

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES ET METALLURGIE

ENSMM-annaba-



DÉPARTEMENT SCIENCE ET GÉNIE DES MATÉRIAUX

Mémoire de fin d'études

MASTER: Ingénierie des Surfaces

THEME :

**APPLICATION FERROMAGNÉTIQUE D'UN
MATÉRIAU PÉROVSKITE $PbTi_{1-x}Fe_xO_3$**

Présenté(e) par : - Lekoui Amira

Encadré(e) par : - Dr Benjadou louiza

Membres du jury : - Pr Retima mohamed.
- Dr Benoudia Mohamed Cherif

Juin 2018

Remerciement

Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé au sein de l'unité de recherche de développement des couches minces et application (UDCMA) Sétif. C'est avec émotion que je tiens à remercier tous ceux qui ont contribué directement ou indirectement à son aboutissement. Je remercie toutes les personnes avec lesquelles j'ai eu le plaisir d'échanger, de travailler, d'avancer et d'évoluer...

Je remercie vivement mon encadreur madame Benjadou Louiza. Docteur au niveau de l'école national supérieur de mine et métallurgie Annaba. Je tiens à exprimer ma profonde gratitude pour son dévouement, ses conseils éclairés, et son suivi universitaire. L'aide et la confiance qu'il a su m'accorder ont largement contribué à l'avancement de mes travaux. Je le remercie aussi pour le temps qu'il a passé à la relecture de mon manuscrit, avec les corrections et suggestions pertinentes qui ont suivi...

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à mon co-encadreur Monsieur KHIAT Abd elmadjid, attache de recherche au niveau de l'unité de recherche (UDCMA) Sétif, pour son soutien permanent qui m'a été d'une grande aide, pour ces conseils scientifiques tout au long de la réalisation de ce projet., pour la confiance qu'il m'a accordée, je tiens également à le remercier pour sa gentillesse et sa grande disponibilité.

Je remercie les rapporteurs de cette thèse qui m'ont fait l'honneur d'accepter de lire et de juger ce travail, Professeur Retima Mohamed et docteur Benoudia Mohamed Cherif.

Je remercie toute ma famille et mes amis pour leur soutien.

Un grand merci à mes parents pour leurs encouragements et leurs grands sacrifices, qui ont pu créer le climat affectueux et propice à la poursuite de mes études.

Je remercie mes frères et mes sœurs pour leur soutien et toute ma famille et je ne peux manquer de remercier mes amis et collègues.

Un grand merci pour ce qu'est toujours avec moi près de moi merci mon fiancé Marouane.

Dédicace

Je dédie ce travail

A mes parents

Pour leur encouragement et leur affection, je souhaite que dieu leur préserve une longue vie.

A tout ma famille mes frères, mes sœurs.

Pour leur soutien moral.

A toute mes collègues et mes amies

Je leurs souhaite un avenir plein de joie, de bonheur et de succès.

A mon fiancé.

Qui est toujours avec moi prés de moi.

Résumé:

L'objectif de ce travail est d'étudier l'application ferromagnétique d'un nouveau matériau en céramique avec une structure pérovskite le titane de plomb dopé par le Fe dans le système [$\text{PbTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$].

Différentes techniques de caractérisations ont été utilisées dans cette étude telles que, la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), le (EDX) et Magnéto-métrie vectorielle (VSM).

Mots clés :

Pérovskite magnétique, Magnétisme, Ferromagnétique, Interactions dipolaires, champ démagnétisant, domaines magnétiques, cycle d'hystérésis.

Sommaire:

Dédicace	(01)
Remerciements	(02)
Table des matières	(.03)
Listes des figures	(.06)
Liste des tableaux.....	(.07)
Résumé	(.08)
Introduction générale.....	(.09)

Chapitre 1:étude bibliographie

I.1-introduction.....	(10)
I.1-Pérovskite magnétique BFO.....	(10)
I.1.1- Propriétés structurales.....	(11)
I.1.2- Propriétés diélectriques.....	(11)
I.1.3- Propriétés magnétiques.....	(11)
I.2-magnétisme.....	(11)
I.2.1-Origine du moment magnétique.....	(11)
I.2.2-Interactions dipolaires – champ démagnétisant.....	(12)
I.2.3-Notion de domaines magnétiques et d’hystérésis.....	(12)
I.3- Ferromagnétique.....	(13)
I.3.1- Comportement ferromagnétique.....	(14)
I.3.2- La répartition en domaines magnétiques.....	(14)
Bibliographie.....	(16)

Chapitre 2:Techniques expérimentales.

II.1-Introduction.....	(17)
II.2- Techniques expérimentales.....	(17)
II.2.1-Méthode d'élaboration: "réaction par voie solide".....	(17)
II.2.1.1- Le mélange et le broyage.....	(17)
II.2.1.2- La calcination.....	(17)
II.2.1.3- La mise en forme.....	(17)
II.2.1.3- Le frittage.....	(18)
II.3- méthodes de caractérisation.....	(18)
II.3.1-Microscope électronique à balayage (MEB) et microanalyse X (EDS).....	(18)
II.3.1.1-Principe et imagerie.....	(18)
II.3.1.2-Microanalyse.....	(19)
II.3.1.3-Appareil utilisée.....	(19)
II.3.2-La diffraction des rayons X	(20)
II.3.2.1-principe.....	(20)
II.3.2.2- Appareil utilisée.....	(21)
II.3.3-Magnétométrie vectorielle (VSM)	(21)
II.3.3.1-Principe général.....	(22)
II.3.3.2-Appareil utilisée.....	(23)
Bibliographie.....	(24)

Chapitre 3:résultas et discussions

III.1-introduction.....	(25)
III.2–techniques expérimentales.....	(25)
III-2.1-Préparation des échantillons.....	(25)

III.1-Résultats et discussion.....	(26)
III.1.1-les analyses DRX.....	(26)
III.1.2-les photos MEB.....	(27)
III.1.3-les analyses EDX.....	(29)
III.1.4-les analyses VSM.....	(31)

Bibliographie

Conclusion générale.

Table de figure

Figure (I.1) Schéma de la maille pérovskite de BFO en représentation pseudo cubique.....	(10)
Figure (I-2) Réseau de spins et comportement de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour un matériau ferrimagnétique.....	(13)
Figure (I-3) cycle d'aimantation d'un composé ferromagnétique.....	(14)
Figure (I-4) Différentes configurations de structures en domaines.....	(16)
Figure (II-1) Schéma de pénétration du faisceau d'électron dans un matériau en MEB et les signaux émis	(19)
Figure (II-2) Schéma de fonctionnement en mode $\theta - 2\theta$	(21)
Figure (II.3) Image du magnétomètre utilisé.....	(22)
Figure (III.1) Organigramme montrant les étapes de l'élaboration des échantillons.....	(25)
Figure (III.2) échantillon avant frittage.....	(26)
Figure (III.3) échantillon après frittage.....	(26)
Figure (III-4) Spectres DRX des échantillons.....	(26)
Figure (III.5) Images MEB de la surface de céramiques et les distributions granulométriques correspondantes.....	(27)
Figure (III-6) Spectres EDX des échantillons.....	(29)
Figure (III.7) Les cycles d'hystérésis M (H) des échantillons élaborés.....	(32)
Figure (III-8) magnétisation M_r et M_s en fonction de substitution Fe.....	(33)
Figure (III-9) la coercivité magnétique en fonction de Fe.....	(33)

Liste de tableaux

Tableau III.1 Résultats d'analyse EDX réalisée sur l'échantillon de $\text{PbTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (31)

Tableau III.2 Comparaison des pourcentages massiques théoriques et expérimentaux des éléments Pb, Fe, Ti et O pour l'échantillon PT-Fe.....(31)

Tableau III.3 les valeurs de MS, Mr et coercivité pour les cinq échantillons.....(32)

Introduction générale :

Les matériaux à la fois ferromagnétiques et ferroélectriques sont classés comme matériaux multiferroïques. Ces dernières années, les matériaux multiferroïques ont suscité un immense intérêt en raison de leurs applications potentielles, à titre d'exemple. En spintronique, supports de stockage de données, capteurs, transducteurs, actionneurs et mémoires à états multiples. La caractéristique la plus frappante des matériaux multiferroïques est l'existence d'un couplage croisé entre l'ordre électrique et magnétique, qui est appelé magnétoélectrique (ME) effet. Le couplage de la magnétisation et de la polarisation pourrait en principe permettre d'écrire électriquement des données et de les lire magnétiquement, surmontant ainsi les difficultés liées à la lecture de mémoire ferroélectrique à accès aléatoire et nécessitant un grand champ magnétique pour écrire des données magnétiques. La multiferroïque est encore rare car les mécanismes qui sous-tendent la ferroélectricité et le ferromagnétisme sont, en théorie, mutuellement exclusifs. De plus, il est difficile de synthétiser des matériaux ayant de grands coefficients magnétoélectriques à température ambiante. Cela a conduit à la recherche de matériaux multiferroïques monophasés ayant un effet magnétoélectrique à ou au-dessus de la température ambiante. Au cours des dernières années, les recherches en multiferroïque sont principalement concentrées sur des systèmes tels que BiFeO₃. Un défi majeur pour obtenir plus de multiferroïques est que deux paramètres d'ordre sont forts à n'importe quelle température ou non à température ambiante.[1]

L'objectif de ce travail est d'étudier les applications ferromagnétiques de PbTiO₃ après élaboration par voie solide et caractérisation par différentes techniques d'analyses.

L'ensemble de ce travail se compose en trois chapitres :

Le premier chapitre sera consacré à une brève description des idées fondamentales sur le magnétisme et le ferromagnétisme et la description d'une structure pérovskite magnétique BFO.

Le deuxième chapitre constitue une description des techniques expérimentales utilisées dans ce travail et les techniques d'analyses.

Dans le troisième chapitre nous interprétons les résultats des caractérisations de PT : FE en fonction de la concentration de dopant à l'aide de plusieurs techniques expérimentales (DRX, MEB, VSM).

Références :

[1] M. I. Ullah, S. K. Hasanain, and S. Hussain, "Improved Magnetic , Dielectric and Optical

Properties of $\text{PbTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0 < x < 0.60$) System,” vol. 3, 2018.

I. Introduction:

Le comportement magnétique d'un matériau dépend d'une part de la nature des porteurs de moments (ions métalliques, radicaux) et de leur état électronique dans le champ exercé par leurs ligands, et d'autre part, de l'éventuelle interaction entre ces porteurs de moment (interaction d'échange, interaction dipolaire). Des techniques variées permettent de déterminer les comportements magnétiques des matériaux en lien avec leur structure cristallographique et électronique.

I.1-Pérovskite magnétique BFO:

BiFeO_3 est un des matériaux pérovskite multiferroïques les plus étudiés depuis 2003 est un des seuls multiferroïques magnétoélectriques à température ambiante. BFO a été synthétisé pour la première fois sous forme massive en 1957 par Royen et Swars .Il existe de très nombreuses revues sur le sujet. La dernière en date est celle de Catalan et Scott et a servi de base pour faire cet état de l'art. Actuellement BFO est synthétisé sous forme massive, sous forme de couches minces, sous forme de nano colonnes et de nano cubes.[1]

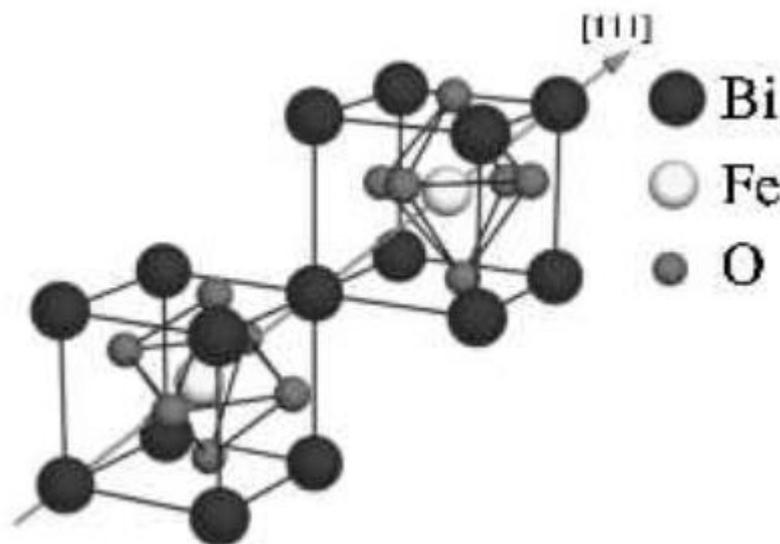


Figure I.1 Schéma de la maille pérovskite de BFO en représentation pseudo cubique[1]

A température ambiante, BFO a une structure cristalline de type rhombohédrique de groupe d'espace $R3c$. Le paramètre de maille rhombohédrique est $a_{\text{rh}} = 3.965 \text{ \AA}$ et l'angle rhombohédrique est $\alpha_{\text{rh}} = 89.3-89,4$

Dans la représentation figure I.1 l'atome de fer est situé au centre de la maille. Il est entouré par 6 atomes d'oxygènes. Les atomes de Bismuth sont situés aux sommets de la maille. Contrairement aux ferroélectriques électriques standard de type BaTiO₃, les octaèdres d'oxygènes tournent en antiphase d'une maille à l'autre suivant l'axe [111]_c ce qui correspond à un système de tilt (a-a-a-) dans les notations de Glazer. [1]

I.1.1- Propriétés structurales

La polarisation est orientée selon l'axe [111]_c. Elle est créée par l'hybridation entre les électrons 6s² du bismuth et les orbitales 2p⁶ de l'oxygène. La valeur de la polarisation à saturation mesurée par PFM est d'environ 90 μC.cm⁻². La température de Curie de BFO est de 1100K. Alors que la phase paraélectrique (au dessus de 1100K) avait toujours été considérée comme cubique, des travaux récents montrent plutôt une phase de plus basse symétrie.[1]

I.1.2- Propriétés diélectriques

La résistance des échantillons de BFO massif dépasse les 10¹⁰ Ohm.cm. Au fur et à mesure que la température augmente, la résistivité diminue. Comme l'on peut s'y attendre d'un semi conducteur à grand gap. Autour de TN, il n'y a pas de changement de la résistivité mais l'énergie d'activation diminue de 1.3eV à 0.6eV. Une anomalie dans la résistivité de BFO a été observée par Selbach et al qui augmente avec l'ordre AF.[1]

I.1.3- Propriétés magnétiques

L'ordre magnétique de BFO est de type G ce qui signifie que les plans ferromagnétiques sont perpendiculaires à [111]_{th} et sont arrangés dans un ordre antiferromagnétique selon cet axe. Sa température de Néel est de 640K. Superposé à cet ordre magnétique, dans sa forme massive, BFO présente un ordre magnétique en cycloïde de période 64 nm.[1]

I.2-magnétisme

I.2.1-Origine du moment magnétique

Le magnétisme des atomes résulte du mouvement des électrons qui induisent un moment magnétique dit orbital, associé à leur révolution autour du noyau, ainsi qu'un moment magnétique dit de spin, associé à leur « rotation » sur eux-mêmes.

Le moment magnétique total est la combinaison vectorielle des moments orbitaux et de spin.[2]

I.2.2-Interactions dipolaires – champ démagnétisant

Deux moments magnétiques distants de r sont couplés par des interactions dipolaires. Les interactions dipolaires n'ont aucun rôle sur l'ordre magnétique à l'échelle atomique. Par contre, comme elles décroissent beaucoup moins vite que les interactions d'échange, elles vont influencer l'ordre magnétique à longue distance. Pour estimer les interactions dipolaires, il est pratique de considérer par analogie avec les dipôles électriques l'existence de pôles magnétiques de surface (fictifs). Ces pôles de surface induisent un champ démagnétisant de signe opposé à l'aimantation: un échantillon aimanté tend donc toujours à se désaimanter spontanément sous l'action de son propre champdémagnétisant.[2]

I.2.3-Notion de domaines magnétiques et d'hystérésis

La compétition entre interactions d'échanges qui tendent à favoriser une aimantation parallèle des moments magnétiques et interactions dipolaires qui tendent à minimiser les pôles de surface (en alignant l'aimantation parallèlement aux surfaces) peut a priori sembler contradictoire. Cependant, compte tenu de la différence de portée de ces interactions, un équilibre est possible en stabilisant des structures dans lesquelles le moment macroscopique est nul bien que les moments magnétiques atomiques soient quasiment parallèles. En l'absence d'anisotropie magnétocristalline (pas d'influence de la structure cristalline sur les orientations des moments), l'énergie totale est minimisée par une rotation très progressive de l'aimantation sur tout le volume de l'échantillon. En présence d'anisotropie magnétocristallineune rotation progressive de l'aimantation coûte trop d'énergie et la configuration la plus favorable consiste en une subdivision en régions d'aimantations opposées appelées domaines magnétiques (domaines de Weiss). Cette géométrie permet de minimiser l'énergie dipolaire, sans nuire ni à l'énergie d'anisotropie ni à l'énergie d'échange, les moments magnétiques atomiques étant toujours parallèles et alignés selon la direction facile dans chacun des domaines. Ces domaines sont séparés par des parois de Bloch [HIL2000]. Chaque grain du matériau ferromagnétique est donc divisé en domaines magnétiques aimantés à saturation quelle que soit l'aimantation macroscopique. En l'absence de champ magnétique extérieur, ces domaines s'organisent selon les directions de facile aimantation, qui correspondent à une famille d'orientations cristallographiques[2]

I.3-Ferromagnétique:

Par définition, un matériau ferrimagnétique est un matériau qui possède deux sous réseaux qui n'ont pas la même aimantation (figure I-2). A l'intérieur d'un domaine, les moments de spins des atomes peuvent être opposés; le moment résultant étant positif, négatif ou nul. Le parallélisme ou l'anti-parallélisme des moments de spin est déterminé par la condition d'énergie d'échange minimale compte tenu de la valeur de l'intégrale d'échange.[3]

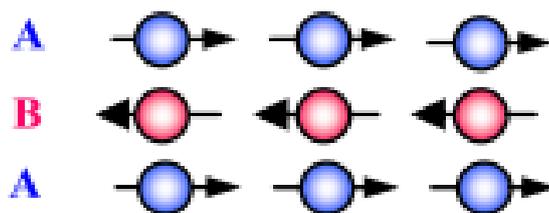


Figure I-2 : Réseau de spins et comportement de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour un matériau ferrimagnétique.[3]

Un composé ferromagnétique est caractérisé par l'existence d'une aimantation spontanée M_S qui peut être retournée par l'application d'un champ magnétique H . Le cycle d'aimantation d'un composé ferromagnétique est présenté sur la figure (I.3). Dans la phase paramagnétique haute température les moments magnétiques des atomes sont orientés aléatoirement. A une température inférieure à la température de Curie T_C les moments magnétiques s'alignent parallèlement entre eux, dans la même direction, et une aimantation macroscopique spontanée en résulte. L'application d'un champ magnétique oriente progressivement les moments dans la direction du champ. Quand tous les domaines sont orientés, l'aimantation à saturation est alors obtenue. Quand le champ appliqué redevient nul l'aimantation décroît jusqu'à l'aimantation rémanente M_R . Un certain champ coercitif H_C est ensuite nécessaire pour réduire l'aimantation à zéro.[4]

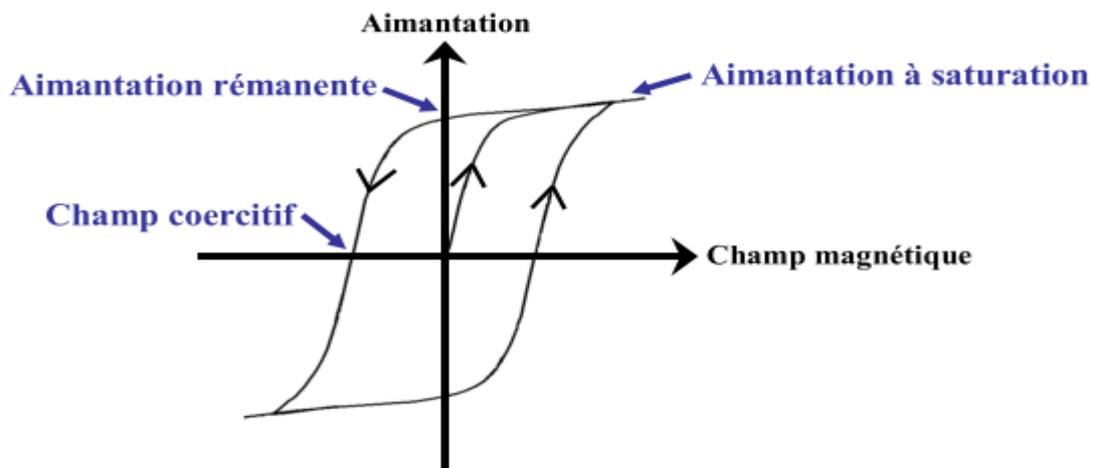


Figure I.3 : cycle d'aimantation d'un composé ferromagnétique[4].

I.3.1- Comportement ferromagnétique

Un matériau ferromagnétique subit une transition de phase depuis une phase « haute température » qui ne présente pas de moment magnétique macroscopique vers une phase « basse température » qui présente une aimantation spontanée même en l'absence de champ magnétique. Pour le fer, la température de transition magnétique est de l'ordre de 1040 K, pour le nickel elle est de l'ordre de 630 K [PUR1965].

Dans la phase ferromagnétique, l'aimantation macroscopique spontanée résulte de l'alignement des moments magnétiques des atomes, dû aux interactions d'échange entre moments magnétiques atomiques. Dans la phase paramagnétique haute température, l'énergie thermique est supérieure à l'énergie magnétique et les moments sont désalignés. Contrairement à beaucoup de matériaux ferroélectriques, cette transition magnétique ne s'accompagne pas nécessairement d'une transition cristallographique.[2]

I.3.2- La répartition en domaines magnétiques

Ainsi, un corps ferromagnétique sera le siège de toutes ces énergies mises en jeu et cherchera à en minimiser la résultante globale. La minimisation de la somme de toutes les énergies antagonistes amène l'aimantation à se répartir en domaines. Les domaines sont des zones, à l'intérieur desquelles, l'aimantation reste homogène mais dont la direction moyenne diffère pour chaque domaine. La figure I-4 représente différentes structures en domaines possibles.[3]

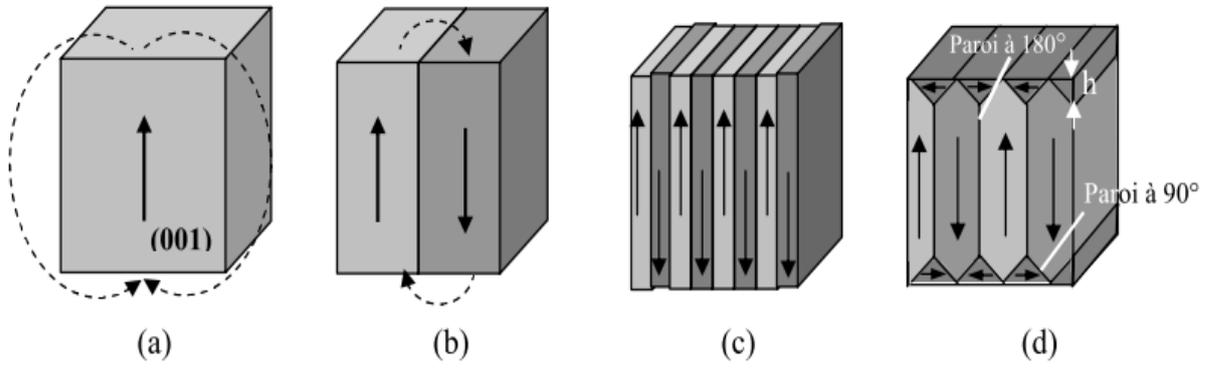


Figure I-4: Différentes configurations de structures en domaines.

Bibliographie

- [1] B. Dupé, “Propriétés structurales et diélectriques de BiFeO_3 en couche mince,” ÉCOLE CENTRALE DES ARTS ET MANUFACTURES, 2010.
- [2] J. They and J. They, “Elaboration par MOCVD à injection pulsée d’oxydes de fer et de BiFeO_3 ,” l’université de Grenoble, 2006.
- [3] C. Sandrine, “Etude de matériaux ferromagnétiques doux à forte aimantation et à résistivité élevée pour les radio-fréquences Applications aux inductances spirales planaires sur silicium pour réduire la surface occupée,” ÉCOLE DOCTORALE Science – Technologie – Santé , 2006.
- [4] I. GELARD, “Hétérostructures d’oxydes multiferroïques de manganites de terres rares hexagonaux RMnO_3 – Elaboration par MOCVD à injection et caractérisations structurales et physiques,” INSTITUT POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE, 2009.

I.1-Introduction:

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 la méthode d'élaboration et les principales techniques de caractérisations des céramiques, que nous avons utilisé.

II.2-Techniques expérimentales:

II.2.1-Méthode d'élaboration: "réaction par voie solide"

La méthode utilisée pour la préparation des composés est la voie solide classique. Elle 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. ces étapes sont: mélangeage et broyage, calcination, mise en forme et frittage.

II.2.1.1-Le mélange et le broyage

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.[1]

II.2.1.2-La calcination :

Cette opération a pour but de transformer un mélange de poudres en un matériau de composition et de structure cristalline bien définis, 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.[1]

II.2.1.3-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 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]

II.2.1.3-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.[1]

II.3- méthodes de caractérisation:

II.3.1-Microscope électronique à balayage (MEB) et microanalyse X (EDS)

II.3.1.1-Principe et imagerie:

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) est une technique d'analyse qui permet d'observer la micrographie des échantillons à l'état de poudre ou à l'état massif. Son principe est basé sur les interactions électrons-matière. Les échantillons sont placés dans la chambre sous vide secondaire. Le faisceau électronique incident est accéléré par une tension pouvant aller de 3 à 30 kV entre le filament de tungstène et l'anode. Il est ensuite focalisé sur l'échantillon par une série de lentilles électromagnétiques. La surface de l'échantillon est le siège de divers phénomènes tels que l'émission d'électrons secondaires, rétrodiffusés et de photons X, figure (I-1).

Chacun de ces effets permet, par l'utilisation d'un détecteur adapté, de reconstituer un image de la surface. Les électrons secondaires (SE) de faible énergie, issus de chocs inélastiques entre le faisceau incident et la matière, sont déviés sur un détecteur spécifique. Ces électrons arrachés aux atomes par le faisceau sont de faible énergie (< 50 eV). Ils ont donc un libre parcours moyen dans la matière très faible (10 nm). Les images présentent une bonne résolution et permettent d'appréhender le contraste topographique de l'échantillon dans une large gamme de grossissements.

Les électrons du faisceau primaire qui subissent des chocs quasi-élastiques sont rétrodiffusés (BSE) dans la direction inverse à l'émission et sont détectés par un autre dispositif placé au-dessus de l'échantillon. Les électrons proviennent d'un volume plus important autour du point d'impact (taille caractéristique 100 nm) du fait de leur plus grande énergie. Les électrons rétrodiffusés de forte énergie offrent des images ayant une faible profondeur de champ mais un contraste de phase important, si bien que les zones de l'image comportant les éléments chimiques les plus lourds apparaissent plus claires. On parle donc de contraste chimique ou de numéro atomique.[2]

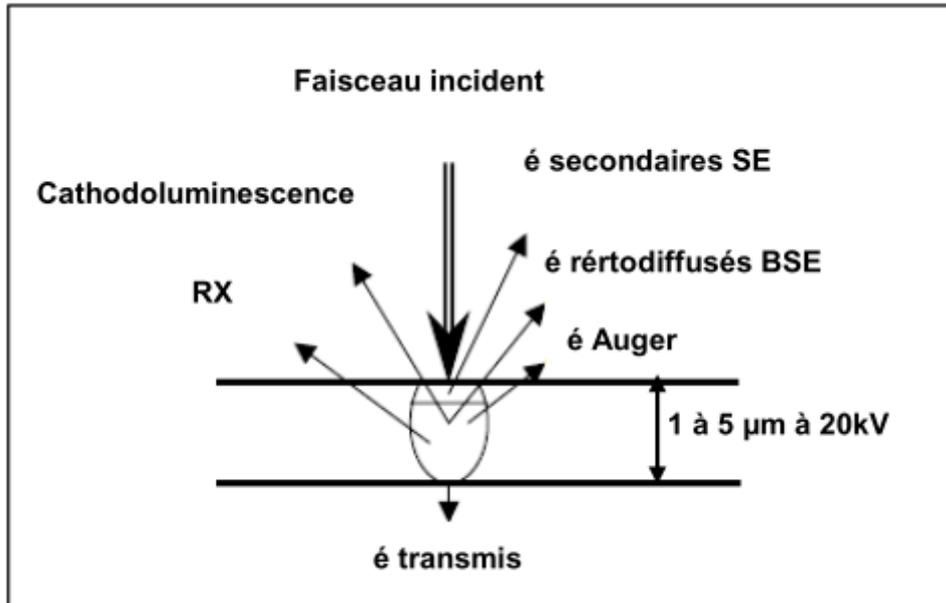


Figure (II-1) : Schéma de pénétration du faisceau d'électron dans un matériau en MEB et les signaux émis[2]

II.3.1.2-Appareil utilisée:

Les photos MEB sont réalisées à l'aide d'un micro MEB modèle NeoScope JCM-5000, Au niveau de l'unité de recherche Sétif (UDCMA).

II.3.1.3-Microanalyse

La microanalyse utilise le système EDS (Energy Dispersive X ray Spectroscopy) dont le principe repose sur le fait que l'échantillon irradié émet également des photons X (rayons X) qui proviennent du réarrangement du cortège électronique des atomes après ionisation et qui sont caractéristiques des atomes émetteurs : cette méthode permet donc de faire une analyse chimique locale. L'intensité du rayonnement X, proportionnelle à la quantité d'atomes présents dans le matériau, permet après étalonnage, l'analyse semi-quantitative.[2]

II.3.1.4-Appareil utilisée:

Les micrographies sont réalisées à l'aide d'un microscope JEOL (JSM 6610LA) à laboratoire LMESM(USTO).

II.3.2-La diffraction des rayons X

II.3.2.1-principe

La découverte des rayons X a été faite par W. C. RONTGEN en 1895. Ce moyen de caractérisation est souvent utilisé afin de connaître le degré de cristallinité d'un matériau et pouvoir montrer une orientation préférentielle des grains constituant la matière, son principe de fonctionnement est celui de la diffraction des rayons X par les plans cristallins récupérés par un diffractomètre θ - 2θ . Les rayons X sont issus d'un bloc de cuivre refroidi bombardé par des électrons. La raie du cuivre utilisée est dénommée $K\alpha$ ($\lambda=154,056$ pm). Si le matériau est cristallin alors il peut y avoir diffraction de ce rayon si les conditions de Bragg sont respectées, à savoir :

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2\sin\theta}$$

λ : est la longueur d'onde des rayons X.

θ : est l'angle d'incidence des rayons X avec la surface de l'échantillon.

d_{hkl} : est la distance réticulaire des plans d'atome.

D'après cette formule nous voyons que sous incidence θ le faisceau diffracté ne peut provenir que d'une famille de plans dont la distance réticulaire est d_{hkl} . Alors que l'échantillon tourne sur lui-même d'un angle θ , un compteur tourne d'un angle 2θ par rapport à la source de rayons X afin de capter les rayons diffractés (voir Figure I-2).[3]

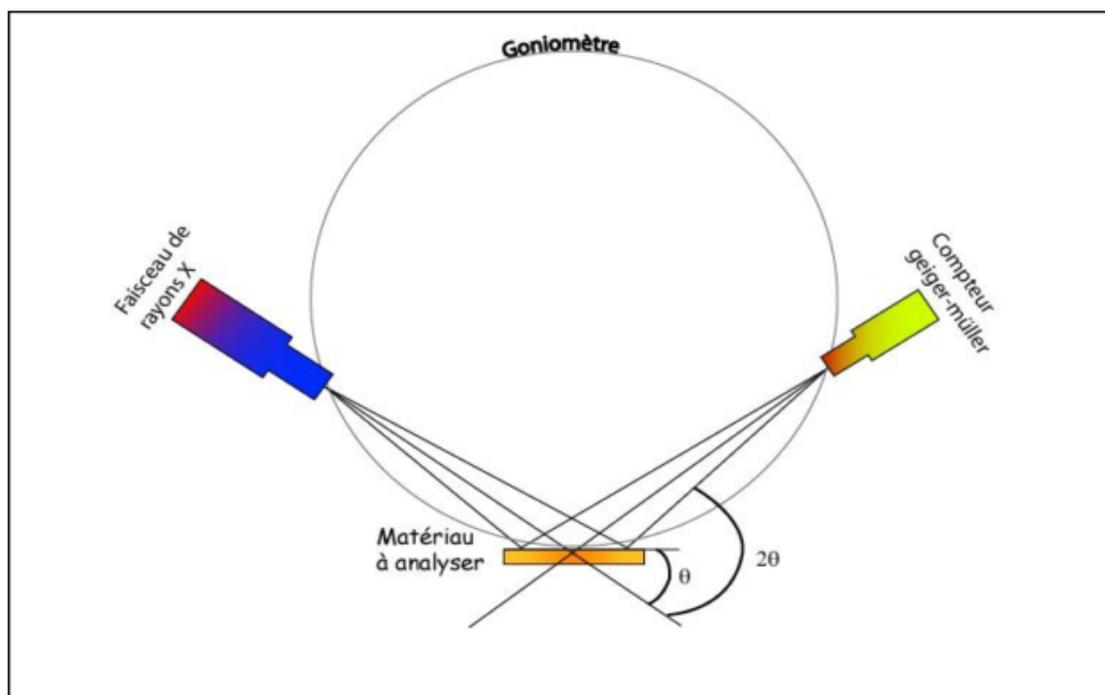


Figure II-2: Schéma de fonctionnement en mode θ - 2θ . [3]

Une banque de donnée nommée «Fiches JCPDS-ICDD : Joint Committee on Powder Diffraction Standards» est accessible et donne les intensités des rayons diffractés en fonction de 2θ de la plupart des composés organiques et inorganiques [39-40]. Le principe de la poudre a été pris pour ne pas privilégier une famille de plans hkl par rapport à une autre. En effet, l'intensité des rayons diffractés est proportionnelle aux nombres de plan qui diffractent. Dans un cristal, une orientation préférentielle est souvent observée, elle se traduit par une intensité plus importante d'un plan de diffraction par rapport à celle de la fiche JCPDS de la poudre (les intensités étant normalisées) [3].

II.3.2.2- Appareil utilisée:

Les échantillons ont été caractérisés à l'aide d'un diffractomètre SIEMENS D500 .au niveau de laboratoire LMESM (USTO).

II.3.3-Magnétométrie vectorielle (VSM)

Le VSM permet de mesurer les variations de la composante longitudinale de l'aimantation d'un matériau magnétique en fonction du champ qui lui est appliqué à température ambiante.

II.3.3.1-Principe général :

Le matériau est placé dans l'entrefer d'un électro-aimant (figure I.3) pouvant créer un champ magnétique statique uniforme jusqu'à ± 19 kOe mesuré à l'aide d'une sonde à e et Hall (Lakeshore). Le contrôle des appareils est assuré par une interface Labview.



Figure (II.3) Image du magnétomètre utilisé.[4]

L'échantillon Figure (I.3) Image du magnétomètre utilisé (LMB). Les variations de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué (d) sont amplifiées par une détection synchrone Signal Recovery 7225 (a). Celle-ci permet également le contrôle de la tête de vibration (b) et (c).

La valeur du champ magnétique correspondant à l'intensité appliqué par l'alimentation bipolaire est mesurée par une sonde à e et Hall du type Lakeshore (e).est soumis à un mouvement vertical sinusoïdal dé nie à une fréquence de vibration de 83.9 Hz. La variation du ux magnétique associée à l'échantillon sous test est mesurée à l'aide des bobines de détection dont l'axe est placé parallèlement au champ magnétique appliqué. Cette con guration permet de dé nir la composante longitudinale de l'aimantation. Conformément à la loi de Lentz, la di érence de potentiel e, mesurée aux bornes des bobines de détection est proportionnelle à la vitesse de variation du ux magnétique $\partial\Phi$ selon :

$$e = -\frac{\partial\phi}{\partial t} = -M\left(\frac{\partial B_i}{\partial z}\right)\left(\frac{\partial z}{\partial t}\right),$$

Où :

Chapitre 2: techniques expérimentales

M désigne le moment magnétique de l'échantillon,

B: l'induction magnétique produite par le courant

i: fictif circulant dans les bobines de détection et l'axe

z: défini parallèlement à la canne de vibration.[4]

II.3.3.2-Appareil utilisée:

Les cycles d'hystérésis magnétiques à T° ambiante sous des champs magnétiques dans la gamme de (0-10 KOe) avec un magnétomètre MicroMag™ VSM (vibrating sample magnetometer) modèle 3900 de princeton measurements Co. faculté de physique "Al .I. Cuza "université de Iasi , Roumanie".

Bibliographie :

- [1] F. Z. FADIL, “Synthèse et Caractérisation des Matériaux PT : Mg et LN : Mg / Ho en vue de Fabrication de Fibres Cristallines.”l’Université de Lorraine-France”,2012.
- [2] M. L. E. A. Nouara, “SYNTHESE ET CARACTERISATION DE MATERIAUX DIELECTRIQUES A STRUCTURES PEROVSKITE COMPLEXE DE TYPE $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Ti}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_3$ (A=Sr, B=Zr, ...),” 2011.
- [3] M. A. HAMZA, “élaboration ,identification et caractérisation de la solution solide PZT.,” 2010.
- [4] V. Castel, “analyse micro-onde To cite this version : Vincent Castel Magnétoélectricité dans les nanocomposites granulaires : analyse micro-onde,” 2011.

III.1-introduction:

Ce chapitre résume les résultats de nos travaux réalisés sur une nouvelle famille du titanate de plomb. Nous présenterons et interpréterons les résultats obtenus des caractérisations par DRX, MEB, EDX, VSM

III.2-techniques expérimentales:

III.2.1-Préparation des échantillons

La mesure des propriétés des matériaux céramiques demande une préparation spéciale qui permet d'obtenir des échantillons denses, homogènes, et avec des faces bien lisses. L'organigramme suivant (figure 1), présente la méthode d'élaboration bien détaillée.

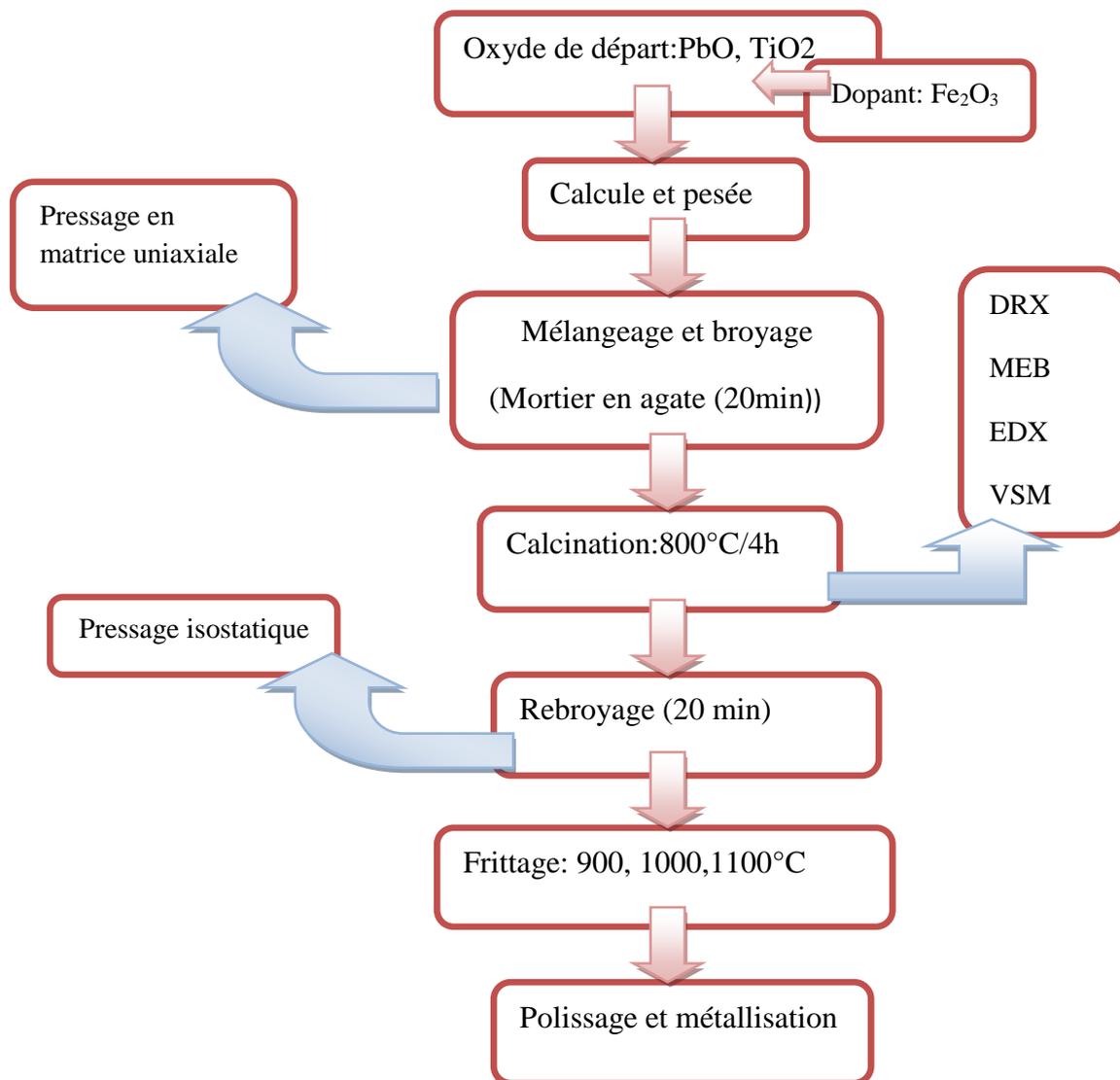


Figure III.1: Organigramme montrant les étapes de l'élaboration des échantillons



Figure (III.2) échantillon avant frittage.



Figure (III.3) échantillon après frittage.

III.1-Résultats et discussion

III.1.1-les analyses DRX

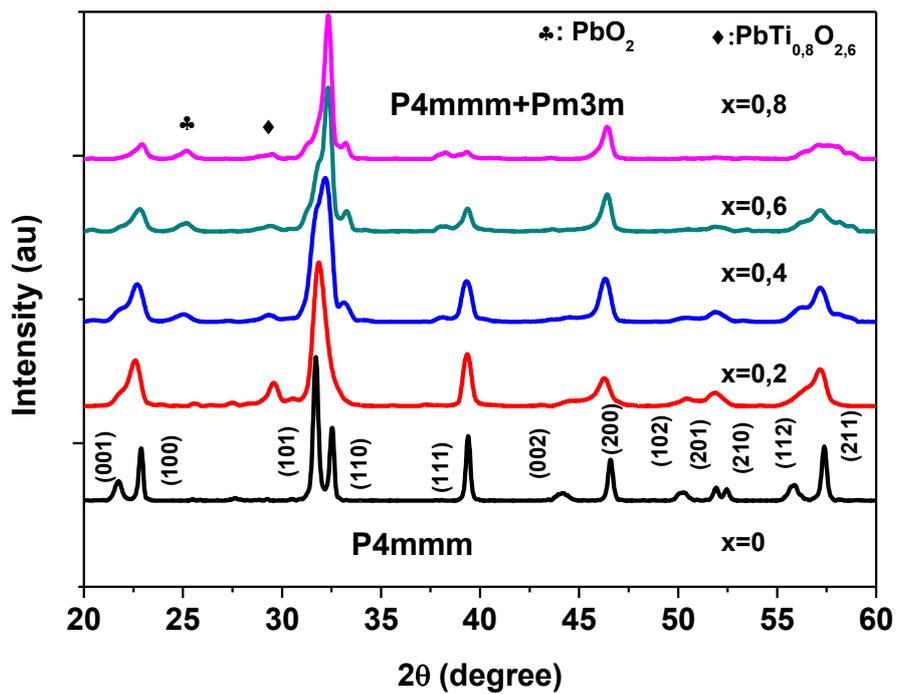


Figure III-4: Spectres DRX des échantillons

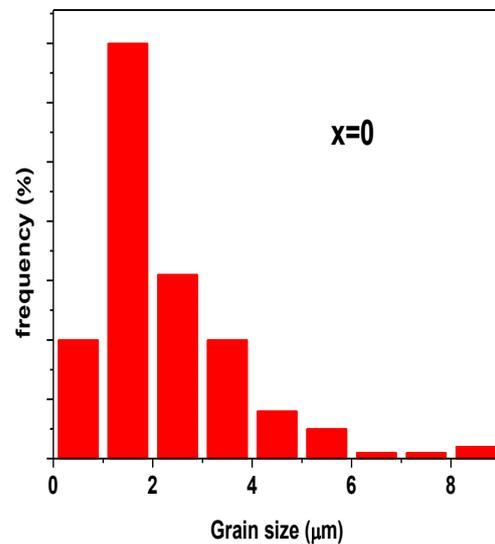
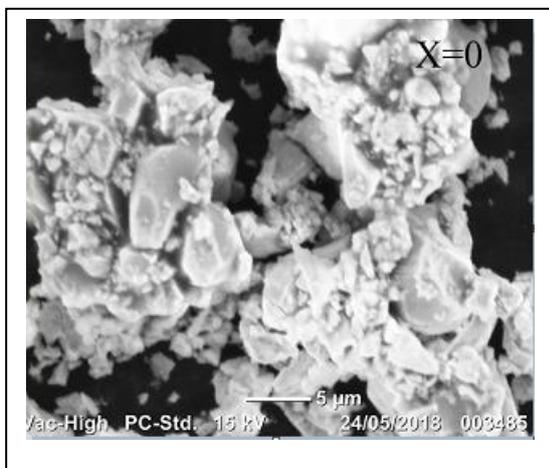
Les analyses DRX ont été réalisées pour obtenir des informations sur la structure cristalline et identifier les transformations structurelles possibles. La figure 1 montre les diffractogrammes des échantillons de

Chapitre 3: résultats et discussions

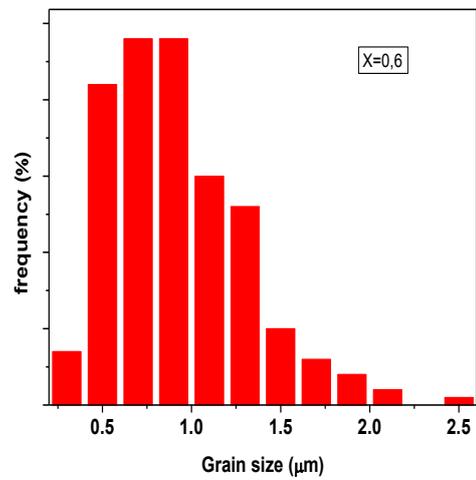
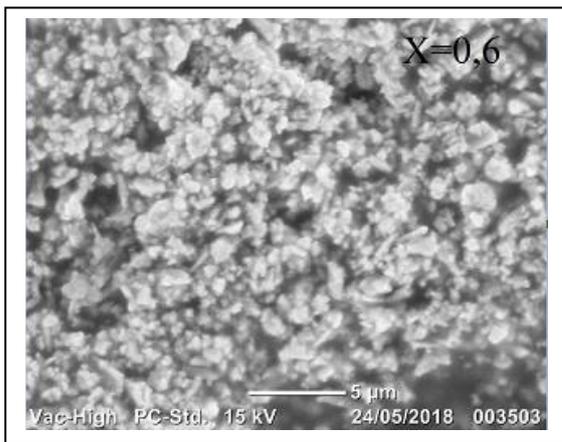
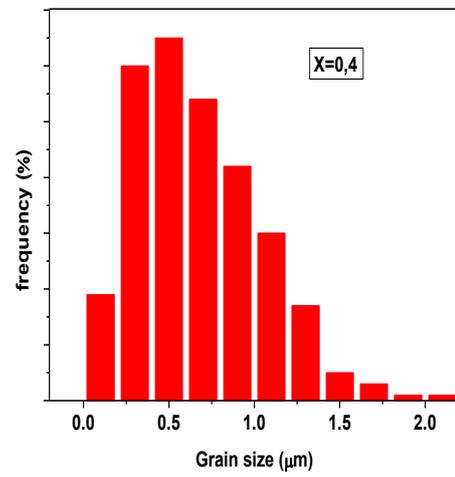
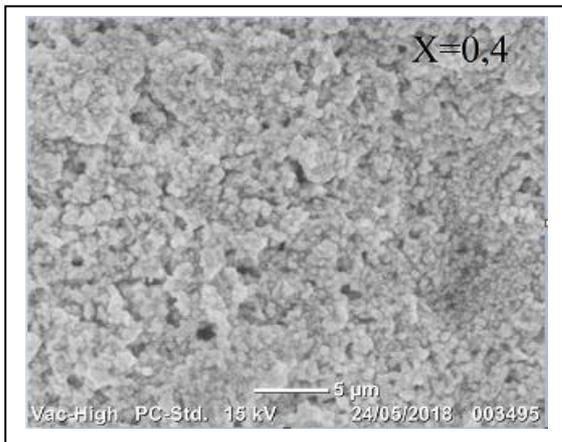
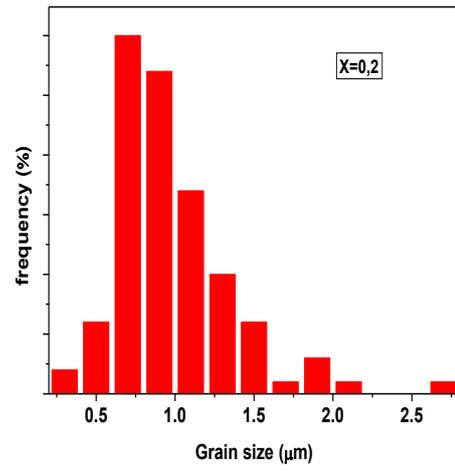
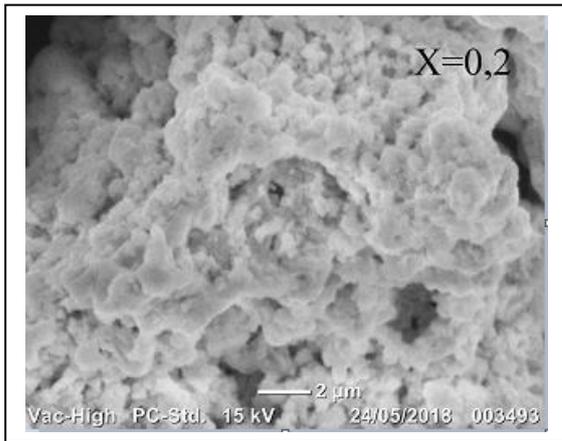
$\text{PbTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0,2, 0,4, 0,6$ et $0,8$). Nous avons trouvé que pour $x=0$ le PT est monophasé mais pour le PT-Fe nous avons constaté deux phases secondaires PbO_2 et $\text{PbTi}_{0,8}\text{O}_{2,6}$. Les pics de diffraction de PbTiO_3 pur peuvent être indexés en tant que structure pérovskite tétragonale (groupe spatial $P4\text{mmm}$) avec des paramètres de réseau de $a = 3,88 \text{ \AA}$ et $c = 4,09 \text{ \AA}$, ce qui correspond bien à la littérature. Avec des augmentations de dopant Fe, la distorsion tétragonale diminue; la coexistence de phases tétraogonales et cubiques ($p4\text{mm} + \text{Pm}3\text{m}$) a été observée dans des échantillons dopés au Fe.

Dans la phase pure de PbTiO_3 des pics (001) / (100) et (101) / (110) représente la phase tétragonale. Dans les échantillons $\text{PbTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, le chevauchement des deux pics tétraogonales (101) et (110) et la disparition de les pics correspondant aux plans (102), (201) et (210) impliquent que le paramètre de réseau «a» a augmenté lorsque les ions Fe^{3+} sont substitués sur les sites Ti^{4+} . De plus, les variations des pics de diffraction indiquent également une transformation structurelle de la structure tétragonale à une structure cubique.

III.1.2-les photos MEB



Chapitre 3: résultats et discussions



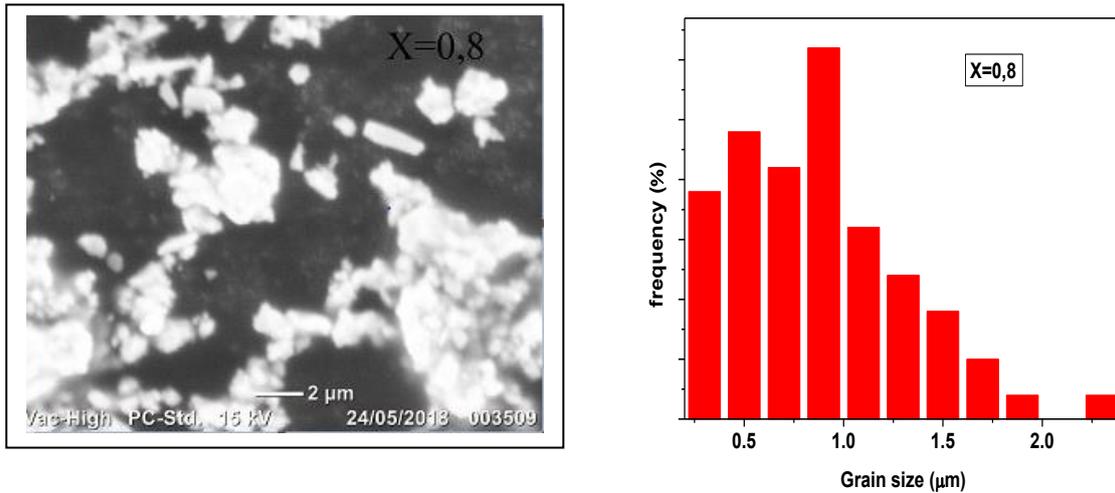
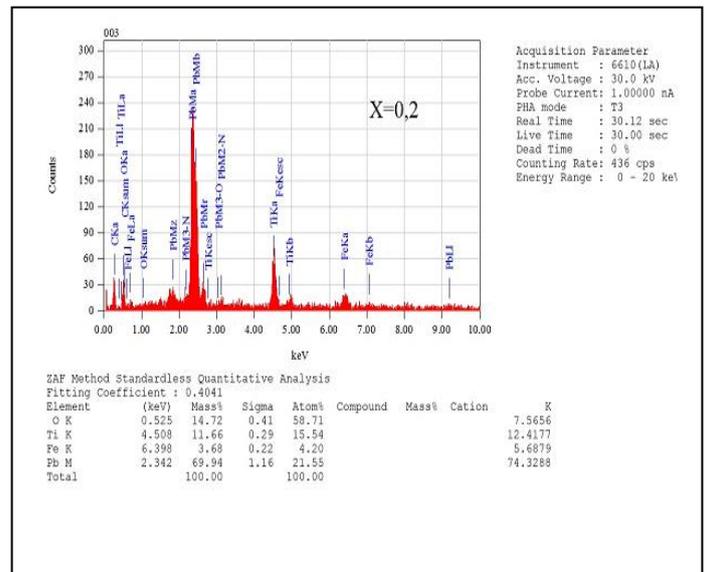
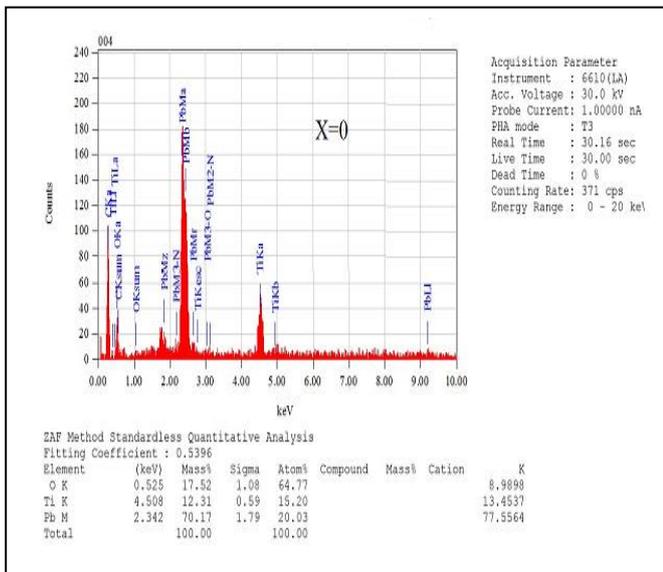


Figure III.5: Images MEB de la surface de céramiques et les distributions granulométriques correspondantes.

La figure III.5 présente les images MEB de la surface de céramique et les distributions granulométriques. Nous constatons d'après les histogrammes que la distribution majoritaires des grains est concentré pour les échantillons $x=0$; $x=0,2$; $x=0,4$; $x=0,6$ et $x=0,8$ dans l'intervalle $[1-4\mu\text{m}]$; $[0,5-1,5\mu\text{m}]$; $[0-1,3\mu\text{m}]$; $[0-1,5\mu\text{m}]$; $[0-1,5\mu\text{m}]$ respectivement et d'après les images MEB nous remarquons que la taille des grains est diminuée au fur et à mesure que la substitution en Fe augmente.

III.1.3-les analyses EDX

Pour vérifier, la stœchiométrie de nos pastilles frittées, nous avons utilisé l'analyse de EDX. Cette technique a été utilisée pour s'assurer de la stœchiométrie et déterminer la présence éventuelle d'éléments chimiques dans nos céramiques PT-Fe. Toutes les raies caractéristiques de nos éléments chimiques Pb, Fe, Ti et O sont présentes dans le céramique $\text{PbTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ que nous avons préparée (figure III.4). Les résultats EDX pour l'échantillon $\text{PbTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sont illustrés dans le tableau III.1.



Chapitre 3: résultats et discussions

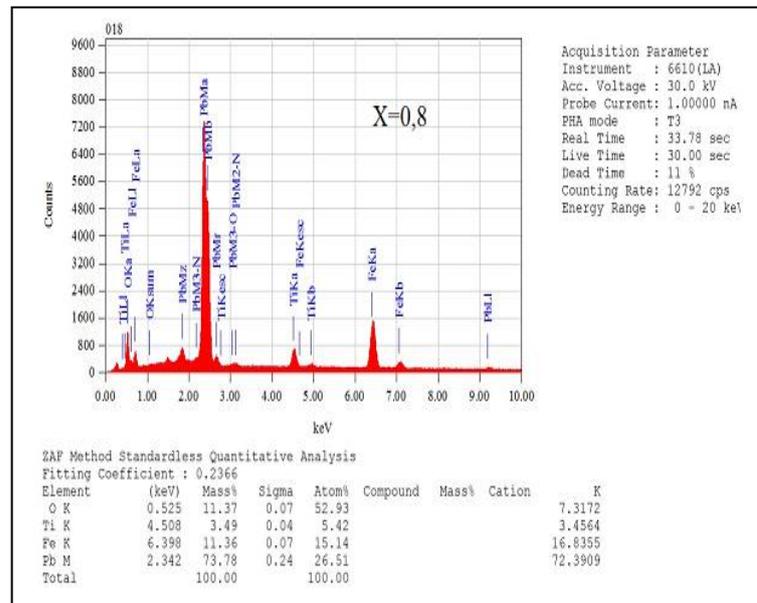
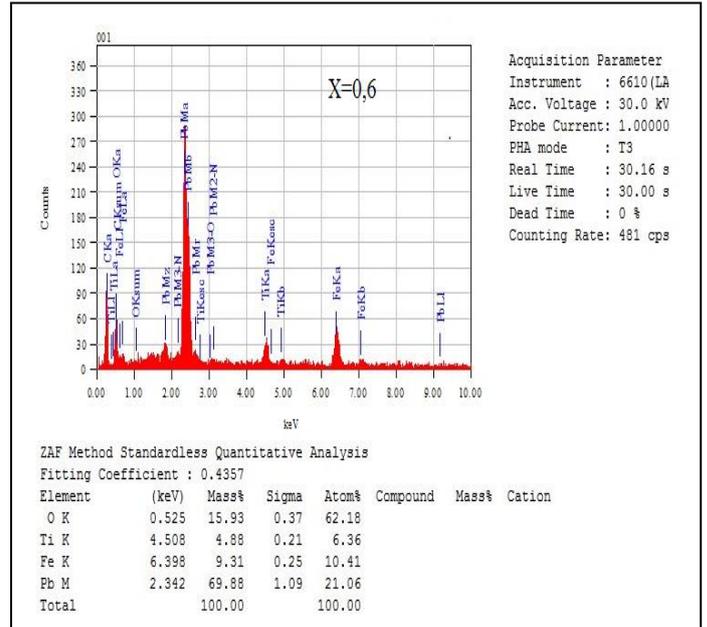
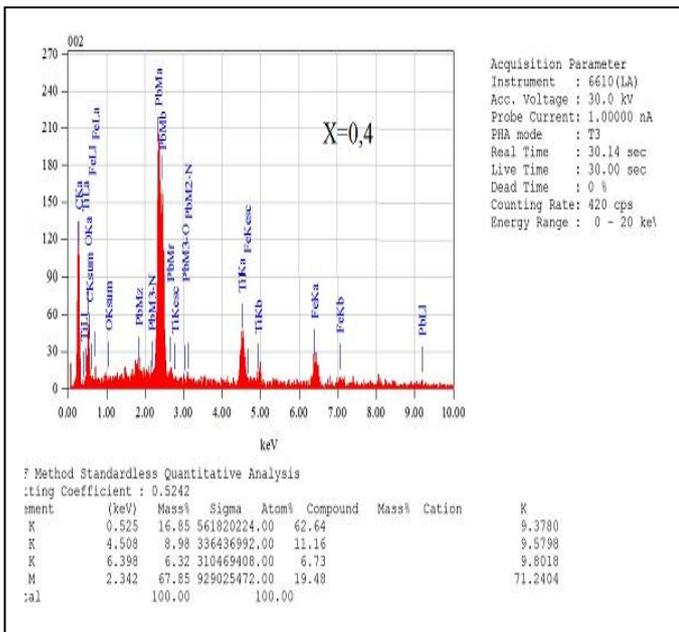


Figure III-6: Spectres EDX des échantillons

L'analyse des résultats obtenus permet de dresser le tableau .III.1 suivant des pourcentages des éléments constituant l'échantillon.

% (m/a) / Echant	O		Ti		Pb		Fe	
	% massique	% atomique						
X=0	17,52	64,77	12,31	15,20	70,17	20,03	00	00
X=0,2	14,72	58,71	11,66	15,54	69,49	21,55	3,68	4,20

Chapitre 3: résultats et discussions

X=0,4	16,85	62,64	8,98	11,16	2,34	19,48	6,32	6,73
X=0,6	15,93	62,18	4,88	6,36	69,88	21,06	9,31	10,41
X=0,8	11,37	52,93	3,49	5,42	73,78	26,51	11,36	15,14

Tableau III.1: Résultats d'analyse EDX réalisée sur l'échantillon de $PbTi_{1-x}Fe_xO_3$

Le tableau III.2 présente une étude comparative de la concentration expérimentale, pour l'échantillon PT-Fe donnée par EDX avec celle calculée théoriquement, à partir de la formulation chimique (théorique)

$PbTi_{1-x}Fe_xO_3$ que nous avons utilisée pour la préparation des divers échantillons de PT-Fe.

	O			Ti			Pb			Fe		
	% Thé	% Exp	% Diff	% Thé	% Exp	% Diff	% Thé	% Exp	% Diff	% Thé	% Exp	% Diff
X=0	60	64,77	+4,77	20	20,03	+2,03	20	15,20	-4,8	0	0	0
X=0,2	60	58,71	-1,29	16	15,54	-0,46	20	21,55	+1,55	4	4,20	+0,2
X=0,4	60	62,64	+2,64	12	11,16	-0,84	20	19,48	-0,52	8	6,73	-1,27
X=0,6	60	62,18	+2,18	12	10,41	-1,59	20	21,06	+1,06	8	6,36	-1,64
X=0,8	60	52,93	-7,07	4	5,42	+1,42	20	26,51	+6,51	16	14,15	-0,86

Tableau III.2: Comparaison des pourcentages massiques théoriques et expérimentaux des éléments Pb, Fe, Ti et O pour l'échantillon PT-Fe.

On remarque que pour l'échantillon PT-Fe, la différence entre les valeurs expérimentales et théoriques des éléments chimiques reste faible <7%. Cette différence est liée à:

- inhomogénéité du matériau élaboré.
- l'absence des phases secondaires.
- la région sélectionnée pour faire l'analyse est petite de quelque micron.
- l'épaisseur d'analyse.

III.1.4-les analyses VSM

Les cycles d'hystérésis M (H) des échantillons élaborés (poudre) mesurés sur une gamme de champ magnétique de ± 1 kOe à température ambiante sont présentés de manière comparative sur la Figure III.4

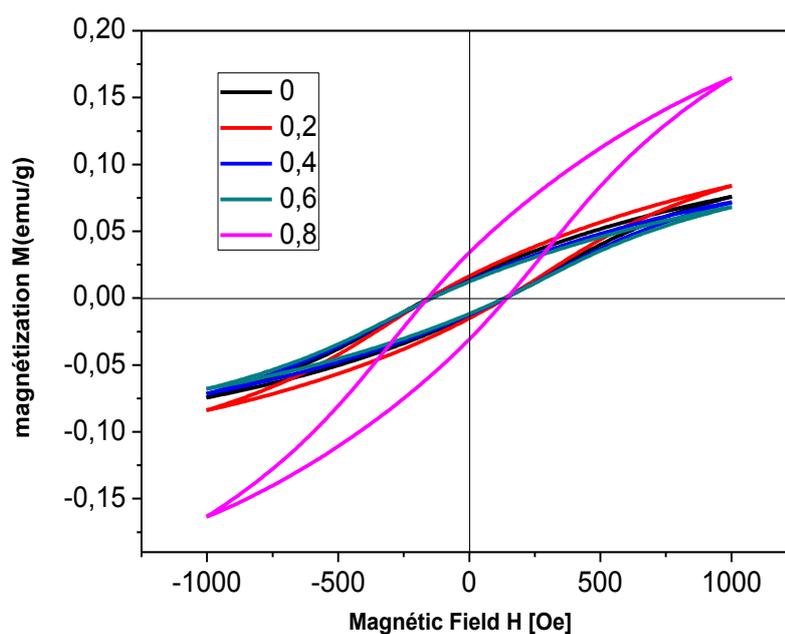


Figure III.7: Les cycles d'hystérésis M (H) des échantillons élaborés

Nous avons remarqué que tous les échantillons ont un comportement ferromagnétique et que les cycles d'hystérésis ne sont pas saturés (il faut aller jusqu'à 10 KOe), cela est attribué à la grande distribution de la coercivité contenue dans la phase magnétique de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Echantillon	Saturation (emu/g)	Rémanence (emu/g)	Coercivité (Oe)
X=0	7,31378E-4	0,00384	145,3718
X=0.2	7,62665E-4	0,00405	145,8795
X=0.4	7,25869E-4	0,00409	140,3321
X=0.6	6,6181E-4	0,00375	137,8923
X=0.8	0,00215	0,01088	150,8864

Chapitre 3: résultats et discussions

Tableau III.3: les valeurs de MS, Mr et coercivité pour les cinq échantillons.

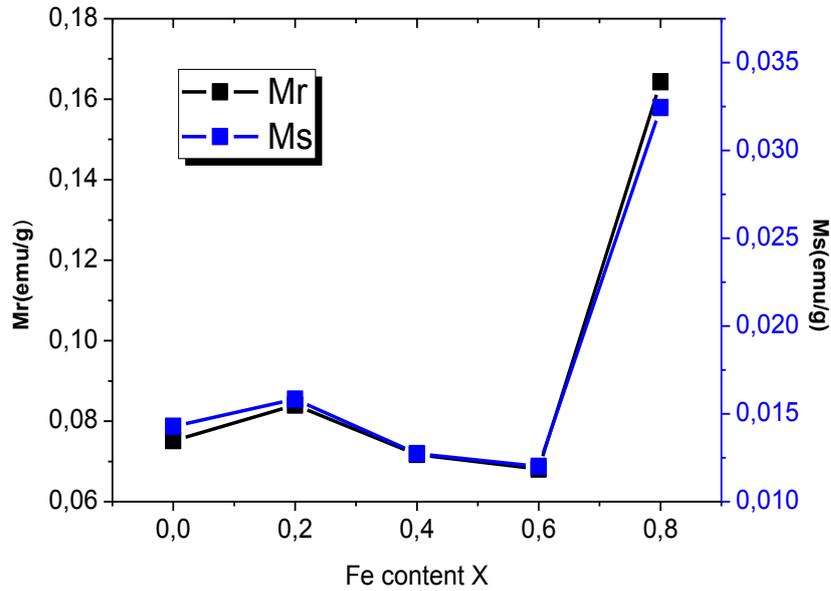


Figure III-8: magnétisation Mr et Ms en fonction de substitution Fe.

Tous les valeurs Mr, Ms et Hc variant de même façon en fonction de Fe. On peut voir que Mr, Ms et Hc diminuent avec l'augmentation de la substitution Fe, à l'exception de deux échantillon x=0.2 et la valeur maximale dans le cas de x = 0,8.

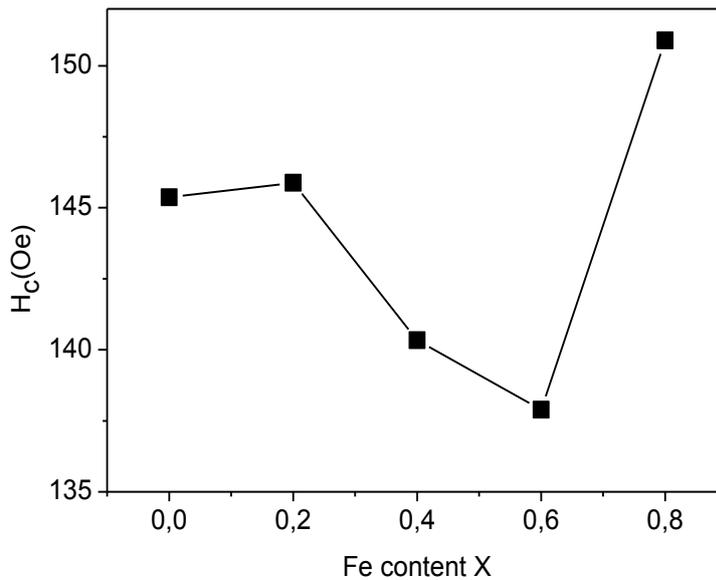


Figure III-9: la coercivité magnétique en fonction de Fe

Chapitre 3: résultats et discussions

La diminution de la coercivité magnétique en fonction de Fe indique une diminution de l'anisotropie magnétique du système. Il est bien connu que parallèlement à la concentration de dopant, la coercivité des matériaux magnétiques est affectée par la présence de défauts capables de piéger les parois du domaine magnétique. De plus, la coercivité du matériau varie également en fonction de la taille des grains et de la porosité [1]. Ainsi, l'augmentation anormale pour les échantillons $x = 0,2$ et $0,8$ par rapport à d'autres échantillons implique une variation de ces défauts ou tailles de grains, ce qui conduit à une augmentation de l'anisotropie magnétique et donc de la coercivité.

Bibliographie:

- [1] M. Rafique and T. A. Abbas, "Strain driven structural phase transformation and correlation between structural, electronic, and magnetic properties of $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.30$) system," *J. Alloys Compd.*, vol. 3, 2017.

Conclusion général

Dans ce travail nous sommes intéressés à étudier les applications ferromagnétique de la famille de titanate de plomb dopé par le fer.

Cette étude traite donc, deux parties principales : la première partie concerne la synthèse des PT à partir d'un mélange d'Oxydes par un procédé synthèse par voie solide. La deuxième partie est consacrée à l'étude morphologique, structurale et à la caractérisation physique [$\text{PbTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$], Plusieurs analyses sont utilisées pour l'identification morphologique et structurale telles que : la microscopie électronique à balayage (MEB), (EDX) la diffraction des rayons X(DRX) et des analyses VSM.

Les résultats que nous avons obtenus dans ce travail nous les résumons dans les points suivants:

1- Les analyses DRX présente que la structure est pérovskite tétragonal, pour le PT est monophasé mais pour PT-Fe présent deux phases secondaires PbO_2 , $\text{PbTi}_{0,8}\text{O}_{2,6}$ avec un changement structurale vers la cubique.

2- l'analyse de EDX détermine la présence éventuelle d'éléments chimiques dans nos céramiques PT-Fe qui sont Pb, Fe, Ti et O dans le céramique $\text{PbTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ que nous avons préparé.

3- l'analyse VSM présente que tous les échantillons ayant un comportement ferromagnétique et que les cycles d'hystérésis ne sont pas saturés (il faut aller jusqu'à 10 KOe), à cause de la grande distribution de la coercivité contenue dans la phase magnétique de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.