



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Med Khider Biskra
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

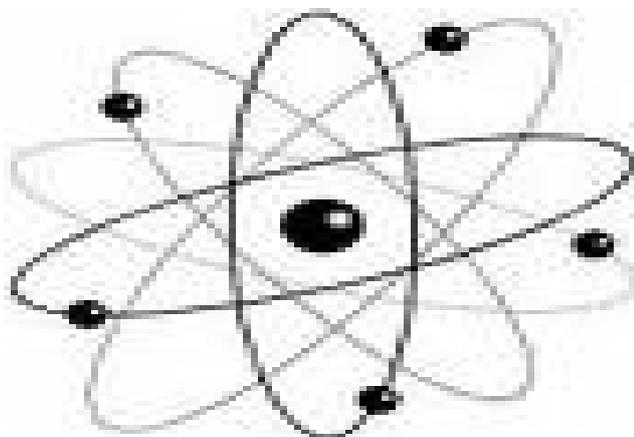


Département des Sciences de la Matière

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie pharmaceutique



Mémoire de fin d'étude en Master

Intitulé :

***Élaboration et caractérisation d'un matériau
ferroélectrique $(Na_{0.5}, Bi_{0.5}) TiO_3$
dopée***

Présenté par :

Ogbi Meroua

Devant le Jury :

M.C.A Université de Biskra
M.C.B Université de Biskra
M.A.A Université de Biskra

M.Abba
K.BOUNABE
N.Zelikha

Présidente
Rapporteur
Examinatrice



Dédicace

Je dédie ce modeste travail

*À mes chers parents, pour leur sacrifice leurs endurance encouragé à
chaque étape*

de ma vie pour atteindre ce niveau,

Que dieu les protèges

À mon cher frère Akram

À mes sœurs Karima, Safa et Zoubida

À toute ma famille

À mes copines Manal, Les halogènes, Zina, Dossa

À tous ceux qui me sont chers.

Ogbi Meroua

Remerciement

Cette étude a été réalisée au laboratoire de chimie appliquée de l'université Mohamed Kheider-Biskra.

Je remercie avant tout les membres de ma famille : mon père et ma mère, mon frère et mes sœurs..., jamais je n'aurais pu réaliser cette recherche sans leur patience et énorme soutien moral pendant les moments difficiles pour moi...

*Je tiens beaucoup à exprimer ma profonde gratitude à Mm **BOUENAB Karima**, mon directeur de mémoire, pour la confiance qu'elle m'a accordé et pour son soutien. Je tiens aussi à remercier énormément Médames les membres du jury **M. M. Abba** et **M. M. Zelikha** pour d'avoir bien voulu s'intéresser à mon travail et d'avoir accepté de le juger.*

*Je ne peux manquer de remercier mes amies et collègues au laboratoire **Doudi, Fifi, Imi et H. Karima** pour les aides irremplaçables à réaliser ce travail. Leur gentillesse, ils ont de grandes qualités humaines.*

*Mes remerciements particulièrement vont à monsieur **Brahim Gasmí**, Ingénieur au laboratoire de DRX à l'université de Biskra, qu'il trouve ici toute ma gratitude et mes remerciement pour la réalisation de diffractogrammes des rayons X.*

Nos gratitude à tout l'équipe du laboratoire de céramique et verre et du laboratoire de chimie.

Merci pour vous ...parce que je vous aime tous.

Sommaire

Liste des figures.....	I
Liste des tableaux.....	III
Introduction générale	1
bibliographie	3

Chapitre I : Généralités sur les céramiques ferroélectriques

I.1. Introduction.....	4
I.2. Les céramiques.....	4
I.3. Liaisons chimiques.....	5
I.4. Diélectricité.....	5
I.5. Piézoélectricité.....	6
I.6. Symétrie et piézoélectrique.....	6
I.7. La piézoélectrique naturelle.....	7
I.8. Les matériaux piézoélectriques.....	8
I.9. La ferroélectricité.....	9
I.10. Structure de type pérovskite.....	9
I.11. Propriétés des pérovskite.....	11
I.12. Condition de stabilité de la nature pérovskite.....	11
I.12.1. Condition d'électroneutralité.....	11
I.12.2. Condition Stœchiométrique.....	12
I.12.3. Condition Géométrique.....	12
I.13. Le titanate de bismuth de sodium $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT).....	12
I.14. Effet du dopage sur les propriétés piézoélectriques.....	13
I.14.1. dopants de valence égale à celle de l'ion substitué (dopants isovalents).....	14
I.14.2. Dopants de valence inférieure à celle de l'ion substitué (dopants accepteurs).....	14

I.14.3. Dopants de valence supérieure à celle de l'ion substitué (dopants donneurs).....	14
I.15. Les matières premières des céramiques.....	14
I.15.1. Carbonate de sodium Na_2CO_3	14
I.15.2. Oxyde de bismuth Bi_2O_3	14
I.15.3. Oxyde de titanate TiO_2	15
I.15.4. Oxyde de zirconium ZrO_2	15
I.15.5. Oxyde de zinc ZnO	15
I.16. Les applications des céramiques piézoélectriques.....	15
bibliographie.....	17

Chapitre II : Méthodes et techniques expérimentales

II.1. Introduction.....	20
II.2. Synthèse par réaction à l'état solide.....	20
II.2.1. Matières premières.....	21
II.2.2. Broyage.....	21
II.2.3. Traitement thermique (calcination).....	21
II.2.4. Second broyage.....	22
II.2.5. Frittage.....	22
II.3. Techniques de caractérisations et appareillages.....	23
II.3.1. La diffraction des rayons X.....	23
II.3.2. Spectroscopie infrarouge (IR).....	25
II.3.3. Analyse Granulométrique.....	27
II.3.4. L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	28
II.4. Mesure de la densité.....	29
II.5. Mesure de la porosité.....	30
bibliographie.....	31

**Chapitre III : Caractérisation structurale d'un composé de
type $(\text{Na}_{0.5}, \text{Bi}_{0.5}) [(\text{Ti}_{0.8}, \text{Zr}_{0.2})_{1-x} (\text{Nb}_{2/3}, \text{Zn}_{1/3})_x] \text{O}_3$**

III.1. Introduction.....	33
III.2. Mode opératoire.....	33
III.2.1. Les produits de départ.....	33
III.2.2. Préparation des échantillons.....	33
III.3. Résultats et discussions.....	37
III.3.1. Etude structurale des céramiques BNTZZN.....	
III.3.1.1. Analyse de la structure par DRX calcinée.....	37
III.3.1.2. Analyse de la structure par DRX après le frittage.....	39
III.3.1.3. Evolution des paramètres de maille en fonction de la composition	40
III.3.2. Etude morphologique des céramiques BNTZZN.....	41
III.3.2.1. Densité.....	41
III.3.2.2. Porosité.....	42
III.3.3. Distribution granulométrique.....	44
III.3.3.1. Analyse granulométrique après calcination (900°C).....	45
III.3.4. Analyse des phases par IR	46
III.3.5. Microscopie électronique à balayage.....	47
bibliographie.....	48
Conclusion générale.....	49
Annexe	
Résumé	

Liste des figures

Figure I.1: Microstructure typique d'une surface céramique polie qui illustre les grains monocristallins, les joints des grains et les pores.....	4
Figure I.2: La polarisation d'un matériau diélectrique.....	5
Figure I.3: Schématisation des effets piézoélectriques (direct et inverse).....	6
Figure I.4: Représentation schématique de l'apparition de la piézoélectricité.....	7
Figure I.5: Piézoélectricité du quartz naturel à l'équilibre (a), avec Une force appliquée (b).....	8
Figure. I.6: Structure pérovskite.....	10
Figure I.7: Maille élémentaire de la structure pérovskite ABO_3	10
Figure I.8: Schéma récapitulatif des transitions de phase et des transitions du BNT.....	13
Figure II.1: Mortier utilisé pour broyage.....	21
Figure II.2: Schéma des cycles de calcination.....	22
Figure II.3: Représentation schématiques du processus de fabrication de la céramique.....	23
Figure II.4: Principe du diffractomètre a poudre.....	24
Figure II.5: Diffractomètre de type D8 Advance- Brucker.....	25
Figure II.6: Schéma de principe du spectrophotomètre FTIR.....	26
Figure II.7: Spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier FTIR-Shimadgu 8400S.....	27
Figure II.8 : Granulomètre laser Malvern Mastersizer 2000/3000.....	28
Figure II.9 : Schéma du MEB.....	29
Figure III.1: Organigramme générale montrant les étapes de préparation des échantillons.....	34
Figure III.2: Mélange et broyage dans un milieu acétonique.....	35
Figure III.3: Séchage à l'étuve.....	35
Figure III.4: Etape de calcinations dans un four programmable.....	36
Figure III.5: Les étapes de compactage.....	36
Figure III.6: La poudre sous forme de pastilles.....	36
Figure III.7: Les échantillons après le frittage.....	37
Figure III.8: Diffractogramme de l'échantillon $X=0.05$ calcinée à $900^{\circ}C$	38
Figure III.9: Diffractogramme de l'échantillon $X=0.1$ calcinée à $900^{\circ}C$	38
Figure III.10: Diffractogramme de l'échantillon $X=0.05$ frittée à $1100^{\circ}C$	39
Figure III.11: Diffractogramme de l'échantillon $X=0.1$ frittée à $1100^{\circ}C$	40
Figure III.12: Evolution de la densité en fonction de température de frittage.....	41
Figure III.13: Evolution de la densité en fonction de taux de dopage.....	42
Figure III.14: Evolution de la porosité en fonction de la températures de frittage.....	43

Figure III.15: Evolution de la porosité en fonction de taux de dopage.....	44
Figure III.16: Distribution granulométrique des particules d'échantillon N°1 calciné à 900°C.....	45
Figure III.17: Distribution granulométrique des particules d'échantillon N°2 calciné à 900°C.....	45
Figure III.18: Spectre d'absorption IR pour les différentes compositions BNTZZN frittée à 1100°C.....	46
Figure III.19: Les photographies des compositions dopée par (Zn , Nb) à la température de frittage 1100°C (a=0.05 et x=0.1).....	47

Liste des tableaux

Tableau III.1: Caractéristiques des produits de départ.....	33
Tableau III.2 : Les paramètres des mailles tétragonale et leurs volumes.....	40
Tableau III.3 : La taille moyenne des grains.....	46

A pink scroll graphic with a gradient from light to dark pink. It has a vertical strip on the left side and a small tab on the right side. The text is centered within the main body of the scroll.

Introduction générale

Introduction générale

Les céramiques utilisent des oxydes comme matière première, sont des matériaux durs et réfractaires, ils sont devenus ces dernières années indispensables dans de nombreux domaines de haute technologie, tels que les industries aéronautiques et spatiales, électriques et électroniques. On rencontre également les céramiques dans l'industrie chimique, en particulier comme supports de catalyseurs et dans la vie courante, comme par exemple dans les articles d'électroménager. La production de céramique est en pleine croissance : c'est un domaine prometteur qui donne lieu à de nombreuses recherches [1].

Les zircono-titanates de plomb dits PZT, de structure pérovskite $Pb(Zr_x Ti_{1-x})O_3$, font partie des céramiques ferroélectriques. Ils possèdent de bonnes caractéristiques piézoélectriques, ce qui explique leur rôle important dans le domaine de matériaux adaptatifs. Ces céramiques sont de loin les plus étudiées, deux raisons peuvent expliquer cet état de fait : la première réside dans la simplicité de cette structure et la seconde dans la grande flexibilité des substitutions ioniques envisageables. Ainsi il est possible de modifier aisément les propriétés physiques de ces composés, par des substitutions (dopage) appropriées [2,3]. Cependant, la législation actuelle limite voire interdit l'utilisation du Plomb et d'autres éléments (Mercure, Cadmium, Chrome hexavalent, polybromobiphényles (PBB), polybromodiphényléthers (PBDE)) dans l'industrie de la microélectronique. Pour limiter les pollutions provenant de ces industries, la recherche s'est orientée vers la synthèse et la caractérisation de matériaux sans Plomb [4].

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 phases d'Aurivillius

($Bi_4Ti_3O_{12}$, $Bi_7Ti_4NbO_{21}$...), les niobates d'alcalins ($Li/Na/K$) NbO_3 et les titanates de bismuth et d'alcalin (Na/K) $Bi_{0.5}TiO_3$.

Parmi les titanates de bismuth et d'alcalin, on trouve le titanate de bismuth et de sodium $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (abrégié BNT). Ce dernier a fait l'objet d'un grand nombre de travaux en raison des propriétés diélectriques intéressantes et de la séquence particulière de

transitions de phase qu'il présente. Les fortes valeurs de la permittivité à la température ambiante et de ses constantes piézoélectriques en font un candidat potentiel pour remplacer des pérovskites contenant du Plomb. Des études antérieures ont montré que le BNT forme des solutions solide avec d'autres composés de structure pérovskite, par le biais de substitution sur le site A [5,6].

L'objectif de ce travail est d'étudier les propriétés morphologiques et structurales de cette solution solide sans Plomb qui on de structure pérovskite ABO_3 , de formule générale $[(Na_{0.5}Bi_{0.5})(Ti_{0.8}Zr_{0.2})_{1-x}(Nb_{2/3}Zn_{1/3})_x]O_3$ avec $X=0.1$; $X=0.05$ et l'effet de dopage par le Nb et le Zn sur la structure.

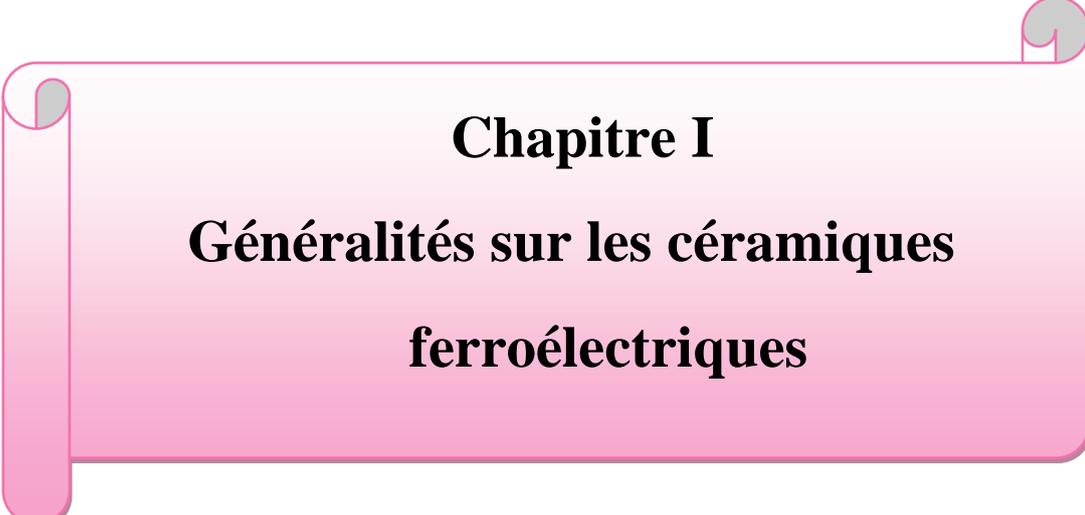
Le mémoire est donc structuré de la manière suivante :

- ❖ Chapitre I : une présentation bibliographique générale sur les céramiques et quelques notions de base relative à la piézoélectricité, la structure pérovskite ainsi les matériaux correspondants à ce type de structure. Avec une attention particulière aux propriétés d'isolation. Nous proposons également une section sur les applications céramiques piézoélectriques.
- ❖ Chapitre II : décrit les procédés de fabrication des matériaux étudiés pendant cette étude et toutes les techniques de caractérisations employées pendant ces travaux seront présentées en détail (la diffraction des rayons X, l'analyse granulométrique, MEB, ...).
- ❖ Chapitre III : consiste à la présentation des étapes de travail expérimentale. Ainsi, que la caractérisation des échantillons par diffraction des rayons X, granulométrie laser et MEB.

Enfin, une conclusion générale de cette étude, qui résume les principaux résultats obtenus.

Bibliographie

- [1] **F. Jean-Marie Haussonne** « céramique pour composants électroniques, Technique de l'ingénieur » E 1820, (1996).
- [2] **V. M. Ferreira, F. Azough, R. Freer and J. L. Baptista** « The effect of Cr and La on MgTiO₃ and MgTiO₃ – CaTiO₃ microwave dielectric ceramis » J. Matre. Res, Vol 12, P 3293 – 3299, (1997).
- [3] **K. D. Madal, L. Bechera and K. Ismail** « Electrical conduction and dielectric behavior of the Gd_{1-x}Ca_xCoO₃ system synthesized by chemical route (x = 0.10, 0.20, 0.30) » J. Alloys. Comp, Vol 352, No 1-2, P 309 – 314, (2003).
- [4] **S. Quignon** « Synthèse et caractérisations de couches minces de matériaux piézoélectriques sans plomb » Thèse Doctorat, l'Université de valenciennes et du hainaut-cambaresis, P 3, (2013).
- [5] **L. Hamza** « étude, élaboration et caractérisation des céramiques piézoélectriques » Thèse Doctorat, Université Mentouri-Constantine, (2011).
- [6] **B.K. Barick, R.N.P. Choudhay, D.K. Pradhan** « Dielectric and impedance spectroscopy of zirconium modified (Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃ ceramics » Ceramics International, Vol 39, P 5695-5704, (2013).



Chapitre I
Généralités sur les céramiques
ferroélectriques

I.1. Introduction

Les matériaux piézoélectriques sont des composés particulièrement intéressants pour ce type d'application. Les recherches s'orientent de plus en plus vers l'élaboration des solutions solides qui a présenté des propriétés électriques et électromécaniques très intéressantes du fait de leur nature diélectriques, piézo-électriques et ferroélectriques [1].

Dans ce premier chapitre, nous attacherons à présenter des concepts fondamentaux comme la piézoélectricité. Nous présentons également une partie sur les matériaux de type PZT, la structure pérovskite et le titanate de bismuth et de sodium, nous présentons les applications les plus répandues pour les matériaux piézoélectriques. Nous terminons par le phénomène de dopage et les différents effets de celui-ci sur les propriétés diélectriques, piézoélectriques et mécaniques.

I.2. Les céramiques

Le terme céramique échelonné souvent des objets rustiques comme les argiles, les briques et les tuiles mais le terme céramique signifié 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) [3]. La plupart des céramiques sont des matériaux poly-cristallins, c'est à dire comportant un grand nombre de microcristaux bien ordonnés (grains) reliés entre eux par des joints des grains comme c'est illustré sur la **figure I.1** [2].

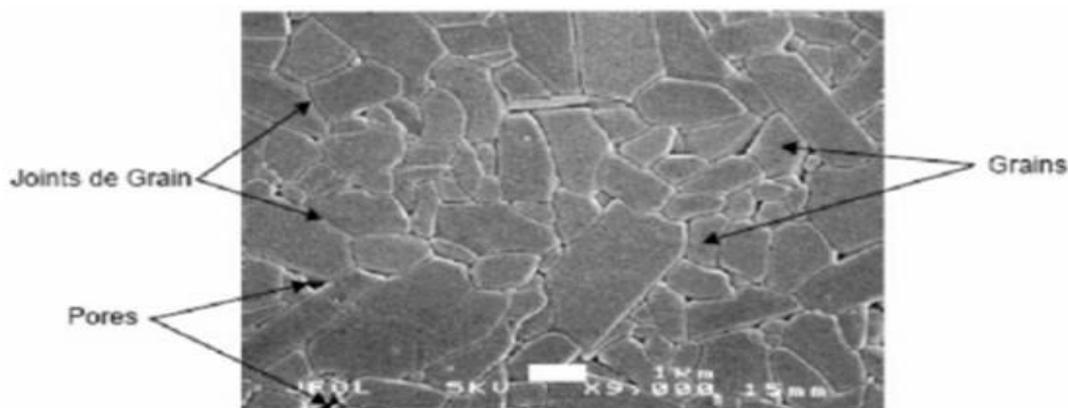


Figure I.1: Microstructure typique d'une surface céramique polie [2].

I.3. Liaisons chimiques

La cohésion entre les éléments constituant ces céramiques est assurée par des liaisons fortes, covalentes et/ou ioniques [4,5], forment ainsi des composés hétéropolaires (réseaux d'anions et de cations). Le caractère iono-covalent de ces liaisons explique clairement les propriétés physiques et chimiques des matériaux céramiques. Les propriétés générales qui découlent de ces liaisons sont :

- ❖ Les liaisons ioniques et covalentes impliquent une bande de valence remplie et une bande de conduction entièrement vide. Ceci permet d'expliquer la mauvaise conductivité de l'électricité et de la chaleur par les céramiques. Donc on les utilise comme diélectriques et comme isolants thermiques.
- ❖ Les liaisons ioniques et covalentes sont des liaisons particulièrement stable et forte, ce qui rend les températures de fusion des céramiques très élevées. Donc on les utilise largement comme matériaux réfractaires.

I.4. Diélectricité

Un matériau est dit diélectrique lorsque celui-ci se polarise quand il est placé dans un champ électrique, c'est-à-dire, qu'il se comporte comme une collection de dipôles élémentaires qui s'orientent suivant le sens du champ électrique. A la différence d'un ferroélectrique, le diélectrique parfait voit sa polarisation s'annuler lorsqu'il n'y a plus de champ électrique (fig. I.2) [6].

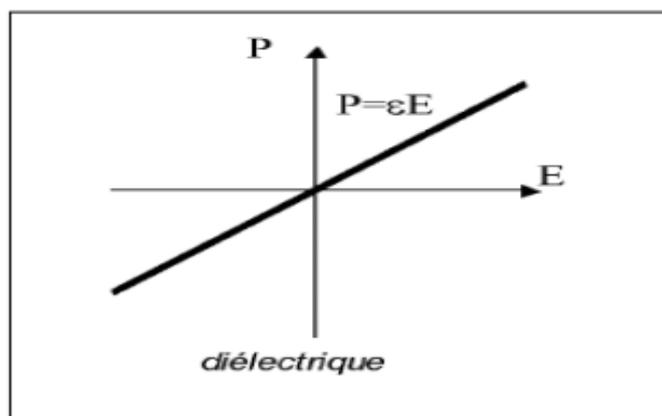


Figure I.2 : La polarisation d'un matériau diélectrique.

I.5. Piézoélectricité

Le phénomène de la piézoélectricité a été découvert et quantifié en 1880 par les frères Pierre et Jacques Curie [7] dans le sel de la rochelle, la blende (ZnS) et le quartz. En 1881, W. Hankel suggère le terme de piézoélectricité. Le préfixe piézo vient du verbe grec qui signifie « presser » ou « serrer ».

La piézoélectricité peut être définie comme étant la propriété qu'ont certains corps à se charger en surface lorsqu'on leur applique une contrainte, c'est l'effet piézoélectrique direct. La réciproque ou effet piézoélectrique inverse existe également: le même corps se déforme sous l'application d'un champ électrique (**figure I.3**). Ces propriétés sont anisotropes et impaires (une inversion du sens du champ électrique entraîne l'inversion du sens de la déformation piézoélectrique).

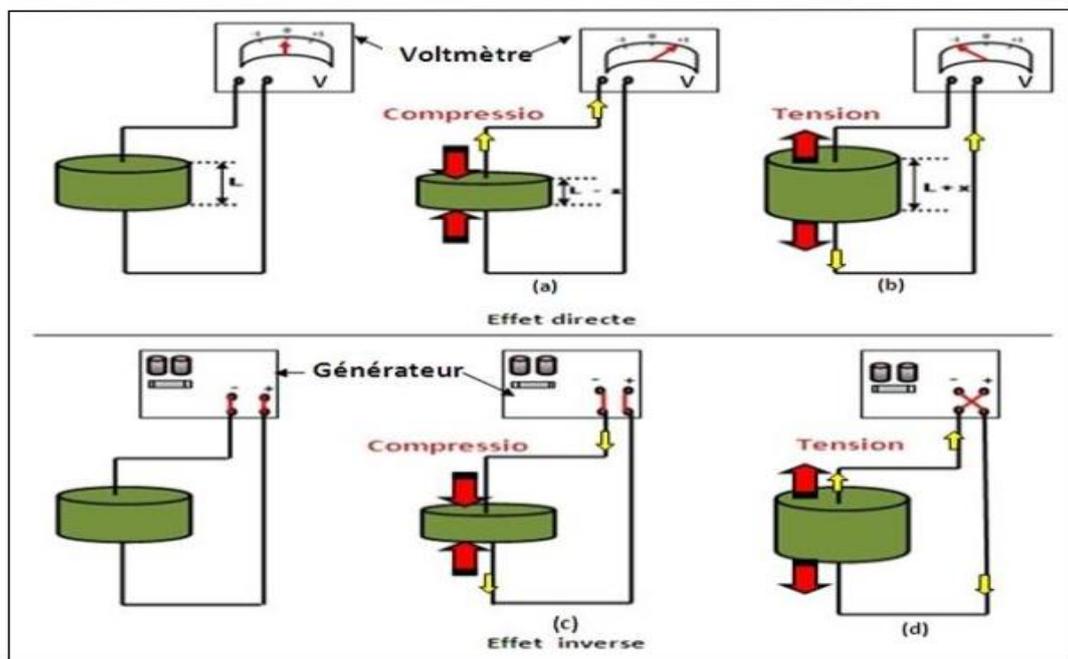


Figure I.3 : Schématisation des effets piézoélectriques (direct et inverse) [8].

I.6. Symétrie et piézoélectrique

Les propriétés de symétrie des cristaux ont une importance fondamentale pour l'existence ou non de la piézoélectricité. Tout corps présentant un centre de symétrie ne peut pas être piézoélectrique alors que les cristaux ne possédant pas de centre de symétrie peuvent l'être (**figure I.3**) [9].

En effet, en regardant la structure symétrique du cristal représenté à la **figure I.4.a** on peut voir que, si l'application d'une contrainte engendre une déformation du matériau, elle n'induit pas le déplacement des barycentres des charges positives et négatives, la polarisation résultante est donc nulle. Au contraire, dans le cristal de la **figure I.4.b** la déformation entraîne un déplacement des barycentres et une polarisation apparaît [9, 10,11].

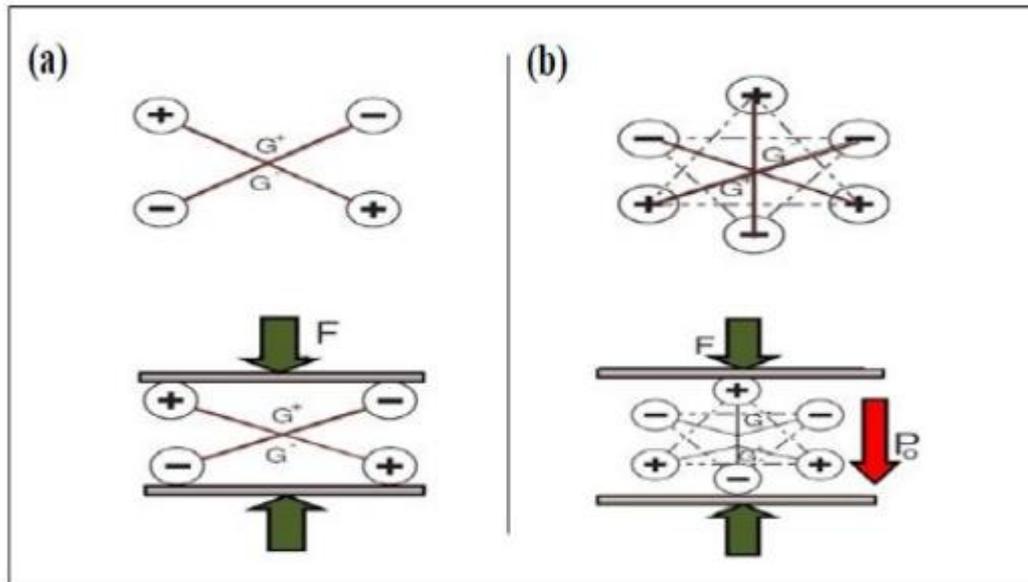


Figure. I.4: Représentation schématique de l'apparition de la piézoélectricité:

(a) Corps centrosymétrique

(b) corps non centrosymétrique

I.7. La piézoélectricité naturelle

Certains cristaux naturels comme le quartz SiO_3 sont piézoélectrique. Une maille de cristal de quartz est composée d'atomes de silicium portant une charge électrique positive et d'atomes d'oxygène portant une charge électrique négative (**figure I.5**). On voit qu'en l'absence de déformation, le barycentre des charges positives est confondu avec celui des charges négatives (le point noir). Si on applique une force (compression), la maille cristalline déforme de telle sorte que les barycentres des charges positives et négatives s'écartent, on crée ainsi un dipôle électrique, va faire apparaître des charges de signes opposés sur les électrodes, c'est l'effet piézoélectrique direct. Si au contraire, c'est-à-dire que l'on applique une différence de potentiel entre les électrodes, la maille cristalline qui se déforme, c'est l'effet inverse ou réciproque [12].

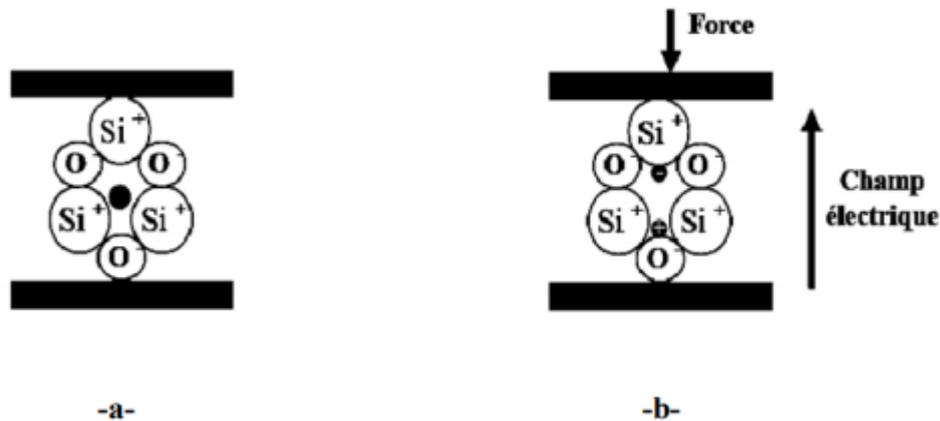


Figure I.5: Piézoélectricité du quartz naturel à l'équilibre (a), avec une force appliquée (b) [13].

I.8. Les matériaux piézoélectriques

Parmi ces différents types de matériaux, on peut distinguer :

- **les céramiques massives** qui sont le plus souvent des solutions binaires ou ternaires possédant une structure pérovskite. Ces céramiques polycristallines sont fabriquées industriellement par voie solide et utilisées pour leurs bonnes propriétés piézoélectriques dans de nombreuses applications.
- **les monocristaux** ferroélectriques sont difficiles à réaliser et les techniques mises en jeu sont délicates et coûteuses. Cependant les monocristaux possèdent des propriétés piézoélectriques très élevées. Aujourd'hui ils profitent du regain d'intérêt observé depuis les années 90 notamment avec les PMN-PT et PZN-PT.
- **les polymères** ferroélectriques ont été découverts en 1969. L'effet piézoélectrique a été mis en évidence sur des films de polymères de type polyfluorure de vinyle (PVDF) étirés sous forts champs électriques. Ces matériaux sont faciles à mettre en forme mais leur couplage électromécanique est faible et leur température de fonctionnement inférieure à 100°C. Les applications des polymères piézoélectriques sont dans des domaines tels que les capteurs ou les composants pour la robotique et l'optique. Aujourd'hui, il existe une nouvelle classe de polymères piézoélectriques : les polymères irradiés.
- **les composites** qui sont des céramiques massives découpées et noyées dans des résines [11].

I.9. La ferroélectricité

Les matériaux ferroélectriques forment un sous-groupe des matériaux pyroélectriques qui ont la particularité de pouvoir se polariser selon deux axes ou plus, pour lesquels l'axe polaire, est le support d'un dipôle permanent et mobile dans le réseau cristallin et ce, sous l'influence d'un champ électrique extérieur [14,15].

I.10. Structure de type pérovskite

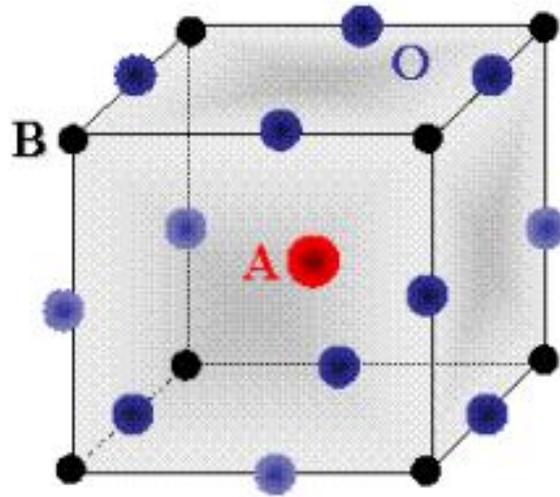
Les pérovskites forment une large famille de matériaux cristallins dont le nom dérive d'un minéral naturel: le titanate de calcium (CaTiO_3) identifié par le minéralogiste russe L. A. Provski. La phase pérovskite est l'une des phases ternaires les plus répandues et les plus étudiées dans le domaine de la ferroélectricité. Par extension, on désigne sous la dénomination générique de pérovskite un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique ABO_3 . La maille prototype contient une seule molécule ABO_3 avec:

- ❖ A un cation de grand rayon ionique (ex : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K,) avec douze anions d'oxygène comme proches voisins (coordinance égal à 12).
- ❖ B un cation de rayon ionique plus faible (ex : Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta, ...), de valence plus grande entourée par six anions d'oxygène comme proches voisins (coordinance 6).
- ❖ est l'ion d'oxygène, possédant dans cette structure six proches voisins (4 cations du type A et 2 du type B).

La structure pérovskite idéale présente une maille cubique simple où:

- ✓ les atomes A occupent les sommets des cubes,
- ✓ les atomes B occupent les centres des cubes,
- ✓ les atomes d'oxygène O occupent les centres de faces,

On peut également obtenir le même réseau par une répétition de structure cubique où les atomes A occupent le centre du cube, les atomes B les sommets et les atomes d'oxygènes le milieu des arrêtes du cube (**figure I.6, 7**).



Origine en site B

Figure. I.6 : Structure pérovskite .

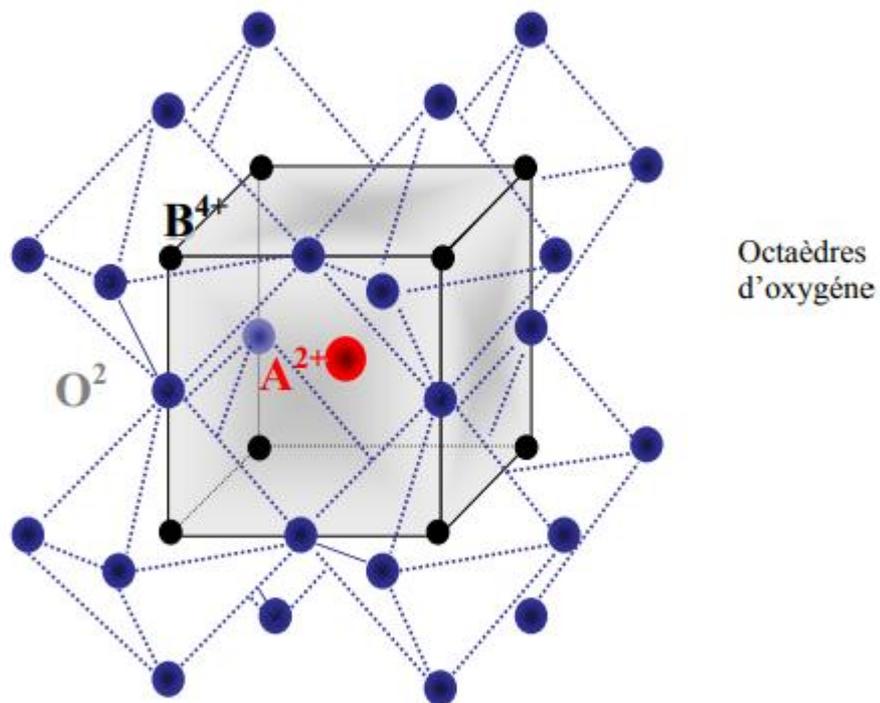


Figure. I.7 : Maille élémentaire de la structure pérovskite ABO_3 [16].

I.11. Propriétés des pérovskites

Les pérovskites jouent un rôle important dans l'électronique moderne. Elles sont utilisées dans les mémoires, les condensateurs, les appareils à micro-ondes, les manomètres et l'électronique ultrarapide....

Elles sont supraconductrices à des températures relativement élevées, elles transforment la pression mécanique ou la chaleur en électricité (piézoélectricité), accélèrent les réactions chimiques (catalyseurs) et changent soudainement leur résistance électriques lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique (magnétorésistance).

Ces matériaux très prometteurs trouvent de plus en plus des applications dans les céramiques transparentes, les colorants non polluants, les cellules photovoltaïques ou les piles à combustible. Les pérovskites ont des possibilités d'utilisation quasi universelles car il est possible de faire varier dans des limites très larges leurs propriétés. Pour cette raison A. Reller et T. Williams les ont appelé **les caméléons chimiques** « **Perovskites-chemical chameleons** » [17].

I.12. Condition de stabilité de la nature pérovskite

Pour qu'un composé de formule générale $(A_1A_2A_3 \dots A_n)(B_1B_2B_3 \dots B_n)O_3$, dont la plus simple est ABO_3 , possède une structure de type pérovskite, il doit satisfaire trois type de conditions.

I.12.1. Condition d'électroneutralité

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

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.12.2. 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.12.3. Condition Géométrique

GOLDSCHMIT définit un facteur de tolérance t:

$$t = \frac{\bar{R}_A + R_0}{\sqrt{2}(\bar{R}_B + R_0)}$$

Où :

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

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

(t) varie entre 0,8 et 1,05 pour la structure pérovskite.

- ❖ Si $t = 1$, tous les ions sont en contact, l'empilement est parfait.
- ❖ Si $t < 1$, l'ion A dispose d'un espace plus grand pour se mouvoir.
- ❖ Si $t > 1$, l'ion B peut se déplacer dans la maille.

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 [18].

I.13. Le titanate de bismuth de sodium $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (BNT)

En 1960, Smolensk et al [19] découvrent le composé $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (BNT) qui de par sa structure, est rattaché à la famille des pérovskites doublement substituées en site A par deux cations de valence différente. Le BNT est rhomboédrique et ferroélectrique (donc piézoélectrique) à température ambiante [20,21, 22, 23].

Les titanates de bismuth et de sodium (BNT) présentent par ailleurs différentes variétés polymorphiques en fonction de la température. Sa structure a été établie avec

certitude (diffraction de neutrons en température) par Thomas et Jones [24,25]. Le BNT présente en fonction de la température une symétrie :

- Quadratique entre 230°C et 500°C (groupe d'espace P4bm, $a = 5.518 \text{ \AA}$, $c = 3.907 \text{ \AA}$).
- Cubique au-delà de 540°C (groupe d'espace Pm3m, $a = 3.914 \text{ \AA}$).

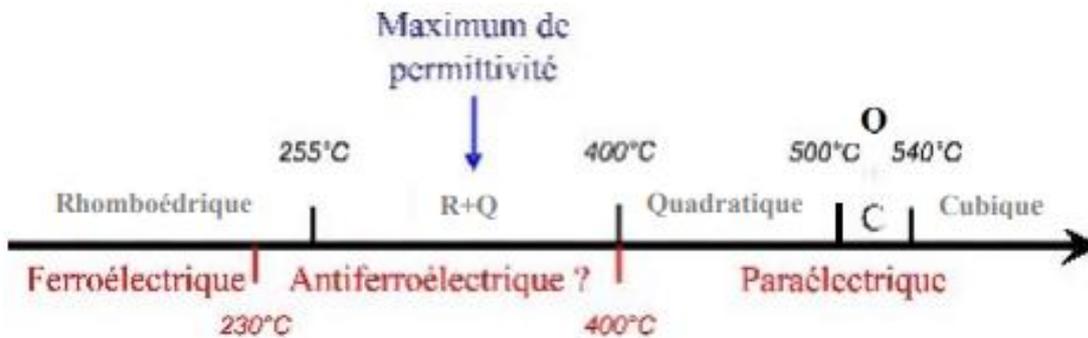


Figure. I.8: Schéma récapitulatif des transitions de phase et des transitions du BNT

I.14. Effet du dopage sur les propriétés piézoélectriques

Dans les PZT sans dopant, l'effet piézoélectrique maximum est obtenu pour un rapport $Ti/Zr = 48/52$. En pratique, on n'utilise jamais le Zircono-Titanate de Plomb pur. Les compositions $Pb(Zr_{1-x}, Ti_x)O_3$ sont souvent modifiées par adjonction d'un ou de plusieurs cations qui vont se substituer au Pb^{2+} en site A de la pérovskite ou au couple (Zr^{4+} / Ti^{4+}) en site B. Ces substitutions modifient considérablement le comportement et les caractéristiques piézoélectriques des solutions solides de PZT. En Général les dopants sont classés en trois catégories [26].

Le rayon ionique du dopant doit être voisin de celui de l'ion auquel il se substitue. Les dopants sont généralement classés en trois catégories selon leurs valences et celle de l'ion substitué :

- ❖ dopants de valence égale à celle de l'ion substitué (dopants isovalents)
- ❖ dopants de valence inférieure à celle de l'ion substitué (dopants accepteurs), les PZT ainsi dopées sont dites « dures ».
- ❖ dopants de valence supérieure à celle de l'ion substitué (dopants donneurs), les PZT ainsi dopées sont dites « douces ».

L'influence des divers types de dopants peut être résumée dans ce qui suit.

I.14.1. dopants de valence égale à celle de l'ion substitué (dopants isovalents)

L'utilisation des dopants isovalents comme Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} en sites- A et Ce^{4+} en sites- B de la pérovskite n'a pas été très développée dans les études portant sur le dopage des PZT. Néanmoins, il est à noter que ces dopants augmentent le caractère ionique de la maille, ce qui se traduit par une diminution du point de Curie et une augmentation de la permittivité diélectrique du PZT à température ambiante [27].

I.14.2. Dopants de valence inférieure à celle de l'ion substitué (dopants accepteurs)

Les additifs accepteurs sont communément appelés dopants durs. On peut citer K^+ et Na^+ en site A et Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Cr^{3+} et Sc^{3+} en site B de la structure pérovskite.

Cependant, l'électroneutralité des PZT est assurée par l'apparition de lacunes d'oxygène qui rendent le matériau non stœchiométrique.

I.14.3. Dopants de valence supérieure à celle de l'ion substitué (dopants donneurs)

Les additifs donneurs ou dopants doux, sont des ions dont la valence est supérieure à celle de l'ion substitué. Parmi les dopants doux, on peut citer La^{3+} , Nd^{3+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} et d'autres terres rares en site A, ainsi que Nb^{5+} , Sb^{5+} et W^{6+} en site B. Cependant, l'excès de charge positive apporté par les dopants donneurs est compensé par des lacunes cationiques comme des lacunes de plomb, ou un changement de valence de Ti^{4+} en Ti^{3+} [26,25].

I.15. Les matières premières des céramiques**I.15.1. Carbonate de sodium Na_2CO_3**

Carbonate de sodium est une poudre blanche, la température de fusion à $851^\circ C$, la masse molaire est égale $105,9884 \pm 0,0017$ g/mol, la masse volumique $2,532$ g.cm⁻³, la solubilité dans l'eau à $20^\circ C$: 300 g.l⁻¹ et pureté 99.8%.

I.15.2. Oxyde de bismuth Bi_2O_3

C'est une poudre blanche insoluble dans l'eau et soluble en milieu acide, fragile et cristalline avec une teinte rosâtre, la masse molaire à $465,959 \pm 0,0009$ g/mol. Il présente

un point de fusion à 817 °C, et un point d'ébullition 1890°C , pureté 99% et la masse volumique à 8900 Kg.m⁻³.

I.15.3. Oxyde de titanate TiO₂

C'est une poudre amorphe et blanche à froid. Il possède une température de fusion de 2000 °C et un point d'ébullition à 3000°C . Le rutile TiO₂ est de structure quadratique et de paramètre $a = 4.59\text{Å}$ et $c = 2.96\text{Å}$ [28].

I.15.4. Oxyde de zirconium ZrO₂

Zirconia (Oxyde de Zirconium) de couleur blanche [29]. Il présente une bonne dureté, une bonne résistance au choc thermique et à la corrosion, une conductivité thermique basse et un coefficient de frottement bas [7].

La structure est de type fluorine. La maille est monoclinique de paramètres $a = 5.14\text{Å}$, $b = 5.20\text{Å}$ et $c = 5.21\text{Å}$, $\beta = 80.45^\circ$. Sa température de fusion est de 2700°C et un point d'ébullition à 3500°C.

I.15.5. Oxyde de zinc ZnO

C'est une poudre blanche, jaune à chaud avec une volatilisation rapide à 1700°C. Sa structure est de même type que la Würtzite (ZnS).

I.15.6. Oxyde de niobium Nb₂O₃

L'oxyde de niobium est une poudre blanche, dense et chimiquement inerte. Il présente la pureté 99,5%, point de fusion à 1780°C

I.16. Les applications des céramiques piézoélectriques

Les applications des matériaux piézoélectriques se divisent habituellement en cinq catégories:

- ❖ **les capteurs piézoélectriques** : ils sont innombrables et existent dans des domaines très variés (acoustique, médical, automobile...).
- ❖ **Une pression mécanique ou acoustique** : est convertie par le capteur en signal électrique. Ce sont généralement des détecteurs de contrôle ou des compteurs.

- ❖ **Les générateurs d'impulsions haute tension** : ils sont très répandus pour les allume-gaz, les briquets et les mise à feu des explosifs.
- ❖ **Les transducteurs émetteurs**: les hauts parleurs, les buzzers et les générateurs d'ultrasons.
- ❖ **Les transducteurs émetteurs / récepteurs piézoélectriques**: la prise en compte des effets direct et inverse de la piézoélectricité a développé leur emploi dans les domaines maritime et aérien (sonar), dans le contrôle non destructif en médecine (sondes échographie).
- ❖ **Les actionneurs piézoélectriques**: ce sont par exemple des moteurs piézoélectriques ou des contrôleurs de mouvement [30].

Bibliographie

- [1] **M. A. kharief** «Synthèse, caractérisations et étude structural des céramiques PZT de type pérovskite $Pb_{1-x}La_xCa_x [(Zr_Y Ti_{1-Y})_{0.75} (Sb)_{0.25}]O_3$ » Mémoire de magistère université Mentouri de Constantine (2012).
- [2] **A. Aydi** « Elaboration et caractérisations diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule $MSnO_3-NaNbO_3$ (M =Ba, Ca) » thèse doctorat, université de Limoges-France, (2005).
- [3] **B. Noheda et al** « A monoclinic ferroelectric phase in the $Pb (Zr_{1-x} Ti_x) O_3$ solid solution » Applied, physics, letters 74.14, P 2059-2061, (1999).
- [4] **D. D. Pollock** « physical properties of materials for engineers » CRC Press, boca Raton, (florida), (1982).
- [5] **J. M. Dorlot, J. P. Ballon, J. Masounave** « des matériaux , 2em édition, montréal » P 386, (1995).
- [6] **T. Richter, C. Schuh, E. Suvaci and R. Moos** « Single crystal growth in PMNPT and PMN-PZT » J. Mater. Sci, Vol 44, P 1757 – 1763, (2009).
- [7] **P. Curie, J. Curie** « Développement par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémihédres à faces inclinées » C.R. Acad. Sci, Paris, Tome 91, P 294, (1880).
- [8] **A. J. Moulson and J. M. Hebert** « Electroceramics materials, properties, applications. Edition chappman and Hall » (1990).
- [9] **S. Devey** « Synthèse de céramiques PZT à microstructure contrôlée » Thèse de Doctorat, Université de Valenciennes et du Hainaut Cambrésis, (2008).
- [10] **A. Parent** « Apport des nouveaux matériaux piézoélectrique dans le domaine des micro-gyromètres vibrants » Thèse de Doctorat, Université de Paris-sud, (2008).
- [11] **B. Eric** «Elaboration et caractérisation de céramique PZT bi-substitues et modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ

électrique » Thèse de Doctorat, L'institut national des sciences appliquées de Lyon, (2002).

[12] **B. Guifard** « Elaboration et caractérisation de céramique ferroélectrique de type PZT Flouré » Thèse doctorat, (1999).

[13] **R. Bounouia**, thèse de magister, Université Mentouri Constantine, (2006).

[14] **A. Benayad** « Matériaux monocristallins à forte activité piézoélectrique : élaboration, caractérisation et application » thèse doctorat, Ins titut National des Sciences appliquées de Lyon, (2005).

[15] **D. Kobor** « Synthèse, dopage et caractérisation de monocristaux ferroélectriques type PZN-PT par la méthode du flux » thèse doctorat, Institut National des Sciences appliquées de Lyon, (2005).

[16] **k. Bounab** « Elaboration, caractérisation et étude des propriétés diélectriques d'une solution solide de type PZT » Diss, chmie, (2015).

[17] **A. Reller, T. Williams**, « Perovskites-chemical chameleons = Perovskites-caméléons chimiques » Chemisty in Britain, 25[12], 1227-1230, (1989).

[18] **S. Park et al** « Effect on electrical properties of barium and strontium additions in the lead lanthanum zirconate stannate titanate system » Journal of the American Ceramic Society, Vol 80.2, P 407-412, (1997).

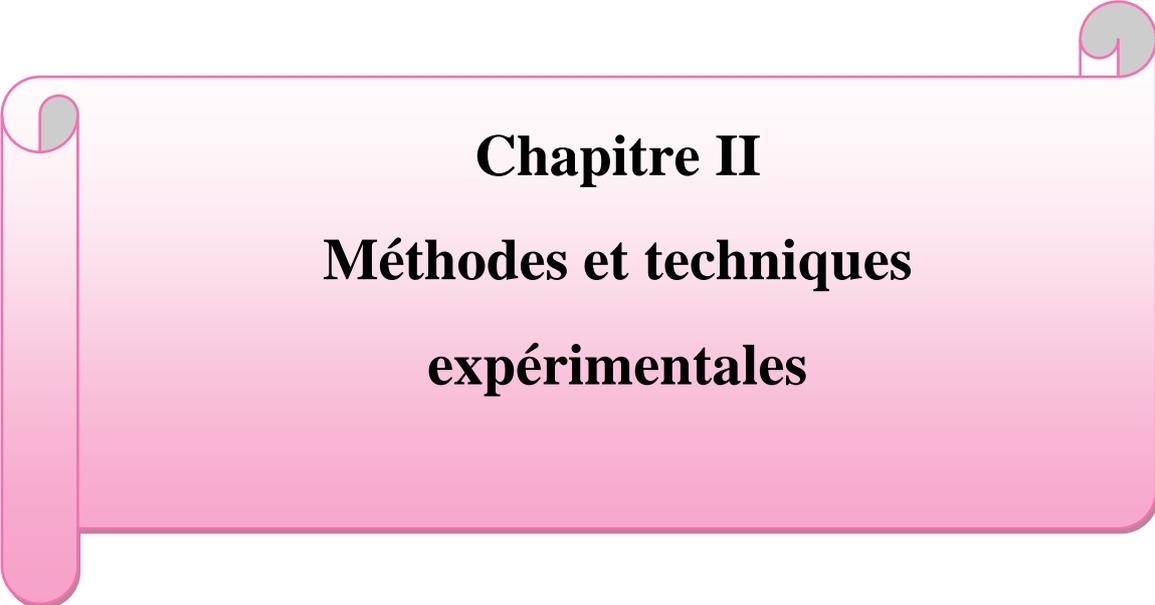
[19] **G. A. Smolensky, V. A. Isupov, A. I. Agranovskaya and N. N. Krainik** « New ferroelectrics composition » Soviet Physics-solid, Vol 2, P 2651, (1961).

[20] **J. Kwapulinski, I. Jankowska, Sumara, J. Suchanicz, and K. Roleder** « Dielectric and structural relaxation phenomena in NBT single crystal » phase transitions, Vol 57, P 173-182, (1996).

[21] **J. Suchanicz** « Behaviour of Na_{0.5} Bi_{0.5} TiO₃ ceramics in the AC electric field » Ferroelectrics, Vol 209, P 561-568, (1998).

[22] **J. Suchanicz, A. Moiak and Cz. Kus** « Dependence of the electric permittivity of the sampie thichness of NBT: the manifestation of no linearity in the region of diffuse phase transition » Ferroelectrics, Vol 177, P 201-206, (1996).

- [23] **J. Suchanicz** « Time evolution of the phase transition in NBT » *Ferroelectrics*, vol 200, p 319 - 325, (1997).
- [24] **G.O. Jones and P.A. Thomas** « Investigations of the structure and phase transitions in the novel A-site substituted distorted perovskite compound NBT » *Acta Crystallographica Structural Science*, ISSN 0108-7681, (2001).
- [25] **A. Rachakom, P. Jaiban, S. Jainsirisomboon, A. Watcharapasorn** « Crystal structure and electrical properties of bismuth sodium titanate zirconate ceramics » *Nanoscale Research Letters*, Vol 7, P 57-1-5, (2012).
- [26] **Z. Ghalmi** « Contribution au développement d'un capteur ultrasonique pour mesurer l'épaisseur de la glace » Thèse doctorat, (2006).
- [27] **L. Eyraud, P. Eyraud and B. Claudell** « Influence of simultaneous heterovalent substitutions in both cationic sites on the ferroelectric properties of PZT type ceramics » *J.Sol. St. Chem.*, Vol 53, P 266-272, (1984).
- [28] **M. Tokurakawa**, « Diode-pumped 188 fs mode-locked $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ ceramic laser», *Applied Physics Letters*, vol. 90, no 7, P 071101, (2007).
- [29] **B. Jaffe, W. R. Cook, H. Jaffe** « *Piezoelectric Ceramics* » Academic press, London and New York, (1971).
- [30] **O. Kribaa** « Etude des caractéristiques microstructurales et électriques de la solution solide $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sm}_x\text{Nd}_y[(\text{Zr}_{0.55}\text{Ti}_{0.45})_{1-z}, \text{Z}(\text{Y}_{2/3}\text{Mo}_{1/3})_{1/2}, \text{Z}(\text{Y}_{2/3}\text{Ni}_{1/3})_{1/2}]\text{O}_3$ Dans le système quaternaire » Thèse doctorat, Université Mohamed khider, P 23, (2015).



Chapitre II
Méthodes et techniques
expérimentales

II.1. Introduction

Le terme céramique ne recouvre pas un type de composition chimique, mais un matériau généralement poly-cristallin et très bien densifié obtenu suivant un mode de mise en œuvre particulier. 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 [1].

Il existe deux grandes voies de fabrication des céramiques [2]:

- la synthèse par la méthode solide (méthode céramique).
- la synthèse par la méthode liquide ou chimique.

Nous 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 est consacré en premier lieu à la description de la méthode de préparation, et en deuxième lieu aux techniques de caractérisation.

II.2. Synthèse par réaction à l'état solide

C'est le mode de préparation le plus classique, très utilisé dans l'industrie. Il consiste à faire un mélange de plusieurs oxydes ou carbonates solides à une température inférieure à leurs températures de fusion respectives de telle sorte que la réaction s'effectue à l'état solide. Une telle réaction se produit d'abord à l'interface entre les grains des solides, puis se poursuit par diffusion des réactifs du cœur vers l'interface réactionnelle. L'élévation de la température accélère ce processus de diffusion à travers le solide. Cette diffusion est souvent l'étape limitante. En dépit d'une utilisation très répandue, cette méthode simple présente cependant plusieurs inconvénients [3,4]:

- faible vitesse des réactions à l'état solide, cette vitesse dépend du cycle thermique utilisé (vitesse de chauffage et temps de recuit)
- mise en jeu de hautes températures qui nécessitent l'apport de grandes quantités d'énergie
- inhomogénéité de la composition du produit final obtenu, la composition moyenne étant différente de la composition souhaitée

II.2.1. 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 du $1\mu\text{m}$), 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 poudres, 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 ainsi un rôle très important [5].

II.2.2. Broyage

On fait le broyage dans un mortier en porcelaine pendant six heures. Ceci permet d'obtenir des particules fines, ce qui favorise la formation de phase par diffusion solide /solide plus rapide [6].



Figure II.1 : Mortier utilisé pour broyage.

II.2.3. Traitement thermique (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 [7, 8]. 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.

La calcination se fait dans un four (Nabertherm-D) à régulation programmable. On note que le cycle thermique de calcination de la solution solide broyée est motionné dans la **Figure II.2**.

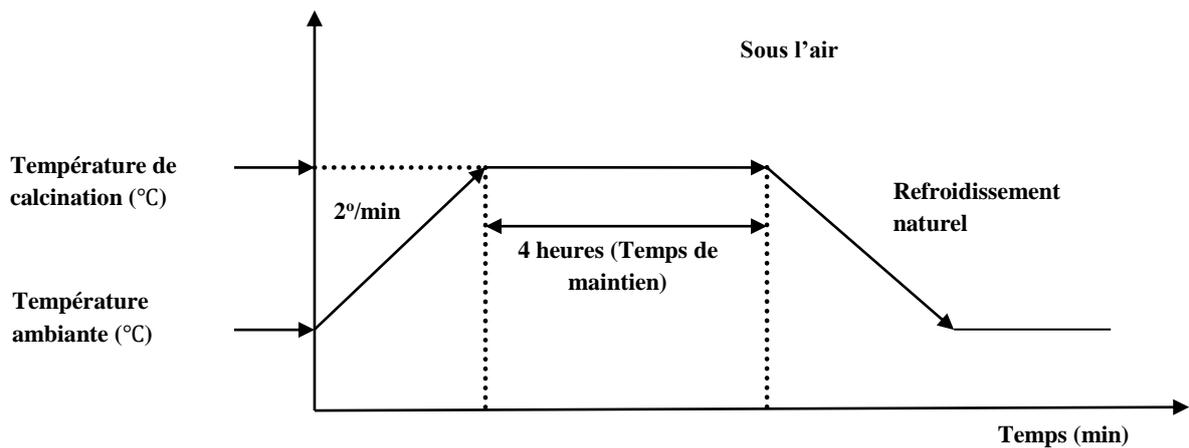


Figure II.2 : Schéma des cycles de calcination.

II.2.4. Second broyage

Après le traitement thermique, la poudre est rebroyée afin de réduire la taille des grains, de l'homogénéiser et augmenter sa réactivité. La poudre est alors soumise à un traitement thermique à haute température, afin d'obtenir les phases recherchées [9].

II.2.5. Frittage

Ce traitement thermique a pour but de terminer la formation de la phase cristalline et de permettre la densification de la céramique. Cette opération consiste à chauffer le matériau à haute température mais au-dessous de la température de fusion. Il s'agit de faire croître des liaisons entre les grains, ce qui se traduit par une consolidation et une diminution du volume. Le cycle d'élaboration d'une céramique est représenté schématiquement dans la **figure II.3**.

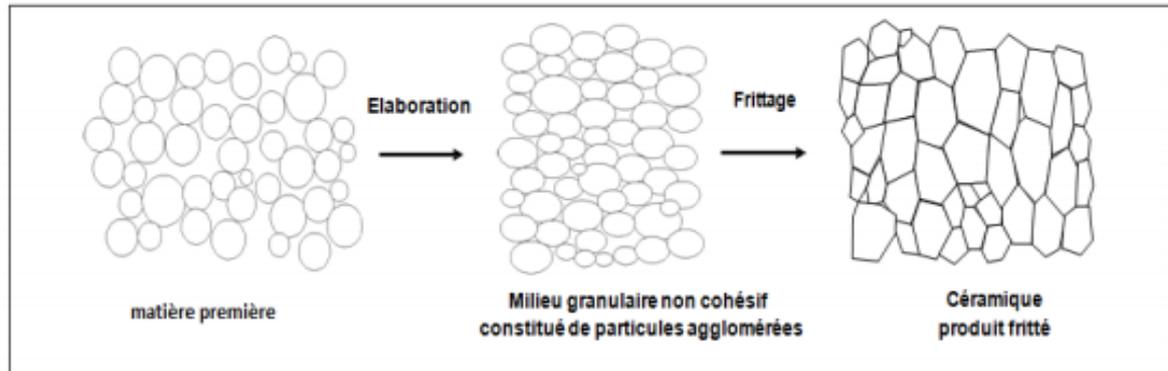


Figure II.3 : Représentation schématiques du processus de fabrication de la céramique

La première étape du frittage correspond à la formation de ponts entre les grains. A l'issue de cette étape, la pièce présente une certaine tenue mécanique et l'ensemble des grains forment un squelette traversé de pores ouverts vers l'extérieur. Au cours de l'étape suivante, les grains grossissent et les porosités ouvertes sont éliminées. Les mécanismes de densification mis en jeu au cours de cette étape sont nombreux et complexes. Ils nécessitent des déplacements de matière qui se font soit par diffusion en volume soit par diffusion en surface des grains. Enfin, lors de la dernière étape, les joints de grains se déplacent et le volume des grains augmente [10]. Donc le frittage peut être défini comme étant la consolidation par action de la chaleur d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact, avec ou sans fusion d'un ou plusieurs constituants [11]. Le frittage des échantillons est une opération délicate. Elle dépend essentiellement du profil thermique (vitesse de montée et palier) et de l'atmosphère de frittage. Ces deux paramètres influent directement sur la densité, la taille des grains et l'homogénéité en composition du matériau [12].

II.3. Techniques de caractérisations et appareillages

II.3.1. La diffraction des rayons X

La diffraction de rayons X est une méthode très puissante pour l'investigation des solides cristallins. A l'aide de cette technique on peut obtenir des informations structurales (symétrie cristalline, paramètres de maille, distribution des atomes au sein de la maille élémentaire), texturales (dimensions des cristallites, tensions internes du réseau) et de composition (qualitatives et quantitatives, en comparant la position et l'intensité des raies de diffraction obtenues).

Pour un échantillon sous forme de poudre on considère un nombre très grand de cristallites ayant des orientations aléatoires. La condition de diffraction est remplie si certaines cristallites ont une orientation telle que le faisceau incident de rayons X illumine un jeu de plans (hkl) sous un angle d'incidence satisfaisant l'équation de Bragg (formule 1) ce qui produit une réflexion de Bragg d'ordre n:

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (1)$$

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X incident.

θ : Angle de diffraction.

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

n : Nombre entier.

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 $\theta - 2\theta$ [13].

Le rayon diffracté est transmis sous forme de signal qui est amplifié et enregistré sous forme d'un diagramme $I = f(2\theta)$, la **figure II. 4**.

Les diffractogrammes des matériaux existants sont répertoriés dans e fichier JCPDF. Le logiciel de dépouillement utilisé pour l'indexation des différentes raies est l'X'Pert Highscore.

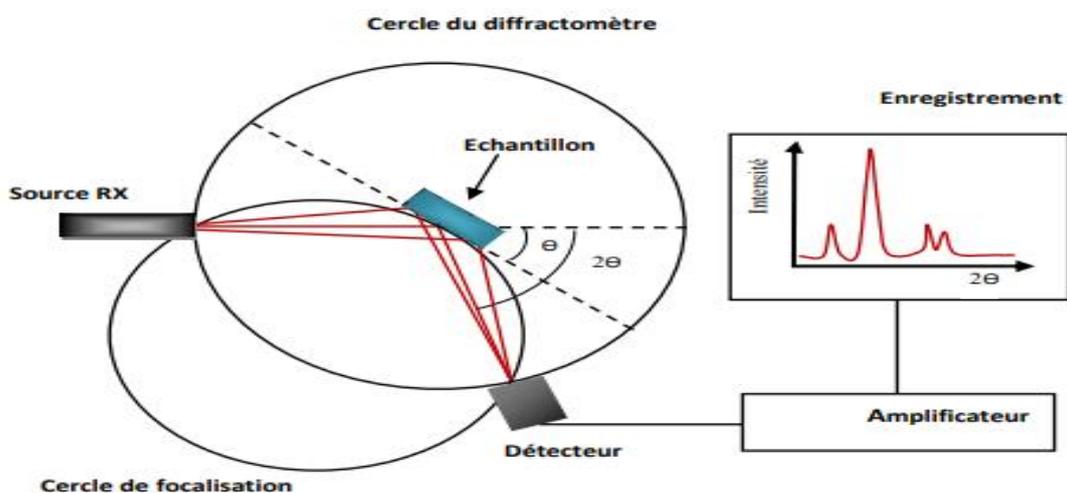


Figure II.4 : principe du diffractomètre à poudre

L'analyse radiocristallographique des échantillons à température ambiante a été réalisée à l'aide du diffractomètre BRUCKER-AXS type D8 ADVANCE qui est installé au laboratoire des RX et MEB de l'université de Biskra.



Figure II.5 : diffractomètre de type D8 Advance- Bruker

Ce diffractomètre est caractérisé par des rayons X qui ont été produits à partir d'une source de radiation Cu K_α ayant une longueur d'onde $\lambda=1.540598 \text{ \AA}$, avec une tension d'accélération de 40KV et un courant de 40 mA. Les diffractogrammes sont enregistrés à température ambiante avec 2θ entre 10° et 90° . Le logiciel utilisé pour l'indexation des différentes raies est l'X'Pert Highscore.

II.3.2. Spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'identification basée sur l'absorption ou la réflexion, par l'échantillon, des radiations électromagnétiques. Cette technique peut donner des renseignements sur des particularités des structures puisque la fréquence de vibration cation-oxygène dépend de la masse du cation, de la forme de la liaison cation-oxygène et du paramètre de maille. Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

- ❖ Qualitatives : 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.

La spectroscopie Infrarouge a transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infra Red Spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé (**Figure II.6**).

Dans les solides inorganiques, l'étude des phénomènes d'absorption en infrarouge permet d'identifier certains groupements, dans notre cas (oxydes) les bondes B-O et O-B-O de la structure ABO_3 [13], apporte des informations structurales a partir de leurs propriétés vibrationnelle.

En effet, le rayonnement infrarouge excite des modes de vibration (déformation, élongation) spécifiques et caractéristiques des liaisons chimiques, la comparaison entre le rayonnement incident et celui transmis par l'échantillon permet de déterminer les espèces chimiques qu'il contient.

L'analyse de poudre nécessite la formation de pastilles contenant la poudre a analyser et une grande quantité de KBr. Le mélange (0.001g de l'échantillon et 0.2g de KBr) est ensuite comprimé sous forte pression afin de formet une pastille translucide. Enfin, les pastille sont analysé a l'aide d'un spectromètre a Transformée de Fourier de type FTR-8400S SHIMADZU (**Figure II.7**), entre 4000cm^{-1} et 400cm^{-1} .

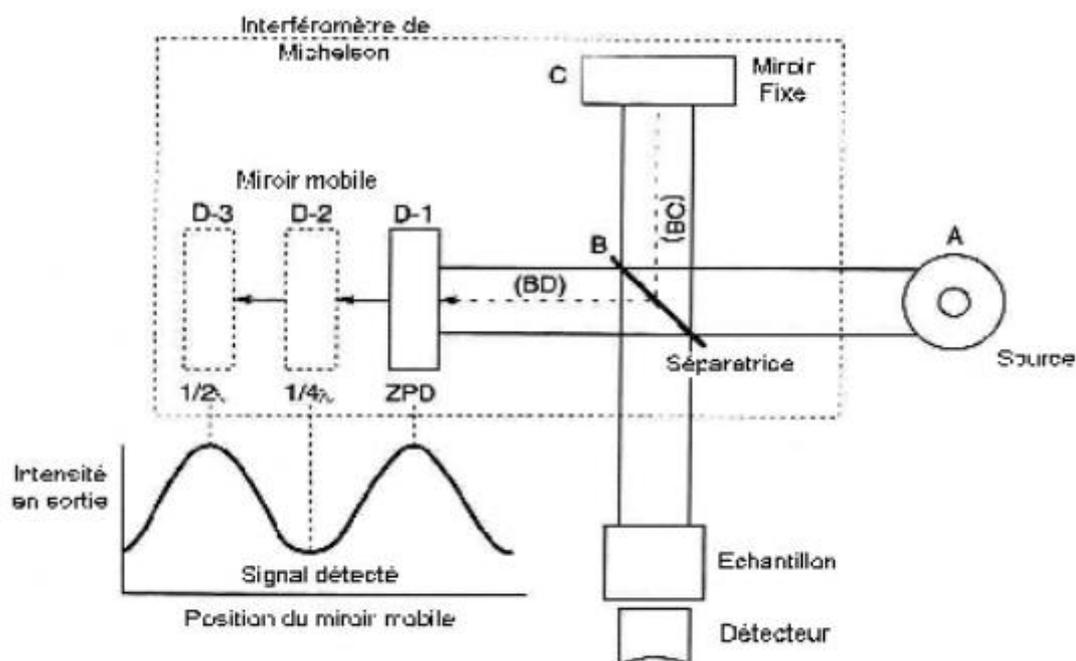


Figure II.6 : Schéma de principe du spectrophotomètre FTIR.



Figure II.7 : spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier
FTIR-Shimadgu 8400S.

II.3.3. Analyse Granulométrique

La granulométrie permet d'apprécier de façon quantitative la répartition granulométrique des poudres. La technique de mesure est basée sur différents types d'interaction entre les particules et le rayonnement laser.

Pour la mesure, les poudres sont préalablement dispersées dans une solution et soumises, aux ultrasons on prélève ensuite une quantité suffisante de la solution très diluée que l'on introduit dans la cuve durant la mesure, les poudres sont dispersées dans un module d'échantillonnage équipé d'une sonde à ultrasons, une circulation entraîne en suite la poudre en suspension dans la cellule optique traversée par le laser, la connaissance des propriétés optiques des poudres et celles des solvants est nécessaire [14].

L'appareil utilisé est un granulomètre laser type Malvern Mastersizer 2000/3000, cet appareil permet de mesurer les tailles des particules dans la plage $0.3 \mu\text{m}$ à $300 \mu\text{m}$ ce qui lui confère la possibilité de couvrir une large gamme de taille de particules, nous l'avons mis à profit pour déterminer la distribution de tailles des particules des poudres.

Il permet d'accéder aux informations telles que la forme de la distribution les diamètres caractéristiques dont le diamètre moyen, le diamètre médian (d_{50}).



Figure II.8: granulomètre laser Malvern Mastersizer 2000/3000.

II.3.4. L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique est une technique d'analyse complémentaire des techniques de diffractions. Quand un échantillon est irradié par un faisceau d'électrons il présente de nombreux effets d'interactions [15,16] : diffusion et diffraction d'électrons, émission d'électrons secondaires et Auger, émission de photons, absorption d'électrons, etc. Chaque effet énuméré peut être exploité pour l'imagerie, à l'aide d'un détecteur adéquat qui peut capter le résultat de l'interaction et le transformer en signal électrique. L'image résultante est construite sur un écran vidéo sur lequel l'éclairage de chaque point correspond à l'intensité de l'effet mesuré sur le point correspondant. L'image est acquise après un balayage complet par le faisceau électronique d'une surface choisie de l'échantillon.

La résolution de l'image est alors fonction du volume de l'objet d'où proviennent les rayonnements détectés. Pour un diamètre de sonde donné, la résolution de l'image dépend de la composition de l'échantillon, de l'énergie des électrons incidents, ainsi que de la nature et de l'énergie du rayonnement choisi pour la formation de l'image.

La figure II.9. Est une coupe d'un microscope électronique à balayage.

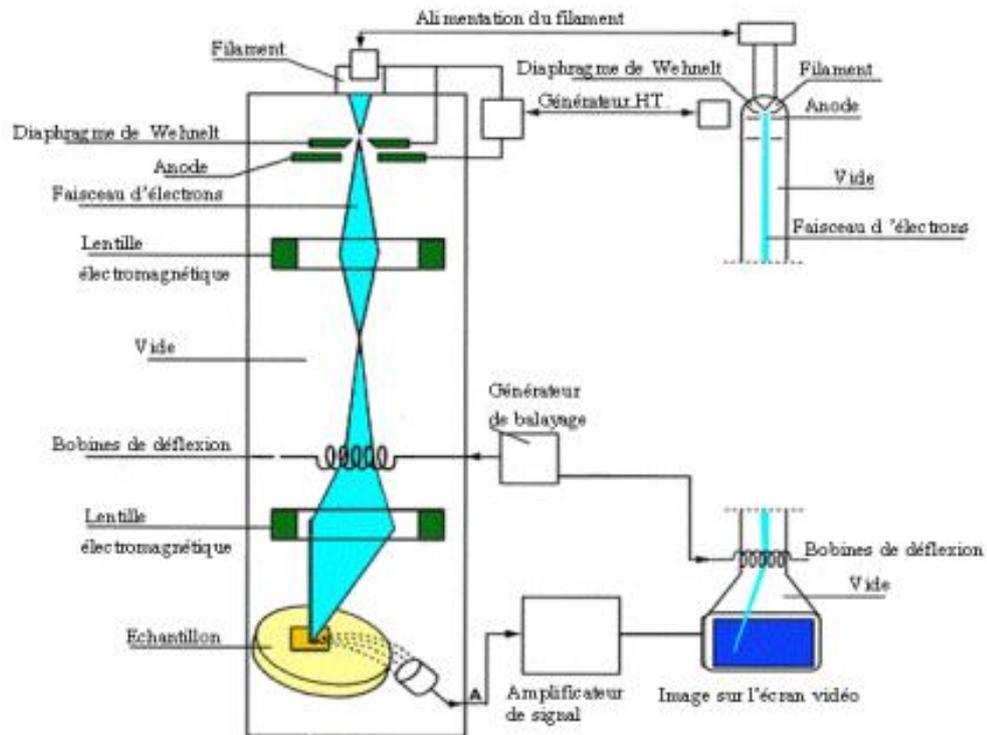


Figure II.9: Schéma du MEB

L'observation de la morphologie des pastilles de céramiques étudiées a été effectuée par microscopie électronique à balayage (MEB). L'appareil utilisé pour l'observation des échantillons un microscope de type JSM 6390 installé à l'université de Biskra.

II.4. Mesure de la densité

La densité des céramiques est définie comme la masse par unité de volume. La qualité du matériau augmente avec l'augmentation de la densité et celle-ci augmente avec l'augmentation de la température de frittage [17]. Les propriétés structurales et physiques d'une céramique sont liées à sa densité.

Afin d'optimiser la température de frittage pour les échantillons choisis dans cette étude, des mesures de densité sont réalisées à partir des mesures géométriques (diamètre et épaisseur) sur chaque pastille pour les cinq échantillons frittés à différentes températures (1100, 1150, et 1200 °C). Ces mesures sont faites par un palmar électronique.

La densité est calculée par la réaction :

$$d = \frac{m}{\pi\left(\frac{\varnothing}{2}\right)^2 e}$$

Avec :

m : masse de l'échantillon (g).

\varnothing : diamètre de l'échantillon (cm).

e : épaisseur de l'échantillon (cm).

II.5. Mesure de la porosité

L'intérêt de l'étude de la porosité en fonction de la température est multiple, le plus important est d'aboutir à des échantillons de céramiques encore moins poreux, parce que leurs propriétés mécaniques dépendent de leur porosité. Ce point constitue en effet un paramètre critique dans la technologie des céramiques de type PZT. La porosité est exprimée par la relation :

$$P = 1 - \frac{d}{d_{\text{thé}}}$$

Où :

d : densité calculée (g/cm^3).

$d_{\text{thé}}$: densité théorique (g/cm^3).

Bibliographie

- [1] **M. Abba** « Synthèse, caractérisation et étude Des propriétés Piezo-electriques des céramiques de type PZT: $Pb_{1-y} La_y Zr_x Ti_z (Mo_{1/3} In_{2/3})_{1-x}$ » Diss, Université Mohamed Khider-Biskra, (2013).
- [2] **B. Guiffarad**. Thèse de doctorat. Lyon (1999).
- [3] **L. Smart et E. Moore** « Introduction à la Chimie du Solide » Masson Paris (1997).
- [4] **C. Boudaren** , Thèse de Doctorat, Constantine (Algérie), (2002).
- [5] **M. Lebid** « Etude des propriétés physicochimiques des oxydes à base de lanthane, fer et magnésium » thèse doctorat, P 46, (2016).
- [6] **M. Hayet** « Influence de la température de frittage sur les propriétés structurales, diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire: $Pb_{0.95}(La_{1-z} , Bi_z)_{0.05} [(Zr_{0.6}, Ti_{0.4})_{0.95}(Mn_{1/3}, Sb_{2/3})_{0.05}]O_3$ » thèse doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, (2015).
- [7] **J. M. Hassonne**, Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique, French Edition, P 98- 99, Oct. (2002).
- [8] **J. M. Hassonne, J. L. Barton, P. Bowen, C. P. Carry**, Céramiques et verres, Presses polytechniques et universitaires, EPFL (Lausanne- Suisse), Oct. (2005).
- [9] **A. Aydi** « Elaboration et caractérisation diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule $MSnO_3-NaNbO_3$ (M= Ba, Ca) » thèse doctorat, Université Bordeaux 1, (2005).
- [10] **Y. Xu** « Ferroelectric materials and their applications » North – Holland, Amsterdam, P 392, (1991).
- [11] **G. Arlt** « The influence of microstructure on the properties of ferroelectric ceramics, Ferroelectrics » Vol 104, P 217-227, (1990).

- [12] **A. E. Glazounov, H. Kungl, J. T. Reszat, M. J. Hoffmann, A. Kolleck, G. A. Schneider and T. Wroblewski** « Contribution from ferroelastic domain switching detected using X-ray diffraction to R-Curves in Lead Zirconate Titanate ceramics » J. Am. Ceram. Soc, Vol 84, No 12, P 2921 – 2929, (2001).
- [13] **R. Ouahes**, *Eléments de Radiocristallographie* (1984).
- [14] **J.L. Chermant** « caractérisation des poudres et des céramiques » *forceram* . Hermès P 264, (1992).
- [15] **T. B. Weston, A. H. Webster** « Variation in properties with composition in lead zirconate Titanate ceramics » J. Canad. Ceram. Soc, Vol.36, P 15-20, (1967).
- [16] **F. Bouremmad**, « **Les manganite de type pérovskite: synthèse, structure cristalline et propriétés électriques et catalytiques** » Thèse doctorat, (2010).
- [17] **Weston, T. B., A. H. Webster, and V. M. McNamara** « Variations in properties with composition in lead zirconate-titanate ceramics » Queen's Printer, (1967).

Chapitre III

**Caractérisation structurale d'un composé de
type**



III.1. Introduction

Après avoir exploré dans le chapitre précédent les conditions de synthèse des céramiques massives par voie solide pour élaborer la poudre de BNTZZN, dans ce chapitre nous exposerons les protocoles expérimentaux de synthèse de la phase pérovskite et aux caractérisations structurales de la solution solide (Na_{0.5} Bi_{0.5}) [(Ti_{0.8} Zr_{0.2})_{1-x} (Nb_{2/3} Zn_{1/3})_x]O₃ et les différents résultats des mesures structurales et morphologiques obtenus par diffraction des rayons x, la granulométrie laser, l'infrarouge FTIR et le microscope électronique à balayage.

III.2. Mode opératoire

III.2.1. Les produits de départ

Dans notre étude les céramiques de type BNT ont été synthétisées à partir d'un mélange d'oxydes et carbonates. Les composés de départ sont des produits commerciaux: Bi₂O₃, Na₂CO₃, TiO₂, ZrO₂, ZnO et Nb₂O₅. Le tableau II.1 résume les caractéristiques des produits de départ.

Tableau III.1: Caractéristiques des produits de départ.

Produits	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Les ions
Bi ₂ O ₃	465,95	99,0	Bi ³⁺
Na ₂ CO ₃	105,99	99,8	Na ⁺
TiO ₂	79,87	99,0	Ti ⁴⁺
ZrO ₂	123,22	99,0	Zr ⁴⁺
ZnO	81,38	99,0	Zn ²⁺
Nb ₂ O ₅	265,82	99,5	Nb ⁵⁺

III.2.2. Préparation des échantillons

Les solutions solides étudiées ici ont été synthétisées par réaction chimique à l'état solide. Cette méthode de synthèse consiste à faire réagir à haute température un mélange pulvérulent d'oxydes et de carbonates des espèces à introduire. Il peut se décomposer en quatre étapes : mélange et broyage, calcination et frittage.

Les différentes étapes de la méthode de synthèse par cette voie sont illustrées dans cet organigramme (**figure III.1**).

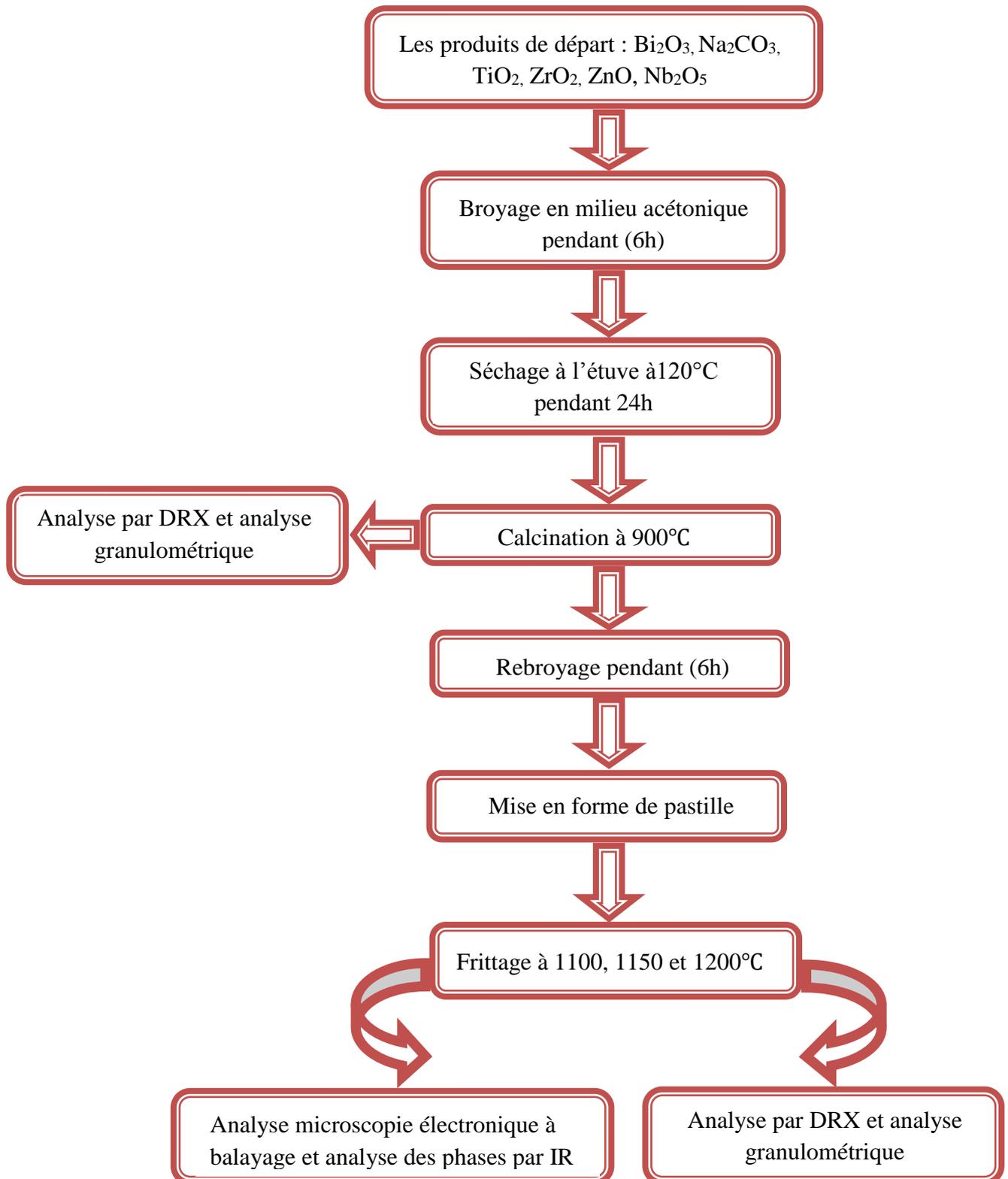


Figure III.1: Organigramme générale montrant les étapes de préparation des échantillons.

➤ **Mélange et broyage**

Les quantités de produits nécessaires à la synthèse d'un mélange d'environ 10 grammes pour chaque composition sont calculées, pesées et mélangées. Le mélange est broyé avec une petite quantité d'acétone dans un mortier en porcelaine pendant 6h. Le choix de l'acétone est basé sur son point d'évaporation basse, ce qui facilite le séchage, et assure qu'il ne réagit pas avec aucun produit du mélange.

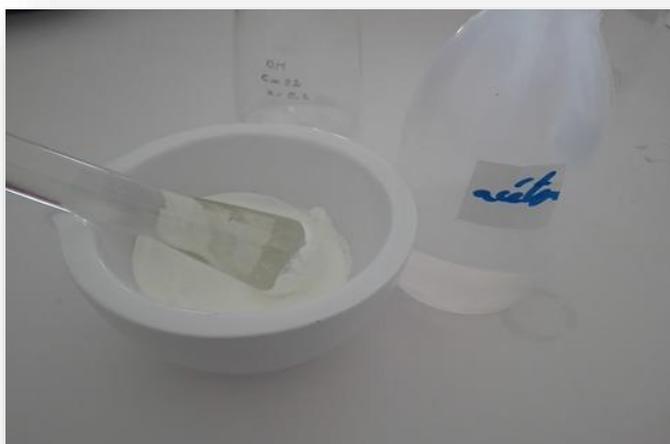


Figure III.2: Mélange et broyage dans un milieu acétonique.

➤ **Séchage à l'étuve**

Après l'étape de broyage, le mélange est ensuite placé dans une étuve à 120°C pendant 24 h afin d'éliminer l'acétone et l'humidité **Figure III.3.**



Figure III.3: Séchage à l'étuve.

➤ **Calcination**

Le premier traitement thermique est réalisé vers 900°C pendant 4h dans un four programmable (Nabertherm-D 2804-Lilienthal/Bremen) (**Figure III.4**) et sous une atmosphère ambiante avec une vitesse de montée de la température qui vaut de 2°/min jusqu'à une température maintenue constante pendant 4h. Le refroidissement se fait à l'air libre.

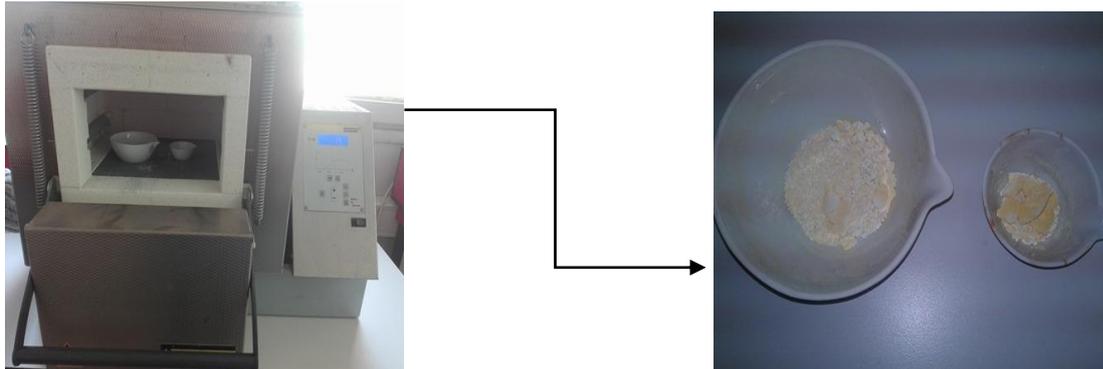


Figure III.4: Etape de calcination dans un four programmable.

➤ **Rebroyage**

Ce broyage est réalisé dans des conditions identiques au premier broyage pendant 6h.

➤ **Mise en forme**

Elle permet la formation d'un disque de la céramique étudiée au moyen d'un moule et d'une presse (**figure III.5**). Après le broyage la poudre obtenue est compactée sous forme de pastilles de 1,5 g de masse et de diamètre d'environ 13 mm.

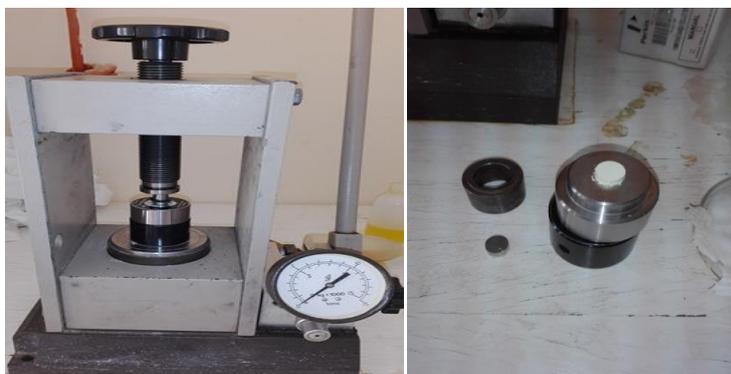


Figure III.5: les étapes de compactage



Figure III.6: la poudre sous forme de pastilles

➤ **Frittage**

Nos céramique sont frittées à différente température 1100, 1150 et 1200°C avec une vitesse de montrée de 2°C/min jusqu'à la température définie, suivi d'un palier de 4h comme temps de maintien puis une descente jusqu'à l'ambiante.

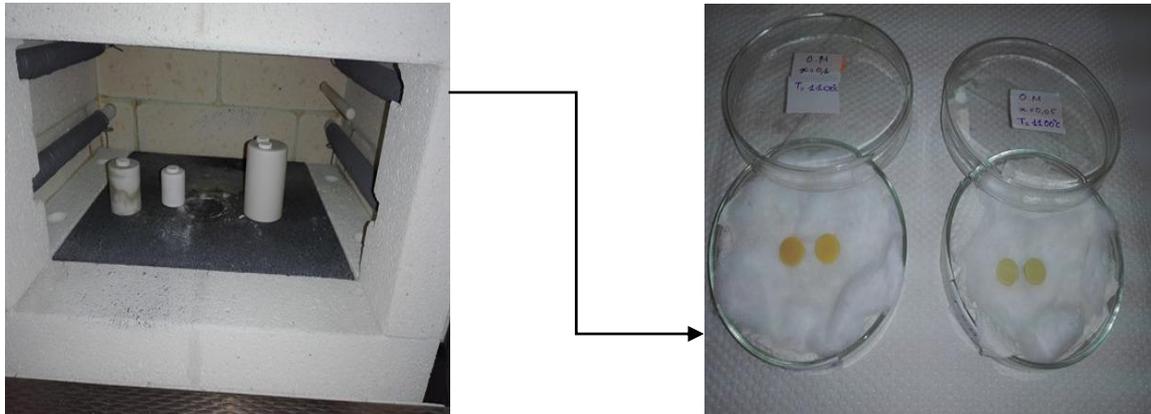


Figure III.7: Les échantillons après le frittage.

III.3. Résultats et discussions

III.3.1. Etude structurale des céramiques BNTZZN

III.3.1.1. Analyse de la structure par DRX des BNTZZN calcinées

La structure pérovskite du PZT est la phase du matériau qui résulte du processus de calcination de la poudre initial.

Les résultats de la diffraction des rayons X pour deux compositions calcinées à 900°C, sont illustrés dans les **Figure III.8 et 9**.

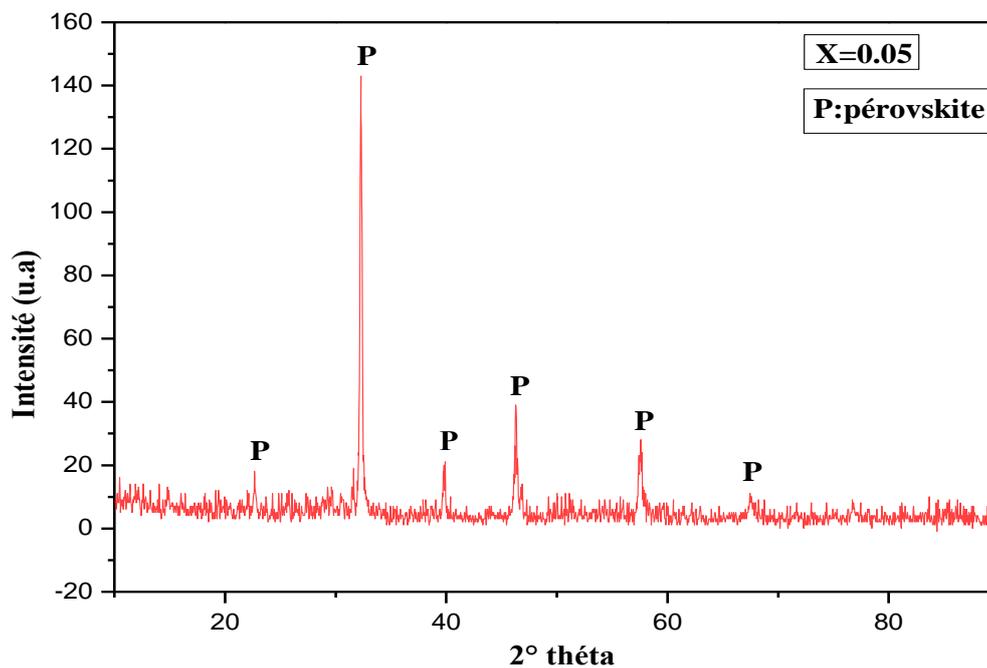


Figure III.8: Diffractogramme de l'échantillon X=0.05 calcinée à 900°C.

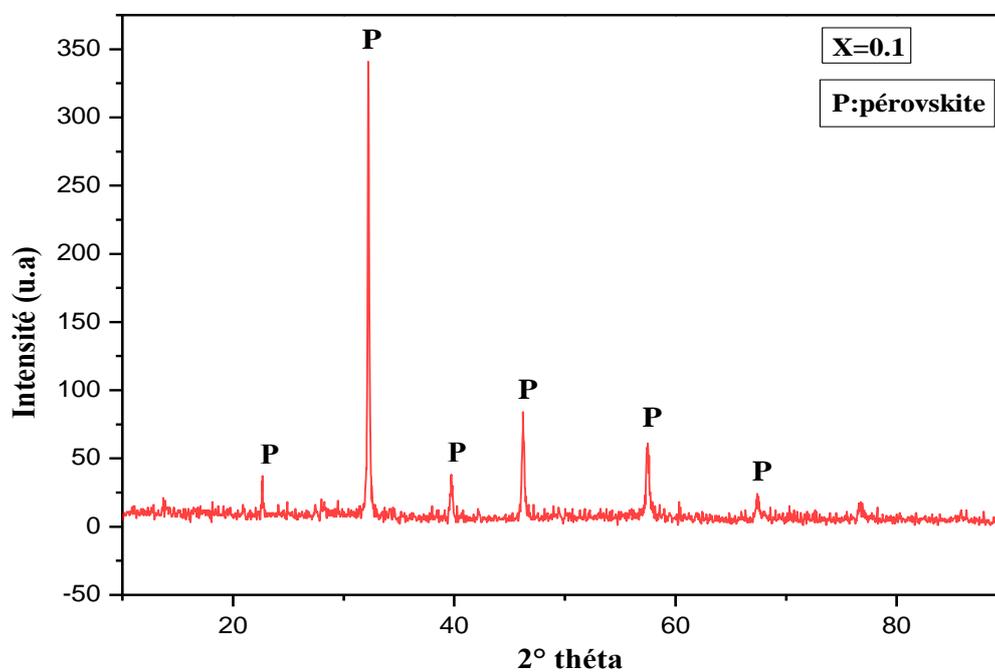


Figure III.9: Diffractogramme de l'échantillon X=0.1 calcinée à 900°C.

D'après ces diagrammes on remarque l'existence d'une phase pérovskite qui est caractéristique de la phase BNT (pas de phase secondaire) à 900°C.

III.3.1.2. Analyse de la structure par DRX des BNTZZN après le frittages

L'indexation de la plupart des raies de ces compositions de fait sur la base des paramètres d'une maille tétragonale isotope de Na_{0.5} Bi_{0.5} Ti O₃ (01-070-4760) (Figure III.10 et III.11).

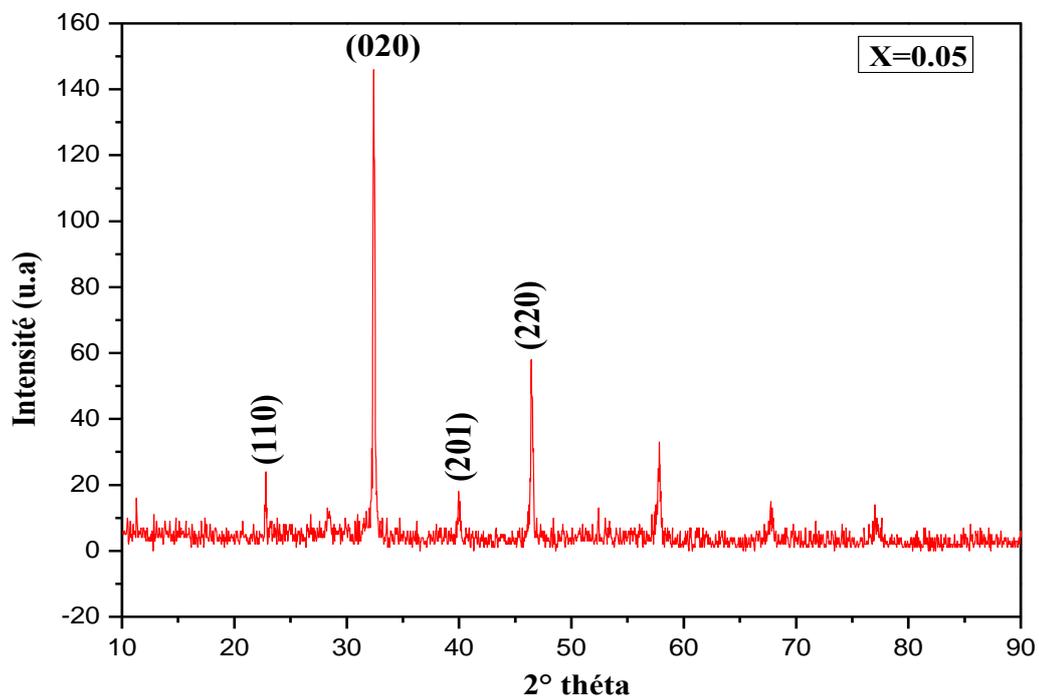


Figure III.10: Diffractogramme de l'échantillon X=0.05 frittée à 1100°C.

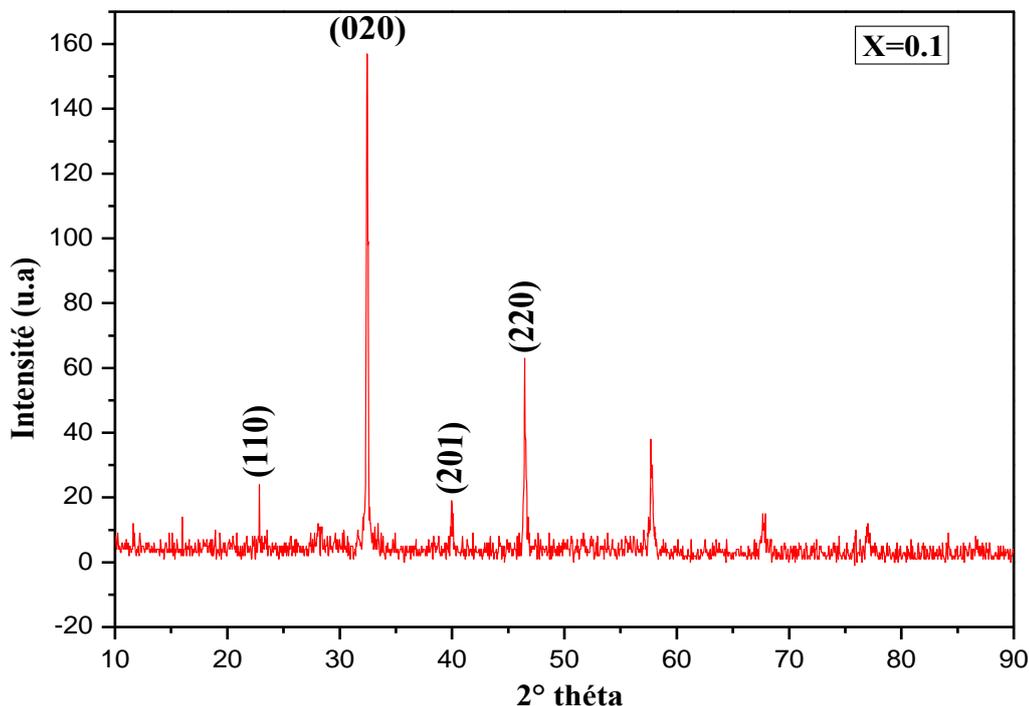


Figure III.11 : Diffractogramme de l'échantillon X=0.1 frittée à 1100°C.

Dans les intervalles angulaires 2θ : [21-22] et [40-46] on observe les pics correspondants à la phase pérovskite et elles sont aussi d'une symétrie tétragonale.

III.3.1.3. Evolution des paramètres de maille en fonction de la composition

Les paramètres de maille tétragonal ($a=b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90$) et le volume pour les différentes compositions **BNTZZN** en fonction du taux de dopage en zinc et niobium ont été analysés en utilisant logiciel celref.

Les résultats de ces paramètres sont regroupés dans le **tableau III.2**.

Tableau III.2 : Les paramètres des mailles tétragonale et leurs volumes.

X	<i>Système tétragonale</i>			
	$a=b$ (Å)	c (Å)	$\alpha = \beta = \gamma$ (°)	Volume de maille (Å ³)
0.05	5.5190	3.9080	90	119.12
0.1	5.5190	3.9080	90	119.12

III.3.2. Etude morphologique des céramiques BNTZZN

III.3.2.1. Densité

❖ Evolution de la densité en fonction de la température de frittage

La densité de BNTZZN est étudiée en fonction de la température de frittage $d=f(T)$. Cette étude est nécessaire afin d'optimiser la température de frittage maximale.

Les courbes de la variation de la densité de tout l'échantillon de BNTZZN sont présentées en fonction de la température de frittage sur les **figures III.12**.

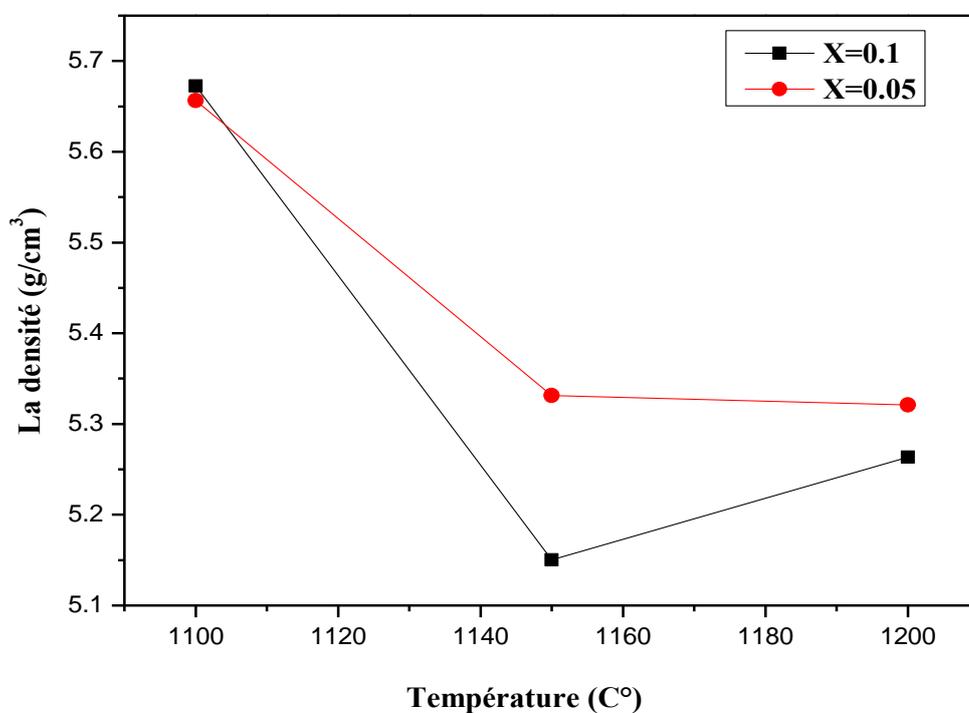


Figure III.12: Evolution de la densité en fonction de température de frittage

Cette figure montre l'évolution de la densité des échantillons en fonction de la température de frittage, il est clair que la densité des échantillons est maximale à une température de frittage égale à 1100°C.

❖ Evolution de la densité en fonction de taux de dopage

La variation de la densité en fonction de taux de dopage frittée est illustrée sur la **figure III.13**.

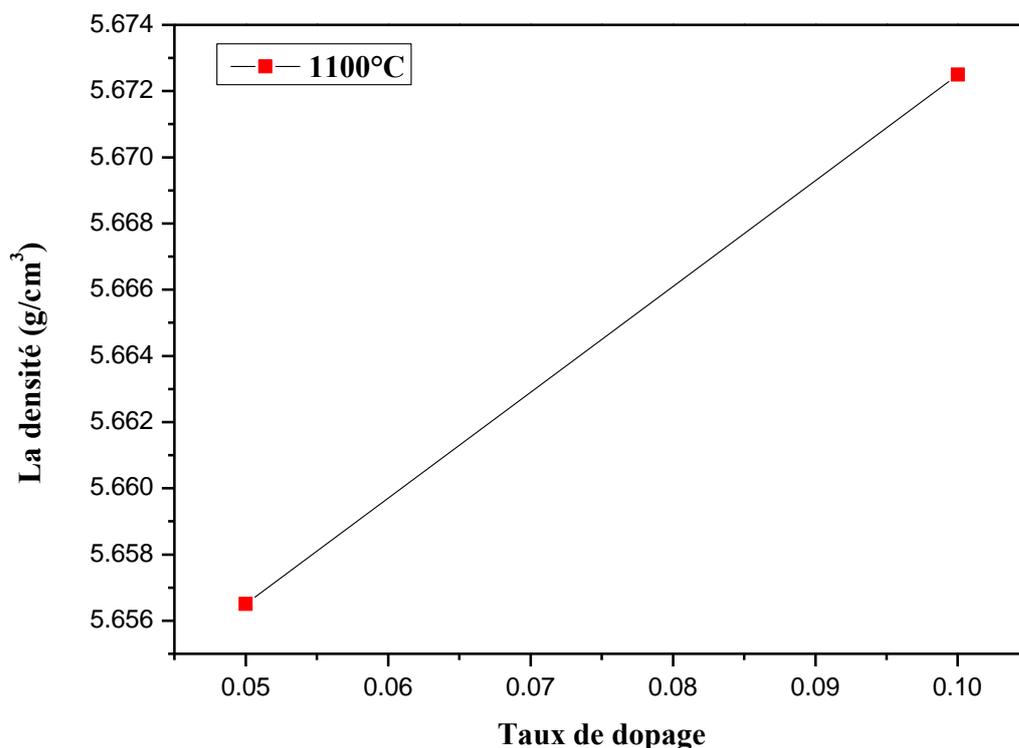


Figure III.13: Evolution de la densité en fonction de taux de dopage.

Cette figure montre que la densité augmente avec l'augmentation du taux de dopage, et atteint une valeur maximale de 5.6725 g/cm³ à $x = 0.1$ donc l'échantillon est le plus dense.

III.3.2.2. Porosité

La porosité de BNTZZN est étudiée en fonction de la température de frittage $d=f(T)$ et de la composition.

❖ Evolution de la porosité en fonction de températures de frittage

La porosité de BNTZZN est étudiée en fonction de la température de frittage $d=f(T)$. Cette étude est nécessaire afin d'optimiser la température de frittage minimale.

Les courbes de la variation de la porosité de tous les échantillons de BNTZZN sont présentées en fonction de température de frittage sur les **figures III.14**.

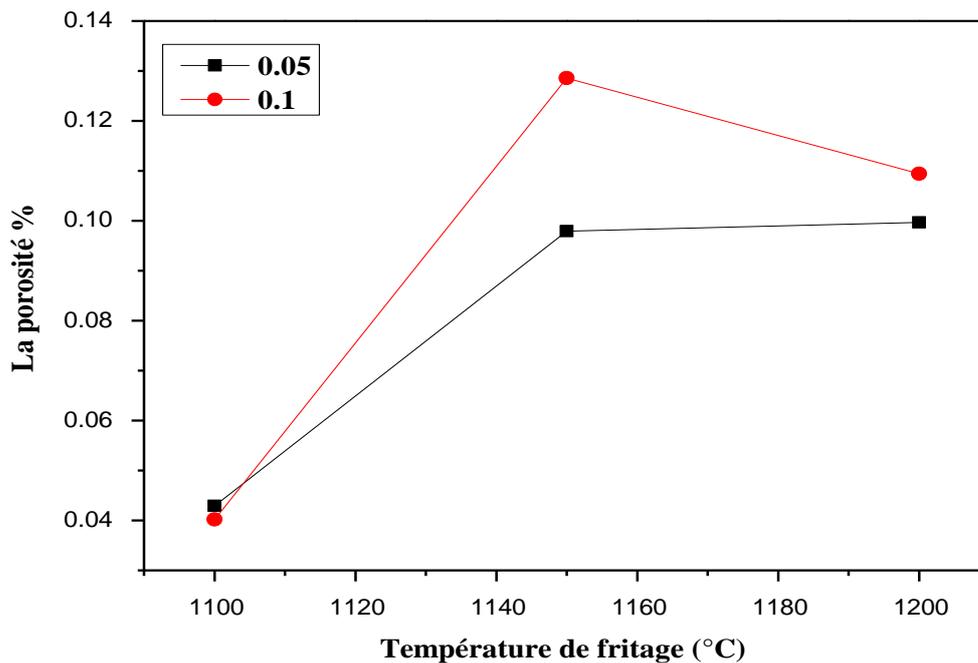


Figure III.14: Evolution de la porosité en fonction de la températures de frittage.

Cette figure montre l'évolution de la porosité des échantillons en fonction de la température de frittage, il est clair que la porosité des échantillons est minimale à une température de frittage égale à 1100°C.

❖ Evolution de la porosité en fonction de taux de dopage

La variation de la porosité en fonction de taux de dopage frittée est illustrée sur la figure III.15.

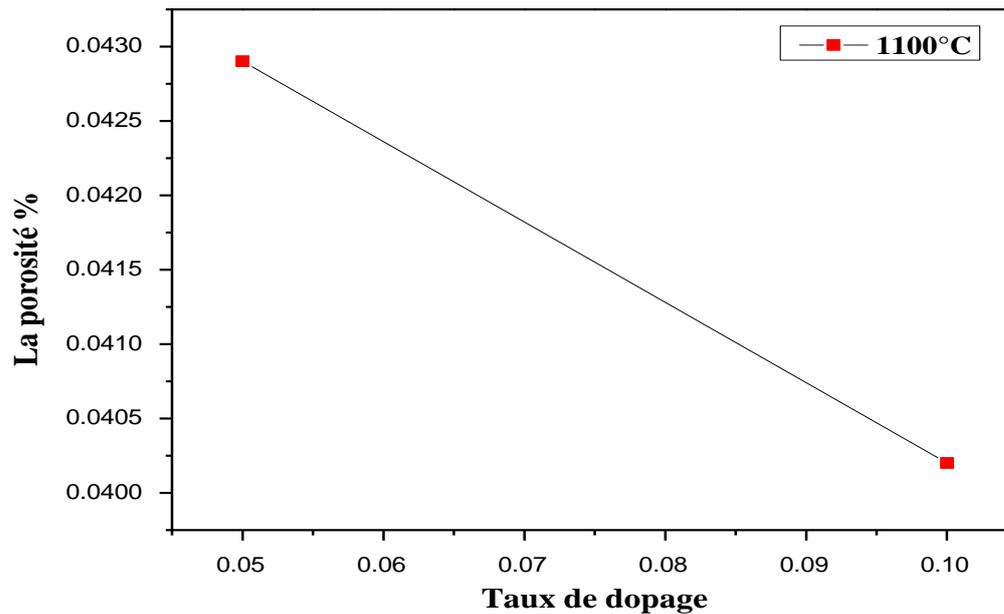


Figure III.15: Evolution de la porosité en fonction de taux de dopage.

Cette figure montre que la porosité diminue avec la diminution du taux de dopage, et atteint une valeur minimale de 4.0402 % à $x=0.1$ donc l'échantillon est le plus dense.

III.3.3. Distribution granulométrique

Les mesures granulométriques ont été effectuées en voie liquide avec un granulomètre à diffusion Laser Malven-Mastersizer 2000- Hydro 2000G.

La poudre est mise en suspension dans 700 ml d'eau distillée et est dispersée par ultrasons pendant 15 minutes. Le liquide circule en milieu fermé, la suspension est donc régulièrement dispersée par ultrasons, ce qui évite la formation et la prise en compte d'agglomérats.

III.3.3.1. Analyse granulométrique après calcination (900°C)

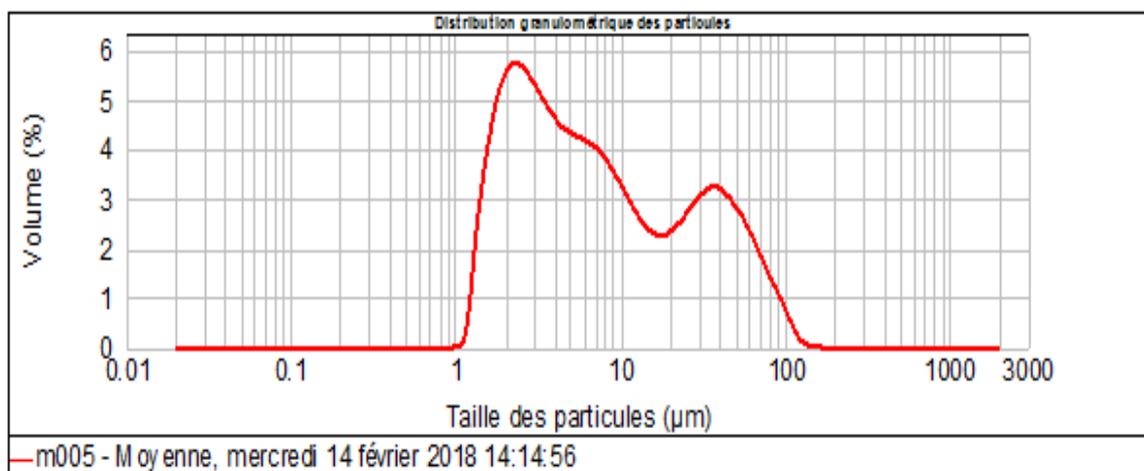


Figure III.16 : Distribution granulométrique des particules d'échantillon N°1 calciné à 900°C.

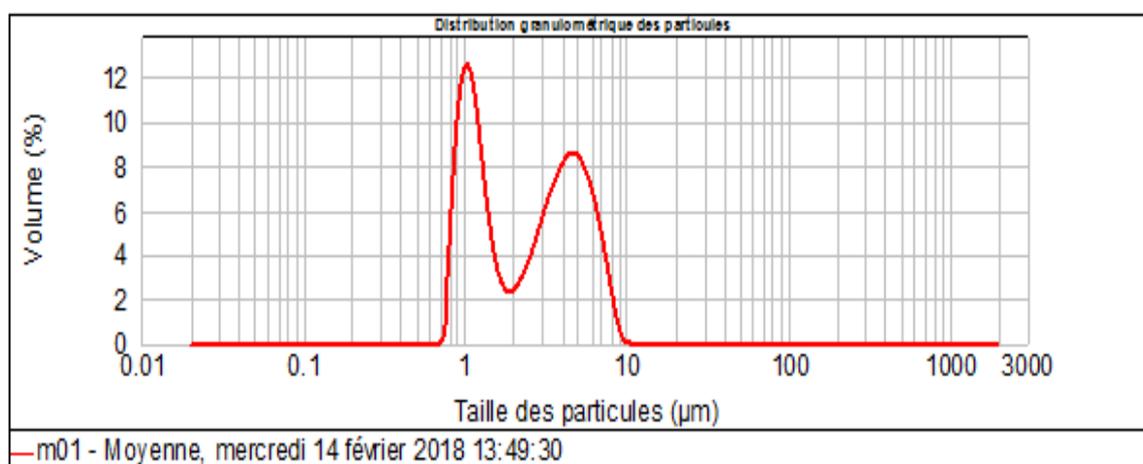


Figure III.17 : Distribution granulométrique des particules d'échantillon N°2 calciné à 900°C.

Les **figures III.16.17**. Présentent la variation de la taille moyenne des particules pour les deux composés calcinée à (900°C). Les premières observations sur l'allure des courbes granulométriques de notre solution solide est que la composition N°1 montre qu'il y a une répartition bi-modales (deux population). L'intervalle granulométrique de cette poudre situe entre 1 et environ 158 µm . Ceci peut être expliqué par l'existence des différentes tailles des particules mais la composition N°2 montre qu'il y a une répartition bi-modales (deux population). L'intervalle granulométrique de cette poudre situe entre 0.7 et 10 µm qui peut être expliquée par l'homogénéité et l'uniformité des grains réarrangés.

Tableau III.3 : La taille moyenne des grains.

Température °C	Echantillon	Taille moyenne de particule d(0.5) (μm)
900	N°1	6.363
	N°2	2.655

III.3.4. Analyse des phases par IR

L'échantillon a analysée a été conditionné sous forme de dispersion dans une pastille de KBr (environ 1 mg d'échantillon et de 200 mg de KBr ont été employés pour la préparation des granules).

La **figure III.18**, présente le spectre d'absorption infrarouge de la poudre frittée à 1100°C (X= 0.05 et 0.1).

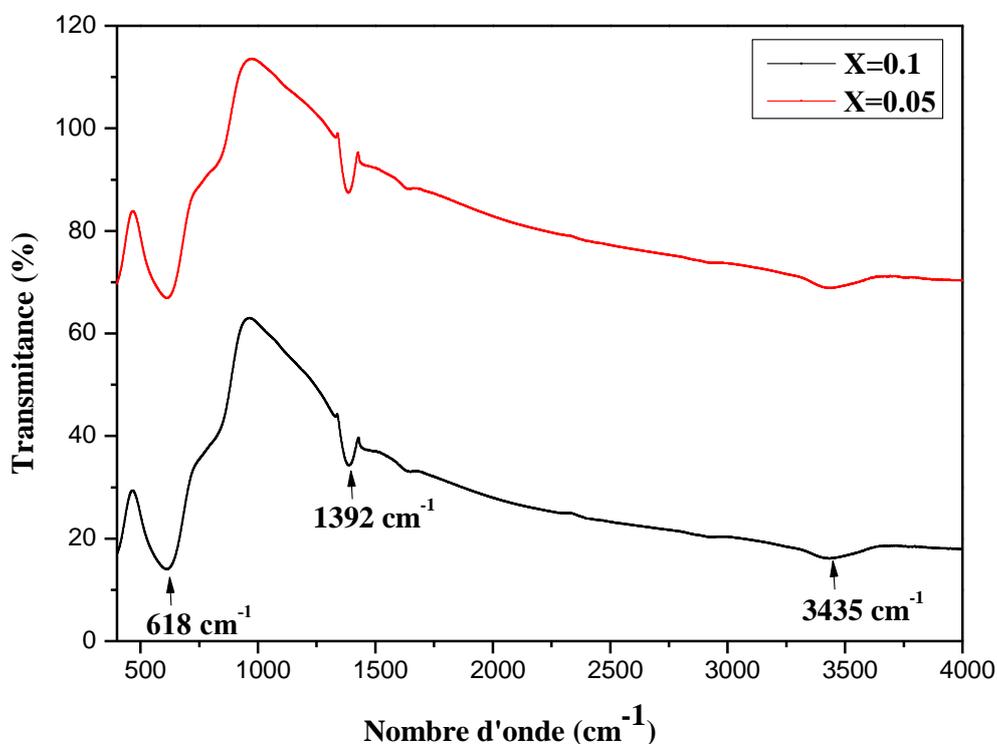


Figure III.18 : Spectre d'absorption IR pour les différentes compositions BNTZZN frittée à 1100°C.

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

- Une bande d'absorption à 618 cm^{-1} qui est caractéristique à la vibration de la liaison métal-oxygène pour la structure pérovskite [1].
- Une bande à 1392 cm^{-1} qui peut être attribuée à des espèces de surface carbonatée, présentes à la surface de la pastille. L'origine de cette contamination est probablement la pollution en hydrocarbures de l'atmosphère.
- Une bande d'absorption à 3435 cm^{-1} peut être attribuée à la bande de vibration d'OH de l'eau [2].

III.3.5. Microscopie électronique à balayage

❖ Taille des grains

La microscopie électronique à balayage apporte des informations sur la forme et la taille des grains. Cette technique permet d'estimer la distribution granulométrique, la taille moyenne des grains après frittage et d'évaluer qualitativement la présence ou l'absence de porosité. La **figure III.19** présente les photographies prises par le microscope électronique à balayage (MEB) pour les compositions dopées par (Zn, Nb) à la température de frittage 1100°C .

A première vue, les échantillons semblent homogènes et il ne semble pas y avoir de grains de la phase pyrochlore qui sont identifiables par leur forme pyramidale. La taille moyenne des grains augmente avec l'augmentation de la composition de ($7.29\text{ }\mu\text{m}$) pour la céramique avec $x=0.05$ et de $10.76\text{ }\mu\text{m}$ pour $x=0.1$.

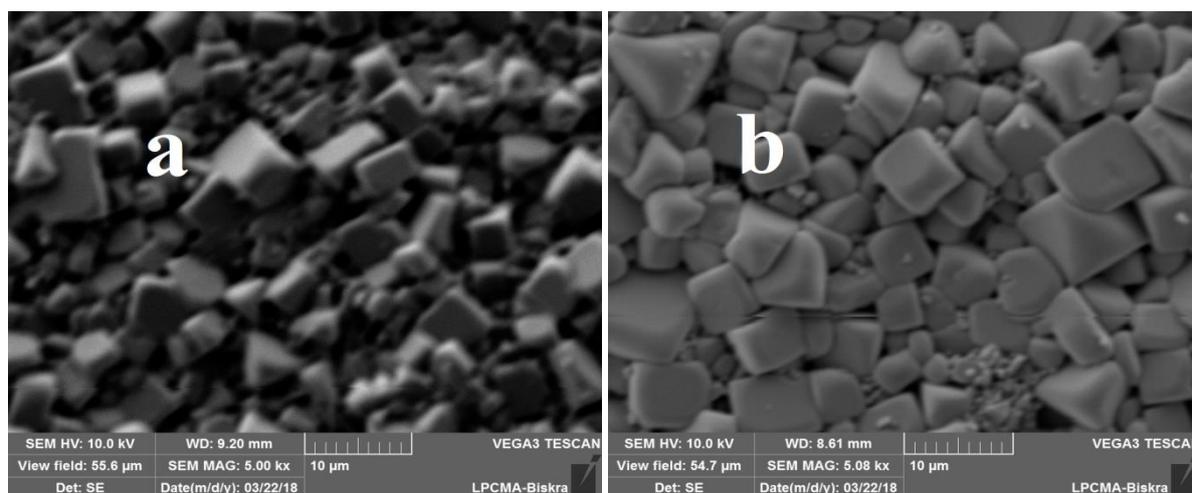
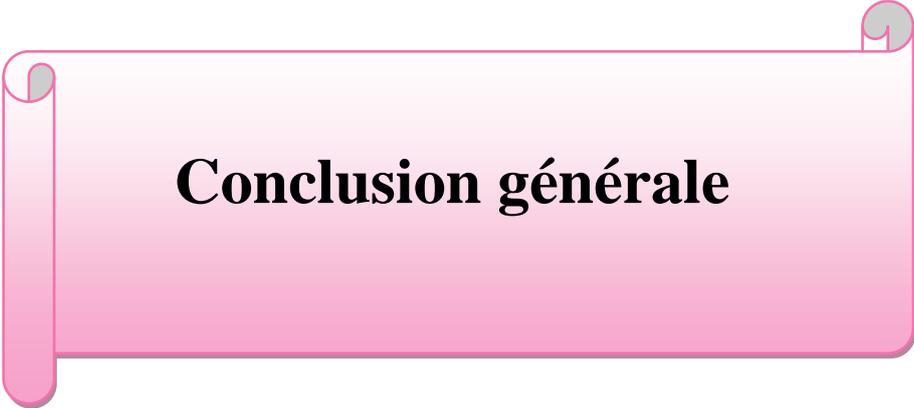


Figure III.19 : Les photographies des compositions dopées par (Zn, Nb) à la température de frittage 1100°C (a=0.05 et b=0.1).

Bibliographie

[1] **B. Doreir** « synthèse, étude structural et caractérisation des céramiques PZT de type pérovskite $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x [(\text{Zr}_{0.33}\text{Ti}_{0.43})_{0.75}\text{Sb}_{0.25}] \text{O}_3$ » Mémoire de magister, Université de Constantine, (2012).

[2] **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).



Conclusion générale

Conclusion générale

Ces travaux ont été réalisés dans le cadre de la poursuite des recherches menées au laboratoire concernant les matériaux ferroélectriques sans Plomb.

Au cours de cette étude, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et à la caractérisation d'une nouvelle céramique de type BNTZZN selon la formule

$(\text{Na}_{0.5} \text{Bi}_{0.5}) [(\text{Ti}_{0.8} \text{Zr}_{0.2})_{1-x} (\text{Nb}_{2/3} \text{Zn}_{1/3})_x] \text{O}_3$ avec x prend les valeurs 0.05 et 0.1, et étudier l'influence du taux des dopants en site B sur la morphologie et la structure des échantillons.

les céramiques correspondantes ont été obtenues par frittage à haute température. plusieurs techniques d'analyses ont été utilisées pour l'indentification structurale et morphologique telles que : la diffraction des rayons X, l'analyse granulométrique, l'analyse IR et quantifiés ont été observés en balayant le microscope électronique pour confirmer l'homogénéité et la consistance de la composition chimique des échantillons.

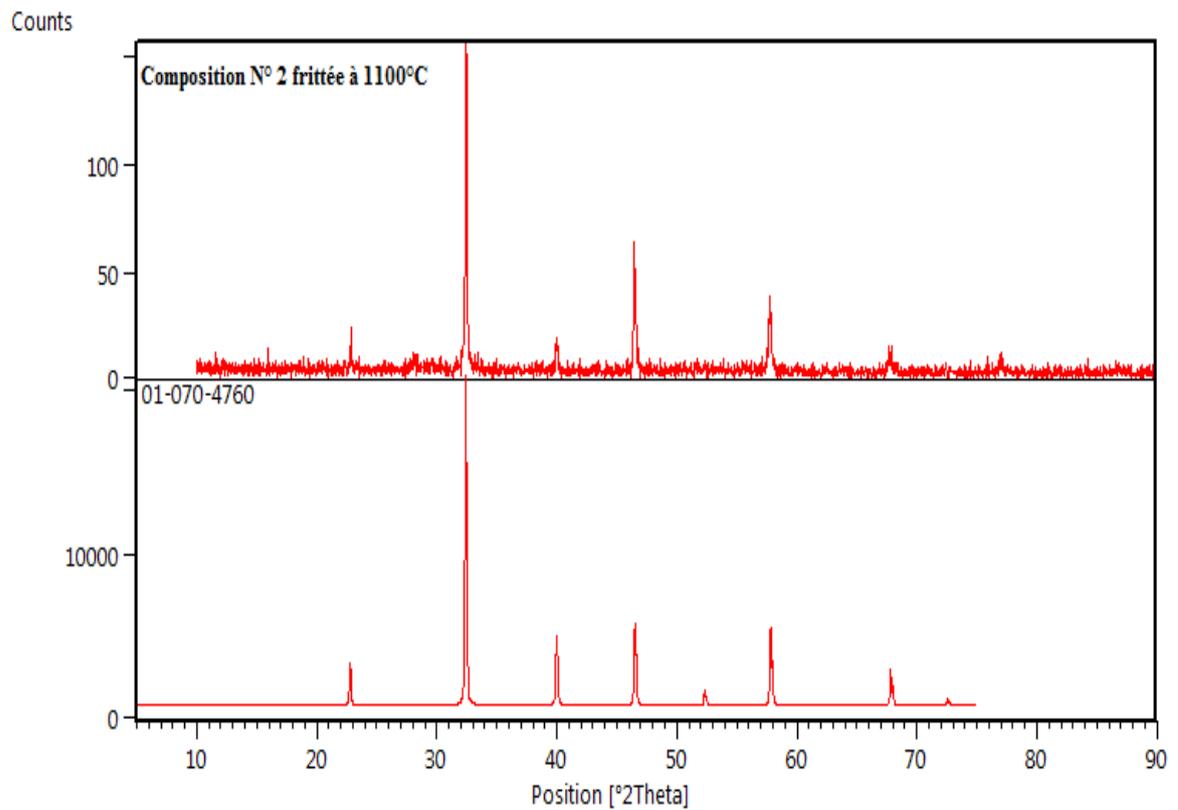
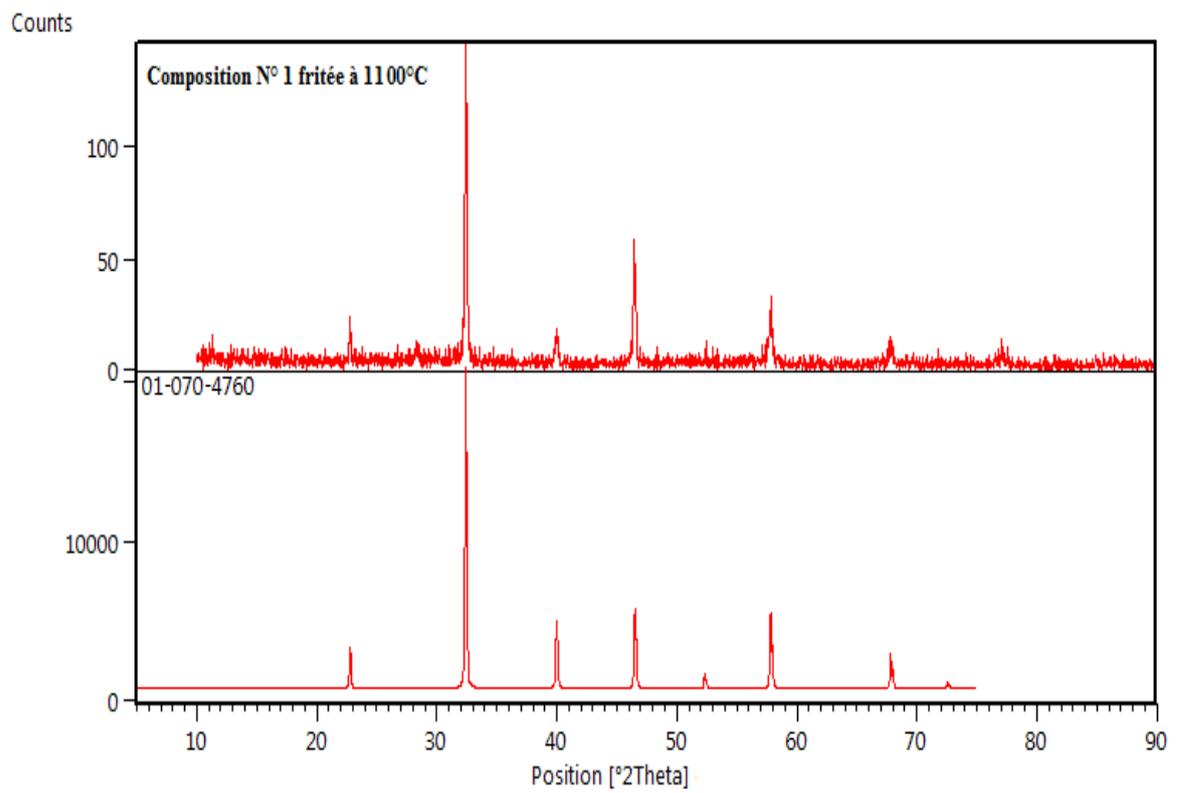
Les résultats obtenus peuvent être résumés comme suit :

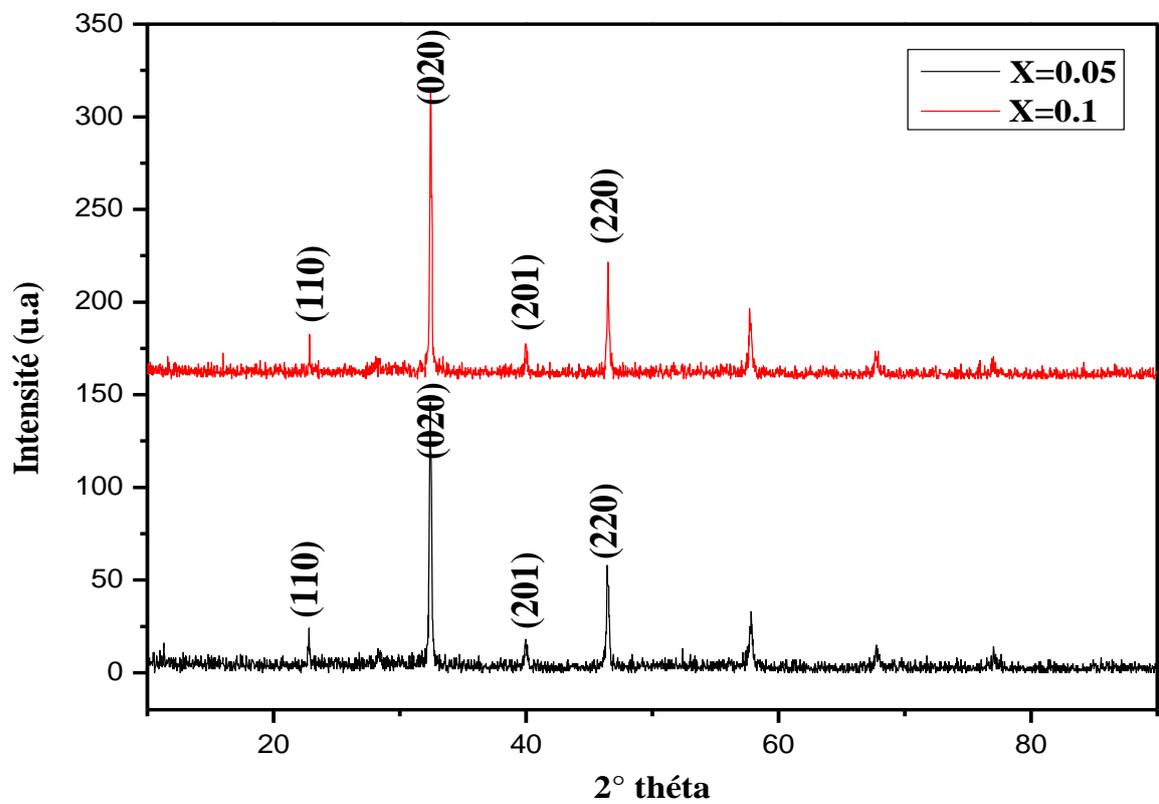
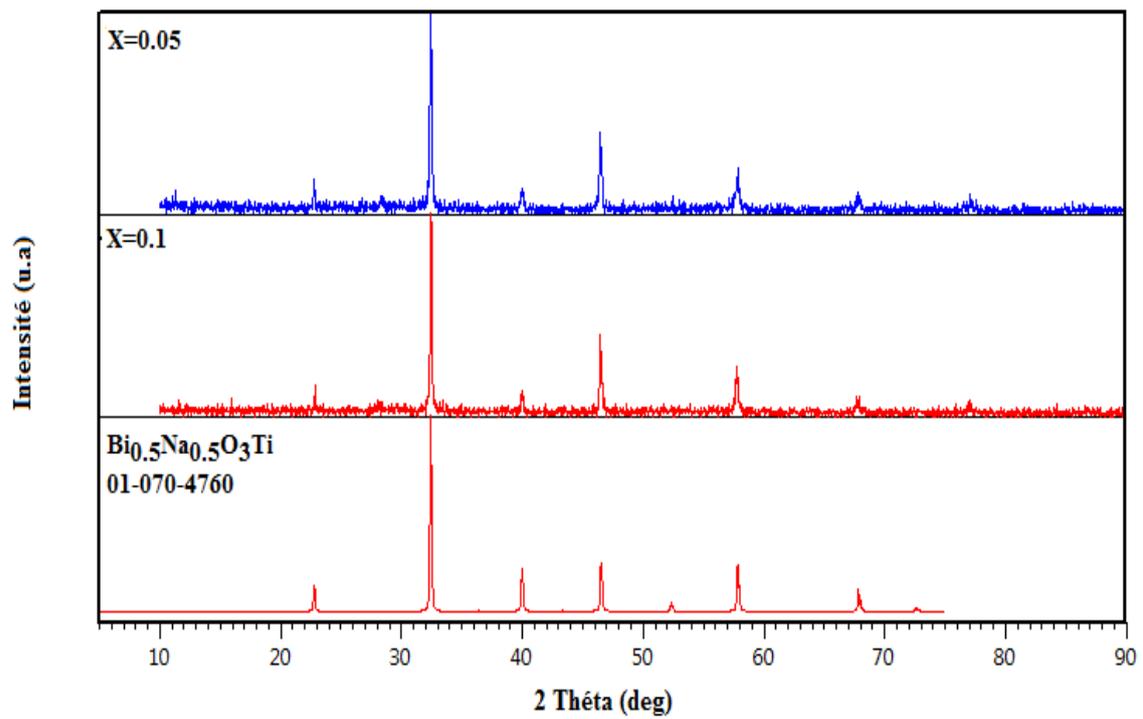
- ✓ De point de vue structural on constate que toutes les compositions présentent une phase unique de type pérovskite qui est caractéristique de la phase BNT (pas de phase secondaire). Notons aussi que nos phases sont pures du fait de l'absence des pics caractéristiques des produits de bases.
- ✓ Les diffractogrammes pour les deux échantillons frittées à 1100°C montrent aussi que la phase BNT est de structure tétragonale. ceci est montré par la présence d'une deux pics (201) et (220) dans le domaine angulaire [40°-46°].
- ✓ L'étude de la densité et la porosité de tous les compositions a été étudié à fin d'atteindre la température de frittage optimale (1100°C) qui correspond à la valeur maximale de la densité (5.6725g/cm³) donc la valeur minimale de la porosité (0.0402%) correspond aux produit de meilleur propriété.
- ✓ L'analyse granulométrique des poudres de BNTZZN pour les différentes compositions calcinées à 900°C montre que ces compositions présentent une distribution granulométrique et une répartition di-modale .

- ✓ L'analyse infrarouge (IR) pour les différentes compositions frittées à 1100°C montre la présence d'une bande de vibration à 618cm^{-1} caractéristique de la liaison métal-oxygène de la structure pérovskite.
- ✓ De point de vue morphologique et structural la composition dopées par 10% présenté une taille moyenne des grains plus grande, on peut dire que le dopage par le Zinc et le Niobium favorise la croissance des grains.



Annexe





(Na_{0.5}, Bi_{0.5})[(Ti_{0.8}, Zr_{0.2})_{0.95}(Nb_{2/3}, Zn_{1/3})_{0.05}]O₃ (T= 1100°C)

Final values : (Standard errors on 2nd line)

Zero	Lambda	a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
0.000	1.54180	5.5180	5.5180	3.9121	90.00	90.00	90.00	119.12
0.0000	0.00000	0.0070	0.0000	0.0043	0.000	0.000	0.000	0.201

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
1	1	0	22.8457	22.8457	22.7905	0.0552
0	2	0	32.4694	32.4694	32.4505	0.0189
2	0	1	40.0041	40.0041	39.9866	0.0175
2	2	0	46.5086	46.5086	46.5509	-0.0423
2	0	2	57.7713	57.7713	57.7771	-0.0058

Sqrt (Sum(2Th O-C)**2) / (Nref-Npar)) : 0.0429

Sqrt (Sum(2Th O-C)**2) / Nref) : 0.0333

(Na_{0.5}, Bi_{0.5})[(Ti_{0.8}, Zr_{0.2})_{0.9}(Nb_{2/3}, Zn_{1/3})_{0.1}]O₃ (T= 1100°C)

Final values : (Standard errors on 2nd line)

Zero	Lambda	a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
0.000	1.54180	5.5180	5.5180	3.9121	90.00	90.00	90.00	119.12
0.0000	0.00000	0.0070	0.0000	0.0043	0.000	0.000	0.000	0.201

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
1	1	0	22.8457	22.8457	22.7905	0.0552
0	2	0	32.4694	32.4694	32.4505	0.0189
2	0	1	40.0041	40.0041	39.9866	0.0175
2	2	0	46.5086	46.5086	46.5509	-0.0423
2	0	2	57.7713	57.7713	57.7771	-0.0058

Sqrt (Sum(2Th O-C)**2) / (Nref-Npar)) : 0.0429

Sqrt (Sum(2Th O-C)**2) / Nref) : 0.0333

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.

Ce travail a pour objectif, d'étudier un nouveau matériau céramique de type BNTZZN qui on de structure pérovskite ABO_3 selon la formule générale $(Na_{0.5} Bi_{0.5}) [(Ti_{0.8} Zr_{0.2})_{1-x} (Nb_{2/3} Zn_{1/3})_x] O_3$ avec $x=0.05$ et 0.1 . Une substitution en site B a été réalisée pour l'identification structurale et morphologique de notre matériau.

Les échantillons choisis pour cette étude ont été préparés par la méthode de synthèse à voie solide. Un traitement thermique a été appliqué sur ces compositions à différentes température : $1100^{\circ}C$, $1150^{\circ}C$ et $1200^{\circ}C$ successivement, afin d'optimiser la température de frittage où la densité d'échantillon est maximale (près de la densité théorique) et donc le produit de meilleure qualité physique.

Les différentes techniques de caractérisation utilisées telles que : la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse granulométrique laser, l'analyse IR et la microscopie électronique à balayage (MEB) nous confirme que notre solution est pur et homogène.

Mot clés : pérovskite, piézoélectrique, DRX, MEB, FTIR, PZT.

الملخص

خلال السنوات العشرين الماضية، تم تخصيص أبحاث لدراسة مركبات سيراميك بيزو كهربائية خالية من الرصاص التي يمكن أن تحل محل السيراميك PZT.

يهدف هذا العمل الى دراسة نوع جديد من السيراميك من BNTZZN ذو بنية بيروفسكيت ذي الصيغة العامة : $(Na_{0.5} Bi_{0.5}) [(Ti_{0.8} Zr_{0.2})_{1-x} (Nb_{2/3} Zn_{1/3})_x] O_3$ حيث $x=0.05$ و 0.1 . تم اصطناع مختلف عينات السيراميك وفق الطريقة الكلاسيكية للاصطناع الحراري لخلائط الأكاسيد، و قمنا باستبدال في الموقع B من أجل دراسة بنيوية و مورفولوجية للعينات و قد تم تعريضها لدرجات حرارة مختلفة ($1100^{\circ}C$, $1150^{\circ}C$ و $1200^{\circ}C$) لتحديد الحرارة المثالية التي تكون عندها كثافة السيراميك عالية (قريبة من الكثافة النظرية) و بالتالي تكون خصائصها الفيزيائية جيدة.

بعد تطبيق عدة طرق من اجل الدراسة البنيوية مثل: انعراج الأشعة السينية على المساحيق، المجهر الالكتروني الماسح، تحليل الليزر و تحليل حجم الجسيمات تأكدنا من نقاوة و تجانس العينات.

الكلمات المفتاحية : بيروفسكيت، بيزو كهربائية، PZT, DRX, MEB, FTIR