



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Science Exactes et des Science de la nature et de
la vie Département des Sciences de la Matière

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine des Sciences de la Matière
Filière de Chimie
Spécialité Chimie des Matériaux

Réf. : Entrez la référence du document

Présenté et soutenu par :
Sid Nedjette et Chaib Abir

Le : mercredi 13 mai 2020

Synthèse et caractérisation structurale d'une solution solide de type NaNbO_3 - $\text{BaTi}_{0.9}(\text{W}_{1/2}, \text{Mg}_{1/2})_{0.1}\text{O}_3$

Jury :

Pr	Omari Mahmoud	Prof	Université Med Kider Biskra	Président
Dr	Noura Abdessalam	MCA	Université Med Kider Biskra	Rapporteur
Dr	Zelikha Necira	MCA	Université Med Kider Biskra	Examineur

Année universitaire : 2019 - 2020

Remerciements

Tout d'abord, Nous remercions ALLAH tout puissant de Nous avoir donné la force et le courage pour réaliser ce travail.

Ainsi, nous tenons également à exprimer nos vifs remerciements les plus sincères à notre encadreur **Abdessalem Noura** Maître de conférence à l'université de Biskra, Pour avoir d'abord proposé ce thème, pour son encouragement, son attention, sa patience et surtout ses orientations très avisées qui nous a aidé à poursuivre cette étude jusqu'à la dernière minute.

Nous voudrions également exprimer nos sincères remerciements à le professeur **Mahmoud Omari** Maître de conférence à l'université de Biskra, de Nous avoir fait l'honneur de présider le Jury de ce mémoire. Nous exprimons notre profonde et respectueuse gratitude à **M^{lle}. Zelikha Necira** Maître de conférence à l'université de Biskra, pour avoir participé avec intérêt à notre jury de mémoire en qualité d'examineur.

Nous sommes très reconnaissantes au laboratoire de physique des couches minces et applications de l'université de Biskra sous la direction du professeur **Abdelwahed Challa**.

Nous souhaitons remercier **Mme H. Benmachiche**, ingénieure à L'université de Mohamed Kfider-Biskra pour mesures de spectrométrie infrarouge.

Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à tous les professeurs qui nous ont enseigné et qui par leurs compétences nous ont soutenu dans nos études.

Nous remercions toutes les actions dans la préparation et la réussite de ce travail de près ou de loin.

Dans le dernier mot, nous remercions nos parents chaleureusement pour leur soutien et les encouragements de nos familles et précieux aides, car ils leurs a consacré ce que vous avez ici.

Dédicace

Je dédie les de mes efforts pour faire ce modeste travail :

à ma raison d'être, mes chers parents :

À la lumière de mon cœur et l'éclairage de mes yeux, à la source de

la tendresse, à mon père (Chaïb Medjide) que dieu

l'accueille en son vaste paradis

À la personne qu'il me pousse vers l'avant et qu'il me donne l'espoir

à vous ma mère (Sonai Hadji)

♥ *À mes frères : Aymen, Younce.*

♥ *À mes sœurs : Khaoula, Asma, Oumaima.*

Et toute les petites de ma famille a tout ma famille, mes tants et mes oncles

et mon binômes de la vie ma sœur et ma jumelle Sid Nedjette

♥ *À mes très chères amies : Rahima R, Fatima Zohra N, Souha L, Souad H, Noussa K, Chaima H.*

À toute la promo de 2^{ème} année master chimie des matériaux 2020.

Chaïb Abir

Dédicace

Je dédie les de mes efforts pour faire ce modeste travail :

à ma raison d'être, mes chers parents :

A la lumière de mon cœur et l'éclairage de mes yeux, à la source de

la tendresse, à mon père (SID LAKHDER) que dieu

l'accueille en son vaste paradis

A la personne qu'il me pousse vers l'avant et qu'il me donne l'espoir

à vous ma mère (CHETTOUH HADJILA)

♥ *A mon frères : RIAD et sa femme KHAEOUA*

♥ *A mes sœurs : FAYZA, WAFI, HANA*

Et toute les petites de ma famille a tout ma famille, mestants et mes oncles

et mon binômes de la vie ma sœur et ma jumelle CHAIB ABIR

♥ *A mes très chères amies : Rahima R, Fatima Zohra N, Souha L, Souad H, Noussa K, Chaima H.*

A toute la promo de 2ème année master chimie des matériaux 2020.

SID NEDJETTE

SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES ABRÉVIATIONS

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUE	3
<i>CHAPITRE I : GÉNÉRALITÉ</i>	
I.1. INTRODUCTION	4
I.2. DÉFINITION DE CÉRAMIQUE	4
I.3. PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES CÉRAMIQUES	4
I.3.1. Liaisons chimiques	5
I.3.2. Microstructure	5
I.4. CLASSIFICATION DES MATÉRIAUX CÉRAMIQUES	6
I.4.1. Les céramiques traditionnelles	6
I.4.2. Les céramiques techniques	6
I. 5.LA PIÉZOÉLECTRICITÉ	6
I.6. LES PÉROVSKITES	8
I.6.1. Définition	8
I.6.2. Description de la structure pérovskite	8
I.6.3. Distorsions de la structure pérovskite idéale	9
I.7. CONDITION DE STABILITÉ DE LA STRUCTURE PÉROVSKITE	10
I.7.1. Condition d'électro neutralité	10
I.7.2 Condition Stœchiométrique	11
I.7.3 Condition Géométrique	11
I.8. TYPES DES PÉROVSKITES	12
I.8.1. Pérovskite tétragonale	12
I.8. 2. Pérovskite Rhomboédrique	12
I.8.3.Pérovskite Orthorhombique	13
I.8.4. Pérovskite monoclinique et triclinique	13
I.8.5.Polymorphisme	13
I.9.PRODUIT DE DÉPART	14
I.9.1.Produit de base	14
I.9 .1.1.L'Oxyde de Niobium Nb ₂ O ₅	14
I.9.1.2 .Carbonate de sodium NaCO ₃	14
I.9.1.3.Dioxyde de titane TiO ₂	14
I.9.1.4.Carbonate de baryum BaCO ₃	14
I.9.2. DOPANTS	14
I.9.2 .1.L'oxyde de Magnésium MgO	14

I.9.2.2.L'oxyde de tungstène WO ₃	14
I.10. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES COMPOSES BaTiO ₃ ET NaNbO ₃	15
I.10.1. Le titanate de Baryum BaTiO ₃	15
I.10.1.1. Les propriétés structurales	15
I.10.2. NaNbO ₃	16
I .11.APPLICATIONS DES CÉRAMIQUES PIÉZOÉLECTRIQUE	18
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUE	21
CHAPITRE II : TECHNIQUE EXPÉRIMENTALES	
II.1. INTRODUCTION	24
II.2. LA MÉTHODE CÉRAMIQUE	24
II.3. ÉLABORATION DES CÉRAMIQUES	25
a. Matières premières	25
b. Mélange, broyage	25
C. Calcination	26
d. Le rebroyage	27
e. La mise en forme	27
f .Le frittage	28
II.4. MÉTHODE DE CARACTÉRISATION STRUCTURALS	30
II.4.1.La spectroscopie infrarouge (IR)	30
II.4.1.1. Principe de la spectroscopie IR	30
II.4.1.2. Domaine Infrarouge	31
II.4.2.Diffraction des rayons X	32
II.4.2.1.Introduction	32
II.4.2.2. Principe de l'analyse	32
II.4.2.3. L'appareillage	33
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUE	36
CHAPITRE III : Synthèses et caractérisation structurale de la solution solide (1-x)NaNbO₃-xBaTi_{0,9}(W_{1/2},Mg_{1/2})_{0,1}O₃.	
III.1.INTRODUCTION	38
III.2. SYNTHÈSE ET CHOIX DES MATERIAUX	38
III.2.1. Les produits de départ	39
III.2.2. Préparation des poudres	40
Mélange et broyage	41
Mise en forme et calcination	43
III.3.PRÉPARATION LE MÉLANGE NN-BWMT	45
III.3.1. Préparation des mélanges xBaTiO ₃ + (1-x)NaNbO ₃	45
III.4. CARACTÉRISATION STRUCTURALEE DES POUDRES CALCINÉES	47
III.4.1. Analyse par spectrométrie infrarouge (IR)	47
III. 4.2. Caractérisation structurale de NN par DRX	49
III.4.3.Caractérisation structurale Titanates de baryum dopé BaTi _{0,9} (W _{1/2} , Mg _{1/2}) _{0,1} O ₃ abrégée BWMT par DRX	50

III.4.4. Caractérisation structurale de la solution solide 0.6NaNbO_3 - $0.4\text{BaTi}_{0.9}(\text{W}_{1/2},\text{Mg}_{1/2})_{0.1}\text{O}_3$ par DRX	54
III.4.5. Détermination de la taille moyenne des cristallites (Equation de Scherrer) $0.4\text{BaTi}_{0.9}(\text{W}_{1/2},\text{Mg}_{1/2})_{0.1}\text{O}_3$ par DRX	56
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUE	57
CONCLUSION GÉNÉRALE	58

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

Figure I.1 : Microstructure typique d'une surface céramique polie qui illustre les grains monocristallins, joint de grains et pores	5
Figure I.2 : Exemple des céramiques traditionnelles	6
Figure I.3 : Effet piézoélectrique directe	7
Figure I.4 : Effet piézoélectrique inverse	8
Figure I.5 : Unité structurale de base de la pérovskite	9
Figure I.6: Directions des déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre	10
Figure. I.7: La structure rhomboédrique	12
Figure I .8. : Transitions successives du BaTiO ₃	16
Figure I .9: Phases quadratique et cubique dans le BaTiO ₃	16
Figure I .10 : ultrason dentaire	18
Figure I .11 : Nettoyeur à ultrasons 3L	18
Figure I .12: Allume gaz	19
Figure I.13 : briquet piézoélectrique	19
Figure I .14 : Microphone	19

Chapitre II

Figure II.1 : Schéma des cycles de calcination	26
Figure II.2 : Illustration et image de la presse unie axiale à froid utilisée pour le compactage de la poudre	28
Figure II.3: Succession schématique des différentes étapes du frittage de grains de poudre	29
FigureII .4 : organigramme principale de l'étape de fabrication de céramique	29
Figure II.5: Spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier FTIR-Shimadgu8400S	30
Figure II.6:Schéma représentant les éléments principaux d'un diffractomètre automatique	33
Figure II.7: Diffractomètre de type Miniflex600	34
Figure II.8 : Principe de détermination de la grandeur cristallites	35

Chapitre III

Figure III.1 :Les étapes de préparation et de caractérisation de la solution solide NaNbO_3 et $\text{BaTi}_{0.9}(\text{W}_{1/2},\text{Mg}_{1/2})\text{O}_3$	40
Figure III.2 : Balance électronique	41
Figure III.3: Agitation par un agitateur magnétique	42
Figure III.4 : Etuve	42
Figure III.5 : Broyage par mortier en verre	43
Figure III.6: Outil de Compactage	43
Figure III.7: Outil de calcination	44
Figure III.8 :Schéma de cycle thermique de calcination des solutions solides NaNbO_3 et $\text{BaTi}_{0.9}(\text{W}_{1/2},\text{Mg}_{1/2})\text{O}_3$	45
Figure III.9 : Procédé de préparation de mélange $x \text{BaTiO}_3 + (x-1) \text{NaNbO}_3$	46
Figure III.10 : schéma de cycle thermique de calcination de mélange BT-NN	47
Figure III.11 : Spectres d'absorptions IR pour les différentes compositions NaNbO_3 calcinés à 1000°C , $\text{BaTi}_{0.9}(\text{W}_{1/2},\text{Mg}_{1/2})_{0.1}\text{O}_3$ calcinés à 1120°C et le mélange NN-BT calcinés à 1130°C	48
Figure. III.12 :Comparaison du diffractogramme de l'échantillon NaNbO_3 avec la fiche ASTM N° (00-033-1270)	49
Figure. III. 13:Comparaison du diffractogramme de l'échantillon BWMTavec les fiches ASTM de TiO_2 et BaCO_3	51
Figure III.14. Comparaison du diffractogramme de l'échantillon BWMT, avec les fiches ASTM de la pérovskite BaTiO_3	52
Figure III.15 : Comparaison du diffractogramme de l'échantillon BWMT avec la fiche ASTM N° (00-043-0646).	53
Figure III.16 : Les diffractogrammes (DRX) des BWMT, NN et $0.6\text{NN}-0.4\text{BWMT}$	55

LISTE DES TABLEAU

Tableau.I.1 :Evolution thermique des caractéristiques cristallographiques de NaNbO_3	17
Tableau II.1 : Problèmes et causes possibles liés au procédé de calcination	27
Tableau II. 2. Les domaines du spectre infrarouge	32
Tableau III.1: Résultats de chaque condition de stabilité d'une pérovskite	38
Tableau III.2 : Les caractéristiques des produits de départ	39
Tableau III.3 : Les paramètres de maille et le volume de NN	50
Tableau III.4: Les paramètres de maille et le volume de BWMT	54
Tableau III.5 : Variation de paramètre a et le volume de la maille fonction de la composition x	55
Tableau III.6 : La taille des cristallites des différentes compositions	56

LISTE DES ABRÉVIATIONS

ABO₃ :	Oxyde de type pérovskite.
DRX :	Diffraction à rayon X
FTIR :	Spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier.
NN :	NaNbO ₃ .
BWMT :	BaTi _{0.9} (W _{1/2} ,Mg _{1/2}) _{0.1} O ₃ .
NN- BWMT :	0.6NaNbO ₃ -0.4BaTi _{0.9} (W _{1/2} ,Mg _{1/2}) _{0.1} O ₃ .



**Introduction
générale**

Introduction générale

La recherche de nouveaux matériaux dans le domaine de la chimie appliquée est un enjeu économique important. Cette recherche particulièrement orientée vers la préparation de matériaux performants qui doivent répondre à certains critères : stabilité chimique et mécanique à long terme, facilité de mise en œuvre et coût faible. Cependant, il est difficile de réunir toutes ces exigences dans un seul matériau [1].

Depuis des années, de nombreux travaux de recherche ont été consacrés à l'étude des matériaux de structure pérovskite ABO_3 ; ceux-ci possèdent des propriétés intéressantes en raison de cette structure cristalline. Un tel matériau peut contenir à la fois différents cations en sites A (par exemple Ba^{2+} , Pb^{2+} , ...) et en sites B (par exemple Ti^{4+} , Nb^{5+} , ...) ; ce sont la nature et les proportions de ces cations qui gouvernent les propriétés du matériau [2].

Actuellement, les matériaux piézoélectriques les plus couramment employés sont des céramiques à base de PZT mais ils sont nuisibles pour l'environnement, à cause des oxydes de plomb qui s'évaporent (à $800^\circ C$) pendant leur fabrication. Cette situation a conduit plusieurs laboratoires à travers le monde à entreprendre ces dernières années des recherches poussées de nouvelles solutions solides sans plomb de structure pérovskite (dans la plupart des cas) ayant des propriétés diélectriques et piézoélectriques comparables à celles de PZT [3].

Parmi les composés émergents, susceptibles de présenter les propriétés adéquates, figurent principalement les phases d'Aurivillius ($Bi_4Ti_3O_{12}$, $Bi_7Ti_4NbO_{21}$...), le titanate de baryum $BaTiO_3$, les niobates d'alcalins $(Li/Na/K)NbO_3$ et les titanates de bismuth et d'alcalin $(Na/K)_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ [4].

L'objectif principal de cette étude est la synthèse des pérovskites $NaNbO_3$ et $BaTi_{0,9}(W_{1/2}, Mg_{1/2})_{0,1}O_3$ par la méthode céramique dans le but d'élaborer la solution solide $0.6NaNbO_3 - 0.4BaTi_{0,9}(W_{1/2}, Mg_{1/2})_{0,1}O_3$ et l'étude structural de ces matériaux.

Ce mémoire est donc structuré de la manière suivante :

- ✓ Le chapitre I, est consacré est à une présentation générale sur la structure pérovskite et ces conditions de stabilité, la piézoélectricité, les céramiques de type BT et NN, ainsi que les importantes propriétés qui apparaissent dans les matériaux piézoélectriques.
- ✓ Le deuxième chapitre revient sur le procédé de synthèse et décrit les principales techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des poudres et des céramiques massives choisies.
- ✓ Le dernier chapitre est consacré à l'étude structurale des solutions solides : **NaNbO₃**, **BaTi_{0,9}(W_{1/2}, Mg_{1/2})_{0,1}O₃** et **0.6NaNbO₃-0.4BaTi_{0,9}(W_{1/2},Mg_{1/2})_{0,1}O₃** et nous discuterons les résultats obtenus.
- ✓ En fin, nous résumons l'essentiel de notre travail dans une conclusion générale.

Références Bibliographique

[1] **W. Mahboub**, L'effet de dopage sur la structure de la composition pérovskite ($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$), Mémoire de mestre. Université Biskra, (2019).

[2] **F. Benabdallah**, Evolution des propriétés diélectriques, ferroélectriques et électromécaniques dans le système pseudo-binaire $(1-x) \text{BaTi}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_3 - x\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$ / Corrélations structures et propriétés. Autre. Université Sciences et Technologies- Bordeaux I, (2013).

[3] **S. Attia**, Synthèse et caractérisation morphologique de matériau BT dopé, Mémoire de mestre. Université Biskra, (2019).

[4] **Vincent DORCET**, Etude de la relation entre structure et propriétés des pérovskites pseudo-cubiques du système $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3 - \text{BiFeO}_3$, Thèse de Doctorat, Université de Limoges (2008).

A large, orange, arrow-shaped graphic pointing to the right, centered on the page. The arrow has a slight 3D effect with a darker orange shadow on its top and left edges.

Chapitre I : Généralité

I.1. INTRODUCTION

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

L'intérêt porté aux oxydes de structure pérovskite ABO_3 , depuis de nombreuses années, résulte dans la facilité de changer la nature des cations A et B présentes dans la structure. Les modifications de ces éléments entraînent un changement des propriétés intrinsèques des matériaux, et d'obtenir des conducteurs ioniques utilisables dans des applications électrochimiques telles que les piles, les accumulateurs, les dispositifs électrochromes, les capteurs chimiques [2].

Dans ce chapitre, sont présentes les généralités sur la structure pérovskite et ces conditions de stabilité, la piézoélectricité, les céramiques de type BT et NN, ainsi que les importantes propriétés qui apparaissent dans les matériaux piézoélectriques.

I.2. DÉFINITION DE CÉRAMIQUE

Le terme céramique échelonné souvent des objets rustiques comme les argiles, les briques et les tuiles mais le terme céramique signifie plus généralement un solide qui n'est ni un métal ni un polymère. Une céramique est un matériau solide de synthèse qui nécessite souvent des traitements thermiques pour son élaboration. La plupart des céramiques modernes sont préparées à partir des poudres consolidées (mise en forme) et sont densifiées par un traitement thermique (le frittage).

La plupart des céramiques sont des matériaux polycristallins, c'est à dire comportant un grand nombre de microcristaux bien ordonnés (grains) reliés par des zones appelées (joins de grains) [3].

I.3. PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES CÉRAMIQUES

Les céramiques sont des matériaux inorganiques, non métalliques obtenus suite à la mise en forme d'une poudre et un traitement thermique à haute température. Elles sont très dures et très rigides (supportent bien des tensions très élevées), elles résistent à la chaleur, à l'usure, aux agents chimiques et à la corrosion. Leur principale inconvénient est la fragilité (se casse facilement sous une sollicitation).

Les propriétés générales des céramiques découlent des propriétés de leurs liaisons chimiques, de leur état (cristallin ou amorphe) et de leur microstructure.

I.3.1. Liaisons chimiques

Les éléments qui entrent dans la composition des céramiques sont liés entre eux par des liaisons fortes, covalentes ou ioniques, et forment des composés hétéro polaires (anion et cation). Les propriétés générales qui découlent de ces liaisons sont :

- Mauvaise conductivité de l'électricité et de la chaleur par les céramiques. Donc on les utilise comme diélectriques et comme isolants thermiques.
- Les céramiques ont des températures de fusion très élevée due à la forte stabilité des liaisons ioniques et covalentes. Donc on les utilise largement comme matériaux réfractaires.

I.3.2. Microstructure

La plupart des céramiques sont des matériaux poly cristallins, c'est à dire comportant un grand nombre de microcristaux bien ordonnés (grains) reliés par des zones moins ordonnées (joints de grains) comme il est illustré sur **la figure I.1**.

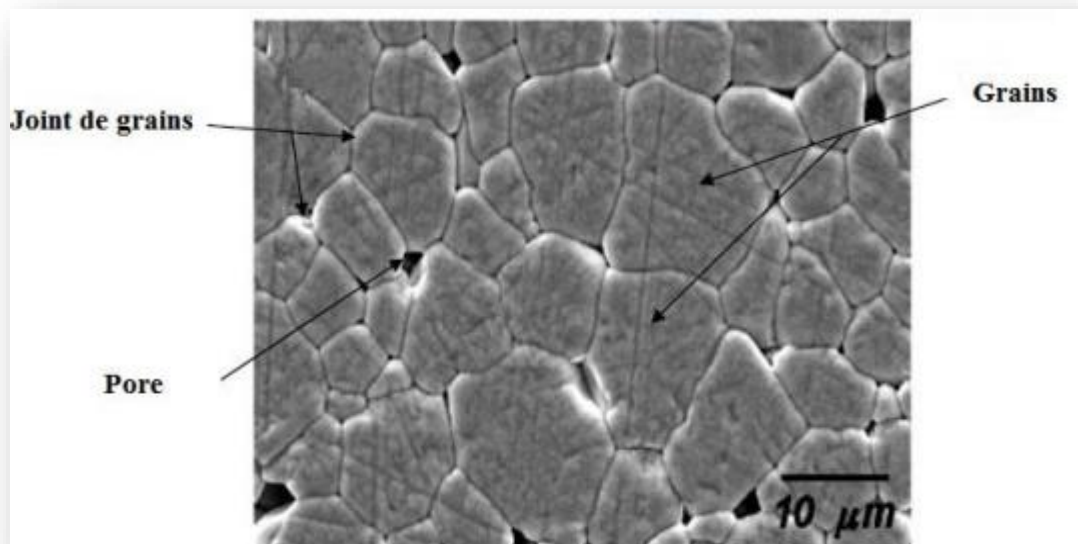


Figure I.1 : Microstructure typique d'une surface céramique polie qui illustre les grains monocristallins, joint de grains et pores [4].

I.4. CLASSIFICATION DES MATÉRIAUX CÉRAMIQUES

I.4.1. Les céramiques traditionnelles

Les céramiques traditionnelles sont issues de matières premières naturelles (argile, kaolin, quartz) et généralement mise en œuvre par coulée, exemples : la faïence, terres cuites (briques de construction), porcelaines (vaisselle, objets décoratifs)



Figure I.2 : Exemple des céramiques traditionnelles [5].

I.4.2. Les céramiques techniques

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

Ces céramiques sont apparues pour de nouveaux matériaux très fiables et très performants. Ceci est rendu possible grâce à leurs propriétés très spéciales comme la piézoélectricité, la pyroélectricité, la ferroélectricité, les propriétés optiques et semi conductrices [3].

I. 5.LA PIÉZOÉLECTRICITÉ

La piézoélectricité est la propriété que présentent certains corps de se charger électriquement lorsqu'ils sont soumis à une contrainte mécanique. Ce comportement, spontané dans plusieurs cristaux naturels ou synthétiques tels que le quartz ou le sel de Seignette, se manifeste à l'échelle de la maille cristalline : une action mécanique provoque l'apparition d'un

dipôle électrique dans chaque maille du matériau par déplacement des centres des charges positives et négatives. C'est l'effet piézoélectrique direct (Figure I.3).

Réciproquement, l'application d'un champ électrique induit une déformation mécanique du matériau. C'est l'effet inverse (Figure I.4) [6].

La piézoélectricité peut se définir comme un phénomène de couplage entre énergie élastique et énergie électrique (relation entre deux variables : électrique et mécanique et vice-versa) [7].

Ces effets piézoélectriques ne peuvent être observés que sur des isolants.

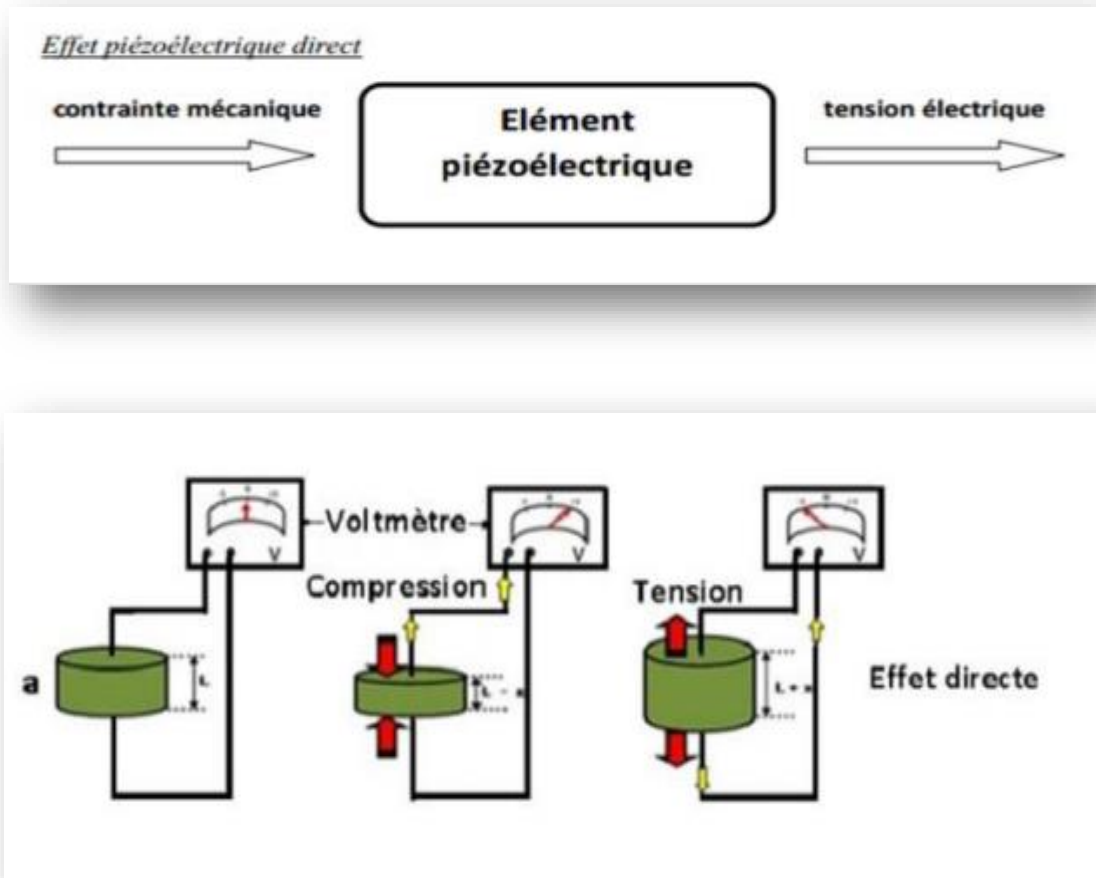


Figure I.3 : Effet piézoélectrique directe

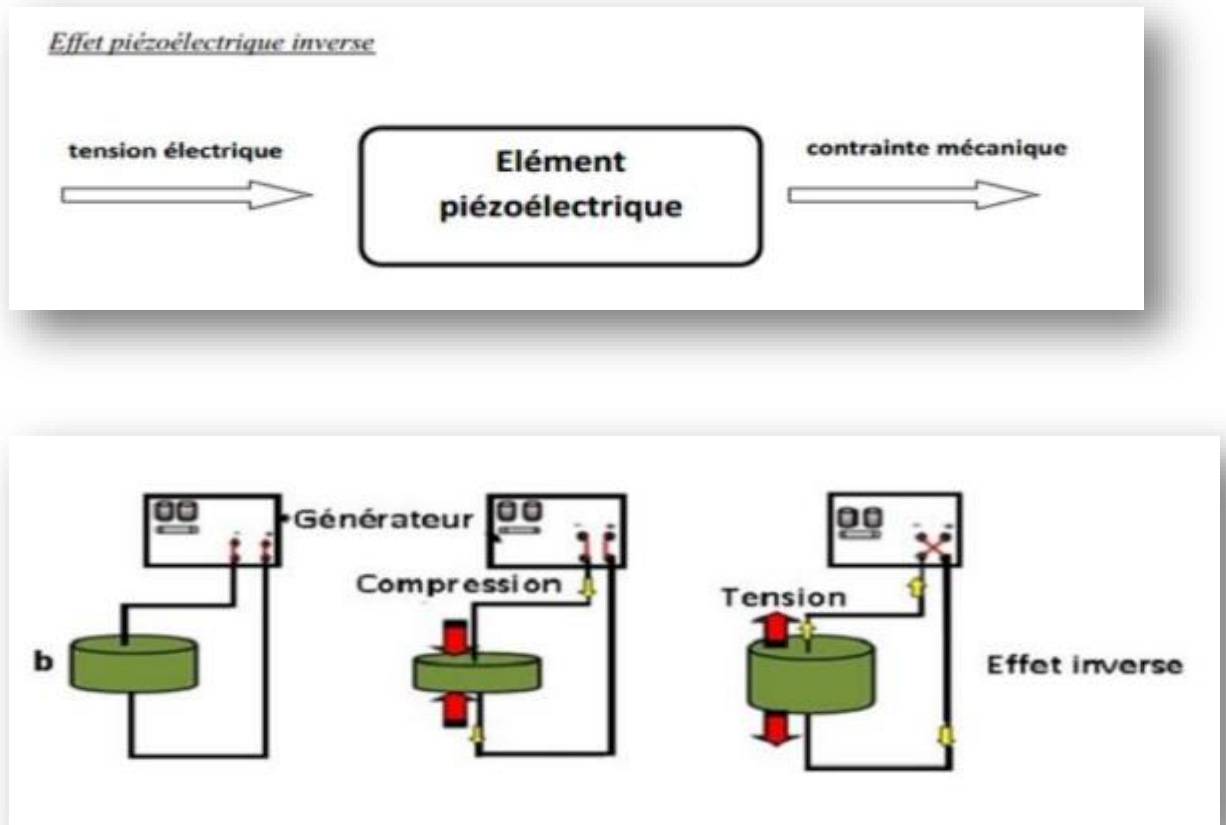


Figure I.4 : Effet piézoélectrique inverse

I.6. LES PÉROVSKITES

I.6.1. Définition

Le nom pérovskite a été décrit pour la première fois vers 1830 par le géologue **Gustave Rose**, son nom provient de celui de **Lev Aleksevich Von Pérovski**, un minéralogiste russe.

Au début, le nom pérovskite désignait le titanate de calcium CaTiO_3 . Elle était un minéral précieux, avec une structure cubique simple. Néanmoins le terme pérovskite désigne aujourd'hui un ensemble de composés possédant un même arrangement atomique ABX_3 [8].

I.6.2. Description de la structure pérovskite

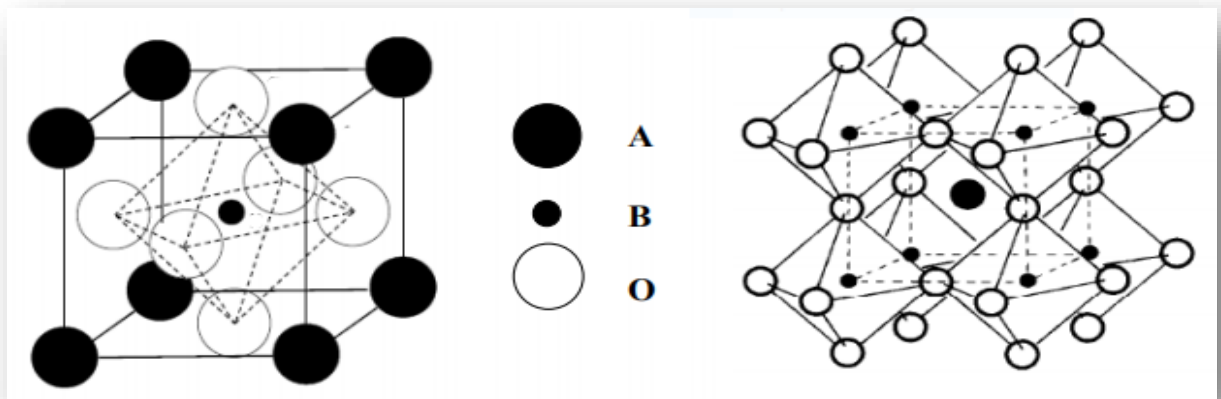
La formule générale d'une pérovskite est ABO_3 , où la valence des cations A est comprise entre +1 et +3 et la valence des cations B entre +3 et +6.

Dans la forme la plus simple, l'arrangement atomique peut être représenté par une maille cubique. Dans ce cas, les sommets du cube sont occupés par le cation A de coordinence 12, le

centre de la maille par le cation B de coordinence 6 et les oxygènes sont situés au centre des faces. Le rayon ionique de l'ion A est toujours supérieur à celui de l'ion B.

La figure I.5 (a) représente la maille pérovskite cubique où l'ion B se trouve au centre d'un octaèdre d'oxygènes BO_6 . Les octaèdres sont reliés entre eux par les sommets et forment un réseau tridimensionnel (Figure I.5 (b)) [9].

La structure pérovskite est de type ABO_3 . Dans la forme la plus simple, l'arrangement atomique peut être représenté par une maille cubique.



(a) (b)

Figure I.5: Unité structurale de base de la pérovskite

(a) L'unité structurale est un cube, (b) représentation du réseau tridimensionnel d'octaédriques.

I.6.3. Distorsions de la structure pérovskite idéale

Les phases de type pérovskite idéale de symétrie $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ sont non polaires. Les phases polaires, elles appartiennent à des systèmes de symétrie plus basse. En effet, leurs mailles présentent des déformations légères et variées de type quadratique, orthorhombique où même rhomboédrique, dues à une très faible déformation correspondent à un tassement des octaèdres d'oxygène avec décentrage de l'ion **B** qui se produit suivant certaines directions privilégiées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin, c'est à dire :

Les 3 axes d'ordre 4 (**A4**) dans la phase quadratique.

Les 6 axes d'ordre 2 (**A2**) dans la phase orthorhombique.

Les 4 axes d'ordre 3 (**A3**) dans la phase rhomboédrique.

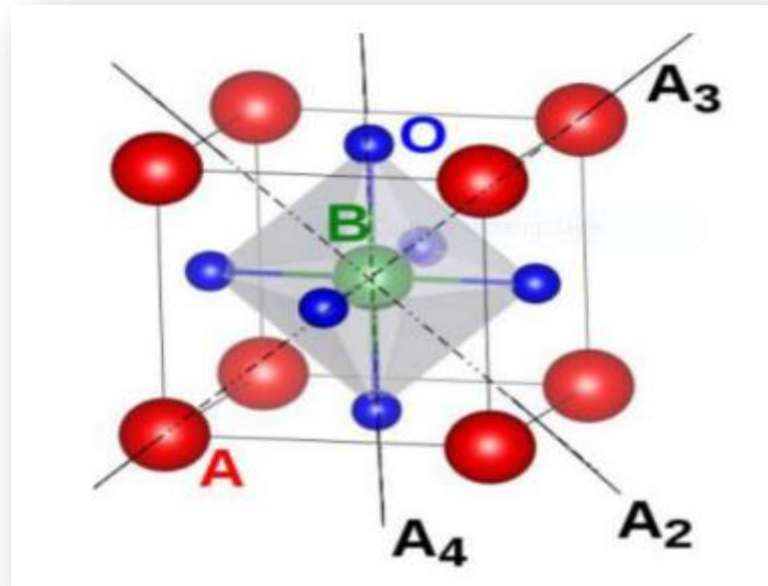


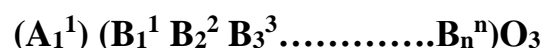
Figure I.6: Directions des déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre.

Ces déplacements des ions B sont dus à une modification importante des forces de liaison interatomiques, en particulier une augmentation du caractère covalent des liaisons **B-O**. Le tassement de la charpente d'octaèdres d'oxygène apparaît lorsque la taille des ions A ne permet pas le remplissage de tout l'espace libre correspondant au site cubo octaédrique. La distance **A-O** est alors rendue la plus faible possible par pivotement de l'octaèdre autour de son centre de gravité et par déplacement de ce dernier par rapport à l'ion A [10].

I.7. CONDITION DE STABILITE DE LA STRUCTURE PÉROVSKITE

Toute solution possédant la structure pérovskite, doit satisfaire les conditions suivantes [11] :

I.7.1. Condition d'électroneutralité



Soit le composé de structure pérovskite suivant :

Ou K et I indiquent les catégories des cations A et B correspondant.

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

Avec :

X_{A_i} : la fraction de moles du cation A_i

X_{B_j} : la fraction de moles du cation B_j

n_{A_i} : nombre de valence de cation A_i

n_{B_j} : nombre de valence de cation B_j

I.7.2 Condition Stœchiométrique

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

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

I.7.3 Condition Géométrique

Des déformations ont pu être parfois observées dans la structure de type pérovskite en effet la nature de cette structure dépend de la taille respective des cations A et de l'anion. Par exemple, lorsque le rayon ionique du gros cation est inférieur à celui de l'anion, la structure se déforme afin de diminuer la coordination de ce cation et par la même, stabiliser une phase déformée [12]. Donc la stabilité de la pérovskite déformée dépend d'un facteur de tolérance attribué à Goldschmidt :

$$t = \frac{(\bar{R}_{A_i} + R_0)}{\sqrt{2} (\bar{R}_{B_j} + R_0)}$$

Avec :

$$\bar{R}_{A_i} = \sum_{i=1}^k X_{A_i} R_{A_i} : \text{Moyenne des rayons des atomes } A_i .$$

$$\bar{R}_{B_j} = \sum_{j=1}^l X_{B_j} R_{B_j} : \text{Moyenne des rayons des atomes } B_j .$$

Il est avantageux que les cations A et B soient en contact avec les anions O^{2-} pour former une structure stable.

Donc, la structure est d'autant plus stable que le facteur t se rapproche de l'unité. D'après Poix, la structure n'est possible que dans l'intervalle $0,8 \leq t \leq 1,08$, et ainsi le rayon ionique du cation A est toujours supérieur à celui du cation B.

I.8. TYPES DES PÉROVSKITES

I.8.1. Pérovskite tétragonale

L'exemple le plus connu d'une pérovskite tétragonale est probablement la forme du $BaTiO_3$ ferroélectrique à la température ambiante, avec $a = 3.994 \text{ \AA}$, $c = 4.038 \text{ \AA}$ et $Z = 1$.

Dans ce cas les octaèdres TiO_6 sont légèrement distordus (une liaison Ti-O à 1.86 \AA , quatre à 2.00 \AA et une plus longue à 2.17 \AA). Le baryum est coordonné, par quatre oxygènes à 2.80 \AA , quatre à 2.83 \AA et quatre autres à 2.88 \AA . Dans l'iso type $PbTiO_3$, les polyèdres TiO_6 sont plus tordus que dans $BaTiO_3$, cela peut être lié à la puissance plus grande de polarisation et le rayon ionique du Pb (II), ceci a été souvent discuté dans les systèmes contenant ce cation [13].

I.8. 2. Pérovskite Rhomboédrique

En plusieurs matériaux, la maille cubique peut avoir une petite déformation à la symétrie rhomboédrique. Si cette déformation n'élargit pas la maille unitaire, il est possible de l'indexer à la maille unitaire contenant une ou deux formules unitaires respectivement avec les angles rhomboédriques $\alpha \sim 90^\circ$ ou $\alpha \sim 60^\circ$. Cependant, les anions sont généralement déplacés comme l'exige la maille de plus grande unité avec $\alpha \sim 60^\circ$ [14].

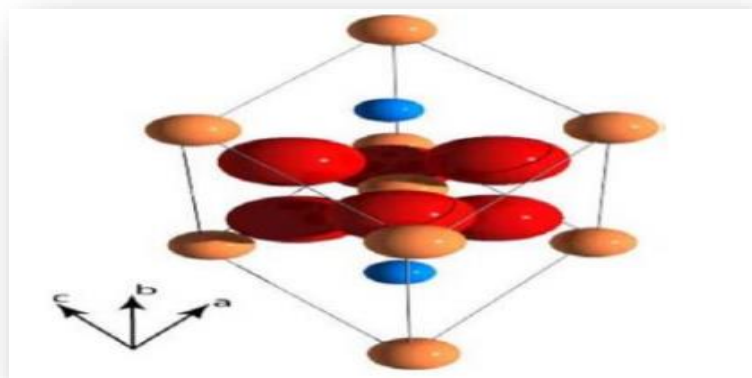


Figure. I.7: La structure rhomboédrique.

I.8.3. Pérovskite Orthorhombique

La structure GdFeO_3 est probablement la plus illustrative de toutes les pérovskites orthorhombiques distordues. Son groupe d'espace est P_{bnm} et les paramètres de mailles sont : $a = 5.346 \text{ \AA}$, $b = 5.616 \text{ \AA}$ et $c = 7.666 \text{ \AA}$ avec $Z = 4$. Ces paramètres sont liés au pseudo maille cubique a' par : $a \sim b \sim \sqrt{2}a'$ et $c \sim 2a'$ [13].

Dans cette structure les octaèdres de FeO_6 sont distordus et inclinés. En outre le polyèdre GdO_{12} est sévèrement distordu.

D'autres matériaux adoptant cette structure orthorhombique-distordue sont NaUO_3 , NaMgF_3 , LaYbO_3 et un grand nombre de composés de lanthanide de type LnCrO_3 , LnGaO_3 , LnFeO_3 , LnMnO_3 , LnRhO_3 , etc. [15].

I.8.4. Pérovskite monoclinique et triclinique

Les mailles unitaires (BiMnO_3 , BiScO_3) monocliniques ou (AgCuF_3 et CsPbI_3 , PbSnO_3 , BiCrO_3 , etc.) tricliniques ont été rapportées dans plusieurs cas. Cependant, dans beaucoup de cas, ces mailles se sont avérées être des pseudos mailles d'une vraie maille multiple.

Par exemple ; les phases de-type GdFeO_3 ont été fréquemment classées sur les bases d'un pseudo maille monoclinique avec $a \sim b \sim a'$ et $\beta \sim 90^\circ$ [16].

I.8.5. Polymorphisme

Comme indiqué précédemment, un grand nombre de matériaux type pérovskite présentent plusieurs modifications polymorphes. Certaines d'entre elles sont très importantes par rapport à ces propriétés physiques et à leurs applications.

Par exemple, dans BaTiO_3 et KNbO_3 on observe les transformations suivantes avec l'augmentation des températures :

Rhomboédrique ↔ orthorhombique ↔ tétragonale ↔ cubique.

Ces changements de phase sont réversibles et toutes ces formes polymorphes possèdent une maille unitaire pseudo cubique avec $a' \sim 4 \text{ \AA}$. Il convient de noter que les trois formes sont ferroélectriques à plus basse température [16].

I.9.PRODUIT DE DÉPART

I.9.1.Produit de base

I.9.1.1.L'Oxyde de Niobium Nb_2O_5

L'Oxyde de Niobium est une poudre blanche, dense et chimiquement inerte. Il est obtenu par déshydratation de l'acide Niobic[17].

L'oxyde de niobium, cristallisé ou non, a potentiellement un grand intérêt en catalyse hétérogène. Est de symétrie orthorhombique (P_{bam}) possédant les paramètres de maille $a= 6,1750$; $b= 29,1750$; $c= 3,9300$, $\alpha = \beta = \delta = 90^\circ$ [18].

I.9.1.2. Carbonate de sodium NaCO_3

C'est une poudre blanche de masse molaire égale à $105.9884 \pm 0.0017\text{g/mol}$, un point de fusion à 851°C et la masse volumique de 2500g/cm^3 [19].

I.9.1.3. Dioxyde de titane TiO_2

C'est une poudre blanche au froid et jaune au chaud. Il présente un point de fusion à 2000°C et un point d'ébullition à 3000°C . Le rutile TiO_2 est de structure quadratique et de paramètres $a= 4.59\text{\AA}$ et $c= 2.96 \text{ \AA}$ [20].

I.9.1.4. Carbonate de baryum BaCO_3

C'est une poudre blanche présente un point de fusion à 811°C et un point d'ébullition à 1450°C . System cristallin orthorhombique, dimension de la maille $a = 5.31 \text{ \AA}$, $b = 8.904 \text{ \AA}$ et $c = 6.43 \text{ \AA}$. Densité 4.3 et la masse molaire 197.37g/mol [2].

I.9.2. DOPANTS

I.9.2 .1.L'oxyde de Magnésium MgO

C'est une poudre blanche de propriétés réfractaire excellentes. Sa température de fusion est d'environ 1984 °C et sa densité est de 3.58 kg/dm³[2].

I.9.2.2.L'oxyde de tungstène WO₃

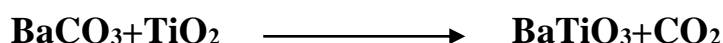
Le trioxyde de tungstène, ou oxyde de tungstène(VI), est un composé chimique de formule WO₃. Il s'agit d'un solide cristallisé présentant une intense coloration jaune-vert à température ambiante, virant à l'orange par chauffages masse volumique 7,16 g/cm³.

I.10.ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES COMPOSES BaTiO₃ ET NaNbO₃

I.10.1. Le titanate de Baryum BaTiO₃

Le titanate de baryum BaTiO₃ est un composé très intéressant, aussi bien d'un point de vue théorique (structure pérovskite simple qui facilite de nombreux calculs et interprétations théoriques) que d'un point de vue pratique (composé chimiquement et mécaniquement stable qui présente des propriétés ferroélectriques et piézoélectriques dans un large domaine de température incluant la température ambiante) [21, 22].

Le titanate de baryum BaTiO₃ est préparé à partir de BaCO₃ et TiO₂ selon le schéma réactionnel suivant :



I.10.1.1. Les propriétés structurales

Le composé BaTiO₃ possède trois transitions de phase : cubique -quadratique, quadratique- orthorhombique et orthorhombique-rhomboédrique. Nous avons représenté sur la (**figure I.8**) les transitions de phase successives du titanate de baryum ; concernant la phase orthorhombique, celle-ci est représentée en traits pleins et la phase monoclinique est représentée en pointillés. Les températures de transition sont respectivement 135 °C [23], 5 °C [24, 25] et -90°C [26].

Au-dessus de 135 °C (température de Curie) et dans des conditions normales de pression, le titanate de baryum se présente sous la forme d'une maille pérovskite idéale de paramètre de maille $a = 0.4031$ nm. Les ions oxygènes décrivent un octaèdre dont le centre est l'ion titane. Le moment dipolaire de la maille de BaTiO₃ dans l'état cubique est donc nul. Au-dessous de la

température de Curie, la structure cristalline du matériau change pour devenir quadratique. La transition de phase est de type displacive : les ions se déplacent dans la maille entraînant un changement de volume de celle-ci. Dans une première approximation, seul l'ion titane (**figure I.9**) se déplace selon l'une des directions $[100]$, $[010]$ ou $[001]$ de la maille cubique si on considère que les autres atomes sont fixés dans la maille. Les paramètres de maille de la phase quadratique sont $a = 0,3993$ nm et $c = 0,4036$ nm.

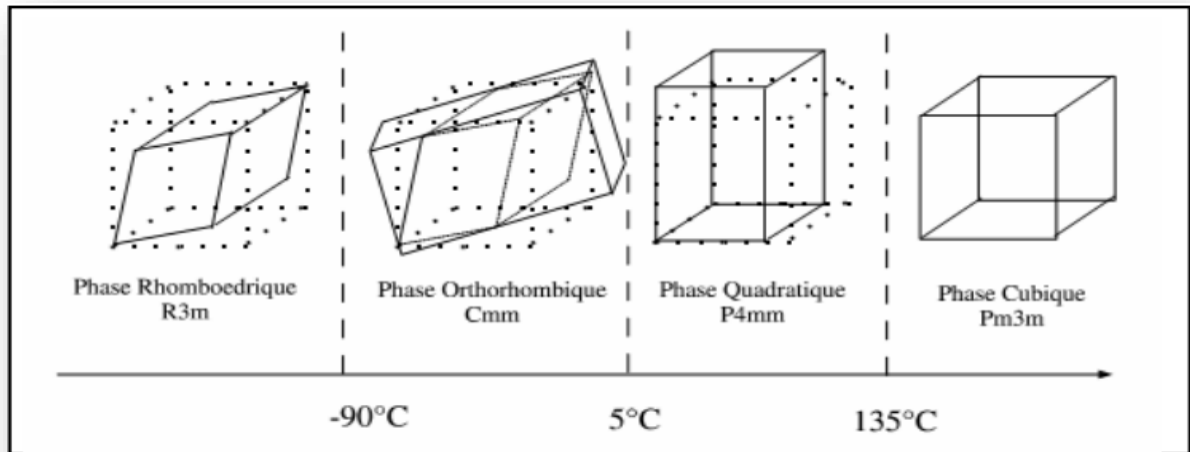


Figure I.8. : Transitions successives du BaTiO₃

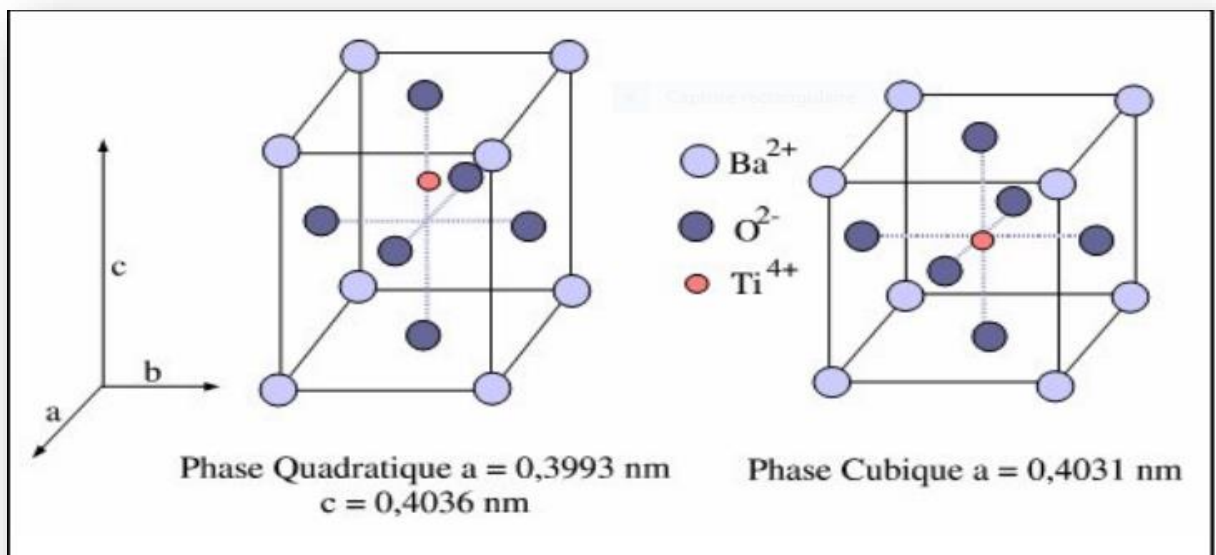


Figure I.9 : Phases quadratique et cubique dans le BaTiO₃

I.10.2. NaNbO₃

La structure de NaNbO₃ à 300K a été déterminée par H.D. MEGAW et al. [27]. La maille est orthorhombique, ses paramètres sont de l'ordre de :

$$a = 5.566 \text{ \AA} \quad b = 15.520 \text{ \AA} \quad c = 5.506 \text{ \AA}$$

NaNbO₃ est un composé polymorphique qui peut se présenter sous plusieurs variétés (Tableau. I.1) :

Tableau. I.1 : Evolution thermique des caractéristiques cristallographiques de NaNbO₃

Température (K)	Symétrie de la Maille	Groupe Spatial	Références
173	Trigonal	R3c	[28]
633	Orthorhombique	Pbma	[29]
753	Orthorhombique	Pnmm	[30]
793	Orthorhombique	Pnmm	[31]
848	Quadratique	P4/mbm	[32]
913	Cubique	Pm3m	[33]

L'existence de ces différentes phases provient de légères modifications du réseau cristallin :

- distorsion homogène de l'ensemble du réseau
- distorsion de chaque octaèdre O₆
- rotation des octaèdres les uns par rapport aux autres
- déplacement de l'ion Nb⁵⁺ hors du centre de gravité de l'octaèdre

Ces mécanismes peuvent survenir séparément ou de manière combinée [34,35].

I.11. APPLICATIONS DES CERAMIQUES PIEZOELECTRIQUE

Les applications des céramiques piézoélectriques sont nombreuses, on les classifie en six catégories [2] :

- Emetteurs et récepteurs piézo céramiques pour les applications hydro- et aéroacoustiques tels que sonars ou détecteurs de niveau.
- Transducteurs pour appareils à ultrasons à usage médical (détartreurs dentaires, bistouris et inhalateurs) ou industriel (nettoyage, perçage, soudage).



Figure I .10 : ultrason dentaire.

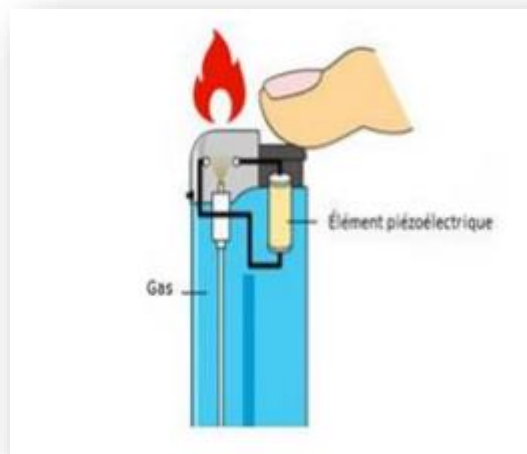


Figure I .11 : Nettoyeur à ultrasons 3L.

- Actionneurs piézoélectriques pour les systèmes d'injection de carburant, l'amortissement des vibrations et autres applications.
- Générateurs d'impulsion haute tension, ils sont très répons pour les allume gaz, les briquets et les mise à feu des explosifs.



Figure I .12 :Allume gaz.



FigureI.13 : briquet piézoélectrique [36].

- Les capteurs comme les microphones, les hydrophones, télécommande et les accéléromètres.



Figure I .14 : Microphone.

- Dispositifs de positionnement comme les actionneurs pour le positionnement des miroirs et le contrôle des petits mouvements en mécanique.

Les applications biomédicales des céramiques concernent principalement la chirurgie orthopédique (articulations artificielles, couches bioactives pour une meilleure ostéointégration...), la chirurgie dentaire (inlays, onlays, couronnes, bridges, tenons, bagues parodontales, racks, implants, . . .). [2].

Références Bibliographique

- [1] **H. Abdennouch, K. Hassaini**, détermination de la limite de substitution dans le système $\text{SrTiO}_3\text{-NaF-MgF}_2$. Mémoire de master. Université A. MIRA – Béjaïa. (2014).
- [2] **CH. Labbal, A. Lahlouhi**, Synthèse et caractérisation structurale de la solution solide $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_x\text{Ba}_{0.9-x}\text{Mg}_{0.1}\text{TiO}_3$. Mémoire de Master, Université Mohamed Khider, Biskra, Algérie (2019).
- [3] **CARMA**, Les céramiques industrielles applications industrielles et développements potentiels dans les Alpes-Maritimes, Rapport. October (1999).
- [4] **F. J. Shackelford, H. Robert and S. Doremu**, Ceramic and Glass Materials Structure, Properties and Processing, Publisher: Springer, p 209 (2008).
- [5] **K. Djedjiga**, Modélisation de la rupture diélectrique dans les céramiques à haute teneur en alumine soumises à des contraintes électrique. Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou (2012).
- [6] **Ferès. Benabdallah**, Evolution des propriétés diélectriques, ferroélectriques et électromécaniques dans le système pseudo-binaire $(1-x)\text{BaTi}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_3$ $x\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$ / Corrélations structures et propriétés, Thèse de doctorat .France, (2013).
- [7] **C.M.R. Million**, Contributions à l'étude de procédés de réalisation de structures métal/PZT/métal sur silicium pour microsystemes piézoélectriques, thèse doctorat, université de Lyon, (2003).
- [8] **Mr Jean-Jacques Rousseau**, Cristallographie géométrique et radiocristallographie, Cours et exercices corrigés, DUNOD, PARIS (2000).
- [9] **Y.XU**, Ferroelectric materials and their applications; pp101-210, North Houlland(1991).
- [10] **S. Ben Abdallah**, Etude physico-chimique d'un oxyde mixte .Mémoire de Master, Université Mohamed Khider, Biskra, (2019).
- [11] **M. Doreir Benzebeiri**, Synthèse, étude structural et caractérisations des céramiques PZT de type pérovskite $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x$ $[(\text{Zr}_{0.53}, \text{Ti}_{0.47})_{0.75}\text{Sb}_{0.25}] \text{O}_3$. Mémoire de Magister, Université Mentouri de Constantine, (2012).

Références Bibliographique

- [12] **N. Bettahar, F.Hamzaoui**, Cristallographie cours et exercice, Edition Elbayan, Alger, (2001). P 185.
- [13] **E .J. Baran, P. J. Amnion**, An .Asoc. Quim.Argent, Vol 56, 11, 1968.
- [14] **R, Zhang. B, Jiang and W, CAO**. elastic piezoelectric and dielectric properties of multi domain .0.67PB(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.33PbTiO₃ single crystals. Journal of applid Physic, Vol 90, No 7, 3471-3475, 2001.
- [15] **S. Geller, E.A. Wood**, Acta Crystallography, Vol 9, 563, 1956.
- [16] **A Haliouche** ; Effet de la substitution du potassium sur les propriétés des oxydes LaCo_{0.9}Fe_{0.1}O₃ ; thèse de magister. Université de Mohamed Kheider Biskra, (2015).
- [17] **F. Kahoul**, et caractérisations diélectriques de céramiques PZT dopé et détermination de la frontière morphologique (FMP), Thèse de Doctorat, Biskra, (2013).
- [18]**H .Korichi** , Synthèse et caractérisation d'une nouvelle solution solide de type pyrochlore de formule Bi_{1.5}Nb_{1.5}Cu_{1-x}Zn_xO₇:application catalytique,thèse de magister .Université Oran .(2014).
- [19] **Z.Chabira ,Z.Selma**, Effet de dopage par le samarium (sm) sur les propriétés structural et morphologique dans les matériaux de type BNT dopé .Mémoire de mestre .Université Biskra. (2019)
- [20] **Z .Necira**,Étude de système quaternaire xPbZrO₃-yPbTiO₃- zPb(Mg_{1/3}, Nb_{2/3})_{1/2}O₃- zPb(Ni_{1/3},Sb_{2/3})_{1/2}O₃ près de la frontière morphotropique de phase(FPM) ,thèse de doctorat .Université Biskra .(2018) .
- [21] **H. Lidjici**. Effets de vieillissement sur les propriétés électriques des condensateurs céramiques à base de titanate de baryum. Thèse de Magistère, Université Mentouri de Constantine, (2001).
- [22]**M.T. Belahrache**. Etude et élaboration des composants céramiques à forte constante diélectrique à base de BaTiO₃. Thèse de Doctorat, Université de Constantine, (2003).
- [23]**S.Nenez**. Céramiques diélectriques commandable pour applications micro-ondes composites à base de titanate de baryum-strontium et d'un oxyde non ferroélectrique. Thèse: de Doctorat, Université de Bourgogne, (2001).
- [24]**W.D.Kingery**. Intoduction to ceramics.Wiley-interscience publication, John wiley and sons, New York (1996).
- [25]**S.L.Swartz**. Topics in electronic ceramics.IEEE transaction on electrical insulation.25. (5), 935, (1990).

Références Bibliographique

- [26] **M. Bertin, J. B. Faraux et J. Renault**, Milieu diélectrique et milieu aimanté. Dunod, Paris (1984).
- [27] **H. D. Megaw**, Acta Cryst, A24, p589, (1968).
- [28] **A.C. Sakowski Cowley**, et al. , Acta Cryst, B25, p581, (1969).
- [29] **H. D. Megaw**, Crystal structures, Saunders, Philadelphie, (1973).
- [30] **C. N. W. Darlington, H. D. Megaw**, ActaCryst, B29, p2171, (1973).
- [31] **M. Wells, H. D. Megaw**, Proc. Phys. Soc. London, Vol 78, p 1258, (1961).
- [32] **I. Lefkowitz, K. Lukaszewicz**, Acta Cryst, Vol 20, p670, (1966).
- [33] **A. M. Glaser, H.D. Megaw**. Phil. Mag, Vol 25, p1119, (1972).
- [34] **M. Ahtee, A. M. Glazer**, Phil Mag, Vol 26, p995, (1972).
- [35] **H. D. Megaw**, international meeting of ferroelectricity , Prague, Vol 1, p314, (1966).
- [36] **M. Bekkouche, A. Belkou**, Etude des propriétés piézoélectriques d'un nouveau matériau céramique : $Pb_{1-x} Sm_x [(Zr_{0.51} Ti_{0.49})_{1-x} - (Fe^{3+}_{0.5} Nb^{5+}_{0.5})_x]O_3$. Mémoire de Master, Université Kasdi-Merbah Ouargla, (2015).

A large, orange, arrow-shaped graphic pointing to the right, containing the chapter title. The arrow has a slight 3D effect with a darker orange border.

Chapitre II : Techniques expérimentales

II.1. INTRODUCTION

La technique choisie pour former un solide ne dépend pas seulement de la composition, mais aussi de l'état sous lequel il doit être utilisé (la taille des grains, la porosité, l'état de surface, l'homogénéité, etc....) [1]. La préparation des poudres est une étape importante des procédés de mise en forme. L'objectif est d'obtenir une poudre qui permet, d'une part, l'obtention de la microstructure recherchée, généralement dense et homogène, pendant la mise en forme et d'autre part, qui assure une densification satisfaisante au frittage [2].

Il existe deux grandes voies de fabrication des céramiques [3] :

- La voie solide (méthode céramique).
- La voie liquide ou chimique.

Nous intéressons, ici, à la méthode céramique la plus utilisée au laboratoire et à l'industrie à cause de sa simplicité et son faible coût de revient.

Ce chapitre expose en premier lieu les techniques de synthèse et de mise en forme employées lors de la préparation des céramiques de structure pérovskite. Il décrit ensuite les méthodes de caractérisation structurale.

II.2. LA MÉTHODE CÉRAMIQUE

Dans sa forme la plus simple, la méthode céramique consiste à chauffer le mélange de plusieurs solides (produits de départ) pour les faire réagir et former ainsi le produit désiré. Cette méthode est largement utilisée dans l'industrie et au laboratoire[4].

En dépit d'une utilisation très répandue, la simple méthode céramique présente plusieurs inconvénients [5] :

- Elle met en jeu de hautes températures qui nécessitent de grandes quantités d'énergie.

- La lenteur des réactions à l'état solide : le temps de réaction se mesure en heures, et le déroulement des réactions dépend largement du cycle thermique (vitesse d'échauffement et le temps de maintien).
- L'hétérogénéité de composition du produit final obtenu : souvent, connue sous le nom de fluctuation de composition ou la composition du produit final diffère de la composition voulue (stœchiométrie des réactifs).

Afin d'éviter ces inconvénients et synthétiser un produit avec la composition désirée (dépourvu de fluctuation de composition), il est donc important que les matériaux de départ soient bien broyés pour réduire la taille des particules et qu'ils soient très bien mélangés pour avoir une surface de contact maximale et réduire la distance de diffusion des réactifs, et souvent, le mélange réactionnel est prélevé après une calcination préliminaire et rebroyé à nouveau pour renouveler les surfaces en contact et ainsi accélérer la réaction[5].

II.3. ÉLABORATION DES CÉRAMIQUES

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

a. 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 l'ordre de 1 μm), de forme régulière, avec une répartition de taille très étroite. La pureté ainsi que celle d'éventuels ajouts sont contrôlés. Le problème principal concernant les matières premières de base, qui sont sous forme de poudre, est la difficulté d'évaluer les paramètres fondamentaux traduisant la réactivité du matériau vis-à-vis des autres avec lesquels il est amené à réagir, l'histoire thermique du matériau joue un rôle très important [6].

b. Mélange, broyage

Le but de cette étape est d'obtenir une répartition uniforme des précurseurs les poudres d'oxydes de carbonates et d'hydroxydes précurseurs sont pesée et mélangées en quantités stœchiométriques ce mélange peut se faire par exemple avec un « tourne jarre » : le flacon contenant le mélange tourne plusieurs heures sur des cylindres avec éventuellement des billes

dans le flacon. Cette opération est en générale associée à un broyage, en particulier si les granulométries des précurseurs sont très différentes [7].

C. Calcination

La calcination est l'opération la plus délicate dans la méthode de préparation à voie solide. Elle a pour but de transformer un mélange de poudres en un matériau de composition et de structure cristalline bien définie. Dans ce but, les échantillons placés sur une plaque en céramique sont soumis à un cycle thermique au cours duquel ils vont, par des phénomènes de diffusion en phase solide, réagir et former la phase pérovskite

La calcination de nos échantillons a été effectuée dans un four à régulation programmable permettant d'ajuster les principaux paramètres du traitement, qui influent directement sur la formation de la phase recherchée (**Figure II.1**), qui sont : la température, la vitesse de montée en température, la durée du palier thermique et la rampe de refroidissement [8].

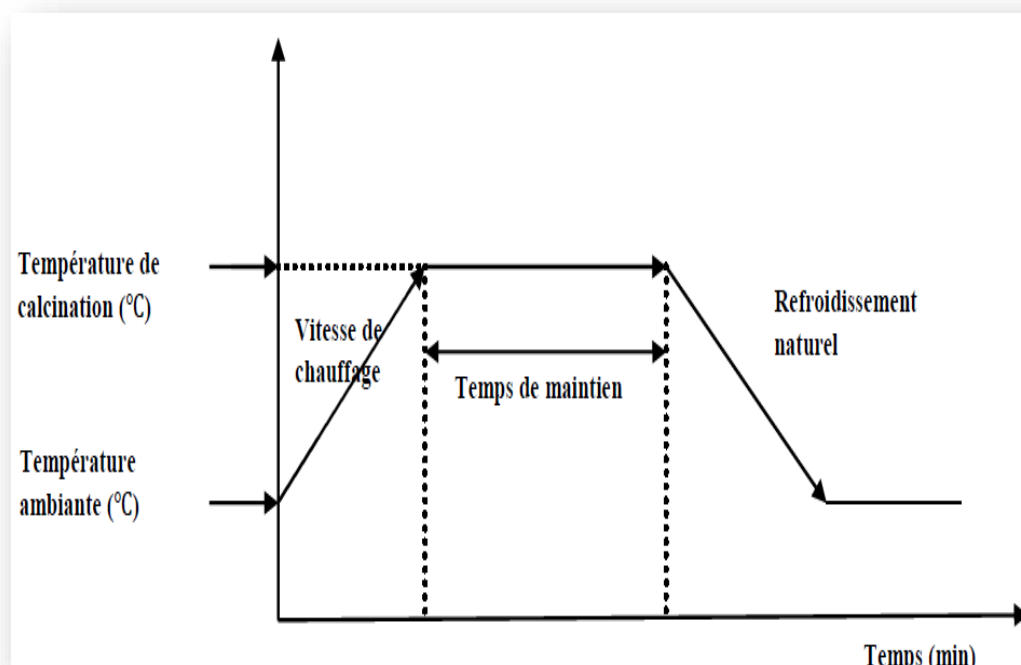


Figure II.1 : Schéma des cycles de calcination [5].

Dans l'étape de calcination, un certain nombre de problèmes peuvent survenir, ils sont énumérés dans le tableau. II.1 [9].

Tableau II.1: Problèmes et causes possibles liés au procédé de calcination

<i>Problèmes possibles</i>	<i>Causes</i>
Défauts d'homogénéité.	Mélange mal préparé, particule de trop grande taille, mauvaise diffusion.
Taille de grains trop élevée dans la céramique	Apparition d'une phase liquide (température trop élevée), cristallisation des grains avec grossissement
Nombreuse 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	Four pollué par des oxydes volatiles (Pb, Bi, Li, etc.) ou réaction avec l'humidité atmosphérique.

d. Le rebroyage

Il permet de diminuer la taille des grains, permettant d'homogénéiser la poudre et d'augmenter la réactivité des grains [7].

e. 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 [10, 11,12].

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.2**) [5].

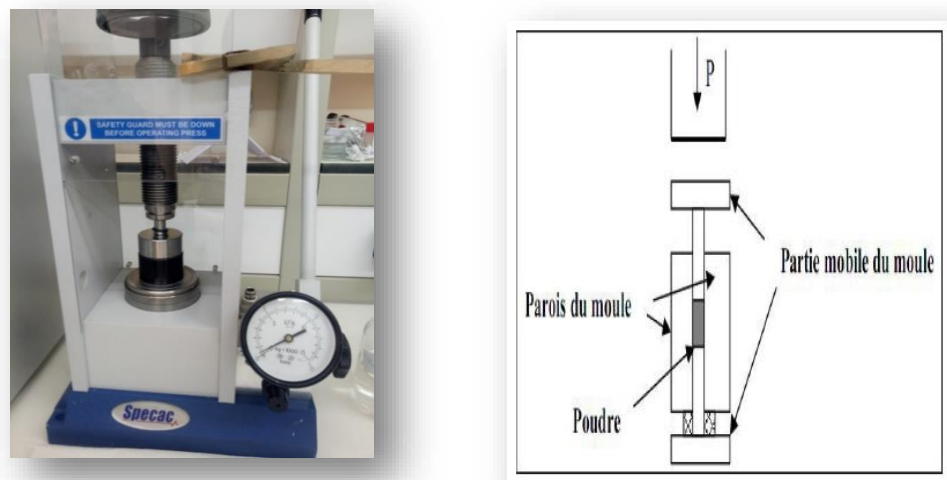


Figure II.2 : Illustration et image de la presse unie axiale à froid utilisée pour le compactage de la poudre.

f. Le frittage

C'est un traitement thermique qui conduit à une agglomération de particules de petits diamètres, à une température inférieure à la température de fusion du système. Cette consolidation s'accompagne généralement d'une densification par diminution de la porosité et une croissance de la taille des grains (**Figure II. 3**).

Les paramètres importants qui contrôlent le processus du frittage sont [7] :

- La température et la vitesse de chauffage.
- Le temps.
- La taille des particules de poudre.
- La composition des poudres.

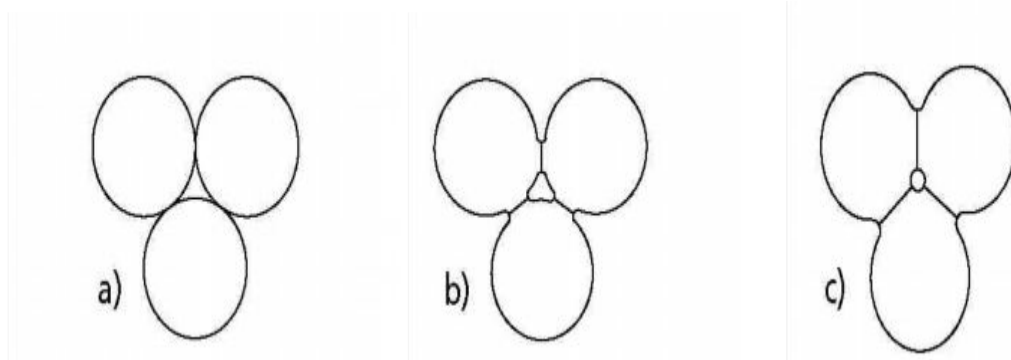


Figure II.3 : Succession schématique des différentes étapes du frittage de grains de poudre :

a) compression initiale ; b) apparition de cols soudés entre grains ; c) fermeture et élimination des porosités résiduelles [13].

Les deux types de frittage les plus utilisés sont :

- Frittage en phase solide (conventionnel) : lorsqu'il n'y a pas fusion, ce sont alors uniquement les défauts ponctuels qui interviennent.
- Frittage en phase liquide : lorsqu'une partie de la matière atteint la fusion, on a alors des phénomènes de viscosité et de mouillabilité qui entrent en jeu[14].

La figure II. 4, résume les 5 étapes principales du procédé d'élaboration des céramiques.

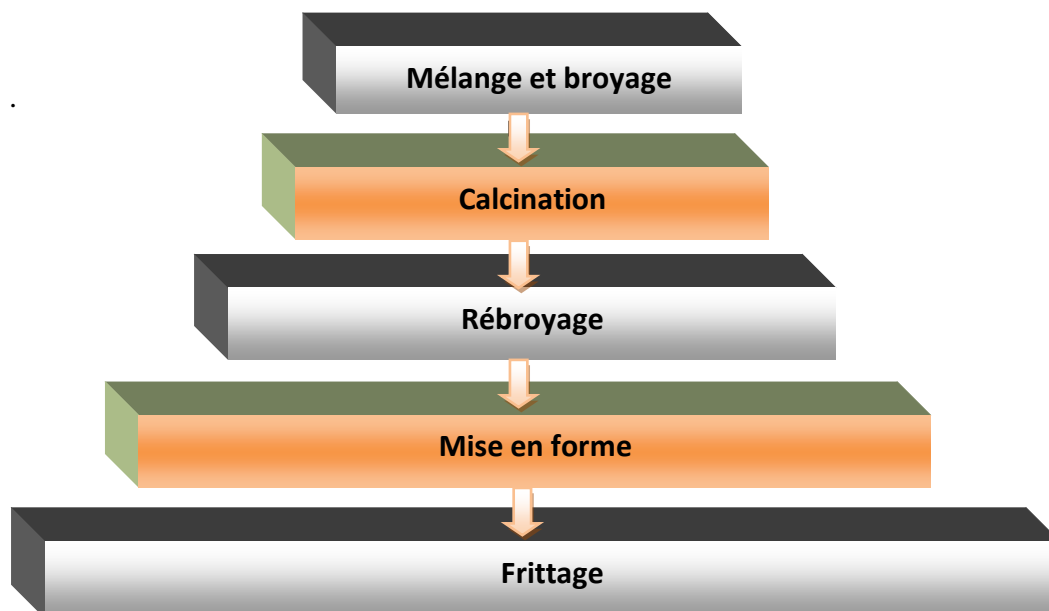


Figure II .4 : Organigramme montrant les principales étapes de fabrication de céramique.

II.4. MÉTHODE DE CARACTÉRISATION STRUCTURALS

De nombreuses techniques physico-chimiques sont utilisées dans la caractérisation des oxydes mixtes. Dans notre travail, nous avons utilisé les méthodes suivantes :

II.4.1. La spectroscopie infrarouge (IR)

La spectrométrie infrarouge (IR) fournit une solution rapide à l'identification d'un composé organique ou les vibrations dans un composé inorganique. Il suffit de vérifier l'identité de chacune des bandes du spectre de référence et du spectre du produit étudié, tracés dans les mêmes conditions d'échantillonnage (gaz, liquide ou solide) [15].



Figure II.5 : Spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier FTIR-Shimadzu8400S.

II.4.1.1. Principe de la spectroscopie IR

Un faisceau de lumière IR traverse l'échantillon à analyser, la lumière transmise par la cellule qui le contient est dispersée par un prisme ou réseau, qui est l'élément essentiel du monochromateur. Grâce à un détecteur qui transforme le rayonnement en signal électrique, il est ensuite amplifié à l'aide d'un amplificateur. Le spectre IR peut être obtenu à partir d'une substance quelle que soit sa nature physique. Le nombre d'onde exprimé en cm^{-1} est porté en abscisse. La plupart des appareils modernes sont contrôlés par un ordinateur dont le logiciel polyvalent permet une représentation variée des résultats telle que, par exemple, la

transmittance en fonction de la longueur d'onde ou encore l'absorbance en fonction du nombre d'onde [16].

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes [17] :

➤ **Qualitative**

Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé.

➤ **Quantitatives**

L'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupement chimique responsable de l'absorption.

II.4.1.2. Domaine Infrarouge

L'infrarouge est le domaine classique des molécules organiques donnant des informations sur les groupements fonctionnels présents dans une molécule. Les modes de vibration d'un groupement chimique dépendant fortement du reste de la molécule, chaque molécule produit un spectre d'absorption qui lui est caractéristique, véritable empreinte digitale de la molécule. De ce fait, l'infrarouge est surtout utilisé en analyse qualitative. Le but principal d'utilisation de la spectroscopie IR est d'identifier les groupements fonctionnels, ainsi que certaines bandes caractéristiques dans les composés à base d'oxydes [18].

La région infrarouge se divise en trois parties (**Tableau II. 2**) : le proche IR (15600-4000 cm^{-1}), le moyen (4000- 400 cm^{-1}) et l'IR lointain (400- 40 cm^{-1}). Chacune de ses trois parties nécessite l'usage de sources, systèmes de détection et diviseurs de faisceaux spécifiques.

Le domaine infrarouge entre 4000 et 400 cm^{-1} correspond au domaine de vibration des molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. La position des bandes d'absorption dépend en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leurs masses. Alors pour un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier ce matériau [9].

Tableau II. 2. Les domaines du spectre infrarouge [19]

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

II.4.2. Diffraction des rayons X

II.4.2.1. Introduction

La diffraction des rayons X est l'une des méthodes les plus utilisées dans la caractérisation des matériaux. Elle permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins. Comme les rayons X sont diffractés de façon différente par les éléments du réseau suivant la construction de ce dernier, l'irradiation de la matière par des rayons X permet de connaître sa nature cristallographique. Par ailleurs, elle permet d'avoir accès à des informations physiques sur les cristaux, notamment leur taille et leur orientation. Elle se décline sous différents principes et techniques [17].

II.4.2.2. Principe de l'analyse

La poudre, constituée d'une infinité de grains (cristallites), est bombardée par un faisceau de rayon X monochromatique de longueur d'onde connue produit grâce à une anticathode de cuivre. Le rayonnement émis est défini par un système de fentes (fentes Soller) et de fenêtres situées avant et après l'échantillon. Ce dernier est placé sur un porte échantillon qui tourne d'un mouvement uniforme autour d'un axe situé dans son plan (cercle goniométrique), permettant ainsi d'augmenter le nombre d'orientations possibles des plans réticulaires (hkl). Les particules étant orientées au hasard, il y aura toujours une famille des plans donnant lieux à la diffraction, c'est à dire pour lesquels la relation de BRAGG est vérifiée [20]:

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

Ou λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X incident,

n : Nombre entier,

θ : Angle de diffraction,

d_{hkl} : Distance interréticulaire caractérisant la famille de plans repérée par les indices h, k, l

La figure II.6 montre les éléments principaux d'un diffractomètre automatique.

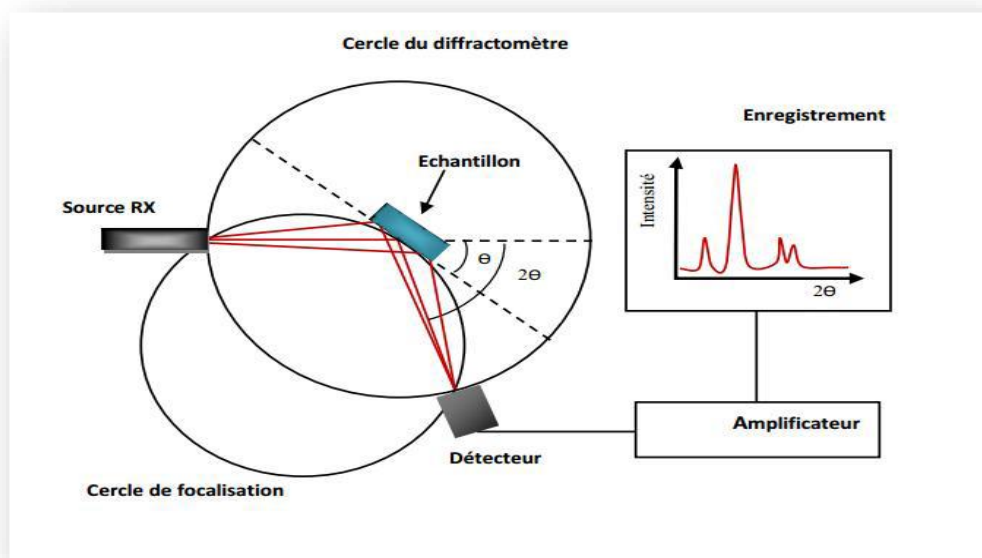


Figure II.6: Schéma représentant les éléments principaux d'un diffractomètre automatique

II.4.2.3. L'appareillage

L'appareil utilisé pour la diffraction des rayons X est un diffractomètre en poudre de type Miniflex600 (**Figure II.7**) qui est située dans le laboratoire de physique des couches minces à l'université Mohamed Khider Biskra en utilisant le rayonnement K_{α} d'une anticathode en cuivre dont la longueur d'onde, $\lambda=1.54056\text{\AA}$ et il fonctionne sous tension de 40 kV et un courant de 0.04A. Les profils des raies seront mesurés à l'aide d'un système automatique de comptage point par point avec un pas de 0.02° pendant un temps de comptage de 2 secondes sur un domaine angulaire compris entre 10° - 90° [5].



Figure II.7 : Diffractomètre de type Miniflex600.

Une autre information que l'on peut obtenir de l'analyse par diffraction de RX, est la taille moyenne des cristallites ou longueur de cohérence. Il existe plusieurs méthodes pour l'évaluer. La plus connue est la méthode de Scherrer [21,22].

Dans tous les cas, on considère la valeur de la largeur à mi-hauteur du pic (**Figure.II.8**). On peut évaluer la taille moyenne des cristallites en appliquant la relation suivante :

$$D_{DRX} = \frac{k * \lambda}{FWHM * \cos \theta}$$

avec :

D_{DRX} : taille des cristallites du pic considéré,

k : facteur de correction d'élargissement instrumental (voisin de 1 (0,9)),

λ : longueur d'onde du rayonnement X,

FWHM : largeur à mi-hauteur du pic de diffraction à Θ

Θ : angle de diffraction

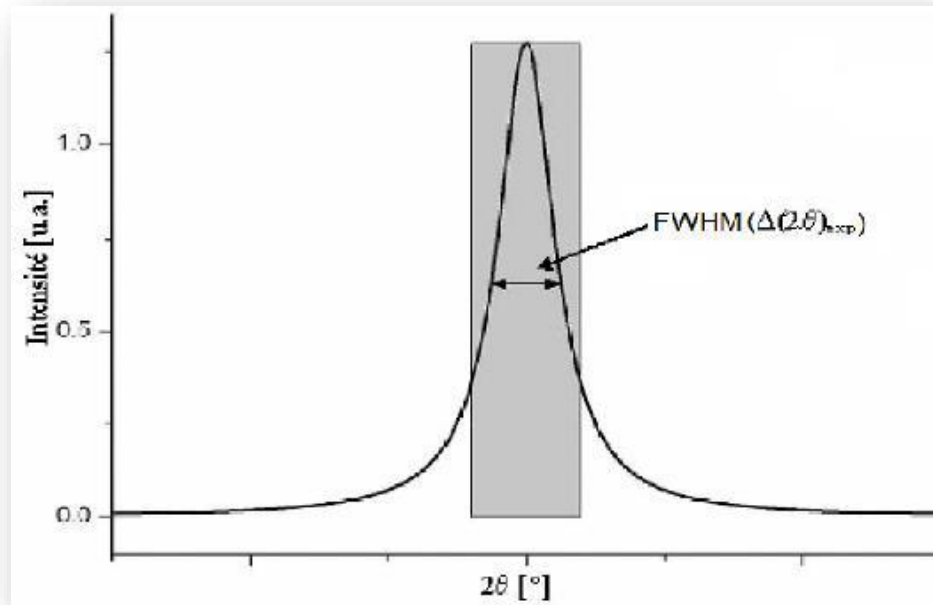


Figure II.8: Principe de détermination de la grandeur cristallites [6].

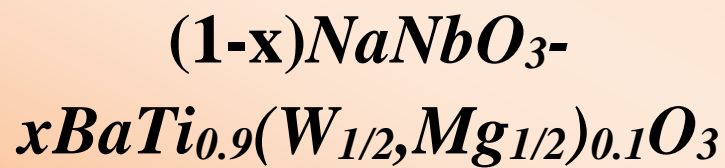
Références Bibliographiques

- [1] **L. Smart et E. Moore**, Introduction à la chimie du solide, 107, Masson, Paris, (1997).
- [2] **P. Boch**, Matériau et processus céramiques, 143, Hermès science Europe LTD, (2001).
- [3] **B. Guiffard**, Elaboration et caractérisation des céramiques ferroélectriques de type PZT fluorés, Thèse doctorat, INSA de Lyon, France, (1999).
- [4] **F. Kahoul**, Elaboration et caractérisation de céramiques PZT dopé et détermination de la frontière morphotropique (FMP), thèse de doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra, (2013).
- [5] **Z.Chabira et Z.Selma** , Effet de dopage par le samarium (sm) sur les propriétés structural et morphologique dans les matériau de type BNT dopé .Mémoire de mestre .Université Biskra .(2019)
- [7] **H .Abdenouche et K.Hassaint**, Détermination de la limite de substitutions dans le système $\text{SrTiO}_3\text{-NaF-MgF}$, Mémoire de master .Université Béjaia. (2014).
- [8] **Z. Necira**, Étude de système quaternaire $x\text{PbZrO}_3\text{-yPbTiO}_3\text{-zPb(Mg}_{1/3}, \text{Nb}_{2/3})_{1/2}\text{O}_3\text{-zPb(Ni}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{1/2}\text{O}_3$ près de la frontière morphotropique de phase(FPM) ,thèse de doctorat .Université Biskra .(2018) .
- [9] **M. Abba**. Synthèse, caractérisation et étude Des propriétés Piézo-électriques des céramiques de type PZT : $\text{Pb}_{1-y}\text{La}_y[\text{Zr}_x\text{Ti}_z (\text{Mo}_{1/3}\text{In}_{2/3})_{1-(x+z)}]_{1-y/4} \text{O}_3$.thèse doctorat .Université Biskra ,(2013) .
- [10] **B. Guiffard**, Elaboration et caractérisation des céramiques ferroélectriques de type PZT fluorés, Thèse doct, INSA de Lyon (1999).
- [11] **A. Elmsbahi**, Elaboration par voie sol-gel et Etude Physico-chimique et diélectrique de PbTiO_3 Dopé au calcium et au lanthane. Thèsedoct, UniversitéSidiMohemed Ben AbdellahFès (2006).
- [12] **G. Shirane, R. Nathans, O. Steinsvoll and H.A. Alperin**, Phys. Rev. Lett 15 (1965)

Références Bibliographiques

- [13] **M. Dupeux**, Aide-Mémoire science des matériaux, Dunod, Paris (2004).
- [14] **B.Djellali**, Elaboration de caractérisation d'un céramique diélectrique a base palygorskite , thèse de master .Université Boumerdes ,(2016) .
- [15] **H .Korichi** , Synthèse et caractérisation d'une nouvelle solution solide de type pyrochlore de formule $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$:application catalytique,thèse de magister .Université Oran ,(2014) .
- [16] **N.B. Colthup, L.H. Daly et S.E. Wiberley**, introduction to infrared and raman spectroscopy, 3e éd. newyork: academic press, (1990).
- [17] **L.Djoudi** , Synthèse et propriétés d'oxydes mixtes à base de Lanthane, Aluminium et Nickel ,thèse de doctorat .Université Biskra,(2016) .
- [18] **CH.Lebbel et A. Lahlouhi**, Synthèse et caractérisation structurale de la solution solide $(\text{Na}_{0.5},\text{Bi}_{0.5})\text{Ba}_{0.9-x}\text{Mg}_{0.1}\text{TiO}_3$, thèse de mestre .Université Biskra, (2019).
- [19] **D. A. Skoog, F. James. Holler, T. A. Nieman**, Principe d'analyse instrumental, ed. De Boeck, Paris (2003).
- [20] **S.BenAbdallah** , Etude physico-chimique d'un oxyde mixte, thèse de master .Université Biskra,(2019) .
- [21] **Hanawalt , J.D, Rinn, H .W,andFrevel, L.K**, Chemical Analysis by X-Ray Diffraction, Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition, 10(9), pp. 457-512, (1938) .
- [22] **A.KhorsandZak,W.H.Abd .Majid** , Characterization and X-ray peak broadening analysis in PZT nanoparticles prepared by modified sol–gel method, Ceramics International, 36, pp. 1905–1910 ,(2010).

**Chapitre III :Synthèses
et caractérisation
structurale de la
solution solide**



III.1. INTRODUCTION

Après la présentation des méthodes principales d'élaboration et de caractérisation des céramiques dans le chapitre précédent. Dans ce chapitre nous exposerons les protocoles expérimentaux d'élaboration des matériaux NaNbO₃, BaTi_{0.9}(W_{1/2}, Mg_{1/2})_{0.1}O₃ et la solution solide 0.6NaNbO₃-0.4BaTi_{0.9}(W_{1/2}, Mg_{1/2})_{0.1}O₃ par voie solide. Les différents composés obtenus ont été caractérisés par DRX et FTIR.

III.2. SYNTHÈSE ET CHOIX DES MATÉRIEAUX

Les céramiques que nous avons choisies pour cette étude ont des formules chimiques suivantes :

- NaNbO₃ ; abrégée NN
- BaTi_{0.9}(W_{1/2}, Mg_{1/2})_{0.1}O₃ ; abrégée BWMT
- 0.6NaNbO₃-0.4BaTi_{0.9}(W_{1/2}, Mg_{1/2})_{0.1}O₃ ; abrégée NN- BWMT

Avant de synthétiser nos compositions choisies, on a étudié leurs stabilités. Le tableau III.1 montre les différentes compositions que nous allons synthétiser et les résultats de calcul de chaque condition de stabilité.

Tableau III.1: Résultats de chaque condition de stabilité d'une pérovskite

Les solutions solides	Conditions géométriques (t)	Conditions d'électroneutralité
NN	0.96	6
BWMT	1.055	
NN- BWMT	Cette composition dépend de la stabilité des deux compositions NN et BWMT	

Chapitre III : Synthèses et caractérisation structurale de la solution solide (1-x) NaNbO₃-xBaTi_{0,9}(W_{1/2}, Mg_{1/2})_{0,1}O₃

D'après Poix, la structure pérovskite est stable si : $0,8 \leq t \leq 1,0$ et cela est vérifié dans les compositions choisies. Donc on peut synthétiser ces compositions car toutes les compositions obéissent aux conditions de stabilité d'une pérovskite.

III.2.1. Les produits de départ

Les oxydes de bases utilisés dans la synthèse de nos échantillons sont : Na₂CO₃, NbO₅, BaCO₃, TiO₂, MgO, WO₃.

Le tableau ci-dessous résume les caractéristiques des produits de départ.

Tableau III.2 : Les caractéristiques des produits de départ

Produits commercialisés		Masse molaire g/mole	Degré de pureté %	Fournisseur	
Produits de base	Matrice (1)	Na ₂ CO ₃	105,988	99,8	BIOCHEM
		Nb ₂ O ₅	265,82	99,5	STREM CHEMICALS
	Matrice (2)	BaCO ₃	197,34	99	BIOCHEM
		TiO ₂	79,87	99	BIOCHEM
Dopants		MgO	40,30	98-100,5	BIOCHEM
		WO ₃	231,84	99,8	Alfa Aesar

La fabrication des céramiques se fait en plusieurs étapes comme on peut voir sur l'organigramme de la **figure III.1**.

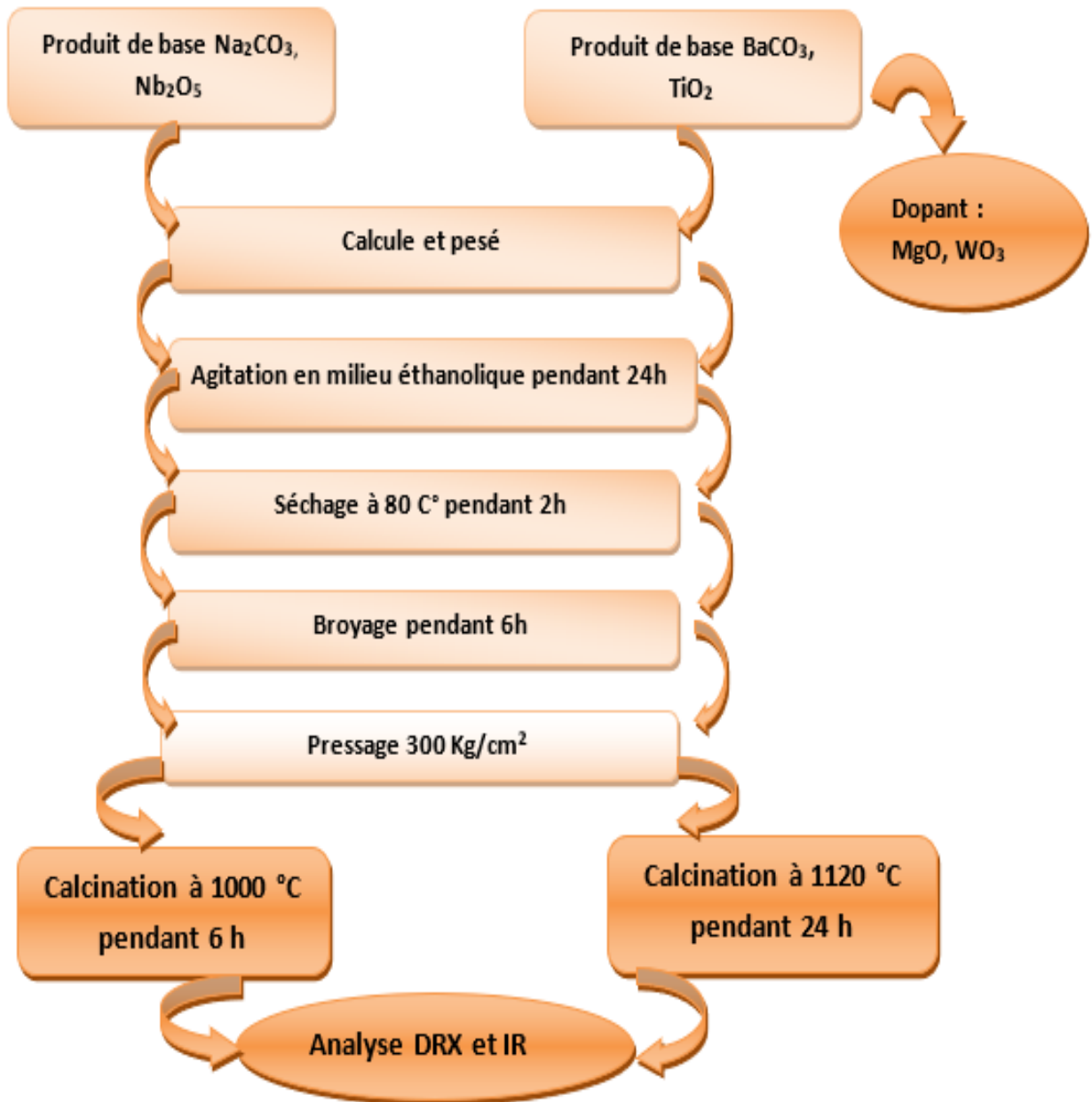


Figure III.1 : Les étapes de préparation et de caractérisation de la solution solide NaNbO₃ et BaTi_{0.9}(W_{1/2}, Mg_{1/2})_{0.1}O₃

III.2.2. Préparation des poudres

Les poudres ont été élaborées par voie solide. Ce procédé présente l'avantage d'être facile à mettre en œuvre et peu coûteux. Il consiste à faire réagir, à haute température, un mélange d'oxyde des éléments du matériau à élaborer. L'élaboration des poudres se fait en trois principales étapes :

➤ Mélange et broyage

Les oxydes et les carbonates nécessaires à la synthèse d'un mélange d'environ 5g sont pesés suivant les quantités stœchiométriques, prévues par l'équation de réaction, à l'aide d'une balance électronique (**Figure III.2**).



Figure III.2 : Balance électronique.

Pour obtenir un mélange homogène, les poudres de départ sont diluées avec un peu d'éthanol et par l'intermédiaire d'un agitateur magnétique (**figure III.3**) on facilite l'étape d'homogénéisation du mélange et cela pendant 24 heures (matrice 1 et matrice 2).

Chapitre III : Synthèses et caractérisation structurale de la solution solide (1-x) NaNbO₃-xBaTi_{0.9}(W_{1/2}, Mg_{1/2})_{0.1}O₃



Figure III.3: Agitation par un agitateur magnétique.

Le mélange est ensuite séché pendant deux heures à 80°C dans une étuve (**figure III.4**). Il faut noter que notre choix de l'éthanol s'est basé sur le fait que ceci possède un point d'évaporation bas, ce qui facilite le séchage et ne réagit avec aucun produit du mélange.



Figure III.4 : Etuve.

Enfin, la poudre est broyée dans un mortier en verre pendant six heures (**figure III.5**) ; le broyage a pour but d'obtenir une granulométrie la plus fine possible.



Figure III.5 : Broyage par mortier en verre.

➤ **Mise en forme et calcination**

Pour faciliter les réactions à l'état solide, cette poudre est compactée sous forme de pastilles de 1,2g de masse l'aide d'une presse manuelle à une pression de 300 Kg /cm² à avec un moule qui donne la forme cylindrique aux pastilles de diamètre fixe (13 mm) (figure III.6).

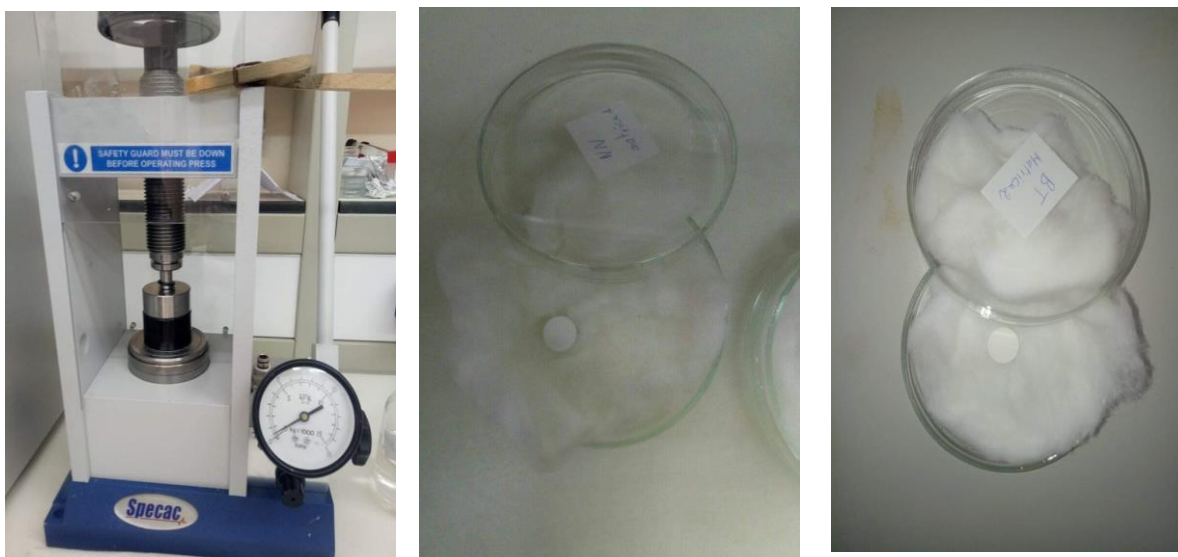


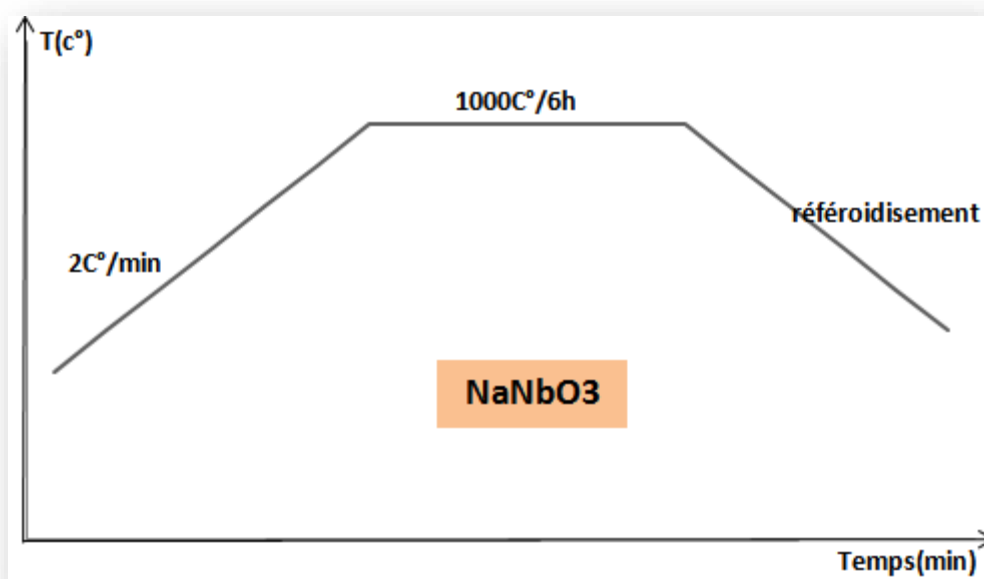
Figure III.6: Outil de Compactage.

La poudre NaNbO₃ est calcinée à 1000°C pendant 6 heure et BaTi_{0.9} (W_{1/2}, MgO_{1/2})_{0.1}O₃ est calcinée à 1120 C° pendant 24 heure dans un four(Nabertherm-D 2804-Lilienthal/Bremen) programmable avec une vitesse de chauffage de 2°C/min (figure III.7).



Figure III.7: Outil de calcination.

Le cycle thermique de calcination de la solution solide broyée est mentionné dans la (figure III.8) suivante



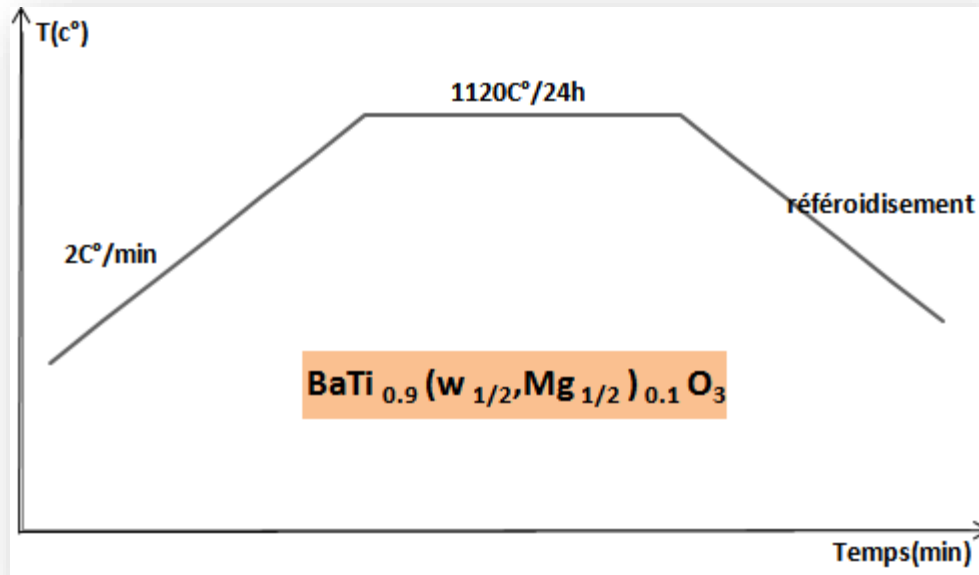


Figure III.8 : Schéma de cycle thermique de calcination des solution solides

NaNbO₃ et BaTi_{0.9}(W_{1/2}, Mg_{1/2})_{0.1}O₃

III.3. PRÉPARATION LE MÉLANGE NN-BWMT

III.3.1. Préparation des mélanges xBaTiO₃+-(1-x) NaNbO₃

La préparation des mélanges x BWMT + (1-x) NN (Fig.III.9) avec x=0.4. La préparation des mélanges. L'élaboration des échantillons céramiques comprend quatre étapes : a) la préparation des mélanges initiaux, b) broyage 6h, c) la mise en forme des comprimés par pressage à froid sous une pression de 250 MPa et enfin d) densification des comprimés par calcination à une température à 1130°C pendant 6h heures respectivement.

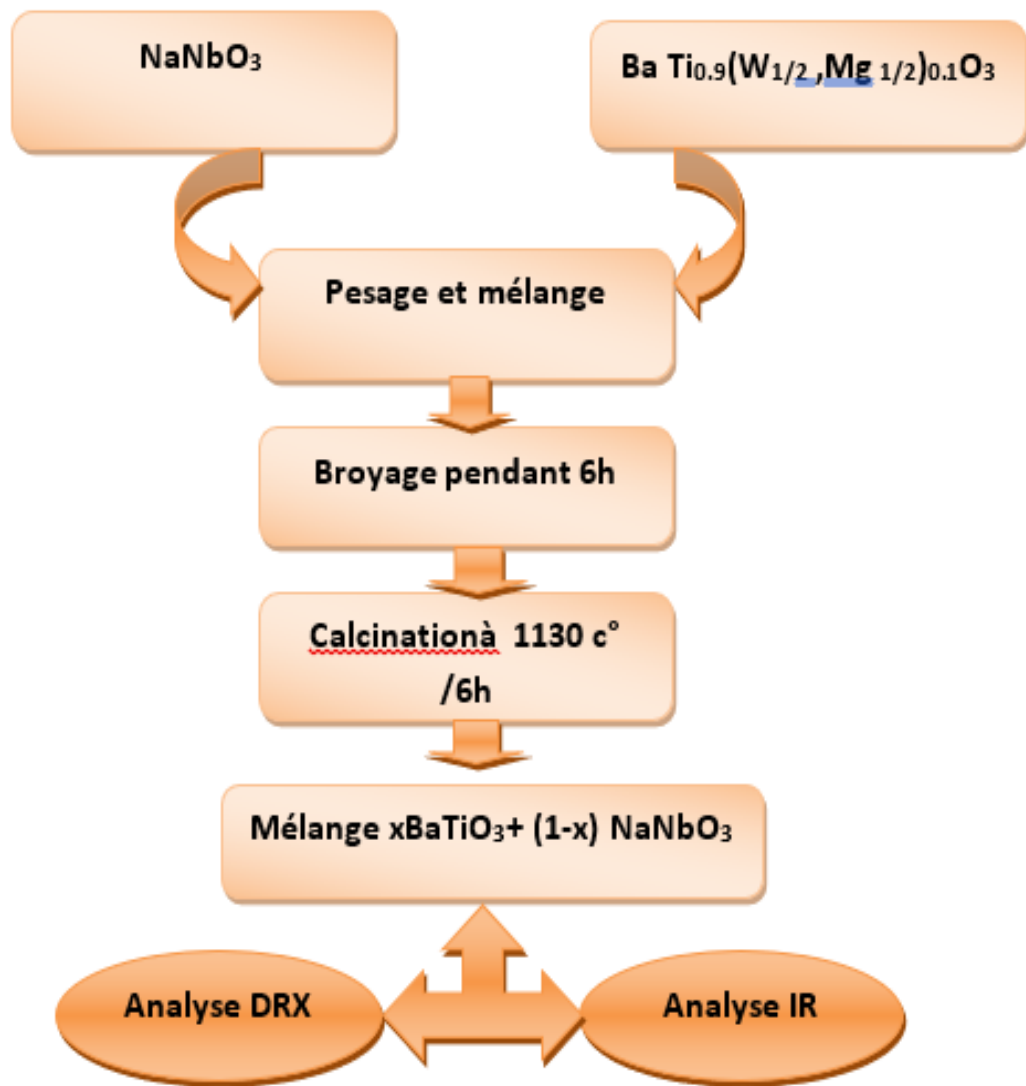


Figure III.9 : Procédé de préparation de mélange $x\text{BaTiO}_3 + (1-x)\text{NaNbO}_3$.

On note que le cycle thermique de calcination de la solution solide **NN-BWMT** broyée est mentionné dans la (Figure III.10) suivante :

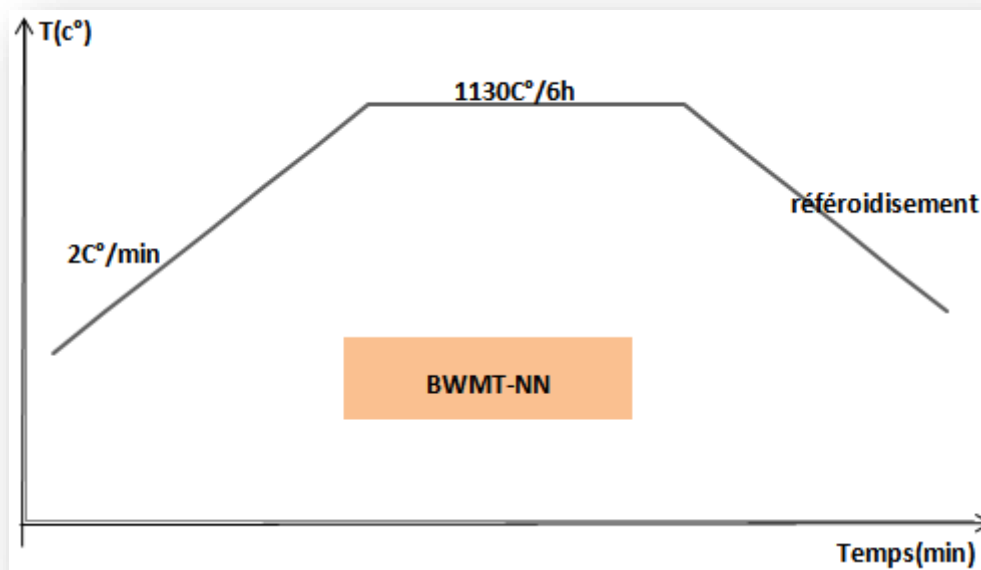


Figure III.10 : schéma de cycle thermique de calcination de mélange BWMT-NN.

III.4. CARACTÉRISATION STRUCTURALE DES POUDRES CALCINÉES

III.4.1. Analyse par spectrométrie infrarouge (IR)

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR: Fourier Transformed Infra Red Spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon analysé.

Dans les céramiques de structure pérovskite, l'étude des spectres d'absorption en infrarouge permet d'identifier les bandes B-O et O-B-O de la structure ABO₃, confirmant ainsi la formation de la phase pérovskite recherchée[1]. L'étude par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier a été effectuée sur la poudre NaNbO₃ est calcinée à 1000°C, BaTi_{0.9}(W_{1/2}, MgO_{1/2})_{0.1}O₃ est calcinée à 1120°C et le mélange NN-BWMT calcinés à 1130°C.

Les échantillons à analyser se présentent sous forme de pastille. Elles sont préparées par un mélange de 0,2 g de KBr (desséché) et 0,001 g de l'échantillon qui est broyé dans un mortier en agate et ensuite comprimé par une presse hydraulique. L'échantillon NaNbO₃ et BaTi_{0.9}(W_{1/2}, MgO_{1/2})_{0.1}O₃ ensuite mélange NN-BWMT.

La figure III.11, présente le spectre d'absorption infrarouge de la poudre NaNbO₃ calcinés à 1000°C, pendant 6h, la poudre BaTi_{0.9}(W_{1/2}, Mg_{1/2})_{0.1}O₃ calcinés à 1120°C, pendant 24h, et le mélange NN-BWMT calcinés à 1130°C, pendant 6h.

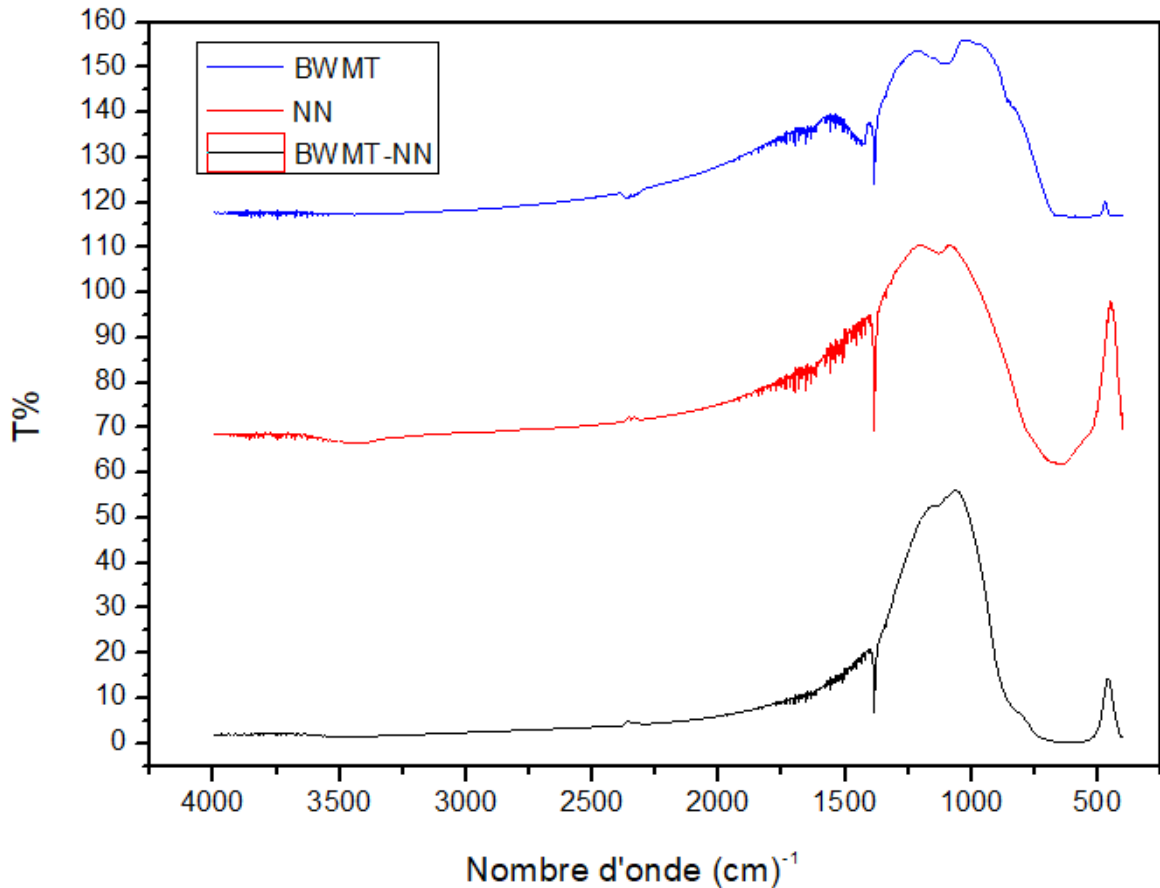


Figure III.11 : Spectres d'absorptions IR pour les différentes compositions NaNbO₃ calcinés à 1000°C, BaTi_{0.9}(W_{1/2}, Mg_{1/2})_{0.1}O₃ calcinés à 1120°C et le mélange NN-BWMT calcinés à 1130°C.

Dans les spectres on remarque l'existence des bandes de vibration qui sont :

- ✓ Une bande d'absorption entre [600 cm⁻¹-640 cm⁻¹] qui est caractéristique à la vibration de la liaison métal-oxygène pour la structure pérovskite [2].
- ✓ Une bande fine vers 1385 cm⁻¹ peut être attribuée à des espèces de surface carbonatée présente à la surface de la pastille l'origine de cette contamination est probablement la pollution en hydrocarbure de l'atmosphère
- ✓ On observe dans le spectre d'absorptions IR de la composition NaNbO₃ une bande aux alentours de 3435 cm⁻¹ peut être attribuée à la bande de vibration de l'eau (O-H) [3].

III. 4.2. Caractérisation structurale de NN par DRX

La figure III.1, représentent le diffractogramme de la composition NaNbO₃ abrégée (NN) calcinées à 1000°C pendant 6 heures. Il est comparé avec la fiche ASTM du composé prototype N° 00-033-1270, (Fig. III.12).

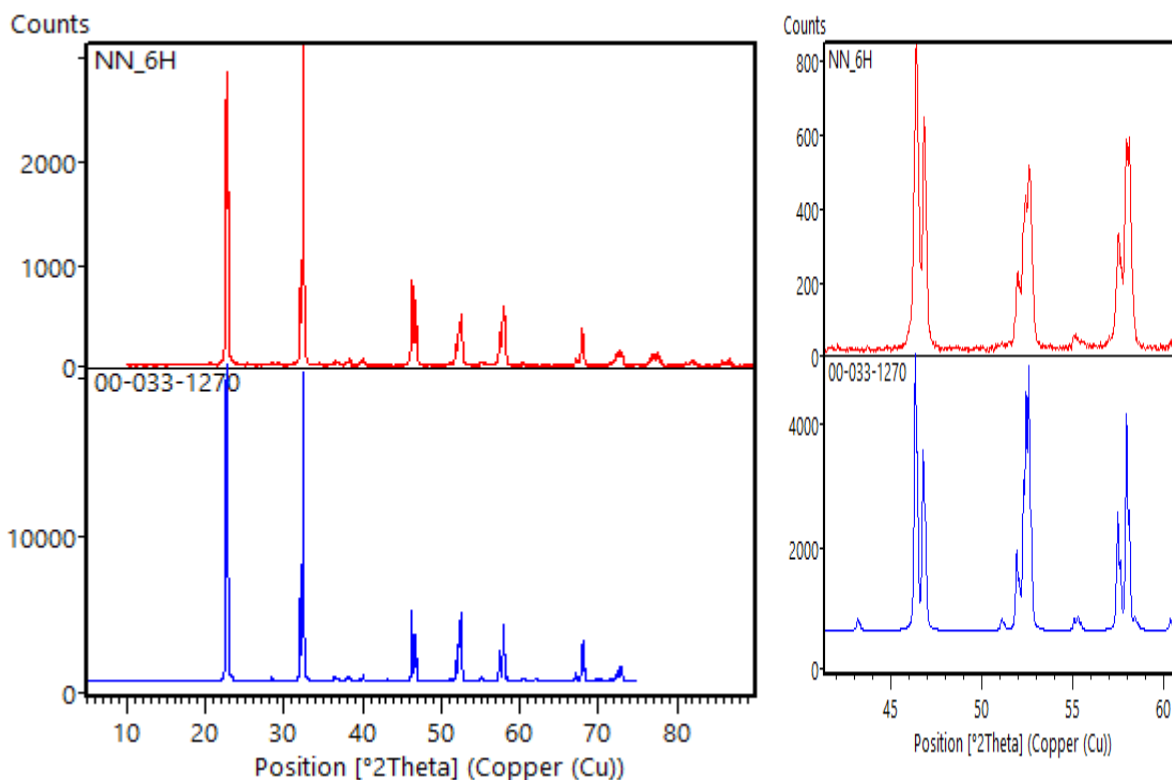


Figure. III.12 : Comparaison du diffractogramme de l'échantillon NaNbO₃ avec la fiche ASTM N° (00-033-1270).

L'analyse de ces spectres montre que nos poudres cristallisent dans une phase de type pérovskite surtout les pics caractéristiques de la phase sont présents et aucune phase parasite n'est présente. Ainsi, notre composé cristallise dans un système Orthorhombique. Les paramètres de maille théoriques et calculés avec Celref sont rapportés dans le tableau III. 3. On peut remarquer que ces valeurs sont très proches de ceux théoriques.

**Chapitre III : Synthèses et caractérisation structurale de la solution solide
(1-x) NaNbO₃-xBaTi_{0.9}(W_{1/2}, Mg_{1/2})_{0.1}O₃**

Tableau III.3 : Les paramètres de maille et le volume de NN

Paramètre	Théorique	Calculer
a (Å)	5.5719	5.5657
b (Å)	15.5574	15.5341
c (Å)	5.5109	5.5083
Alpha (°)	90.00	90.00
Beta(°)	90.00	90.00
Gamma(°)	90.00	90.00
Volume de maille (10⁶pm³)	477.71	475.58

III.4.3. Caractérisation structurale Titanates de baryum dopé BaTi_{0.9}(W_{1/2}, Mg_{1/2})_{0.1}O₃ abrégée BWMT par DRX

La figure III.13, donne le diffractogramme de l'échantillon BWMT préparé par voie solide et calciné à 1120 c° pendant 24h

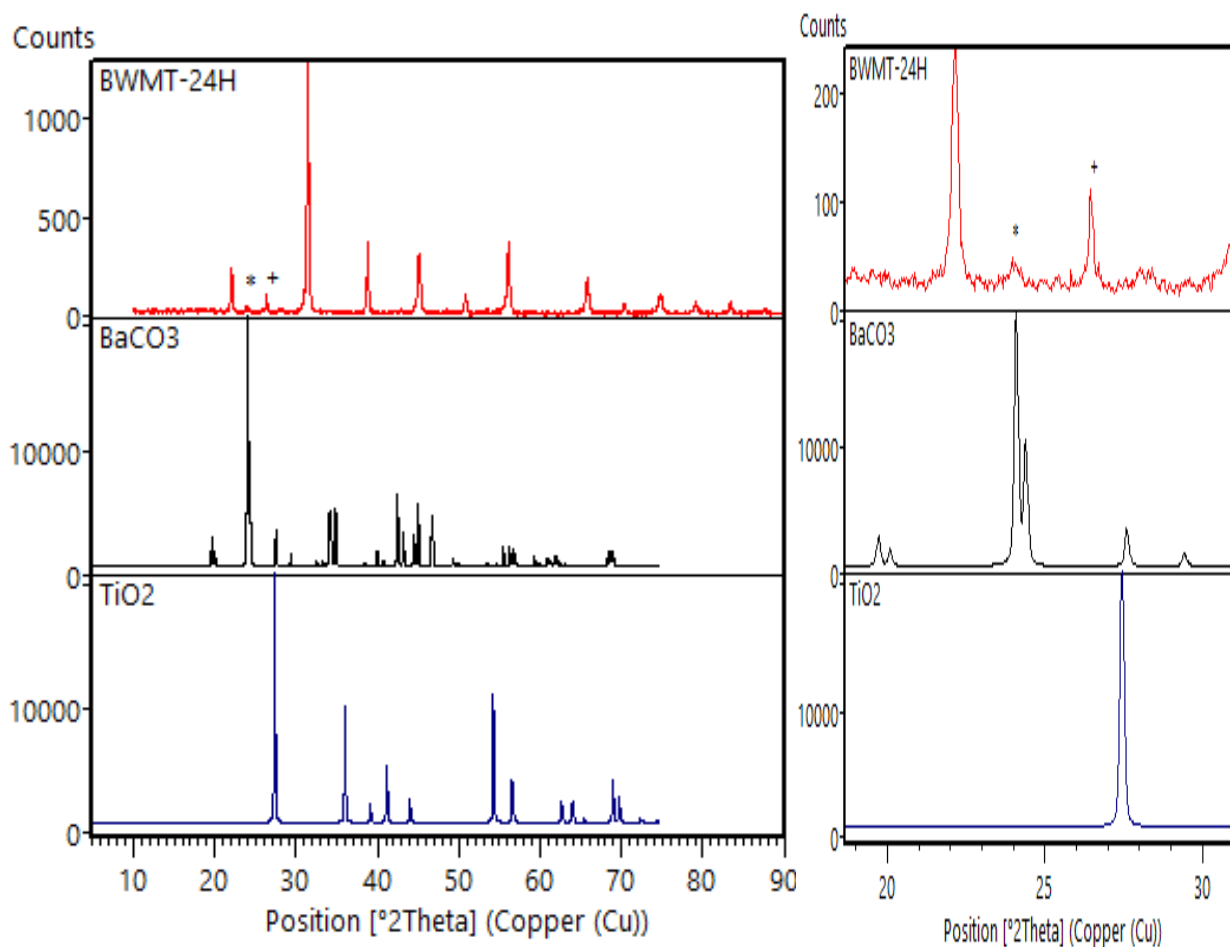


Figure. III. 13 : Comparaison du diffractogramme de l'échantillon BWMT avec les fiches ASTM de TiO₂ et BaCO₃.

La comparaison entre les fiches ASTM N° 00-021-1276 et 00-041-0373 qui correspondent respectivement au TiO₂ et BaCO₃ et le diffractogramme de l'échantillon BWMT, nous indique la disparition totale de TiO₂ par contre on observe la présence des traces des carbonates de baryum (pic situé à $2\theta = 24^\circ$ indiqué par une étoile sur la figure III.13).

A partir de la figure III. 14, la comparaison entre les fiches ASTM N° (01-075-0583, 01-079-2263, 01-085-0368, 01-081-2200) de la pérovskite BaTiO₃ et le diffractogramme de l'échantillon BWMT, montre que la poudre cristallise dans une phase de type pérovskite et tous les pics caractéristiques de cette phase sont présents.

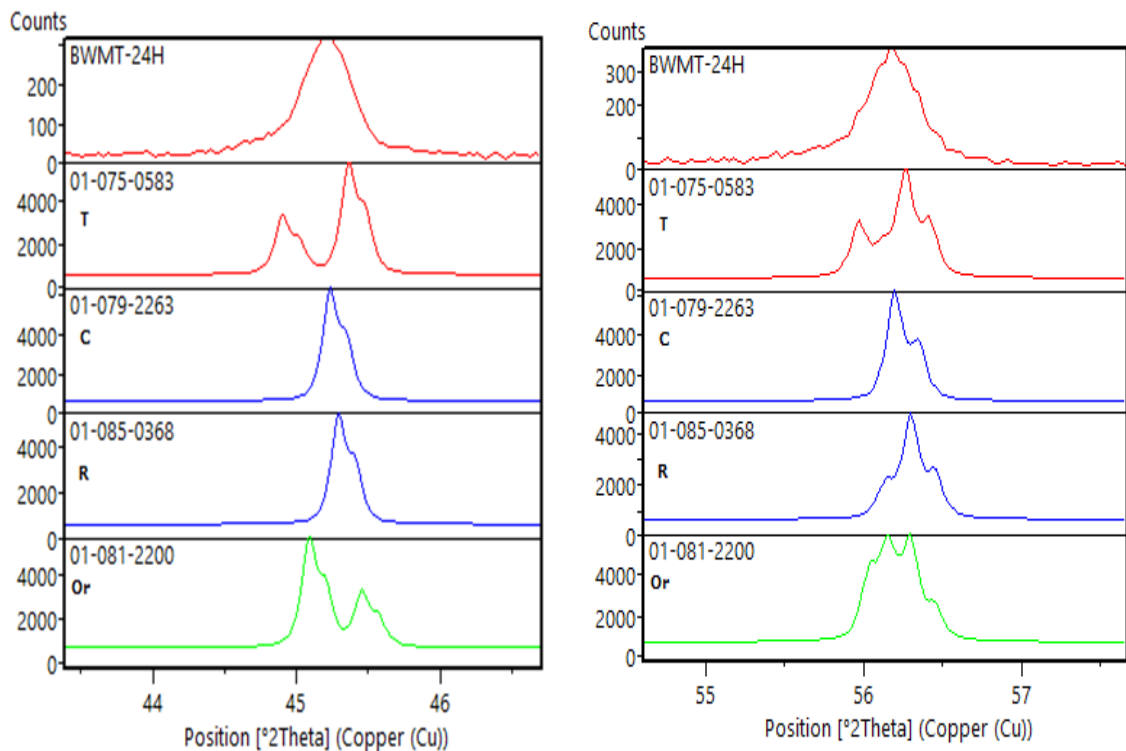
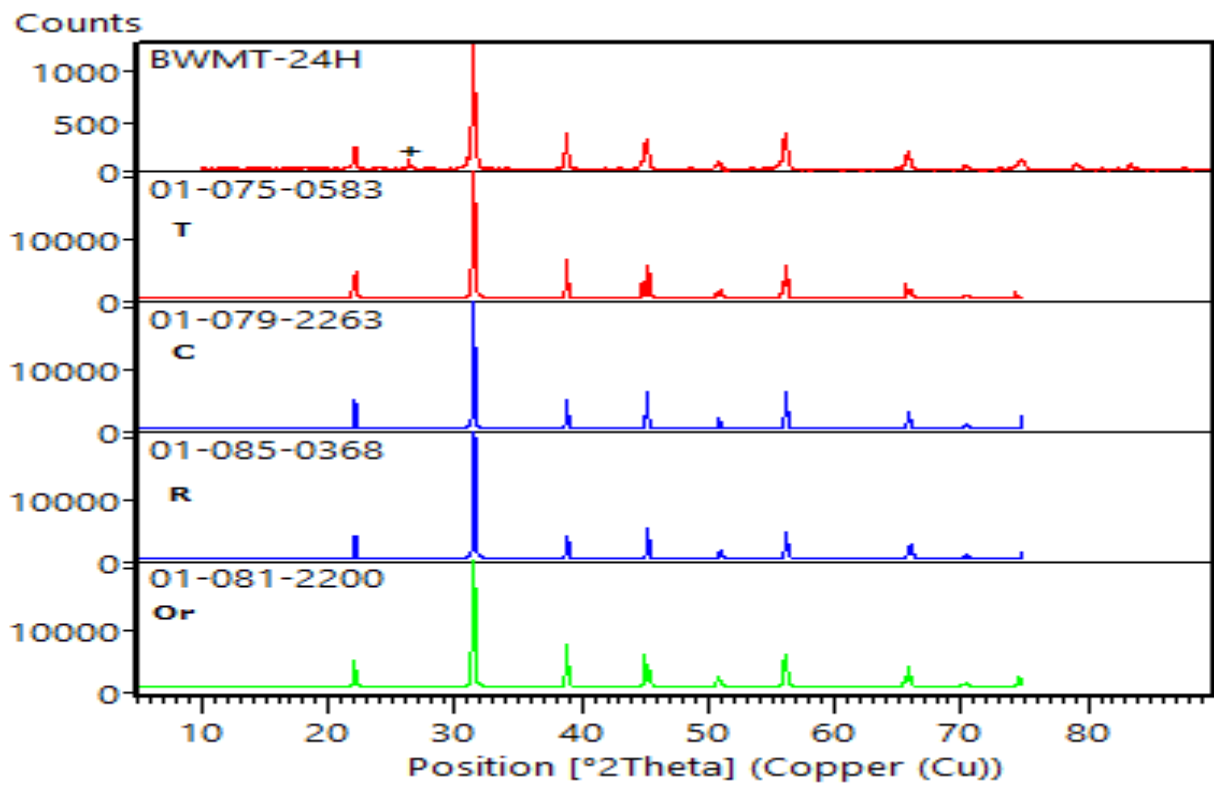


Figure III.14. Comparaison du diffractogramme de l'échantillon BWMT, avec les fiches ASTM de la pérovskite BaTiO₃.

Chapitre III : Synthèses et caractérisation structurale de la solution solide (1-x) NaNbO₃-xBaTi_{0.9}(W_{1/2}, Mg_{1/2})_{0.1}O₃

L'unicité du pic situé dans l'intervalle [44°,46°] et le pic situé dans l'intervalle [55°,57°] montrent sans ambiguïté que le matériau obtenu est de symétrie cubique.

On note aussi la présence d'un pic parasite (indiqué par un signe plus) sur la figure III. 13 et 14 et 15) qui peuvent être attribués à la phase BaWO₄ (fiche ASTM N° 00-043-0646).

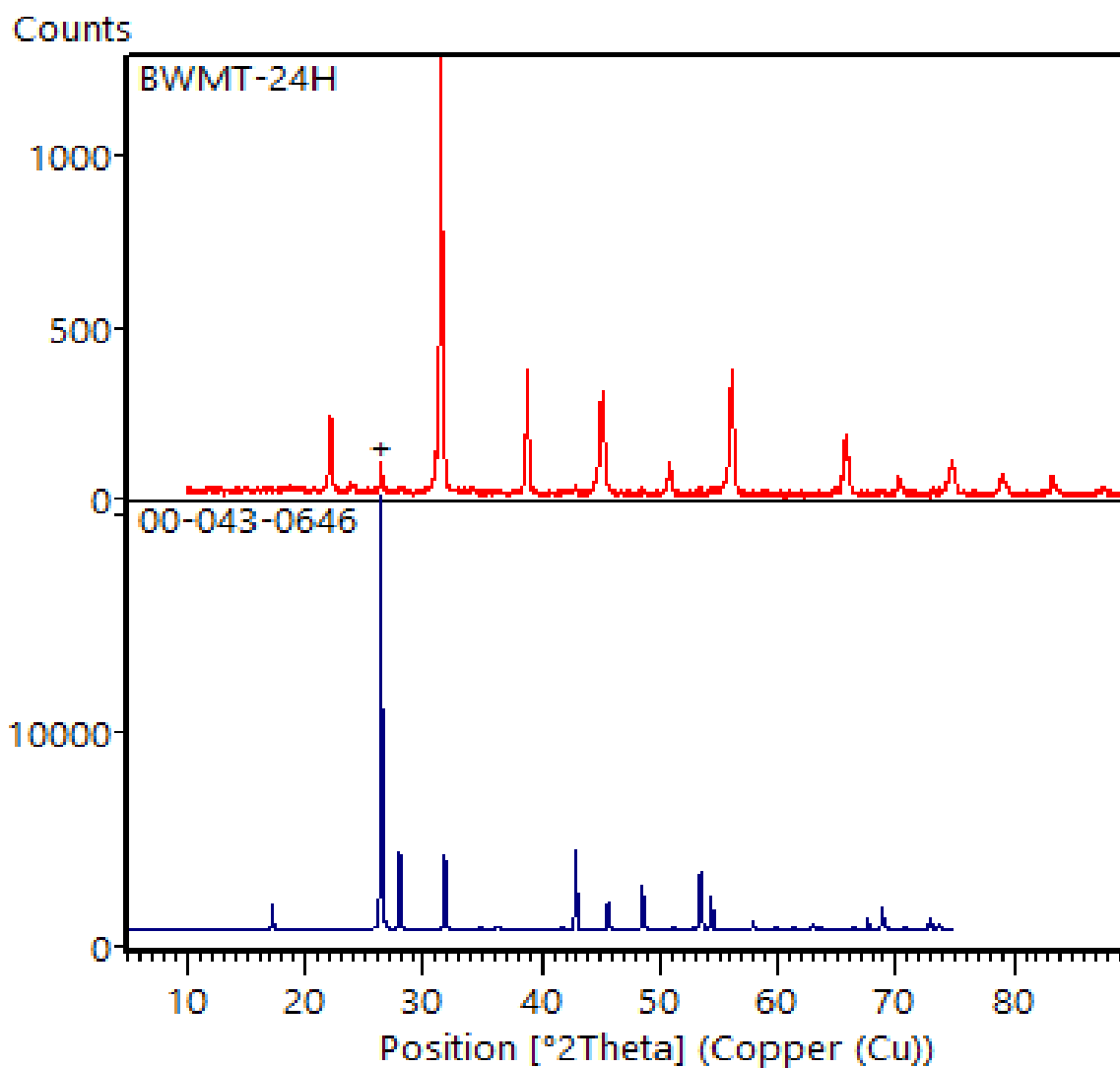


Figure III.15 : Comparaison du diffractogramme de l'échantillon BWMT avec la fiche ASTM N° (00-043-0646).

Les paramètres de maille théoriques et calculés avec Celref sont rapportés dans le tableau III. 4. On peut remarquer que ces valeurs sont très proches.

Tableau III.4: Les paramètres de maille et le volume de BWMT

Paramètre	Théorique	Calculer
a (Å)	4.006	4.0074
b (Å)	4.006	4.0074
c (Å)	4.006	4.0074
Alpha (°)	90.00	90.00
Beta(°)	90.00	90.00
Gamma(°)	90.00	90.00
Volume de maille (10⁶pm³)	64,29	64.36

III.4.4. Caractérisation structurale de la solution solide 0.6NaNbO₃-0.4BaTi_{0.9}(W_{1/2},Mg_{1/2})_{0.1}O₃ par DRX

La Figure III.16, montre les diffractogrammes (DRX) des poudres des trois compositions pour pouvoir identifier les différences après cette combinaison. Le diffractogramme de la solution 0.6NN-0.4BWMT indiqué la présence d'une structure pérovskite pure (aucune phase secondaire n'est détectée) et bien cristallisée en raison de la bonne définition des pics de diffraction. La phase obtenue est de symétrie cubique comme celle de BWMT avec un déplacement léger des angles de diffractions vers les grandes valeurs des angles (2θ).

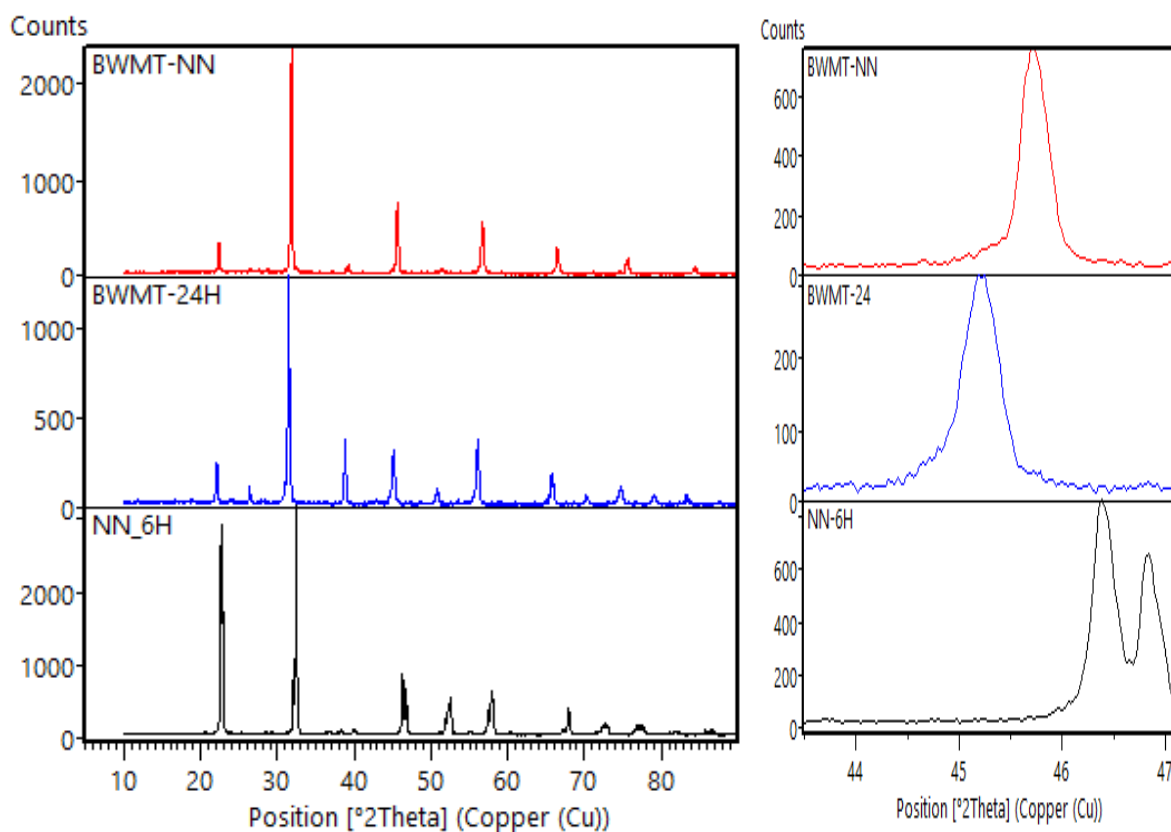


Figure III.16 : Les diffractogrammes (DRX) des BWMT, NN et 0.6NN-0.4BWMT.

Les paramètres de maille calculés avec Celrefen fonction de la composition x sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau III.5 : Variation de paramètre a et le volume de la maille fonction de la composition x

Composition	Paramètre de maille a (Å)	Volume de maille (10 ⁶ pm ³)
0.6NN-0.4BWMT	3.9661	62.39
BWMT	4.0074	64.36

On remarque qu'il y a une croissance des paramètres et du volume de la maille lorsqu'on se rapproche de BWMT pur.

III.4.5. Détermination

La taille moyenne des cristallites est calculée par l'équation de Debye-Scherrer. Cette équation, c'est le lien entre la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics de spectre de diffraction de rayons X avec la taille moyenne des grains. Selon cette formule, des pics plus larges indiqueraient que les grains sont plus petits et vice versa.

Les valeurs des tailles des cristallites sont reportées dans le tableau III.6.

Tableau III.6 : La taille des cristallites des différentes compositions

Phase cristallines	Taille des cristallites (nm)
NN	91.54
0.6NN-0.4BWMT	46.67
BWMT	39.97

On constate que la taille des cristallites diminue lorsqu'on se rapproche de BWMT pur.

Références Bibliographiques

[1] **K .Megherbi, S. Ferhat**, Influence de la température de frittage sur les propriétés structurales et physiques dans le système ternaire PLZT-FZS. Mémoire de Master, Université Mohamed Khider, Biskra, Algérie (2019).

[2] **B. Doreir**, « synthèse, étude structural et caractérisation des céramiques PZT de type pérovskite $Pb_{1-x}Ca_x[(Zr_{0.33}TiO_{0.43})_{0.75}Sb_{0.25}]O_3$ » Mémoire de magister, Université de Constantine, (2012).

[3] **M. Zhang, X. D. Wang, F. M. Wang, I. M. Vilanirho, W. C. Li**, « Preparation and ferroelectric properties of PZT fibers » ceramics international, 31(2), P 281-286, (2005).

A large, orange, arrow-shaped graphic pointing to the right, centered on the page. The arrow has a slight 3D effect with a darker orange shadow on its top and left edges.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail constitue une contribution à l'étude de matériaux ferroélectriques exempts de plomb dont l'importance est en train de devenir de plus en plus grande pour des raisons à la fois de santé publique et d'environnement. Il s'agit ici, d'élaborer des matériaux céramiques NaNbO_3 substitués par le titanate de baryum $\text{BaTi}_{0.9}(\text{W}_{1/2}, \text{Mg}_{1/2})_{0.1}\text{O}_3$ afin d'obtenir des matériaux piézoélectriques exempts de plomb susceptibles de remplacer avantageusement les céramiques PZT dans certaines applications particulières.

Nous nous sommes d'abord intéressés à la synthèse des matériaux sans plomb choisies par la méthode classique (solide) ensuite leurs caractérisations structurales en utilisant deux techniques expérimentales la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie infra rouge à transformée de fourrier (FTIR). Cette étude a permis d'identifier les différents points suivants :

- Le spectre DRX de NaNbO_3 montrent que la poudre cristallise dans une structure type pérovskite pure avec la symétrie orthorhombique.
- Le spectre DRX de BWMT présente la structure pérovskite et cristallise dans un système cubique.
- Les paramètres de maille ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$) et le volume (V), calculés par le programme Cellref, sont pratiquement proches de ceux théoriques.
- Les résultats d'analyse structurale du système binaire (0.6NN-0.4 BWMT) confirment qu'il est d'une symétrie cubique.
- La taille des cristallites des différentes compositions diminue lorsqu'on se rapproche de BWMT pur.
- L'analyse infrarouge (IR) pour les différentes compositions montre la présence d'une bande de vibration entre $[600\text{cm}^{-1} - 640\text{cm}^{-1}]$ caractéristique de la liaison métal-oxygène de la structure pérovskite.

Résumé

Durant ces vingt dernières années, une activité de recherche très importante a été dédiée à l'étude de composés céramiques piézoélectriques sans plomb, susceptibles de remplacer les céramiques PZT dans certaines applications particulières en électronique.

L'objectif principal de cette étude est la synthèse des pérovskites NaNbO_3 et $\text{BaTi}_{0.9}(\text{W}_{1/2}, \text{Mg}_{1/2})_{0.1}\text{O}_3$ par la méthode céramique dans le but d'élaborer la solution solide 0.6NaNbO_3 - $0.4\text{BaTi}_{0.9}(\text{W}_{1/2}, \text{Mg}_{1/2})_{0.1}\text{O}_3$ et l'étude structural de ces matériaux.

Les résultats ainsi obtenus nous ont révélés que, le système NaNbO_3 cristallise dans la phase orthorhombique et les deux systèmes $\text{BaTi}_{0.9}(\text{W}_{1/2}, \text{Mg}_{1/2})_{0.1}\text{O}_3$ et 0.6NaNbO_3 - $0.4\text{BaTi}_{0.9}(\text{W}_{1/2}, \text{Mg}_{1/2})_{0.1}\text{O}_3$ dans la phase cubique.

L'analyse infrarouge (IR) pour les différentes compositions montre la présence d'une bande de vibration entre $[600\text{cm}^{-1} - 640\text{cm}^{-1}]$ caractéristique de la liaison métal-oxygène de la structure pérovskite.

Mots clé : Matériaux céramique, Piézoélectrique, Pérovskite, DRX, IR.

Abstract

During the last twenty years, a very important research activity has been dedicated to the study of lead-free piezoelectric ceramic compounds, capable of replacing PZT ceramics in certain particular applications in electronics.

The main objective of this study is the synthesis of the perovskites NaNbO_3 and $\text{BaTi}_{0.9}(\text{W}_{1/2}, \text{Mg}_{1/2})_{0.1}\text{O}_3$ by the ceramic method in order to develop the solid solution 0.6NaNbO_3 - $0.4\text{BaTi}_{0.9}(\text{W}_{1/2}, \text{Mg}_{1/2})_{0.1}\text{O}_3$ and the structural study of these materials.

The results thus obtained revealed to us that, the NaNbO_3 system crystallizes in the orthorhombic phase and the two systems $\text{BaTi}_{0.9}(\text{W}_{1/2}, \text{Mg}_{1/2})_{0.1}\text{O}_3$ and 0.6NaNbO_3 - $0.4\text{BaTi}_{0.9}(\text{W}_{1/2}, \text{Mg}_{1/2})_{0.1}\text{O}_3$ in the cubic phase.

Infrared (IR) analysis for the different compositions shows the presence of a vibration band between $[600\text{cm}^{-1} - 640\text{cm}^{-1}]$ characteristic of the metal-oxygen bond of the perovskite structure.

Keywords : Ceramic materials, Piezoelectric, Perovskite, DRX,