



Université Mohamed Khider de Biskra  
Faculté des sciences exactes et science de la nature et de la vie  
Science de la matière

## MÉMOIRE DE MASTER

Science de la matière  
Filière de Chimie  
Chimie des matériaux

---

Présenté et soutenu par :

**Boudibi Louiza et Chabbi Fatima Zohra**

Le :

# Effets des conditions de synthèse sur les propriétés structurales de la composition $\text{NaNbO}_3$ - $\text{BaTi}_{0,9}(\text{W}_{1/2}, \text{Mg}_{1/2})_{0,1}\text{O}_3$

---

### Jury :

Dr	Fettah Asma	Grade	Université Med Kider Biskra	Président
Dr	Madoui Nadia	Grade	Université Med Kider Biskra	Examineur
Dr	Abdessalem Noura	Grade	Université Med Kider Biskra	Rapporteur

Année universitaire : 2020-2021

# Remerciement

*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 Dr **Fettah Asma** 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 Dr Madoui Nadia 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 Khider-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 :

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

La tendresse, à mon père (**Boudibi Bachir**) 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 (**Gagui Hemama**)

♥A mes frères :**Samir,Fayçal.**

♥A mes sœurs : **Fatima,Yasmine,Leila,Ritedje.**

et mon binômes de la vie ma sœur et ma jumelle Chabbi Fatima Zohra

♥A mes très chères amies :selsabil N, Kaouther G, Amina S,KHadidja K,

Sara H, Hana B,

A toute la promo de 2 éme année master chimie des matériaux 2021.

***Boudibi Louiza***

# *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,

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

à vous ma mère (**Houia Fatiha**)

♥A mes frères :**Mustafa,Oussama, Mouhamed,Islam.**

et mon binômes de la vie ma sœur et ma jumelle **Boudibi Louiza**

♥A mes très chères amies :selsabil N, Kaouther G, AminaS,

KHadidja K,Sara H, Hana B,

A toute la promo de 2<sup>ème</sup> année master chimie des matériaux 2021.

***Chabbi Fatima Zohra***

## Liste des figures

### Chapitre I

<b>Figure I.1</b> : Illustration des effets Piézoélectriques d'un matériau en céramique :	2
a) Effet direct    b) effet inverse.	2
<b>Figure I.2</b> : Piézoélectricité du Quartz naturel à l'équilibre (a) et avec une force appliquée (b).	3
<b>Figure I.3</b> : exemple de céramiques traditionnelles	4
<b>Figure I.4</b> : Deux façons de représenter la structure pérovskite idéale.	5
<b>Figure I.5</b> : Directions des déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre.	5
<b>Figure I.6</b> : Les distances qui lient le paramètre de maille de la pérovskite cubique $ABO_3$ aux rayons ioniques.	7
<b>Figure I.7</b> : Transitions successives du $BaTiO_3$	11
<b>Figure I.8</b> : Phases quadratique et cubique dans le $BaTiO_3$ .	12

### Chapitre II

<b>Figure II.1</b> : Etapes de synthèse des céramiques par voie solide.	17
<b>Figure II.2</b> : Agitation en milieu éthanolique.	18
<b>Figure II.3</b> : L'étuve.	18
<b>Figure II.4</b> : Un mortier (broyage)	18
<b>Figure II.5</b> : La presse utilisée pour la préparation des pastilles.	19
<b>Figure II.6</b> : Un four programmable.	20
<b>Figure II.7</b> : Le cycle thermique de calcination.	20
<b>Figure II.8</b> : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier	21
<b>Figure II.9</b> : Spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier FTIR-Shimadzu8400S.	22
<b>Figure II.10</b> : Diffractomètre de type :Rigaku Miniflex600	24
<b>Figure II.11</b> : Principe du diffractomètre à poudre	24
<b>Figure II.12</b> : Principe de détermination de la grandeur cristallites	26

### *Chapitre III*

<b>Figure III.1 :</b> Les étapes de préparation et de caractérisation de la solution solide $\text{NaNbO}_3$ et $\text{BaTi}_{0.9}(\text{W}_{1/2}, \text{Mg}_{1/2})_{0.1} \text{O}_3$	29
<b>Figure III.2 :</b> Balance électronique	30
<b>Figure III.3:</b> Agitation par un agitateur magnétique	30
<b>Figure III.4 :</b> Étuve	31
<b>Figure III.5 :</b> Broyage par mortier en verre	31
<b>Figure III.6:</b> Outil de Compactag	32
<b>Figure III.7:</b> Outil de calcination	32
<b>Figure III.8 :</b> Spectre d'absorption IR pour les différentes compositions calcinées à $1000^\circ\text{C}$ , $1120^\circ\text{C}$ (protocole2) et $1130^\circ\text{C}$ (protocole1)	34
<b>Figure III.9 :</b> Diffractogrammes des deux compositions BWMT et NN Comparant à ce de la référence	35
<b>Figure III.10 :</b> Les diffractogrammes (DRX) des BWMT, NN et NN-BWMT synthétisé par le protocole 1	36
<b>Figure III.11 :</b> Comparaison du diffractogramme de l'échantillon NN- BWMT synthétisé par le protocole 2avec les fiches ASTM des oxydes de bases	37
<b>Figure III. 12 :</b> Diffractogramme de NN- BWMT synthétisé par le protocole 2calciné à $1000^\circ\text{C}$ et $1120^\circ\text{C}$ comparé à ce NN- BWMT synthétisé par le protocole 1	38
<b>Figure III. 12 :</b> Diffractogramme de NN- BWMT synthétisé par le protocole 2 Est comparé à ce de la fiche ASTM N°01-070-1150	39
<b>Figure III. 13 :</b> Comparaison entre la largeur de pic situé dans l'intervalle $[31^\circ, 34^\circ]$ s pur les trois composition	40

## *Liste des Tableaux*

### **Chapitre I**

<b>Tableau I.1</b> : Evolution des structures cristallines en fonction de t	8
<b>Tableau I.2</b> : Les degrés d'oxydation	11
<b>Tableau. I.3</b> : Evolution thermique des caractéristiques cristallographiques de $\text{NaNbO}_3$	13

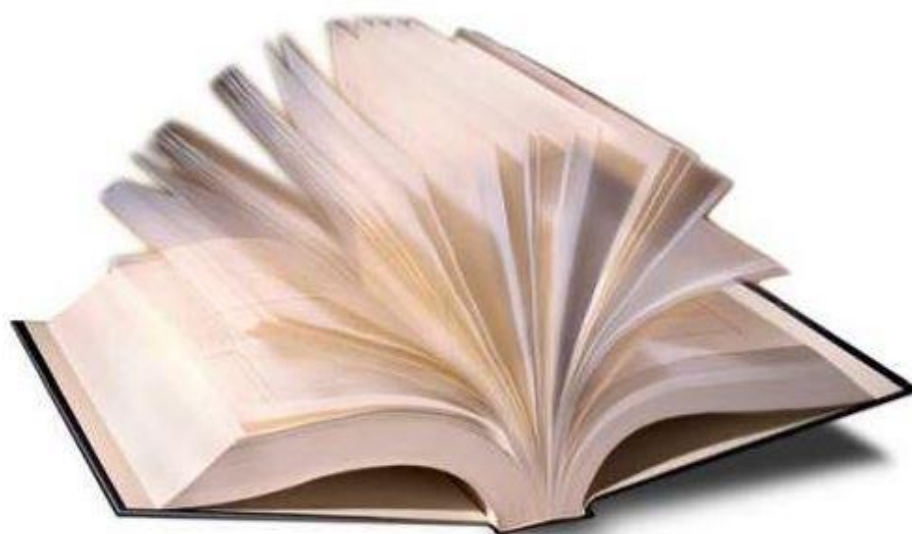
### **Chapitre II**

<b>Tableau II.1</b> : Les domaines du spectre infrarouge.	22
---	----

### **Chapitre III**

<b>Tableau III.1</b> : Les caractéristiques des produits de départ	28
<b>Tableau III.2</b> : les paramètres de maille et le volume de NN- BWMT synthétisé par le protocole 1 et 2.	39
<b>Tableau III.3</b> : La taille des cristallites des différentes compositions	40

# *Table des matières*





# Sommaire

Remerciement

Dédicace

Liste des figures

Liste des tableaux

Sommaire

**Introduction générale.....1**

## **Chapitre I Généralités**

**I.1. Introduction .....2**

**I.2. Définitions .....3**

I.2.1. Les céramiques ..... 3

I.2.2. La piézoélectricité ..... 3

I.2.2.1. Définition ..... 3

I.2.2.2. La piézoélectricité naturelle..... 4

**I.3-Classification des matériaux céramiques.....4**

I.3.1. Les céramiques traditionnelles ..... 4

I.3.2. Les céramiques techniques..... 5

**I.4. Généralités sur la structure pérovskites.....5**

I.4.1. Description de la structure pérovskite ..... 5

I.4.2. Distorsions de la structure idéale ..... 6

**I.5. Conditions de stabilité de structure pérovskite .....7**

I.5.1. Condition d'électro neutralité..... 7

I.5.2 Condition Stœchiométrique..... 7

I.5.3 Condition Géométrique ..... 8

**I.6. Les types des pérovskites .....9**

I.6.1. Pérovskite tétragonale ..... 9

I.6. 2. Pérovskite Rhomboédrique ..... 10

I.6.3.Pérovskite Orthorhombique ..... 10

I.6.4. Pérovskite monoclinique et triclinique : ..... 10

I.6.5.Polymorphisme : ..... 10

**I.7. Produits de départ .....10**

I.7.1. Produits de base..... 10

I.7.1.1. L'Oxyde de Niobium Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	10
I.7.1.2. Carbonate de sodium NaCO <sub>3</sub> .....	11
I.7.1.3. Dioxyde de titane TiO <sub>2</sub> .....	11
I.7.1.4. Carbonate de baryum BaCO <sub>3</sub> .....	11
I.7.2. Dopants.....	11
I.7.2 .1. L'oxyde de Magnésium MgO.....	11
I.7.2.2. L'oxyde de tungstène WO <sub>3</sub> .....	11
<b>I.8. Etude bibliographique sur les composés BaTiO<sub>3</sub> et NaNbO<sub>3</sub>.....</b>	<b>12</b>
I.8.1. Le titanate de Baryum BaTiO <sub>3</sub> .....	12
I.8.1.1. Les propriétés structurales .....	12
I.8.2. Le Niobate de sodium NaNbO <sub>3</sub> .....	13
I.9.Applications des céramiques piézoélectriques.....	14

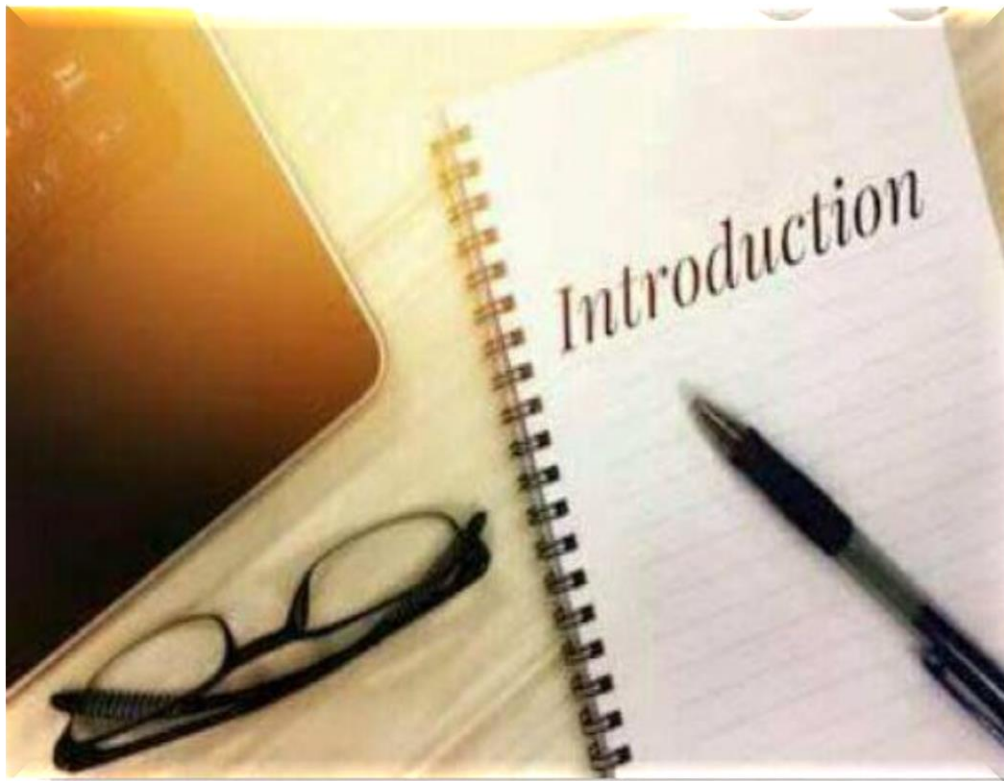
## **Chapitre II            Techniques expérimentales**

<b>II.1. Introduction .....</b>	<b>15</b>
<b>II.2. La méthode céramique .....</b>	<b>16</b>
<b>II.3. Élaboration des céramiques :.....</b>	<b>16</b>
II.3.1. Pesée et agitation.....	17
II.3.2. Etuvage .....	18
II.3.3. Broyage .....	18
II.3.4. La mise en forme .....	19
II.3.5. Calcination .....	19
II.3.5.Le rebroyage .....	20
<b>II.4. Méthodes de caractérisations structurales.....</b>	<b>20</b>
II.4.1.La spectroscopie infrarouge (IR) .....	20
II.4.1.1. Principe de la spectroscopie IR .....	20
II.4.1.2.dispositif expérimentales .....	21
II.4.1.3. appareillage .....	21
II.4.1.4. Domaine Infrarouge .....	22
II.4.2.Diffraction des rayons .....	22
II.4.2.1. L'appareillage et Principe de l'analyse .....	22
II.4.2.2.Analyse par diffraction des rayons X sur poudre .....	24
II.4.2.2.Principe d'obtention des spectres .....	24

**Chapitre III**      **Caractérisation structurale de la solution solide**  
 **$(1-x)NaNbO_3 \cdot xBaTi_{0,9}(W_{1/2},Mg_{1/2})_{0,1}O_3$**

<b>III.1. Introduction.....</b>	<b>27</b>
<b>III.2. Synthèse et choix des matériaux .....</b>	<b>28</b>
III.2.1. Les produits de départ.....	28
III.2.1. Préparation de la solution NN- BWMT par le protocole 1.....	29
III.2.2. Préparation de la solution NN- BWMT par le protocole 2.....	33
<b>III.3. Caractérisations structurales des poudres calcinées.....</b>	<b>33</b>
III.3.1. Analyse par spectrométrie infrarouge (IR).....	33
III.3.2. Caractérisation structurale par DRX.....	35
III.3.2.1. NN- BWMT synthétisé par le protocole 1 .....	35
III.3.2.2. NN- BWMT synthétisé par le protocole 2 .....	36
III.3.3. Détermination de la taille moyenne des cristallites (Équation de Scherrer).....	40
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>41</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>42</b>

# *Introduction générale*



## **Introduction générale**

La solution solide Zircono-Titanate de plomb (PZT), a occupé la première position dans la piézo-céramique pour ses propriétés depuis plus d'un demi-siècle. Toutefois, la teneur de Pb dans PZT est élevée, par conséquent son évaporation au cours du frittage est nocif à la santé humaine et l'environnement de manière générale. [1]

Durant, ces vingt dernières années une activité de recherche a été dédiée à l'étude de composés sans plomb. Parmi les composés émergents, susceptibles de présenter des propriétés adéquates figurent principalement les titanates de bismuth et d'alcalin  $(\text{Na/K})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ . [1]

L'intérêt porté aux oxydes de structure pérovskite  $\text{ABO}_3$ , depuis de nombreuses années, résulte dans la facilité de changer la nature des cations A et B présents dans la structure. Les modifications de ces éléments entraînent un changement des propriétés intrinsèques du matériau laissant ainsi la porte ouverte à toutes sortes de propriétés physiques en fonction de la nature chimique et électronique des atomes A et B. [2]

L'objectif principal de ce travail est l'étude de l'influence de la méthode d'élaboration sur les propriétés structurales de la solution solide  $0.6\text{NaNbO}_3 - 0.4\text{BaTi}_{0.9}(\text{W}_{1/2}, \text{Mg}_{1/2})_{0.1}\text{O}_3$ .

Ce mémoire est donc structuré de la manière suivante :

- ✓ **Chapitre 1** : nous avons expliqué de manière simplifiée 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.
- ✓ **Chapitre 2** : Ce chapitre revient sur le procédé de synthèse, ainsi une présentation des techniques de caractérisations.
- ✓ **Chapitre 3** : Le dernier chapitre est consacré à l'étude structurale de la solution solide  $0.6\text{NaNbO}_3 - 0.4\text{BaTi}_{0.9}(\text{W}_{1/2}, \text{Mg}_{1/2})_{0.1}\text{O}_3$ , nous interprétons les résultats de la caractérisation structurale de cette solution.

**Enfin**, on termine par une conclusion générale qui résume l'essentiel de notre travail.

**Chapitre1 :**

# **Généralités**

## I.1. Introduction

Jusqu'à la première moitié du XX<sup>ème</sup> siècle, la céramique était définie comme l'art de fabriquer des poteries. La céramique peut maintenant être définie comme l'art de fabriquer des objets inorganiques, non métalliques en mettant dans leur processus d'élaboration un traitement thermique à haute température.

Les composés pérovskites intéressent la communauté scientifique depuis de nombreuses années. Ils possèdent, en effet, des propriétés physico-chimiques variées et remarquables, permettant leur intégration dans de nombreux dispositifs, par exemple de télécommunication. Ces matériaux se présentent, selon les applications souhaitées, sous la forme de cristaux, de poudres, de céramiques et aussi de films minces.

Ce premier chapitre se concentrera sur 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. Définitions

### I.2.1. Les céramiques

Le terme céramique évoque souvent des objets rustiques comme des poteries, des briques et des tuiles mais le terme de céramique signifie plus généralement un solide qui n'est ni un métal ni un polymère.[3]

Les céramiques sont des matériaux solides obtenues suite à la mise en forme d'une poudre et un traitement thermique à haute température. Elles sont très dures et très rigides. [2]

### I.2.2. La piézoélectricité

#### I.2.2.1. Définition

Le phénomène de piézoélectricité a été observé pour la première fois en 1817 par l'Abbé René Hauy et a été étudié par les frères Pierre et Jacques Curie en 1880. L'effet piézoélectrique c'est 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. Réciproquement, l'application d'un champ électrique induit une déformation mécanique du matériau. C'est l'effet inverse (**figure I.1**).

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).[2]

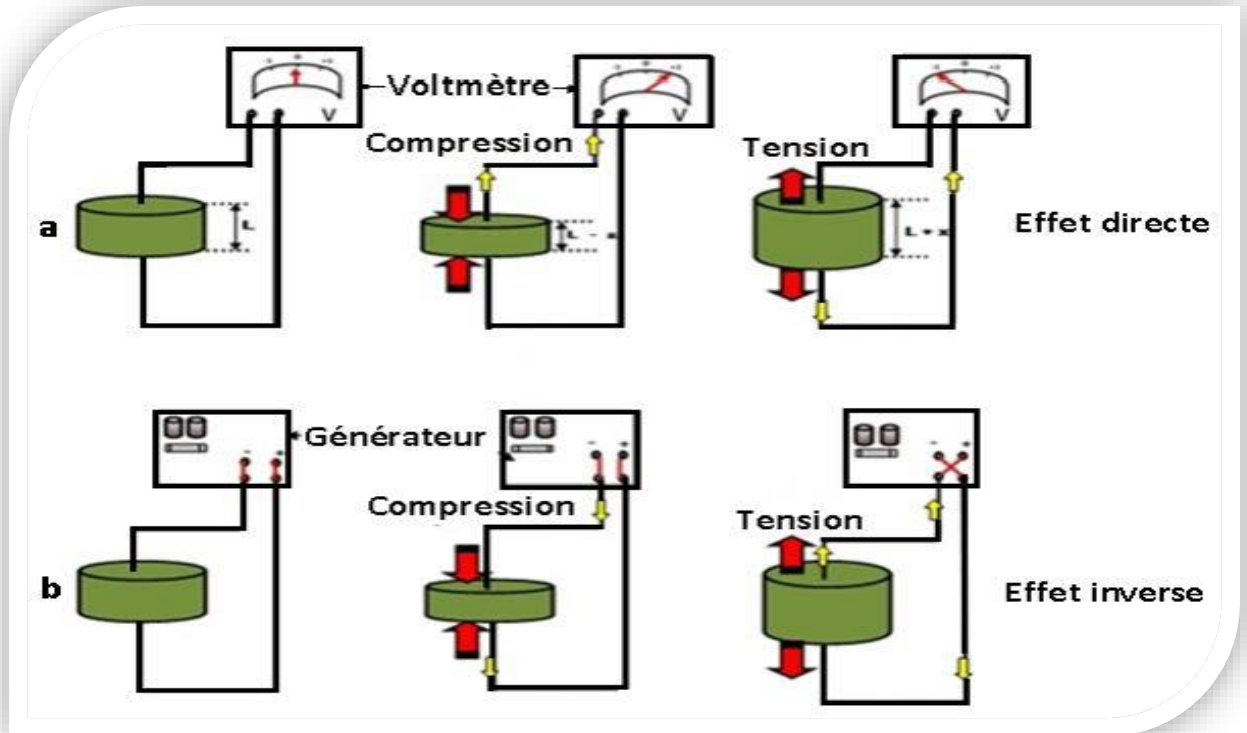


Figure I.1 : Illustration des effets Piézoélectriques d'un matériau en céramique :

a) Effet direct    b) effet inverse.

### I.2.2.2. La piézoélectricité naturelle

Certains cristaux existants naturellement tel que le Quartz sont piézoélectriques. La maille du Quartz est composée d'atomes de Silicium portant une charge électrique positive et d'atomes d'oxygène portant une charge électrique négative. Sur la **figure I.2**, on voit bien qu'en l'absence de déformation, le barycentre des charges positives est confondu avec celui des charges négatives (représenté par le point noir au milieu). Par contre, si l'on applique une force de compression, la maille cristalline se déforme de telle sorte que les barycentres des charges positives et négatives s'écartent. Ainsi, sera créé un dipôle électrique qui, par réaction, va faire apparaître des charges de signes opposés sur les deux électrodes, c'est l'effet piézoélectrique direct. Au contraire, si l'on crée une différence de potentielle entre les électrodes pour y apporter des charges électriques, c'est



alors la maille cristalline qui se déforme pour rétablir l'équilibre des forces électrostatiques, c'est l'effet inverse ou réciproque. [4]

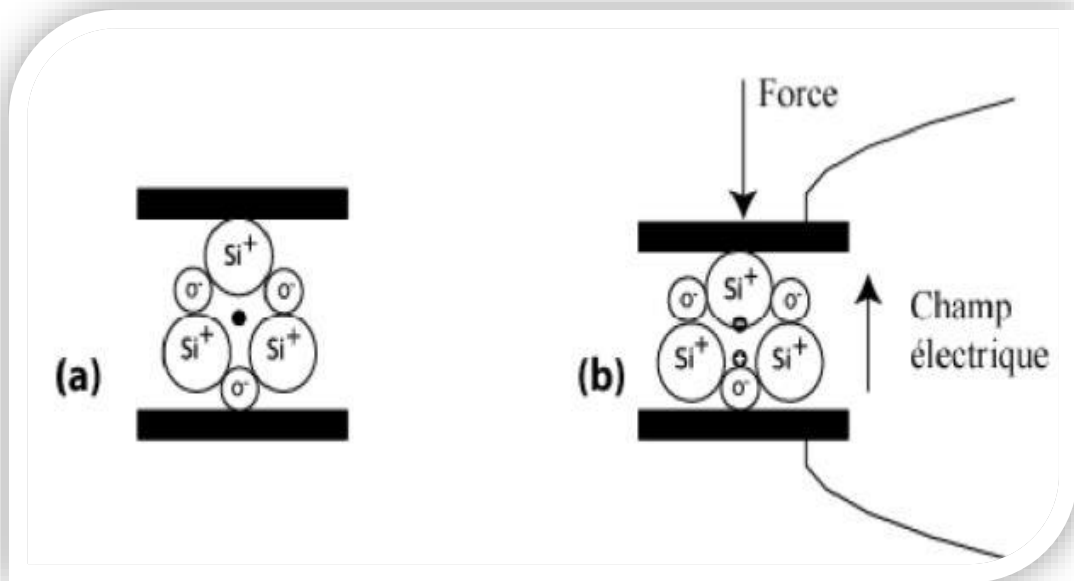


Figure I.2 : Piézoélectricité du Quartz naturel à l'équilibre (a) et avec une force appliquée (b).

### I.3-Classification des matériaux céramiques

#### I.3.1. Les céramiques traditionnelles

Les céramiques sont issues de matières premières naturelles (argile, Kaolin, quartz) et généralement mise en œuvre par coulée, exemples : la faïence, terres cuites (brique de construction), porcelaines (vaisselle, objets décoratifs). (Figure I.6) donne exemple des céramiques traditionnelles. [2]



Figure I.3 : exemple de céramiques traditionnelles

### I.3.2. 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.

Elles sont obtenues le plus souvent par frittage (traitement thermomécanique dans des fours spéciaux, qui provoque la cohésion de granulés de poudre avec un aggloméré préparé à froid) ou par électro-fusion (les oxydes sont coulés directement dans un moule). [2]

## I.4. Généralités sur la structure pérovskites

### I.4.1. Description de la structure pérovskite

De nombreux composés adoptent la structure type pérovskite, cette appellation provenant de celle du minéral  $\text{CaTiO}_3$ . En 1830, le géologue Gustav Rose, qui a été le premier à étudier ce composé naturel, le nomma en l'honneur du Comte Lev Aleksevich von Perovski, célèbre minéralogiste russe. La pérovskite idéale  $\text{ABO}_3$  est décrite dans le groupe d'espace  $\text{Pm-3m}$ . C'est une structure tridimensionnelle dans laquelle le plus petit cation, B, se trouve dans un environnement octaédrique, les octaèdres étant reliés entre eux par les sommets, le cation A, se trouvant au centre de polyèdres de 12 oxygènes, reliés entre eux par des faces carrées. [5]

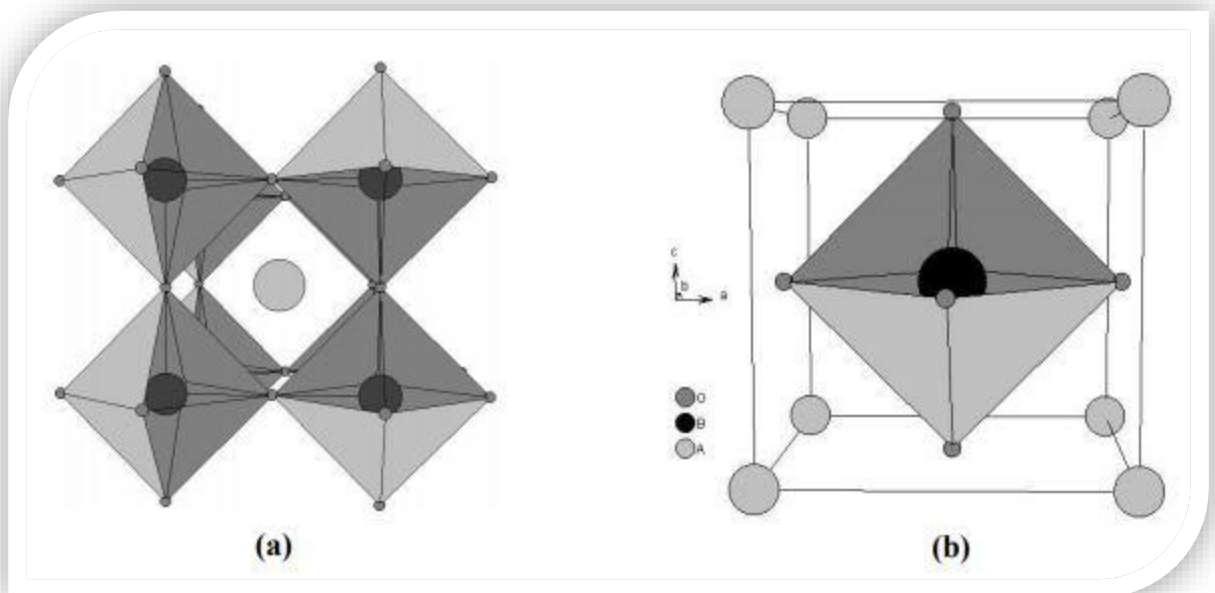


Figure I.4 : Deux façons de représenter la structure pérovskite idéale.

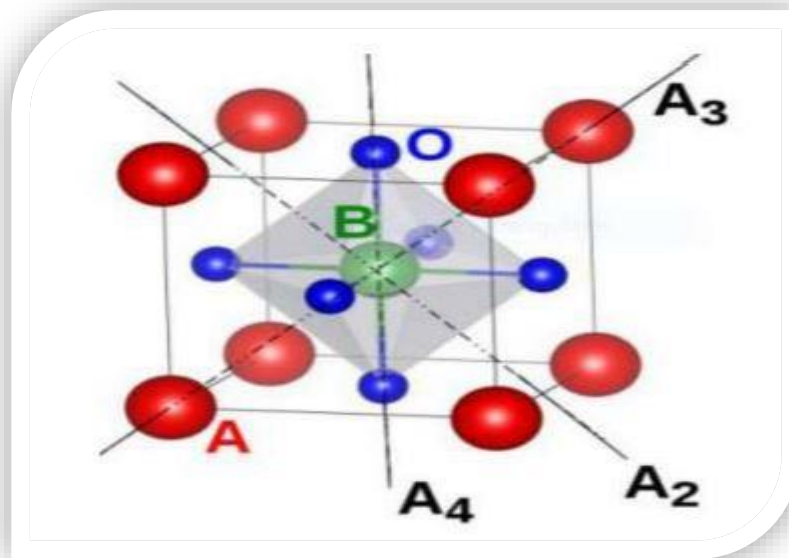
### I.4.2. Distorsions de la structure idéale

La structure idéale est rarement rencontrée. Le plus souvent, on trouve des formes distordues, dans lesquelles la symétrie est abaissée par la rotation des octaèdres  $\text{BO}_6$ .

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 ou même rhomboédrique, dues à une très faible déformation correspondant 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, [6]

c'est-à-dire :

- Les 3 axes d'ordre 4 (L4) dans la phase quadratique.
- Les 6 axes d'ordre 2 (L2) dans la phase orthorhombique.
- Les 4 axes d'ordre 3 (L3) dans la phase rhomboédrique.



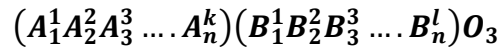
**Figure I.5: Directions des déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre.**

## I.5. Conditions de stabilité de structure pérovskite

La stabilité de la structure pérovskite dépend essentiellement des trois conditions suivantes : [2]

### I.5.1. Condition d'électro neutralité

Soit le composé de structure pérovskite suivant :



Les cations A et B doivent satisfaire :

$$\sum_i^n X_{Ai} Z_{Ai} + X_{Bj} Z_{Bj} = 6$$

Où :

- $X_{Ai}$ : fraction de moles du cation  $A_i$ .
- $X_{Bj}$ : fraction de moles du cation  $B_j$ .
- $Z_{Ai}$ : nombre de valence du cation  $A_i$ .
- $Z_{Bj}$ : nombre de valence du cation  $B_j$ .

### I.5.2 Condition Stœchiométrique

- $\sum_{i=1}^n X_{Ai} = 1$  ;  $0 \leq X_{Ai} \leq 1$
- $\sum_{j=1}^m X_{Bj} = 1$  ;  $0 \leq X_{Bj} \leq 1$

### I.5.3 Condition Géométrique

En considérant les ions comme des sphères rigides, il est possible, dans une structure pérovskite idéale, de relier le paramètre de la maille cubique aux rayons ioniques par la relation :

$a = 2R_O + 2R_B = (2R_O + 2R_A)/\sqrt{2}$ . Les deux relations sont expliquées sur **la figure I.6. [1]**

$$\frac{R_O + R_A}{\sqrt{2} \times (R_O + R_B)} = 1$$

Avec :

- $\bar{R}_B = \sum_{j=1}^m X_{Bj} \times R_{Bj}$  moyenne des rayons des ions B.
- $\bar{R}_A = \sum_{i=1}^n X_{Ai} \times R_{Ai}$  moyenne des rayons des ions A.

Dans le cas idéal, il est donc possible d'écrire :

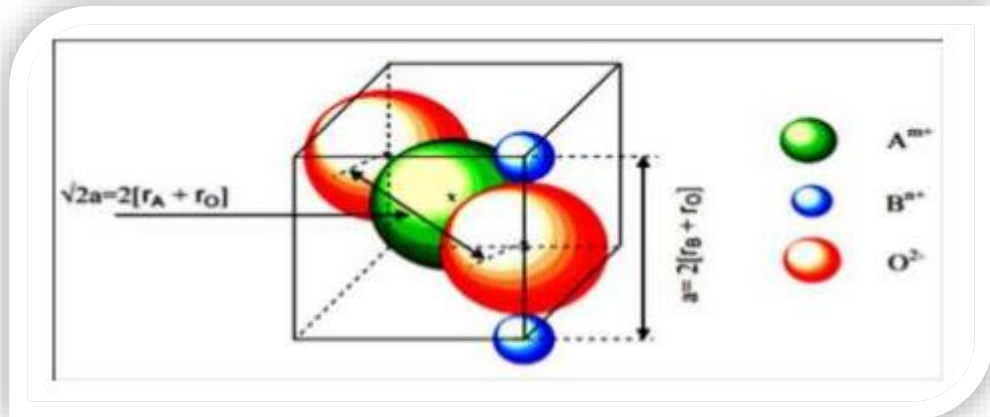
$$(R_O + R_A) = \sqrt{2} \times (R_O + R_B),$$

Où :  $R_A$ ,  $R_B$  et  $R_O$  sont respectivement les rayons ioniques des atomes A (en coordinence 12), B (en coordinence 6) et O.

Avec :

$$\bar{R}_B = \sum_{j=1}^m X_{Bj} \times R_{Bj} \text{ moyenne des rayons des ions } B.$$

$$\bar{R}_A = \sum_{i=1}^n X_{Ai} \times R_{Ai} \text{ moyenne des rayons des ions } A.$$



**Figure I.6: Les distances qui lient le paramètre de maille de la pérovskite cubique  $ABO_3$  aux rayons ioniques.**

Généralement, les rayons des ions A, B et O ne correspondent pas aux dimensions idéales de la structure prototype et un facteur de tolérance  $t$ , nommé facteur de Goldschmidt, a été ajouté tel que : Ce facteur géométrique décrit l'écart à l'idéalité de la pérovskite obtenue et implique alors une déformation de la structure. Pour une structure idéale, la valeur du facteur de Goldschmidt,  $t$ , est l'unité. Expérimentalement, la structure pérovskite est considérée comme stable pour  $0,75 \leq t \leq 1,06$  (**Tableau I.1**). Cet intervalle permet donc de varier les compositions, notamment au niveau des cations utilisés. [1]

**Tableau I.1 : Evolution des structures cristallines en fonction de  $t$ .**

$t \leq 0.75$	$0.75 \leq t \leq 1.06$			$t > 1.06$
<i>Ilménite</i>	$0.75 < t < 0.96$ <i>Distorsion orthorhombique</i>	$0.96 < t < 0.99$ <i>Distorsion rhomboédrique</i>	$0.99 < t < 1.06$ <i>Cubique</i>	<i>Hexagonal</i>

## I.6. Les types des pérovskites

### I.6.1. Pérovskite tétragonale

L'exemple le plus connu d'une pérovskite tétragonale est probablement la forme du  $\text{BaTiO}_3$  ferroélectrique à la température ambiante, avec  $a = 3.994 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.038 \text{ \AA}$  et  $Z = 1$ . Dans ce cas les octaèdres  $\text{TiO}_6$  sont légèrement distordus (une liaison Ti-O à  $1.86 \text{ \AA}$ , quatre à  $2.00 \text{ \AA}$  et une plus longue à  $2.17 \text{ \AA}$ ). Le baryum est coordonné, par quatre oxygènes à  $2.80 \text{ \AA}$ , quatre à  $2.83 \text{ \AA}$  et quatre autres à  $2.88 \text{ \AA}$ . Dans l'iso type  $\text{PbTiO}_3$ , les polyèdres  $\text{TiO}_6$  sont plus tordus que dans  $\text{BaTiO}_3$ , 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. [7].

### I.6. 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  $\alpha \sim 60^\circ$ . [8]

### I.6.3. Pérovskite Orthorhombique

La structure  $\text{GdFeO}_3$  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  $c \sim 2a'$ . [7]

### I.6.4. Pérovskite monoclinique et triclinique :

Les mailles unitaires ( $\text{BiMnO}_3$ ,  $\text{BiScO}_3$ ) monocliniques ou ( $\text{AgCuF}_3$  et  $\text{CsPbI}_3$ ,  $\text{PbSnO}_3$ ,  $\text{BiCrO}_3$ , etc.) Tricliniques ont été rapportées dans plusieurs cas. Cependant, dans beaucoup de cas, ces mailles se sont avérées être des pseudo mailles d'une vraie maille multiple. Par exemple ; les phases de-type  $\text{GdFeO}_3$  ont été fréquemment classées sur les bases d'un pseudo maille monoclinique avec  $a \sim b \sim a'$  et  $\beta \sim 90^\circ$ . [7]

### ***I.6.5. 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  $\text{BaTiO}_3$  et  $\text{KNbO}_3$  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  $a' \sim 4 \text{ \AA}$ .

## **I.7. Produits de départ**

### ***I.7.1. Produits de base***

#### **I.7.1.1. L'Oxyde de Niobium $\text{Nb}_2\text{O}_5$**

L'Oxyde de Niobium est une poudre blanche, dense et chimiquement inerte. Il est obtenu par déshydratation de l'acide Niobic. 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  $a= 6,1750$  ;  $b= 29,1750$  ;  $c= 3,9300$ ,  $\alpha = \beta = \delta = 90^\circ$ . [9]

#### **I.7.1.2. Carbonate de sodium $\text{NaCO}_3$**

C'est une poudre blanche de masse molaire égale à  $105.9884 \pm 0.0017 \text{ g/mol}$ , un point de fusion à  $851^\circ\text{C}$  et la masse volumique de  $2500 \text{ g/cm}^3$ . [9]

#### **I.7.1.3. Dioxyde de titane $\text{TiO}_2$ :**

C'est une poudre blanche au froid et jaune au chaud. Il présente un point de fusion à  $2000^\circ\text{C}$  et un point d'ébullition à  $3000^\circ\text{C}$ . Le rutile  $\text{TiO}_2$  est de structure quadratique et de paramètres  $a= 4.59 \text{ \AA}$  et  $c= 2.96 \text{ \AA}$ . [9]

#### **I.7.1.4. Carbonate de baryum $\text{BaCO}_3$ :**

C'est une poudre blanche présente un point de fusion à  $811^\circ\text{C}$  et un point d'ébullition à  $1450^\circ\text{C}$ . 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  $197.37 \text{ g/mol}$ . [9]

### **I.7.2. Dopants**

### I.7.2 .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/dm<sup>3</sup>. [9]

### I.7.2.2. L'oxyde de tungstène WO<sub>3</sub>

Le trioxyde de tungstène, ou oxyde de tungstène (VI), est un composé chimique de formule WO<sub>3</sub>. 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/cm<sup>3</sup>. [9]

Les degrés d'oxydation de ces produits sont définis dans le tableau I.2.

**Tableau I.2 : Les degrés d'oxydation**

Les produits	Les degrés d'oxydation
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	+V
NaCO <sub>3</sub>	+I
TiO <sub>2</sub>	+IV
BaCO <sub>3</sub>	+II
MgO	+II
WO <sub>3</sub>	+VI

## I.8. Etude bibliographique sur les composés BaTiO<sub>3</sub> et NaNbO<sub>3</sub>

### I.8.1. Le titanate de Baryum BaTiO<sub>3</sub>.

Le titanate de baryum est certainement le plus étudié des composés ferroélectriques. BaTiO<sub>3</sub> est un composé chimiquement et mécaniquement très stable qui possède des propriétés ferroélectriques dans un domaine de températures incluant la température ambiante et qui peut être préparé sous forme de monocristaux ou de céramiques. [10]

#### I.8.1.1. Les propriétés structurales

Le composé BaTiO<sub>3</sub> possède trois transitions de phase : cubique -quadratique, quadratique-orthorhombique et orthorhombique-rhomboédrique. Nous avons représenté sur la (**figure I.10**) 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 et 5 °C et 90°C. [9]



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 BaTiO<sub>3</sub> 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.11**) 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. [9]

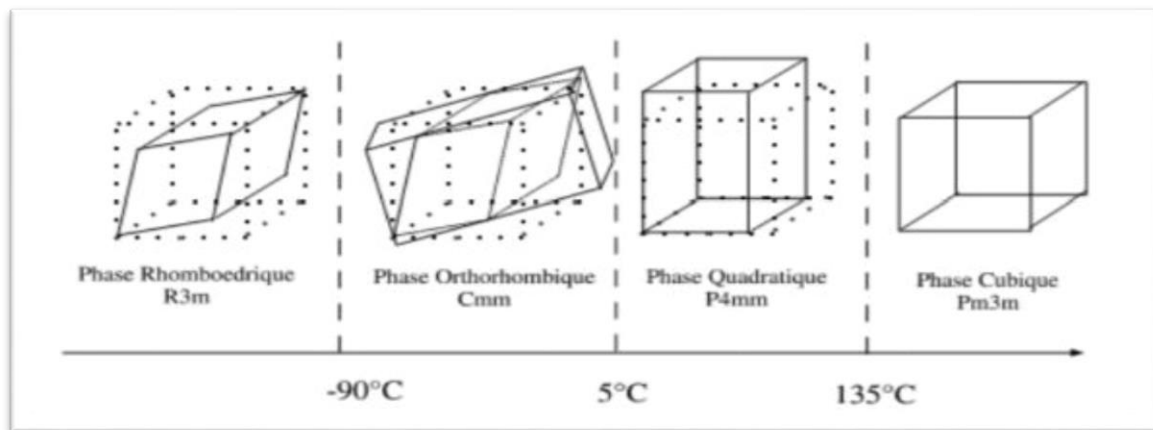


Figure I.7 : Transitions successives du BaTiO<sub>3</sub>

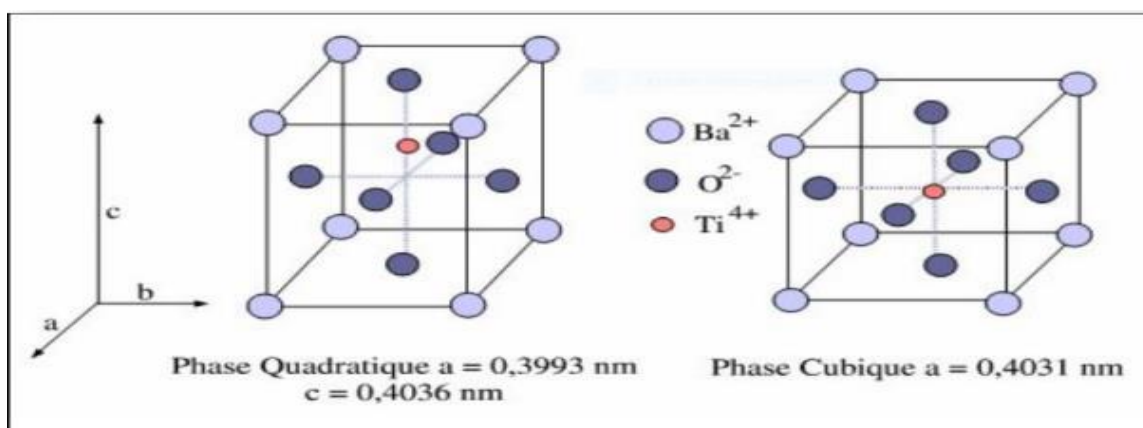


Figure I.8 : Phases quadratique et cubique dans le BaTiO<sub>3</sub>.

### I.8.2. Le Niobate de sodium $\text{NaNbO}_3$

La structure de  $\text{NaNbO}_3$  à 300 K a été déterminée par **H.D. MEGAW** et **al.** La maille est orthorhombique, ses paramètres sont de l'ordre de :

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

$\text{NaNbO}_3$  est un composé polymorphique qui peut se présenter sous plusieurs variétés (**tableau.I.3**). [11]

**Tableau. I.3 :** Evolution thermique des caractéristiques cristallographiques de  $\text{NaNbO}_3$

Température (K)	Symétrie de la Maille	Groupe Spatial
173	Trigonal	R3c
633	Orthorhombique	Pbma
753	Orthorhombique	Pnmm
793	Orthorhombique	Pnmm
848	Quadratique	P4/mbm
913	Cubique	Pm3m

L'existence de ces différentes phases provient de légères modifications du réseau cristallin : [11]

- distorsion homogène de l'ensemble du réseau
- distorsion de chaque octaèdre  $\text{O}_6$
- rotation des octaèdres les uns par rapport aux autres
- déplacement de l'ion  $\text{Nb}^{5+}$  hors du centre de gravité de l'octaèdre

Ces mécanismes peuvent survenir séparément ou de manière combinée.

### I.9.Applications des céramiques piézoélectriques

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).
- Actionneurs piézoélectriques pour les systèmes d'injection de carburant, l'amortissement des vibrations et autres applications.

Générateurs d'impulsion haute tension, ils sont très réponsus pour les allume gaz, les briquets et les mise à feu des explosifs.

- Les capteurs comme les microphones, les hydrophones, télécommande et les accéléromètres.
- Dispositifs de positionnement comme les actuateurs pour le positionnement des miroirs et le contrôle des petits mouvements en mécanique.

**CHAPITRE II :**

***Techniques Expérimentales***

## II.1. Introduction

Le terme céramique ne recouvre pas un type de composition chimique, mais un matériau généralement polycristallin et très bien densifié obtenu suivant un mode de mise en œuvre particulier. Dans le cas des céramiques techniques notamment pour l'électronique, la maîtrise de l'élaboration permet d'obtenir des propriétés performantes et utiles pour des applications très diverses. [2]

Il existe deux grandes voies de fabrication des céramiques :

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

La méthode la plus utilisée dans le laboratoire est la méthode céramique, grâce à leur 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 techniques de caractérisation physico-chimiques permettant d'explorer leurs propriétés chimiques, structurales, microstructurales, électriques et électromécaniques. [13]

Les techniques sont présentées dans l'ordre suivant : la spectroscopie infrarouge (IR) à Transformée de Fourier, la diffraction par rayon X.

## II.2. La méthode céramique

Cette méthode de synthèse est largement utilisée dans l'industrie et au laboratoire. Il consiste à faire réagir à haute température un mélange d'oxydes des espèces à introduire.

La méthode céramique est caractérisée par le fait que les solides ne sont pas portés à leurs températures de fusion et les réactions s'effectuent à l'état solide. Une telle réaction ne se produit qu'à l'interface entre les grains des solides. Lorsque la couche de surface a réagi, la réaction ne peut se poursuivre que si les réactifs diffusent depuis le cœur vers l'interface. L'élévation de la température accélère la réaction car la diffusion à travers le solide s'effectue plus rapidement qu'à température ordinaire. [14]

La méthode céramique a quelques avantages et inconvénients : [2]

### Les avantages

- Connue comme la méthode la plus simple pour la préparation solide.
- Précurseurs d'oxyde facilement disponibles.
- Méthode bien établie pour la préparation de pérovskites.

### Les inconvénients

- Elle met en jeu des hautes températures qui nécessitent des grandes quantités d'énergie.
- Techniquement difficile à produire des particules fines.
- Large distribution de taille.
- Mauvaise homogénéité et pureté
- 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).

## 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 :

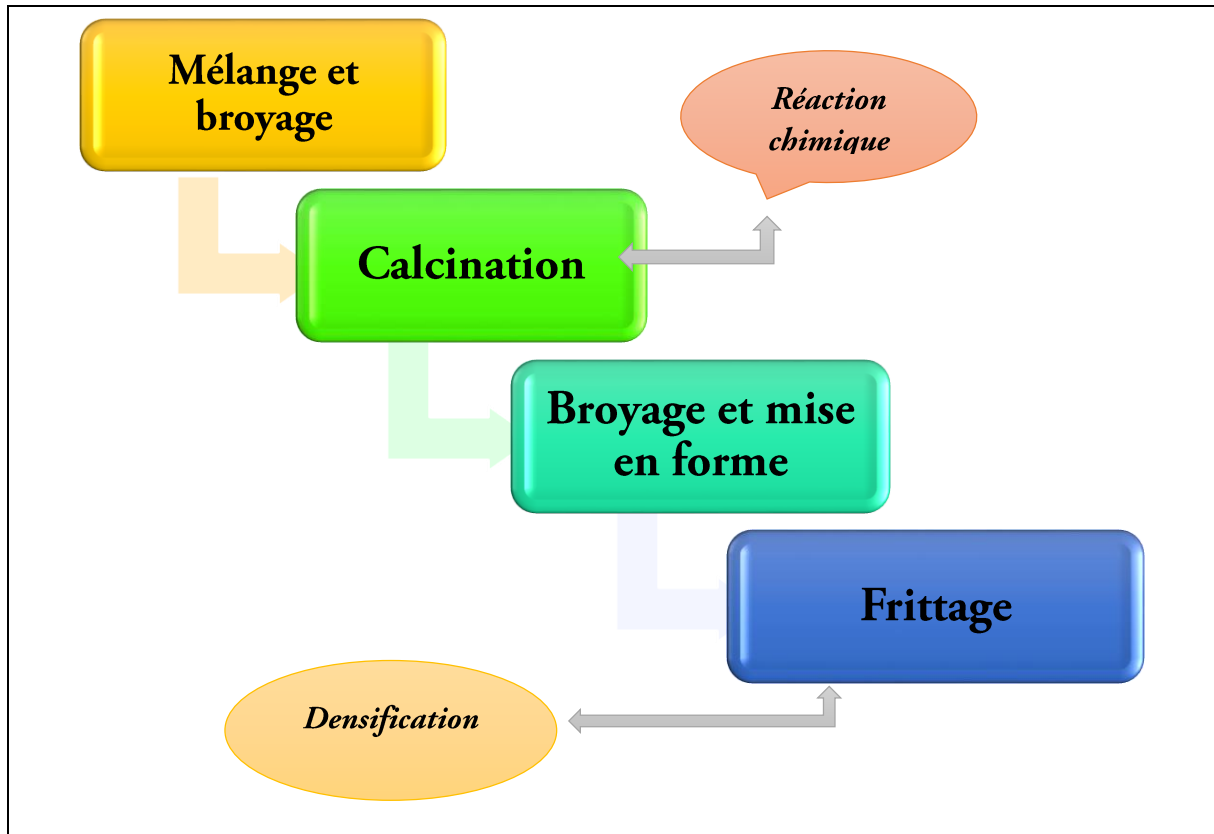


Figure II.1 : Etapes de synthèse des céramiques par voie solide.

### II.3.1. Pesée et agitation

Il s'agit d'une phase essentielle du cycle de fabrication d'une céramique. C'est également au cours de cette opération que l'on obtient une répartition uniforme des précurseurs. La pesée des oxydes, dont les proportions stœchiométriques, est effectuée à l'aide d'une balance à précision de  $\pm 0,001$  gr. Puis l'étape d'homogénéisation des poudres est réalisée à l'aide d'un agitateur magnétique avec la présence d'éthanol.

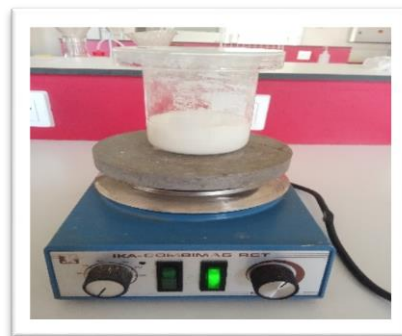


Figure II.2 : Agitation en milieu éthanoloïque.

### II.3.2. Etuvage

Ce mélange est ensuite séché pendant deux heures à 80 °C dans une étuve. L'éthanol facilite l'homogénéisation et ne réagit pas avec les produits du mélange.



Figure II.3 :L'étuve.

### II.3.3. Broyage

On fait le broyage dans un mortier en verre pendant six heures [15]. Ceci permet d'obtenir des particules fines, ce qui favorise la formation de phase par diffusion solide /solide plus rapide [2].



Figure II.4 : Un mortier (broyage).



### II.3.4. La mise en forme

La mise en forme des échantillons est faite sous pression uni axiale de la poudre de 2 g de poids, les échantillons prennent alors des formes cylindriques. [2]



Figure II.5 : La presse utilisée pour la préparation des pastilles.

### II.3.5. Calcination

Cette opération a pour but de transformer le mélange de poudre en un matériau de composition et de structure cristalline bien définis, ce matériau étant l'élément constitutif principal ou unique de la future céramique. On fait la calcination pour la formation de la phase pérovskite. Dans ce but-là, les échantillons, sont placés sur une plaque en céramique soumis à un cycle thermique au cours duquel ils vont, par des phénomènes de diffusion en phase solide, réagir et former la phase recherchée. [2]



Figure II.6 : Un four programmable.

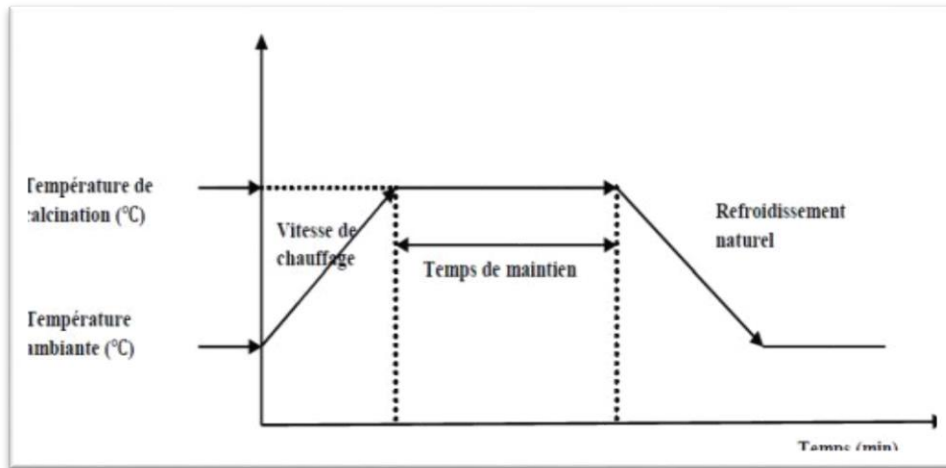


Figure II.7 : Le cycle thermique de calcination.

### II.3.5. Le rebroyage

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

## II.4. Méthodes de caractérisations structurales

Les techniques d'analyse ont pour but de déterminer la composition d'un échantillon et de doser des différents éléments. Pour la caractérisation des oxydes mixtes on utilise plusieurs techniques, dans notre cas on a utilisé **La spectroscopie infrarouge et Diffraction des rayons X**.

### II.4.1. La spectroscopie infrarouge (IR)

#### II.4.1.1. Principe de la spectroscopie IR

Cette technique s'intéresse aux vibrations des liaisons entre atomes, au sein d'une molécule. Il s'agit d'une spectroscopie d'absorption. [16]

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  $ABO_3$ , confirmant ainsi la formation de la phase pérovskite recherchée. [2]

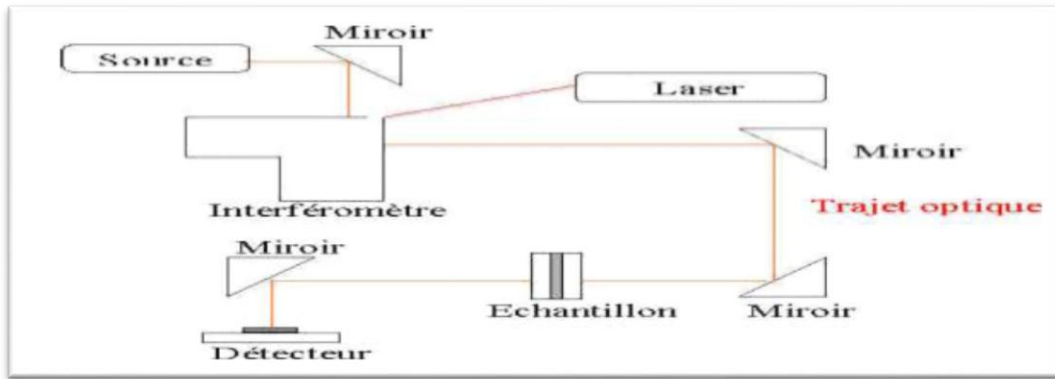


Figure II.8 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

#### II.4.1.2. dispositif expérimentales

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. [17]

#### II.4.1.3. appareillage

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre à Transformée de Fourier de type FTR-8400S SHIMADZU (Figure II.9) qui réalise une analyse simultanée dans la gamme de nombres d'onde compris entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ . [9]



Figure II.9: Spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier FTIR-Shimadzu8400S.

#### II.4.1.4. 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. [9]

La région infrarouge se divise en trois parties (**Tableau II.1**) :

Le proche IR (15600- 4000cm<sup>-1</sup>), le moyen (4000- 400cm<sup>-1</sup>) et l'IR lointain (400- 40cm<sup>-1</sup>). Chacune de ses trois parties nécessite l'usage de sources, systèmes de détection et diviseurs de faisceaux spécifiques. [9]

Le domaine infrarouge entre 4000 et 400cm<sup>-1</sup> 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 donné va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier ce matériau. [9]

Région	Longueur d'onde $\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	Nombre d'onde $\bar{\nu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
Proche	<b>0.78 - 2.5</b>	<b>12800 – 4000</b>
Moyen	<b>2.5 – 50</b>	<b>4000 – 200</b>
lointain	<b>50 – 1000</b>	<b>200 – 10</b>
Le plus utilisé	<b>2.5 – 15</b>	<b>4000 – 670</b>

**Tableau II.1 : Les domaines du spectre infrarouge.**

### II.4.2. Diffraction des rayons

#### II.4.2.1. L'appareillage et Principe de l'analyse

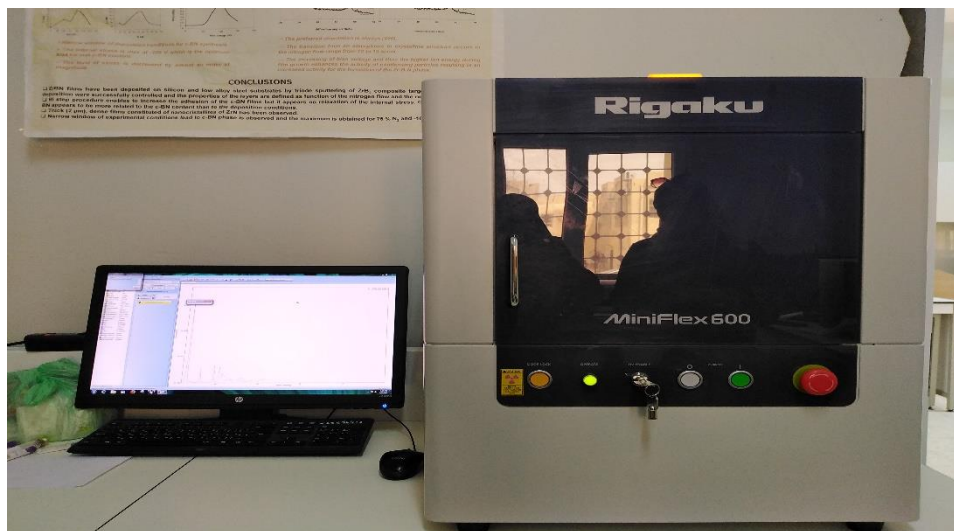
L'appareil utilisé est un diffractomètre BRUCKER-AXE type D8 utilisant la radiation  $K\alpha_1$ - $K\alpha_2$  d'une anticathode de Cuivre bombardée par des électrons accélérés par une ddp de

35kV. La source d'électrons est un filament de Tungstène. Un monochromateur arrière permet d'éliminer les radiations  $K_{\beta}$  du Cuivre ainsi que les rayonnements parasites issus de la source et de l'échantillon. Le calibrage est effectué avec une plaque de quartz poly cristallin. Les longueurs d'onde utilisées sont :

$$\lambda_{K\alpha 1}=1,54056 \text{ \AA} ; \lambda_{K\alpha 2}=1,54439 \text{ \AA}$$

L'échantillon en poudre ou en pastille est placé sur un support plat présentant un creux en son centre. L'enregistrement est réalisé en montage couplé  $[\theta-2\theta]$ . L'ensemble du dispositif est piloté par informatique et le traitement des données s'effectue grâce au logiciel Diffrac-AT.

[9]



**Figure II.10 : Diffractomètre de type :Rigaku Miniflex600**

Un détecteur mesure l'intensité du rayonnement (X) diffracté dans certaines directions. Il tourne autour du même axe mais à une vitesse double de celle de l'échantillon. Pour un angle d'incidence ( $\theta$ ), l'angle mesuré par le déplacement du compteur sera donc ( $2\theta$ ). Un diaphragme à couteau permet d'éliminer l'effet parasite du faisceau incident dans les petits angles ( $28^\circ < 2\theta < 10^\circ$ ). Le rayon diffracté est transmis sous forme de signal qui est amplifié et enregistré sous forme d'un diagramme  $I=f(2\theta)$ ,

**(Figure II-11). [18]**

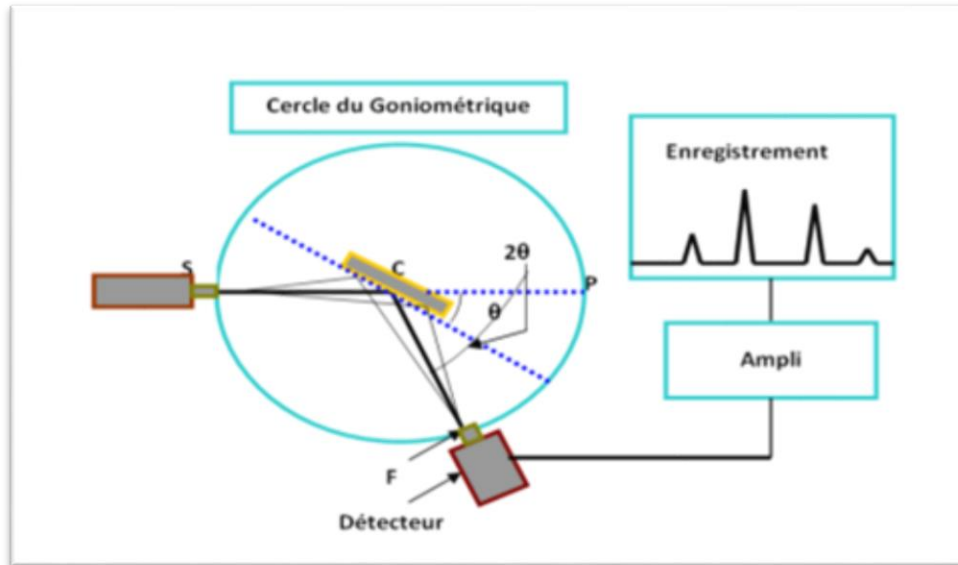


Figure II.11 : Principe du diffractomètre à poudre.

#### II.4.2.2. Analyse par diffraction des rayons X sur poudre

L'analyse par diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation non destructive, elle permet d'identifier les phases cristallisées présentes dans tout matériau par comparaison avec un fichier de références réactualisé annuellement et comportement actuellement les données de 69500 composés (fichier J.C.P.D.S : Joint comité for poudre diffraction standards). Une analyse soignée des diffractogrammes permet d'accéder à diverses caractéristiques d'un matériau cristallisé :[9]

- **La position** : la détermination des positions des raies permet l'identification de la phase cristalline et le calcul de ses paramètres de maille.
- **La forme** : la forme des raies donne des informations sur la taille des domaines cohérents de diffraction et sur le taux de défauts de structure présents dans l'échantillon.
- **Intensité relative** : la détermination des intensités relatives des raies permet de remonter à la position des différents atomes dans la maille cristalline.

#### II.4.2.2.Principe d'obtention des spectres

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 Sollers) et de fenêtres situées avant et après l'échantillon. Ce dernier est placé sur une 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 de plans donnant lieu à la diffraction, c'est à dire pour lesquels la relation de BRAGG est vérifiée. [9]

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

$\lambda$  : Longueur d'onde du faisceau de rayons X incident

$\theta$  : Angle de diffraction.

$d_{hkl}$  : Distance inter réticulaire caractérisant la famille de plans repérée par les indices h, k, l.

n : Nombre entier

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[19] [20] .

Dans tous les cas, on considère la valeur de la largeur à mi-hauteur du pic (**Figure II.12**) On peut évaluer la taille moyenne des cristallites en appliquant la relation suivante :

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

avec :

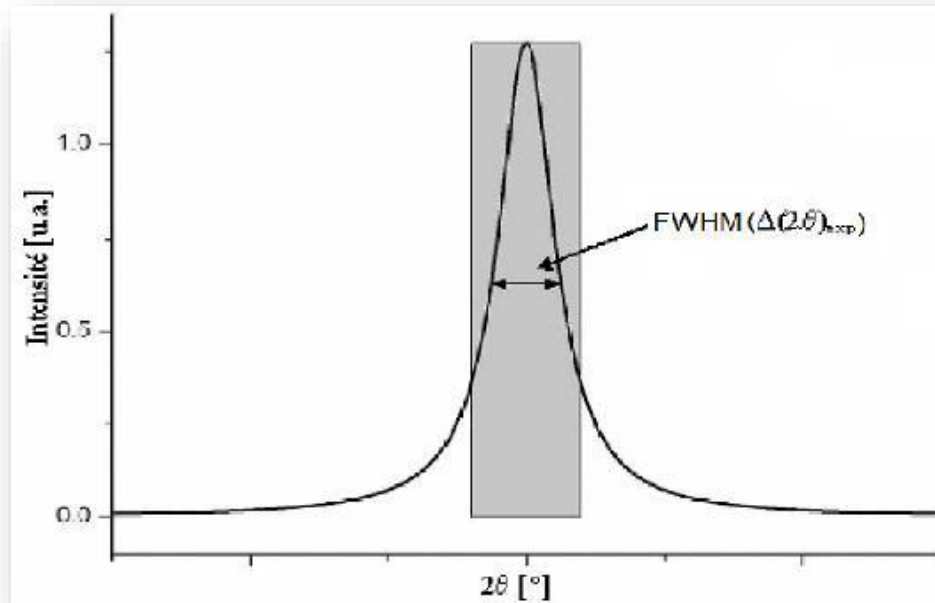
$D_{DRX}$  : taille des cristallites du pic considéré,

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

$\lambda$  : longueur d'onde du rayonnement X,

FWHM : largeur à mi-hauteur du pic de diffraction à  $\Theta$

$\Theta$  : angle de diffraction



**Figure II.12** : Principe de détermination de la grandeur cristallites.



## **Chapitre 3 :**

**Caractérisation structurale de**

**la solution solide :**



### III.1. Introduction

Les céramiques de la solution solide Zircono-Titanate de plomb (PZT) sont bien connues comme des céramiques piézoélectriques de structure pérovskite. La nature ferroélectrique et piézoélectrique de la céramique PZT a rendu aujourd'hui la technologie de fabrication de ces matériaux de plus en plus intéressante. [3]

Dans le chapitre précédent, on a présenté les méthodes principales d'élaboration et de caractérisation des céramiques. Dans ce chapitre nous exposerons les protocoles expérimentaux d'élaboration de la solution solide  $0.6\text{NaNbO}_3 \cdot 0.4\text{BaTi}_{0.9}(\text{W}_{1/2}, \text{Mg}_{1/2})_{0.1}\text{O}_3$  par voie solide. Les différents composés obtenus ont été caractérisés par **DRX** et **IR**.

## III.2. Synthèse et choix des matériaux

### III.2.1. Les produits de départ

Les oxydes de base utilisés dans la synthèse de nos échantillons sont : Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, BaCO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, MgO, WO<sub>3</sub>.

On résume les caractéristiques de ces produits dans le tableau ci-dessous :

**Tableau III.1 : Les caractéristiques des produits de départ.**

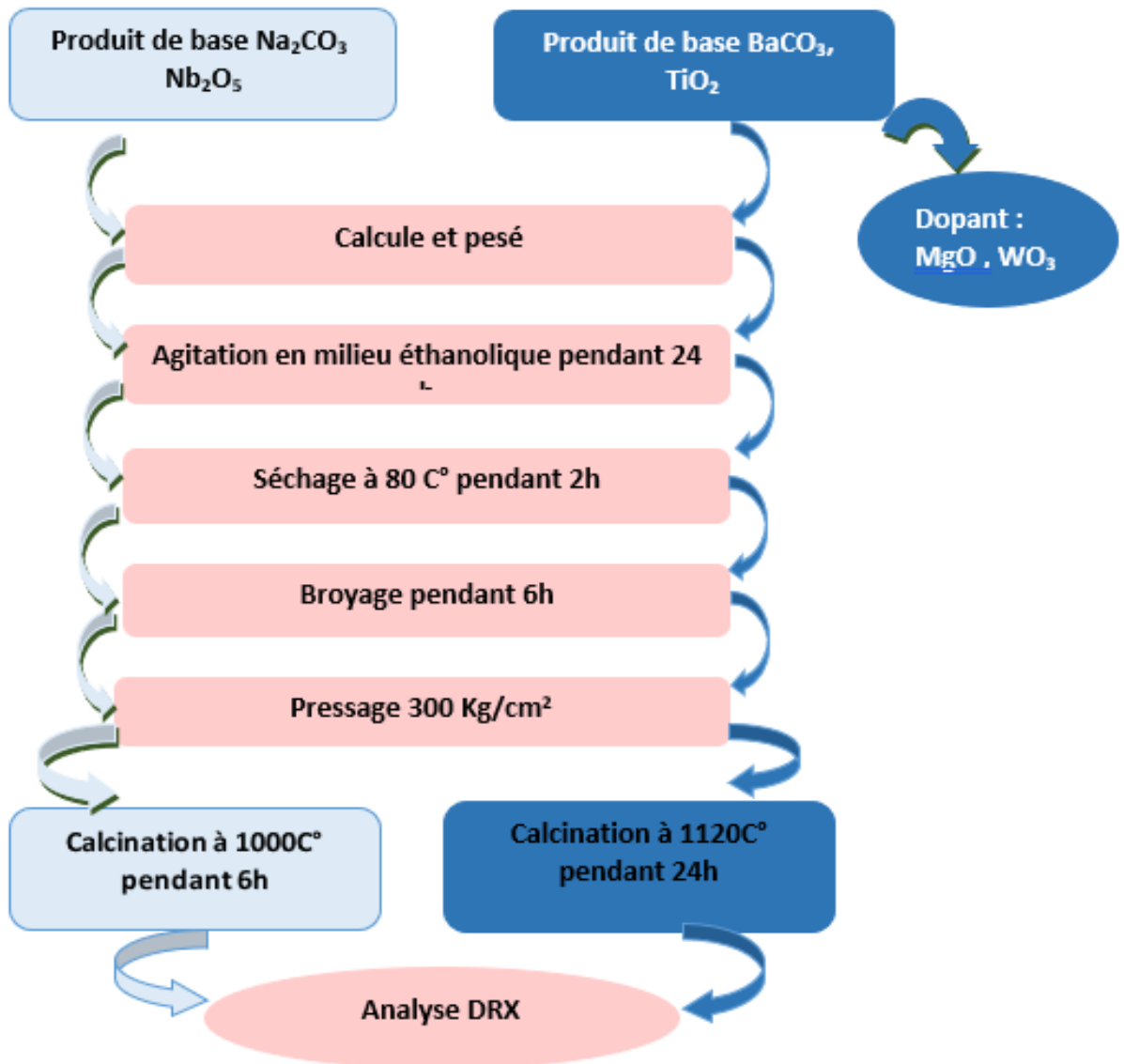
	Nom commerciale	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Degré de pureté(%)	Les ions	Provenance
Produits de base	Carbonate de sodium	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	105,988	99,8	Na <sup>+</sup>	Biochem
	Oxyde de Niobium	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	265,82	99,5	Nb <sup>5+</sup>	Strem chemicals
	Carbonate de Barium	BaCO <sub>3</sub>	197,34	99	Ba <sup>2+</sup>	Biochem
	Oxyde de Titane	TiO <sub>2</sub>	79,87	99	Ti <sup>4+</sup>	Biochem
Les Dopants	Oxyde de Magnésium	MgO	40,30	98-100,5	Mg <sup>2+</sup>	Biochem
	Oxyde de tungstène	WO <sub>3</sub>	231,84	99,8	W <sup>6+</sup>	Alfa Aeser

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

- NaNbO<sub>3</sub> ; abrégée NN
- BaTi<sub>0,9</sub>(W<sub>1/2</sub>, Mg<sub>1/2</sub>)<sub>0,1</sub>O<sub>3</sub>; abrégée BWMT
- 0.6NaNbO<sub>3</sub>-0.4BaTi<sub>0,9</sub>(W<sub>1/2</sub>, Mg<sub>1/2</sub>)<sub>0,1</sub>O<sub>3</sub>; abrégée NN- BWMT

### III.2.1. Préparation de la solution NN- BWMT par le protocole 1

La méthode céramique a été utilisée pour préparer les compositions NN, BWMT, NN-BWMT. La fabrication des céramiques NN, BWMT se fait en plusieurs étapes comme en peut voir sur l'organigramme de la figure III.1.



**Figure III.1 :** Les étapes de préparation et de caractérisation de la solution solide  $\text{NaNbO}_3$  et  $\text{BaTi}_{0.9}(\text{W}_{1/2}, \text{Mg}_{1/2})_{0.1}\text{O}_3$

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.



**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** : Étuve.

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

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 /cm<sup>2</sup> à avec un moule qui donne la forme cylindrique aux pastilles de diamètre fixe (13 mm) (**figure III.6**).

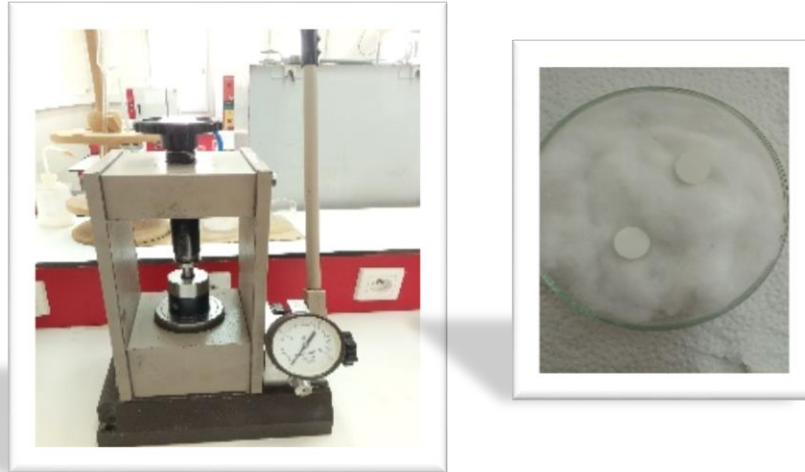


Figure III.6: Outil de Compactage.

### ➤ Calcination

La poudre **NaNbO<sub>3</sub>** est calcinée à 1000°C pendant 6 heure et **BaTi<sub>0.9</sub>(W<sub>1/2</sub>, MgO<sub>1/2</sub>)<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub>** 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.

Nous avons synthétisé la composition  $0.6\text{NaNbO}_3\text{-}0.4\text{BaTi}_{0.9}(\text{W}_{1/2}, \text{Mg}_{1/2})_{0.1}\text{O}_3$  par la méthode solide-solide. On a mélangé et broyé les deux composition NN et BWMT dans l'éthanol pendant 6h. Puis cette poudre est compactée sous forme de pastilles de **1,2g** à une pression de 2500 Kg /cm<sup>2</sup>. Après cette étape, la composition est calcinée à la température 1130°C pendant 6 heures avec une vitesse de 2°C/min.

### III.2.2. Préparation de la solution NN- BWMT par le protocole 2

Dans ce protocole on a préparé la composition NN-BWMT directement à partir des oxydes de base toujours par la méthode céramique. Les quantités de produits nécessaires à la synthèse d'un mélange d'environ 5g sont calculées, pesées et mélangées dans l'éthanol et par l'intermédiaire d'un agitateur magnétique pendant 24 heures. Le mélange est broyé dans un mortier en verre pendant 6h. En fin la composition est calcinée à 1000°C et 1120 C° pendant 24 avec une vitesse de chauffage de 2°C/min.

### III.3. Caractérisations structurales des poudres calcinées

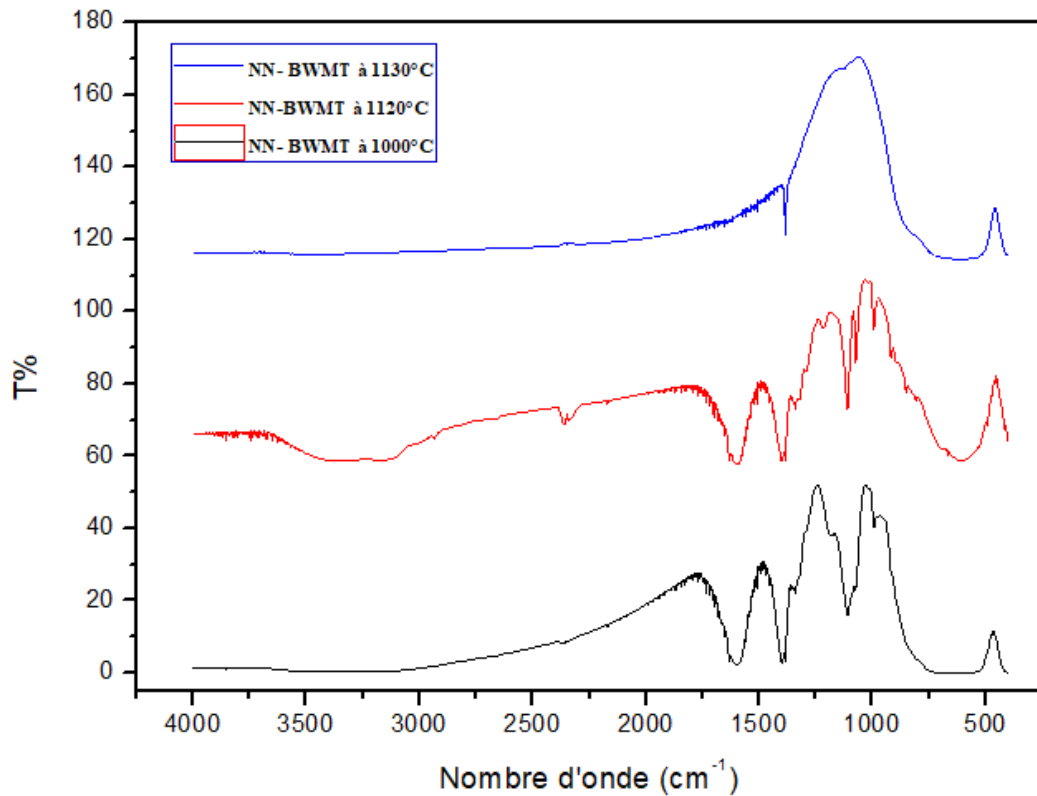
#### III.3.1. Analyse par spectrométrie infrarouge (IR)

L'analyse infrarouge FTIR est réalisée par l'appareille FTIR-8400S SHIMADZU, les longueurs d'ondes étudiées dans cette appareille sont comprises entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$ . La technique de granulé de KBr a été utilisée.

Dans les solides inorganique, l'étude des phénomènes d'adsorption en infrarouge permet d'identifier certains groupements, dans notre cas (oxydes) les bondes B-O et O-B-O de la structure  $\text{ABO}_3$ , apporte des informations structurales à partir de leurs propriétés vibrationnelles. Les échantillons sont sous forme de pastille, préparées à base de KBr (0,2g) avec faible quantité de poudre calcinée (0,001 g).

Les échantillons de NN- BWMT préparés par les deux protocoles 1 et 2 donnent les spectres suivants :





**Figure III.8 :** Spectre d'absorption IR pour les différentes compositions calcinées à 1000°C, 1120°C (protocole2) et 1130°C (protocole1).

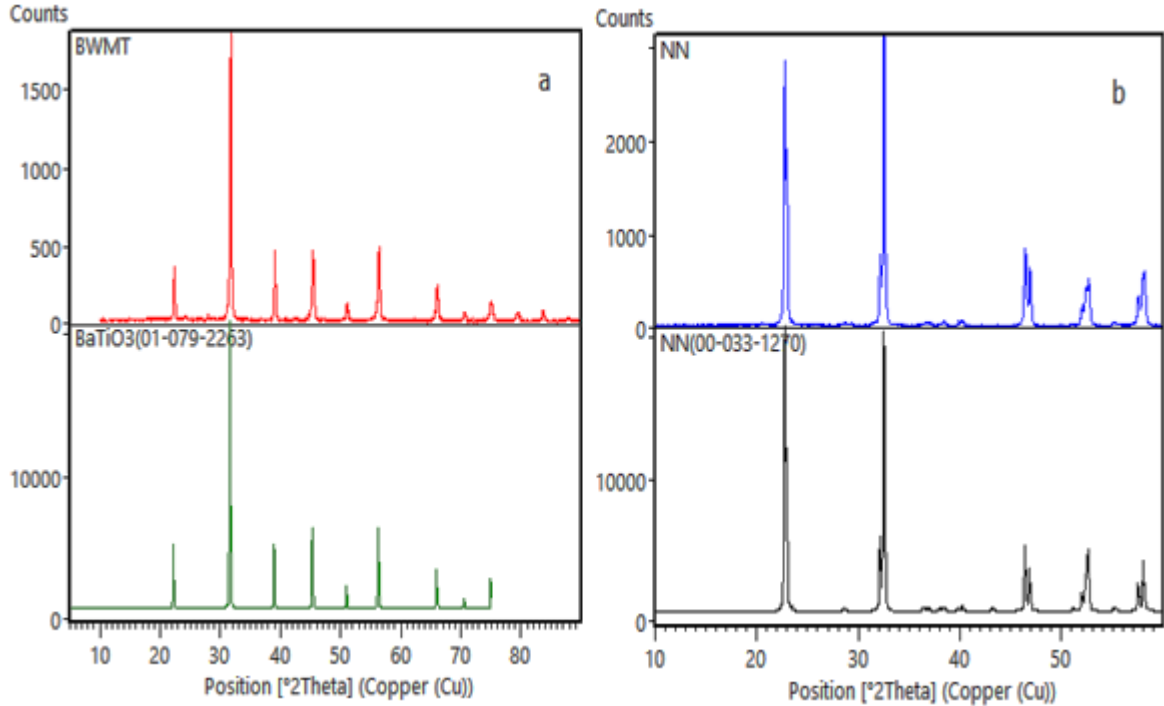
Dans les trois spectres on remarque l'existence des mêmes bandes de vibration qui sont :

- ✓ Une bande de forte intensité entre 450 – 650 cm<sup>-1</sup> attribuée aux vibrations d'élongation de B-O de la structure pérovskite ABO<sub>3</sub> [9].
- ✓ Une bande à 1385 cm<sup>-1</sup> et une autre à 2363 cm<sup>-1</sup> peut être attribué à des espèces de surface carbonatée présent à la surface de la pastille l'origine de cette contamination est probablement la pollution en hydrocarbure de l'atmosphère [9].
- ✓ Une bande aux alentours de 3435 cm<sup>-1</sup> peut être attribué à la bande de vibration de l'eau (O-H) [9].
- ✓ On observe d'autres bandes dans le spectre d'absorptions IR des échantillons préparés par le protocole 1 qui sont peut-être attribués à la contamination de KBr.

### III.3.2. Caractérisation structurale par DRX

#### III.3.2.1. NN- BWMT synthétisé par le protocole 1

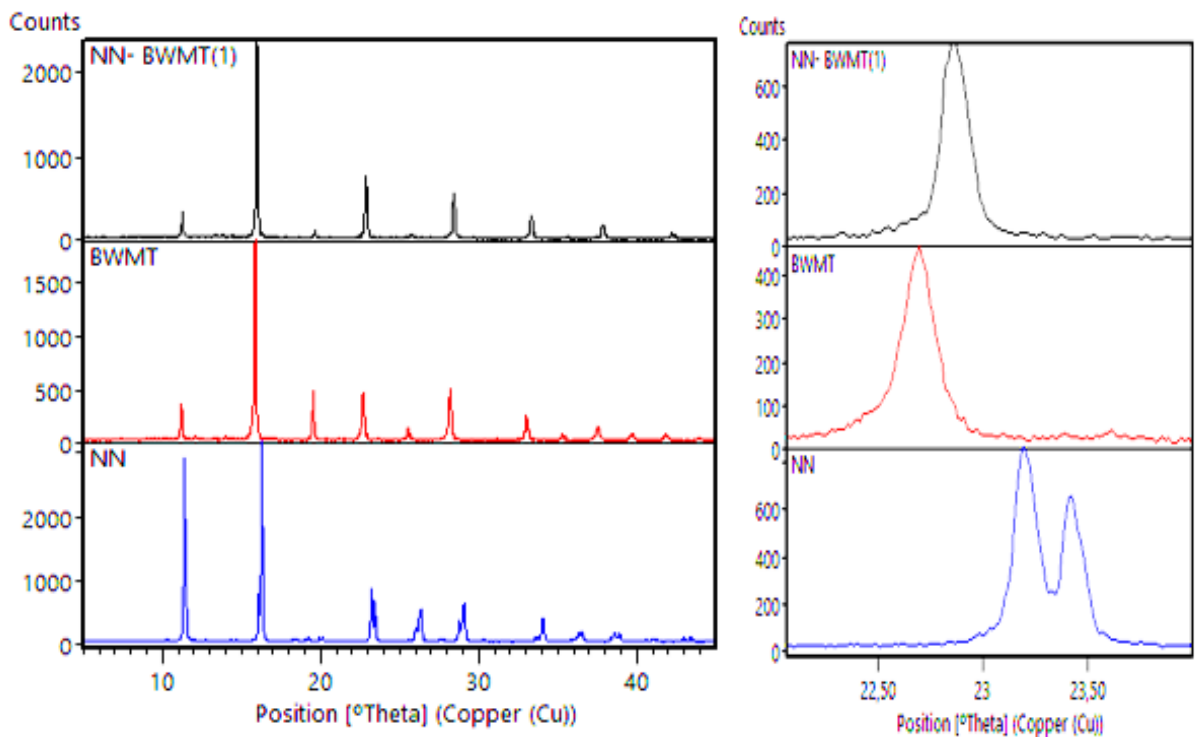
Dans la figure. III. 9, les diffractogrammes des deux compositions BWMT et NN sont présentés et comparés à ce de la référence.



**Figure III.9 :** Diffractogrammes des deux compositions BWMT et NN  
Comparant à ce de la référence.

L'analyse de ces diffractogrammes montre que ces deux compositions cristallisent dans une phase de type pérovskite pur, tous les pics caractéristiques sont présents et aucune phase parasite n'est présente. Ainsi la composition NN a une symétrie Orthorhombique et la composition BZWT a une symétrie cubique.

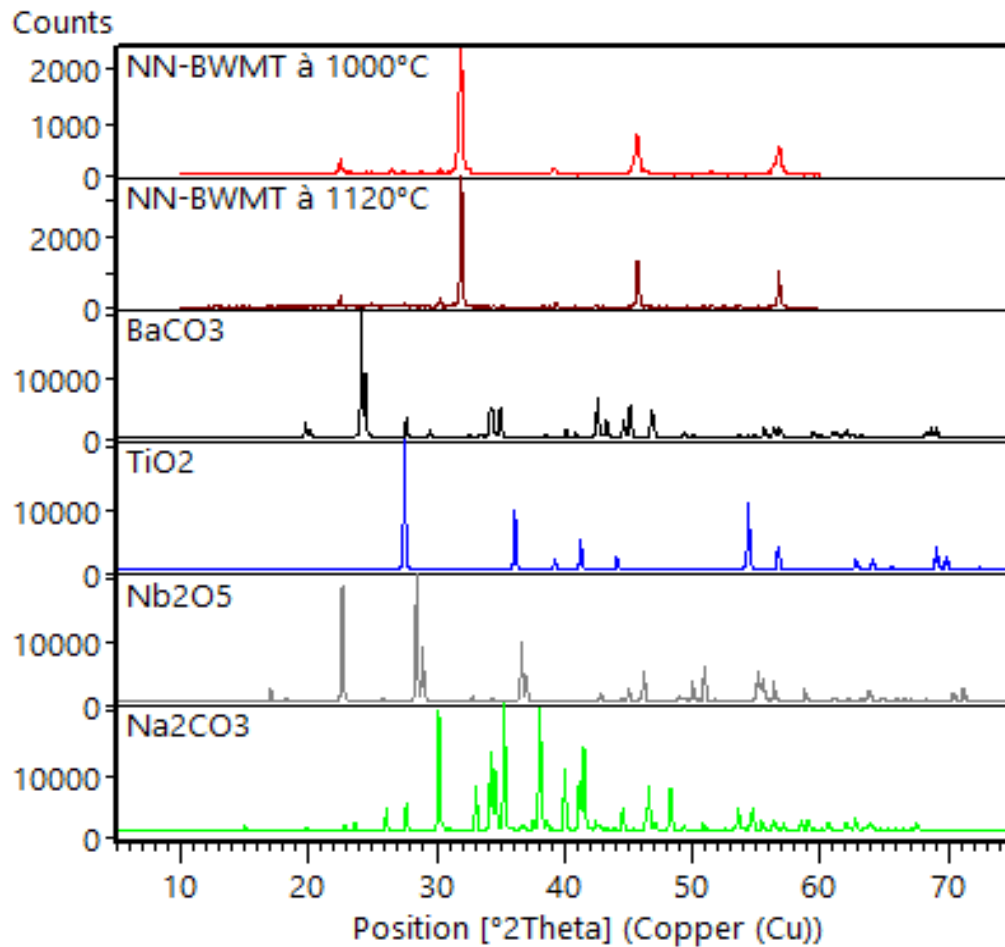
La Figure III.10, montre les diffractogrammes (DRX) des poudres des trois compositions NN, BWMT et NN-BWMT pour pouvoir identifier les différences après cette combinaison. Le diffractogramme de la solution 0.6NN-0.4BWMT indique la présence d'une structure pérovskite pure (aucune phase secondaire n'est 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 ( $2\theta$ ).



**Figure III.10 :** Les diffractogrammes (DRX) des BWMT, NN et NN-BWMT synthétisé par le protocole 1.

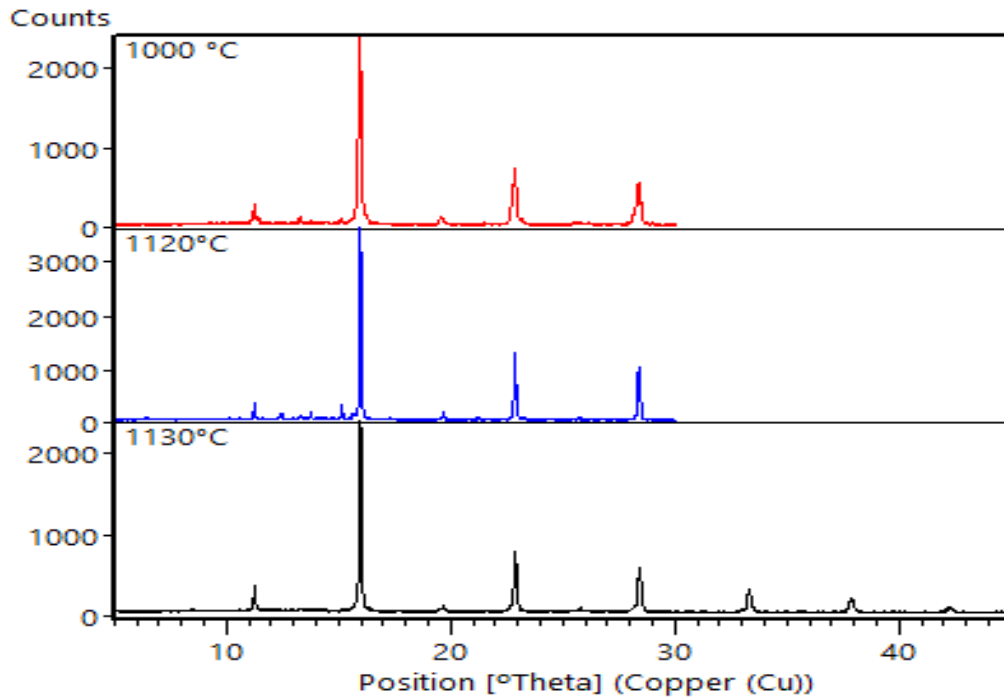
### III.3.2.2. NN- BWMT synthétisé par le protocole 2

La figure III.11, donne le diffractogramme de l'échantillon NN-BWMT synthétisé par le protocole 2 est calciné à 1000°C et 1120°C pendant 24 heure. La comparaison entre les fiches ASTM N° 00-021-1276, 00-041-0373, 00-030-0873, 00-019-1130 qui correspond respectivement au TiO<sub>2</sub>, BaCO<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et les deux diffractogrammes de l'échantillon NN-BWMT, nous indique la disparition totale des pics caractéristiques des produits de base.



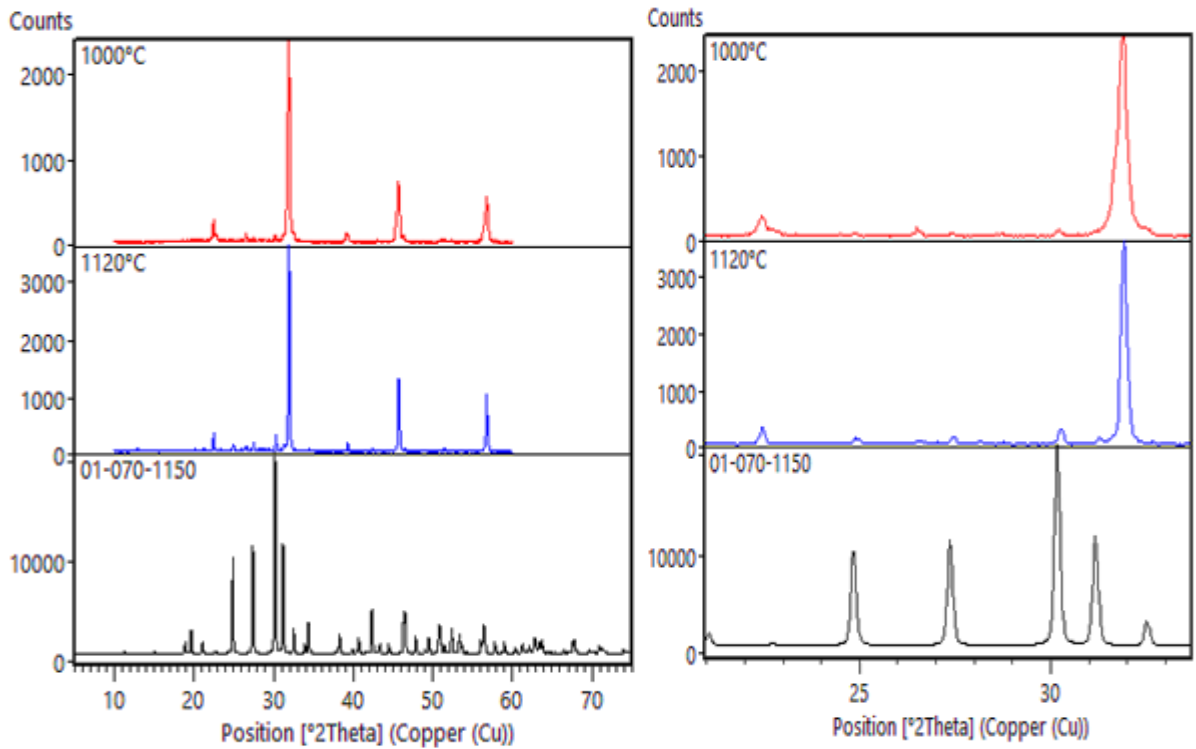
**Figure III.11** : Comparaison du diffractogramme de l'échantillon NN- BWMT synthétisé par le protocole 2 avec les fiches ASTM des oxydes de bases.

Les diffractogrammes dans la figure III.12, nous montre que, la phase caractéristique de BT est totalement formée pour la composition synthétisée par le protocole 1, et elle n'est pas complète pour les deux compositions synthétisées par le protocole 2.



**Figure III. 12** : Diffractogramme de NN- BWMT synthétisé par le protocole 2 calciné à 1000°C et 1120°C comparé à ce NN- BWMT synthétisé par le protocole 1.

Dans les diffractogrammes de ces dernières compositions, tous les pics caractéristiques de BT sont observés mais des pics supplémentaires de très faible intensité ont apparues entre  $2\theta = 25^\circ - 35^\circ$ , qui correspondent peut-être aux phases intermédiaires. Tels pics peuvent être attribués à la présence de la phase Ba<sub>3</sub>Nb<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>21</sub> (fiche ASTM N°01-070-1150) (**figure III. 13**).



**Figure III. 12** : Diffractogramme de NN- BWMT synthétisé par le protocole 2  
Est comparé à ce de la fiche ASTM N°01-070-1150.

Les paramètres de maille calculés avec Celref pour les compositions synthétisées par le protocole 1 et 2 sont représentés dans le tableau suivant :

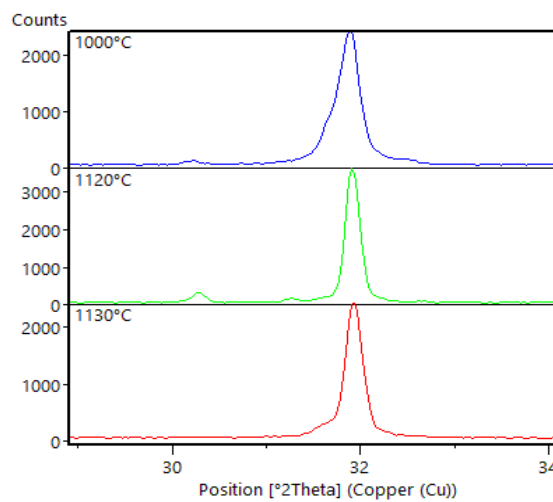
**Tableau III.2** : les paramètres de maille et le volume de NN- BWMT synthétisé par le protocole 1 et 2.

Composition	Paramètre de maille a (Å)	Volume de maille (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> )
NN-BWMT à 1130°C (protocole 1)	3.9661	62.39
NN-BWMT à 1000°C(protocole 2)	3.9794	63.02
NN-BWMT à 1120°C(protocole 2)	3.9668	62.42

D'une manière générale les paramètres de maille ne sont pas affectés par le protocole de synthèse.

### III.3.3. Détermination de la taille moyenne des cristallites (Équation de Scherrer)

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 (figure III. 13)



indiqueraient que les grains sont plus petits et vice versa.

**Figure III. 13 :** Comparaison entre la largeur de pic situé dans l'intervalle [31°,34°]  
Pour les trois compositions

Les valeurs des tailles des cristallites sont reportées dans le tableau III.3.

**Tableau III.3 :** La taille des cristallites des différentes compositions

Composition	Taille des cristallites (nm)
NN-BWMT à 1130°C (protocole 1)	46.67
NN-BWMT à 1000°C(protocole 2)	40.05

NN-BWMT à 1120°C(protocolo 2)	56.10
----------------------------------	-------

On constate que la taille des cristallites varie avec la variation de protocole de synthèse choisi et avec la variation de la température de calcination.



# *Conclusion générale*



## Conclusion générale

Au cours de notre étude nous nous sommes intéressés à la synthèse et à la caractérisation des matériaux céramiques  $\text{NaNbO}_3$  substitués par le titanate de baryum  $\text{BaTi}_{0.9}(\text{W}_{1/2}, \text{Mg}_{1/2})_{0.1}\text{O}_3$  par deux protocoles de synthèse différents afin d'obtenir un protocole donnant lieu à des céramiques exempts de plomb.

La synthèse de la poudre étudiée a été réalisée par la voie solide, et leurs caractérisations structurales se fait 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 :

- 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.
- Le diffractogramme de la solution 0.6NN-0.4BWMT synthétisé par le protocole 1, indique la présence d'une structure pérovskite pure et la phase obtenue est de symétrie cubique mais la formation de la phase n'est pas complète pour les deux compositions synthétisées par le protocole 2. Des pics supplémentaires de très faible intensité ont apparues entre  $2\theta = 25^\circ - 35^\circ$ , tels pics peuvent être attribués à la présence de la phase  $\text{Ba}_3\text{Nb}_4\text{Ti}_4\text{O}_{21}$ .
- 
- Les paramètres de maille et le volume (V), calculés par le programme Cellref, ne sont pas affectés par le protocole de synthèse.
- La taille des cristallites varie avec la variation de protocole de synthèse choisi et avec la variation de la température de calcination.
- En conclue que par les deux protocoles de synthèse, la solution 0.6NN-0.4BWMT type pérovskite a été formé mais la phase n'est pas pure par le protocole 2, il faut peut-être augmenter la température de calcination. De plus, le protocole 2 est plus simple que le protocole 1.

# Références bibliographiques



## Références Bibliographiques

- [1] **S. Hattna et Ch. Hachani** , Synthèse et caractérisation d'un nouveau matériau sans plomb, Mémoire de master. Université Biskra,(2020).
- [2] **M. Kenza et F.Sara**, Influence de la température de frittage sur les propriétés structurales et physiques dans le système ternaire PLZT-FZS, Mémoire de master .Université Biskra, (2019).
- [3] **K. Bounab**, Elaboration, caractérisation et étude des propriétés diélectriques d'une solution solide de type PZT, thèse de doctorat. Université Mohamed Khider-Biskra,( 2015).
- [4] **H. Louanes**, Etude des propriétés diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire:  $Pb_{0.98}Ca_{0.02}[(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.98}(Cr^{3+}_{0.5},Ta^{5+}_{0.5})_{0.02}]O_3$  effet du dopage, Thèse de doctorat. Université Biskra,( 2013).
- [5] **Cristian.PERCA** , Structure cristalline et magnétique de pérovskite  $RBaMnO_3O_{6-8}$  (où  $\delta = 0$  et 0,5),Thèse de doctorat .Université France ,(2007).
- [6] **S. Soumia et B. Souhila**, Synthèse et Caractérisation physicochimiques de la pérovskite  $LaFeO_3$ .Mémoire de master. Université Mohammed Boudiaf M'sila, 2018-2019.
- [7] **E. J. Baran, P. J. Amnion**, An .Asoc. Quim.Argent, Vol 56, 11, 1968.
- [8] **R, Zhang. B, Jiang and W, CAO**. elastic piezoelectric and dielectric properties of multi domain  $.0.67PB(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-0.33PbTiO_3$  single Crystals. Journal of applid Physic, Vol 90,3471-3475, 2001.
- [9] **S. Nedjette et CH. Abir**, Synthèse et caractérisation structurale d'une solution solide de type  $NaNbO_3- BaTi_{0.9}(W_{1/2},Mg_{1/2})_{0.1}O_3$ ,Mémoire de master. Université Biskra, 2020.
- [10] **V. Jaffe, W. R. Cook, H. Jaffe**, Piezoelectric ceramics, London and New York, 1971.
- [11] **A. AYDI**, Elaboration et caractérisations diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule  $MnO_3- NaNbO_3$  (M = Ba, Ca), thèse de doctorat. Faculté des Sciences de Sfax, (2005).
- [12] **J. Marie Haussonne**. Céramiques pour l'Electronique et l'Electrotechnique, Presse Polytechniques et Universitaires Romandes, (2002).
- [13] **F.Benabdallah**, Evolution des propriétés diélectriques, ferroélectriques et électromécaniques dans le système pseudo-binaire  $(1-x)BaTi_{0.8}Zr_{0.2}O_{3-x}Ba_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$ / Corrélations structures et propriétés, thèse de doctorat, l'université bordeaux 1 Université de sfax – tunisie, 2013.

- [14] **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).
- [15] **A. Meklid, A. Boutarfaia.** The Effects of Sintering Temperature and Titanium Ratio on Structural and Electrical Properties of New PZT-CNS Ceramics. Modelling, Measurement and Control C. VOL. 79(1), 2018, pp.1-5.
- [16] **M. Imane.** Synthèse spectroscopie d'un nouveau ligand et son métal complexes dérivés des amines, mémoire de master, Université «Dr. Molay Taher » De Saida, 2015.
- [17] **Z .Necira,** Etude de système quaternaire  $x\text{PbZrO}_3 - y\text{PbTiO}_3 - z\text{Pb} (\text{Mg}_{1/3}, \text{Nb}_{2/3})_{1/2}\text{O}_3 - z\text{Pb} (\text{Ni}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{1/2}\text{O}_3$  près de la frontière morphotropique de phase(FPM) ,thèse de doctorat , Université Biskra ,2018 .
- [18] **M. Lebid,** Etude de l'influence des conditions de synthèses sur les propriétés physicochimiques du système  $\text{LaFeO}_3$ , Mémoire de master, Université Biskra, 2012.
- [19] **Hanawalt , J.D, Rinn, H .W, and Frevel, L.K,** Chemical Analysis by X-Ray Diffraction, Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition, 10(9), pp. 457-512,1938 .
- [20] **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.

## **Résumé**

Ce travail concerne l'étude de l'influence des conditions de synthèse sur les propriétés structurales de la solution solide  $0.6\text{NaNbO}_3 - 0.4\text{BaTi}_{0.9}(\text{W}_{1/2}, \text{Mg}_{1/2})_{0.1}\text{O}_3$ . Cette solution a été synthétisée par deux protocoles différents afin d'obtenir un protocole simple donnant lieu à des céramiques exempts de plomb.

Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées telles que : la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie IR.

Les résultats ainsi obtenus nous ont révélés que, la solution 0.6NN-0.4BWMT type pérovskite a été formé mais la phase n'est pas pure par le protocole 2, il faut peut-être augmenter la température de calcination. De plus, le protocole 2 est plus simple que le protocole 1.

***Les mots clés : Céramique, Pérovskites, DRX, IR.***

## **Abstract**

This work concerns the study of the influence of the synthesis conditions on the structural properties of the solid solution  $0.6\text{NaNbO}_3 - 0.4\text{BaTi}_{0.9}(\text{W}_{1/2}, \text{Mg}_{1/2})_{0.1}\text{O}_3$ . This solution was synthesized by two different protocols in order to obtain a simple protocol resulting in lead-free ceramics.

Different characterization techniques were used such as: X-ray diffraction (XRD) and IR spectroscopy.

The results thus obtained revealed to us that, the 0.6NN-0.4BWMT perovskite-type solution was formed but the phase is not pure by protocol 2, it may be necessary to increase the calcination temperature. In addition, Protocol 2 is simpler than Protocol 1.

***Keywords: Ceramic, Perovskite, XRD, IR.***