Technology en 2011 sous titre « Synthesis and characterization of magnesium doped lead titanate » [55].

Références

- [1] P G. Shirane, R. Pepinsky, and B. Frazer, *Acta Crystallogr.* 9, 131 (1956).
- [2] G. Shirane, S. Hoshino, *J. Phys. Soc. Japan* 6, P.256 (1951).
- [3] Skim, M.C. Jun, S.C. Hawang, *Journal of the American Ceramic Soc.* 82(2), P289 (1999).
- [4] S. Singh, J.P. Remeika and J.R. Potopowicz, *Applied Physics Letters*, vol.20, No. 3, 1972.
- [5] F. Abdi, Etude des propriétés Electro-optique de matériaux Ferroélectriques (KDP, BaTiO₃, PbTiO₃) en fonction de la température et la fréquence de modulation, Thèse doct, Université de Metz soutenue le 30 mars 1992.
- [6] S. Singh "Handbook of lasers with selected data on optical technology", the chemical Rubbers, 1971.
- [7] F. Abdi, Etude des propriétés electro-optiques de matériaux pour laser : Application à la modulation électro-optique du LiNbO₃ pur et dopé. Thèse doct, Université de Metz soutenue le 30 mars 1992.
- [8] R. Kremer, Réalisation d'un banc automatisé pour la mesure des non-linearités quadratiques par génération de second harmonique en réflexion totale : application à la caractérisation de matériaux sous forme de poudres, de cristaux et de guides d'onde. Thèse doct, Université de Metz soutenue le 8 janvier 1999.
- [9] A. Essahlaoui, Etude des propriétés optiques et structurales de couches minces d'oxydes (PbTiO₃ et GdCOB) élaborées par ablation laser, thèse doct, Université de Metz soutenue le 15 novembre 2002.
- [10] J. Recote, C. Alemany, L. Pardo, *J. Mater. Res.* 10 (12), p.3194 (1995).
- [11] K. Iijima, I. Ueda, K. Kuginiya, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 30, pp2149, 1991
- [12] C. Elissaldi, Céramiques perovskites ferroélectriques : relaxations diélectriques en large bande de fréquence (10² -10⁹Hz). Thèse doct, Université Bordeaux I (1994)
- [13] T. Yamamoto, H. Igarashi et K. Okazaki, *Journal of the American Ceramic Soc.* 66 (1983) 363.
- [14] G. R. Fox, J. H. Adair et R. E. Newnham, *J. Mater. Sci.* 25 (1990) 3634.
- [15] M. Kallati, N. El moudden, A. Kaal, A. Elghazouali et S. Sayouri, *Annales de chimie des Sciences des Matériaux.*, 27 (2002) 43-50.
- [16] S. Komarneni, I. R. Abothu et A. V. P. Rao, *J. Sol-Gel Sci. Techno.* 15 (1999) 263.
- [17] T. Lamcharfi, S. Sayouri, M. Zenkouar, E. Ech-chamikh, A. Outzourhit, D. Mezzane, L. Hajji. *Phys. Chem. News*, 23 (2005) 79-83
- [18] M. Abrabri, A. Larbot, M. Persin, J. Sarrazin, M. Rafiq, L. Cot, *Journal of Membrane Science*, Vol 139, Issue 2, P275–283 (1998).
- [19] S. Singh, O.P. Thakur, C. Prakash, *Materials Chemistry and Physics* 94, p. 7-12 (2005)
- [20] K.R.M. Rao, A.V. Prasada Rao, S. Komarneni. Reactive PZT precursor powder by coprecipitation. *Mater. Lett.*, vol 28, p463-467 (1996).
- [21] S. Rey, Elaboration de céramiques piézoélectriques pour Réseau d'Echographie. Thèse doct, INSA Lyon, (1992).

-
- [22] G. Shirane, R. Pepinsky, and B. Frazer, *Acta Crystallogr.* 9 (1956) 131.
- [23] M. Calzada, I. Bretos, R. Jiménez, L. Ricote, J. Mendiola, *Thin Solid Films* 450, p.211-215 (2004).
- [24] F.Carmona, M. L. Calzada, E. Romada, R.Sirera, J. Mendiola, *Thin Solid Films* 279, p.70-74 (1996).
- [25] J. Mendiola, P. Ramos, M. L. Calzada, *J. Phys. Chem. Solid* 59 (9), p, 1571-1578 (1998).
- [26] S. Chopra, S. Sharma, T. C. Goel, R. G. Mendiratta, *Solid State communication* 127, p, 299-304 (2003).
- [27] X.G. Tang, Q.F. Zhou, J.X. Zhang, *Thin Solid Films* 375, p, 159-162 (2000)
- [28] R. Ganesh, E. Goo, *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (3) , p, 653 (1997).
- [29] A. Elmsbahi, A. Kherbeche, Lh. Kadira, S. Sayouri, M. Lotfi, M. Zenkouare, M. Elaatmani, *J. Catal. Mat. Env.* 11, p, 51-54 (2003).
- [30] K. H. Kriegsmann, K. Licht, *Z. Elek.* 62, p. 1163 (1958).
- [31] U. D. Venkateswaran, V. M. Naik, R. Naik, *Phys. Rev. B* 58 (21), (1998) 14256.
- [32] C.T. Lin, B.W. Scanlan, J.D. McNeill, J.S.J. Webb, L. Li, R.A. Lipeles, P.M. Adams, M.S. Leung, *Mater. Res. Bull.* 7(9) 2546, (1992).
- [33] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination*, 3^{ème} Ed. (Wiley, New York) (1978).
- [34] R.Caruso, O.de Sanctis, A.Frattini, C.Steren, R.Gil, *Surface and Coatings Technology* 122, p. 44-50 (1999).
- [35] M.Zhang, X.D.Wang, F.M.Wang, I.M. Miranda Salvado, P.M.Vilarinho, W.C.Li, *Ceramics International*, 31, p. 281-286 (2005).
- [36] S.Bhaskar, S.B.Majumder, M.Jain, P.S.Dobal, R.S.Katiyar, *Materials Science and Engineering*, B87, p. 178-190 (2001).
- [37] K. H. Von, Thiele, M.Pause, *Z.Anorg. Allg.Chem.* 441, 23, (1978).
- [38] WH. Press, BP. Flannery, SA. Teukolsky « Numerical recipes » Cambridge Université Press 1986.
- [39] B. Sombret, P. Dhamelincourt, F. Wallart, A. C. Muller, M. Bouquet, J. Grosmangin, *Journal of Raman Spectroscopy*, Vol 9, Issue 5, p 291–296 (1980).
- [40] R. Mouras, M. D. Fontana, P. Bourson et A. V. Postnikov : Lattice site of Mg ion in LiNbO₃ crystal determined by Raman spectroscopy. *Journal of Physics: Condensed Matter*, (12):5053-5059, (2000).
- [41] Y. Deng, Z. Yin, Q. Chen, M.S. Zhang,, W.F. Zhang. *Materials Science and Engineering* B84 248–251(2001).
- [42] G.Burns , B, A. SCOTT, *Phys. Rev. B* 7 (1972) 3088.
- [43] K. Limame, A.Housni, A. El Ghazouali, B. Jaber, K. Bouayad and S. Sayouri, and *Seconde Rencontre Thématique : Systèmes Dynamiques et Systèmes complexes*, El Jadida, 21-22 Décembre Maroc (2006).
- [44] J.D. Freire, R.S. Katiyar, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 2074.
-

-
- [45] P.S. Dobal, S.B. Majumder, S.B. Naskar, R.S. Katiyar, J. Raman Spectrosc. 30 (1999) 567.
- [46] G. Burns and B. A. Scott, Phys. Rev. B 7, 3088 (1973).
- [47] M. D. Fontana, H. Idrissi, G. E. Kugel, and K. Wojcik, J. Phys: Condens. Mat. 3,8695 (1991).
- [48] B. A. Schwartz, D. H. Tuttle, C. E. Doughty, G. Land, IEEE-ISAF 91, p. 254 (1991).
- [49] S. S. Kang, S. K. Choi, C. H. Park, J. Appl. Phys. 94 (3), p. 1905-1911 (2003).
- [50] L.El Hachemi Omari, THESE : Elaboration par VOIE sol-gel et Caractérisation physicochimique et électrique de PbTiO₃ dopé au Fer et au lanthane, Thèse de doct, Université Sidi Mohammed ben abdallah, Fès (2008).
- [51] K. Bouayad, Elaboration par voie sol gel et caractérisation des céramiques ferroélectriques de structure pérovskite PZT dopées au La, Thèse de doct d'état, Université Sidi Mohammed ben abdallah, Fès, (2005).
- [52] H. T. Martirena, J. C. Burfoot.. J.Phys. C: Solid state phys. Vol.7, pp.3182-3192 (1974).
- [53] C. Ang, Z.Yu, L.E. Cross, Phys. Rev. B. 62 (2000) 228.
- [54] A. El Hassani Ameziane; T.Lamcharfi; S.Sayouri; S.N.Echatoui; D.Mezzane; L.Hajji,Physical and Chemical News, n°39, pp. 25-29 (2008).
- [55] F.Z . Fadil, T. Lamcharfi, F. Abdi, and M. Aillerie, Cryst. Res. Technol. 46, No. 4, 368 – 372 (2011).
- [56] P. Goux,O. Bidault, M. Kchikech, M. Belkaoumi, and M. Maglione, Phys. Rev. B 49, 7868 (1994).
- [57] P. S. Dobal, S. Bhaskar, S. B. Majumder, and R. S. Katiyar, J. Appl. Phys. 86, 828 (1999)
- [58] K. H. Hardtl, D. Hennings, J. Am Ceram. Soc. 55, 230 (1972).
- [59] D. Hennings, R. Rosenstein, Mater. Res. Bull. 7, 1505 (1972).
- [60] Y. Yamashita, K. Yakoyama, H. Honda, T. J. Yakahashi, Jpn. J. Appl. Phys. 20, p. 183 (1981).

CHAPITRE IV

ELABORATION ET CARACTERISATIONS DU NIOBATE DE LITHIUM PUR ET DOPE MAGNESIUM OU HOLMIUM EN VUE DE FABRICATION DES FIBRES CRISTALLINES.

Dans ce chapitre nous présentons deux séries de matériaux de la famille du niobate de lithium. Il s'agit de céramiques de niobate de lithium dopées magnésium, LN:Mg intéressantes pour les applications laser de fortes puissances et de céramiques de niobate de lithium dopées holmium, LN:Ho pour les applications capteurs principalement dans l'infrarouge vers 2 microns. Nous décrivons la méthode par voie solide que nous avons adoptée pour la préparation des poudres puis des céramiques et interprétons les résultats de leurs caractérisations par DRX, MEB, Spectroscopie Raman, photoluminescence, absorption. Finalement nous présentons les conditions de tirage des fibres cristallines par la technique de la goutte pendante (micro Pulling Down - μ PD) et les caractéristiques des fibres obtenues.

IV.1 Etude bibliographique sur le niobate de lithium LiNbO_3

IV.1.1 Généralités

Le niobate de lithium, LN, est un composé ferroélectrique à température de Curie très élevée aux environs de 1200°C présentant d'excellentes propriétés piézoélectriques, pyroélectriques, optiques, électro-optiques et optiques non linéaires [1-4]. Le niobate de lithium sous forme massive, couches minces ou fibres cristallines est couramment utilisé dans de nombreux dispositifs acoustiques et optoélectroniques. Parmi ces dispositifs, nous pouvons citer les transducteurs à haute fréquence et haute température, les détecteurs infrarouge, les guides d'ondes optiques, les filtres haute-fréquence, les modulateurs (intégrés ou massifs) électro-optiques, les doubleurs de fréquence laser, les mémoires holographiques, etc. [5-8].

Pour les applications de capteurs ultrasonores ou d'accéléromètres à base de niobate de lithium susceptibles de fonctionner à haute température, il est nécessaire d'utiliser des céramiques denses à microstructure contrôlée. En effet la composition réelle d'un cristal de LN présente généralement, du à une croissance congruente différente de la composition stœchiométrique, un déficit en lithium et ce déficit est à l'origine de la présence de défauts intrinsèques dans le réseau cristallin [9]. Bien que le LN soit étudié depuis de nombreuses années, le modèle de compensation de charge est encore en débat actuellement. D'après divers modèles, le déficit en Li correspondrait à des lacunes de lithium ou à des antisites Nb_{Li} compensées électriquement par des lacunes de niobium ou des lacunes de lithium [10-12]. Quelque soit le modèle retenu, il s'avère que cette structure particulière du LN liée au déficit de Li et à la compensation de charge permet au niobate de lithium d'exister dans une large gamme de composition, du congruent au stœchiométrique et d'accepter de fortes concentrations de dopants. La variation de la composition ainsi que l'adjonction de dopants a une grande influence sur les propriétés physiques du matériau. Ces ajustements de composition et de dopage permettent ainsi d'optimiser certaines de ces propriétés, par exemple les propriétés photoréfractives pour la réalisation de mémoires optiques ou les propriétés de tenue au dommage optique pour les applications laser. Il est à noter que le fer est toujours présent dans le matériau, soit sous forme de traces ou d'impuretés, soit sous forme de dopant. Dans tous les cas, il aura une grande influence sur les propriétés physiques, électroniques et optiques des céramiques, cristaux et dispositifs à cause principalement de son influence sur les propriétés photoréfractives [13].

Concernant notre étude, nous avons choisi d'étudier deux séries de céramiques de niobate de lithium, la première dopée avec des ions magnésium et la deuxième avec des ions holmium. L'intérêt du dopage magnésium des matériaux niobate de lithium, LN:Mg est l'amélioration de la tenue au dommage optique pour certaines concentrations de Mg [14] permettant son intégration dans des dispositifs lasers de puissance comme les doubleurs en longueur d'onde, les Q-switchs et également dans le domaine de la modulation électro-optique intégrée utilisant un modulateur Mach-Zehnder. L'intérêt du dopage holmium des matériaux de lithium niobate, LN:Ho est la modification de ses propriétés intrinsèques comme la luminescence et l'absorption. En particulier, le dopage par des ions holmium permet d'envisager d'utiliser le LN dans le domaine de l'infrarouge aux environs de 2,1 micromètres [15, 17] ce qui se révèle très attractif pour des applications médicales ou pour des applications capteurs d'éléments polluants.

En raison de toutes ses propriétés, le niobate de lithium a fait l'objet de très nombreuses études, thèses et publications. C'est dans les laboratoires Bell aux Etats-Unis que fut synthétisé pour la première fois le niobate de lithium sous forme monocristalline [18]. Depuis, sous sa forme monocristalline, le niobate de lithium constitue un des matériaux optiques les plus largement utilisés dans le domaine de l'optique guidée intégrée. Certains scientifiques ont même poussé la qualification du niobate de lithium en le comparant, pour les applications en optoélectroniques, au Silicium dans les applications électroniques. Ce matériau ferroélectrique est transparent entre 0.4 et 5.2 μm . Il présente une structure cristalline hexagonale (plus particulièrement de symétrie rhomboédrique) et se caractérise par des coefficients pyroélectriques, piézoélectriques, électro-optiques et acousto-optiques élevés.

IV.1.2 Les applications du niobate de lithium

Le niobate de lithium possède d'excellentes propriétés non-linéaires, piézo-électriques et électro-optiques permettant, entre autre la réalisation de modulateurs, d'obturateur (Q-switch), le stockage de l'information par holographie, etc. [19]. A ce jour, on produit des quantités importantes de niobate de lithium dans le monde, quantité qui se mesure en dizaine de tonnes principalement pour son intégration dans des dispositifs utilisant ses propriétés piezo-électriques. La société Crystal Technology en produit, à elle seule, 60 tonnes par an [20]. La fabrication de capteurs ultrasonores ou d'accéléromètres à base de niobate de lithium susceptibles de fonctionner à haute température nécessite l'utilisation des céramiques denses à

microstructure contrôlée. En optique non linéaire, LiNbO_3 et LiTaO_3 sont parmi les meilleurs doubleurs de fréquence connus.

Les céramiques de niobate de lithium sont largement utilisées dans les applications piézo-électriques avec des ondes de volume, et ont servi pendant le premier stade du développement des transducteurs à onde acoustiques de surface, les SAW. Ces matériaux présentant de meilleures caractéristiques en haute fréquence en termes de couplage piézoélectrique, par rapport aux systèmes existants antérieurement.

Les techniques de synthèses des céramiques de niobate de lithium développées permettent obtenir des céramiques de hautes qualités [21]. Parmi ces techniques, nous pouvons citer la méthode hydrothermale [22], la voie sol gel [23], et la voie solide. Cette dernière technique, comme présentée dans le chapitre précédent consiste à faire réagir à l'état solide par diffusion et à des températures plus au moins élevées des réactifs qui sont en général des carbonates et des oxydes [24]. C'est cette technique que nous avons utilisée pour synthétiser le niobate de lithium dopé magnésium et dopé holmium. Ces céramiques seront utilisées comme des matériaux de départ pour la croissance des fibres cristallines.

A l'issue de cette synthèse dans le cadre de cette étude, des essais de croissance de monocristaux de LN dopés Mg et dopés Ho ont été réalisés de façon originale (c'est à dire pour la première fois) et les résultats sont présentés dans ce mémoire. En effet, les techniques habituelles de croissances de cristaux de niobate de lithium sont basées sur la technique de tirage de Czochralski (CZ), technique très consommatrice de temps, de matière et d'énergie. Nous avons choisi pour cette étude orientée matériau de privilégier une méthode rapide de croissance, ne nécessitant pas de grosses quantités de produit et d'énergie et permettant d'avoir rapidement des cristaux dont la qualité a été montrée, dans la littérature, supérieure à celle des cristaux obtenus par tirage CZ et dont les potentialités industrielles sont indéniables [25]. La technique que nous avons utilisée est la technique de la micro-goutte pendante décrite dans le chapitre II. Les fibres cristallines de LN monocristallines restent des matériaux spécifiques de haute technicité. Elles apparaissent ainsi comme des systèmes très spécifiques dont les caractéristiques thermiques, mécaniques et optiques deviennent remarquables. Historiquement étudiées pour le renforcement des matériaux composites, les fibres monocristallines présentent aujourd'hui de nombreuses perspectives d'application dans le domaine de l'optoélectronique et de la micro-optique. Les fibres de niobate de lithium peuvent ainsi être utilisées comme éléments laser ou amplificateurs prometteurs ainsi que pour des

applications de transmission et de traitement des données dans le domaine des télécommunications tout-optique, ou pour des applications de capteurs optiques [25].

Cette étude ayant pour objectif de synthétiser et de caractériser des poudres, céramiques et cristaux de LN purs et dopés Mg ou Ho à différentes concentration, nous commencerons par présenter quelques propriétés de ce matériau.

IV.1.3 Les propriétés structurales du LN

IV.1.3.1 La structure idéale du LN pur

Le niobate de lithium, LiNbO_3 ou LN appartient au groupe spatial de symétrie rhomboédrique ($R3C$), de groupe ponctuel $3m$. De ce fait, il est non-centro-symétrique dans sa phase ferroélectrique et donc à température ambiante jusqu'à sa température de Curie $T_c = 1200^\circ\text{C}$ environ ou il devient alors centro-symétrique dans une phase paraélectrique. Sa phase paraélectrique est de symétrie $R\bar{3}C$ de groupe ponctuel $\bar{3}m$.

LiNbO_3 fait partie des composés de type ABO_3 (tout comme LiTaO_3 , BaTiO_3 , etc.). Les propriétés physiques du LN sont décrites dans un système de coordonnées cartésiennes (x , y , z) [26]. Le réseau rhomboédrique peut aussi être décrit par un réseau hexagonal plus couramment utilisé car ayant des coordonnées cartésiennes plus simples (a , b , c orthogonaux), même si la maille hexagonale est plus grande que la maille élémentaire rhomboédrique qui correspond au réseau du niobate de lithium. Pour ces deux systèmes, nous avons $a = x$, $c = z$ et b est choisi à $+90^\circ$ de l'axe a dans le plan perpendiculaire à l'axe ternaire c (z).

La structure du LN est formée d'un empilement de plans d'oxygène consécutifs perpendiculairement à l'axe ternaire. Deux triangles d'oxygène pris entre deux plans forment un octaèdre à l'intérieur duquel se loge un ion de niobium [20] (figure IV.1).

La formation des cristaux de LN se faisant à une température légèrement supérieure à T_c , LN est initialement dans sa phase paraélectrique. Le long de l'axe c , on a un empilement de cations Nb^{5+} au centre d'un octaèdre d'oxygène en alternance avec des ions Li^+ au centre d'un triangle d'oxygène. Dans cette phase, le cristal est électriquement neutre et ne possède aucune polarisation spontanée.

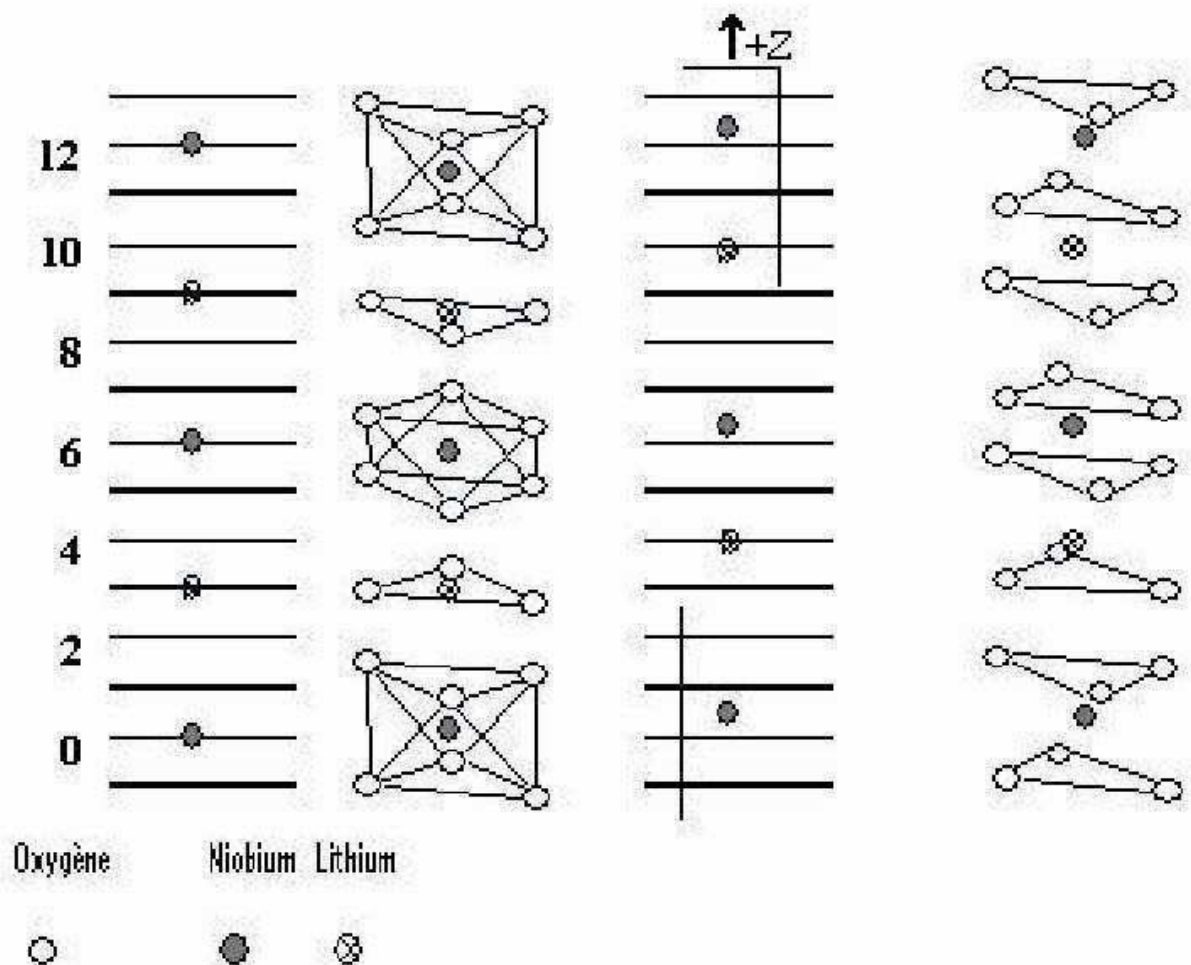


Figure IV.1: Modèle de structure idéale de LiNbO_3 [20]

Lors du refroidissement du cristal celui-ci passe de la phase para-électrique à la phase ferroélectrique. La maille cristalline se contracte et les ions n'ont plus assez d'espace pour rester positionnés au centre des triangles d'oxygène. Les atomes de Li se positionnent donc au centre d'un octaèdre d'oxygène avec un déplacement le long de l'axe c d'environ $0.71 \text{ \AA}$ et laisse un octaèdre vide appelé lacune cationique structurale (ou lacune structurale). De même, les atomes de niobium se déplacent d'environ $0.26 \text{ \AA}$ dans la même direction que les atomes de lithium [20]. Ainsi ces déplacements des atomes de Li et Nb, décentrés par rapport au plan de l'octaèdre d'oxygène, sont à l'origine d'une polarisation spontanée permanente le long de l'axe c .

La séquence des sites d'occupation devient ainsi : $\text{Nb} \square \text{LiNb} \square \text{Li Nb} \square \text{Li}$, où $\square$ représente la lacune cationique structurale.

En fait, cette structure idéale n'est pas respectée dans la composition structurale réelle du LN.

IV.1.3.2 La structure réelle du LN pur

Les cristaux de niobate de lithium ont une forte tendance à la non stœchiométrie du fait de l'exo-diffusion des ions lithium lors de la croissance et leurs compositions réelles présentent généralement un déficit en lithium qui est à l'origine de la présence de défauts intrinsèques dans le réseau cristallin. Ceci peut être expliqué par le fait que les liaisons des ions de lithium présentent un caractère plus ionique que les liaisons des ions niobium. Les ions Li^+ sont donc moins liés au cristal que les ions Nb^{5+} [20]. Les ions lithium peuvent migrer plus facilement lors de la formation cristalline ce qui entraîne un déficit de lithium dans le cristal synthétisé. Le niobate de lithium est un composé ferroélectrique à la température de fusion ($T_{\text{fusion}}=1253^\circ\text{C}$) [27], appartenant au système $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$. Il présente un domaine de solution solide plus ou moins étendu selon la température (figure VI.2)

La composition peut être décrite par la formule :

$$X_j = \left(\frac{[\text{Li}]}{[\text{Li}] + [\text{Nb}]} \right) \times 100$$

[Li] et [Nb] représentent les concentrations molaires en lithium et en niobium respectivement, et l'indice j vaut m ou c pour « melt » et « crystal », respectivement, à savoir :

- Le taux X dans le bain (composés de départ avant la croissance cristalline) est X_m .
- Le taux X dans le cristal (composés finaux après la croissance cristalline) est X_c .

On utilisera principalement X_j qui s'exprime en mole % de Li_2O .

Il existe deux compositions particulières:

- la composition congruente correspondant au fait que $X_m = X_c$. Ce rapport X_j est compris entre 48.35 et 48.68 mol% [28-31] selon le mode de préparation des cristaux.
- la composition stœchiométrique qui correspond à $X_c = 50$ mol% c'est-à-dire à la composition idéale avec autant de lithium que de niobium dans le cristal. Cette composition se situe à la limite d'un palier eutectique du diagramme de phase faisant intervenir une autre phase solide Li_3NbO_4 (figure VI.2).

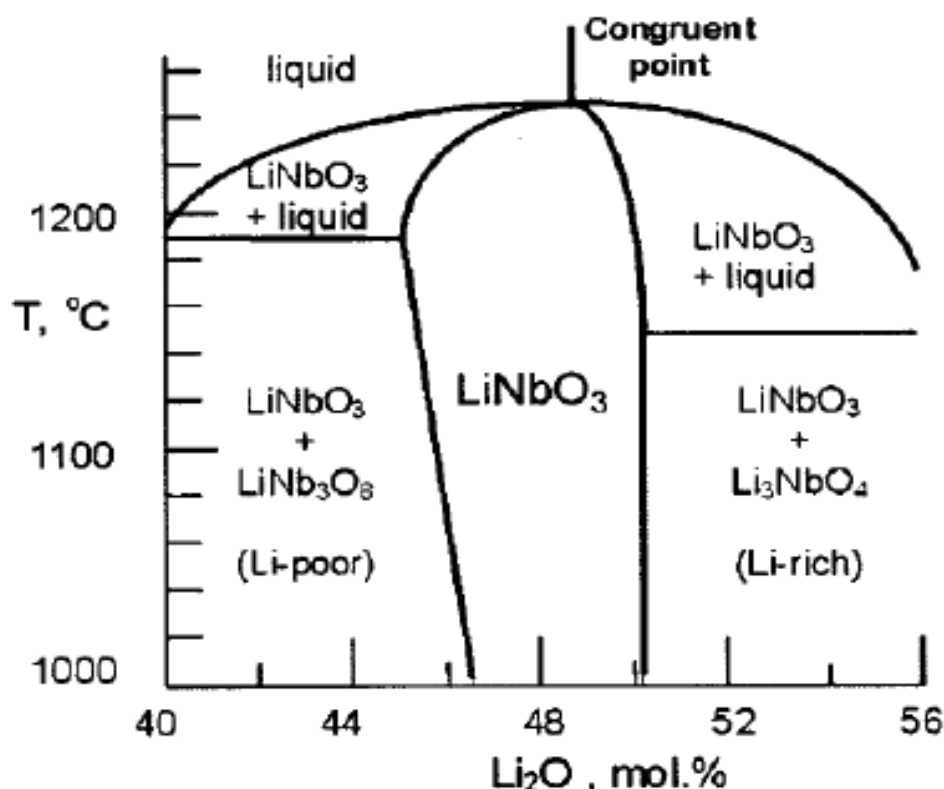


Figure IV.2: Diagramme de phase de LN [27].

La structure réelle du LN fait donc apparaître une structure différente de celle idéale. Or les ions Li et Nb ne possèdent pas la même valence (Li^+ , Nb^{5+}) ce qui amène la structure réelle à posséder des défauts ponctuels intrinsèques. Ces défauts intrinsèques sont :

- les sites vacants du réseau ou lacunes nécessaires à la compensation de charge pour assurer la neutralité du cristal.
- les atomes en excès placés en dehors des positions normales du réseau ou atomes interstitiels.
- les antisites dans les cristaux binaires (atome A en site B ou inversement).

Pour le LN on définit les défauts intrinsèques comme étant des lacunes structurales (lacunes de Li ou lacune de Nb) ou des cations (Nb^{5+}) occupant des sites différents de leurs propres sites dans la structure idéale de LN. Le déficit en Li implique la création de défauts intrinsèques. Ces défauts sont soit des lacunes de lithium soit des ions Nb en site Li (antisites Nb_{Li}) compensés électriquement par des lacunes de niobium ou des lacunes de lithium ou des lacunes d'oxygène suivant le modèle considéré et toujours en débat actuellement. En effet,

plusieurs modèles ont été proposés pour décrire la structure de défauts intrinsèques d'un cristal de niobate de lithium non stœchiométrique [32-38].

Le modèle de Fay : compensation par la création de lacunes de Li₂O

Ce modèle a été proposé par Fay et al. en 1968 [32]. Dans ce modèle la compensation électrique est assurée par des lacunes d'oxygène et de lithium. La structure de LN dans ce modèle est décrite par la formule :



Où $\square$ représente les lacunes structurales, $x_c = (1-2x)/(2-2x)$, $[\]_{\text{Li}}$ représente le site de lithium et $[\]_{\text{O}}$ représente le site d'oxygène.

L'introduction de ces lacunes dans la structure idéale engendre une diminution de la densité du matériau ainsi que des paramètres de maille. Lerner et al [33] ont démontré par la suite à l'aide de mesures expérimentales de ces paramètres, une totale contradiction avec ce modèle et ils ont donc proposé le modèle dit "des lacunes de lithium" ou modèle de Lerner.

Le modèle de Lerner: compensation par la création de lacunes de Li

Dans ce modèle, l'équilibre des charges est assuré par la coexistence de lacunes de lithium et d'antisites de niobium que l'on note Nb_{Li} (niobium en site lithium). L'ion Nb est de charges (+5). Lorsqu'il est mis sur un site lithium (+1), il crée ainsi un excédent de charges de (+4). Pour compenser ce Nb_{Li} il faut donc l'existence de 4 lacunes de lithium pour un antisite crée. La structure de LN dans ce modèle est donc décrite par la formule :



Où $\square$ représente les lacunes structurales et $x = (2X_c - 1)/(4X_c - 5)$ pour un cristal congruent ($X_c = 48.6\%$) $x = 0.0086$. La formule devient donc Li_{0.957}Nb_{1.0086}O₃.

Un autre modèle est également proposé : c'est le modèle de lacunes de niobium.

Le modèle d'Abrahams : compensation par la création de lacunes de niobium

Ce modèle a été initialement proposé par Peterson et Carneval [34] qui ont également considéré la présence de niobium en antisite mais avec un surplus de charges compensé par l'introduction de lacunes de niobium et non de lithium. L'équation du modèle s'écrit



Ce modèle a été repris par Abrahams et March [35] qui ont démontré la validité du modèle par des mesures de rayons X, contredisant ainsi le modèle de Lerner.

Le modèle d'Abdi : compensation par la création de lacunes de lithium et de niobium

Dans un travail récent dans le cadre d'une collaboration entre les deux laboratoires LSSC de Fès et LMOPS de Metz, Abdi et al [38] ont montré que ces deux modèles sont présents dans la compensation de charge, séquentiellement pour différentes gammes de composition de LN. En fait, Abdi et al ont proposé un modèle basé sur des mesures Raman où les lacunes de lithium et de niobium sont prises en considération. Le modèle d'Abrahams est le plus probable pour la structure congruente et proche de la congruence (figure IV.3). Lorsque la composition s'enrichit en lithium ces deux modèles coexistent avec une diminution des lacunes de niobium et une augmentation des lacunes de lithium. Selon la nature des lacunes existantes dans la composition, l'autre espèce de lacune devient rapidement dominante quand la concentration de Li augmente jusqu'à une concentration critique d'environ $X_c = 49\%$. Au delà de cette concentration, il y a une diminution des deux types de lacunes et du nombre d'antisites jusqu'à atteindre une concentration nulle pour ces trois défauts à la composition stœchiométrique. Par conséquent, le modèle des lacunes de Li et le modèle des lacunes Nb semblent être erronés puisque ils sont plutôt caractérisés par la dominance de l'une des deux espèces [37,38].

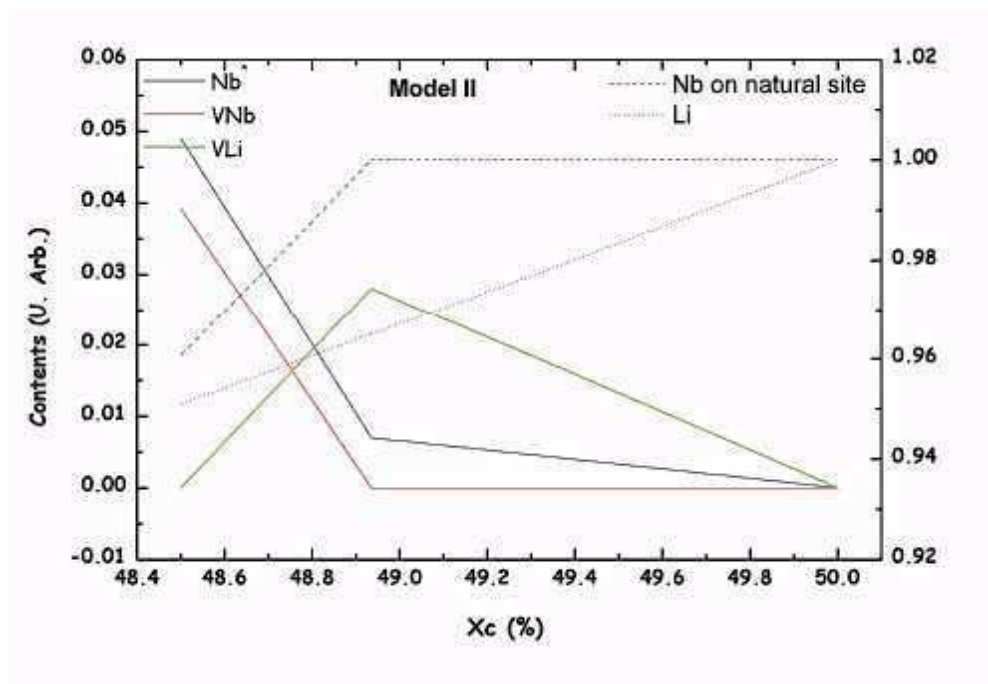


Figure IV.3: Dépendance de la teneur de défauts prédite à partir du modèle d'Abdi [38].

VI.1.3.3 La structure réelle du LN dopé

Du fait de sa tendance au non stœchiométrie, le niobate de lithium permet l'incorporation des impuretés (involontaires) ou dopants (introduction volontaire).

Les cristaux de LN ne sont jamais purs. En effet, lors de leur élaboration, provenant généralement des poudres de départ, des impuretés sous forme de traces s'incorporent dans le matériau. Parmi les impuretés, il faut citer l'hydrogène qui forme des liaisons OH dans le cristal [25,39] mais aussi le fer, responsable de la modification des propriétés de conduction et des propriétés photoréfractives du matériau.

Le dopage des monocristaux s'effectue principalement en ajoutant les dopants sous forme d'oxydes aux précurseurs de départ. De nombreux dopages des matériaux LN ont été réalisés avec le Mg, Fe, Mn, Cu, Cr..., mais également avec des terres rares tels que Ho, Nd, Tm afin d'optimiser telle ou telle propriétés physiques fonctionnelles du LN [40].

En principe ces ions peuvent occuper n'importe lequel des trois sites disponibles de l'octaèdre (Li, Nb ou un octaèdre vide) ou même un site interstitiel. Comme les rayons de Nb^{5+} et Li^+ sont proches, à partir d'un raisonnement qualitatif et pour de basses concentrations, nous pouvons nous attendre à ce que les ions divalents (Mg^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+}) rentrent dans la structure en site Li et que les ions trivalents (Ho^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+}) incorporent de façon équiprobable les sites Li et Nb (avec une possible auto-compensation de charge) [41]. Au delà d'une concentration critique, nous ne pouvons plus prédire qualitativement les modes d'incorporation.

Dans tous les cas, en présence d'impuretés ou de dopants intentionnels, des mécanismes de compensation de charges existent dans le matériau avec des lois de comportement liées à la nature du dopant (taille, électronégativité,...) et de sa concentration. Par exemple, pour le dopage avec des ions magnésium du LN, Abdi et al [1] (LSSC de Fès et LMOPS de Metz) ont proposés un modèle montrant que le site occupé par le Mg dépend de sa concentration avec une évolution qui suit la figure IV.4.

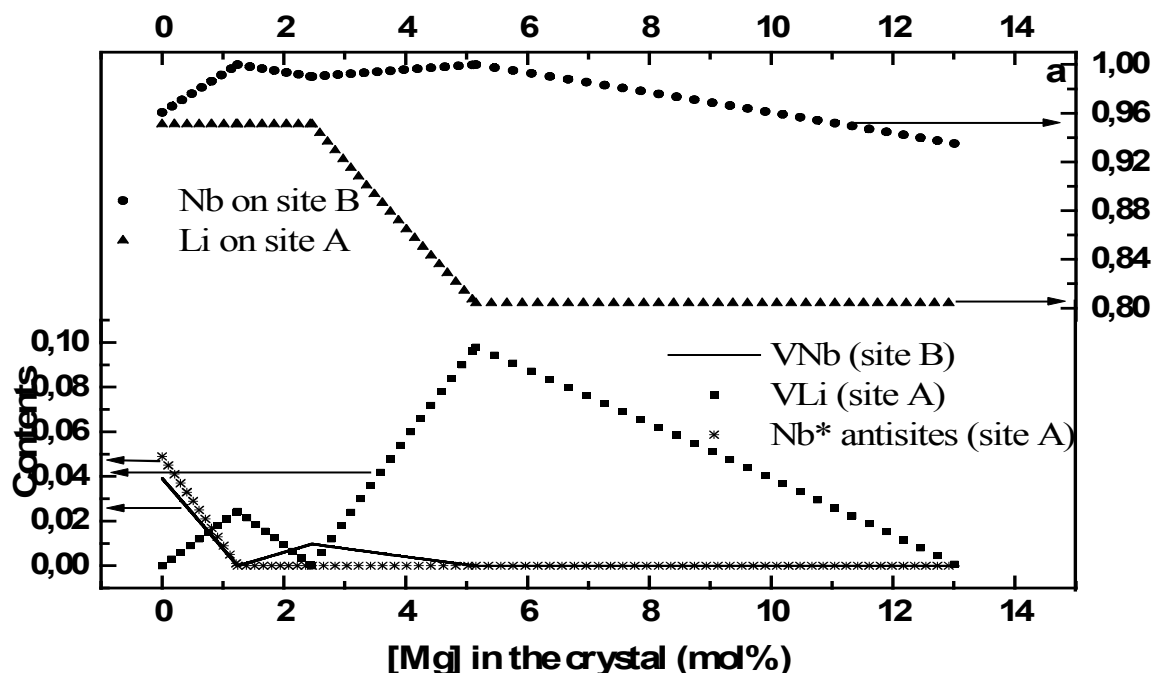


Figure IV.4: Dépendance de la teneur de défauts en fonction du taux de Mg prédite à partir du modèle de F. Abdi [1].

L'ajout d'oxyde de magnésium peut modifier de façon drastique certaines propriétés physico-chimiques de LiNbO_3 comme par exemple la réduction de la variation de l'indice de réfraction du milieu [42]. Le composé pur de LN est spatialement inhomogène contrairement au composé dopé à 5% de Mg dans lequel la substitution des antisites par des dopants réduit fortement le nombre de lacunes de lithium [43]. L'influence de ce dopant (Mg) sur les paramètres de maille de LN a été largement étudiée. D'après Cerclier [44] le magnésium pénètre dans le niobate de lithium avec un coefficient de distribution volumique de 1,2 % ce qui conduit à une augmentation des paramètres de maille a et c , et permet aussi d'augmenter la résistance aux dommages optiques [45].

IV.1.4 Les propriétés optiques du LN

L'objectif que nous nous sommes fixés d'étudier la croissance du LN est de viser des applications basées sur l'optique profitant des propriétés fonctionnelles optiques du LN. Ces propriétés sont basées sur les indices de réfraction et les possibilités de modifications qui s'y rapportent. Nous allons présenter les propriétés optiques fondamentales, linéaires et non-linéaires des LN:Mg afin de nous permettre de discuter de l'intérêt du dopage des céramiques et cristaux de LN.

Les indices de réfraction et la biréfringence

Le niobate de lithium appartenant à un système cristallin trigonal fait de lui un cristal uniaxial optique. Les milieux uniaxiaux ont deux indices de réfraction principaux appelés indices ordinaire et extraordinaire notés respectivement n_o et n_e . Le cristal de niobate de lithium est un cristal biréfringent négatif, son indice ordinaire étant supérieur à l'indice extraordinaire ($n_e < n_o$) (tableau VI.1). Le tableau VI.2 montre les différentes propriétés optiques de la composition congruente et stœchiométrique de LiNbO_3 [46, 47].

Longueur d'onde λ (nm)	n_o	n_e
1550	2.2159	2.1370
1064	2.2323	2.1561
632.8	2.2863	2.2027
441.6	2.3910	2.2840

Tableau VI.1: Indices de réfraction pour un cristal LiNbO_3 en fonction de la longueur d'onde.

La biréfringence ou anisotropie optique est la propriété physique d'un matériau dans lequel la lumière se propage de façon anisotrope. Dans un milieu biréfringent, l'indice de réfraction n'est pas unique, il dépend des directions de propagation et de polarisation du rayon lumineux.

	Phase congruente ($T=25^\circ\text{C}$)	Phase stœchiométrique ($T=24.5^\circ\text{C}$)
Indice de réfraction (632.8 nm)	$n_o=2.2910$, $n_e=2.2005$	$n_o=2.2866$, $n_e=2.2028$
Biréfringence (630nm)	$\Delta n=0.086$	$\Delta n=0.087$
Coefficients ONL (pm/v)	$d_{13}=6.1$, $d_{33}=34.1$	$d_{13}=6.3$, $d_{33}=44.3$
Coefficients électro-optiques (pm/v)	$r_{13}=10$, $r_{33}=31.5$	$r_{13}=10.4$, $r_{33}=38.3$
Température de Curie ($^\circ\text{C}$)	1144	1210

Tableau VI.2: Propriétés électro-optiques et non linéaires de LiNbO_3 [46,47].

L'effet photoréfractif

L'effet photoréfractif consiste en une modification locale de l'indice d'un milieu par l'onde lumineuse incidente qui l'éclaire. En conséquence, le faisceau lumineux modifie lui-même les conditions de sa propagation. Cette propriété d'action de la lumière sur elle-même peut être utilisée pour réaliser des fonctions optiques telles que les miroirs à conjugaison de phase (permettant le renversement de la direction de propagation et de la phase d'une onde optique), des calculateurs optiques, des interrupteurs optiques, des hologrammes dynamiques et surtout des mémoires holographiques. Ce phénomène se manifeste dans de nombreux matériaux tels que les cristaux pérovskites, à structure tungstène bronze et dans les semi-conducteurs (BaTiO_3 , $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ et $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ et AsGa), ainsi que dans de nombreux polymères organiques et dans certaines céramiques. C'est également le cas du monocristal de niobate de lithium non dopé ou dopé [48].

L'influence des impuretés et du dopage sur les propriétés optiques

Comme nous l'avons signalé dans le paragraphe précédent, les cristaux de LN supportent un grand nombre de dopants avec des ions de substitutions tels que Fe, Mn, Cu, Cr, ..., pour augmenter les propriétés photoréfractives, mais également avec des terres rares telles que Nd, Ho, Tm, etc... pour les propriétés lasers (luminescence). Le dopant le plus actif d'un point de vue photovoltaïque est le fer, car les matériaux LN:Fe présentent une réponse photoréfractive élevée [49]. Malheureusement, le faible seuil de dommage optique des cristaux de LiNbO_3 limite les applications technologiques. A cet effet, le dopage du LN avec des ions de Mg^{2+} , Zn^{2+} , Sc^{3+} ... permet de diminuer l'effet photoréfractif et d'augmenter la résistance à l'endommagement optique [49].

Le matériau LN:Mg présente de nombreux avantages en particulier un accord de phase non critique (NCPM) pour la génération de la seconde harmonique (SHG) à température ambiante, pour les lasers Nd:YAG. Ainsi des lasers Nd:YAG doublés ont été réalisés à l'aide de cristaux de LN:Mg. Le LN:Mg est également très demandé pour des fonctions comme les guides d'onde, doubleurs en quasi accord de phase et dans dispositifs complexes comme les oscillateurs paramétriques optiques, ou les amplificateurs paramétriques optiques [49].

Le dopage de LN avec l'holmium permet de modifier les propriétés optiques du matériau. En effet, une émission cohérente à différentes longueurs d'onde avec un bon rendement a été observée dans certains cristaux et verres dopés par des ions Ho^{3+} [50-52]. Les

propriétés lasers du LN:Ho ont été mise en évidence par divers auteurs [53], avec en particulier, une émission laser à 2.1 μ m [54,55]. Cette émission présente une opportunité intéressante car la longue durée de vie dans l'état excité permet un stockage d'énergie relativement grand et donc des puissances lasers élevées. Par ailleurs, la longueur d'onde d'émission à 2.1 μ m permet des utilisations dans le domaine médical pour le traitement des cancers ou dans des applications qui demandent une propagation dans une fenêtre de transparence de l'atmosphère comme les Radars ou les Lidars, ou dans le domaine électro-optique comme les modulateurs Mach-Zehnder utilisés dans la transmission de données par fibres optiques à 40Gbits/seconde.[25]. Pour ces raisons, LiNbO₃ (LN) est de loin le matériau électro-optique le plus attractif.

IV.2 La synthèse du Niobate de lithium pur, dopé Mg et dopé Ho

IV.2.1 Introduction

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés, à la synthèse et à la caractérisation de poudre de LN pur, dopé Mg ou dopé Ho, à différentes concentrations, pour la fabrication de fibre cristallines. Cette étude sera détaillée dans les paragraphes qui suivent, consacrés à chaque composé.

IV.2.2 Elaboration et caractérisation des matériaux de Niobate de lithium (LN)

IV.2.2.1 Préparation des poudres de LN pur par la voie solide

Avant de débiter l'élaboration des matériaux LN, une étude complète des conditions de synthèse de la phase LiNbO₃ a été effectuée dans l'intervalle entre la composition congruente (Li₂O=48.6%) et le composé stœchiométrique (Li₂O=50%) ainsi que les domaines adjacents du système Li₂O- Nb₂O₅. L'augmentation de la température au-dessus de 1000°C provoque des pertes de Li₂O induisant une forte variation de la composition chimique du composé.

Initialement, nous avons préparé une série d'échantillons de LN purs de différentes compositions (X_m = 48.6%, 50%, 51%, 52%, 55%).

L'objectif d'utiliser des excès en lithium dans ces compositions de LN est de déterminer les compositions susceptibles d'exister au voisinage du composé congruent et du composé stœchiométrique afin d'optimiser les concentrations de Li₂O indispensables pour l'élaboration

des matériaux niobate de lithium. Puisque la composition en lithium varie entre 50 et 45 % à 1100 °C [44] à cause de la volatilité du lithium, nous avons choisi la température de calcination de LN inférieure à 1100°C pour minimiser les pertes du lithium.

La méthode utilisée pour préparer nos céramiques de LN pur est la voie solide classique. Nous rappelons que cette méthode consiste à faire réagir à l'état solide et à des températures plus au moins élevées des réactifs qui sont en général des carbonates et des oxydes. La méthode de préparation de LN pur est résumée dans l'organigramme qui suit (figure IV.5).

Les précurseurs utilisés pour élaborer les matériaux de LN purs sont l'oxyde de niobium Nb_2O_5 (Agfa Aesar) et le carbonate de lithium LiCO_3 (Agfa Aesar) avec pour chacun une pureté de 99,99% (Tableau IV.3).

précurseur	Formule chimique	pureté	Fournisseur
Oxyde de niobium	Nb_2O_5	99 .99%	Agfa Aesar
Acétate de lithium	LiCO_3	99 .99%	

Tableau VI.3: Les précurseurs utilisés pour la synthèse des poudres LN pur.

Les précurseurs ($\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{LiCO}_3$) sont séchés en étuve à 150°C durant une nuit puis pesés selon les compositions requises. Ces précurseurs sont directement mélangés et broyés dans un mortier en agate pendant une demi-heure, puis ce mélange est placé dans un four selon le cycle thermique de la figure IV.6. Dans ce cycle thermique, le palier de 60 min à 400°C est utile pour éliminer totalement les traces des éléments organiques. Après, les poudres sont broyées à sec dans un mortier en agate pour homogénéiser le mélange. Ces poudres sont ensuite soumises à la phase de calcination à haute température 1000°C pendant 22 heures, après une montée à 5°C/min. Ce palier est nécessaire pour la cristallisation complète des matériaux LN purs.

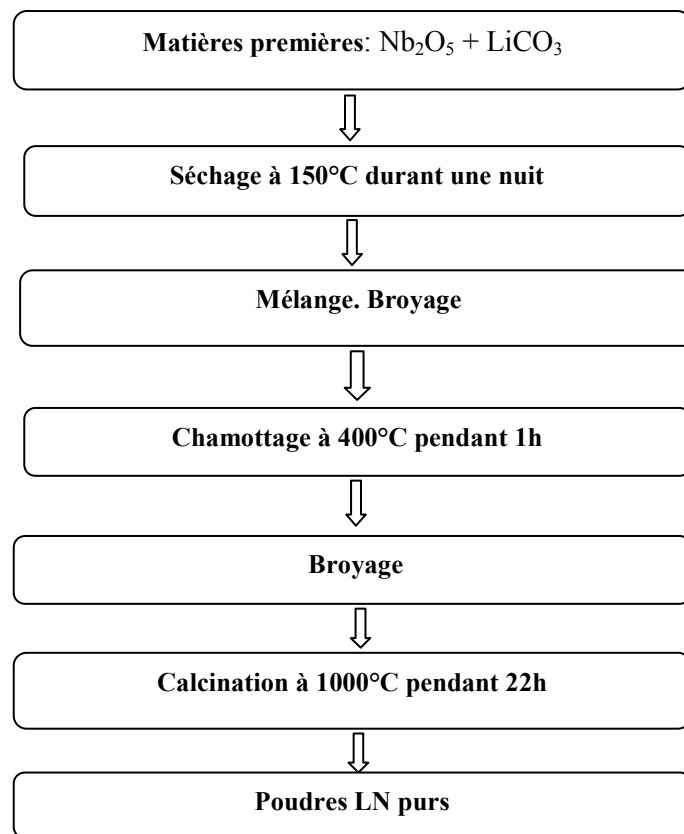


Figure IV.5: Les étapes de synthèse des céramiques LN pur par voie solide.

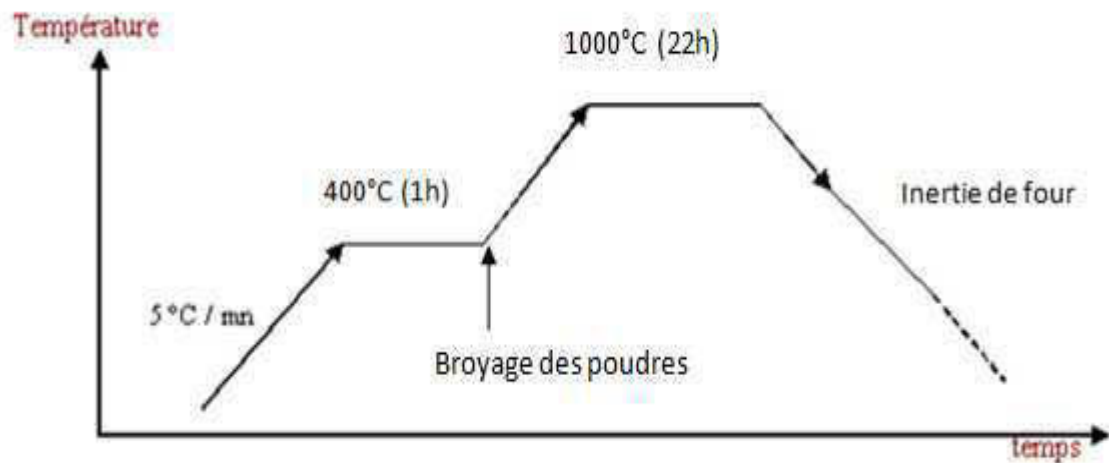


Figure IV.6: Cycle thermique pour la calcination des poudres LN pur.

IV.2.2.2 La caractérisation par DRX des pastilles de LN pur

Le diffractomètre utilisé est un D8 X-ray diffractometer advance Bruker. Les rayons X sont produits par une anticathode de cuivre ($\lambda = 1,5406\text{\AA}$, $U=40\text{kV}$, $I=40\text{mA}$), les mesures sont relevées en 2θ de 20° à 80° avec un incrément de $0,01^\circ$ et une vitesse de scan de $0,1$

sec/pas. L'ouverture de fenêtre est de 20 mm, le porte échantillon tourne à 20 tr/mn. La largeur de la fente du détecteur est de 8mm.

Notre échantillon préparé sous forme d'une pastille solide plate frittée à 1000°C pendant 6h est placé sur un porte-échantillon (coupelle).

a- Préparation des pastilles de LN pur

La méthode de la mise en forme des poudres de LN, est pratiquement la même méthode que celle utilisée pour le PT:Mg, avec dans le cas présent 3% d'APV pour solidifier la pastille de LN avant le frittage.

b- Frittage des pastilles de LN pur

La figure IV.7 représente le cycle de frittage utilisé pour fritter nos pastilles. Il est constitué de deux paliers. Le premier d'une heure situé à 600 °C est le même que nous avons utilisé pour fritter le PT:Mg, car il est indispensable pour éliminer les traces d'APV. Le deuxième à 6h situé à 1000 °C permet de s'assurer une bonne tenue mécanique des pastilles et d'augmenter la densité du matériau,

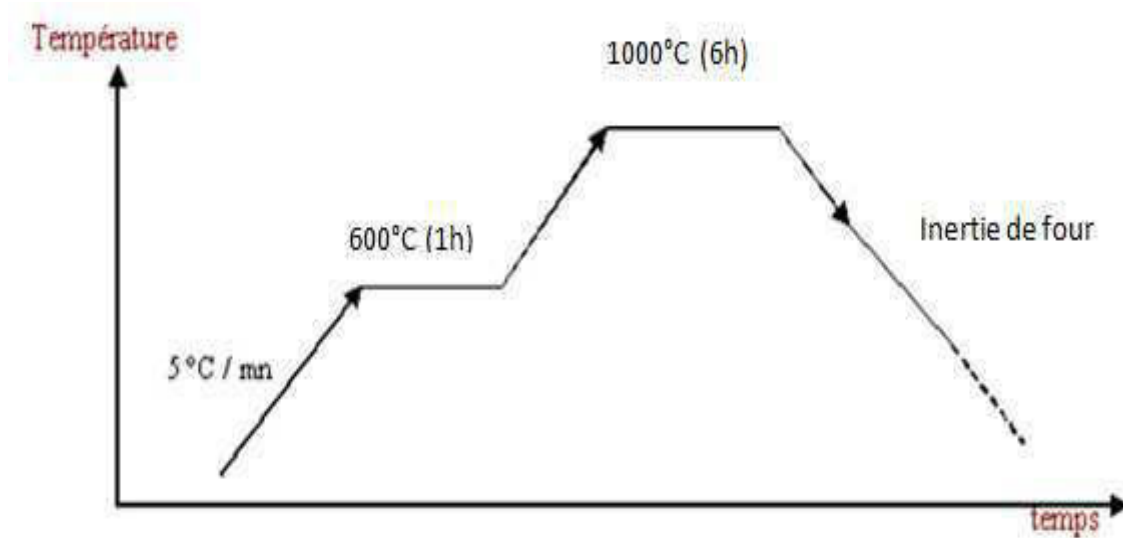


Figure IV.7: Cycle de frittage des pastilles LN pur.

c- Caractérisation par DRX des pastilles de LN pur

La figure IV.8 présente le diagramme de DRX des pastilles de LiNbO_3 pur, frittées à 1000°C pendant 6h pour différentes compositions [Li%].

Cette figure, montre que les matériaux cristallisent bien dans la phase pure du niobate de lithium de structure hexagonale [bon accord avec la fiche JSPDS n° 20-0631]. Néanmoins pour les compositions très riches en lithium (55 mol% en Li), un micro pic supplémentaire apparaît que l'on a attribué à la phase secondaire Li_3NbO_4 . Cette micro phase secondaire a été observée d'une façon plus importante dans les spectres de DRX des composés de LN (52% et 55% de Li) calcinés à 1000°C (20h) dans le travail d'El Hassouni et al [56].

L'analyse de DRX des échantillons de LN pur montre que les spectres de DRX des quatre composés de LN ne présentent pas de différence bien que la quantité en Li de départ est différente. La structure n'a pas changée avec les compositions de Li (excès ou déficit de Li).

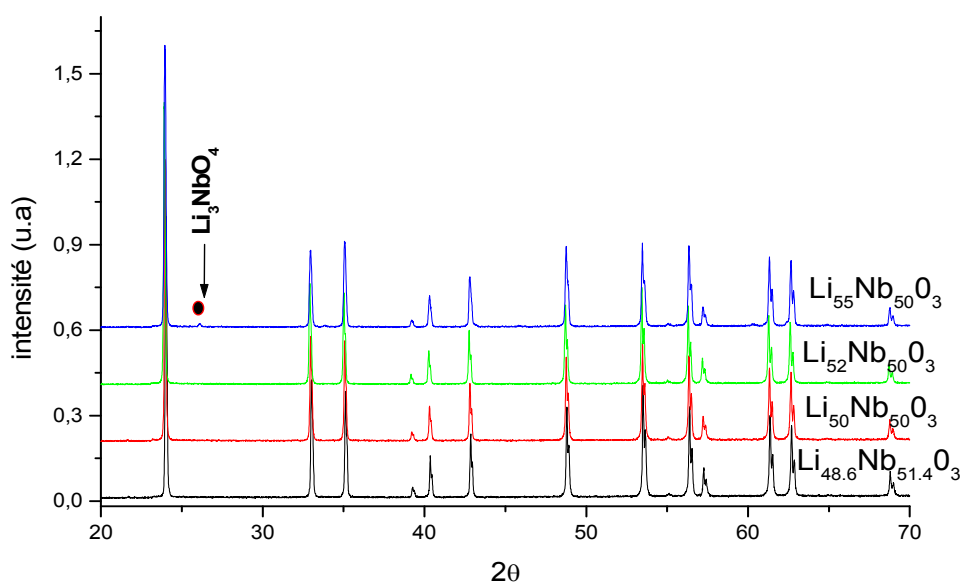


Figure IV.8: Diffractogrammes RX des pastilles de LiNbO_3 purs de différentes concentrations en Li%, frittées à 1000°C pendant 6h.

IV.2.3 L'élaboration et la caractérisation des matériaux LN dopé Mg

IV.2.3.1 La synthèse de LN congruent dopé magnésium

Pour la synthèse des composées dopées Mg ou Ho, nous avons utilisé des éléments du départ du LN en proportion congruente. En effet pour cette composition, nous avons 48.6 en Li% et 51.4 en Nb% avant et après la croissance cristalline de niobate de lithium [33-35]. Le composé congruent est beaucoup désordonné et présente des défauts ce qui permet plus

facilement l'incorporation de dopant, en substitution de Li ou Nb perturbés par les autres cations des plus proches voisins [36]. De plus la concentration du dopant dans la poudre pourrait être la même, si non proche de celle utilisée au départ.

La méthode de préparation des poudres calcinées et des pastilles frittées de LN:Mg est la même que celle utilisée pour préparer le LN pur avec ajout aux précurseurs de départ (LiCO_3 , Nb_2O_5) d'oxyde de magnésium MgO (Agfa Aesar) de pureté égale à 99,99%. Les concentrations en Mg utilisées sont 1, 2, 3, ... 7% dans les éléments de départ.

IV.2.3.2 Caractérisation par DRX des pastilles de LN:Mg

La figure IV.9 montre les spectres de DRX des pastilles LN:Mg_x% (x=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 mol%) frittées à 1000°C pendant 6h.

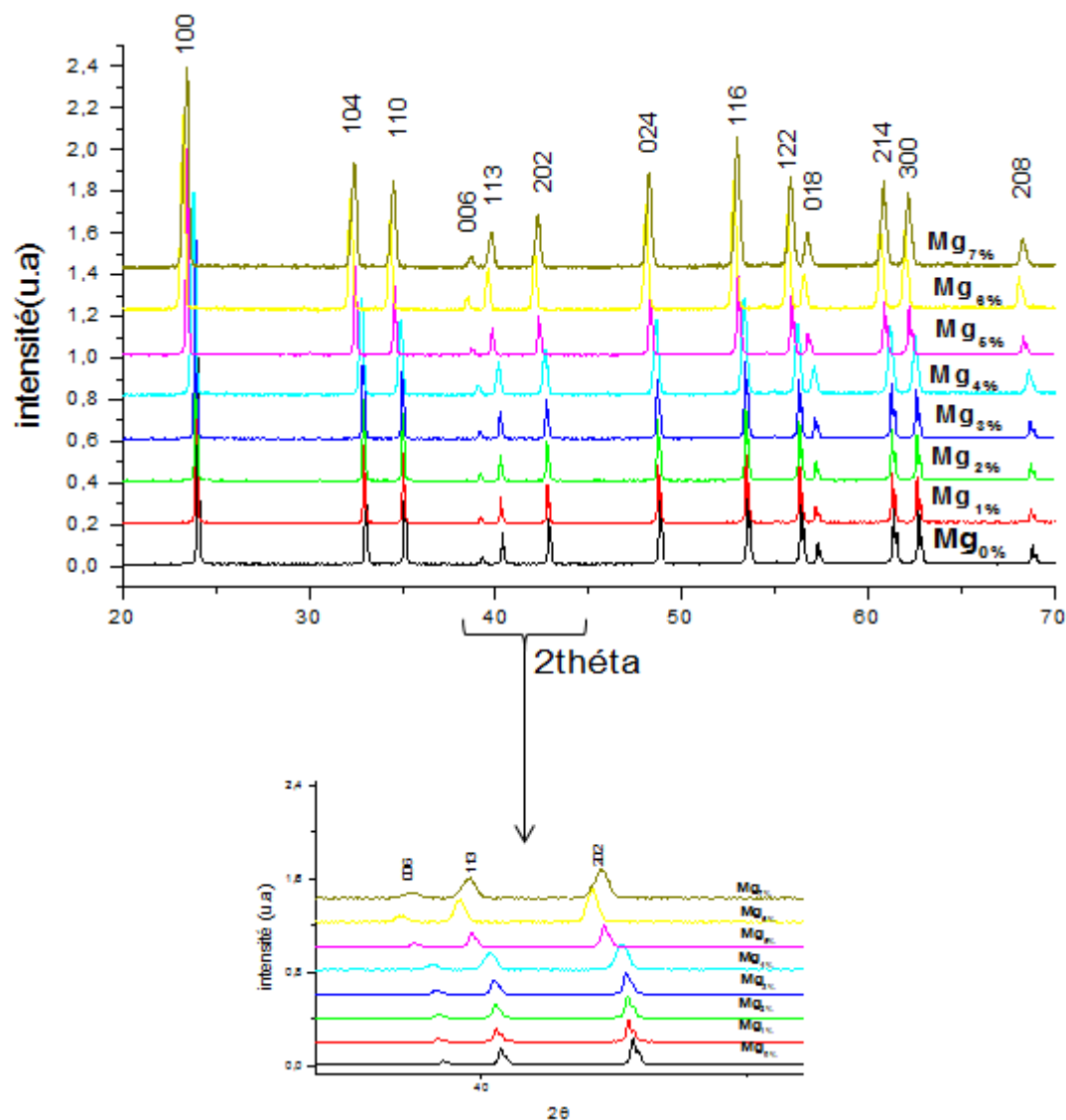


Figure IV.9: Diffractogrammes RX des pastilles de LN:Mg frittées à 1000°C (6h).

Ces spectres présentent les pics principaux de la phase pérovskite pur de LiNbO_3 de structure hexagonale. LN:Mg présente donc la même structure que LN pur (figure IV.9) indiquant que le magnésium est totalement incorporé dans la structure de LN de 1% jusqu'à 7 mol% en Mg. Quand le taux de magnésium augmente nous observons un déplacement des raies vers les bas angles, accompagné par l'élargissement des pics à partir du 4% en Mg. Ce résultat montre que le magnésium affecte la structure de niobate de lithium. Ceci est en bon accord avec la littérature [57-60].

Pour étudier l'effet de magnésium sur la structure du LN nous avons calculé les paramètres de maille à partir des données de DRX. L'évolution de ces paramètres **a** et **c** ainsi que le rapport **c/a** pour les teneurs en Mg^{2+} étudiés sont illustrés dans le tableau IV.4 et représentés sur les figures IV.10 et 11.

On remarque que les paramètres de maille **a** et **c** augmentent, avec le taux de Mg. Deux zones dans l'augmentation des paramètres de mailles **a** et **c** peuvent être observées : une première zone jusqu'à 4% en Mg pour la quelle l'augmentation est rapide, et une zone au-delà du 4% où l'augmentation est plus lente. Le rapport **c/a** subit une diminution brutale jusqu'à 2% en Mg, puis une légère augmentation vers 5%, puis une décroissance jusqu'à 7% (figure IV.11). Le comportement non linéaire du rapport **c/a**, pourrait être attribué aux mécanismes de substitution qui accompagnent l'incorporation de Mg dans la structure de LN. Nous constatons ainsi que le Mg a un effet notoire sur la déformation du réseau cristallin de LiNbO_3 . Ce résultat est en bon accord avec les travaux menés par Cerclier et al [44] (tableau IV.5).

Paramètres de maille de LN:Mg

Taux (Mg%)	0	1	2	3	4	5	6	7
a(Å)	5.1467	5.1500	5.1520	5.1527	5.1529	5.1531	5.1533	5.1538
c(Å)	13.8457	13.8701	13.8701	13.8710	13.8723	13.8734	13.8738	13.8742
c/a	2,69021	2,69322	2,69235	2,69224	2,69235	2,69232	2,69226	2,69203

Tableau IV.4: Valeurs des paramètres de maille (a et c), de LN: Mg

Concentration (Mg%)	2	4	6	16.5
a(A°)	5.1504	5.1513	5.1519	5.1542
c(A°)	13.8709	13.8735	13.8738	13.8830

Tableau IV.5: Valeurs des paramètres de maille (a et c), de LN: Mg trouvés par Cerclier [44].

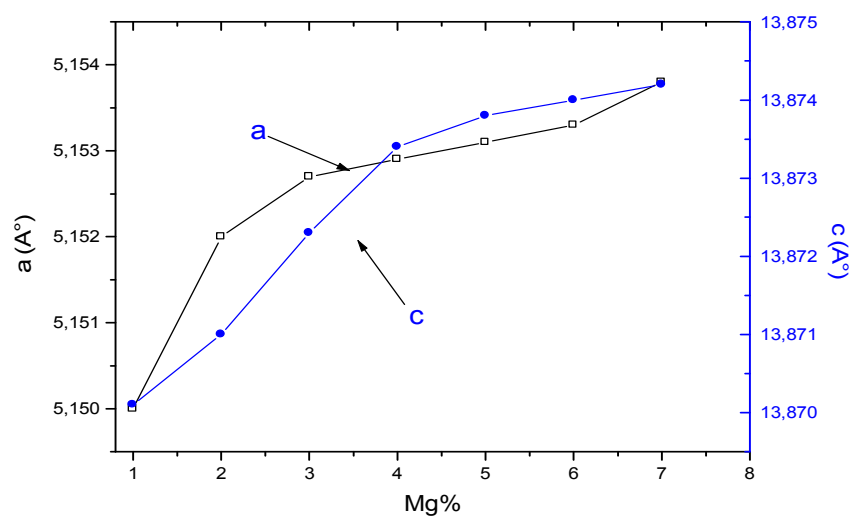


Figure VI.10: Evolution des paramètres de maille (a et c), en fonction du taux de Mg.

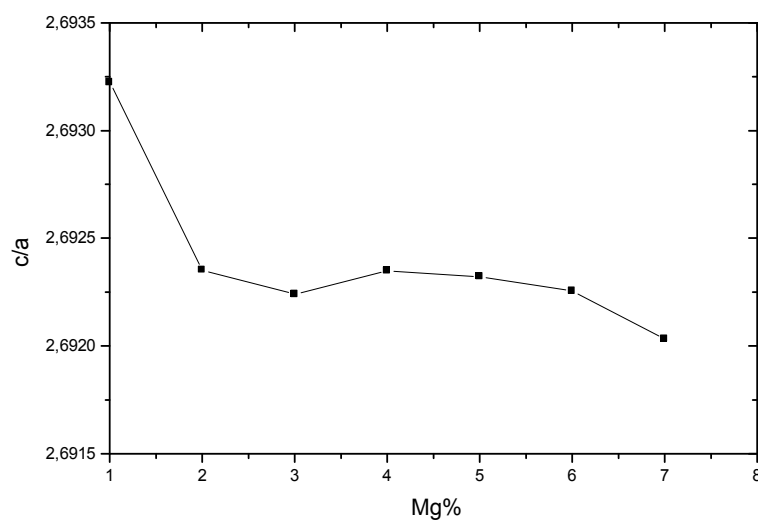


Figure VI.11: Evolution de c/a en fonction du taux de Mg.

On conclut donc que lorsque le magnésium s'introduit dans la maille de niobate de lithium, il induit une déformation du réseau cristallin de LN en modifiant sa structure hexagonale avec un changement de mode de déformation du à un mécanisme complémentaire aux environ d'une concentration critique de Mg de 4-5%. Ce point sera discuté par la suite avec les résultats obtenus par spectroscopie Raman. Les résultats que nous avons établis sont comparables à ceux trouvés dans la littérature [57-60].

IV.2.3.3 La caractérisation par MEB de LN:Mg

La figure VI.12, ci-dessous et page suivante, présente les images MEB des pastilles de LN:Mg_{x%} (x=0, 1, 2, 4, 5, 7%) frittées à 1000°C pendant 6h. Nous observons que les céramiques obtenues sont très denses et de textures homogènes.

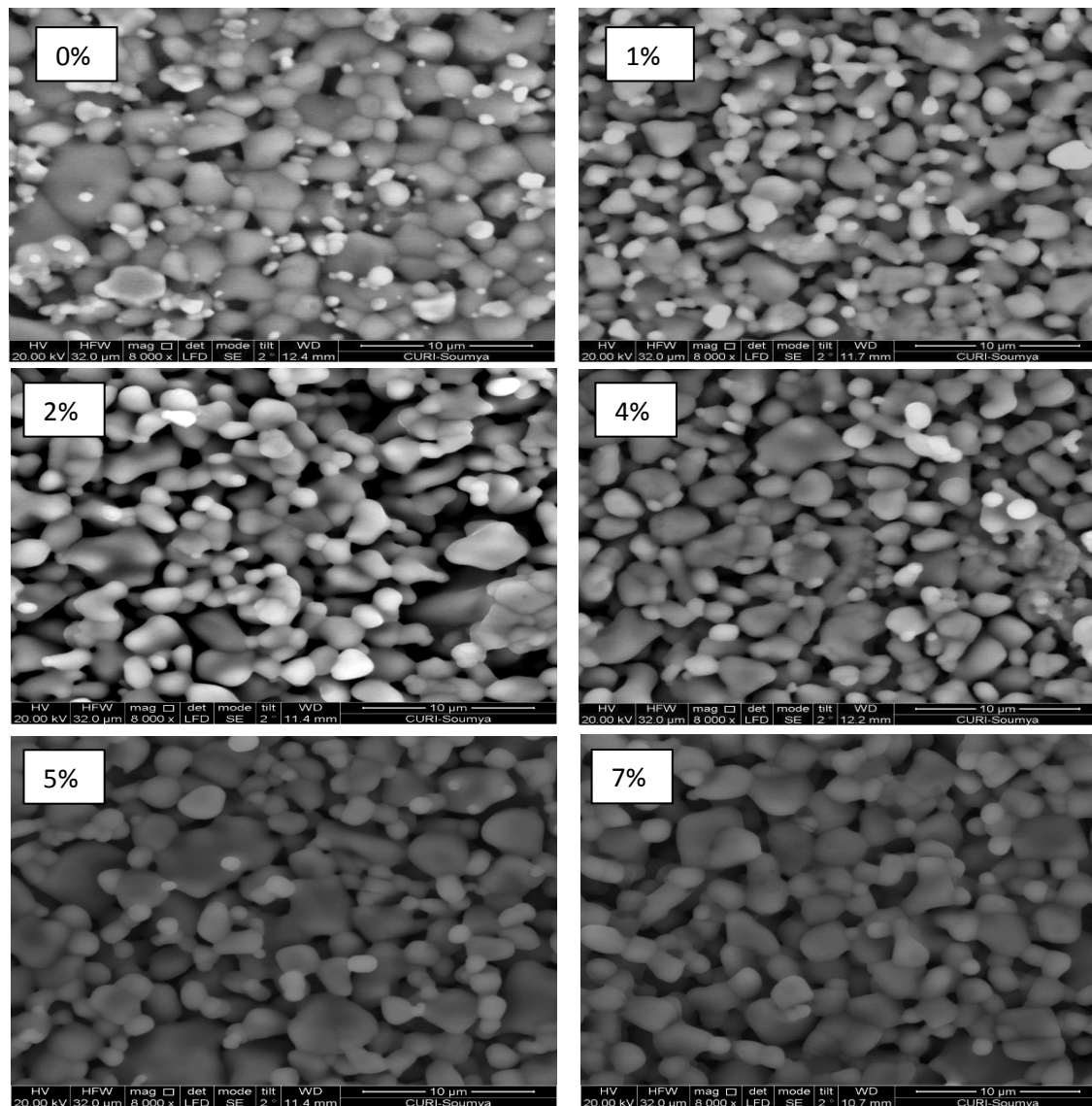


Figure IV.12: Images MEB des céramiques de LN:Mg.

Nous pouvons également noter la présence d'importantes agglomérations dont les grains sont de forme quasi-sphérique et de taille moyenne de l'ordre de 3 microns (Tableau IV.6).

Nous avons déduit les tailles des grains à partir des images de MEB et les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant :

<i>Mg%</i>	<i>0%</i>	<i>1%</i>	<i>2%</i>	<i>3%</i>	<i>4%</i>	<i>5%</i>	<i>6%</i>	<i>7%</i>
<i>T_m (μm)</i>	<i>3.09</i>	<i>2.14</i>	<i>2.95</i>	<i>3.32</i>	<i>3.32</i>	<i>3.16</i>	<i>3.10</i>	<i>3.03</i>

Tableau IV. 6: Taille moyenne des grains des pastilles LN:Mg.

L'évolution de la taille moyenne des grains montre une augmentation avec le taux de Mg jusqu'à atteindre un maximum du 3.32 microns pour 3 - 4% en Mg, suivi d'une décroissance jusqu'à 3.03 microns pour le cristal dopé à 7% de Mg. Cette diminution confirme l'élargissement des raies de diffraction des rayons X entre 4% et 7% en Mg car, selon la formule de Scherer [61, 62], la taille moyenne des grains et la largeur à mi-hauteur sont inversement proportionnel. La formule de Scherer lie la largeur à mi -hauteur (FWHM) des pics de spectre diffraction des rayons X avec la taille moyenne des particules.

$$T_m = \frac{K \lambda}{\beta \cos 2\theta}$$

Avec:

- T_m: la taille moyenne
- k: une constante dont la valeur la plus utilisée est 0.9,
- λ: la longueur d'onde utilisée comme source 1.5406 Å,
- β: la largeur du pic à mi-hauteur
- 2θ: l'angle du pic de réflexion

L'application de cette formule pour calculer la taille moyenne des grains est uniquement valable pour des diamètres de grains inférieurs à 100 nm, cette formule ne peut donc pas être appliquée à nos céramiques qui possèdent un diamètre moyen de particules de l'ordre de 3 μm mais permet tout de même de déterminer une tendance comportementale dans le cas que nous étudions.

IV.2.3.4 La caractérisation par Spectroscopie Raman de LN:Mg

Pour les mesures micro-Raman, nous avons utilisé un spectromètre Labram (Jobin Yvon) équipé d'un laser Argon à une longueur d'onde de 514.5nm, un microscope confocal et un détecteur CCD. Nous rappelons que le Raman est une spectroscopie de site et que les spectres Raman sont spécifiques au matériau étudié, chaque mode correspondant à un mouvement particulier des atomes du réseau cristallin. Dans le cas du niobate de lithium, ils sont connus et ont été étudiés et répertoriés avec indexation pour la phase hexagonale du LN [63].

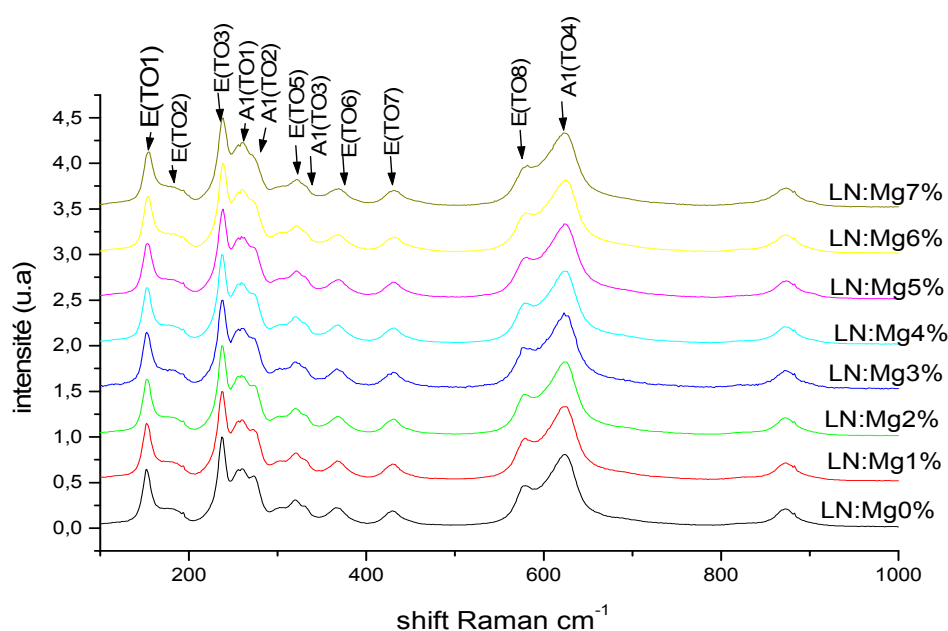


Figure IV.13: Spectre Raman des poudres de LN : Mg calcinées à 1000°C(22h).

La figure IV.13 présente les spectres Raman des niobate de lithium (LN) pur et dopés à différentes concentrations en magnésium.

Nous observons les divers modes de phonons actifs caractéristiques de cette phase hexagonale confirmant l'existence de cette phase pour l'ensemble des cristaux étudiés.

D'après la figure IV.13 on remarque que les spectres Raman des poudres LN:Mg contiennent les modes de type E situés à : 155, 180, 238, 325, 371, 431, 582 cm⁻¹ et les quatre modes du type A₁ situés à : 255, 276, 334, 633 cm⁻¹ (tableau IV.7).

Modes Raman	Fréquences (cm ⁻¹)
E(TO ₁)	155
E(TO ₂)	180
E(TO ₃)	238
A ₁ (TO ₁)	255
A ₁ (TO ₂)	276
E(TO ₅)	325
A ₁ (TO ₃)	334
E(TO ₆)	371
E(TO ₇)	431
E(TO ₈)	582
A ₁ (TO ₄)	633

Tableau IV.7: Fréquences des modes Raman de LN pur.

Pour une analyse des résultats Raman et de l'effet du dopage en Mg et sa concentration sur les spectre en vue d'étudier le processus d'incorporation de Mg dans LN, il faut réaliser un ajustement des modes Raman pour connaître l'évolution de leurs caractéristiques en fonction du dopage, mais aussi connaître les ions et/ou les groupement d'ions invoqués par chaque mode de vibration.

Les calculs des modes normaux effectués par Caciuc et al. [64] puis Postnikov et al. [65] et Mouras et al. [66] mènent aux résultats suivants:

Le phonon A₁(TO₁) est associé au mouvement en opposition de phase des ions Nb avec les ions O dans la direction de l'axe ferroélectrique z, A₁(TO₂) est associé à la vibration des ions Li et O dans des directions opposées selon l'axe z, tandis que A₁(TO₄) est associé à l'étirement des ions O au sein d'un octaèdre individuel [65,66] comme l'illustre la figure IV.14. Le mode A₁(TO₃) est associé à une rotation rigide de l'ensemble de l'octaèdre selon z. Par conséquent A₁(TO₁) peut sonder le sous-réseau Nb (site B), A₁(TO₂) est principalement sensible au site A (généralement occupé par les ions Li) et A₁(TO₄) est affecté par toutes les déformations de l'octaèdre d'oxygène, et donc de l'ensemble du réseau. Le mode A₁(TO₃) est associe aux déplacements des ions oxygène et a une intensité très petite. Selon Caciuc et al. [64] le mode E(TO₁) correspond aux vibrations Nb/O en site B comme le mode A₁(TO₁) (figure IV.14 a), le mode E(TO₆) correspond aux vibrations Li/O en site A comme le mode

A₁(TO₂) (figure IV.14 b) et le mode E(TO₈) correspond à l'étirement de l'octaèdre d'oxygène (O/O) comme le mode A₁(TO₄) (figure IV.14 c).

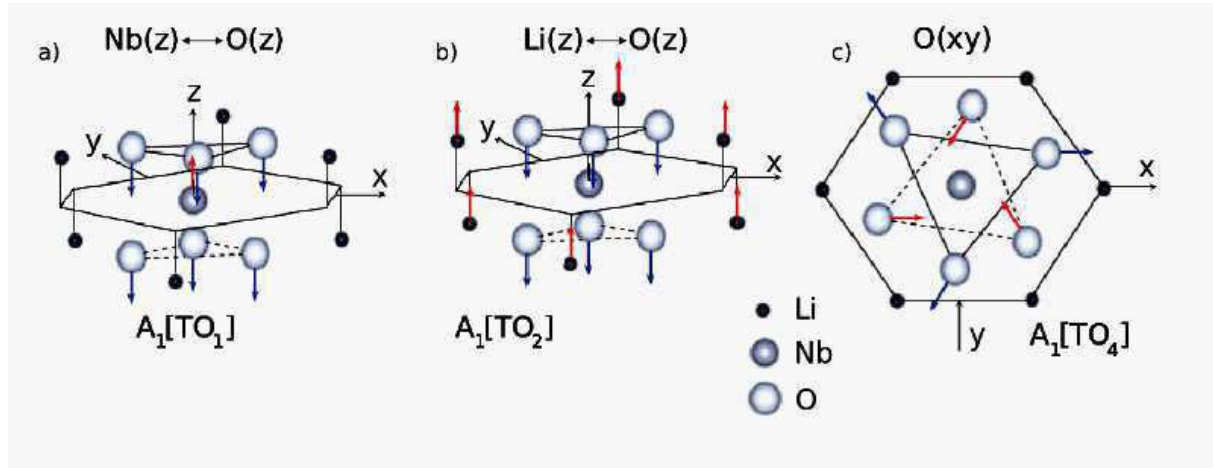


Figure IV 14: a) Mouvement en opposition de phase des ions Nb avec les ions O associé au phonon A₁(TO₁), b) vibration des ions Li et O dans des directions opposées associée au phonon A₁(TO₂), c) étirement des ions O associé au phonon A₁(TO₄). [64, 65]

Ces propriétés associées aux modes Raman ont été utilisées précédemment dans diverses investigations impliquant la dynamique des réseaux du niobate de lithium, en particulier, pour étudier le mécanisme d'incorporation de dopants dans le réseau de LN [66].

IL faut savoir aussi que même avec des monocristaux de LN et avec des spectres Raman polarisés, des modes Raman se trouvent combinés à d'autres modes (A₁(LO) et E(TO)), des épaulements des modes proches apparaissent comme l'indiquent les tableaux IV.8 suivants.

D'un autre côté, nos spectres Raman sont non polarisés, et sont obtenus sur des céramiques. Les pics obtenus sont alors larges et moins résolus (figure IV.13 précédente). Les résultats des ajustements de certains modes sont donnés sur la figure IV.15 suivante.

D'après la figure IV.15, on observe que la fréquence des modes Raman de LN:Mg ne sont pas très sensibles au dopage en Mg, ceci est probablement dû à la concurrence des effets des différents modes de fréquences très proches et à la mauvaise résolution des pics observés du fait que les spectres sont non polarisés et les échantillons sont des céramiques.

Cependant la fréquence du mode A₁(TO₂) montre un comportement visible en fonction de la concentration en Mg. La fréquence du mode montre une décroissance jusqu'à 4-5% en Mg, puis augmente par la suite.

Mode	A1[TO] (cm ⁻¹)	A1[LO] (cm ⁻¹)
1	253.4	273.0
2	276.7	331.0
3	333.6	428.0
4	633.3	874.0

Mode	E[TO] (cm ⁻¹)	E[LO] (cm ⁻¹)
1	152.8	186.5
2	177.3	194.9
3	238.3	240.4
4	264.2	290.0
5	321.9	345.0
6	369.5	424.2
7	432.4	456.0
8	580.0	625.0
9	609.8	878.0

Tableaux IV.8: Fréquences des modes A1(TO) et A1(LO) et E(LO) de LN selon Kaminov et al. (1967) [67] et E(LO) et E(TO) selon Ridah et al. (1997) [68]

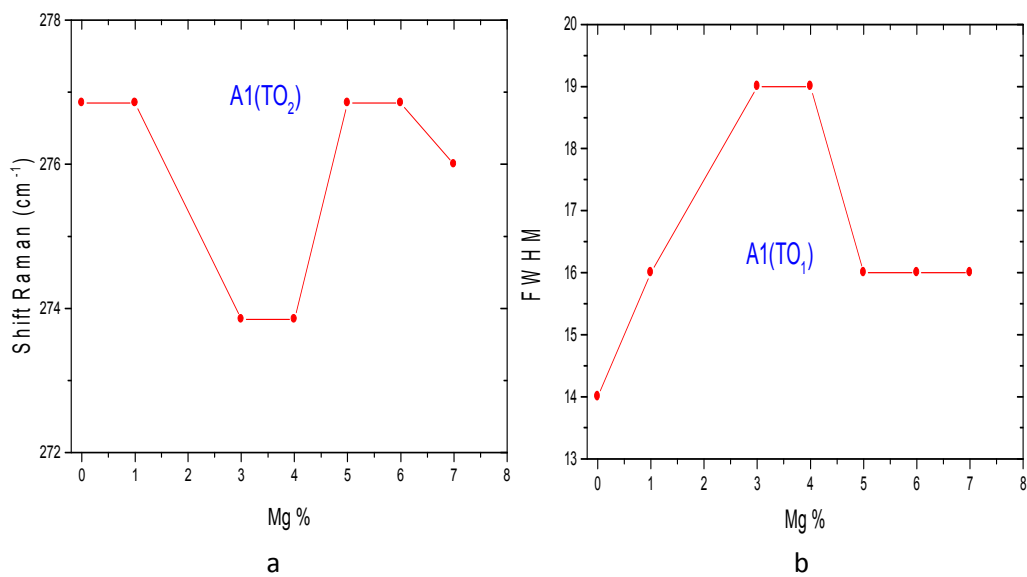


Figure VI.15: Variation de fréquence du mode A1(TO₂) du LN:Mg (a) et la largeur à mi-hauteur du mode A1(TO₁) du LN:Mg (b) en fonction du taux de magnésium.

Cette dépendance peut être interprétée sur la base du modèle proposé par Abdi et al [1].

Le mouvement des ions dans les vibrations du mode A1(TO₂) sont simples (Figure IV.15), sa fréquence est sensible à la masse effective relative au site A. Conformément au modèle proposé (Figure IV.3).

Quand le Mg incorpore le LN, il remplace les ions Nb en antisite (Nb^*) pour les repousser sur leurs sites naturels jusqu'à 1,2 mol% de Mg. Puis il remplace les ions Li et comble les vacances de Li jusqu'à 4-5 mol% de Mg. Ceci s'accompagne d'une augmentation de la masse réduite et donc d'une diminution de la fréquence du mode.

Au delà de 4-5 mol% de Mg, le Mg remplace simultanément le Li sur le site A et le Nb sur le site B, ce qui mène à une diminution de la masse réduite et une augmentation de la fréquence du mode $\text{A1}(\text{TO}_2)$.

L'analyse de la largeur à mi hauteur du mode $\text{A1}(\text{TO}_1)$ montre une augmentation jusqu'à 3 mol% de Mg, ou il présente un maximum, suivie d'une diminution entre 4% et 5% en Mg puis reste quasi constante après cette concentration. Ceci est conforme au modèle proposé par Abdi et al. En effet et sachant que la largeur du mode est directement corrélée au désordre sur le site invoqué par le mode, jusqu'à 3 mol% de Mg, l'incorporation du Mg dans la maille s'accompagne par une création de vacances de Niobium sur le site A, le taux de vacance créées atteint son maximum vers 3 mol% de Mg et décroît pour s'annuler vers 5% mol de Mg et reste nul.

L'analyse des résultats des mesures Raman effectuées sur nos échantillons montrent que les étapes de l'incorporation du Mg dans la maille du LN sont totalement conformes au modèle proposé par Abdi et al.

IV.2.3.5 La caractérisation par photoluminescence polaron de LN:Mg

Le polaron désigne un porteur de charge occupant un état localisé dont le puits de potentiel est produit par le déplacement des atomes à partir de leur position d'équilibre en absence du porteur. Donc le polaron est composé du porteur auto-piégé responsable de la déformation et de la structure du réseau [20].

Les compositions non stœchiométriques de niobate de lithium, en particulier la composition congruente, présentent des défauts de type ions niobium dans des sites lithium, ou niobium en antisite dont le nombre augmente lorsque la composition s'éloigne de la stœchiométrie [20].

Dans LN comme dans de nombreux oxydes métalliques, les liaisons covalentes ont un assez fort caractère ionique, les atomes de métal cédant des électrons aux atomes d'oxygène. Les électrons de valence occupent donc essentiellement les orbitales 2p de l'oxygène. Le caractère covalent ne se trouvant que dans les liaisons Nb-O, la bande de conduction du LN est construite essentiellement par les orbitales 5d du niobium. Les électrons auto-piégés du

LN supposé parfait sont donc localisés par les sites niobium, et les polarons électroniques dits "libres" sont notés $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$ [20].

Ceci est confirmé par Schirmer [69], qui indique, toutes fois que les antisites niobium seraient des sites préférentiels de piégeage pour les électrons. A l'équilibre thermodynamique à température ambiante, le cristal de LN contiendrait donc davantage de polarons "lié" (polarons en antisite), notés $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$.

A basse température et jusqu'aux environs de 350 ou 400 K, la plupart des électrons excédentaires sont piégés deux par deux, avec des spins opposés, constituant des liaisons entre deux ions Nb premiers voisins, et formant ainsi des bipolarons, notés $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}\text{-Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$ [69].

Zhang et al [70], ont montré que, l'intensité du polaron dépend de la composition du matériau, le cristal congruent favorise un rendement de la photoluminescence plus efficace vu que le nombre d'antisites est beaucoup plus important que dans le cristal stœchiométrique.

Nous avons alors réalisé les spectres de photoluminescence à l'aide d'un spectromètre Labram (Jobin Yvon) équipé d'un laser Argon de longueur d'onde de 514.5nm. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure IV.16.

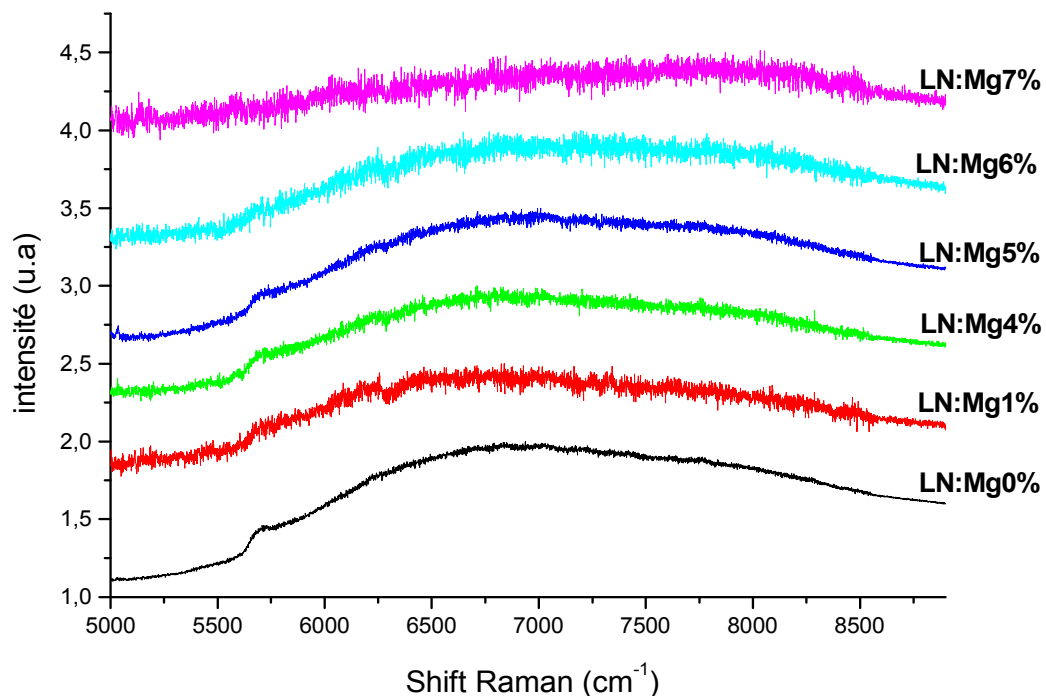


Figure IV.16: Spectre de photoluminescence des poudres LN:Mg à la température ambiante

Cette figure montre les spectres de photoluminescence des céramiques de LN congruent pur et dopés Mg observés à température ambiante. Les échantillons de LN pur et dopés Mg présentent tous une large bande de luminescence centrée à 6870 cm^{-1} ($1.45 \text{ }\mu\text{m}$). Le petit pic centré à 5700 cm^{-1} ($1.75 \text{ }\mu\text{m}$) est présent pour le LN pur et pour toutes les concentrations en Mg. C'est en réalité, une raie parasite émise par la source laser 514 nm .

La position de la bande principale de la photoluminescence des LN pur et dopés à différentes concentrations en Mg est la même, par contre l'intensité de cette bande diminue avec l'augmentation du taux du Mg (figure IV.16). Ceci montre que l'incorporation du Mg dans le LN permet de diminuer le nombre des défauts intrinsèques (Nb en antisite,) du matériau LN. On peut donc conclure que le Mg substitue le Nb en antisite, ce qui diminue le nombre des polarons de type $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ dans LN et réduit l'intensité de la photoluminescence. Ceci confirme le modèle de Abdi et al [1], qui montre que le Mg diminue le nombre des antisites de niobium dans le LN.

IV.2.4 L'élaboration et la caractérisation des matériaux LN dopé Ho

IV.2.4.1 La synthèse de LN congruent dopé holmium

La méthode de préparation des poudres et des pastilles de LN dopé holmium est pratiquement identique à celle utilisée pour le LN:Ho. Nous avons utilisé à la place de l'oxyde de MgO, l'oxyde d'holmium Ho_2O_3 avec une pureté de 99,99% (Agfa Aesar). Les concentrations en holmium que nous avons préparé sont: LN:Ho_x% avec $x=1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$ mol%.

IV.2.4.2 La caractérisation par DRX de LN:Ho

Les diagrammes de DRX des pastilles de LiNbO_3 purs et dopés à différentes concentrations en Ho % (de 1% jusqu'à 7%), frittées à la température de 1000°C pendant 6h sont illustrés dans la figure IV.17.

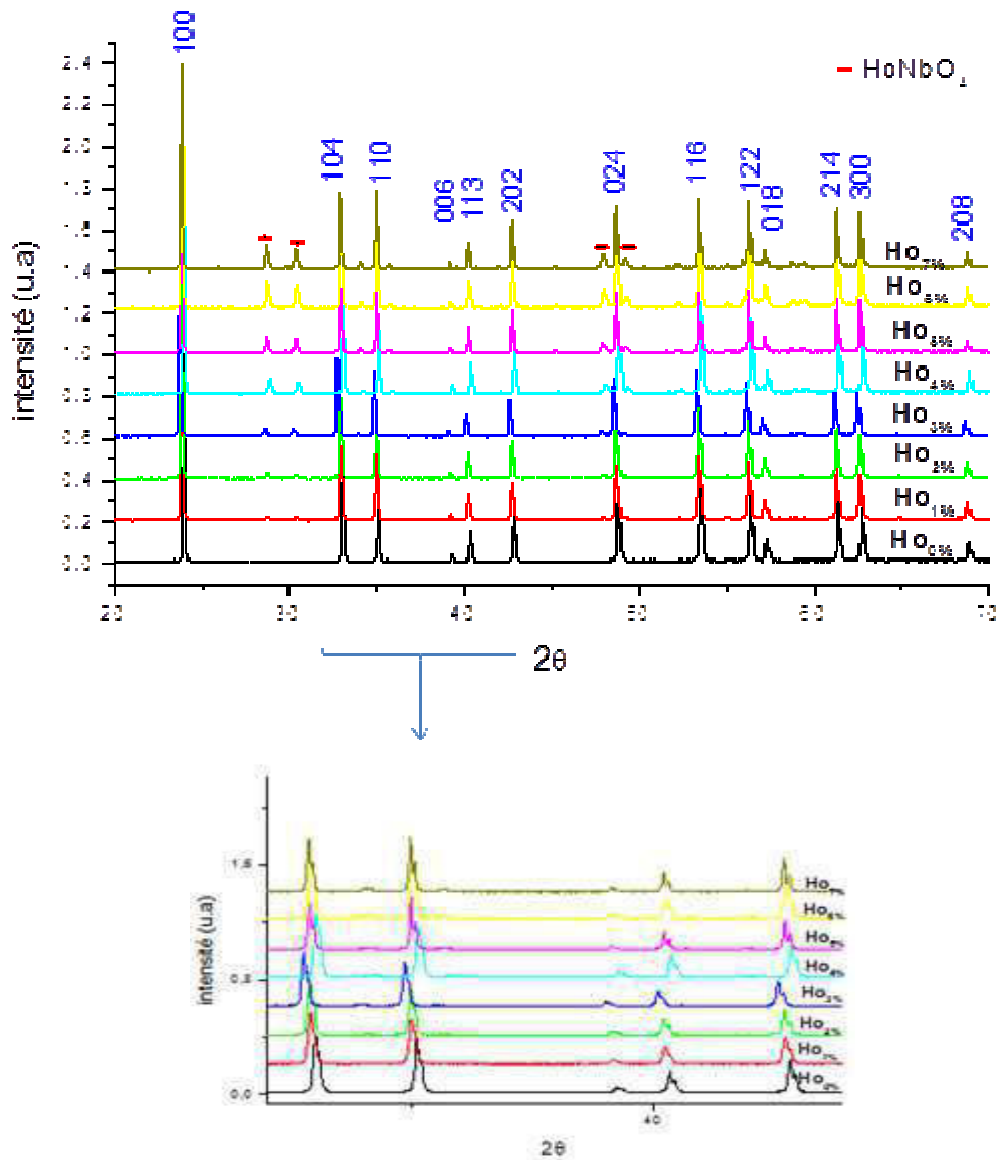


Figure. IV.17: Diffractogrammes RX des pastilles de LN : Ho% frittées à 1000°C (6h).

Le diffractogramme du niobate de lithium congruent pur montre les pics principaux de la phase hexagonale de LiNbO_3 sans présence de phases secondaires. Les mêmes diffractogrammes sont obtenus pour LN:Ho pour toutes les concentrations en Holmium. Pour les concentrations en Ho supérieure à 3%, nous pouvons remarquer un léger déplacement des raies et un dédoublement de certains pics (104, 110, 113, 202) accompagné d'une diminution de leur largeur à mi-hauteur comme le montre l'insert de la figure IV.17. Ces pics supplémentaires sont positionnés aux quatre positions $2\theta = 28.75^\circ$, 30.29° , 47.95° et 49.22° . Aux fortes concentrations, l'holmium modifie donc la structure hexagonale du niobate de

lithium avec l'apparition d'une phase secondaire HoNbO_4 dont la présence augmente avec l'augmentation du taux de Ho (figure. IV.17).

Paramètres de maille de LN:Ho

Les paramètres de maille (**a** et **c**) et le ratio **c/a**, calculés à partir des résultats de DRX, sont indiqués sur le tableau IV.9 et représentés sur les figures IV.18.a et b.

taux (Ho%)	0	1	2	3	4	5	6	7
a(Å)	5.1467	5.14690	5.14780	5.14800	5.14890	5.14890	5.15000	5.15090
c(Å)	13.8457	13.84660	13.84700	13.84710	13.85000	13.85160	13.85200	13.85290
c/a	2,69021	2.69028	2.68989	2.68980	2.68989	2.69021	2,68971	2,68941

Tableau IV.9: Valeurs des paramètres de maille (a et c), et c/a de LN:Ho.

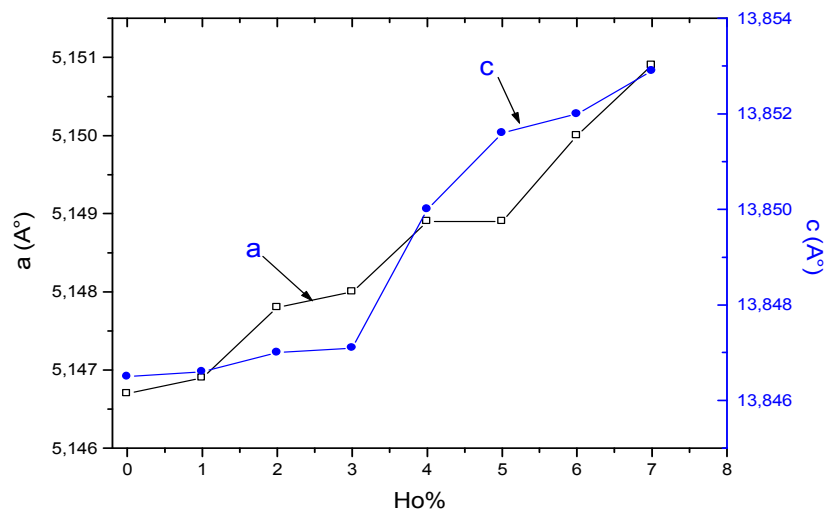


Figure IV.18.a: Evolution des paramètres de maille (a et c), en fonction du taux de Ho.

La figure IV.18.a montre que les paramètres de maille **a** et **c** augmentent avec le taux d'holmium. Ceci confirme notre analyse présentée précédemment concluant que l'incorporation de l'holmium dans la structure de niobate de lithium induit une déformation du réseau cristallin de LN. L'augmentation du paramètre **a** est régulière indiquant une dilatation du réseau suivant cette direction. Par contre le paramètre **c** croît lentement jusqu'à

3%, puis subit une croissance rapide au-delà de cette valeur indiquant alors un changement du régime d'incorporation à cette concentration. L'augmentation de ces deux paramètres de maille, dans la gamme de concentration d'holmium entre 0 et 7 mol% correspond à une dilatation de la maille de LN d'environ 0,09% et 0,05%, suivant **a** et **c** respectivement.

Le rapport **c/a** est représenté dans la figure IV 18.b.

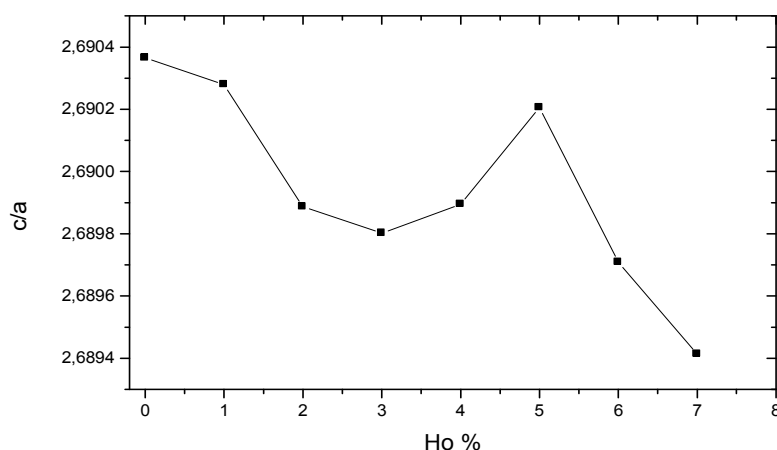


Figure IV.18.b: Evolution du rapport **c/a** des composés LN : Ho en fonction du taux de Ho.

On observe un comportement non-linéaire avec une diminution de **c/a** passant à un minima autour de 3% en mol d'holmium suivie par une augmentation jusqu'à un maximum situé autour de 5%, puis une diminution rapide jusqu'à 7%. Ce comportement peut être attribué au processus de substitution d'Ho et de compensation de charge non-monotone dans la maille de LN.

IV.2.4.3 La caractérisation par MEB de LN:Ho

Les photos de la figure IV.19 montrent la morphologie et la taille des grains des pastilles de niobate de lithium dopé holmium (0% jusqu'à 7% en mol) et frittée à 1000°C pendant 6h.

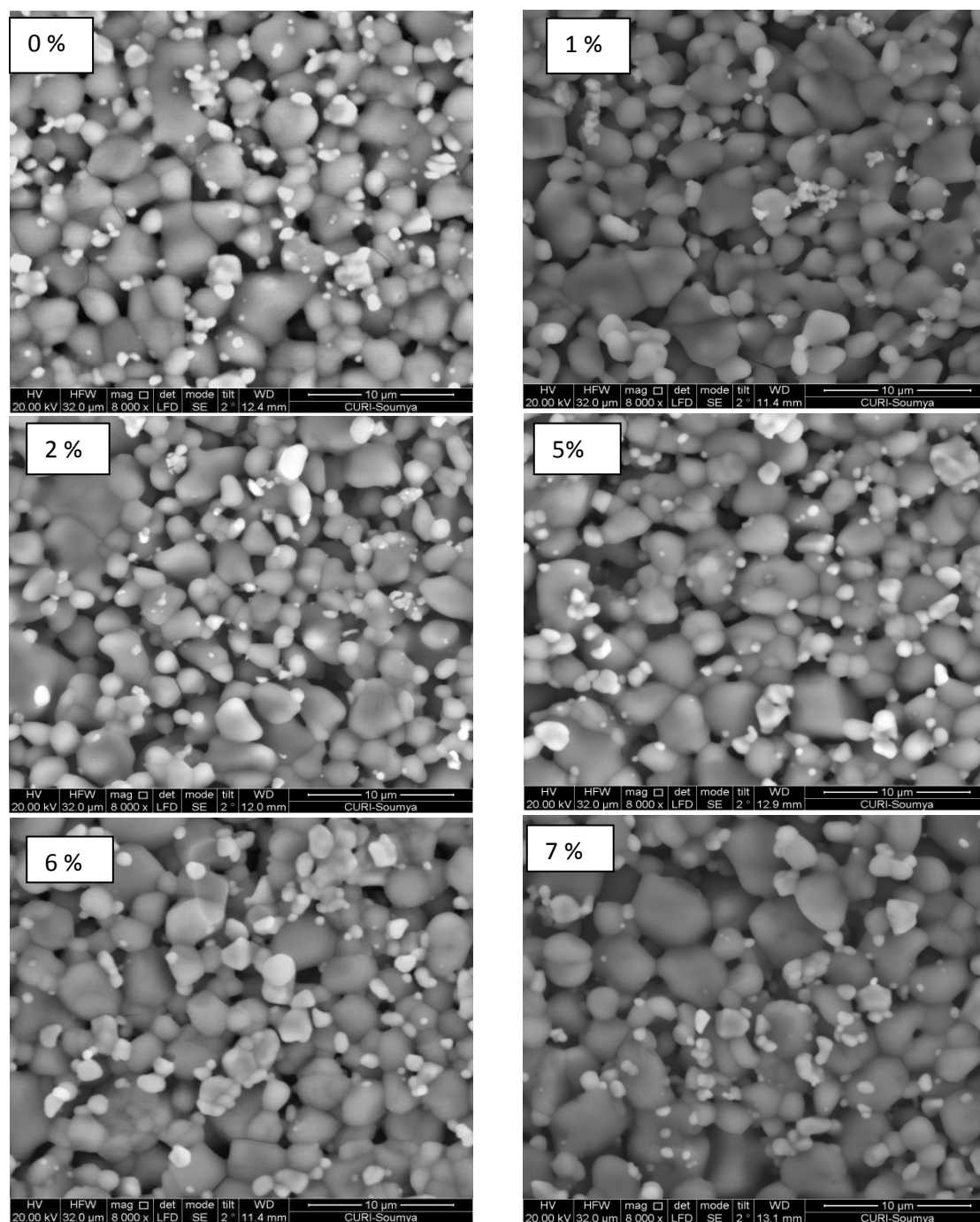


Figure IV.19: Images MEB des céramiques de LN:Ho.

Les grains formés ont une taille assez régulière et relativement homogène. Leur forme est quasi sphérique avec la présence d'agglomérations. La taille moyenne des grains, reportée dans le tableau IV.10, est de l'ordre des micromètres.

Ho%	0%	1%	2%	3%	4%	5%	6%	7%
$T_{LN:Ho}(\mu m)$	3.09	3.20	3.06	3.19	3.20	3.26	3.25	3.44

Tableau IV.10: Taille moyenne des grains des pastilles LN:Ho.

Nous avons tracé l'évolution de la taille moyenne des grains dans la figure IV.20.

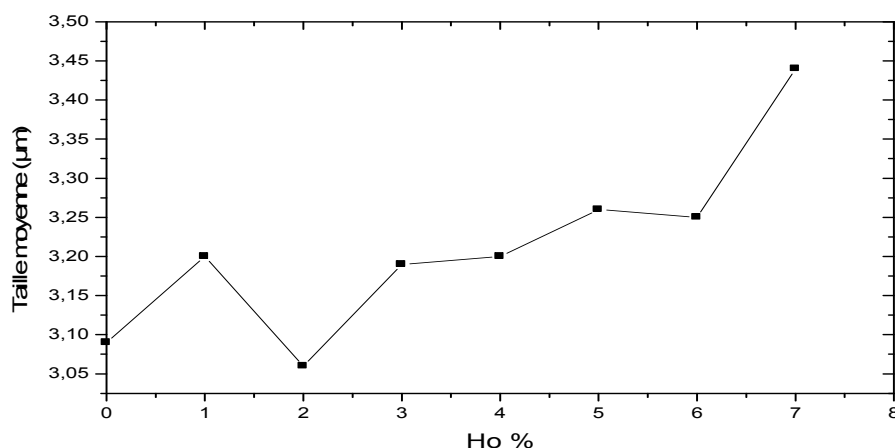


Figure IV.20: Evolution de la taille moyenne des grains des composés LN: Ho en fonction du taux de Ho.

L'évolution de la taille moyenne des grains subit une augmentation immédiate dès que le LN est dopé avec de l'holmium jusqu'à 1 mol% Ho. Après une diminution observée à 2 mol%, la taille moyenne augmente de nouveau jusqu'à 7 mol%. Cette évolution non monotone de la taille des grains peut être considérée comme une preuve supplémentaire du changement dans le processus de cristallisation qui pourrait être attribué au changement dans le processus de compensation de charge avec l'incorporation de Ho dans la structure de LN.

IV.2.4.4 La caractérisation par Spectroscopie Raman de LN:Ho

La figure IV.21 montre des spectres Raman du niobate de lithium (LN) dopé à différents concentrations d'holmium (Ho%) de 1% jusqu'à 7%, enregistré avec le spectromètre Labram (Jobin Yvon) à 514.5nm. Le spectre du LN congruent pur montre l'existence des raies caractéristiques de la structure hexagonale du LN, comme l'impose les règles de sélection Raman [63]. On remarque que les modes du type E sont situés à: 155, 180, 238, 325, 371, 431, 582 cm^{-1} , et les modes du type A_1 sont à 255, 276, 334, 633 cm^{-1} , comme indiqué précédemment dans le tableau IV.7.

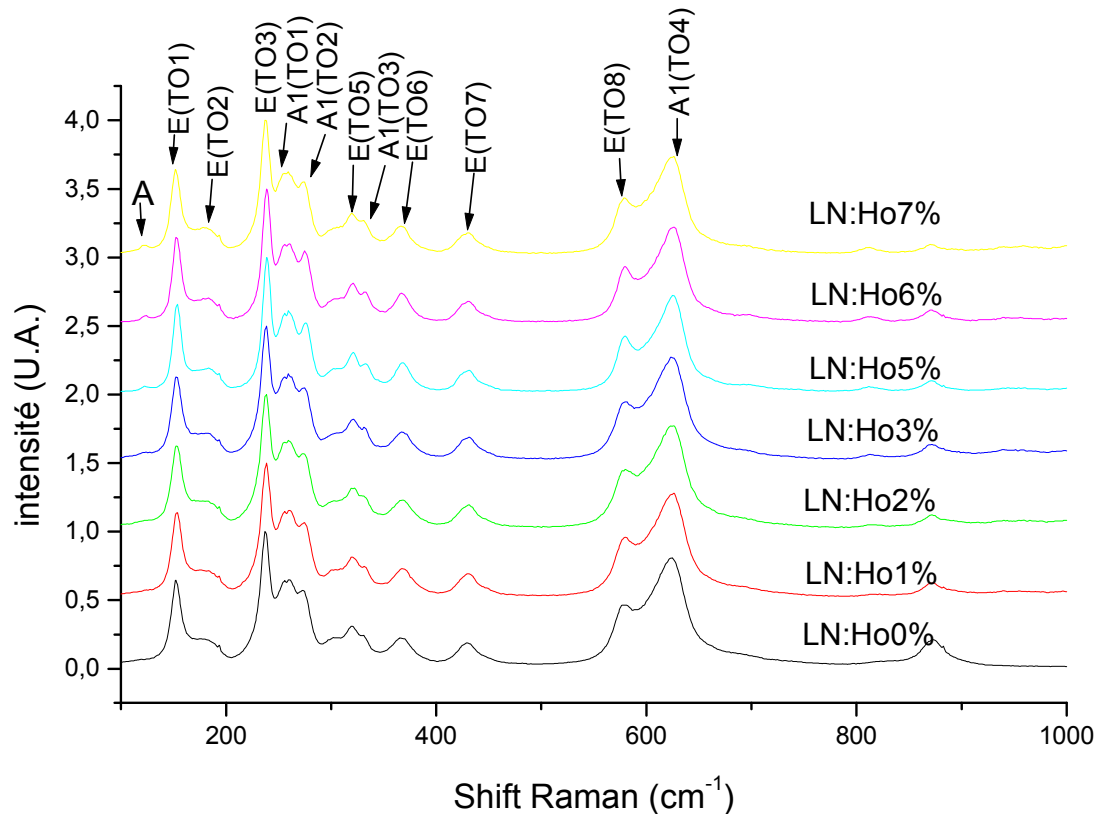


Figure IV.21: Spectroscopie Raman des poudres de LN : Ho calcinées à 1000°C (22h).

Nous avons réalisé les ajustements des spectres Raman en utilisant la fonction d'oscillateur harmonique amortie. Quelque soit la concentration d'holmium, ces ajustements non pas fait apparaître de différence de la position des raies ni de leur largeur à mi-hauteur.

Par contre, quand le taux d'holmium augmente, on observe l'apparition d'une bande (A) localisé à 124 cm⁻¹.

Les bandes secondaires sont attribuées à des densités d'état à deux phonons [68], probablement dues à une rupture des règles de sélection causée par la présence de défauts intrinsèques dans le cristal congruent. Ces bandes ont souvent été attribuées par erreur dans la littérature à la diffusion normale du premier ordre [67].

Cette bande est donc attribuée à des défauts extrinsèques associés au désordre induit par l'introduction d'holmium dans LN et à l'apparition de la seconde phase de HoNbO₄ précédemment observée dans les spectres de DRX pour ces mêmes échantillons.

Nous avons fait l'ajustement des modes Raman de LN:Ho comme pour le LN:Mg, pour interpréter l'effet de l'ion Ho sur les raies Raman de LN (figure.VI.22). On observe que ces modes n'évoluent ni dans leur position (les valeurs de fréquence de chaque modes Raman des composés LN:Ho sont très proches entre eux) ni dans leur largeur à mi-hauteur indiquant qu'il n'y a pas eu de création de désordre avec l'augmentation de la concentration de l'holmium.

Pour interpréter cette observation, nous pouvons lier ce comportement observé à l'expérience c'est à dire à la faible résolution des pics Raman, et le fait que plusieurs modes sont combinés avec l'apparition d'épaulements rendant l'observation des modifications des modes difficile avec le dopage en Ho. Une autre hypothèse basée sur des considérations plus physiques est que l'holmium ne substitue pas les cations sur les sites A ou B normaux du LN comme dans le cas de l'introduction de Mg ou d'autres terres rares, mais incorpore un site interstitiel de symétrie C3 aussi.

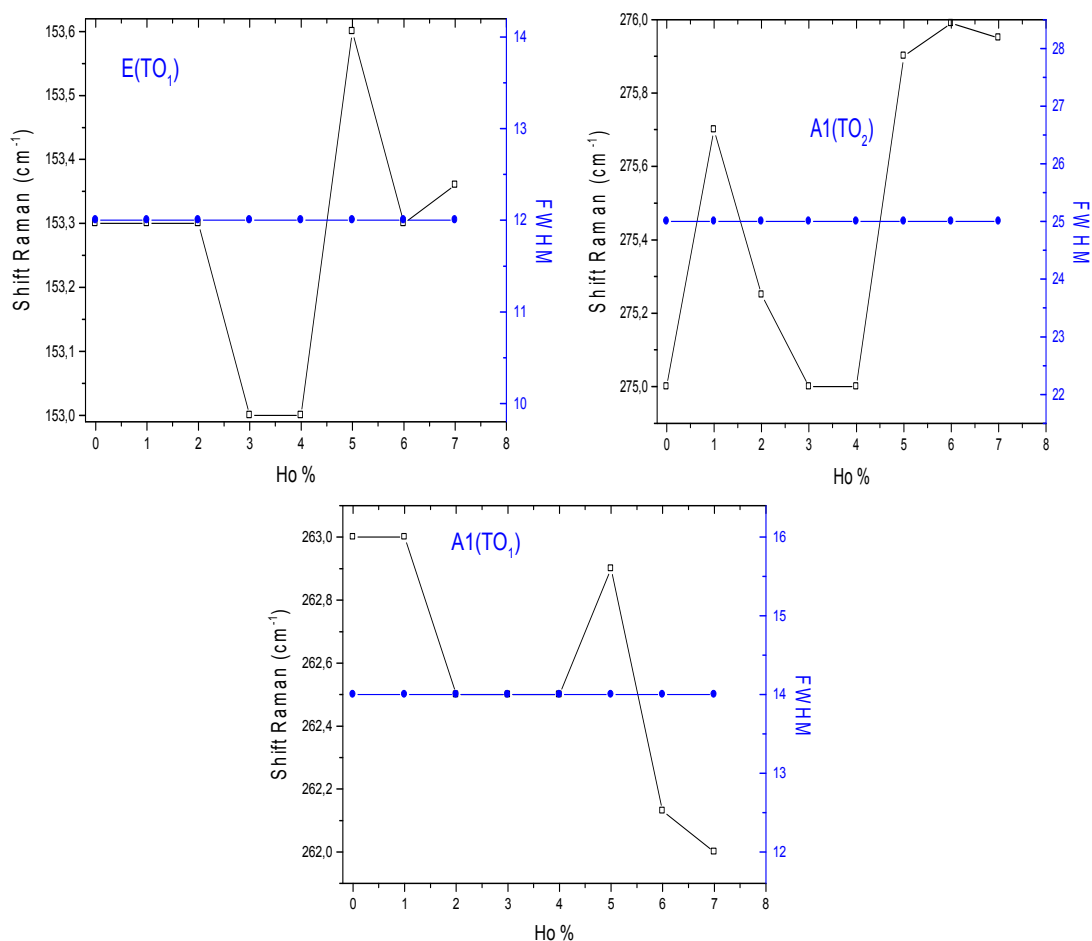


Figure VI.22: Variations des fréquences et des largeurs à mi-hauteur des modes Raman de LN:Ho en fonction du taux d'holmium.

IV.2.4.5 La caractérisation par photoluminescence polaron de LN:Ho

La figure IV.23 montre les spectres de photoluminescence des composés de LN congruent et LN dopé holmium (Ho 7% en mol) à la température ambiante et à la longueur d'onde d'excitation de 514nm.

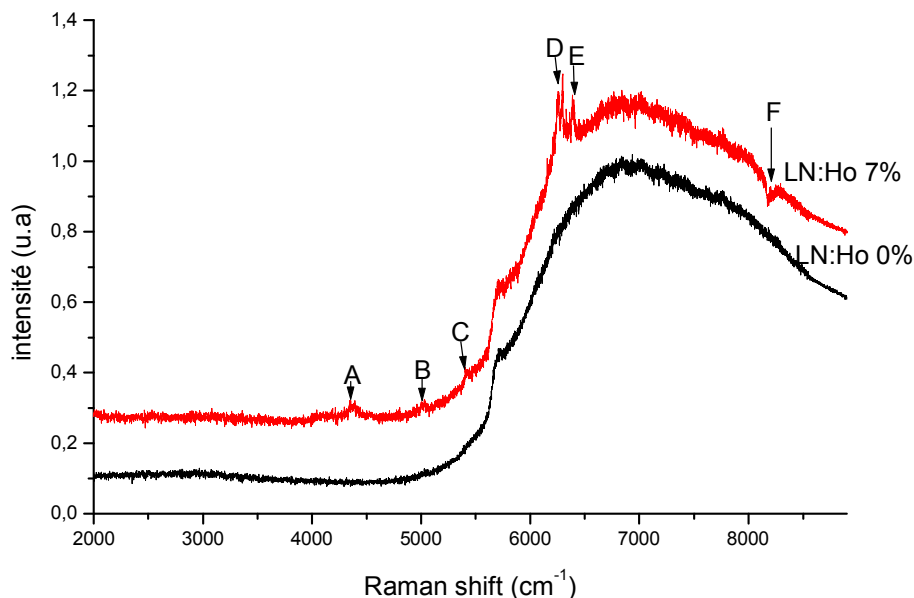


Figure IV.23.a: Spectres de photoluminescence des poudres de LN et LN : Ho_{7%} calcinées à 1000°C pendant 22h.

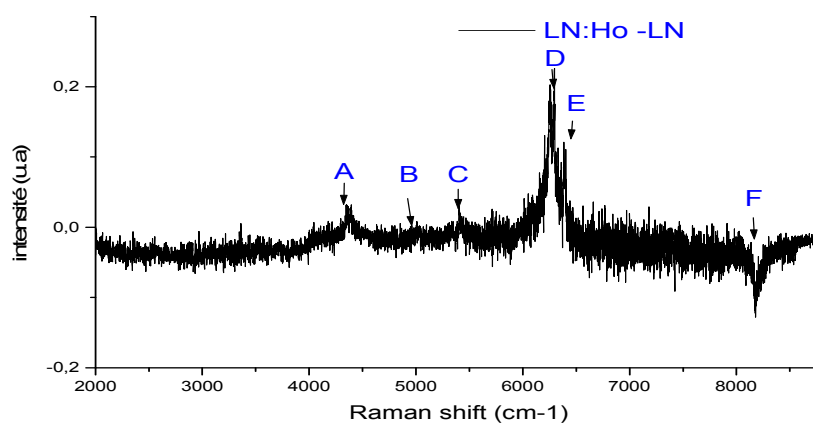


Figure IV.23.b: Différence entre les spectres de photoluminescence de LN : Ho_{7%} et LN.

Le matériau LN congruent présente une large bande de luminescence centrée sur 6870 cm^{-1} ($1.45\text{ }\mu\text{m}$) et un petit pic centré à 5700 cm^{-1} ($1.75\text{ }\mu\text{m}$) qui correspond à une raie parasite émise par la source laser.

Sur le spectre obtenu pour LN:Ho, il est très important de remarquer que la bande de luminescence est à la même position que celle du LN congruent, son intensité est comparable à celle du LN congruent. Nous remarquons aussi l'apparition des petites bandes (A, B, C, D et E) (Figure IV.23.a). Ces bandes sont situées à 2.3 , 2 , 1.83 , 1.6 , 1.56 et $1.21\text{ }\mu\text{m}$ pour A, B, C, D, E et F respectivement. Ces bandes sont attribuées aux ions d'holmium dans la structure de niobate de lithium. La large bande de luminescence est propre au matériau LN, alors que les pics étroits sont dus aux ions holmium (Figure IV.23.b).

Cette large bande peut en effet être décomposée en deux gaussiennes comme le montre la figure IV.24. Ces deux gaussiennes sont centrées à 6870 cm^{-1} ($1.45\text{ }\mu\text{m}$) et à 7740 cm^{-1} ($1.29\text{ }\mu\text{m}$) à la température ambiante.

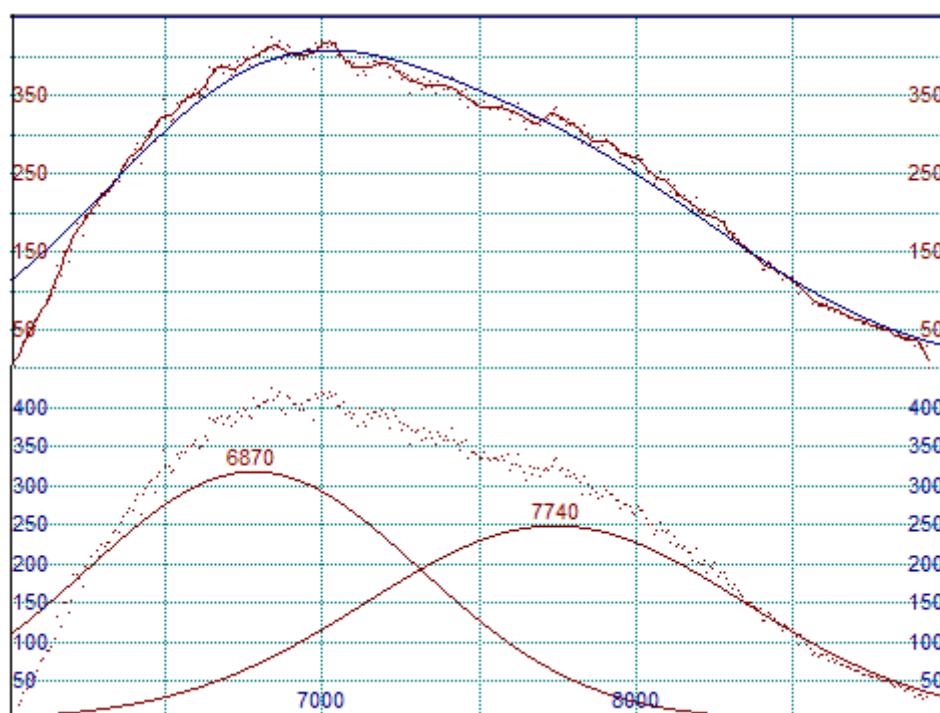


Figure IV.24: Ajustements de spectre de photoluminescence de LN poudre, à la température ambiante.

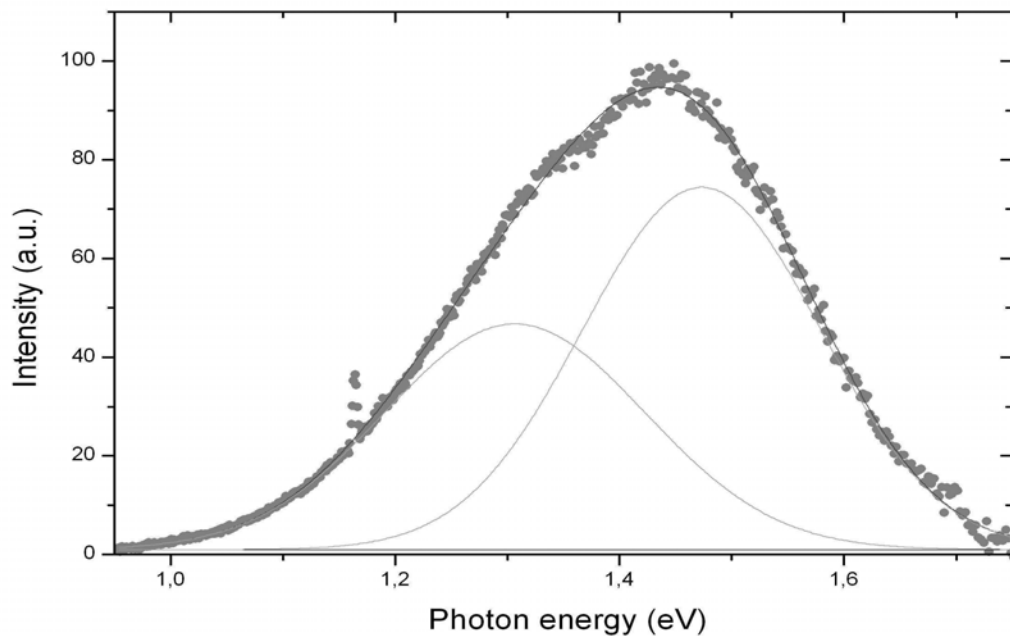


Figure IV.25: Spectre de photoluminescence d'un cristal de LN à la température ambiante [20].

La bande centrée à 0.85 eV (1.45 μm) est attribuée à la luminescence polaron. A la température ambiante, la bande du polaron est plus intense et large, sa largeur à mi-hauteur est de 430 meV. Cette bande est plus large que celle obtenue avec un cristal de LN dont la largeur à mi-hauteur de cette bande est de 300 meV, centrée à 1.48 eV (840 nm), (figure IV.25) [20].

Les différences entre les résultats obtenus seraient attribuées à la nature du matériau (Poudre ou cristal). Les poudres étant plus désordonnées, le spectre de photoluminescence est plus large et l'énergie du polaron plus faible.

La bande de la photoluminescence illustre clairement qu'il n'y a pas de différence dans le processus de luminescence entre l'échantillon pur et les échantillons dopés holmium (figure IV.23.b). Le même type de polaron est responsable de la luminescence dans les deux matériaux. Ceci montre que l'Ho n'a pas d'effet sur la luminescence polaron et donc sur les centres Nb_{Li} . Ce processus de substitution avec les niobiums en antisites n'existant pas, les ions holmium incorporeraient les sites interstitiels de LN.

Finalement, cette nouvelle caractérisation des LN:Ho confirme de nouveau les résultats précédents obtenus en Raman et en DRX.

IV.2.4.6 La caractérisation par absorption de LN:Ho

La spectroscopie d'absorption a été utilisée pour mesurer la réflectance R du matériaux LN:Ho afin de pouvoir évaluer une possible application de leurs propriétés optiques ou

électrooptiques. Avec les indices de réfraction et la birefrégence associée, l'absorption est une des deux propriétés optiques fondamentales d'un matériau.

Nous avons mesuré l'absorption à température ambiante des pastilles de LN et LN dopée Holmium. Les résultats sont présentés dans les figures IV.26.a, b, c).

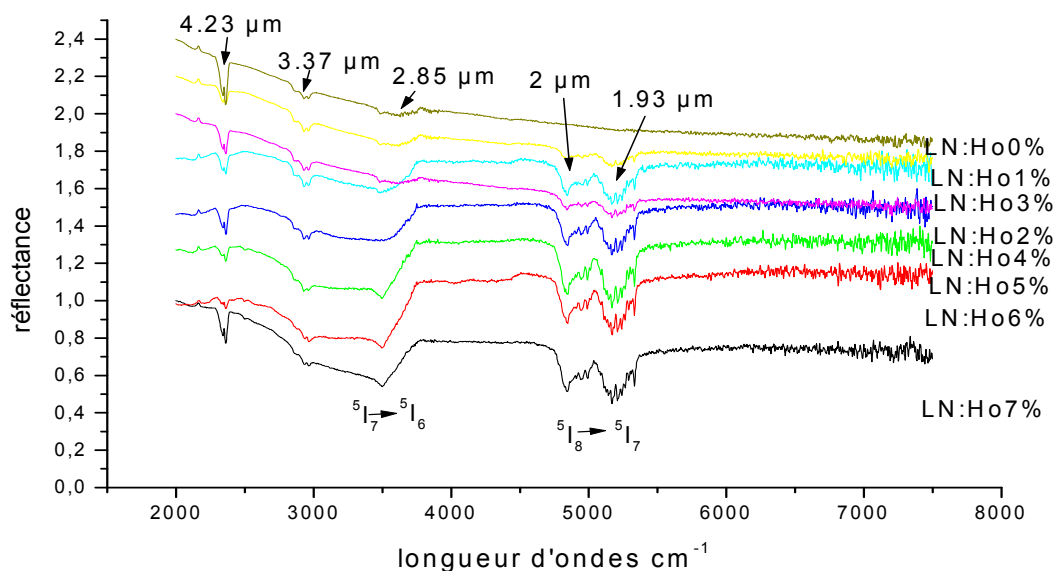


Figure IV.26.a: Spectres d'absorption des pastilles LN:Ho x% (x=0,...,7%) frittée à 1000°C entre 2000 et 8000cm⁻¹

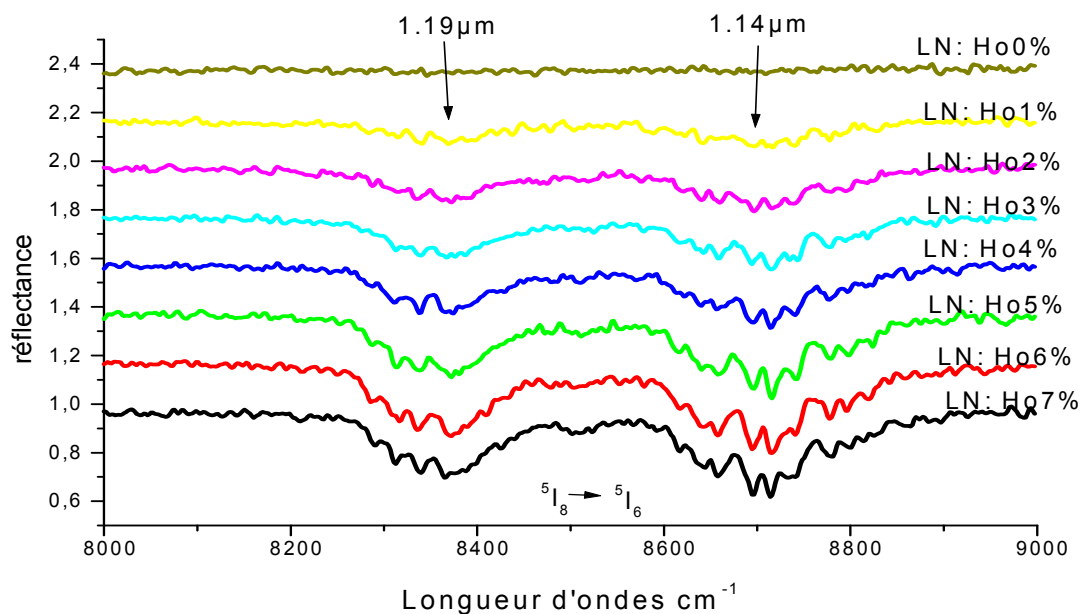


Figure IV.26.b: Spectres d'absorption des pastilles LN:Ho x% (x=0,...,7%) frittée à 1000°C entre 8000 et 9000cm⁻¹

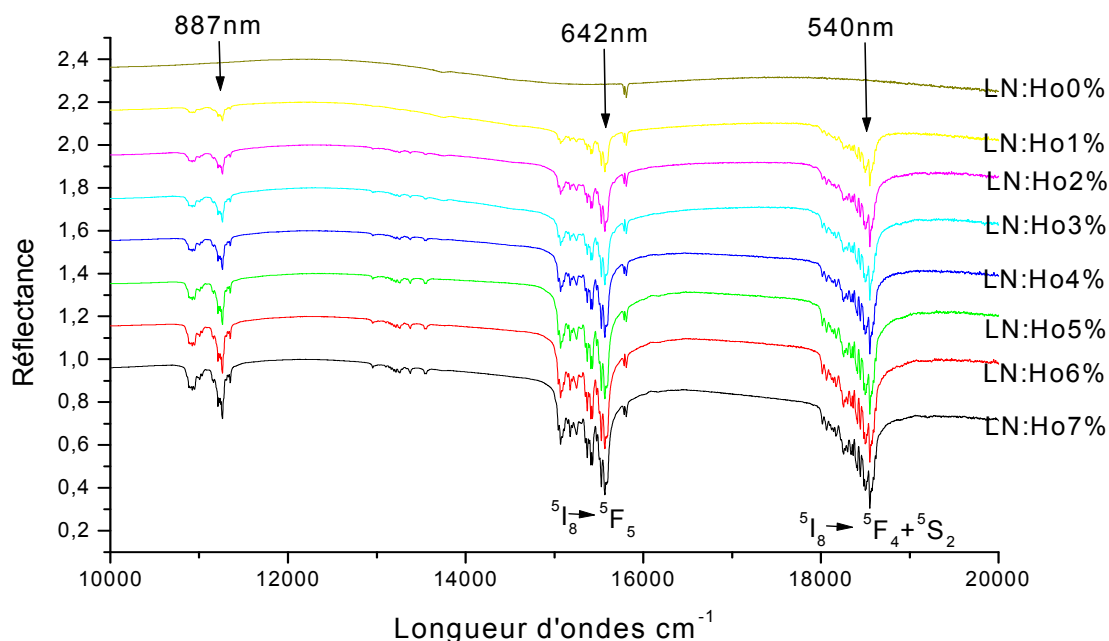


Figure IV.26.c : Spectres d'absorption des pastilles LN:Ho $x\%$ ($x=0, \dots, 7\%$) frittée à 1000°C entre 10000 et 20000cm^{-1}

Les spectres d'absorption de LN:Ho $_x\%$ ($x=0, 1, \dots, 7\%$) présentent une série de bandes d'absorption entre 2000 et 20000cm^{-1} . Deux bandes situées aux positions 4.23 et $3.37\text{ }\mu\text{m}$ (figure IV.26.a) sont présentes dans le cas du LN pur. Elles sont attribuées à la vibration des composés organiques [19]. De nouvelles bandes positionnées à $2.85, 2, 1.93$ (figure IV.26.a), $1.19, 1.14$ (figure IV.26.b), et $887, 642, 540$ (figure IV.26.c) apparaissent sur les spectres de LN:Ho $_x\%$ ($x \geq 1\%$). Ces bandes n'existant pas dans le matériau LN pur, elles sont naturellement attribuées à la présence de l'holmium dans le matériau.

Sur les spectres d'absorption, on remarque que l'amplitude des raies d'absorption augmente avec le taux en Ho. Nous avons alors tracé la réflectance enregistrée à 642 nm (comme exemple) en fonction de la concentration d'holmium. On observe que, quand le taux de Ho augmente, le matériau LN:Ho devient plus absorbant à cette longueur d'onde (figure IV. 27). Ce résultat montre que l'absorption est principalement due à la présence des défauts extrinsèques dans le matériau introduit par le dopage par l'holmium.

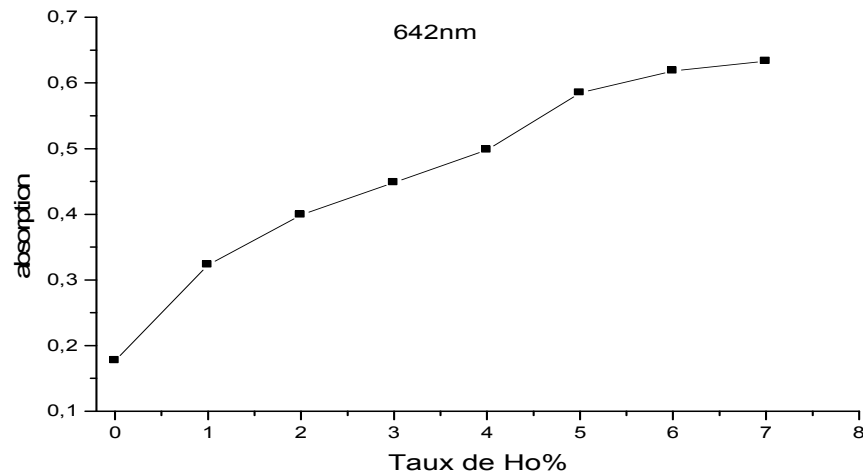


Figure IV.27: Evolution de l'absorption en fonction de Ho.

Dans la figure.IV.24.a les spectres d'absorption présentent trois bandes d'absorption, Or les bandes dans un spectre d'absorption correspondent à des transitions d'énergie.

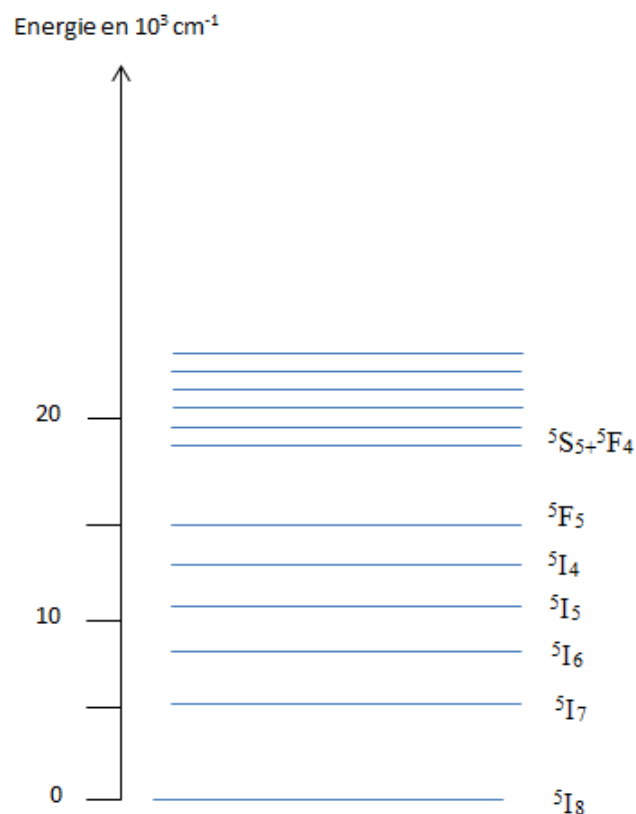


Figure IV.28: Schéma simplifié des niveaux d'énergie de Ho^{3+} [71-73].

D'après le diagramme d'énergie de l'ion holmium (figure IV. 28) [71-73], la raie qui est à la position $2.85\mu\text{m}$ correspond à la transition de $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_6$ et les deux raies qui sont situées à

2 et 1.93 μm correspondent à la transition $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{I}_7$. Dans la figure IV.26.b, on observe l'existence de deux bandes d'absorption entre 8300 -8750 cm^{-1} . Ces bandes sont attribuées à la transition d'énergie de $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{I}_6$ [71,72]. Pour la dernière gamme d'absorption (figure IV.26.c) les spectres montrent des bandes d'absorption autour de 642 et 540 nm correspondant aux transitions $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{F}_5$ et $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{F}_4 + ^5\text{S}_2$, respectivement [73]. Nous pouvons alors conclure que les bandes d'absorption de LN:Ho que nous avons observées sont bien spécifique à l'ion holmium. Ces bandes caractéristiques d'Ho augmentent avec l'augmentation du taux d'holmium

Cette analyse est une preuve qualitative supplémentaire qui vient s'ajouter aux analyses quantitatives précédentes montrant que le protocole suivi et le procédé de préparation des céramiques a été efficace, permettant d'obtenir des matériaux dopés holmium.

IV.3 Croissance cristalline du niobate de lithium dopé holmium

IV.3.1 Croissance par la méthode micro pulling down (μ -PD)

L'objectif de cette partie est de tirer des fibres monocristallines de LN et LN dopé holmium à partir de nos poudres. Comme nous l'avons déjà montré dans les paragraphes précédents, les poudres de LN pur et LN dopé holmium, ont été préparées par la voie solide et caractérisées. Lors de la caractérisation par différentes méthodes d'analyse nous nous sommes assurés de la phase du matériau et de la correcte incorporation du dopant dans le matériau.

Pour l'obtention de cristaux de LN:Ho, nous avons utilisé la méthode de croissance de fibres par la méthode de la mircogoutte pendante ou micro-pulling down method (μ -PD) décrite dans le chapitre II.

IV.3.2 Croissance et caractérisations de fibre de composition congruente de LN ($\text{Li}_2\text{O} \sim 48.6$)

IV.3.2.1 Croissance de fibre de composition congruente de LN

Dans le cas de la croissance de fibres cristallines de composition congruente LN, l'interface de cristallisation est parfaitement plane et perpendiculaire (Figure III.29)



Figure III.29: Interface plane de cristallisation de LN pur congruent au cours du tirage par μ -PD.

Les fibres obtenues possèdent une longueur de quelques centimètres et un diamètre inférieur au millimètre défini par le diamètre du capillaire et de la vitesse de tirage (0.5mm/min).

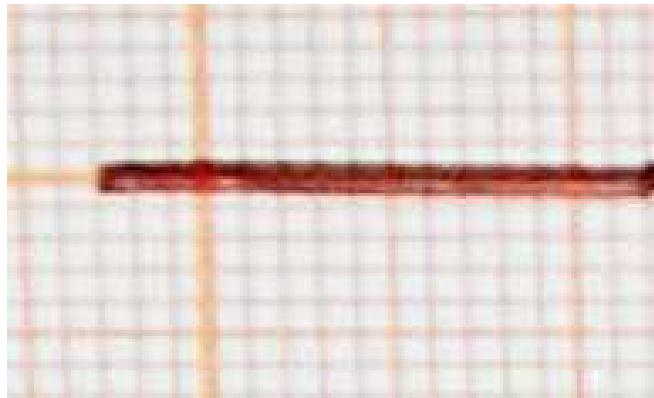


Figure III.30: Fibre de LN congruent tirée par μ -PD.

Les fibres sont uniformes en diamètre et couleur. Elles sont transparentes et l'observation au microscope optique montre l'absence de fissures et d'impuretés de type agrégats ou clusters.

La fibre LN congruente pure possède une couleur marron foncée (Figure III.30). En effet, ce phénomène a déjà été observé dans des cristaux de LN avec, par rapport à des cristaux non traités, une coloration plus foncée pour ceux réduits sous azote ou hélium et plus claire pour ceux oxydés sous air ou sous oxygène.

Nous avons alors effectué un recuit de la fibre LN à basse température sous air, aux environs de 650°C pendant une durée de 6 heures, correspondant à un traitement d'oxydation. La couleur de la fibre devient alors beaucoup plus claire (figure III.31) confirmant notre hypothèse du phénomène de réduction pendant le tirage.

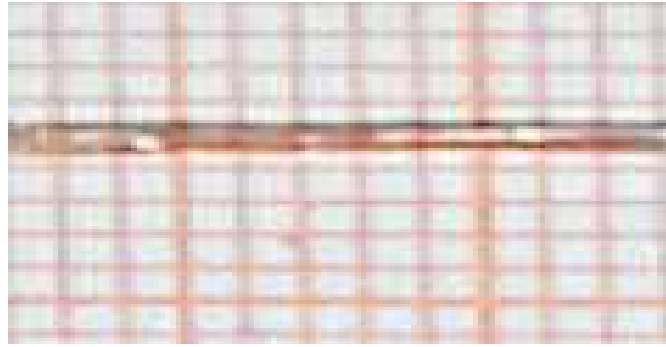


Figure III.31: Fibre de LN congruent tirée par μ -PD avec un recuit à 650°C (6h).

Finalement, après un deuxième recuit de la fibre LN à 1000°C pendant 6 heures, on observe la disparition de la couleur marron (figure III.32).

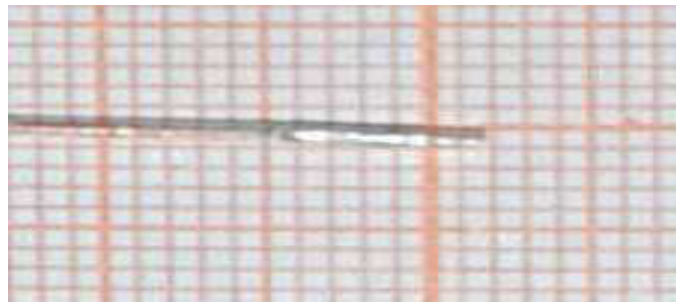


Figure III.32: Fibre de LN congruent tirée par μ -PD avec un recuit à 1000°C (6h).

La fibre devient alors transparente et son utilisation dans les applications peut être envisagée. La croissance réussie que nous avons effectuée de la fibre de niobate de lithium à partir des céramiques que nous avons préparées montre que celles-ci sont de bonnes qualités physico-chimiques et peuvent servir de matériaux de base pour la croissance de cristaux.

IV.3.2.2 Caractérisations de la fibre de composition congruente de LN

Les fibres obtenues sont caractérisées par diffraction des rayons X afin de vérifier que la réaction à l'état solide a bien été totale et que la phase attendue a bien été obtenue et l'analyse par spectroscopiques Raman, permet d'étudier la qualité des fibres ainsi que l'homogénéité en composition sur la longueur de la fibre.

a- Caractérisation par DRX

La figure VI.33 montre les spectres de diffractions des rayons X de LN congruent sous forme de poudre et de fibre. Le diffractogramme du LN poudre montre la présence d'une seule phase de LiNbO_3 , contrairement au spectre de DRX de la fibre tirée à partir de cette poudre, on observe la disparition de certains pics de la phase LiNbO_3 et l'apparition de

nouveaux (Nb_2O_5 , phase inconnue), donc la fibre présente trois phases. Les phases secondaires sont dues aux pertes du Li_2O au cours de tirage de la fibre (la température de fusion au-dessus de 1250°C).

On constate que notre fibre correspondant aux deux compositions (48.6 mol% Li_2O , 51.4 mol% Nb_2O_5) est inhomogène (le cristal est triphasé), donc la fibre est assurément polycristalline.

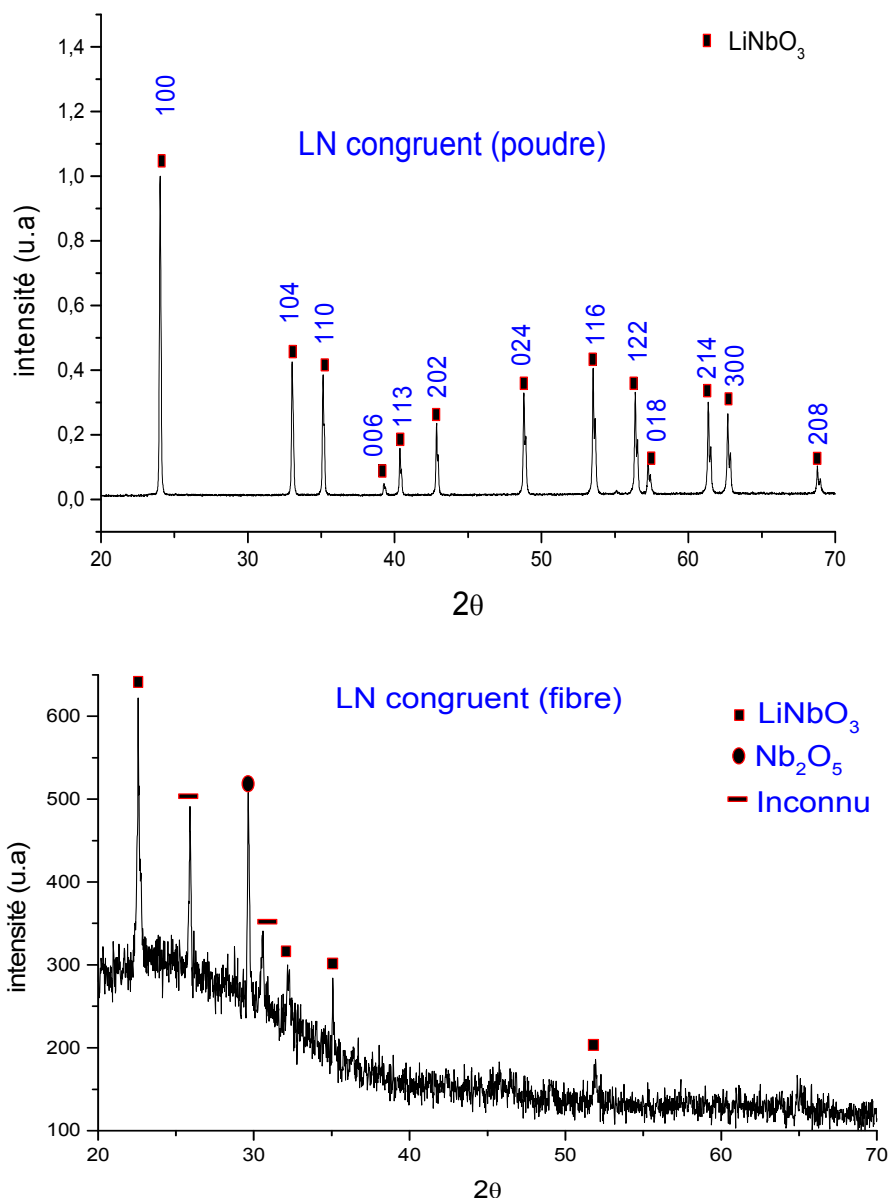


Figure VI.33: Spectres RX de poudre et de fibre tirée par μ -PD de LN congruente.

b- Caractérisation par spectroscopie Raman

La figure IV.34 présente les spectres Raman de niobate de lithium congruent poudre et fibre. Pour le spectre Raman du LN fibre, nous observons les divers modes de phonons actifs caractéristiques du LiNbO_3 comme le cas du LN poudre. Les pics obtenus pour la fibre cristalline sont mieux résolus. On peut conclure que la fibre cristalline obtenue est celle de la fibre de niobate de lithium.

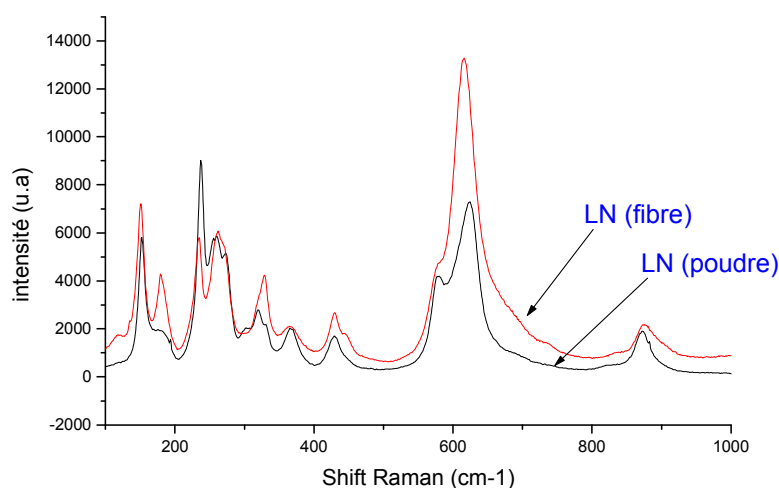


Figure VI.34: Spectres Raman de poudre et de fibre tiré par μ -PD de LN congruente.

IV.3.3 Croissance et caractérisations de fibres de LN dopé holmium

IV.3.3.1 Croissance de fibre de LN dopé holmium.

La croissance de fibre cristalline de composition congruente de LN dopé holmium est un challenge en raison des différentes difficultés susceptibles d'intervenir durant le tirage. Les difficultés principales sont la température de fusion de LN:Ho et la présence de la phase secondaire HoNbO_4 observée dans les spectres de DRX des poudres et céramiques de LN:Ho lorsque le taux d'holmium est élevé.

L'oxyde de lithium est un matériau volatil et il s'évapore lorsque l'on passe au-dessus de 1200°C . Le niobate de lithium pur possédant une température de fusion à 1253°C , il y'a naturellement un déficit de lithium dans la structure cristalline lors de la phase de refroidissement expliquant la croissance naturelle congruente du niobate de lithium. Dans le cas du LN: Ho 2% il nous a été impossible d'obtenir un liquide homogène à cette température. Nous avons alors dû augmenter la température de fusion à 1300°C , augmentant de fait l'exodiffusion du lithium.

Après de nombreux essais de tirage avec les différentes poudres et avec différentes vitesses et différentes températures, nous avons choisi les conditions expérimentales donnant les plus belles fibres, c'est à dire les fibres les plus transparentes. Cette configuration expérimentale correspond à une vitesse de tirage 0.5 mm/min et une température de tirage de 1250 °C. La figure III.35 montre une photo de la fibre LN:Ho₂% obtenue.

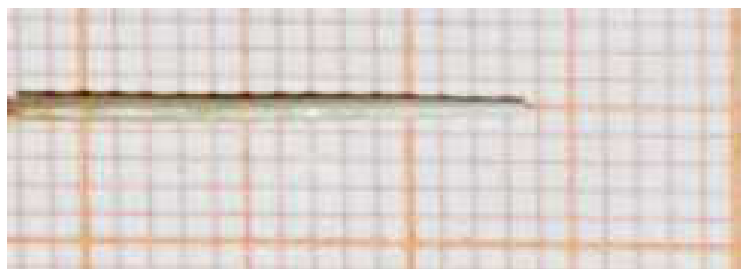


Figure. III.35: Fibre de LN congruent dopé 2% d'holmium tirée par μ -PD.

Nous avons obtenu une fibre transparente avec une couleur légèrement rose correspondant à la couleur de l'oxyde d'holmium de départ. La longueur de notre fibre est de quelques centimètres (3 à 4 cm), et un diamètre inférieur au millimètre.

L'observation au microscope optique de la fibre de LN:Ho₂% montre l'absence de fissures avec une bonne qualité optique puis l'apparition de précipitations en bout (correspondant à la fin du tirage) de la fibre. Nous attribuons cette précipitation à la phase secondaire HoNbO₄. Cette fibre se caractérise néanmoins par une certaine fragilité, plus grande que les fibres congruentes pures, précédemment obtenue (études antérieures) sur ce même banc de croissance. Ceci pourrait indiquer que malgré une bonne qualité optique, il pourrait y avoir des défauts dans la structure cristalline des fibres dopées holmium obtenues dans la présente étude. Cela justifie pleinement les études spectroscopiques faites à l'issue du tirage.

IV.3.3.2 Caractérisations de la fibre de LN dopé holmium.

a- Caractérisations par DRX

La figure IV.36 montre les spectres de DRX du LN congruent dopé 2 mol % en Ho poudre et fibre. Le spectre de LN:Ho₂% poudre présente les pics principaux de la phase pérovskite pure de LiNbO₃ de structure hexagonale. Le spectre de LN:Ho₂% fibre présente trois phases correspondantes à LiNbO₃, Nb₂O₅ et une phase inconnue. Ce résultat confirme les observations macroscopiques et optiques faites précédemment et montre que la fibre de

LN:Ho2% n'a pas cristallisé suivant une structure monocristalline comme celle du LN congruent.

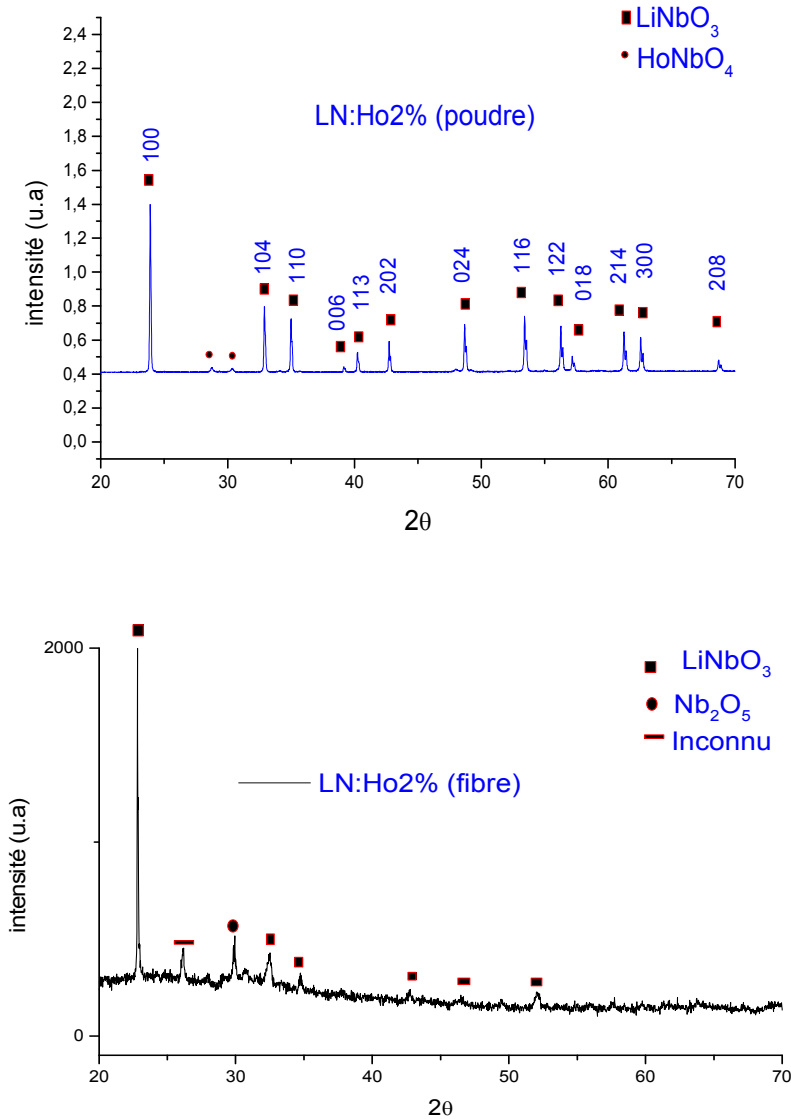


Figure VI.36: Spectres RX de la poudre et de la fibre tirée par μ -PD de LN : Ho2%.

b- Caractérisation par spectroscopie Raman

La figure VI.37 montre les spectres Raman de LN:Ho2% poudre et LN:Ho2% fibre. Dans cette figure, on observe l'apparition des modes caractéristiques du niobate de lithium ainsi que des modes supplémentaires dans le spectre du LN:Ho2% fibre. Nous attribuons ces pics secondaires aux défauts extrinsèques dans la fibre confirmant ainsi la présence de la phase secondaire HoNbO_4 dans le spectre de DRX du LN:Ho2% poudre. Malheureusement ce résultat montre que la fibre obtenue est inhomogène, y compris dans la zone optiquement

correcte. Ce résultat peut également confirmer la présence de précipitation au bout de la fibre du à l'apparition de la phase secondaire en plus grande quantité que dans la partie principale de la fibre.

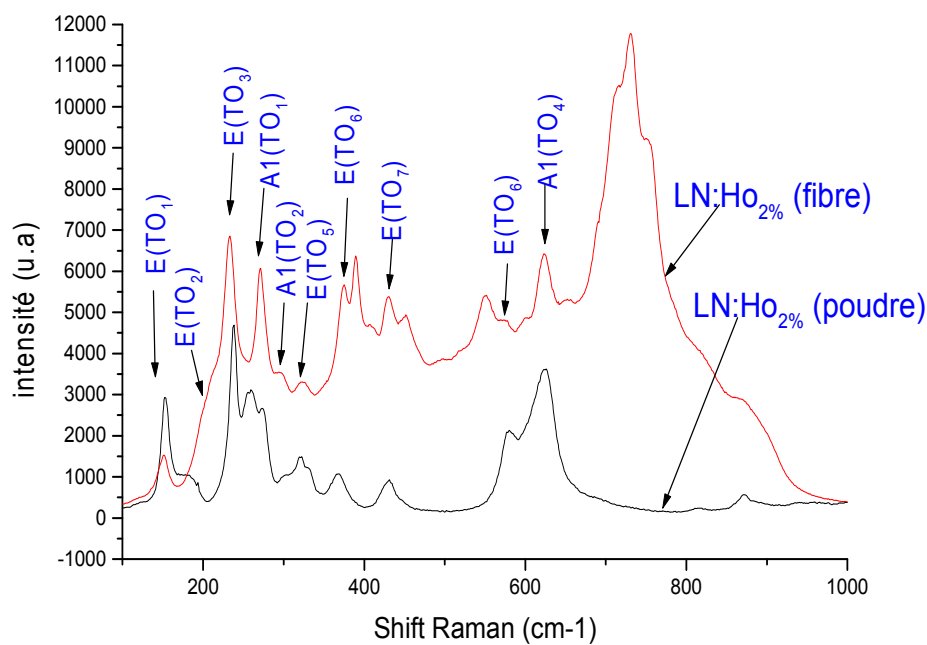


Figure VI.37: Spectres Raman de poudre et de fibre tirée par μ -PD de LN congruent dopé holmium.

D'après les caractérisations par DRX et spectroscopie Raman des fibres LN et LN:Ho_{2%}, on peut conclure que ces fibres obtenues sont des fibres polycristallines, inhomogènes et très fragiles. Pour compléter la croissance des fibres à différentes concentrations d'holmium par cette méthode (μ -PD) sans difficultés dues à la vaporisation du Li₂O, nous pensons comme continuation de ce travail:

- Elaboration des poudres céramiques du LN:Ho% sans de phase secondaire (HoNbO₄), présente pour toutes les concentrations, pour éviter la précipitation de cette phase parasite dans la fibre. Ce résultat est espéré par la modification et optimisation des paramètres de synthèse des céramiques et de tirage des fibres.
- Tirage par la méthode μ -PD avec l'utilisation d'un flux de K₂O. L'ajout d'oxyde de potassium comme catalyseur à la poudre céramique de LN doit non seulement abaisser la température du liquide au cours du tirage de fibre, mais aussi être inerte chimiquement pour ne pas réagir avec le LiNbO₃ [56].

IV.4 Conclusion

Ce chapitre a été consacré à la synthèse et à la caractérisation structurale et optique des poudres LN purs et LN dopés Mg% (de 1% à 7%) ou dopé Ho% (de 1% à 7%), élaborés par voie solide. Les méthodes de caractérisations que nous avons utilisé sont la diffraction de rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), les spectroscopies Raman, de luminescence et la spectroscopie d'absorption.

Les diffractogrammes de DRX de niobate de lithium pur et dopé Mg% ou Ho% ont bien montrent les pics principaux de la phase hexagonale de LiNbO_3 et des pics spécifiques aux ions magnésium et holmium, dans les deux séries respectivement. L'incorporation du dopant (Mg ou Ho) dans la structure de niobate de lithium est donc bien effective. Ces dopants affectent très clairement les paramètres de maille a et c du matériau avec, principalement une augmentation de ces paramètres avec le dopage. Néanmoins, le rapport c/a décroît de façon monotone pour le dopage Mg alors que dans la deuxième série, il décroît de façon non linéaire avec la concentration d'holmium, présentant même localement une augmentation vers une concentration critique aux environs de 5mol% d'holmium.

Les spectres Raman des matériaux LN dopés magnésium ou dopés holmium montrent l'existence des raies attribuées aux modes $E(\text{TO})$ et $A_1(\text{TO})$, qui indique la phase hexagonale de LN. Dans la première série de céramiques (LN:Mg), nous avons observé que le Mg affecte les positions et les largeurs à mi-hauteur des modes Raman. Nous avons conclu que le magnésium substituait le Li et le Nb sur leurs sites. Dans la deuxième série (LN:Ho), nous n'avons pas observé d'effet de l'Ho sur les modes Raman du LN pur. Par contre, nous avons constaté l'apparition avec le dopage Ho d'un pic supplémentaire dans le spectre Raman des échantillons dopés que l'on a attribué. Ces deux constations nous amène à émettre l'hypothèse que l'Ho incorpore le LN en site interstitiel.

La photoluminescence spécifique au LN est attribuée à des défauts intrinsèques que sont les Nb en site lithium (antisite). Dans les échantillons LN:Mg l'intensité de cette bande diminue avec l'augmentation du taux du Mg montrant que l'incorporation du Mg dans LN permet de diminuer le nombre de défauts intrinsèques. Dans les spectres des échantillons LN:Ho, nous avons pu clairement observer les raies d'émission caractéristiques de l'ion Ho prouvant la bonne incorporation du dopant dans la structure. Par contre, la bande de photoluminescence que nous avons enregistré dans les différents échantillons LN:Ho illustre

clairement qu'il n'y a pas de différence dans le processus de luminescence entre l'échantillon pur et les échantillons dopés holmium confirmant que l'Ho ne substitue pas les centres Nb_{Li} .

Pour les spectres d'absorption, des bandes d'absorptions caractéristiques de l'ion Ho^{3+} apparaissent, leurs amplitudes augmentent avec le taux en Ho.

Nous avons réalisé, pour la première fois, des tirages de fibres cristallines LN pur et LN:Ho_{2%} par la technique de tirage de fibre cristalline par la technique de la microgoutte pendante, micro-pulling down. L'objectif que nous nous étions fixé à l'origine de ce travail de thèse est donc atteint avec l'obtention des fibres transparentes de niobate de lithium purs et dopées holmium, sans inclusions d'impuretés ni de cassure et de longueur de quelques centimètres, et d'un diamètre inférieur au millimètre. Malheureusement, nous n'avons pas atteint la qualité structurale attendue des fibres obtenues (LN et LN:Ho_{2%}) dans cette étude. Ceci est dû au fait d'un tirage sous air à haute température (au-dessus 1250°C) ayant pour inconvénient d'augmenter l'évaporation du lithium pendant la croissance et de favoriser la présence de la phase secondaire $HoNbO_4$ dans le cristal final de LN:Ho. La qualité des fibres dopées pourra certainement être améliorée en effectuant une adaptation du four afin de faire un tirage sous flux de lithium. Enfin, le tirage des fibres de LN dopées à différentes concentrations de magnésium et holmium, monocristallines, de bonnes qualités et les caractérisations physico-chimiques de ces fibres devront être envisagées comme prolongement de ce travail et seront entreprises prochainement.

Ce travail original sur les matériaux de niobate de lithium, principalement dans les poudres et céramiques de niobate de lithium dopés holmium, a fait l'objet d'une publication dans *Ceramics International* en 2011 et de présentations lors de conférences internationales [2].

Référence

- [1] F. Abdi, M. Aillerie, P. Bourson, M.D. Fontana, J. Appl. Phys. 106 (2009) 033519.
- [2] F.Z. Fadil, M. Aillerie, T. Lamcharfi, F. Abdi. Ceramics International (2011).
- [3] A. Novoselov, A. Ruso, M. Ferriol, M. Cochez, N. Fressengeas, M. Aillerie, Opt. Mater. 32 (2010) 456–460.
- [4] M. Abarkan, M. Aillerie, J.P. Salvestrini, M.D. Fontana, E.P. Kokanyan, Appl. Phys. B 92 (2008) 603–608.
- [5] A. Ruso, M. Aillerie, N. Fressengeas, M. Ferriol, Appl. Phys. B 95 (2009) 573–578.
- [6] S. Zhang, Q. Wang, X. Xu, C. Dong, X. Zhang, P. Li, Opt. Laser Technol. 35, 3 (2003) 233–235.
- [7] E. Krätzig, O. F. Schirmer, in Photorefractive Materials and Their Applications I, edited by P. Günter and J. P. Huignard, Springer, Berlin Vol.131 (1988).
- [8] D. Eimerl, S. Velsko, L. Davis, F. Wang, Prog.Cryst. Growth Charact. Mater. 20 (1990) 59.
- [9] F. Jermann, M. Simon, E. Krätzig, J. Opt. Soc. Am. B 12 (1995) 2066.
- [10] G.E.Peterson and A.Carneval.J.Chem Phys. 56: 4848, 1972.
- [11] S.C.Abrahams and P.March. Acta.Crystallogr. B, 42: 61-68, 1986.
- [12] F. Abdi, M. D. Fontana, M. Aillerie, P. Bourson, Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. 83, 427- 434 (2006).
- [13] K.Peithmann, A.Wiebrock, and K. Buse. Appl.Phys. B.68:777- 784 (1999).
- [14] S. Chen, H. Liu, Y. Kong, Z.Huang, J. Xu, G.Zhang. Optical Materials. 29 (2007)885-888.
- [15] A.H. Li, Z.R. Zheng, Q. Lü, L. Sun, Y.H. Xu, W.L. Liu, W.Z. Wu, Y.Q. Yang, T.Q. Lü, J. Appl. Phys. 104 (2008) 063526.
- [16] L. McCaughan, D.M. Gill - US Patent 5,227,913, 1993.
- [17] G. Dominiak-Dzik, S. Golab, J. Zawadzka, W. Ryba-Romanowski, T. Lukasiewicz, M. Swirkowicz, J. Phys: Condens. Matter 10, 45 (1998) 10291-10306
- [18] K.Nassau, H.J.Levinstein, and G.M. Loiacono, "Ferroelectric lithium niobate. Growth, domain structure, dislocations and etching," Journal of Physics and Chemistry of Solids 27(6-7), 983-988 (1966).
- [19] P. Bourson, M. Aillerie, M.Cochez, M.Ferriol, Y.Zhang, L.Guilbert, Optical Materials 24 (2003)111-116
- [20] A. Harhira. Photoluminescence polaron dans le niobate de lithium : approche expérimentale et modélisation. Thèse de doctorat, Université Paul Verlaine - Metz, Octobre 2007.
- [21] M.P. Pechini - US Patent 3,438,723, 1969.
- [22] C. An, K. Tang, C. Wang, G. Shen, Y. Jin, Y. Qian, Mater. Res. Bull. 37 (2002) 1791.
- [23] L.H. Wang, D.R. Yuan, X.L. Duan, X.Q. Wang, F.P. Yu, Cryst. Res. Technol. 42 (2007) 321- 324.

- [24] V.T. Kalinnikov ,O.G. Gromov, G.B. Kunshina, A.P. Kuz'min, E.P. Lokshin, V. I. Ivanenko, Inorg. Mat. HYPERLINK 40, 4 (2004) 411-414.
- [25] H. J. Levinstein, A. A. Ballman, R. T. Denton, A. Ashkin et J. M. Dziedzic : Reduction of the Susceptibility to Optically Induced Index Inhomogeneities in LiTaO₃ and LiNbO₃. Journal of Applied Physics, 38(8):3101-3102, (1967).
- [26] D. R. Lovett .Tensor properties of crystals. Adam Hilger, Bristol, 1989.
- [27] L.O.Svaasand, M. Eriksrud., G.Nakken, Grande A.P. Journal of crystal growth 18 (1973) 179
- [28] P. F. Bordui, R. G. Norwood, C. D. Bird et G. D. Clavert : Compositional uniformity in growth and poling of large-diameter lithium niobate crystals. Journal of Crystal Growth, 113(1-2) 61-68, (1991).
- [29] I. Baumann, P. Rudolph, D. Krabe et R. Schalge : Orthoscopic investigation of the axial optical and compositional homogeneity of Czochralski grown LiNbO₃ crystals. Journal of Crystal Growth, 128:903-908, (1993).
- [30] Y. S. Kuz'minov : Determination of the chemical composition of lithium niobate crystals by physical methods. Kristallografiya, 40(6):1034-1038,(1995).
- [31] K. Polgar, A. Peter, L. Kovacs, G. Corradi et Zs. Szaller : Growth of stoichiometric LiNbO₃ single crystal by top seeded solution growth method. Journal of Crystal Growth, 177(3-4) 211-216, (1997).
- [32] H. Fay, W. J. Alford et H. M. Dess : Dependence of second-harmonic phase matching temperature in LiNbO₃ crystals on melt composition. AppliedPhysicsLetters, 12(3) 89-92, (1968).
- [33] P. Lerner, C. Legras et J.-P. Dumas : Stoechiométrie des monocristaux de métaniobate de lithium. Journal of Crystal Growth, (3-4) 231-235, (1968).
- [34] G. E. Peterson et A. Carnevale : ⁹⁸Nb NMR linewidths in nonstoichiometric lithium niobate. Journal of Chemical Physics, 56(10):4848-4851, May 1972.
- [35] S. C. Abrahams et P. Marsh : Defect structure dependence on composition in lithium niobate. ActaCrystallographica B, 42(1):61-68, (1986).
- [36] H. Donnerberg, S. M. Tomlinson, C. R. A. Catlow et O. F. Schirmer : Computersimulation studies of extrinsic defects in LiNbO₃ crystals. Physical Review B, 44(10):4877-4883, (1991).
- [37] N. Kumada, N. Ozawa, F. Muto et N. Kinomura : LiNbO₃ with ilmenite-type structure prepared via ion-exchange reaction. Journal of Solid State Chemistry, 57(2):267-268, (1985).
- [38] F. Abdi, M. D. Fontana, M. Aillerie et P. Bourson : Coexistence of Li and Nb vacancies in the defect structure of pure LiNbO₃ and its relationship to optical properties. Applied Physics A, 83:427-434, (2006).
- [39] O. F. Schirmer, O. Thiemann :Defects in LiNbO₃ I. experimental aspects. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 52(1):185-200, (1991).
- [40] S. Klauer, S. Kapphann : Influence of H-D isotopic substitution on the protonic conductivity of LiNbO₃. Physical Review B, 45(6):2786-2799, (1992).

- [41] K. Nassau : Lithium niobate a new type of ferroelectric : Growth structure and properties, volume Ferroelectricity. Elsevier, Amsterdam, E.F. Weller edition, (1967).
- [42] I. Noiret et J. Schamps, : Structure et dynamique de LiNbO₃ dopé Mg²⁺, Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules, poster : 15ème Colloque National de la Recherche en IUT CNRIUT 2009 - Lille - Les 8, 9 et 10 Juin 2009.
- [43] R. Mouras, P.Bourson, M. Fontana, M. Aillerie, F. Lhommé and K.Polgar, Influence of concentration on the width of the E(TO1) Raman mode in congruent LiNbO₃ crystals. EuropeanConference on DefectInsulatedMaterials6 – 10 juillet 1998 – Université de Keele – Stoke on Trent.
- [44] O. Cerclier, V. Grachev, J. Estienne et G. Malovichko, Evolution des paramètres de maille de LiNbO₃ dopé par le potassium ou le magnésium, Journal de Physique IV, juillet 1996
- [45] S. Chen, H. Liu, Y. Kong, Z. Huang, J. Xu, G. Zhang .Optical Materials .29 (2007) 885-888
- [46] E. H. Turner, Applied Physics Letters 8(11), 303-304 (1966).
- [47] V. G. Dmitriev, G. G. Gurzadyan and D. N. Nikogosyan"Handbook of nonlinear optical crystals," Springer Verlag (1991).
- [48] I. B. Barkan, V. N. Ishchenko, S. A. Kochubei, D. I. Lunenok, and A. M. Razhev, "Study of the subsurface photorefractive effect in lithium niobate," Applied Physics A: Materials Science & Processing V44(2), 167-170 (1987).
- [49] K. Peithmann, A. Wiebrock et K. Buse, Photorefractive properties of highly-doped lithium niobate crystals in the visible and near-infrared. Applied Physics B, 68:777-784, (1999).
- [50] L. F. Johnson, G. D. Boyd and K. Nassau. Proc.IRE 50 87(1962).
- [51] L. F. Johnson and H. J. Guggenheim. IEEE J. Quantum Electron. QE-10 10 (1974).
- [52] G. Huber, EW. Duczynski and K. Petermann. IEEE J. Quantum Electron. QE-24 6(1988).
- [53] L. F. Johnson and A. Ball man. J. Appl. Phys. 40 1(1969).
- [54] L. McCaughan, D.M. Gill - US Patent 5, 227-913, (1993).
- [55] G.Dominiak-Dzik, S. Golab, J. Zawadzka, W. Ryba-Romanowski, T. Lukasiewicz, M. Swirkowicz, J. Phys: Condens. Matter 10, 45 (1998) 10291-10306.
- [56] A .El Hassouni, Croissance, caractérisations structurales et analyses spectroscopiques de fibres monocristallines de la famille des niobates LiNbO₃ (LN), Ba₂NaNb₅O₁₅ (BNN) et Sr_xBa_{1-x}Nb₂O₆ (SBN) à propriétés non linéaires, thèse de doct, l'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1, 18 juin 2004.
- [57] S. Kara, R.K. Choubeyb, P. Senb, G. Bhagavannarayanac, K.S. Bartwal, Physica B 393 (2007) 37–42
- [58] Ill Won Kima, SoungSooYib, V.F. Pichugin, V.Yu. Yakovlev, M.S. Dmitriev, Journal of Crystal Growth 253 (2003) 319–325
- [59] R.Mouras, P.Bourson, M .Fontana, M.Aillerie, F.Lhommé, and K. Polgar, Radiation Effects et Defects in solids, Vol. 150, pp. 255-258 (1999)

- [60] R. Mohan Kuma,, F. Yamamoto, J. Ichikawa, H. Ryoken, I. Sakaguchi, X. Liu,M. Nakamura, K. Terabe, S. Takekawa, H. Haneda, K. Kitamura, Journal of Crystal Growth 287 (2006) 472–477
- [61] L.S. Birks, H. Friedman, J. Appl. Phys. 17 (1946) 687.
- [62] Kah-Yoong Chan, Bee-San Teo, Microelectronics Journal 38 (2007) 60–62.
- [63] Y. Repelin, E. Husson,, F. Bennani, C. Proust, Journal of Physics and Chemistry of Solids 60 (1999) 819–825
- [64] V. Caciuc, A. V. Postnikov et G. Borstel. Physical Review B, 61(13): 8806-8813, (2000).
- [65] A. V. Postnikov, V. Caciuc et G. Borstel. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 61:295-299, (2000).
- [66] R. Mouras, P. Bourson, M. D. Fontana et G. Boulon. Optics Communications, (197):439{444,July 2001.
- [67] I. P. Kaminov et W. D. Johnston. Physical Review, 160(3):519-522, August 1967.
- [68] A. Ridah, P. Bourson, M. D. Fontana et G. Malovichko. Journal of Physics: Condensed Matter, 9:968-9693, 1997.
- [69] O. F. Schirmer, O. Thiemann, and M. Wohlecke. J. Phys. Chem. Solids, 52 (1) :185–200, 1991.
- [70] Y. Zhang. Caractérisation spectroscopique du niobate de lithium sous formes de cristaux massifs et guides d'onde. Thèse doct , Université de Metz, (2004).
- [71] A. Godard. C. R. Physique 8 (2007) 1100–1128.
- [72] R. Reisfeld and G. Boulon. Workshop "Solid-State Lasers", Lyon, 5-7 December 1993, Optical Materials.n° 1, December 1994.
- [73] A. Lorenzo, L. E Bausa et J. Garcia Solé J. Phys: Condens. Matter 6 (1994) 1065-1078.

CONCLUSION GENERALE

Le travail de cette thèse concerne la synthèse et l'étude des propriétés physico-chimiques des pérovskites de type PT:Mg et LN:Mg ou LN:Ho sous forme de poudre, céramique et cristaux. L'intérêt de notre travail, à porté sur l'étude du rôle des dopants, de leur incorporation dans la structure cristalline hôte et l'étude des effets des dopants sur les propriétés physiques et fonctionnelles du titanate de plomb dopé et du niobate de lithium dopé. Ce travail représente un travail expérimental important depuis la préparation des poudres jusqu'à la croissance de fibres cristallines, en passant par de nombreuses caractérisations spectroscopiques et optiques.

Dans le premier chapitre, basé sur une étude bibliographique et des travaux antérieurs, nous avons commencé par rappeler les généralités sur la ferroélectricité qui est la propriété possédant les matériaux étudiés dans ce travail. Nous avons consacré la deuxième partie plus spécifiquement à une étude matériaux permettant d'introduire les deux familles de matériaux étudiés, la famille des titanates de plomb et des niobates de lithium. Dans ce chapitre, nous avons insisté sur l'étude de la structure pérovskite ainsi que sur la nature des différents types de dopants possibles dans cette structure et leur rôle dans les applications optoélectroniques.

Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté les techniques expérimentales utilisées pour la synthèse et l'élaboration de ces matériaux en particulier la voie sol-gel utilisée pour préparer les composés PT:Mg et la voie solide pour élaborer les céramiques de LN:Mg ou LN:Ho. Nous y avons également présenté les techniques de caractérisation physico-chimiques et diélectriques que nous avons utilisées par la suite avec nos échantillons. Finalement, dans ce chapitre, nous avons décrit les techniques de tirage des fibres cristallines.

Dans le troisième chapitre, nous avons reporté les résultats obtenus dans la synthèse des céramiques de PT:Mg par la voie sol gel et dans la caractérisation de ces céramiques par DRX, Infrarouge IR, MEB, spectroscopie Raman, et par mesures diélectriques. La caractérisation structurale de PT:Mg par diffraction des rayons X (DRX), et par spectroscopie d'absorption (Infrarouge IR), montrent que nos échantillons PT:Mg sont bien cristallisés dans la phase pérovskite pure de structure pseudo-cubique. Nous avons mis en évidence que le dopage de PT par le magnésium diminue la quadracité, c/a , de la maille cristalline jusqu'à une

valeur proche de l'unité (1.0002) à 20 mol% de Mg. L'analyse des spectres Raman montre que le site occupé par le Mg dépend de sa concentration. Lorsque le taux de Mg faible (<10%), les ions Mg^{2+} substituent les ions Pb^{2+} dans leurs sites (A) car ils ont la même électronégativité. Au-delà de cette concentration les ions Mg^{2+} intègre à la fois les sites A et sites B. La caractérisation microstructurale des pastilles de PT:Mg montre des grains assez homogènes, de taille nanométrique, et la taille moyenne des grains diminue avec l'augmentation du taux de Mg. Le magnésium permet de diminuer la taille des grains de PT. Les caractéristiques diélectriques, de PT:Mg en montée présentent une transition de phase ferroélectrique-paraélectrique de type classique à $T_c=450^\circ C$. Cette température est indépendante de fréquence et du dopant, ce qui montre que le magnésium n'influe pas sur la température de transition T_c , mais il diminue la valeur de la constante diélectrique lorsque la concentration du Mg augmente. Dans le cas du refroidissement, les résultats montrent une transition de phase Ferroélectrique-Paraélectrique de type relaxeur. Cette propriété de relaxation apparaît en descente de la température à partir de 5% en magnésium. Ce phénomène peut être du au désordre local aux sites A et B du PT, par l'incorporation du Mg dans le PT.

Le dernier chapitre présente l'élaboration des céramiques de LN:Mg et LN:Ho et l'étude de leurs propriétés structurales et optiques, Nous terminons ce chapitre par les résultats obtenus dans la croissance de fibres cristalline de LN:Ho. La méthode utilisée pour préparer nos céramiques de LN pur et LN dopé Mg ou Ho est la voie solide. La caractérisation structurale par diffraction des rayons X (DRX) des pastilles LN:Mg et LN:Ho montre que les spectres de DRX présentent les pics principaux de la phase hexagonale de $LiNbO_3$ et l'incorporation du dopant (Mg ou Ho) dans la structure de niobate de lithium induit une déformation du réseau cristallin de LN. La caractérisation par MEB montre que les pastilles de LN:Mg et LN:Ho sont très denses, de textures homogènes, et que leurs grains sont de forme quasi sphérique et de taille moyenne de l'ordre du $3\mu m$. Les spectres Raman des matériaux LN dopés magnésium ou dopés holmium montrent l'existence des raies attribuées aux modes caractéristiques de la phase hexagonale du $LiNbO_3$. Nous avons proposé des modèles de substitution et d'intégration de Mg et de l'Ho dans la structure LN. Ainsi, nous avons montré que le Mg substitue le Li sur le site A jusqu'à 5% en Mg mais, qu'au-delà il incorpore les sites A et B. Par contre du fait que l'Ho n'a pas d'effet visible sur le spectre Raman du LN nous proposons un modèle d'incorporation de l'Ho dans la structure LN basé sur une incorporation en site interstitiel. Le spectre de photoluminescence montre que celle-ci

est propre au matériau LN. Elle est attribuée à des défauts intrinsèques (Nb en antisite). Dans le LN dopé Mg, l'intensité de photoluminescence diminue avec le taux en Mg, confirmant le résultat que le Mg incorpore le site A (à la place du Nb en antisite) puis le site B (à la place du Nb). Par contre, le spectre obtenu pour LN:Ho montre que l'intensité de photoluminescence ne change pratiquement pas, l'holmium ne substitue pas des cations, ni sur le site A, ni sur le site B. Ceci confirme le fait que l'Ho incorpore le site interstitiel comme dans le modèle proposé à la suite des études Raman. Dans le spectre du LN:Ho_{7%} apparaissent des raies d'émission caractéristiques de l'ion Ho. L'analyse des spectres d'absorption de LN:Ho, montrent l'apparition des bandes d'absorption caractéristiques de l'ion Ho³⁺, et leurs amplitudes augmentent avec le taux en Ho.

Présenté également dans ce chapitre, à l'issue de cette étude des céramiques de LN dopées, nous avons présenté le tirage de fibres cristallines de LN et LN dopé holmium que nous avons réalisé de façon originale, à partir de nos poudres calcinées à 1000°C (22h), en utilisant la technique de la microgoutte pendante ou micro-pulling down technique. Nous avons tiré des fibres cristallines de niobate de lithium pur et dopé 2% de Ho transparentes et de longueur de quelques centimètres, et d'un diamètre inférieur au millimètre. Les résultats de caractérisations (DRX, Spectroscopie Raman) des fibres montrent que les fibres obtenues sont polycristallines, inhomogènes et très fragiles. La suite de ce travail consistera directement au tirage de fibres de LN dopées à différentes concentrations d'Ho de bonnes qualités structurales. Ces études pourront être poursuivies par des caractérisations optiques en fonction du dopage du Ho des fibres obtenues pour assurer le guidage et l'émission laser.

Les principaux objectifs originaux fixés en début de ce travail ont été atteints. Ils ont permis le développement des techniques de croissance des céramiques de PbTiO₃ dopés Mg et LiNbO₃ dopés Mg et Ho. Les résultats des études spectroscopiques, physiques et optiques confirment la qualité des céramiques élaborées. Ces résultats ont été interprétés et des modèles de défauts sont proposés dans ces matériaux. Les travaux sur PT:Mg et LN:Ho ont été publiés pendant mes années de thèse dans deux revues internationales, Crystal Research Technology et Ceramics International, respectivement.

La croissance de fibres cristallines de LN:Ho et leurs caractérisations ont été réalisées avec succès mais doivent être encore poursuivies en prolongement de cette étude.

Table des matières

Remerciements

Sommaire

Introduction générale 1

CHAPITRE I: Généralités sur les matériaux ferroélectriques 7

I.1 Généralités sur les propriétés des matériaux ferroélectriques ...8

I.1.1 Définition 8

I.1.2 Historique 8

I.1.3 Les applications des matériaux ferroélectriques 10

I.1.4 Classes cristallines 11

I.1.5 La piézoélectricité 11

I.1.6 La pyroélectricité 12

I.1.7 La ferroélectricité 12

I.1.8 Le cycle d'hystérésis ferroélectrique 14

I.1.9 La polarisation spontanée et le mécanisme de polarisation 15

I.1.10 La permittivité diélectrique 17

I.1.11 La transition de phase d'un matériau ferroélectrique 19

I.2 La structure pérovskite ABO_3 21

I.2.1 Généralités 21

I.2.2 Condition de stabilité de la phase pérovskite 22

I.2.3 Les ferroélectriques classiques et les relaxeurs.....23

I.3 Classification des dopants 26

I.3.1 Dopants isovalents 26

I.3.2 Dopants accepteurs 26

I.3.3 Dopants donneurs 26

I.3.4 Dopants polyvalents 26

I.4 Conclusion	27
Références	28
 CHAPITRE II: Techniques expérimentales de synthèse et de caractérisations des matériaux	 31
 II.1 Les technologies de fabrication d'une céramique massive	 32
II.1.1 Introduction	32
II.1.2 Les matières premières	33
II.1.3 Le mélange et le broyage	33
II.1.4 Le chamottage ou la calcination	33
II.1.5 Le broyage de la chamotte	34
II.1.6 La mise en forme et le frittage	34
II.2 Les méthodes d'élaboration des poudres céramiques ferroélectriques	37
II.2.1 Les synthèses par voie liquide (chimique)	38
II.2.1.a Le procédé de sol-gel	38
II.2.1.b La synthèse hydrothermale	42
II.2.1.c La synthèse par co-précipitation	43
II.2.2 Les synthèses par voie solide	44
II.2.2.a La voie solide par calcination	44
II.2.2.b La voie solide par activation mécanique (broyage sec)	45
II.3 Les méthodes de caractérisation des solides	46
II.3.1 La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et la spectroscopie de dispersion en énergie des rayons X (SDE)	46
II.3.2 La diffraction des rayons X	48
II.3.3 L'analyse cristallographique	49
II.3.4 La spectroscopie Raman	50
II.3.5 La photoluminescence	52
II.3.6 La spectroscopie d'absorption	53
II.3.7 Les mesures des propriétés diélectriques	54
II.4 La synthèse des matériaux	57
II.4.1 La technique de tirage de cristaux de Czochralski	58
II.4.2 La technique de croissance Bridgman-Stockbarger	59

II.4.3 Les méthodes de croissance de fibres cristallines	60
II.5 Conclusion	67
Références	68

CHAPITRE III: Elaboration et Caractérisation du Titanate de Plomb dopé Mg (PT:Mgx) 71

III.1 Les propriétés du titanate de plomb $PbTiO_3$	72
III.1.1 Les propriétés structurales de $PbTiO_3$	72
III.1.2 Les propriétés optiques de $PbTiO_3$	75
III.1.3 Les propriétés diélectriques de $PbTiO_3$	77
III.1.4 Le dopage de $PbTiO_3$	77
III.1.5 Les applications du titanate de plomb $PbTiO_3$	78
III.2 La synthèse du Titanate de Plomb dopé Mg (PT:Mg)	79
III.2.1 Introduction	79
III.2.2 La préparation des céramiques PT:Mgx% par voie sol gel	79
III.3 Les caractérisations des céramiques de Titanate de Plomb dopé Mg	83
III.3.1 Les caractérisations par la Diffraction de Rayons X, DRX	83
III.3.2 La caractérisation par Microscopie Electronique à Balayage, MEB	91
III.3.2.1 La mise en forme de la céramique PT:Mg	91
III.3.2.2 Le frittage des échantillons de PT:Mg	92
III.3.2.3 La caractérisation par MEB des poudres de PT:Mg	94
III.3.2.4 La caractérisation par MEB des pastilles de PT:Mg	95
III.3.3 La spectroscopie de dispersion en énergie des rayons X	96
III.3.4 La spectroscopie d'absorption infrarouge (IR)	98
III.3.5 La caractérisation par Spectroscopie Raman	99
III.3.6 Les caractérisations diélectriques	107
III.4 Conclusion	117
Références	120

CHAPITRE IV: Elaboration et caractérisations du Niobate de lithium pur et dopé Magnésium ou Holmium en vue de

fabrication des fibres cristallines	123
---	-----

IV.1 Etude bibliographique sur le niobate de lithium LiNbO_3 124

IV.1.1 Généralités	124
IV.1.2 Les applications du niobate de lithium	125
IV.1.3 Les propriétés structurales du LN.....	127
IV.1.3.1 La structure idéale du LN pur	127
IV.1.3.2 La structure réelle du LN pur	129
VI.1.3.3 La structure réelle du LN dopé	133
IV.1.4 Les propriétés optiques du LN	134

IV.2 La synthèse du Niobate de lithium pur et dopé Mg ou dopé Ho137

IV.2.1 Introduction	137
IV.2.2 Elaboration et caractérisation des matériaux de Niobate de lithium (LN)	137
IV.2.2.1 Préparation des poudres LN pur par la voie solide	137
IV.2.2.2 La caractérisation par DRX des pastilles de LN pur	139
IV.2.3 L'élaboration et la caractérisation des matériaux LN dopé Mg	141
IV.2.3.1 La synthèse de LN congruent dopé magnésium	141
IV.2.3.2 Caractérisation par DRX des pastilles de LN:Mg	142
IV.2.3.3 La caractérisation par MEB de LN:Mg	145
IV.2.3.4 La caractérisation par Spectroscopie Raman de LN:Mg	147
IV.2.3.5 La caractérisation par photoluminescence polaron de LN:Mg	151
IV.2.4 L'élaboration et la caractérisation des matériaux LN dopé Ho	154
IV.2.4.1 La synthèse de LN congruent dopé holmium	154
IV.2.4.2 La caractérisation par DRX de LN:Ho	154
IV.2.4.3 La caractérisation par MEB de LN:Ho	157
IV.2.4.4 La caractérisation par Spectroscopie Raman de LN:Ho	159
IV.2.4.5 La caractérisation par photoluminescence polaron de LN:Ho	162
IV.2.4.6 La caractérisation par absorption de LN:Ho	164

IV.3 Croissance cristalline du niobate de lithium dopé holmium .168

IV.3.1 Croissance par la méthode de la micro goutte pendante (μ -PD)	168
IV.3.2 Croissance et caractérisations de fibre de composition congruente de LN ($\text{Li}_2\text{O} \sim 48.6$)	168
IV.3.2.1 Croissance de fibre de composition congruente de LN	168
IV.3.2.2 Caractérisations de fibre de composition congruente de LN	170
IV.3.3 Croissance et caractérisations de fibres de LN dopé holmium	172
IV.3.3.1 Croissance de fibre de LN dopé holmium	172

IV.3.3.2 Caractérisations de la fibre de LN dopé holmium	173
IV.4 Conclusion	176
Références	178
 Conclusion générale	 183
Table des Matières.....	187

Résumé

Les matériaux ferroélectriques de type pérovskite PbTiO_3 et LiNbO_3 présentent un grand intérêt en raison de l'existence de phase ferroélectrique, et la possibilité de modifier leurs propriétés physiques par de nombreuses substitutions ioniques. De plus ces matériaux présentent des propriétés physiques, diélectriques, électro-optiques, optiques non linéaires et électroniques performantes, qui en font des matériaux très utilisés dans de nombreuses applications dans différents domaines.

Le travail de cette thèse concerne la synthèse et l'étude des propriétés physicochimiques des pérovskites de type PT:Mg et LN:Mg ou LN:Ho sous forme de poudres, céramiques et le tirage de fibres cristallines à partir de ces poudres. L'intérêt de notre travail, a porté sur l'étude du rôle des dopants, de leur incorporation dans la structure cristalline hôte et l'étude de leurs effets sur les propriétés physiques et fonctionnelles.

Les résultats obtenus montrent que le Mg affecte la quadracité du PT, il intègre le site A avant 10% en Mg au-delà, il intègre les deux sites A et B. L'analyse diélectrique montre que le composé conserve le comportement d'un ferroélectrique classique en montée en température, par contre en descente, le composé présente un comportement relaxeur. Les caractérisations structurales montrent que l'incorporation du dopant (Mg ou Ho) dans la maille du LN induit une déformation du réseau cristallin. Jusqu'à 5% mol, le Mg substitue le Li (site A), réduit le nombre des défauts intrinsèques (Nb en antisite) et diminue l'intensité de la photoluminescence. Au-delà, il intègre les deux sites A et B. L'holmium incorpore le LN et n'affecte pas l'intensité de la photoluminescence, il intègre la maille en site interstitiel.

Nous avons tiré des fibres cristallines de LN et $\text{LN:Ho}_{2\%}$ par la méthode μ -PD, les fibres obtenues, de longueur de quelques centimètres avec un diamètre inférieur au mm. La caractérisation de ces fibres montre que sont de LN et leurs propriétés peuvent être améliorées par des traitements thermiques.

Mots clés: Matériaux ferroélectriques, dopants, titanate de plomb, niobate de lithium, fibres cristallines.