

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



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

MÉMOIRE DE MASTER

Sciences de la Matière
Filière Chimie
Spécialité Chimie des Matériaux

Présenté et soutenu par :

Chabira Zineb et Zeid Selma

Le : Mercredi 26 Juin 2019

*Effet de dopage par le samarium
(Sm) sur les propriétés structurales
et morphologiques dans un matériau
de type BNT dopé*

Jury :

Dr	Madoui Nadia	MCB	Université Med Khider Biskra	Présidente
Dr	Bounab Karima	MCA	Université Med Khider Biskra	Rapporteur
Dr	Abba Malika	MCA	Université Med Khider Biskra	Examinatrice

Année universitaire : 2018 - 2019

Remerciements

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

Ainsi, nous tenons également à exprimer nos vifs remerciements les plus sincères à notre encadreur **Mme. Bounab Karima** 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 **Mme. Madoui Nadia** 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 **Mme. Abba Malika** Maître de conférence à l'université de Biskra, pour avoir participé avec intérêt à notre jury de mémoire en qualité d'examineur.

Nous somme très reconnaissantes au laboratoire de physique des couches minces et applications <fpcma> 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 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 (**Chabira Abd Allah**) 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 (**Rezigat Fadila**)*

♥ *A la personne qui ma soutient et m'a encouragé (**Rezigat Mona**)*

♥ *A mes frères : **Rabeh, Youcef, Kamel, Ehyamine.***

♥ *A ma sœur : **Halima.***

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

*et mon binômes de la vie ma sœur et ma jumelle **Selma Zeid.***

♥ *A mes très chères amies : **Aouatef A, Souhaila Ch, Narimen N, Hanane L, Abir B, Bouchra B, Nadjeh H.***

A toute la promo de 2ème année master chimie des matériaux 2019

Zineb Chabira

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 ma mère (**Houhou Razika**)♥ 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 mon père (**Zeid Mohamed Sghir**)♥*

♥*A la personne qui ma soutient et m'a encouragé (**Aned Samira**)*

♥*A mes frères : **Oussama, Souhaib, Chouaib, Zahi, et ses femmes.***

♥*A mes sœurs : **fatima** et son marié, **Roumaissa** et son marié, **Amina,***

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

*et mon binômes de la vie ma sœur et ma jumelle **Zineb Chabira.***

♥*A mes très chères amies : **Lamia, Radia, Manar, Maroua, Lilya, Raounak,***

A toute la promo de 2ème année master chimie des matériaux 2019

Selma Zeid

Sommaire

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale

Introduction générale	1
Références bibliographiques	3

Chapitre I : Étude bibliographique

I.1. Introduction.....	4
I.2. Définition de céramique.....	4
I.3. Propriétés générales des céramiques.....	4
I.3.1. Liaisons chimiques.....	4
I.3.2. Microstructure	5
I.4. Propriétés physiques des céramiques.....	5
I.4.1. La piézoélectricité	5
I.4.2. La piézoélectricité et la symétrie.....	6
I.4.3. Coefficients piézoélectriques	7
I.4.4. Applications des matériaux piézoélectriques	7
I.4.5. La pyroélectricité.....	8
I.4.6. La ferroélectricité	8
I.4.7. La diélectricité.....	9
I.5. Description de la structure pérovskite ABO_3	9
I.5.1. Les pérovskites simples.....	11
I.5.2. Les pérovskites complexes.....	11
I.6. Condition de stabilité de la structure pérovskite.....	11
I.6.1. Condition d'électro neutralité.....	11
I.6.2. Condition géométrique.....	11
I.6.3. Condition stœchiométrique	12

I.7. Matières premières des céramiques piézoélectriques	12
I.7.1. Carbonate de sodium Na_2CO_3	12
I.7.2. Le dioxyde de Titane TiO_2	12
I.7.3. L'oxyde de zirconium ZrO_2	12
I.7.4. L'oxyde de Samarium Sm_2O_3	12
I.7.5. L'oxyde de Zinc ZnO	13
I.7.6. L'oxyde de bismuth Bi_2O_3	13
I.7.7. L'oxyde de Niobium Nb_2O_5	13
I.8. Les pérovskites piézoélectriques sans plomb	13
I.8.1. Produire sans plomb	14
I.8.2. Toxicité et cout des éléments	14
I.8.3. Les grandes familles de composes sans plomb	15
I.8.3.1. Les composés (Bi, Na/K) TiO_3	15
I.8.3.2. Le titanate de bismuth et de sodium $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (BNT)	16
I.8.3.3. Evolution de la symétrie cristalline de BNT avec la température	16
I.8.4. Influence de la stœchiométrie sur la structure et les propriétés de BNT	17
I.8.5. Avantages et inconvénients de BNT	17
Références bibliographiques	18

Chapitre II : Techniques expérimentales

II.1. Introduction	21
II.2. La méthode céramique	21
II.2.1. Les matières premières	22
II.2.2. Mélange et broyage	22
II.2.3. Calcination	23
II.2.4. Rebroyage	23
II.2.5. La mise en forme et le frittage	24

II.3. Les méthodes de caractérisation	26
II.3.1. La diffraction des Rayons X	26
II.3.1.1. L'appareillage.....	28
II.3.2. Spectrométrie Infrarouge FTIR (Fourier Transformed Infrared Spectroscopy).....	28
II.3.3. Analyse par MEB.....	29
II.3.3.1. Principe d'obtention des micrographes	30
II.4. Mesure de la densité	31
Références bibliographiques.....	32

Chapitre III : Caractérisation structurale et morphologique d'une solution solide

BNT dopée

III.1. Introduction	34
III.2. Synthèse	34
III.2.1. les produits de départ.....	34
III.2.2. Préparation des échantillons	36
III.2.2.1. Mélange et broyage.....	36
III.2.2.2. Compactage.....	37
III.2.2.3. Calcination	37
III.2.2.4. Rebroyage	38
III.2.2.5. Mise en forme	38
III.2.2.6. Frittage	38
III.3. Résultats et discussions	38
III.3.1. Caractérisation des poudres NBSTZZN frittées.....	39
III.3.2. Evolution des paramètres de maille en fonction de la composition	40
III.3.3. Etude morphologique des céramiques NBSTZZN	41
III.3.3.1. Densité	41
III.3.4. Analyse des phases par IR	41

III.3.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)	43
Références bibliographiques	45

Conclusion générale

Conclusion générale	46
---------------------------	----

Annexe

Annexe	47
--------------	----

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1 : Microstructure typique d'une surface céramique.....	5
Figure I.2 : Représentation de l'effet direct et inverse de la piézoélectricité.....	6
Figure I.3 : Représentation schématique de l'apparition de la piézoélectricité.....	7
Figure I.4 : Cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique.....	8
Figure I.5 : La polarisation d'un matériau diélectrique.....	9
Figure I.6 : Maille élémentaire de la structure pérovskite ABO_3	10
Figure I.7 : Structure pérovskite prototype cubique du BNT	10
Figure I.8 : Nombre de publications concernant les piézocéramiques sans plomb de 1950 à 2008	13
Figure I.9: Schéma montrant le coût et la toxicité des éléments présents dans les familles de sans plomb les plus étudiées et pour le plomb.....	15
Figure I.10 : Schéma des différentes transitions de phase rencontrées pour BNT avec l'augmentation de la température.....	16

Chapitre II

Figure II.1 : Organigramme de l'élaboration d'une céramique.....	21
Figure II.2 : Mortier utilisé pour broyage.....	23
Figure II.3 : Schéma des cycles de calcination.....	23
Figure II.4 : Illustration et image de la presse uni axiale à froid utilisée pour le compactage de la poudre.	24
Figure II.5 : Représentation schématiques du processus de fabrication de la céramique.....	25
Figure II.6 : Réactions physico-chimiques au sein du matériau.....	26
Figure II.7 : Plan simple de DRX.....	27
Figure II.8 : Diffractomètre BRUKER-AXS type D8 ADVANCE.....	28
Figure II.9 : Spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier FTIR-Shimadgu 8400S.....	29

Figure II.10 : Le microscope électronique à balayage de type JEOL JSM-6390lv.....	29
Figure II.11 : Schéma du MEB.....	30

Chapitre III :

Figure III.1: Les étapes de préparation et de caractérisation de la solution solide.....	35
Figure III.2: Balance électronique.....	36
Figure III.3: Mélange et broyage des échantillons dans un mortier.....	36
Figure III.4: Outil de Compactage (La presse utilisée pour la préparation des pastilles)	37
Figure III.5: Outil de Calcination.....	37
Figure III.6: Cycle thermique de calcination.....	38
Figure III.7: Les échantillons avant et après le frittage.....	38
Figure III.8: Diffractogramme de l'échantillon $X_0=0$ frittée à 1150°C.	39
Figure III.9: Diffractogramme de l'échantillon $X_1=0.03$ frittée à 1150°C... ..	39
Figure III.10: Diffractogramme de l'échantillon $X_2=0.08$ frittée à 1150°C.....	40
Figure III.11: Diffractogramme de l'échantillon $X_3=0.1$ frittée à 1150°C.....	40
Figure III.12: Evolution de la densité en fonction de la composition.....	41
Figure III.13: Spectre d'absorption IR pour les différentes compositions NBSTZZN frittée à 1150°C.	42
Figure III.14: Les photographies des compositions dopée par (Sm) à la température de frittage 1150°C ($X_0=0, X_1=0.03, X_2=0.08$ et $X_3=0.1$)	44

Liste des tableaux

Tableau III.1: Les caractéristiques des produits de départ.....	34
Tableau III.2: Les paramètres des mailles tétragonale et leurs volumes.....	41

Introduction

générale

Introduction générale

Depuis les années 50, les céramiques piézoélectriques de type zircono-titanate de plomb de formule générale $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ont été étudiées de manière intensive et massivement utilisées dans de nombreuses applications industrielles (transducteurs, capteurs, moteurs à ultrasons) en raison de leurs propriétés électromécaniques géantes. Cependant, le développement du matériel électrique et électronique a été marqué par la prise en compte croissante des impacts sanitaires et environnementaux des matériaux utilisés. Des législations ont été progressivement mises en place, au Japon d'abord, puis en Europe, en Chine, aux Etats-Unis, dans le but de limiter l'usage des substances toxiques.

Parmi les éléments visés figure notamment le plomb dont la toxicité n'est plus à démontrer. Cette situation a conduit plusieurs laboratoires à travers le monde à entreprendre ces dernières années des recherches poussées de nouvelles solutions solides sans plomb de structure pérovskite (dans la plupart des cas) ayant des propriétés diélectriques et piézoélectriques comparables à celles de PZT.

Parmi les systèmes étudiés, on trouve particulièrement les pérovskites complexes à base de $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ et $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ lesquelles ont été identifiées comme des pistes prometteuses pour la conception des piézoélectriques sans plomb de haute performance électromécanique [1,2].

L'objectif de ce travail est l'étude de l'effet de dopage par le samarium (Sm) dans la solution solide : $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Sm}_x [(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})_{0.9}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.1}]_y\text{O}_3$ abrégé NBSTZZN
Ce mémoire compose de trois chapitres :

Le premier chapitre, nous donnera quelques généralités sur les céramiques piézoélectriques et leurs propriétés structurales et physiques, particulièrement les céramiques piézoélectriques sans plomb de type BNT.

Le deuxième chapitre, présente le procédé utilisé pour élaborer la poudre de type NBSTZZN, et les méthodes d'analyses : diffraction des rayons X, le microscope électronique à balayage (MEB) et spectroscopie Infrarouge (IR).

Le troisième chapitre, donne les étapes de travail expérimental, la synthèse par voie solide avec calcination, et étude structurale et morphologique de la solution solide NBSTZZN au moyen des différentes techniques de caractérisations signalées au chapitre précédent. Enfin, on termine par une conclusion générale qui résume l'essentiel de notre travail.

Références bibliographiques

[1] **J. R. del, W. Jo, K. T. P. Seifert, E.-M. Anton and T. Granzow**, J. Am. Ceram. Soc. 92, 1153 (2009)

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

Chapitre I :
Étude
bibliographique

I.1. Introduction

Dans ce chapitre nous commençons d'abord par rappeler les définitions de céramique, et généralités sur la piézoélectricité (définition et application), la pyroélectricité, la ferroélectricité et détaille l'évolution des propriétés physiques dans les solutions solides de structure pérovskite sans plomb., dont le titanate de sodium et de bismuth $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$.

I.2. Définition de céramique

Une définition très générale d'une céramique pourrait être la suivante : une céramique est un matériau inorganique poly cristallin, présentant une structure complexe de grains et joints de grains [1].

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

La plupart des céramiques sont des matériaux polycristallins, c'est à dire comportant un grand nombre de microcristaux bien ordonnés (grains) reliés par des zones appelées (joints de grains) comme illustré en **figure I.1** [2].

I.3. Propriétés générales des céramiques

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

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

I.3.1. Liaisons chimiques

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

- Mauvaise conductivité de l'électricité et de la chaleur par les céramiques. Donc on les utilise comme diélectriques et comme isolants thermiques.

- Les céramiques ont des températures de fusion très élevée due à la forte stabilité des liaisons ioniques et covalentes. Donc on les utilise largement comme matériaux réfractaires.

I.3.2. Microstructure

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

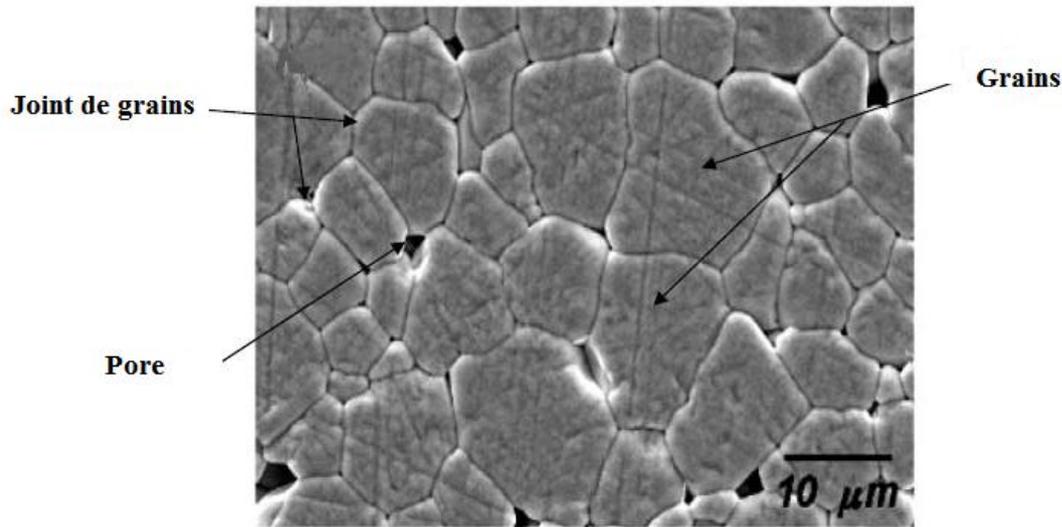


Figure I.1 : Microstructure typique d'une surface céramique polie qui illustre les grains monocristallins, joint de grains et pores [3].

I.4. Propriétés physiques des céramiques

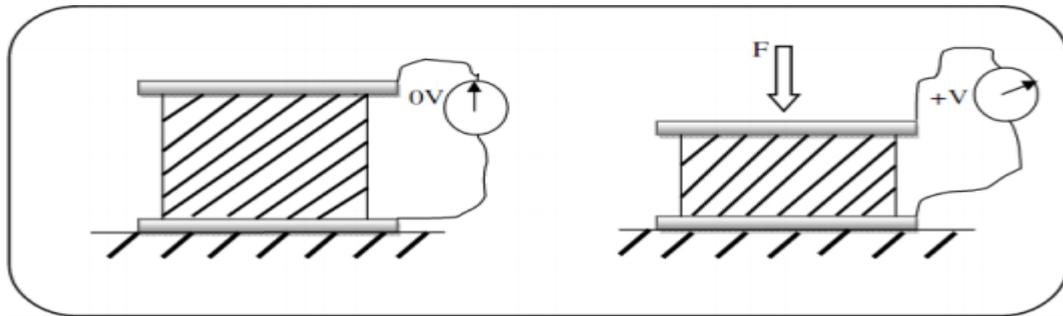
I.4.1. La piézoélectricité

La piézoélectricité est la propriété que présentent certains corps de se charger électriquement lorsqu'ils sont soumis à une contrainte mécanique. Ce comportement, spontané dans plusieurs cristaux naturels ou synthétiques tels que le quartz ou le sel de signett [4,5], est du à la structure cristalline : une action mécanique provoque l'apparition d'un dipôle électrique dans chaque maille cristalline du matériau par déplacement des centres des charges positives et négatives.

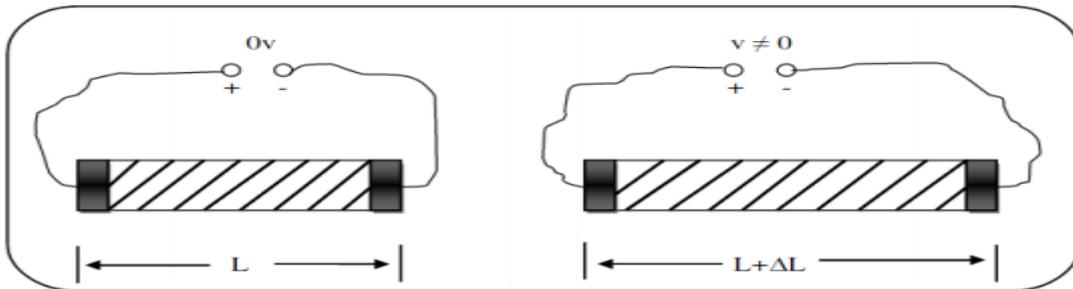
L'équilibre électrostatique se trouvant rompu, une polarisation apparaît : c'est l'effet piézoélectrique direct. Il existe corrélativement un effet inverse [6,7], un champ électrique provoquant une déformation mécanique du matériau.

La piézoélectricité ne peut se manifester, ni pour des corps conducteurs, ni pour des corps à haut degré de symétrie et on a démontré que l'absence de centre de symétrie dans la maille élémentaire étant nécessaire à l'apparition de ce phénomène.

Ce phénomène a donné lieu à diverses applications selon que l'on privilégie l'effet direct ou inverse.



Effet direct on applique une force, on recueille une tension.



Effet inverse on applique une tension, on recueille une déformation.

Figure I.2 : Représentation de l'effet direct et inverse de la piézoélectricité.

I.4.2. La piézoélectricité et la symétrie

A l'échelle de la maille, elle résulte de la création de dipôles internes par séparation du centre de gravité des charges positives et de celui des charges négatives suite aux déformations sous l'action des contraintes. Les propriétés de symétrie des cristaux ont une importance fondamentale dans l'existence ou non de la piézoélectricité. Tout corps présentant un centre de symétrie ne peut être piézoélectrique alors que les cristaux ne possédant pas de centre de symétrie peuvent l'être (**figure I.3**).

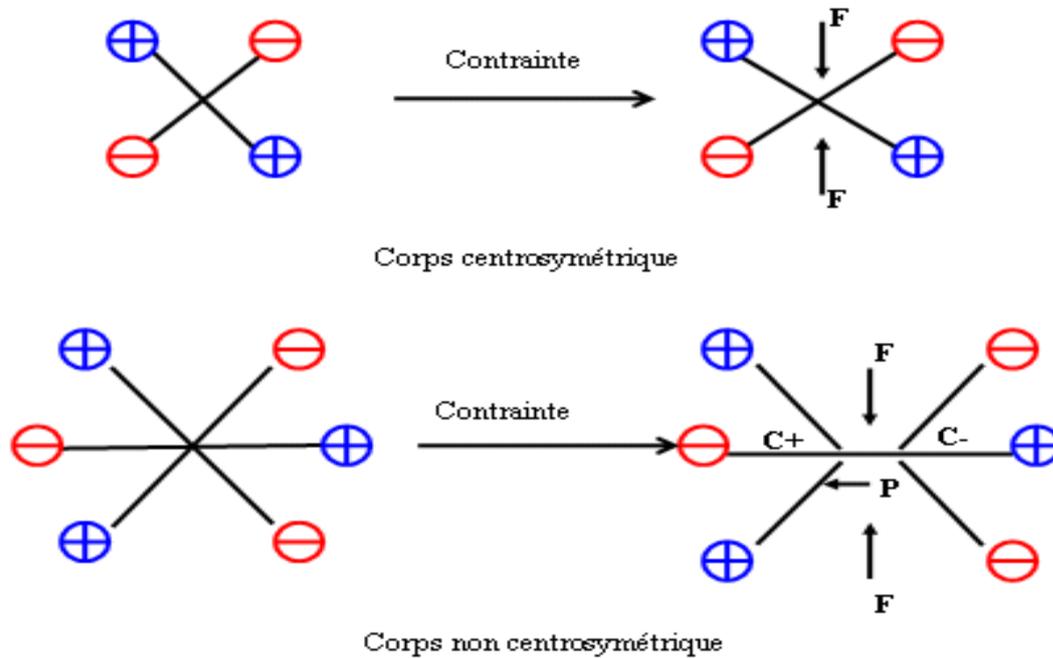


Figure I.3 : Représentation schématique de l'apparition de la piézoélectricité.

I.4.3. Coefficients piézoélectriques

Le phénomène piézoélectrique se manifeste par la conversion de l'énergie électrique en énergie mécanique et réciproquement.

Trois types de coefficients interviennent :

- Des coefficients purement électriques.
- Des coefficients purement mécaniques.
- Des coefficients mixtes qui traduisent le couplage entre les grandeurs électriques et les grandeurs mécaniques.

I.4.4. Applications des matériaux piézoélectriques

Les applications des céramiques piézoélectriques sont nombreuses, on les classifie en six catégories [8] :

- Emetteurs et récepteurs piézocéramiques pour les applications hydro- Et aéro-acoustiques 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 répandus 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 actionneurs pour le positionnement des miroirs et le contrôle des petits mouvements en mécanique.

I.4.5. La pyroélectricité

La pyroélectricité est par définition la relaxation de charges électriques due à la variation thermique au sein du matériau. Les matériaux pyroélectriques constituent une sous classe des matériaux piézoélectriques. Cette classe est polaire c'est à dire que ces matériaux manifestent une polarisation spontanée en l'absence d'un champ électrique externe appliqué. Cette polarisation varie avec la température [9].

I.4.6. La Ferroélectricité

Les cristaux ferroélectriques forment un sous-groupe des cristaux pyroélectriques pour lesquels la direction de la polarisation spontanée peut être réorientée ou même renversée sous l'action d'un champ électrique externe [10,11].

A l'origine, le choix du terme ferroélectricité par Muller [12] en 1935 a pour but de rappeler l'analogie entre le comportement hystérétique de la polarisation électrique macroscopique en fonction du champ électrique appliqué (**figure I.4**) et celle de l'aimantation en fonction du champ magnétique dans les substances ferromagnétiques.

Le champ coercitif E_C est le champ électrique externe nécessaire pour la réorientation des dipôles du matériau ferroélectrique et sa direction d'application définit le nouvel axe de polarisation. La polarisation rémanente est la valeur de la polarisation à champ nul.

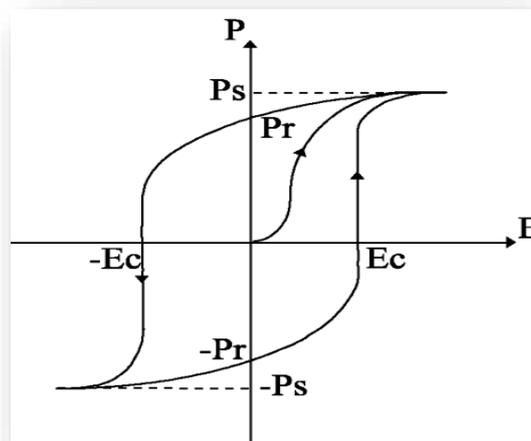


Figure I.4 : Cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique.

P_S : Polarisation spontanée

P_r : Polarisation rémanente

E_C : Champ coercitif

I.4.7. La 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 (**figure I.5**) [13].

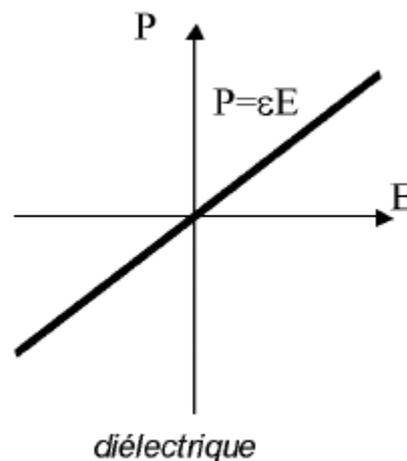


Figure I.5 : La polarisation d'un matériau diélectrique.

I.5. Description de la structure pérovskite ABO_3

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.Perovski. On désigne sous la dénomination générique de pérovskite un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique ABO_3 [14]. 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 (coordination 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 (coordination égale à 6).
- O est l'ion d'oxygène, possédant dans cette structure six proches voisins (4 cations du type A et 2 du type B).

Dans le cas du PZT, le cation A est Pb^{2+} , le cation B est soit un ion Zr^{4+} soit un ion Ti^{4+} . La structure pérovskite idéale [15] présente une maille cubique simple dans le groupe d'espace $Pm3m$ où :

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

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 arêtes du cube [15].

On distingue généralement deux types de structures pérovskites suivant l'occupation des sites A et B :

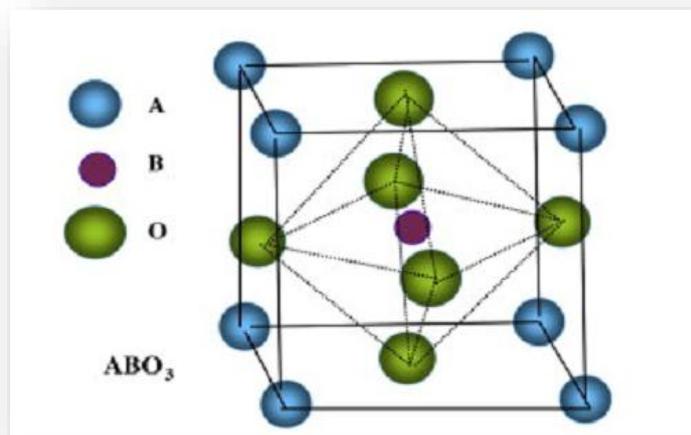


Figure I.6 : Maille élémentaire de la structure pérovskite ABO_3 .

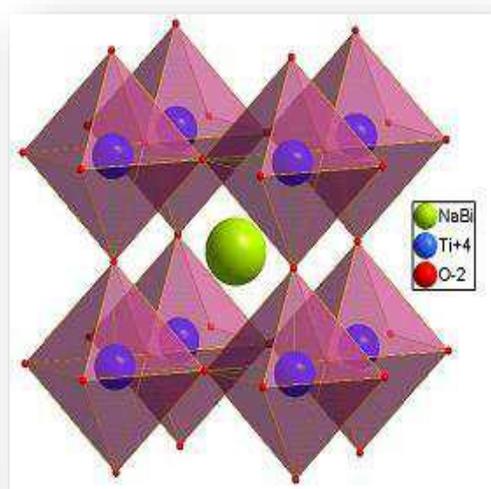


Figure I.7 : Structure pérovskite prototype cubique du BNT.

I.5.1. Les pérovskites simples

Ce sont les structures ABO₃ dont les sites A et B sont occupés respectivement par un seul type de cation (BaTiO₃, KNbO₃, NaTaO₃, PbTiO₃, CaTiO₃, ...).

I.5.2. Les pérovskites complexes

Ce sont les structures ABO₃ dont l'un des sites A ou B est occupé par différents types de cations (PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃, PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O₃, Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃, ...) [16].

I.6. Condition de stabilité de la structure pérovskite

Pour qu'un composé de formule générale (A₁A₂A₃...A_n)(B₁B₂B₃...B_m)O₃, dont la plus simple est ABO₃, possède la structure pérovskite, il doit satisfaire trois types de conditions:

I.6.1. Condition d'électro neutralité [17]

Soit le composé de structure pérovskite suivant :



Où k et l'indiquent les catégories des cations A et B correspondant.

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

Avec :

X_{Ai} : La fraction de moles au cation A_i.

X_{Bj} : La fraction de moles au cation B_j.

n_{Ai} : Nombre de valence de cation A_i.

n_{Bj} : Nombre de valence de cation B_j.

I.6.2. Condition géométrique :

Des déformations ont pu être parfois observées dans la structure de type pérovskite en effet la nature de cette structure dépend de la taille respective des cations A et de l'anion. Par exemple, lorsque le rayon ionique du gros cation est inférieur à celui de l'anion, la structure se déforme afin de diminuer la coordination de ce cation et par la même, stabiliser une phase déformée [18]. Donc la stabilité de la pérovskite déformée dépend d'un facteur de tolérance attribué à Goldschmidt :

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

Avec :

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

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

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, en plus lorsque $t > 1$ la phase ferroélectrique sera stable par contre si $t < 1$ se anti ferroélectrique devient la plus stable [19]. Le rayon de l'ion B dans l'intervalle de $[0.6-0.7] \text{ \AA}$, semble être une condition favorable pour produire la ferroélectricité.

I.6.3. Condition stœchiométrique

$$\sum_{i=1}^k X_{Ai} = 1 \text{ Avec } 0 \leq X_{Ai} \leq 1$$

$$\sum_{j=1}^l X_{Bj} = 1 \text{ Avec } 0 \leq X_{Bj} \leq 1$$

I.7. Matières premières des céramiques piézoélectriques

I.7.1. Carbonate de sodium Na_2CO_3

C'est une poudre blanche et la masse molaire de Na_2CO_3 est égal à $105,9884 \pm 0,0017$ g/mol et de point de fusion à $851^\circ C$ et la masse volumique de 2500 g/cm^3 .

I.7.2. Le dioxyde de Titane TiO_2

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

I.7.3. L'oxyde de zirconium ZrO_2

Zircone de couleur blanche, 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. Sa température de fusion est de $2715^\circ C$ [21].

I.7.4. L'oxyde de Samarium Sm_2O_3

L'oxyde de Samarium est une poudre jaune pâle, il possède une température de fusion très élevée $T_f = 2335^\circ C$. Le champ d'application possible de l'oxyde de Samarium est extrêmement vaste, parmi ces applications, il est utilisé :

- Comme composant d'un aimant permanent.
- Comme capteur de neutrons.
- Dans les condensateurs céramiques.
- Comme verre absorbant l'infrarouge.
- Comme catalyseur pour la déshydratation d'éthanol en éthène.
- Comme bouclier de protection céramique.
- Pour Lampe à arc à charbon.

I.7.5. L'oxyde de Zinc ZnO

C'est une poudre blanche et la masse molaire de ZnO est égal à 81.389 g/mol et de point de fusion à 1975 °C et la densité à 5.642 g/cm³ et énergie de liaison excitonique à 60 meV .

I.7.6. L'oxyde de bismuth Bi₂O₃

Le bismuth est une poudre blanche, cristalline et fragile avec une teinte rosâtre. Présente un point de fusion à 817°C et un point de d'ébullition à 1420°C. Pureté 99%, masse molaires 465,96g/mol et la densité (théorique) à 8,5 - 9,4 g/cm³

I.7.7. L'oxyde de Niobium Nb₂O₅

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

I.8. Les pérovskites piézoélectriques sans plomb

Le succès des céramiques PZT, contribue indirectement à augmenter la présence de plomb dans l'environnement, principalement sous forme d'oxyde de plomb et de titanate zirconate de plomb. L'évaporation de PbO a lieu lors de la synthèse des composés : calcination et densification. Du plomb est également rejeté dans l'environnement lors de l'usinage des composants, et au moment de l'utilisation notamment avec des problèmes de recyclage et d'élimination des déchets. Par conséquent, l'Union européenne en 2003 incluait le PZT dans sa législation afin qu'il soit classé comme substance dangereuse et remplacé par des matériaux « propre ». Cette directive a donné une impulsion à la recherche sur les matériaux piézoélectriques sans plomb qui avait déjà démarrée avant les années 2000 comme en témoigne la figure I.8.

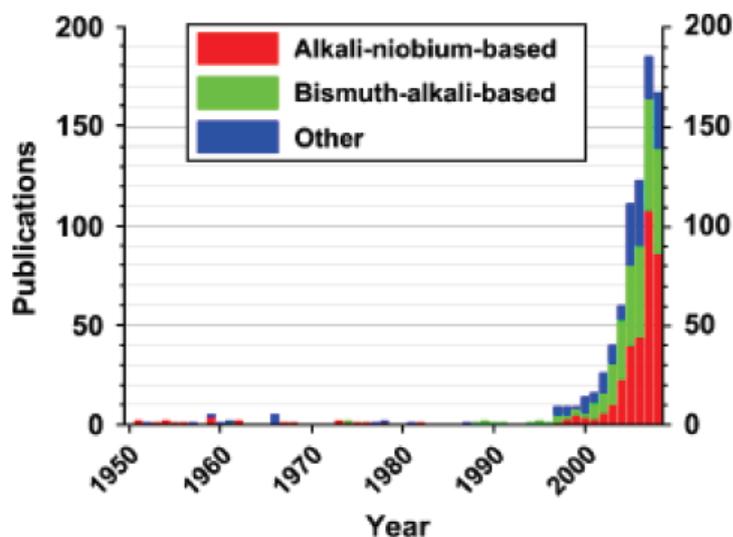


Figure I.8 : Nombre de publications concernant les piézo-céramiques sans plomb de 1950 à 2008[22].

I.8.1. Produire sans plomb

Des recherches intensives ont été réalisées ces dernières années pour développer de nouveaux matériaux sans plomb possédant des propriétés comparables à celles de PZT. Une prise en compte des impacts sanitaires et environnementaux, à savoir limiter la toxicité du plomb et résoudre les problèmes liés à la récupération et au recyclage du matériau en fin de vie, était la force motrice de ces travaux. Ceci a amené les chercheurs à se pencher sur des solutions solides à base de titanate de barium, de niobate de potassium et de sodium, de titanate de sodium et de bismuth, etc.

En s'inspirant du modèle de PZT, le but était de construire un diagramme de phase contenant une zone morphotropique où les propriétés diélectriques et piézoélectriques sont optimales sur un grand intervalle de température.

La quantité de déchets provenant d'équipements électriques et électroniques générés dans l'UE est en forte croissance. Les substances dangereuses contenues dans ces déchets sont une préoccupation majeure car leur élimination doit être assurée. Le 1er juillet 2006, le Parlement Européen a adopté des directives sur la gestion des déchets provenant d'équipements électriques et électroniques (WEEE : Waste Electrical and Electronic Equipment Directive) et la restriction de l'utilisation de certaines substances dangereuses dans ces équipements (RoHS : Restriction of Hazardous Substances Directive), afin d'éviter leur réutilisation ou leur recyclage et ainsi de protéger la santé humaine et l'environnement. La directive RoHS s'applique aux catégories spécifiques d'équipements électriques et électroniques utilisés dans les foyers et les instruments présents dans l'industrie. En revanche les appareils à usage médical, les appareils de surveillance et de contrôle, ainsi que les pièces détachées pour les appareils plus anciens sont exclus de cette directive. Pour ces dispositifs, la concentration maximale autorisée en plomb est fixée à 0,1% en poids dans ces matériaux.

I.8.2. Toxicité et cout des éléments

Même si la toxicité du plomb et des composés à base de plomb est avérée, les piézocéramiques comme le PZT sont toujours utilisés dans les applications citées précédemment. C'est évidemment dû à l'absence d'alternative pour le moment. La quantité de plomb présente dans les composés à base de plomb est supérieure à 60% [23,24]. Il faut donc remplacer les éléments toxiques par des éléments moins ou pas toxiques dans la mesure du possible.

La **figure I.9** montre la toxicité et le coût de chaque élément entrant dans la composition de composés céramiques connus. En vert les éléments non toxiques et peu coûteux, en jaune les éléments légèrement toxiques et plus ou moins chers, et enfin en orange les éléments

toxiques et très couteux. Ce diagramme montre pourquoi la famille des niobates d'alcalins et la famille des titanates de bismuth sont très étudiées ces dernières années [25-27].

Le plomb quant à lui, est peu couteux, mais en revanche il est toxique. Il est à noter que d'après ce tableau le bismuth n'est pas un élément toxique et ne serait pas nocif pour les organismes vivants [28].

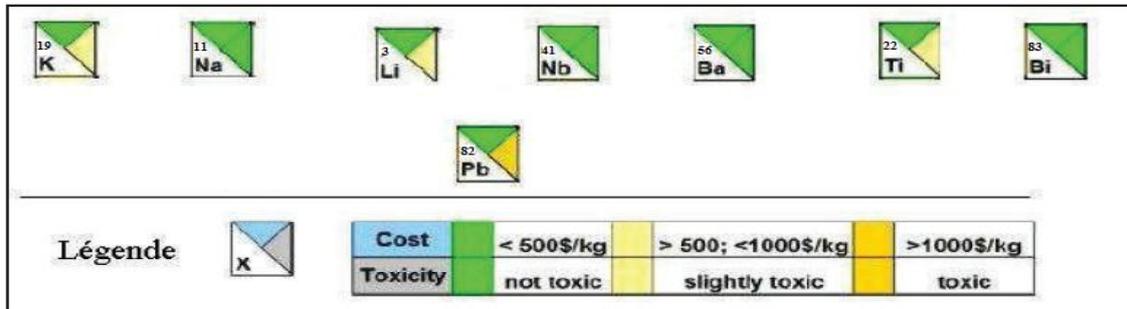


Figure I.9 : Schéma montrant le coût et la toxicité des éléments présents dans les familles de sans plomb les plus étudiées et pour le plomb [22].

Sur la figure I.9 sont présentés les éléments chimiques constituant les matériaux sans plomb les plus étudiés. Pour comparer, le plomb est également présent. Le coût de chaque élément est représenté dans le triangle supérieur des cases comme indiqué dans la légende. Les éléments qui ont le triangle supérieur de couleur verte coûtent peu cher alors que les éléments dont le triangle supérieur est de couleur orange ont un prix élevé. De même pour le triangle droit des cases, qui représente la toxicité. Le plomb est très toxique. En revanche pour les éléments présents dans les composés sans plomb (K, Na, Bi, Li, Ba), les triangles sont verts ou jaunes, ils ne sont pas chers et sont peu ou non toxiques.

I.8.3. Les grandes familles de composés sans plomb

Parmi les composés sans plomb, il y a le plus étudié et le plus connu, le BaTiO₃. Il s'agit du plus ancien et du plus largement étudié. Ce composé n'est donc pas à négliger et nous verrons effectivement qu'il a été étudié de nombreuses fois comme possible alternative aux composés à base de plomb. Ensuite nous trouvons les pérovskites complexes comme les matériaux à base de bismuth (Bi,Na,K)TiO₃, et à base de niobates d'alcalins (K,Na)NbO₃.

I.8.3.1. Les composés (Bi, Na/K) TiO₃

Les céramiques de (Bi_{0.5}Na_{0.5}) TiO₃ appelées BNT sont très difficiles à polariser du fait de leurs très forts champs coercitifs et de leur conductivité non négligeable mais ces céramiques ont des propriétés piézoélectriques intéressantes par rapport à d'autres familles de sans plomb ($d_{33} = 125$ PC/N, $k_{33} = 40\%$, $k_p = 15\%$, $k_t = 58\%$ et $\epsilon_r = 500$). Un autre inconvénient non

négligeable du bismuth est sa température de vaporisation qui est de 1574°C et qui de ce fait impose une température de densification inférieure, de l'ordre de 1200°C.

La solution solide de BNT-BKT montre une transition de phase d'une structure rhomboédrique (BNT) vers une structure quadratique (BKT) autour de 16 à 20% de potassium. Les propriétés piézoélectriques semblent être à leur maximum autour de cette transition de phase avec un coefficient de couplage planaire k_p de 31%, un coefficient de couplage épaisseur k_t de 42%, une permittivité diélectrique de 1030 et une constante de charge transverse d_{31} de 46,9 PC/N pour une composition en potassium de 16% [29].

La substitution de BNT dans BaTiO_3 (de même avec BKT) augmente la température de Curie de BT, ce qui permet de favoriser la polarisation par rapport au BNT pur. Les propriétés piézoélectriques sont maximales autour d'une transition de phase à 6% BNT.

I.8.3.2. Le titanate de bismuth et de sodium $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (BNT)

Le titanate de sodium et de bismuth est un matériau ferroélectrique de type pérovskite avec une structure rhomboédrique à température ambiante [30]. Il subit une première transition structurale entre le rhomboédrique et le quadratique vers 320–340°C (controversé) et une deuxième entre le quadratique et le cubique à 520°C [31,32]. La fabrication de céramiques de BNT denses n'est pas simple puisque le Bismuth se volatilise à haute température (température de frittage de BKT > 1200°C). Il possède une polarisation rémanente (P_r) importante et des propriétés piézoélectriques intéressantes comparées aux autres céramiques piézoélectriques sans plomb.

I.8.3.3. Evolution de la symétrie cristalline de BNT avec la température

Les travaux portant sur l'étude en température de BNT [33–35, 36,37] s'accordent à montrer qu'au moins deux transitions de phase s'opèrent dans ce composé. Sans entrer dans les détails (car nous avons travaillé uniquement à température ambiante), nous rappellerons qu'il existe des transitions de phases complexes au sein de BNT. Ses trois variétés polymorphiques à pression atmosphérique sont donc : une variété rhomboédrique (R) d'après les travaux les plus récents, une tétragonale (T) et une cubique (C). **La figure I.10** rassemble les gammes de température sur lesquelles les différentes variétés polymorphiques de BNT sont observées.

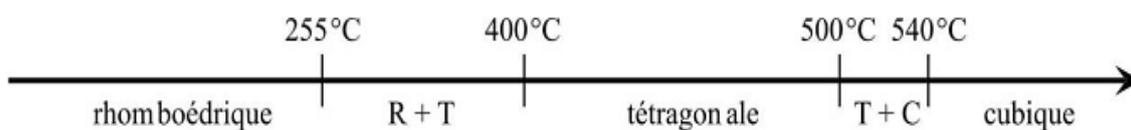


Figure I.10 : Schéma des différentes transitions de phase rencontrées pour BNT avec l'augmentation de la température.

I.8.4. Influence de la stœchiométrie sur la structure et les propriétés de BNT

Un problème intrinsèque à ce composé concerne le contrôle rigoureux de sa stœchiométrie, eu égard à la volatilité de certains éléments présents (Na et Bi). L'une des solutions utilisées consiste, lors de sa synthèse à l'état solide, à diminuer le taux de titane d'environ 1% pour compenser les pertes en sodium et bismuth résultant de la synthèse [38].

I.8.5. Avantages et inconvénients de BNT

En dépit de bonnes propriétés ferroélectriques et piézoélectriques, le principal inconvénient de BNT réside dans l'existence de fuites diélectriques importantes, expliquant les problèmes généralement rencontrés lors du processus de polarisation du matériau. Forts courants de fuite observés peuvent en effet résulter de la vaporisation du bismuth et donc de la création de lacunes d'oxygènes, qui conduisent à l'ancrage des parois de domaines ferroélectriques [39,40].

Afin de pallier ce problème, deux solutions sont envisagées : jouer sur la composition du site A [41], doper et/ou former des solutions solides [42].

Références bibliographiques

- [1] **F. Kahoul**, et caractérisations diélectriques de céramiques PZT dopé et détermination de la frontière morphologique (FMP), Thèse de Doctorat, Biskra, (2013).
- [2] Les céramiques industrielles applications industrielles et développements potentiels dans les Alpes-Maritimes, Rapport. October (1999).
- [3] **F. J. Shackelford, H. Robert and S. Doremu**, Ceramic and Glass Materials Structure, Properties and Processing, Publisher: Springer, p 209 (2008).
- [4] **Poutra et J. C Toledan**, Centre national d'études des télécommunications, Bagneux, (1976).
- [5] **A. Erkens**, Piézoélectricité, Techniques de l'ingénieur 1890,1982.
- [6] **L. Smart et E. Moore**, Introduction de la chimie du solide, Masson, Paris, (1997).
- [7] **M. Reyne**, Les matériaux Nouveaux, Paris, (1990).
- [8] **J. M. Haussonne**, Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique. Presse Polytechniqueset universitaires romandes, (2002).
- [9] **K. Bounab**, Elaboration, caractérisation et étude des propriétés diélectriques d'une solution solide de type PZT, Thèse de Doctorat, Biskra, (2015).
- [10] **B. Jaffe, R. S. Roth, et S. Marzullo**, J. Apple. Phys.25.809 (1954).
- [11] **S. L. Dossantos Elucato**, Constraint-induced crack initiation and crack growth at electrode edges in piezoelectric ceramics, thèse de doctorat. Darmstadt (2002).
- [12] **V. Muller, Q. M. Zhang**, Threshold of irrversible domain wall motion in soft PZTCeramic. Ferroelectrics, 1998, vol 206-207, No113-122.
- [13] **T. Richter, C. schuh, E. Suvaci and R. Moos**, Single crystal growth in PMNPT and PMN-PZT, J. Mater. Sci, Vol 44, p1757 – 1763, (2009).
- [14] **A. Hizebry**, Propagation de fissures dans les céramiques piézoélectriques de type PZT : effet de dopage au potassium et au niobium, thèse doctorat en génie des matériaux, Lyon (France), (2007).
- [15] **C. Millon**, Contributions à l'étude de procédés de réalisation de structures métal/PZT/métal sur silicium pour microsystemes piézoélectriques, thèse doctorat en dispositifs de l'électronique intégrée, INSA Lyon (France), (2003).
- [16] **A. Aydi**, Elaboration et caractérisations diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ ou relaxeur de formule $M\text{SnO}_3\text{-NaNbO}_3$ (M= Ba, Ca), Thèse de Doctorat en physique, Univ. SFAX (Tunisie), (2005).

- [17] **Z .Necira**, Etude structurale et physique des céramique sa base d'oxyde de type PZT, mémoire de magistère en Sciences des matériaux, Université. Biskra (Algérie), (2005).
- [18] **N. Bettahar, F.Hamzaoui**, Cristallographie cours et exercice, Edition Elbayan, Alger, (2001). P 185.
- [19] **H. ET A.Rebbah**, Cristallochimie de quelques structures de l'état solide, Office des publications universitaires, 1, Place Centrale de Ben Aknoun (Alger), Novembre 1988. P36.
- [20] **M. Doreir Benzebeiri** « Synthèse, étude structural et caractérisations des céramiques PZT de type pérovskite $Pb_{1-x}Ca_x [(Zr_{0.53}, Ti_{0.47})_{0.75}Sb_{0.25}]O_3$ » Mémoire de Magister Université Mentouri de Constantine (2012).
- [21] **M. Doreir Benzebeiri** « Synthèse, étude structural et caractérisations des céramiques PZT de type pérovskite $Pb_{1-x}Ca_x [(Zr_{0.53}, Ti_{0.47})_{0.75}Sb_{0.25}]O_3$ » Mémoire de Magister Université Mentouri de Constantine (2012).
- [22] **J. Rödel, J. Wook, Klaus T. P. Seifert, E-M Anton, and T. Granzow**, J. Am. Ceram. Soc., 92[6] pp. 1153–1177 (2009).
- [23] “**Safety Data Sheet**, Lead Coarse Powder GR for Analysis,” Merck, Catalogue No. 107362, Merck Chemicals Ltd, Available at www.chemdat.info (2006).
- [24] “**Safety Data Sheet**, Lead Zirconium Titanium Oxide Sputtering Target,” Stock number: 41068, Alfa Aesar GmbH & Co.KG, Available at www.alfa-chemcat.com (2008).
- [25] **T. R. Shrout and S. J. Zhang**, J. Electroceram., 19[1] 113–26 (2007).
- [26] **M. D. Maeder, D. Damjanovic, and N. Setter**, J. Electroceram., 13[1–3] pp. 385–92 (2004).
- [27] **T. Takenaka, H. Nagata, and Y. Hiruma**, Jpn. J. Appl. Phys, 47 [5] pp. 3787–801 (2008).
- [28] **V. Rodilla, A. T. Miles, W. Jenner, and G. M. Hawkworth**, Chem.-Biol. Interact, 115 [1] pp. 71–83 (1998).
- [29] **A. Sasaki, T. Chiba, Y. Mamiya, and E. Otsuki**, Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, 38(9B):5564–5567 (1999).
- [30] **G. A. Smolenskii, V. A. ISUPOV, A. I. Agranovskaya, & N. N. Krainik**, New ferroelectrics of complex composition IV. Sov. Phys. Solid. Stat, (1961), Vol. 2, p. 2651–2654.
- [31] **J. JO. W. Rödel, K. T. P.Seifert, E-M. Anton, & T.Granzow**, Perspective on the development of lead-free piezoceramics. J. Am. Ceram. Soc, (2009), Vol. 92, pp. 1153–1177.
- [32] **S. Priya, & S. Nahm**, Lead-free piezoelectrics. New York: SpringerSpringer Science+Business Media, LLC,(2012), 511 p.

- [33] **J. A. Zvirgzds, P. P. Kapostin, J. V. Zvirgzde, T. V. Kruzina**, X-ray study of phase transitions in ferroelectric $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, *Ferroelectrics*. 40 (1982) 75–77.
- [34] **S. B. Vakhrushev, B. E. Kvyatkovskii, N. M. Okuneva, E.L. Plachenova, P.P. Syrnikov**, Phase transition in sodium-bismuth titanate, *JETP Letters*. 35 (1982) 134.
- [35] **G. O. Jones, P. A. Thomas**, Investigation of the structure and phase transitions in the novel A-site substituted distorted perovskite compound $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, *Acta Crystallographica Section B Structural Science*. 58 (2002) 168–178.
- [36] **J. Suchanicz, J. Kwapulinski**, X-ray diffraction study of the phase transitions in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, *Ferroelectrics*. 165 (1995) 249–253.
- [37] **J. Petzelt, S. Kamba, J. Fábry, D. Noujni, V. Porokhonsky, A. Pashkin, et al**, Infrared, Raman and high-frequency dielectric spectroscopy and the phase transitions in $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$, *J. Phys.: Condens. Matter*. 16 (2004) 2719.
- [38] **V. Dorcet**, Etude de la relation entre structure et propriétés des pérovskites pseudocubiques du système $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ – BiFeO_3 , Université de Limoges,(2008).
- [39] **H. Nagata, T. Shinya, Y. Hiruma, T. Takenaka**, Piezoelectric properties of bismuth sodium titanate ceramics, *Ceramic Transitions*.167 (2004) 213–221.
- [40] **Z. H. Zhou, J. M. Xue, W. Z. Li, J. Wang, H. Zhu, J. M. Miao**, Leakage current and charge carriers in $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ thin film, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 38 (2005) 642–648.
- [41] **T. Takenaka, H. Nagata, Y. Hiruma**, Phase Transition Temperatures and Piezoelectric Properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ -and $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ -Based Bismuth Perovskite Lead-Free Ferroelectric Ceramics, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*. 56 (2009) 1595–1612.
- [42] **H. Yan, D. Xiao, P. Yu, J. Zhu, D. Lin, G. Li**, The dependence of the piezoelectric properties on the differences of the A-site and B-site ions for $(\text{Bi}_{1-x}\text{Na}_x)\text{TiO}_3$ -based ceramics, *Materials & Design*. 26 (2005) 474–478.

Chapitre II :
Techniques
expérimentales

II.1. Introduction

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

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

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

Nous 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.

Dans ce chapitre, nous présentons la technique expérimentale utilisée pour l'élaboration et les principales méthodes d'analyse à l'état cristallin des matériaux piézoélectriques sans plomb de type BNT.

II.2. La méthode céramique

Dans sa forme la plus simple, la méthode céramique consiste à chauffer le mélange de plusieurs solides (produits de départ) pour les faire réagir et former ainsi le produit désiré. Cette méthode est largement utilisée dans l'industrie et au laboratoire [4]. La méthode céramique est caractérisée par le fait que les solides ne sont pas portés à leur température de fusion et les réactions s'effectuent à l'état solide.



Figure II.1 : Organigramme de l'élaboration d'une céramique.

Une telle réaction ne se produit qu'à l'interface entre les grains des solides. L'élévation de la température accélère la réaction car la diffusion à travers le solide s'effectue plus rapidement qu'à température ordinaire.

En dépit d'une utilisation très répandue, la simple méthode céramique présente plusieurs inconvénients [4,5] :

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

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

II.2.1. Les matières premières

Elles sont constituées d'oxydes, de carbonates, de nitrates, etc. Une poudre idéale peut être décrite comme étant formée de grains de petite taille, de forme régulière, avec une répartition de taille très étroite. Le problème principal concernant les matières premières de base, qui sont sous forme de poudres, est la difficulté d'évaluer les paramètres fondamentaux traduisant la réactivité du matériau, l'histoire thermique du matériau joue ainsi un rôle très important [6].

II.2.2. Mélange et broyage

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



Figure II.2 : Mortier utilisé pour le broyage.

II.2.3. Calcination

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

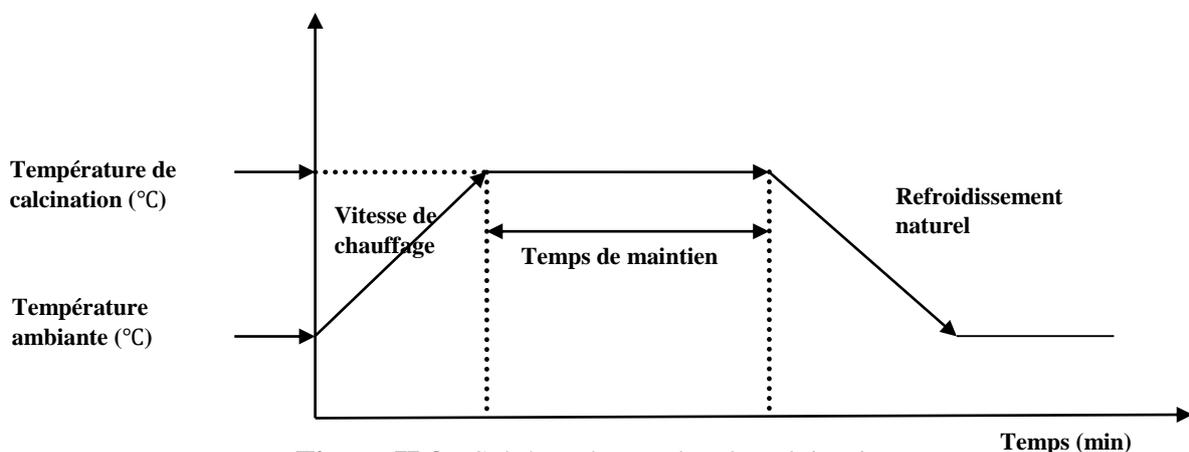


Figure II.3 : Schéma des cycles de calcination.

II.2.4. Rebroyage

Après le traitement thermique, la poudre est rebroyée afin de réduire la taille des grains, de l'homogénéiser et d'augmenter sa réactivité. La poudre est alors soumise à un traitement thermique à haute température, afin d'obtenir les phases recherchées [7].

II.2.5. La mise en forme et le frittage

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

✓ La mise en forme

Après l'élaboration et la calcination de la poudre crue, l'étape qui suit est le compactage ou la mise en forme. En effet, avant la phase de frittage, il est nécessaire de compacter la poudre, pour augmenter la densité de la céramique. Le compactage a donc pour rôle de donner la forme désirée à la céramique et d'éliminer les pores inter-granulaires de la poudre initiale [6, 8,9].

Pour cette présente étude, nous avons utilisé la méthode de pressage uni-axiale à froid qui correspond à la technique la plus utilisée, car les outils nécessaires, pour la mise en application, sont extrêmement simples et économiques. Dans cette méthode, il suffit d'introduire la poudre, fortement broyée, dans un moule (cylindrique) en acier inoxydable, qu'on place dans une presse hydraulique à axe de pression vertical pour engendrer l'effort de pressage. Cet effort est appliqué suivant un seul axe qui est celui de la presse (**figure II.4**).

Les pastilles obtenues présentent généralement des défauts (fissures, éclatements,...), et les plastifiants organiques comme l'alcool polyvinyle (APV) sont souvent utilisés pour y remédier. L'APV est un liant pouvant favoriser le glissement des grains les uns par rapport aux autres, homogénéiser la pression lors de cette mise en forme, et augmenter la tenue en crue de la pastille. Il est en général incorporé dans la poudre en petite quantité, sa combustion entraînant une certaine porosité [6,9].

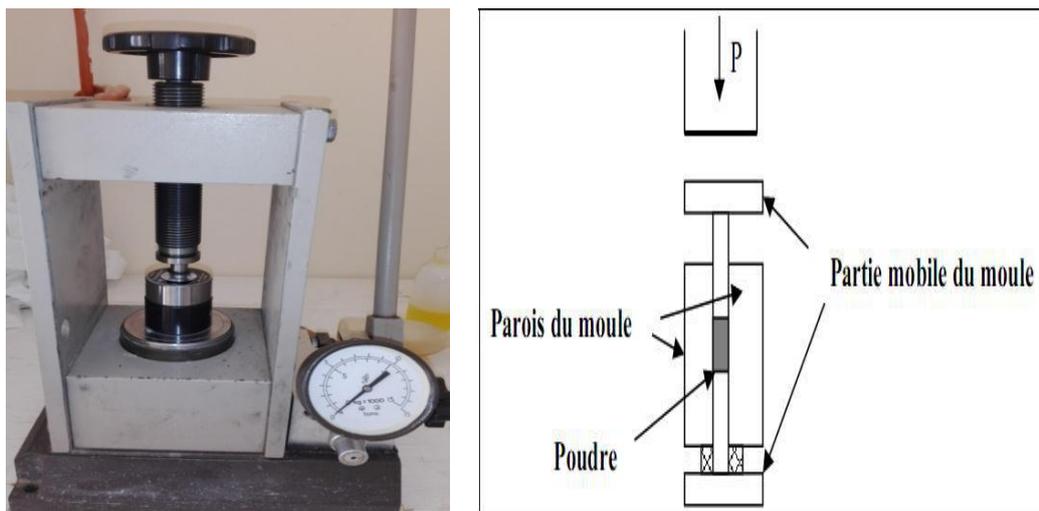


Figure II.4 : Illustration et image de la presse unie axiale à froid utilisée pour le compactage de la poudre.

✓ Le frittage

Le frittage est l'ultime étape du cycle d'élaboration du matériau céramique. Il peut être défini comme la consolidation par action de la chaleur d'une agglomération granulaire plus ou moins compacte, avec ou sans fusion d'un ou plusieurs de ses constituants comme le montre **la figure II.5 [9,10]**. Ces transferts de la matière auront donc tendance à faire converger les surfaces entre les grains qui sont en tension, soit depuis la surface des grains, soit depuis le joint de grains [6].

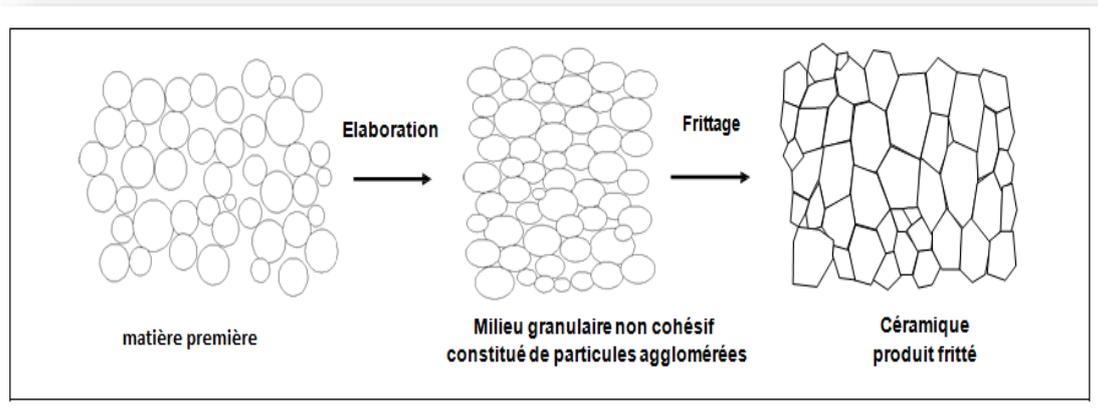


Figure II.5 : Représentation schématisques du processus de fabrication de la céramique.

Dans le frittage, on distingue trois étapes principales qui se produisent pendant la montée en température et le palier de frittage. A basse température, dans un premier temps il se produit un réarrangement des particules favorisées par des contraintes internes en présence d'une phase liquide qui se collent entre elles en développant des zones de raccordement. A plus haute température, il y a densification et élimination des porosités inter-granulaires. Par suite, les grains grossissent et les porosités fermées sont progressivement éliminées. Dans les deux dernières phases du frittage, on constate une prédominance des phénomènes de diffusion en volume et aux joints de grain [6].

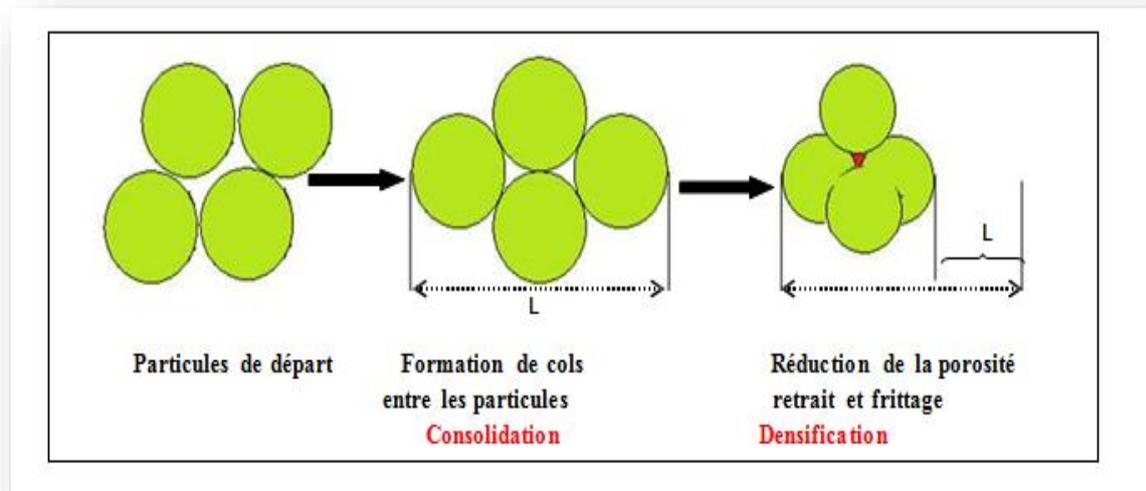


Figure II.6 : Réactions physico-chimiques au sein du matériau.

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

Enfin, concernant cette phase de frittage dans la préparation de la céramique, les différents paramètres influençant la qualité de la céramique doivent être optimisés. Ces paramètres sont la granulométrie de la poudre de départ, les additifs, l'état d'agglomération, la pression de compactage, le cycle de température (vitesse de montée, température et durée du palier), et l'atmosphère du frittage [11].

II.3. Les méthodes de caractérisation

II.3.1. La diffraction des Rayons X

Cette analyse permet d'obtenir un certain nombre d'information sur les caractéristiques structurales telles que les phases en présence, leur proportion et leur structure cristalline. Le terme poudre signifie simplement que le faisceau incident tombe sur un ensemble de cristallites, orientées aléatoirement, suffisamment nombreuses pour que toutes les orientations soient réalisées. L'échantillon est plan, son plan de référence passe par l'axe du diffractomètre et peut

tourner autour de cet axe à une vitesse angulaire constante et réglable ω . La fente (F) d'entrée d'un compteur se déplace sur le cercle (c) à une vitesse 2ω .

Les mouvements sont réglés de telle façon que si l'angle d'incidence du faisceau sur l'échantillon est nul, la source (S), l'axe (C) et la fente (F) se trouvent rigoureusement dans le plan de référence SCP du diffractomètre, lorsque l'échantillon se présente sous l'angle d'incidence ω , la fente du détecteur se trouve donc en position 2θ [12, 13]. Lorsque l'angle d'incidence q correspond à un angle de Bragg pour la longueur d'onde fixée, on enregistre un pic de diffraction dont on mesure l'intensité. La méthode de poudre fournit une série de couples (θ, I) , la longueur d'onde étant connue, on peut donc convertir directement l'angle θ en distance inter réticulaire [14] par la formule suivante :

$$d_{hkl} = n \lambda / (2 \sin \alpha)$$

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

n : Nombre entier.

θ : Angle de diffraction.

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

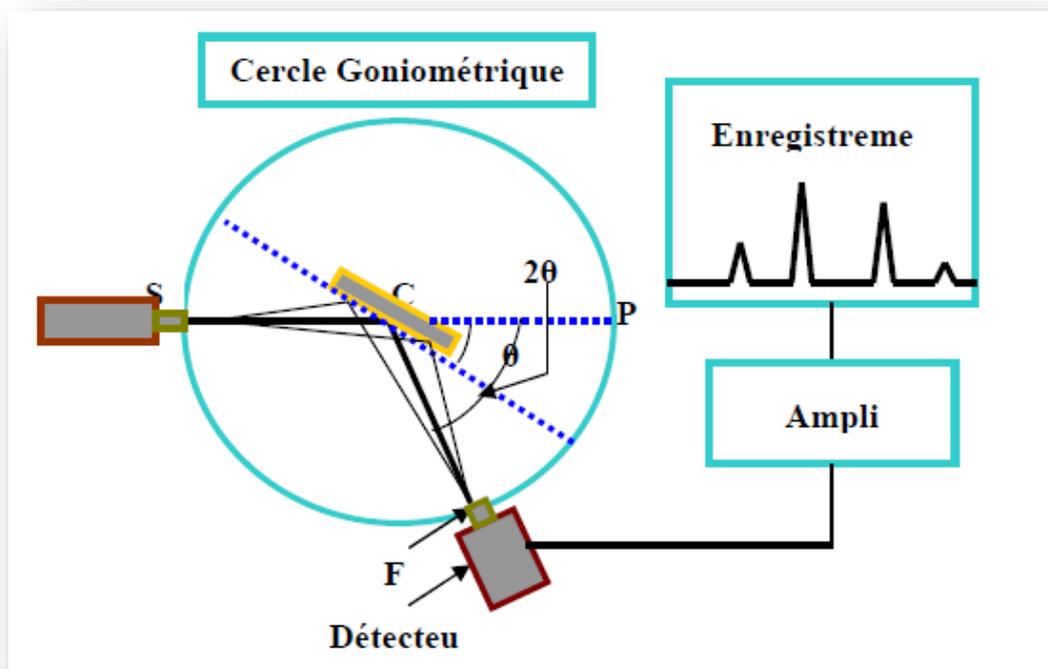


Figure II.7 : Plan simple de DRX.

Dans la figure II.7, Le rayon diffracté est transmis sous forme de signal qui est amplifié et enregistré sous Forme d'un diagramme $I = f(2\theta)$.

II.3.1.1. L'appareillage

L'appareil utilisé pour la diffraction des rayons X est un diffractomètre en poudre de type Miniflex600 qui est située dans le laboratoire de physique des couches minces à l'université Mohamed Khider Biskra en utilisant le rayonnement $K\alpha$ d'une anticathode en cuivre dont la longueur d'onde

$\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ et il fonctionne sous tension de 40 kV et un courant de 0.04A. Les profils des raies seront mesurés à l'aide d'un système automatique de comptage point par point avec un pas de 0.02° pendant un temps de comptage de 2 secondes sur un domaine angulaire compris entre 10° - 90° .

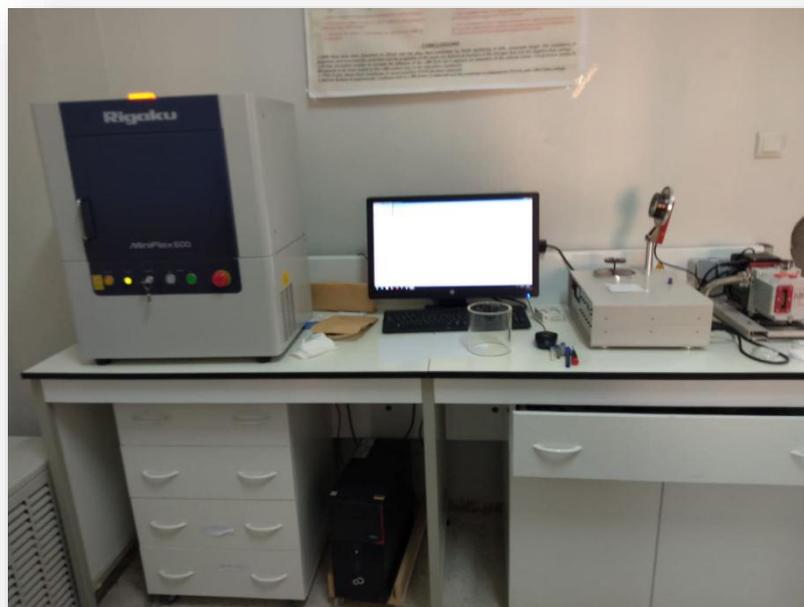


Figure II.8 : Diffractomètre de type Miniflex600.

II.3.2. Spectrométrie Infrarouge FTIR (Fourier Transformed Infrared Spectroscopy)

La spectrométrie IR est une technique de caractérisation qui étudie des phénomènes d'absorption en infrarouge dans les solides inorganiques, permet d'identifier certains groupements ainsi donne des informations structurales à partir de leurs propriétés vibrationnelles. 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 [15].



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

II.3.3. Analyse par MEB

Les micrographies de nos échantillons sont réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type TESCAN (VEG A3) du laboratoire des rayons X de l'université de Biskra. Il est piloté par un ordinateur grâce à un logiciel d'exploitation. Ces analyses ont pour but d'étudier la morphologie de nos échantillons à la température de calcination et frittage.

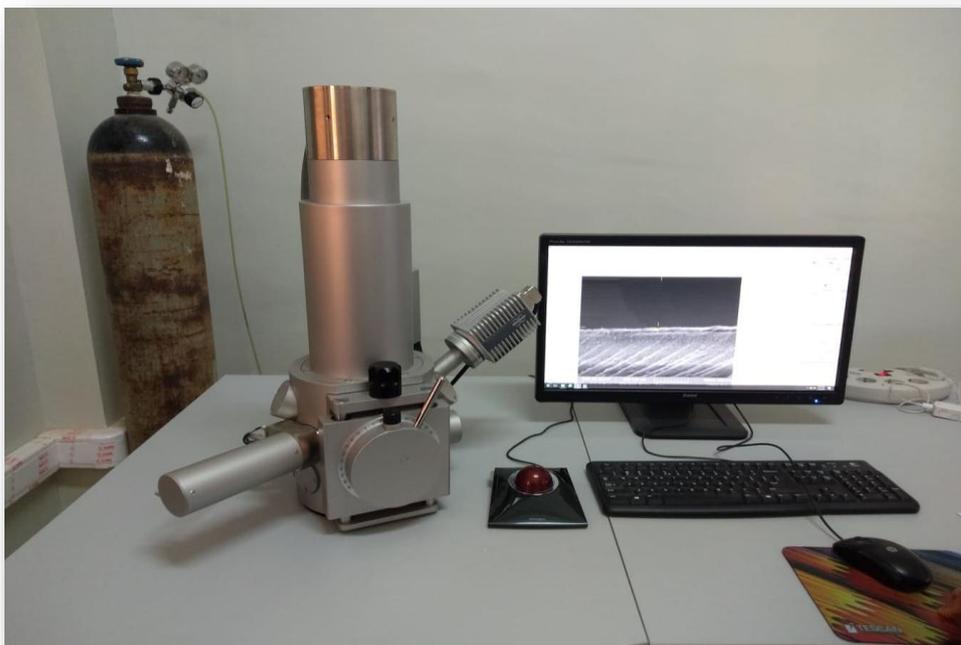


Figure II.10 : Le microscope électronique à balayage de type TESCAN (VEG A3).

II.3.3.1. Principe d'obtention des micrographes

L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir une image topologique ou chimique de l'échantillon. C'est une technique basée sur la détection des électrons secondaires récoltés par bombardement de l'échantillon. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon, et les électrons réfléchis sont collectés par un détecteur, le signal ainsi obtenu est transformé en un point lumineux sur l'écran d'un tube à rayons cathodiques, la brillance de ce point dépend de l'intensité du signal détecté, et sa position sur l'écran correspond à celle du point frappé par le faisceau d'électrons [17, 18] (figure II.11).

La figure II.11 est une coupe schématique d'un microscope électronique à balayage. L'ensemble des éléments permettant d'obtenir un faisceau d'électrons focalisé au niveau de l'échantillon constitue la colonne électronique [19].

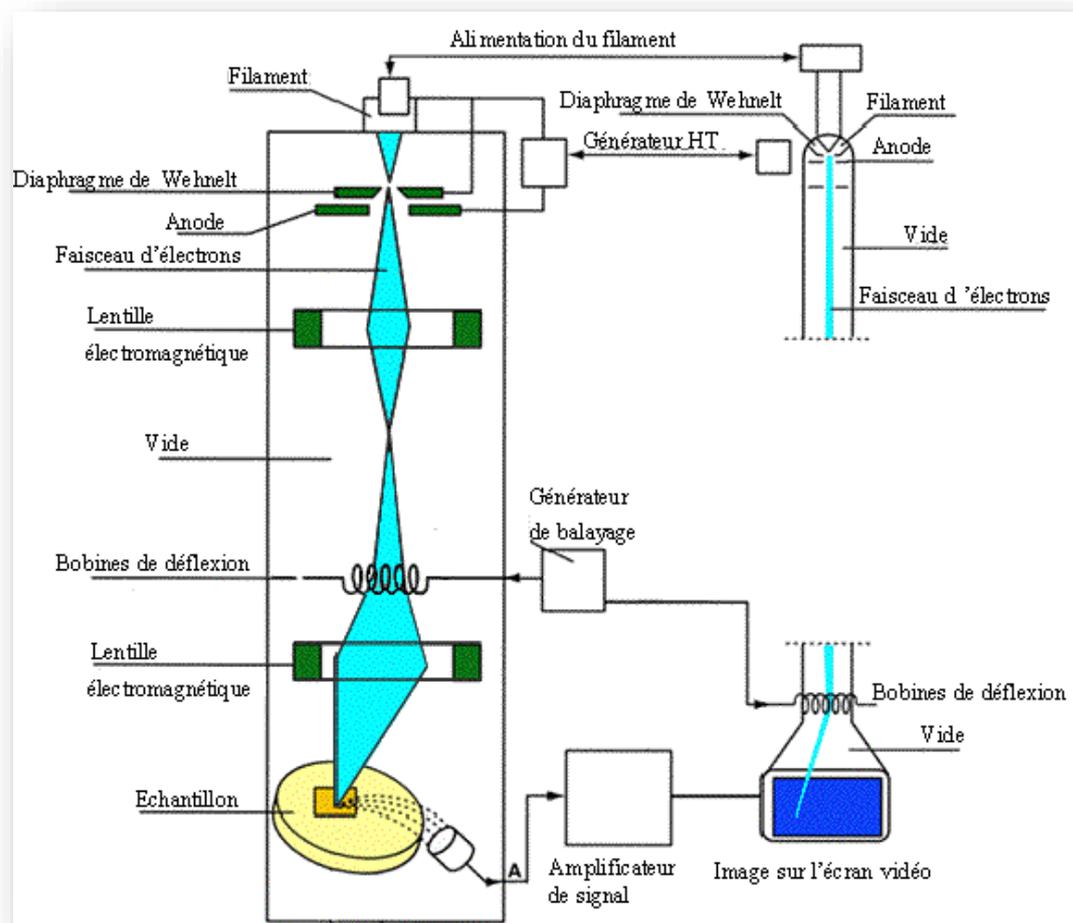


Figure II.11 : Schéma du MEB.

II.4. Mesure de la densité

L'étude de la densité est nécessaire afin d'optimiser la température de frittage optimale. La qualité du matériau augmente avec l'augmentation de la densité et celle-ci augmente avec l'augmentation de la température de frittage [20]. La température optimale de frittage est déterminée à partir du diagramme de la densité en fonction de la température, $\rho = f(T)$. La densité maximale correspond au produit de meilleure qualité. La densité des pastilles frittées est déterminée à partir des mesures géométriques (diamètre et épaisseur) sur chaque pastille frittée à températures 1150°C, à l'aide d'un pied à coulisse.

La densité (d) est calculée par la formule :

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

Où

m : Masse du pastille (g).

θ : Diamètre du pastille (cm).

e : Epaisseur du pastille (cm).

Références bibliographiques

- [1] **L. Smart et E. Moore**, Introduction à la chimie du solide, 107, Masson, Paris, (1997).
- [2] **P. Boch**, Matériau et processus céramiques, 143, Hermès science Europe LTD, (2001).
- [3] **B. Guiffard**, Thèse de doctorat. Lyon (1999).
- [4] **B. V. Hiremath, A. I. Kingon and J. V. Biggers**, Reaction sequence in the formation Lead Zirconate-Lead Titanate solid solution, J. Am. Ceram. Soc. 66, p 790-793, (1983).
- [5] **T. Ohno, M. Takahashi and N. Tsubouchi**, Perovskite formation process in Pb(Ti, Zr)O₃ Ceramics containing SiO₂, Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, Vol 20, N°5, p154 – 160, (1973).
- [6] **B. Guiffard**, Elaboration et caractérisation des céramiques ferroélectriques de type PZT fluorés, Thèse doct, INSA de Lyon (1999).
- [7] **A. Aydi**, « Elaboration et caractérisation diélectriques de céramique ferroélectrique et/ou relaxeur de formule SnO³⁻ NaNbO₃ (M=Ba, Ca), de doctorat, université Bordeaux 1, (2005).
- [8] **A. Elmsbahi**, Elaboration par voie sol-gel et Etude Physico-chimique et diélectrique de PbTiO₃ Dopé au calcium et au lanthane. Thèsedoct, Université Sidi Mohamed Ben Abdellah Fès (2006).
- [9] **G. Shirane, R. Nathans, O. Steinsvoll and H.A. Alperin**, Phys. Rev. Lett 15 (1965)
- [10] **E. C. Subbarao**, Ferroelectrics, Vol 5, p. 267 (1973).
- [11] **J. Vasalek**, Phys. Rev, Vol 17, p. 475 (1921).
- [12] **L. Ben Amor**, Détermination des propriétés diélectriques et piélectriques des céramiques : xPbZrO_{3-y}PbTiO_{3-z} Pb(Fe_{1/5},Ni_{1/5},Nb_{3/5})O₃, Thèse de Magister. Université de Biskra (2005).
- [13] **J. P. Eberhart**, Analyse structurale et chimique des matériaux, Dunod, Paris, (1997).
- [14] **J. L. Martin and A. George**, Caractérisation expérimentale des matériaux II, presses polytechniques et universitaires Romandes, (1998)
- [15] **L. E. Depero, L. Sangaletti, F. Parmigiani, E. Giulotto and L. Rollandi**, Structural modeling based on the oxyg en sublattice features in the Perovskite family, Material Research Society Symposium -Proceedings, Vol 453, (1997) 461-466.
- [16] **F. Saouli**, Synthèse et caractérisation d'un matériau de structure pérovskite à base de Lanthane. Mémoire de master Université Mohamed Khider-Biskra (2012).
- [17] **M. Khachane**, Étude des matériaux ferroélectriques céramiques et couches minces à base deniobates alcalino-terreux) et multicouches ferroélectriques-catalytiques pour capteur de gaz, thèse de doctorat, Toulon, (2007).



Références bibliographiques

[18] **J. Lynch**, Analyse Physico-Chimique des catalyseurs industriels : Manuel pratique de caractérisation (Cambridge), (2001), pp.133- 136

[19] **Z. Necira**, Etude structurale et physique des céramiques à base d'oxyde de type PZT, Thèse de Magister, Université de Biskra (2005).

[20] **R. Makhloufi**, Thèse de Magister, Université de Biskra(2000).

Chapitre III :
Caractérisation
structurale et
morphologique
d'une solution
solide
BNT dopée

Chapitre III : Caractérisation structurale et morphologique d'une solution solide BNT dopée

III.1. Introduction

Après la présentation des méthodes principales d'élaboration et de caractérisation des Céramiques dans le chapitre précédent. Dans ce chapitre nous exposerons les protocoles expérimentaux de synthèse de la phase pérovskite de la solution solide $(\text{Na}_{0.5} \text{Bi}_{0.5})_{1-x} \text{Sm}_x [(\text{Ti}_{0.8} \text{Zr}_{0.2})_{0.9} (\text{Zn}_{1/3} \text{Nb}_{2/3})_{0.1}]_y \text{O}_3$ et les différents résultats des mesures structurales et morphologiques obtenus par diffraction des rayons x, le microscope électronique à balayage et spectroscopie Infrarouge.

III.2. Synthèse

III.2.1. Les produits de départ

On a utilisé la méthode céramique (synthèse par voie solide) pour préparer la solution solide $(\text{Na}_{0.5} \text{Bi}_{0.5})_{1-x} \text{Sm}_x [(\text{Ti}_{0.8} \text{Zr}_{0.2})_{0.9} (\text{Zn}_{1/3} \text{Nb}_{2/3})_{0.1}]_y \text{O}_3$ Dans notre étude les céramiques de type BNT ont été synthétisées à partir d'un mélange d'oxydes et de carbonate . Les composés de départ sont des produits commerciaux : Bi_2O_3 , Na_2CO_3 , TiO_2 , ZrO_2 , ZnO , Nb_2O_5 , Sm_2O_3 . Le tableau ci-dessous résume les caractéristiques des produits de départ.

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

<i>Produits de départ</i>	<i>Degré de Pureté (%)</i>	<i>Masse molaire (g/mole)</i>	<i>Les ions</i>
Bi₂O₃	99	465.96	Bi³⁺
Na₂CO₃	99.8	105.98	Na⁺
TiO₂	99	79.88	Ti⁴⁺
ZrO₂	99	123.22	Zr⁴⁺
ZnO	99	81.38	Zn²⁺
Nb₂O₅	99.5	233.81	Nb⁵⁺
Sm₂O₃	99.9	348.72	Sm³⁺

Chapitre III : Caractérisation structurale et morphologique d'une solution solide BNT dopée

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

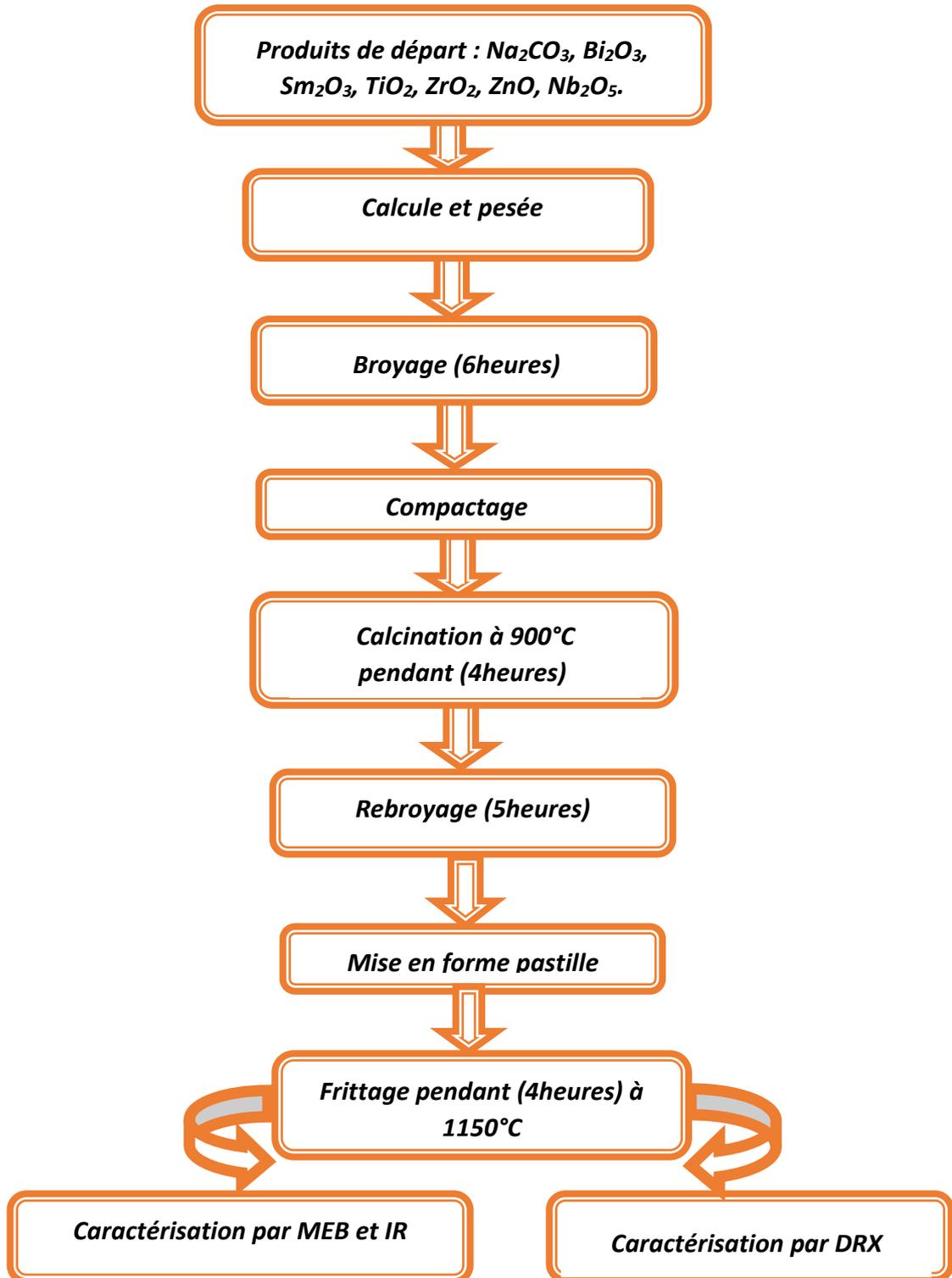


Figure III.1 : Les étapes de préparation et de caractérisation de la solution solide.

Chapitre III : Caractérisation structurale et morphologique d'une solution solide BNT dopée

III.2.2. Préparation des échantillons

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

III.2.2.1. Mélange et broyage

Les oxydes et les carbonates nécessaires à la synthèse d'un mélange d'environ 10g sont pesés suivant les quantités stœchiométriques, prévues par l'équation de réaction, à l'aide d'une balance électronique (**figure III.2**)

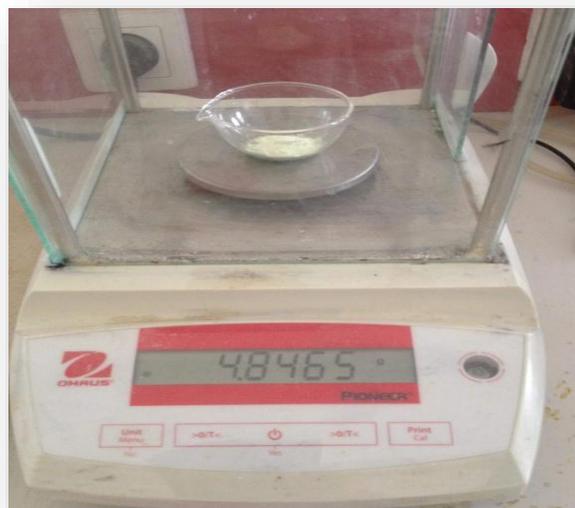


Figure III.2 : Balance électronique.

En suite le précurseur est broyé dans un mortier en porcelaine pendant six heures de temps (**figure III.3**). Cette opération a pour but de favoriser l'homogénéité du mélange pour obtenir une poudre de granulométrie la plus fine.



Figure III.3 : Mélange et broyage des échantillons dans un mortier.

Chapitre III : Caractérisation structurale et morphologique d'une solution solide BNT dopée

III.2.2.2. Compactage

Pour faciliter les réactions à l'état solide, cette poudre est compactée sous forme de pastilles à l'aide d'une presse manuelle à une pression de 5000Kg /cm² à avec un moule qui donne la *forme* cylindrique aux pastilles de diamètre fixe (13 mm) (**figure II .4**).

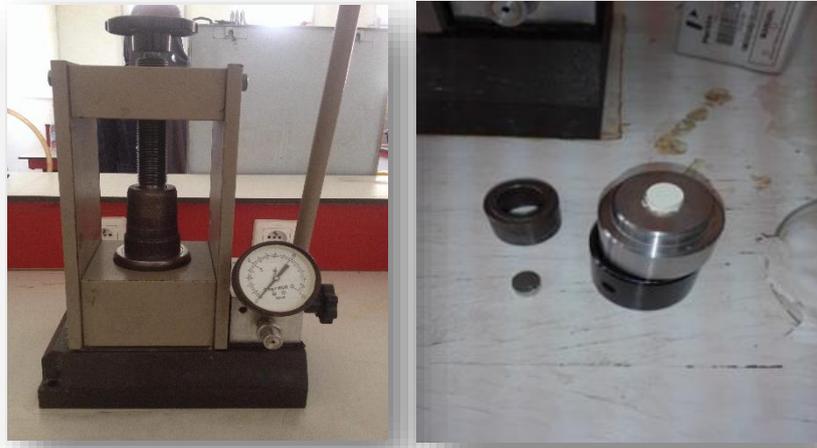


Figure III.4 : Outil de Compactage (La presse utilisée pour la préparation des pastilles).

III.2.2.3. Calcination

La poudre est calcinée à 900°C pendant 4 heures dans un four (N-Abbertherm-D) programmable et sous une atmosphère ambiante (**figure III.5**) avec une vitesse de montée de la température qui vaut de 2°C/min jusqu'à une température maintenue constante pendant quatre heures. Le refroidissement des matériaux obtenus se fait lentement.



(a) les pastilles avant calcination et le four programmable, (b) les pastilles après calcination

Figure III.5 : Outil de Calcination.

Le cycle thermique de calcination de la solution solide broyée est mentionné dans la (**figure III.6**) suivante :

Chapitre III : Caractérisation structurale et morphologique d'une solution solide BNT dopée

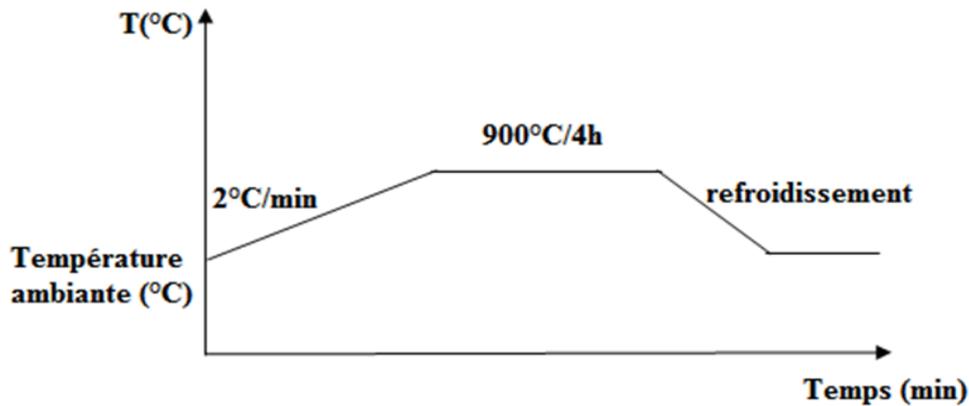


Figure III.6 : Cycle thermique de calcination.

III.2.2.4. Rebroyage

Après, on effectue à nouveau un broyage pendant cinq heures. Le rebroyage a pour but la réduction des agglomérats formés lors de la calcination, l'homogénéisation de la poudre et l'augmentation de sa réactivité.

III.2.2.5. Mise en forme

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

III.2.2.6. Frittage

Nos céramiques sont frittées dans un creuset en alumine à températures 1150°C , par frittage naturel sous air. Une montée en température à une vitesse de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à la température définie, suivi d'un palier de 4 heures, puis descente jusqu'à l'ambiante.



Figure III.7 : Les échantillons avant et après le frittage.

III.3. Résultats et discussions

III.3.1. Caractérisation des poudres NBSTZZN frittées

L'indexation de la plupart des raies de ces compositions de fait sur la base des paramètres d'une maille tétragonale isotope de $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (98-028-0984) (figure III.8 III.9 III.10 et III.11).

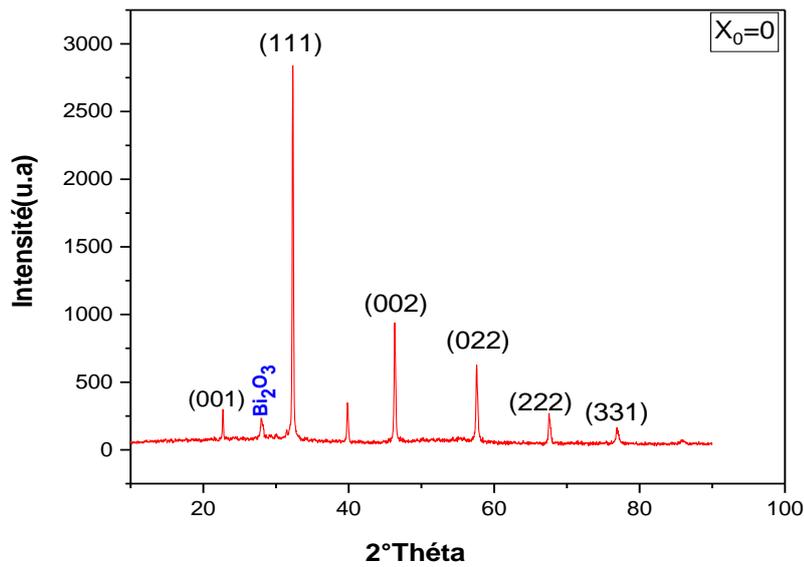


Figure III.8 : Diffractogramme de l'échantillon $X_0=0$ frittée à 1150°C .

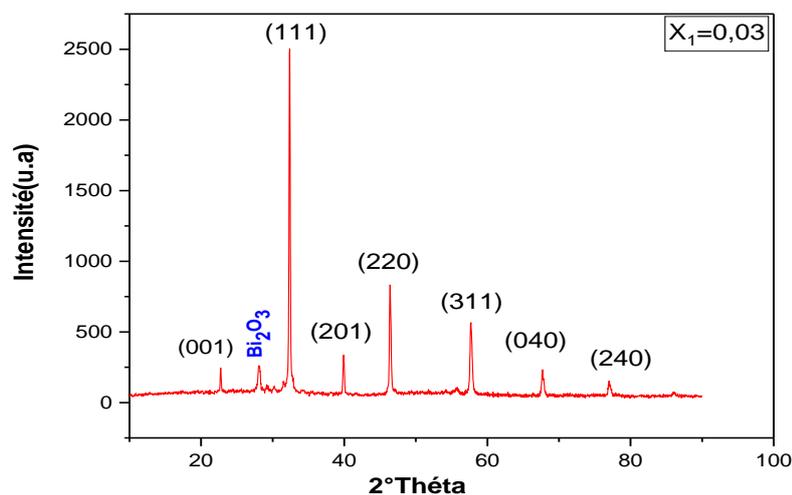


Figure III.9 : Diffractogramme de l'échantillon $X_1=0.03$ frittée à 1150°C .

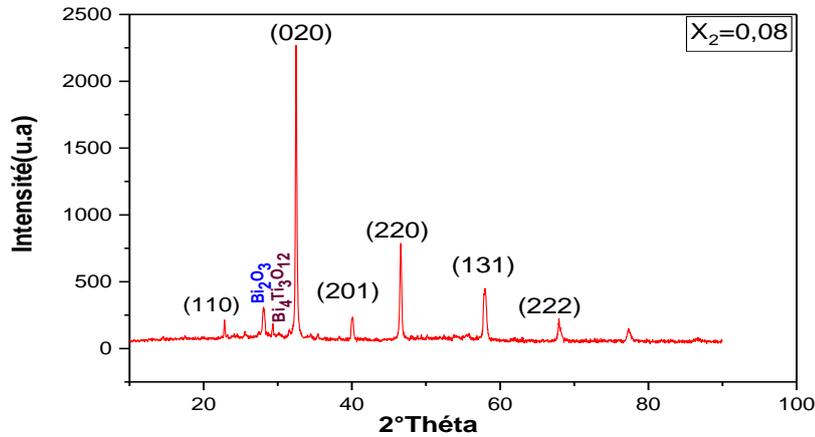


Figure III.10 : Diffractogramme de l'échantillon $X_2=0.08$ frittée à 1150°C .

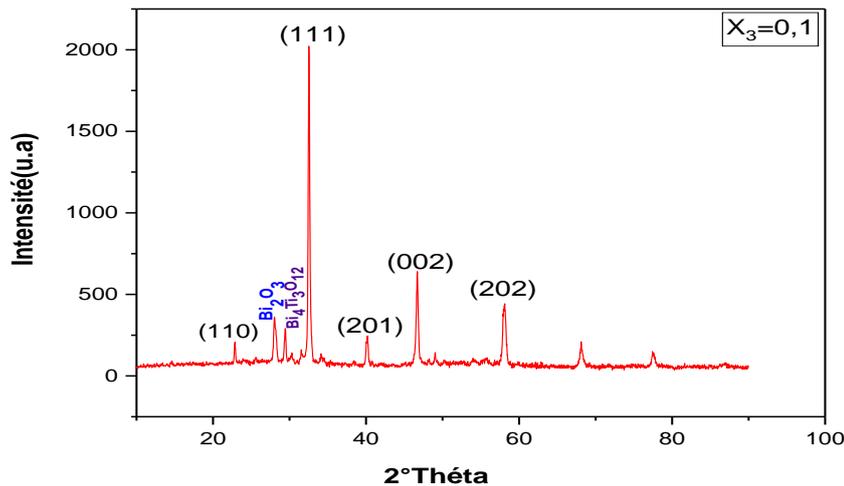


Figure III.11 : Diffractogramme de l'échantillon $X_3=0.1$ frittée à 1150°C .

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. La présence des phases secondaire très faible qui correspond à l'oxyde Bi_2O_3 de fiche ASTM 98-002-8443 et la $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ dans la composition X_2 et X_3 de fiche ASTM 98-008-7811 d'après le logiciel X'Pert hisghScor.

III.3.2. Evolution des paramètres de maille en fonction de la composition

Dans la phase tétragonale on sait que ($a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) selon le logiciel celref nous pouvons calculer les paramètres de maille et les volumes.

Le tableau ci-dessous résume ces paramètres, et le volume pour chaque échantillon.

Chapitre III : Caractérisation structurale et morphologique d'une solution solide BNT dopée

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

<i>X</i>	<i>Système tétragonale</i>			
	<i>a=b (Å)</i>	<i>c (Å)</i>	$\alpha = \beta = \gamma (^{\circ})$	<i>Volume de maille (Å³)</i>
0	5.5422	3.9163	90	120.29
0.03	5.5338	3.9069	90	119.64
0.08	5.5090	3.9083	90	118.61
0.1	5.4999	3.8898	90	117.66

III.3.3. Etude morphologique des céramiques NBSTZZN

III.3.3.1. Densité

La densité des échantillons est étudiée en fonction de la composition $d=f(X)$. Cette étude a pour but de déterminer la densité maximale à la température de frittage 1150 °C

❖ Evolution de la densité en fonction de la composition X :

La variation de la densité des échantillons en fonction de la composition pour la température de frittage 1150°C est illustrée sur la **figure III.12**.

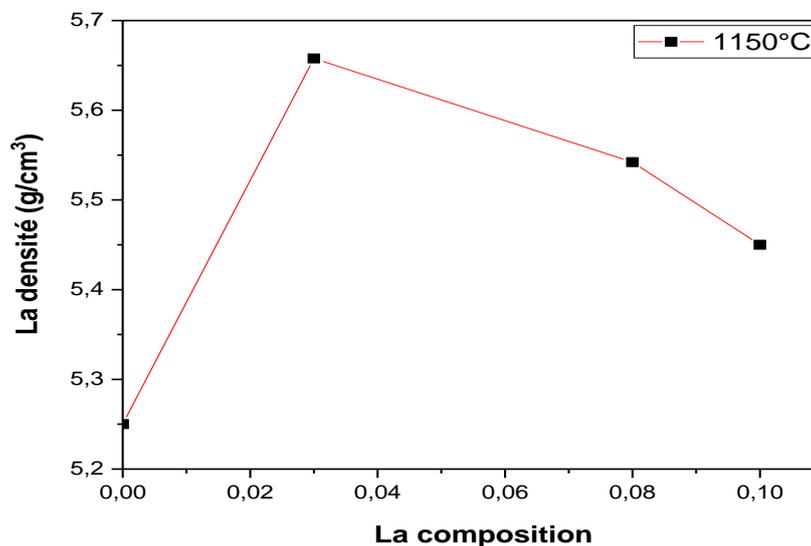


Figure III.12 : Evolution de la densité en fonction de la composition.

Il est clair d'après cette figure que la densité augmente de X_0 à X_1 , mais de X_1 à X_2 la densité diminue avec l'augmentation de la composition, donc la densité des échantillons est maximale (5.6578 g/cm^3) pour la composition $X_1=0.03$.

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). Traité de température ambiante les longueurs d'ondes étudiées dans cette appareil sont comprises entre 4000 cm^{-1} et 500 cm^{-1} .

La figure III.13, présente le spectre d'absorption infrarouge de la poudre frittée à 1150°C , pendant 4h ($X=0$; 0.03 ; 0.08 et 0.1).

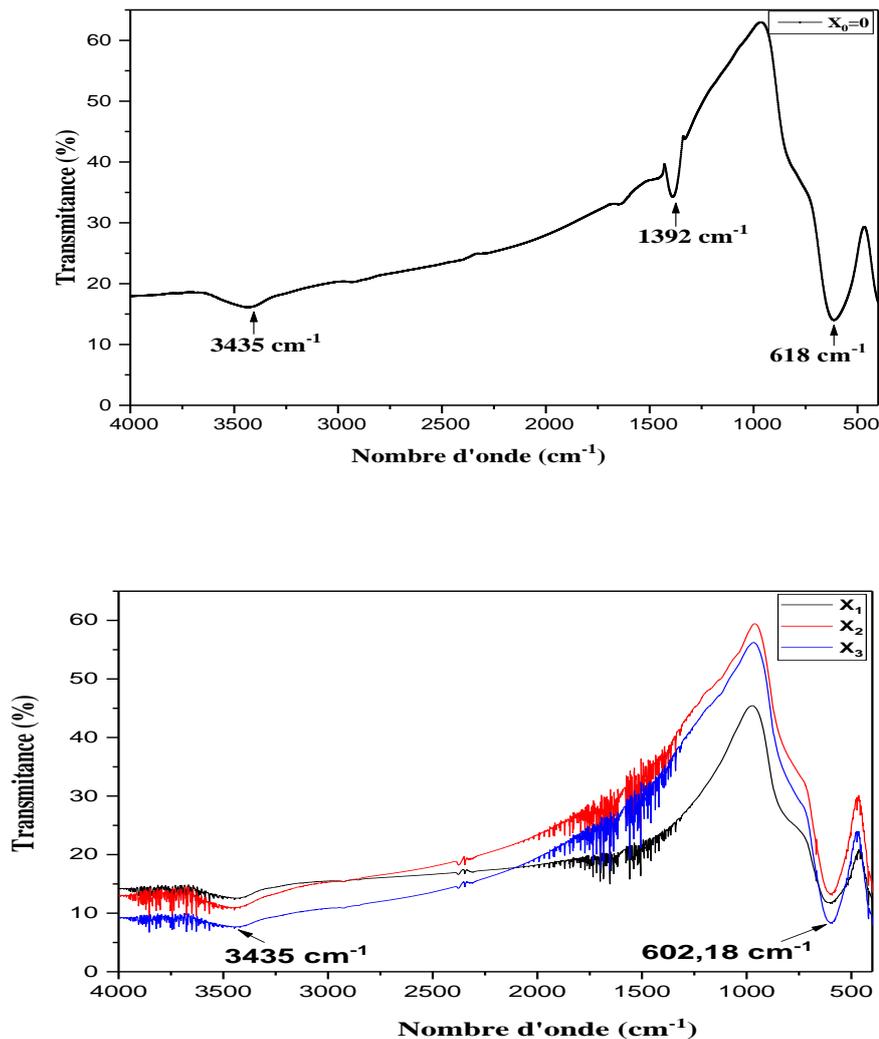


Figure III.13 : Spectre d'absorption IR pour les différentes compositions NBSTZZN frittée à 1150°C .

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

- ❖ Une bande d'absorption entre [602.18cm^{-1} - 618cm^{-1}] qui est caractéristiques à la vibration de la liaison métal-oxygène pour la structure pérovskite [1].
- ❖ La présence de la bande d'absorption à 1392 cm^{-1} est attribuée à des espèces de surface carbonatées, présentés à la surface de la pastille. L'origine de cette contamination est

Chapitre III : Caractérisation structurale et morphologique d'une solution solide BNT dopée

probablement la pollution en hydrocarbures de l'atmosphère pour la composition non dopée par le samarium

- ❖ On observe une bande aux alentours de 3435 cm^{-1} peut être attribué à la bande de vibration de l'eau (O-H) [2].

III.3.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)

❖ 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.14** présente les photographies prises par le microscope électronique à balayage (MEB) pour les compositions dopée par (Sm) à la température de frittage 1150°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 diminue avec l'augmentation de la composition de $10.76 \mu\text{m}$ pour la céramique avec $X_0=0$, de $8.8705 \mu\text{m}$ pour $X_1=0.03$, de $3.6803 \mu\text{m}$ pour $X_2=0.08$ et de $2.9073 \mu\text{m}$ pour $X_3=0.1$.

Chapitre III : Caractérisation structurale et morphologique d'une solution solide BNT dopée

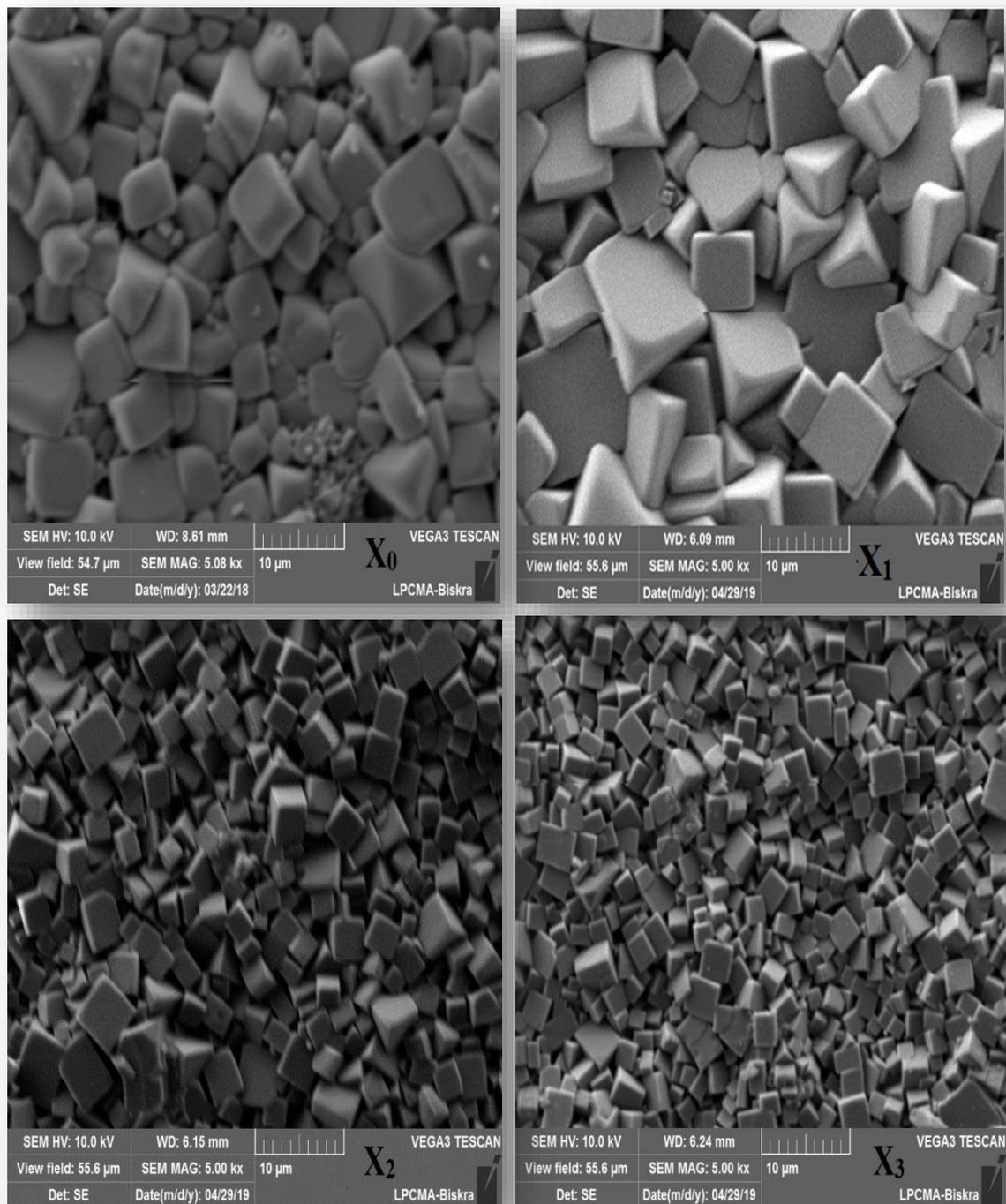


Figure III.14 : Les photographies des compositions dopée par (Sm) à la température de frittage 1150°C (X₀=0, X₁=0.03, X₂=0.08 et X₃=0.1).

Références bibliographiques

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

Ce travail constitue une contribution à l'étude de matériaux céramiques exempts de plomb dont l'importance est en train de devenir de plus en plus grande pour des raisons à la fois de santé publique et d'environnement. Il s'agit ici, d'élaborer des matériaux céramiques $(\text{Na}_{0.5} \text{Bi}_{0.5})_{1-x} \text{Sm}_x [(\text{Ti}_{0.8} \text{Zr}_{0.2})_{0.9}(\text{Zn}_{1/3} \text{Nb}_{2/3})_{0.1}]_y \text{O}_3$ afin d'obtenir des matériaux piézoélectriques exempts de plomb susceptibles de remplacer le PZT.

Au cours de cette étude, nous nous sommes intéressés à élaborations et la caractérisations des céramiques de type NBTZZN dopée avec le samarium.

Nous commençons par rappeler les notions fondamentales utiles à l'étude des céramiques piézoélectriques et leurs propriétés structurales et physiques, particulièrement les céramiques piézoélectrique sans plomb de type BNT.

Un traitement thermique a été appliqué sur ces compositions à température de calcination 900°C , avec une vitesse de chauffage $2^\circ\text{C}/\text{min}$ et un temps de maintien 4h.

La synthèse de la solution solide constitue l'objectif du troisième chapitre. On a élaboré et on a caractérisé des nouveaux matériaux.

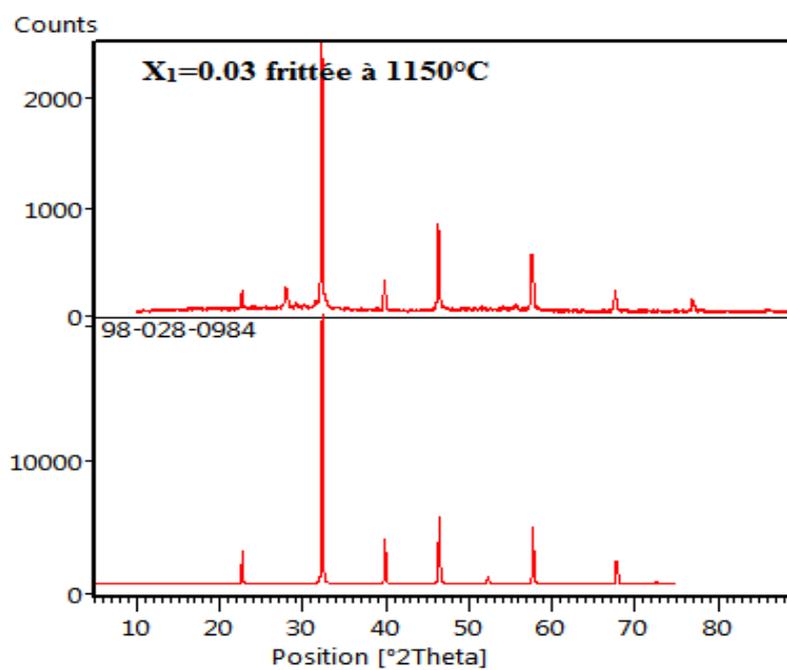
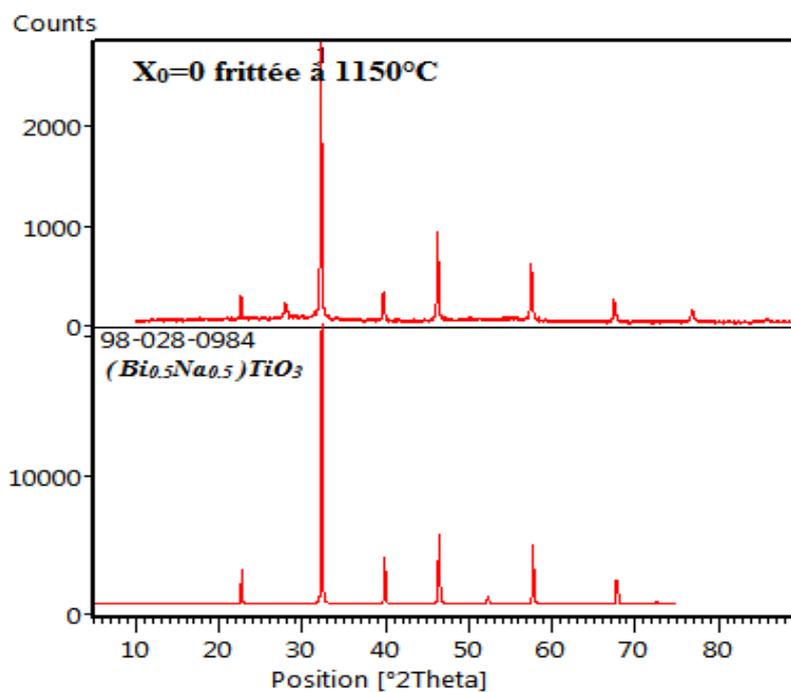
La synthèse des poudres des compositions étudiées a été réalisée par la méthode céramique leur étude a été menée par diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge a transformée de fourrier (IR, TF), et la microscopie électronique à balayage (MEB).

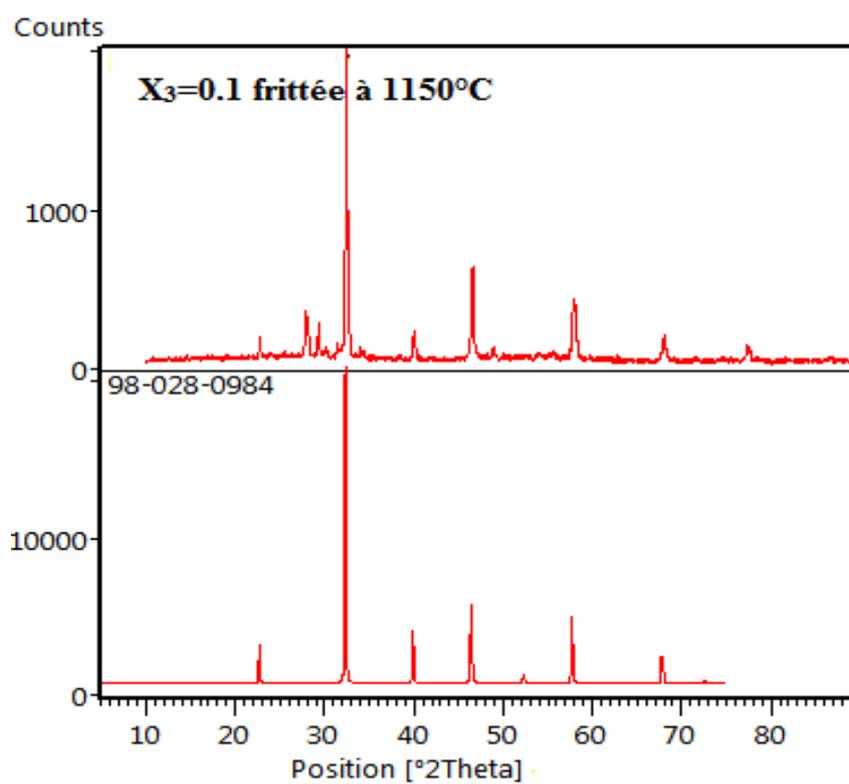
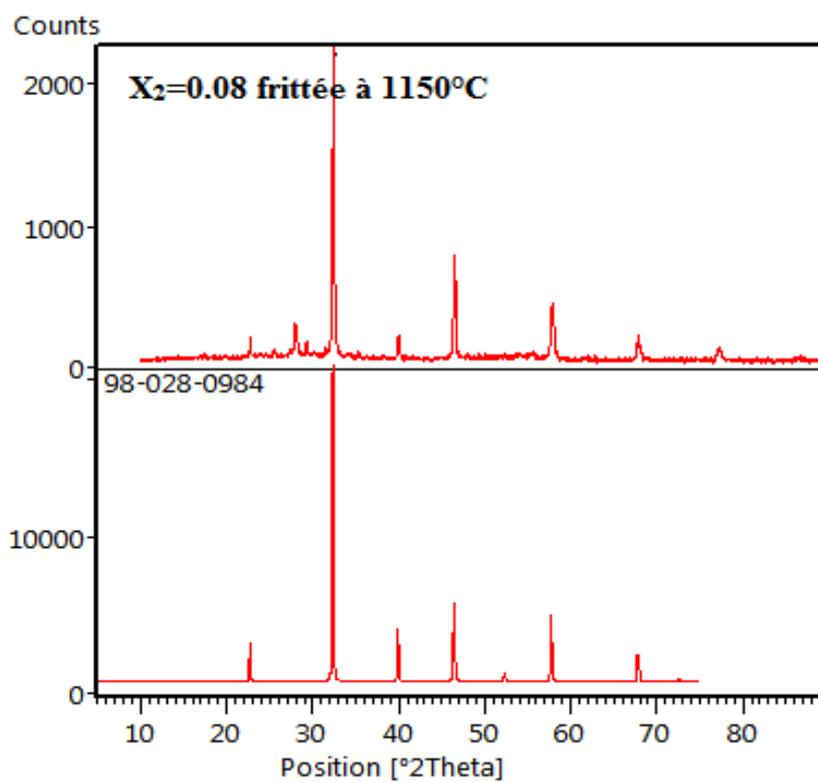
Les résultats obtenus peuvent être résumés comme suit :

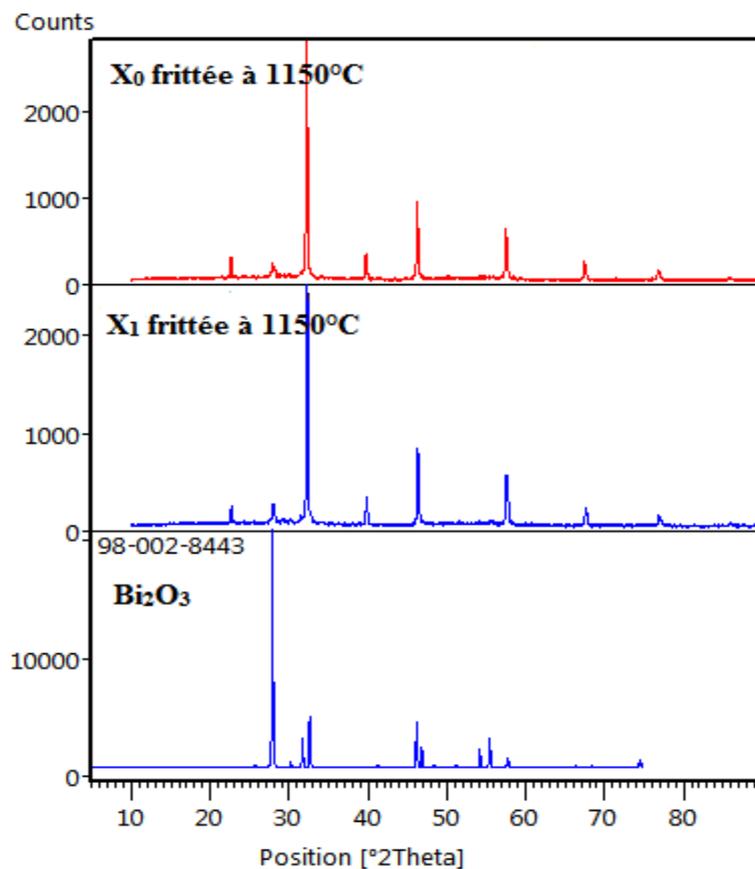
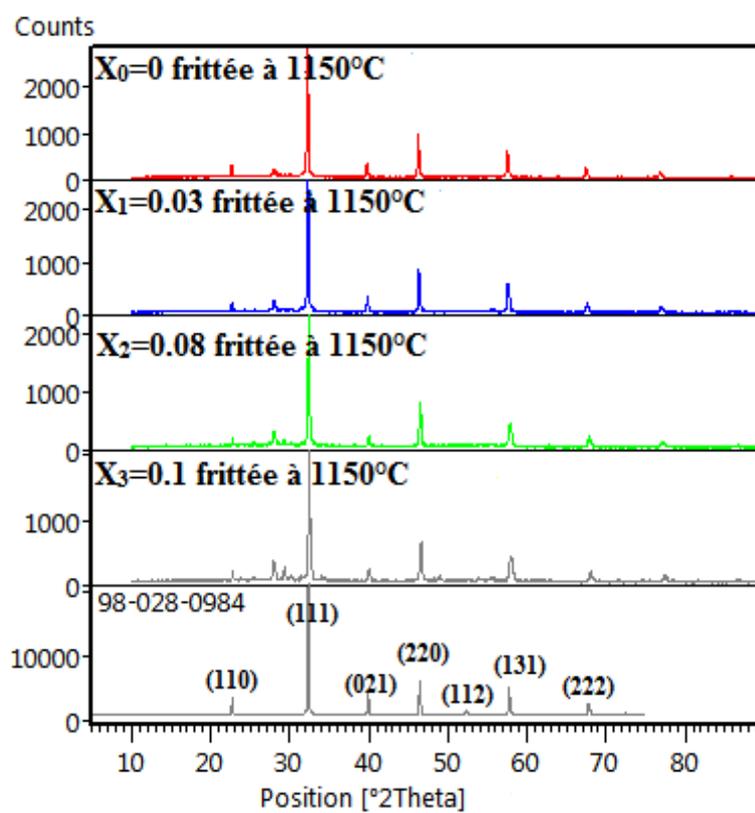
- Nous avons montré à partir des diagrammes DRX l'existence de phase pérovskite avec la symétrie tétragonale et la présence des phases secondaires très faible pour l'ensemble des échantillons frittés à 1150°C .
- L'effet de la composition sur la densité, la composition avec $X_1=0.03$ correspond à la valeur maximale de la densité $5.6578 \text{ g}/\text{cm}^3$, donc l'échantillon est plus dense.
- De point de vue morphologique le dopage par le samarium favorise la décroissance de la taille des grains.
- L'analyse infrarouge (IR) pour les différentes compositions frittées à 1150°C montre la présence d'une bande de vibration entre $[602\text{cm}^{-1}-618\text{cm}^{-1}]$ caractéristique de la liaison métal-oxygène de la structure pérovskite.

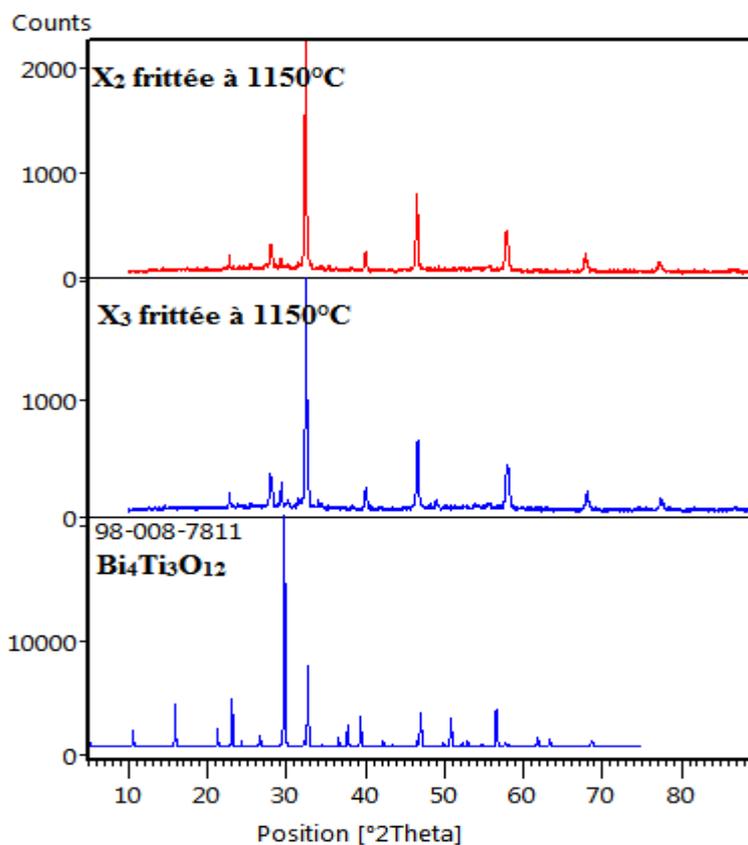
Annexe

Annexe

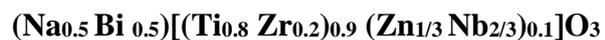








X₀=0



Final values : (Standard errors on 2nd line)

Zero	Lambda	a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
0.000	1.54190	5.5422	5.5422	3.9163	90.00	90.00	90.00	120.29
0.0000	0.00000	0.0013	0.0000	0.0002	0.000	0.000	0.000	0.029

h	k	l	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
0	0	1	22.7158	22.7158	22.7066	0.0092
1	1	1	32.3328	32.3328	32.3182	0.0146
0	0	2	46.3698	46.3698	46.3720	-0.0022
0	2	2	57.6454	57.6454	57.6445	0.0009

2 2 2 67.6327 67.6327 67.6435 -0.0108

3 3 1 76.9471 76.9471 76.9452 0.0019

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/(Nref-Npar) : 0.0103

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/ Nref) : 0.0084

X₁=0.03

(Na_{0.5} Bi_{0.5})_{0.97} Sm_{0.03} [(Ti_{0.8} Zr_{0.2})_{0.9} (Zn_{1/3} Nb_{2/3})_{0.1}]_{0.9925} O₃

Final values : (Standard errors on 2nd line)

Zero	Lambda	a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
0.000	1.54190	5.5338	5.5338	3.9069	90.00	90.00	90.00	119.64
0.0000	0.00000	0.0024	0.0000	0.0032	0.000	0.000	0.000	0.111

h	k	l	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
0	0	1	22.7558	22.7558	22.7620	-0.0062
1	1	1	32.3851	32.3851	32.3834	0.0017
2	0	1	39.9341	39.9341	39.9285	0.0056
2	2	0	46.4366	46.4366	46.4132	0.0234
3	1	1	57.7326	57.7326	57.7282	0.0044
0	4	0	67.7386	67.7386	67.7341	0.0045
2	4	0	77.0309	77.0309	77.0776	-0.0467

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/(Nref-Npar) : 0.0238

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/Nref) : 0.0201

X₂=0.08

Final values : (Standard errors on 2nd line)

Zero	Lambda	a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
0.000	1.54190	5.5090	5.5090	3.9083	90.00	90.00	90.00	118.61
0.0000	0.00000	0.0034	0.0000	0.0023	0.000	0.000	0.000	0.100
h	k	l	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.		
1	1	0	22.8320	22.8320	22.8297	0.0023		
0	2	0	32.4937	32.4937	32.5071	-0.0134		
2	0	1	40.0781	40.0781	40.0484	0.0297		
2	2	0	46.6104	46.6104	46.6345	-0.0241		
1	3	1	57.9619	57.9619	57.9616	0.0003		
2	2	2	67.9453	67.9453	67.9538	-0.0085		

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/(Nref-Npar) : 0.0207

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/Nref : 0.0169

X₃=0.1

Final values : (Standard errors on 2nd line)

Zero	Lambda	a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
0.000	1.54190	5.4999	5.4999	3.8898	90.00	90.00	90.00	117.66
0.0000	0.00000	0.0005	0.0000	0.0001	0.000	0.000	0.000	0.011

h	k	l	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
1	1	0	22.8695	22.8695	22.8679	0.0016
1	1	1	32.5550	32.5550	32.5591	-0.0041
2	0	1	40.1614	40.1614	40.1606	0.0008
0	0	2	46.7081	46.7081	46.7066	0.0015
2	0	2	58.0927	58.0927	58.0931	-0.0004

$\text{Sqrt}(\text{Sum}(2\text{Th O-C})^{**2})/(\text{Nref-Npar}) : 0.0027$

$\text{Sqrt}(\text{Sum}(2\text{Th O-C})^{**2})/\text{Nref} : 0.0021$

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.

L'objectif principal de ce travail repose sur l'étude de l'effet de dopage par le samarium (Sm) sur les propriétés structurales et morphologiques dans un matériau de type BNT dopée et de structure pérovskite ABO_3 , $(Na_{0.5} Bi_{0.5})_{1-x} Sm_x [(Ti_{0.8} Zr_{0.2})_{0.9} (Zn_{1/3} Nb_{2/3})_{0.1}]_y O_3$ avec $x=0, 0.03, 0.08, 0.1$ et $y=0.9925, 0.98, 0.975$. Les échantillons choisis pour cette étude ont été préparés par la méthode céramique. Calcinées à la température 900°C et frittées à 1150°C. Les techniques de caractérisation qui ont été utilisées pour l'étude structurale et morphologique de notre matériau sont DRX, MEB et IR.

L'analyse par diffraction aux rayons X a montré que toutes les compositions cristallisent dans la phase pérovskite et de structure tétragonale. La composition avec $X_1=0.03$ correspond à la valeur maximale de la densité 5.6578 g/cm^3 . L'analyse infrarouge (IR) montre la présence d'une bande de vibration entre $[602\text{cm}^{-1}-618\text{cm}^{-1}]$ caractéristique de la liaison métal-oxygène, pour la microscopie électronique à balayage la taille moyenne des grains diminue avec l'augmentation de la composition.

Mots clés : DRX, IR, méthode céramique, BNT.

Abstract

During these last twenty years, a very important research activity was dedicated to the study of lead-free piezoelectric ceramic compounds, which can replace PZT ceramics.

The main objective of this work is based on the study of the doping effect of samarium (Sm) on structural and morphological properties in a doped BNT type material with a perovskite ABO_3 structure $(Na_{0.5} Bi_{0.5})_{1-x} Sm_x [(Ti_{0.8} Zr_{0.8})_{0.8} (Zn_{1/3} Nb_{2/3})_{0.1}]_y O_3$ with $X = 0, 0.03, 0.08, 0.1$ and $Y = 0.9925, 0.98, 0.975$. The samples chosen for this study were prepared by the ceramic method. Calcinated at 900°C and sintered at 1150°C. The characterization techniques that have been used for the structural and morphological study of our material are XRD, SEM and IR.

X-ray diffraction analysis showed that all the compositions crystallize in the perovskite phase and of tetragonal structure. The composition with $X_1 = 0.03$ corresponds to the maximum value of the density 5.6578 g/cm^3 . Infrared (IR) analysis shows the presence of a vibration band between $[602\text{cm}^{-1}-618\text{cm}^{-1}]$ characteristic of the metal-oxygen bond, for scanning electron microscopy, the average grain size decreases with increasing composition

Keywords: DRX, IR, ceramic method, BNT.

