



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie
Département des Sciences de la Matière

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Chimie

Spécialité : chimie des matériaux

Réf. :

Présenté et soutenu par :
Chahinaz Lebbal et Amina Lahlouhi

Le : mercredi 26 juin 2019

Synthèse et caractérisation structurale de la solution solide $(\text{Na}_{0.5}, \text{Bi}_{0.5})_x \text{Ba}_{0.9-x} \text{Mg}_{0.1} \text{TiO}_3$

Jury :

Dr. Chadli Ilhem	MCB	Université de Biskra	Président
Dr. Abdesslem Noura	MCA	Université de Biskra	Rapporteur
Dr. Bounab Karima	MCA	Université de Biskra	Examineur

Remerciements

Ce travail à été réalisé au laboratoire de chimie de l'université **Mohamed Khider de Biskra**. Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce Modeste travail.

La première personne que nous tenons à remercier est notre encadreur **Abdessalem Noura** pour l'orientation, la confiance, la patience qui a constitué un apport considérable sans lequel ce travail n'aurait pas pu être mené au bon port. Je tiens à remercier également les membres du jury Mme **Chadli Ilhem, Bounab Karima** d'avoir bien voulu juger mon travail.

Nos remerciements vont aussi, à tous les techniciens de laboratoire de chimie à l'université de Biskra pour leur l'aide.

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

Enfin, on remercie tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail.

Introduction générale

Les condensateurs sont des composants électriques dont la fonction est de stocker des charges électriques pour ensuite les restituer dans le circuit électrique, d'où leur principale caractéristique électrique : la capacité de stockage. Actuellement dans l'industrie, et depuis plusieurs décennies, le titanate de baryum BaTiO_3 est le matériau diélectrique le plus utilisé pour la fabrication de condensateurs céramiques. Fritté de manière conventionnelle, il présente à la température de Curie une permittivité relative de l'ordre de quelques dizaines de milliers [1].

Beaucoup de recherches ont permis l'apparition d'une succession de nouveaux matériaux et de nouvelles technologies qui ont conduit à un nombre considérable d'industries et d'applications commerciales qui sont directement liées aux propriétés très particulières de ces matériaux. Deux raisons peuvent expliquer cet état de fait : la première réside dans la grande flexibilité des substitutions ioniques envisageables et la seconde dans la simplicité de cette structure. Il est ainsi possible de modifier aisément les propriétés physiques de ces composés, par des substitutions appropriées : une substitution sur le site A ($\text{AA}'\text{BO}_3$) ; une substitution sur le site B ($\text{ABB}'\text{O}_3$) ou bien une substitution couplée sur les deux sites $\text{AA}'\text{BB}'\text{O}_3$ [2-5].

L'objectif de notre travail est l'élaboration d'un matériau sans plomb par voie solide et voire l'effet de l'addition d'une petite quantité de Na et Bi sur la structure de la solution solide $(\text{Na}_{0,5}, \text{Bi}_{0,5})_x \text{Ba}_{0,9-x} \text{Mg}_{0,1} \text{TiO}_3$ pour $x = 0,05; 0,1; 0$.

Notre manuscrit est divisé en trois chapitres :

- Le premier chapitre présente quelques généralités sur la structure pérovskite et les matériaux correspondants à ce type de structure ainsi qu'aux applications courantes des céramiques.

Introduction générale

- Le deuxième chapitre décrit la méthode de préparation des pérovskites (méthode Céramique), et les différentes méthodes de caractérisation (DRX, IR,).
- Le troisième chapitre consiste à la présentation des étapes de travail expérimental. Ainsi que la caractérisation des échantillons par DRX et IR.

Finalement, on rassemble les résultats obtenus par une conclusion générale qui résume l'essentiel de notre travail.

Bibliographies

- [1] **Christophe Voisin**, «Mise en forme et élaboration par Spark Plasma Sintering de nanocéramiques à base de BaTiO₃ : Etude du processus de recuit, de la diffusion de l'oxygène et obtention de condensateurs céramiques aux propriétés diélectriques optimisées», thèse de doctorat, Université de Toulouse (2013).
- [2] **V. M. Ferreira, F. Azough, R. Freer, J.L. Baptista**, «The effect of Cr and La on MgTiO₃ and MgTiO₃ – CaTiO₃ microwave dielectric ceramics », J. Mater Res 12 (1997) 3293-3299.
- [3] **E. R. Kipkoech, F. Azough, R. Freer, C. Leach, S. P. Thomposon, C. C. Tang**, «Structural study of Ca_{0.7}Nd_{0.3}Ti_{0.7}Al_{0.3}O₃ dielectric ceramics using synchrotron X-ray diffraction », J. Eur. Cream Social 23 (2003) 2677-2682.
- [4] **L. Zhou, P. M. Vilarinho, J. L. Baptista**, «Solubility of Bismuth Oxide in Barium Titanate», J. Am. Cream Soc 82, Issue4 (1999) 1064-1066.
- [5] **K. D. Madal, L. Behera, K. Ismail**, «Electrical conduction and dielectric behavior of the Gd_{1-x}Ca_xCoO₃ system synthesized by the chemical route (x=0.10, 0.20, 0.30) », J. Alloys comp 352, Issues 1–2 (2003)309-314.

I. Introduction

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 générique de céramique recouvre des domaines aussi divers que celui des céramiques traditionnelles (briques, carreaux, ...) ou celui des céramiques dite techniques: Céramiques à applications mécaniques et thermomécaniques ou céramiques à applications Électroniques (c'est le domaine qui nous intéresse plus particulièrement) [2]. Les matériaux céramiques présentent une caractéristique essentielle par rapport à d'autres matériaux : les atomes ou constituants de leur réseau cristallin sont en général très solidement liés entre eux par des liaisons fortes (ioniques et covalentes) [3].

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

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

II. La piézoélectricité

On appelle piézoélectricité, la propriété que possèdent certains matériaux (cristaux, céramiques, polymères ou composites) à pouvoir transformer une énergie électrique en une énergie mécanique.

L'effet piézoélectrique direct a été mis en évidence par Pierre et Jacques Curie en 1880 [4]. Cet effet se produit pour certains matériaux dont la réponse à l'application d'une contrainte mécanique est sous forme d'une polarisation électrique (**Figure I.1**).

L'effet piézoélectrique inverse est caractérisé par déformation (expansion ou contraction) suite à l'application d'un champ électrique, dont la nature dépend de la direction du champ

électrique (**Figure I.2**). Il a fallu attendre 1946 pour que **Cady** propose une définition précise liant propriétés piézoélectriques et symétrie cristalline :

« Polarisation électrique produite par des contraintes mécaniques dans les cristaux se rapportent à certaines classes, la polarisation étant proportionnelle à la contrainte, et changeante de signe avec la contrainte électrique» [5].

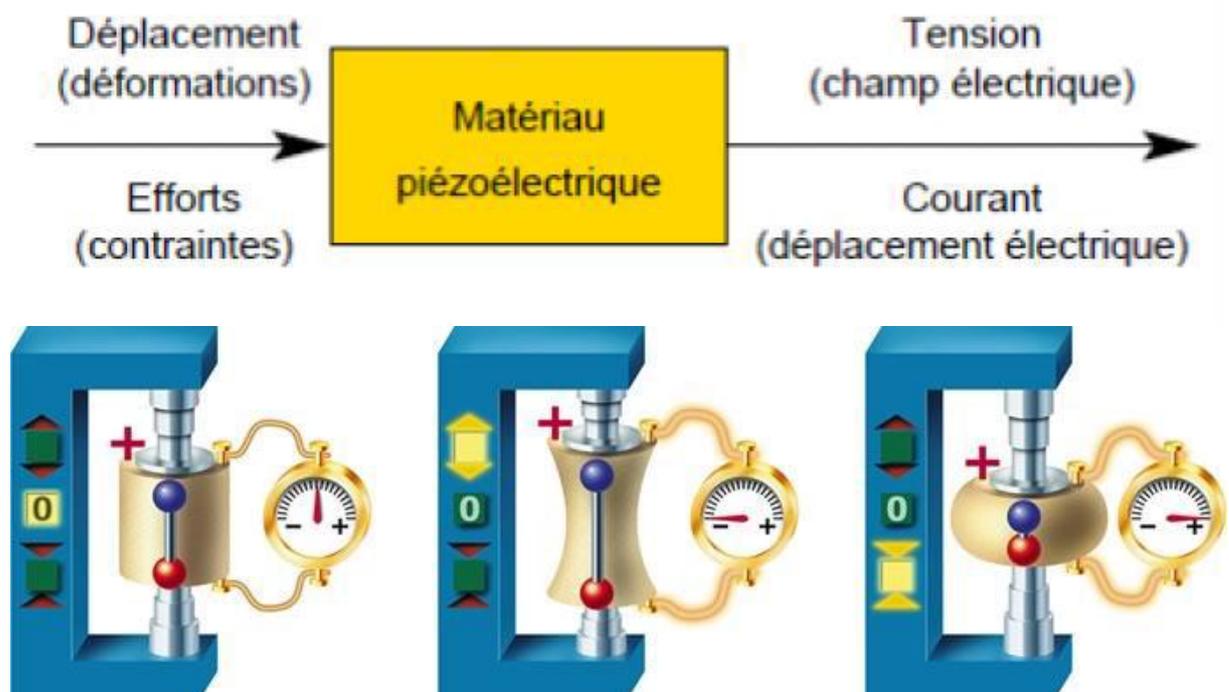


Figure I.1: Effet piézoélectrique directe.

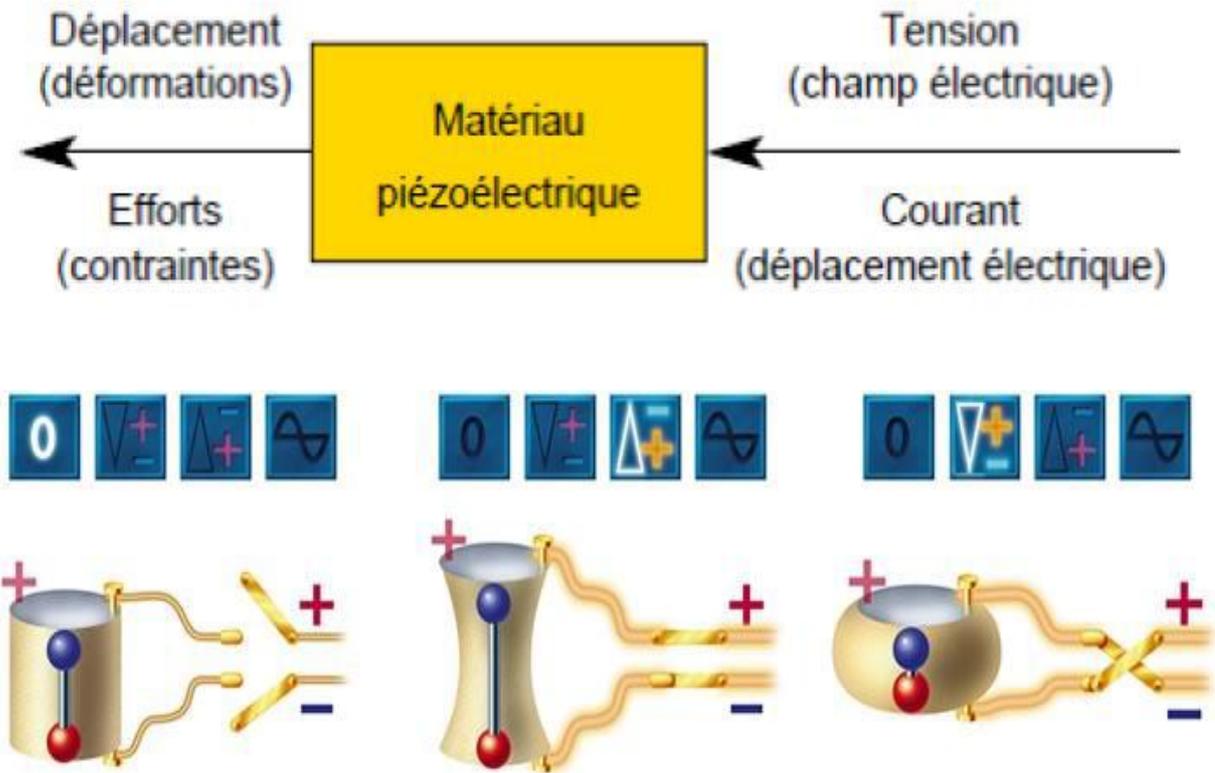


Figure I.2 : Effet piézoélectrique inverse.

III. Les pérovskites

III.1 Définition

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

Au début, le nom pérovskite désignait le titanate de calcium CaTiO_3 . Elle était un minéral précieux, avec une structure cubique simple. Néanmoins le terme pérovskite désigne aujourd'hui un ensemble de composés possédant un même arrangement atomique ABX_3 [6].

III.2 Description de la structure pérovskite

On désigne sous la dénomination générique de pérovskite un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique ABO_3 [7]. 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).
- 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 [8] 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 faces des cubes. (**Figure I.3**).

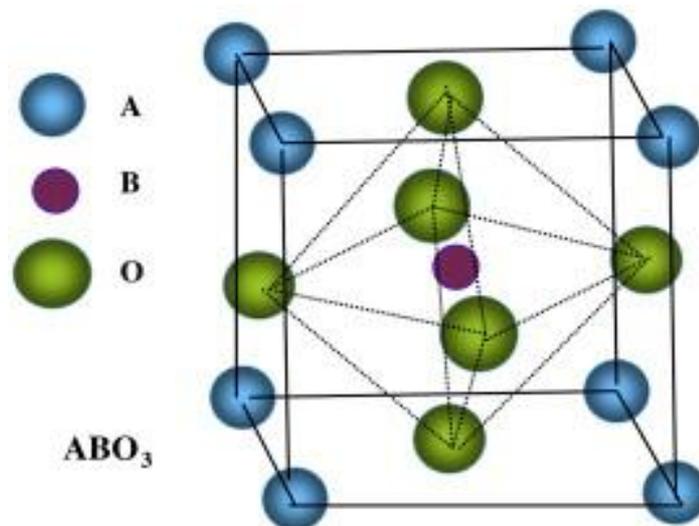


Figure I.3 : Maille élémentaire de la structure pérovskite ABO_3 .

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 (**Figure I.4**) [8].

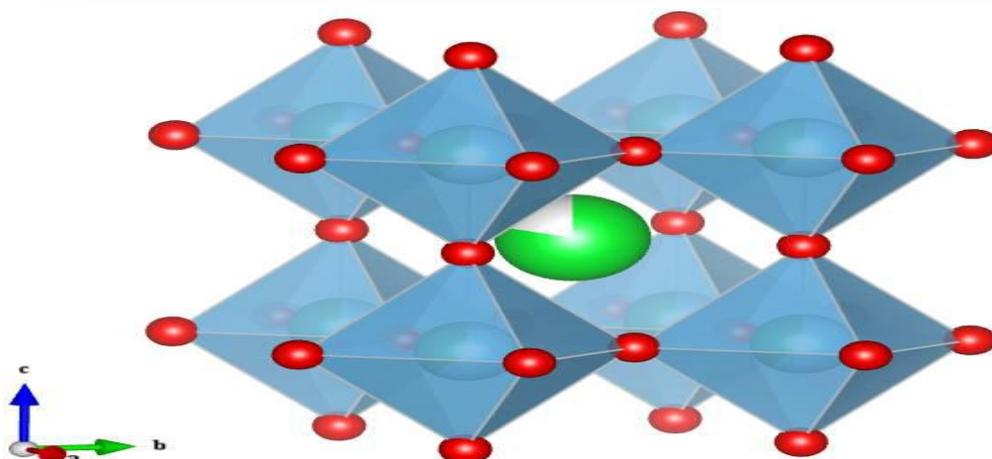


Figure I.4 : Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres.

On distingue deux types de structures pérovskites selon les atomes qui occupent les sites A et B :

- Les pérovskites simples, dont les sites A et B sont respectivement occupés par un seul type d'atomes : BaTiO_3 , KNbO_3 , PbTiO_3 . . . etc.
- Les pérovskites complexes, dont l'un des deux sites A et B sont occupés par deux types d'atomes : $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (BNT), $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{1/3}\text{O}_3$ (PMN), $\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ [9].

III.3 Distorsions de la structure idéale

La structure idéale est rarement rencontrée. Le plus souvent, on trouve des formes distordues, dans lesquelles la symétrie est abaissée par la rotation des octaèdres BO_6 .

Les phases de type pérovskite idéale de symétrie $\text{Pm}3\text{m}$ sont non polaires. Les phases polaires, elles, appartiennent à des systèmes de symétrie plus basse. En effet, leurs mailles présentent des déformations légères et variées de type quadratique, orthorhombique où même rhomboédrique, dues à une très faible déformation correspondent à un tassement des octaèdres d'oxygène avec décentrage de l'ion B qui se produit suivant certaines directions privilégiées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin, c'est à dire suivant (**Figure I.5**) :

- les 3 axes d'ordre 4 (**L4**) dans la phase quadratique.
- les 6 axes d'ordre 2 (**L2**) dans la phase orthorhombique.

- les 4 axes d'ordre 3 (**L3**) dans la phase rhomboédrique.

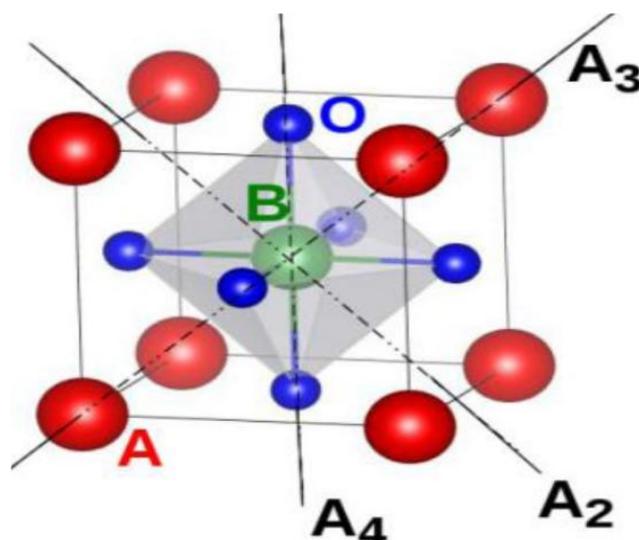


Figure I.5. Directions des déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre.

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

IV. Critères de stabilité de la structure pérovskite

La stabilité de la structure pérovskite doit satisfaire les conditions suivantes: l'électronéutralité, la stœchiométrie et la géométrie.

IV.1 Condition d'électronéutralité

Soit le composé de structure pérovskite suivant :



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

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

Avec :

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

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

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

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

IV.2 Condition Stœchiométrique

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

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

IV.3 Condition Géométrique

Les rayons des cations doivent obéir à la relation :

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

Avec :

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

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

Où R_A , R_B et R_O sont les rayons ioniques des atomes A, B et O. D'après Poix, la structure n'est possible que pour $0,8 \leq t \leq 1,08$. Toutefois, la pérovskite sera d'autant plus stable que t est proche de 1.

- Pour $t = 1$: tous les ions sont en contact, on aura un empilement compact parfait. Le rayon de l'ion B dans l'intervalle de $0.6-0.7\text{Å}$, semble être une condition favorable pour produire la ferroélectricité.
- Pour $t > 1$: l'ion B peut être mobile dans le réseau.
- Pour $t < 1$: l'ion A peut-être mobile dans le réseau.

V. Matières premières des céramiques piézoélectriques

V.1. 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°C et un point d'ébullition à 3000°C . Le rutile TiO_2 est de structure quadratique et de paramètres $a=4.59\text{ Å}$ et $c= 2.96\text{ Å}$.

V.2. Carbonate de baryum $BaCO_3$

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

V.3. Carbonate de sodium Na_2CO_3

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

V.4. L'oxyde de bismuth Bi_2O_3

Le bismuth est une poudre blanche, cristalline et fragile avec une teinte rosâtre. Présente un point de fusion à 271°C et un point de d'ébullition à 1420°C . Pureté 99%, masse atomique $208,9804\text{ g/mol}$.

V.5. L'oxyde de Magnésium MgO

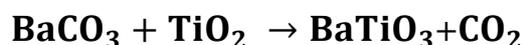
C'est une poudre blanche de propriétés réfractaire excellentes. Sa température de fusion est d'environ 1984 °C et sa densité est de 3.58 kg/dm³.

VI. Généralités sur les céramiques de type BZT

VI.1. Le titanate de Baryum BaTiO₃(BT)

Le titanate de baryum BaTiO₃ est un composé très intéressant, aussi bien d'un point de vue théorique (structure pérovskite simple qui facilite de nombreux calculs et interprétations théoriques) que d'un point de vue pratique (composé chimiquement et mécaniquement stable qui présente des propriétés ferroélectriques et piézoélectriques dans un large domaine de température incluant la température ambiante) [11, 12].

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



VI.1.1. Les propriétés structurales

Le composé BaTiO₃ possède trois transitions de phase : cubique -quadratique, quadratique- orthorhombique et orthorhombique-rhomboédrique. Nous avons représenté sur la (**figure I.6**) les transitions de phase successives du titanate de baryum; concernant la phase orthorhombique, celle-ci est représentée en traits pleins et la phase monoclinique est représentée en pointillés. Les températures de transition sont respectivement 135 °C [13], 5 °C [14, 15] et -90°C [16].

Au-dessus de 135 °C (température de Curie) et dans des conditions normales de pression, le titanate de baryum se présente sous la forme d'une maille pérovskite idéale de paramètre de maille $a = 0.4031$ nm. Les ions oxygènes décrivent un octaèdre dont le centre est l'ion titane. Le moment dipolaire de la maille de BaTiO₃ dans l'état cubique est donc nul. Au-dessous de la température de Curie, la structure cristalline du matériau change pour devenir quadratique. La transition de phase est de type displacive : les ions se déplacent dans la maille entraînant un

changement de volume de celle-ci. Dans une première approximation, seul l'ion titane (**figure I.7**) se déplace selon l'une des directions $[100]$, $[010]$ ou $[001]$ de la maille cubique si on considère que les autres atomes sont fixés dans la maille. Les paramètres de maille de la phase quadratique sont $a = 0,3993 \text{ nm}$ et $c = 0,4036 \text{ nm}$.

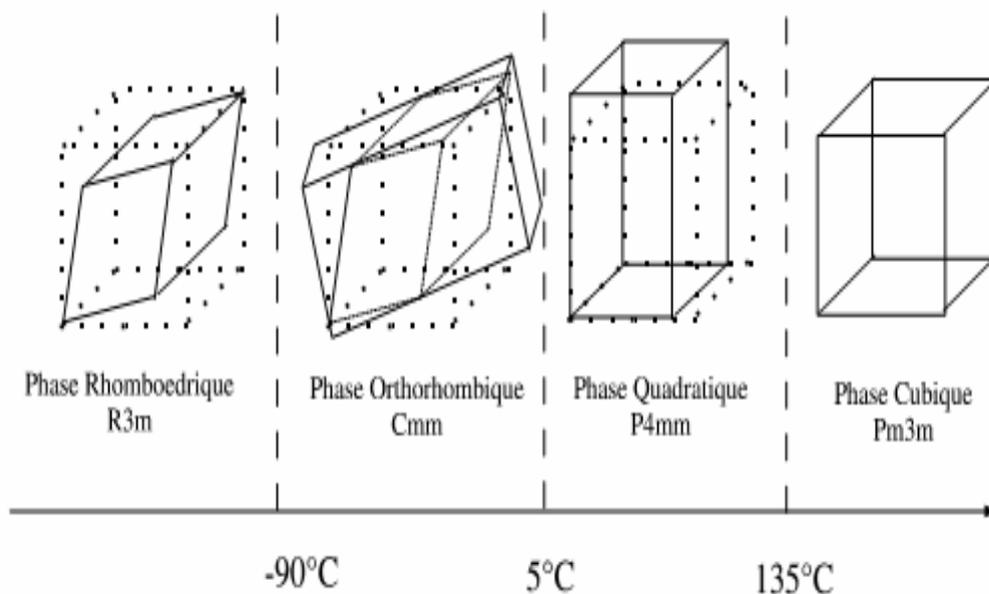


Figure I.6. : Transitions successives du BaTiO_3

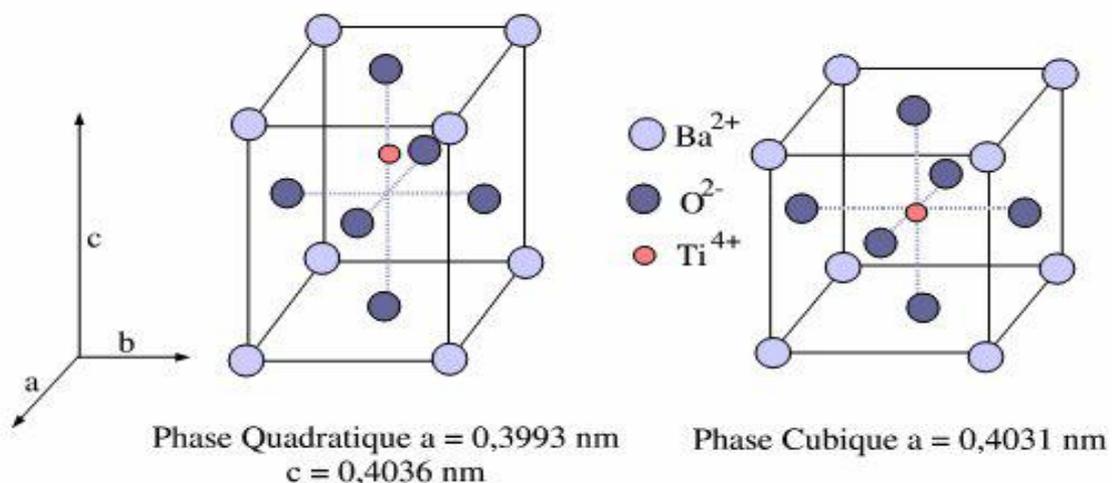


Figure I.7: Phases quadratique et cubique dans le BaTiO_3

VII. Applications des matériaux piézoélectriques

Le domaine d'application des céramiques piézoélectriques est très large, c'est grâce à leurs propriétés électriques. On les classifie en six catégories [17] :

- Emetteurs et récepteurs piézocéramiques pour les hydro- et aéra- acoustiques tels que sonars ou détecteurs de niveau.
- Actionneurs piézoélectriques pour les systèmes d'injection de carburant, l'amortissement des vibrations et autre applications.
- Transducteurs pour appareils à ultrasonores à usage médical (détartreurs dentaires, bistouris et inhalateur) ou industriel (nettoyage, perçage, soudage).



Figure I .8 : ultrason dentaire.



Figure I .9 : Nettoyeur à ultrasons 3L.

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



Figure I .10 : Allume gaz.

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



Figure I .11 : Microphone.

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

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

Bibliographie

- [1] **Technique de l'ingénieur**, vol : E 1-NUM : E 1820.
- [2] **S. Liebus**, couches minces ferroélectriques appliquées aux dispositifs microondes accordables en fréquence, thèse doctorat, université de limoges (2003).
- [3] **Agence Rhone-Alpes pour la maîtrise des matériaux**, les Céramiques techniques en rhon alpes : l'offre des laboratoires la demande industrielles.P5, (2002).
- [4]**R.C. Smith**, Smart Material Systems – Model development, Society of Industrial and Applied Mathematics, Philadelphia (USA), 2005.
- [5] **W.G. Cady**, Piezoelectricity, McGraw-Hill, New York (USA), 1946.
- [6] **Mr Jean-Jacques Rousseau**, Cristallographie géométrique et radiocristallographie, Cours et exercices corrigés, DUNOD, PARIS (2000).
- [7]**A. Hizebry**, Propagation de fissures dans les céramiques piézoélectriques de type PZT : effet de dopage au potassssium et au niobium, thèse doctorat en génie des matériaux, Lyon (France) ,2007.
- [8]**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.
- [9] **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.
- [10] **V.M. Goldschmidt**, matemot Naturuid, Klass, N°2 (1926).
- [11] **H. Lidjici**. Effets de vieillissement sur les propriétés électriques des condensateurs céramiques à base de titanate de baryum. Thèse de Magistère, Université Mentouri de Constantine, (2001).

- [12] **M.T. Belahrache**. Etude et élaboration des composants céramiques à forte constante diélectrique à base de BaTiO₃. Thèse de Doctorat, Université de Constantine, (2003).
- [13] **S.Nenez**. Céramiques diélectriques commandable pour applications micro-ondes : composites à base de titanate de baryum-strontium et d'un oxyde non ferroélectrique. Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, (2001).
- [14] **W.D.Kingery**. Intoduction to ceramics. Wiley-interscience publication, John wiley and sons, New York (1996).
- [15] **S.L.Swartz**. Topics in electronic ceramics. IEEE transaction on electrical insulation.25. (5), 935, (1990).
- [16] **M. Bertin. J. B. Faraux et J. Renault**, Milieu diélectrique et milieu aimanté. Dunod, Paris (1984).
- [17] **J. M. Haussonne**, Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique, Presse polytechniques et universitaires romandes, Suisse, (2002).

I. Introduction

L'intérêt porté sur les propriétés des matériaux ayant les caractéristiques ferroélectriques tels que les solutions solides de types BT et ses dérivés a entraîné le développement d'une grande variété de méthodes pour les préparer. La technique choisie pour former un matériau 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.....) à l'échelle industrielle, les économies d'énergie favorisent les méthodes ne nécessitant pas de hautes températures.

Les différents procédés de fabrication des poudres peuvent être classés en deux catégories:

- les procédés par voie solide.
- les procédés par voie liquide.

Nous nous intéressons ici à l'élaboration par la méthode céramique qui est un procédé facile à mettre en œuvre et peu coûteux.

Dans ce chapitre, nous exposons la préparation des échantillons, nous décrirons les principales méthodes d'analyse de l'état cristallin et les différentes techniques de mesure des propriétés physiques.

II. 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 [1]. 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. Une telle réaction ne se produit qu'à l'interface entre les grains des solides. Lorsque la couche de surface a réagi, la réaction ne peut se poursuivre que si les réactifs diffusent depuis le cœur vers l'interface. L'élévation de la température accélère la réaction car la diffusion à travers le solide s'effectue plus rapidement qu'à température ordinaire. Malgré cela, la diffusion est souvent l'étape limitante.

En dépit d'une utilisation très répandue, la simple méthode céramique présente plusieurs inconvénients [1-7] :

- 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.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 μm), de forme régulière, avec une répartition de taille très étroite. La pureté ainsi que celle d'éventuels ajouts sont contrôlés. Le problème principal concernant les matières premières de base, qui sont sous forme de 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 [8].

II.2. Mélange et broyage

Le mélange des oxydes, appelés aussi précurseurs, se fait en milieu acétonique dans un bécher, l'étape d'homogénéisation de la poudre du mélange est réalisée par l'intermédiaire d'un agitateur magnétique, cela pendant deux heures de temps. Puis, la pâte obtenue, est séchée à 80°C dans une étuve pendant deux heures, devenue poudre, elle est alors broyée dans un mortier en verre pendant six heures. Le broyage permet d'obtenir des particules fines, ce qui favorise la réaction par diffusion solide /solide plus rapide. Le choix de l'acétone est basé sur le fait que celui-ci possède un point d'évaporation basse, ce qui facilite le séchage, et aussi car il ne réagit avec aucun produit du mélange. A l'aide d'une presse manuelle, la poudre obtenue est compactée

sous forme de pastilles de 2g de masse, de diamètre fixe (11mm) et d'épaisseur variable selon la force appliquée [9].

II.3. 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 [10, 11]. 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. Cependant, un certain nombre de problèmes liés à cette technique, énumérés dans le tableau(II.1), peuvent survenir lors de cette phase [12].

Tableau II.1: Problèmes possibles liés au chamottage.

Problèmes possibles	Causes
Défauts d'homogénéité	Mélange mal préparé, particules de trop grande taille, mauvaise diffusion
Taille de grains trop élevée dans la chamotte	Apparition d'une phase liquide (température trop élevée), cristallisation des grains avec grossissement
Nombreuses phases parasites (impuretés)	Défaut de précision des pesées, réaction incomplète (maintien en température trop bref ou température trop basse)
Mauvaise distribution des constituants	Mauvaise homogénéité du mélange, broyage inefficace.
Impuretés extrinsèques	Pollution par le broyeur ou la nacelle, four pollué par des oxydes volatils (Pb, Li, Bi) etc.) ou réaction avec l'humidité atmosphérique

II.4. Second broyage

Le but est de séparer les agglomérats, homogénéiser la poudre qui n'a généralement pas réagi uniformément lors du chamottage, et réduire la taille des particules afin d'augmenter la réactivité de la poudre [13, 14]. Ce broyage est réalisé dans des conditions identiques au premier broyage.

II.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 [9].

Le phénomène de frittage conduit, grâce à des phénomènes de diffusion, à la consolidation et à la densification d'un compact granulaire sous l'effet d'un traitement thermique. Au cours de ce processus, les mécanismes engagés tendent à diminuer l'enthalpie libre du système. Cette diminution se traduit essentiellement par une réduction de l'énergie de surface (surface libre des particules puis surface des pores). De ce fait, le frittage résulte d'abord en la formation de zones de raccordement (appelées ponts ou cous) entre les particules, puis en la disparition progressive de la porosité résiduelle [15].

Le frittage représente la dernière et importante étape de l'élaboration de la céramique. Dans l'industrie, le but pratique du frittage est l'obtention, à la température la plus basse possible d'un matériau polycristallin ayant des dimensions géométriques et une microstructure contrôlées [16].

III. La spectrométrie infrarouge (IR)

La spectrométrie infrarouge (IR) fournit une solution rapide à l'identification d'un composé organique ou les vibrations dans un composé inorganique. Il suffit de vérifier l'identité de chacune des bandes du spectre de référence et du spectre du produit étudié, tracés dans les mêmes conditions d'échantillonnage (gaz, liquide ou solide) [17].

III.1. Principe

Un faisceau de lumière IR traverse l'échantillon à analyser, la lumière transmise par la cellule qui le contient est dispersée par un prisme ou réseau, qui est l'élément essentiel du

monochromateur. Grâce à un détecteur qui transforme le rayonnement en signal électrique, il est ensuite amplifié à l'aide d'un amplificateur. Le spectre IR peut être obtenu à partir d'une substance quelle que soit sa nature physique. Le nombre d'onde exprimé en cm^{-1} est porté en abscisse. La plupart des appareils modernes sont contrôlés par un ordinateur dont le logiciel polyvalent permet une représentation variée des résultats telle que, par exemple, la transmittance en fonction de la longueur d'onde ou encore l'absorbance en fonction du nombre d'onde [18].

III.2. Domaine Infrarouge

L'infrarouge est le domaine classique des molécules organiques donnant des informations sur les groupements fonctionnels présents dans une molécule. Les modes de vibration d'un groupement chimique dépendant fortement du reste de la molécule, chaque molécule produit un spectre d'absorption qui lui est caractéristique, véritable empreinte digitale de la molécule [19]. De ce fait, l'infrarouge est surtout utilisé en analyse qualitative [20]. Le but principal d'utilisation de la spectroscopie IR est d'identifier les groupements fonctionnels, ainsi que certaines bandes caractéristiques dans les composés à base d'oxydes.

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

Le domaine infrarouge entre 4000 et 400cm^{-1} correspond au domaine de vibration des molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. La position des bandes d'absorption dépend en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leurs masses. Alors pour un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier ce matériau [16].

III.4. L'appareillage

Le dispositif expérimental utilisé dans ce travail est un spectromètre à transformée de fourrier (FTIR) de marque Shimadzu FTIR-8400 PC qui est installé au laboratoire de chimie à l'université de Biskra. La méthode utilisée pour la préparation de poudre est celle des pastilles. Elle consiste à mélanger 1 mg de l'échantillon à étudier avec un excès de bromure de potassium (KBr). Le mélange ($300\text{ mg KBr} / 1\text{ mg poudre}$) est ensuite comprimé sous forte pression afin de

former une pastille. Ces pastilles sont séchées dans une étuve pendant une nuit avant analyse car elles sont fortement hygroscopiques.



Figure II.1 : Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier FTIR.

IV. Analyse par DRX

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) sur poudre est une méthode commode pour identifier, différencier les diverses phases d'un mélange et déterminer leur domaine d'existence. La préparation des échantillons semble être un des paramètres essentiels à l'obtention des résultats reproductibles et de bonnes qualités, car les trois informations principales obtenues à partir des données de diffraction sont influencées par l'échantillon [21- 24]:

- La position des raies.
- L'intensité des raies.
- La forme des raies.

IV.1. Principe d'obtention des spectres

La poudre, constituée d'une infinité de grains (cristallites), est bombardée par un faisceau de rayon X monochromatique de longueur d'onde connue produit grâce à une anticathode de

Chapitre II : Techniques expérimentales

cuire. Le rayonnement émis est défini par un système de fentes (fente Soller) et de fenêtre située avant et après l'échantillon. Ce dernier est placé sur un porte échantillon qui tourne d'un mouvement uniforme autour d'un axe situé dans son plan (cercle goniométrique), permettant ainsi d'augmenter le nombre d'orientation possibles des plans réticulaires (hkl).

Les particules étant orientés au hasard, il y aura toujours une famille de plans donnant lieu à la fin à une diffraction, c'est-à-dire pour lesquels la relation de BRAGG est vérifiée.

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

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

θ : Angle de diffraction.

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

n : nombre entier.

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

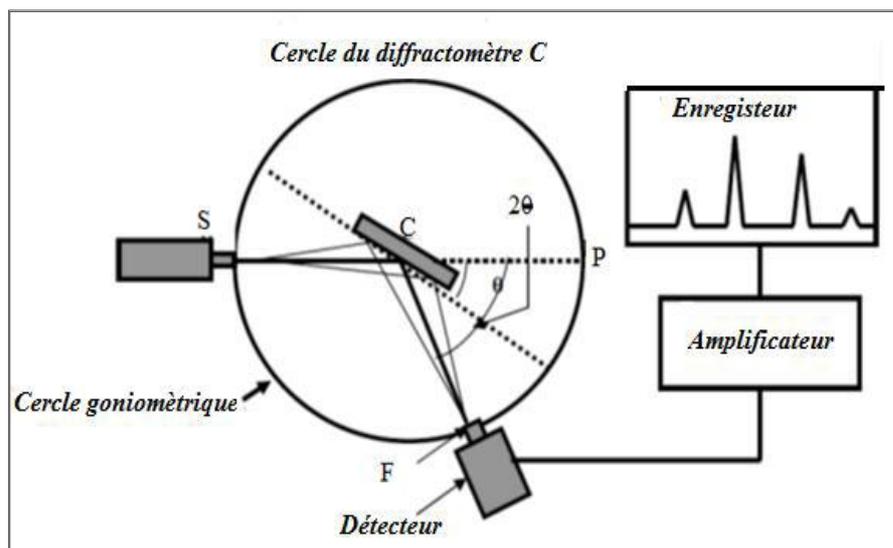


Figure II.2 : Schéma d'un diffractomètre à compteur.

L'acquisition est effectuée par une unité de contrôle et le traitement des diffractogrammes où les spectres s'effectuent à l'aide d'un logiciel basé sur les données des fiches ASTM (American Society for Testing and Materials **2000**), faisant correspondre les distances interarticulaires (d) aux angles (2θ) enregistrés.

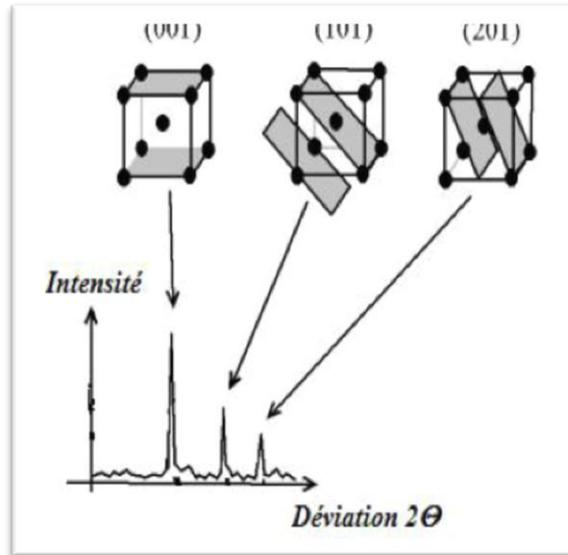


Figure II.3 : Un exemple d'indexation (association d'un pic de diffraction à un plan (hkl)) sur un diffractogramme.

La position de pics de diffraction permet l'identification de structure ou phase cristallines présentes dans l'échantillon analysé. Il faut noter que la poudre doit être finement broyée pour obtenir un diagramme exploitable.

Les spectres de nos poudres calcinées sont réalisés à température ambiante sur un diffractomètre verticale, «Miniflex600» au centre du laboratoire des rayons X de l'université de Biskra. Les profils de raies ont été mesurés à l'aide d'un système automatique de comptage point par point avec un pas de 0.02° . Tous les diagrammes de diffractions sont enregistrés dans le domaine angulaire $20^\circ < 2\theta < 60^\circ$, qui peut être suffisant pour l'identification des différentes phases et en note aussi que le dépouillement utilisé pour l'indexation des différentes raies est l'X'Pert High Score [25].



Figure II.4 : Diffractomètre de type Miniflex600.

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

Dans tous les cas, on considère la valeur de la largeur à mi-hauteur du pic (Fig.II.6). On peut évaluer la taille moyenne des cristallites en appliquant la relation suivante :

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

Avec :

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

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

λ : longueur d'onde du rayonnement X.

FWHM : largeur à mi-hauteur du pic de diffraction à θ .

θ : angle de diffraction.

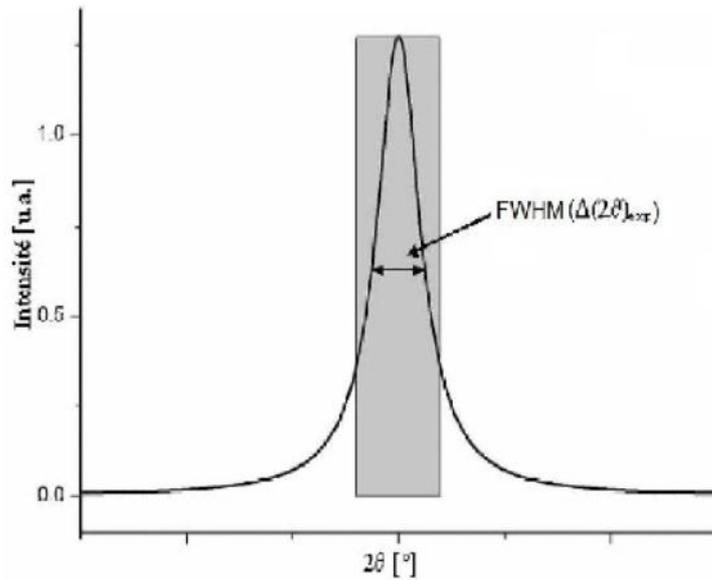


Figure II.5 : Principe de détermination de la grandeur cristallites.

Bibliographie

- [1] **Seung-Eek, Park et Al**, Effect on electrical properties of Barium and Strontium additions, in the Lead Lanthanum Zirconate Stannate Titanate system, J. Am. Ceram. Soc, 80[2]407-12 (1997).
- [2] **B. V. Hiremath, A. I. Kingon, and J. V. Biggers**, Reaction sequence in the formation of Lead Zirconate-Lead Titanate solid solution: Role of Raw Materials, J. Am. Soc, Vol 66, No 11, (1983).
- [3] **S. Venkataramani And J. V. Biggers**. Reactivity of Zirconium in calcining of Lead Zirconate-Lead Titanate composition prepared from mixed oxides. Ceramic Bulletin. Vol 59, No 4, (1980).
- [4] **A. I. Kingon, P. Terblanche And J. B. Clark**, Effect of reactant dispersion on formation of PZT solid solutions. Ceramic international. Vol 8, No 3, (1982).
- [5] **K. Kazuyuki, Et Al**, Détermination of the compositional fluctuation in the perovskite ternary system $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3\text{-Pb}(\text{Mg}_{\frac{1}{3}}\text{Ta}_{\frac{2}{3}})\text{O}_3$, J. Am. Ceram. Soc 71[10], P 444-446, (1988).
- [6] **S. Sunao**, Sintering of piezoelectric ceramics with CO_2 Laser, Jpn. J. Appl. Phys. Vol 31, P 3037-3040, (1992).
- [7] **A. P. Singh, Et Al**, Low-Temperature synthesis of chemically homogeneous Lead Zirconate Titanate (PZT) powders by a Semi-Wet Method, Journal of materials Science, 28, P 5050-5055, (1993).
- [8] **K. Adaika**, «SYNTHESE ET CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE DES OXYDES La $\text{Cr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ », thèse de doctorat, Université Mohamed khider, Biskra, Algérie, (2015).
- [9] **F. Kahoul**, « Elaboration et caractérisation de céramiques PZT dopé et détermination de la frontière morphotropique (FMP) », thèse de doctorat, Université Mohamed khider, Biskra, Algérie, (2013).
- [10] **J. M. Hassonne**, Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique, French Edition, Oct. 2002, pp. 98- 99.

- [11] **J. M. Hassonne, J. L. Barton, P. Bowen, C. P. Carry**, Céramiques et verres, Presses polytechniques et universitaires, EPFL (Lausanne- Suisse), Oct. 2005.
- [12] **H. Mostaghaci, and R.J. Brook. Ceram. Trans. J**, Vol 84, p 203, (1985).
- [13] **J. M. Haussonne**, Technique de l'ingénieur, E1820-2 (1996).
- [14] **J. M. Haussonne**, Céramique pour l'électronique et l'électrotechnique, presses polytechniques et universitaires Romandes, (2002).
- [15] **A.C. Bravo**, « Elaboration de céramiques transparentes de Yb:Sc₂O₃ pour applications laser », thèse de doctorat, Université de Limoges, France (2008).
- [16] **M. Abba**, « Synthèse, caractérisation et étude Des propriétés Piézo-électriques des céramiques de type PZT: $Pb_{1-y}La_y [Zr_x Ti_z (Mo_{\frac{1}{3}} In_{\frac{2}{3}})_{1-(x+y)}]_{1-\frac{y}{4}} O_3$ », thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra, Algérie(2013).
- [17] **C. Valot, N. Floquet, M. Mensnier et J.C. Niepce**, Journal de physique iv, colloque c4, supplément au journal de physique III, volume 6, juillet 1996 « diffraction des rayons x par un polycristallin et microstructure en domaines ferroélectriques ».
- [18] **N.B. Colthup, L.H. Daly et S.E. Wiberley**, introduction to infrared and raman spectroscopy, 3e éd. new york: academic press, (1990).
- [19] **A. Benosman**, mémoire de Magister chimie, cristalochimie « préparation d'azostructures et analyse par diffraction RX d'un chlorophenylazo- β- naphthol, Constantine, (2009).
- [20] **G. Socrates**, « infrared characteristic group frequency », ed., wiley interscience, p. (17, 73) 1980.
- [21] **R. Ouahes**, Elements de radiocristallographie, 1984.
- [22] **R. Zachariaz, J. Ilczuc and D. Bochenek**, Influence of the technology conditions on the mechanical and dielectric properties of the PZT- base piezoceramics trasducers solid state phenomens, Vol.89, 2003, pp.303- 308.
- [23] **D. Louer, E. J. Mittemeijer**, Powder diffraction in materials science, UMR 6511, CNRS, Rennes (France), 2000.

[24] **G. Berti, R. Deihez, S. Norval, B. Perplinski, E. Tolle, J. Verollet**, Standardisation of X-ray Powder diffraction methods, mater. Scien. From, Vol. 443- 444, 2004, pp. 31- 34.

[25] **H. Menasra**, «Influence de la température de frittage sur les propriétés structurales, diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire:

$\text{Pb}_{0.95}(\text{La}_{1-z}, \text{Bi}_z)_{0.05}[(\text{Zr}_{0.6}, \text{Ti}_{0.4})_{0.95}(\text{Mn}_{\frac{1}{3}}, \text{Sb}_{\frac{2}{3}})_{0.05}]\text{O}_3$ », thèse de doctorat, Université

Mohamed Khider, Biskra, Algérie(2015).

Chapitre III : Synthèse et caractérisation de la solution solide: (Na_{0.5}, Bi_{0.5})_x Ba_{0.9-x} Mg_{0.1} Ti O₃

I. Introduction

En général, la synthèse de la céramique fait intervenir de nombreuses étapes qui peuvent être rassemblées en quatre parties [1] :

- Synthèse ou préparation de poudre
- Calcination ou chamottage
- Mise en forme
- Frittage

Ce chapitre présente les différentes étapes de la synthèse des poudres de BT par la méthode classique (solide –solide). Les différentes techniques de caractérisation sont aussi présentées (l'analyse des composés par l'infrarouge FTIR, La caractérisation des phases par la diffraction des rayons X).

La formule chimique de nos échantillons que nous avons choisie pour cette étude est : (Na_{0.5}, Bi_{0.5})_x Ba_{0.9-x} Mg_{0.1} TiO₃. On va comparer les résultats obtenus avec celle de la solution solide Ba_{0.9}Mg_{0.1}TiO₃ qui a été préparé l'année passée pour voir l'effet de l'addition d'une petite quantité de Na et Bi sur la structure de la solution.

II. Procédé d'élaboration

II.1. Matières premières (Produits de départ)

Elles sont constituées d'oxydes. Une poudre idéale peut être décrite comme étant formée de grains de petite taille, de forme régulière, avec une répartition de taille très étroite. La pureté ainsi que celle d'éventuels ajouts est contrôlés et présentées dans le tableau. (III.1)

Tableau III.1 : Nature et pureté des produits utilisés dans nos synthèses

Oxyde	Masse molaire (g/mol)	Degrée de pureté (%)
BaCO ₃	197.33	99
TiO ₂	123.22	99
MgO	40.30	98
Na ₂ CO ₃	105.988	99.8
Bi ₂ O ₃	465.959	99

II.2. Synthèse

Les solutions solides étudiées ont été élaborées par réaction chimique à l'état solide. Elles sont pesées dans les proportions stœchiométriques correspondant à la composition (cationique et anionique) nominale désirée. Les mesures des propriétés diélectriques et piézoélectriques des matériaux céramiques de type BT demandent une préparation spéciale qui permet d'obtenir des échantillons denses, homogènes, dépourvus de casseurs et présentant des faces bien lisses [2].

La fabrication des céramiques se fait en plusieurs étapes comme en peut voir l'organigramme présenté la figure(III.1).

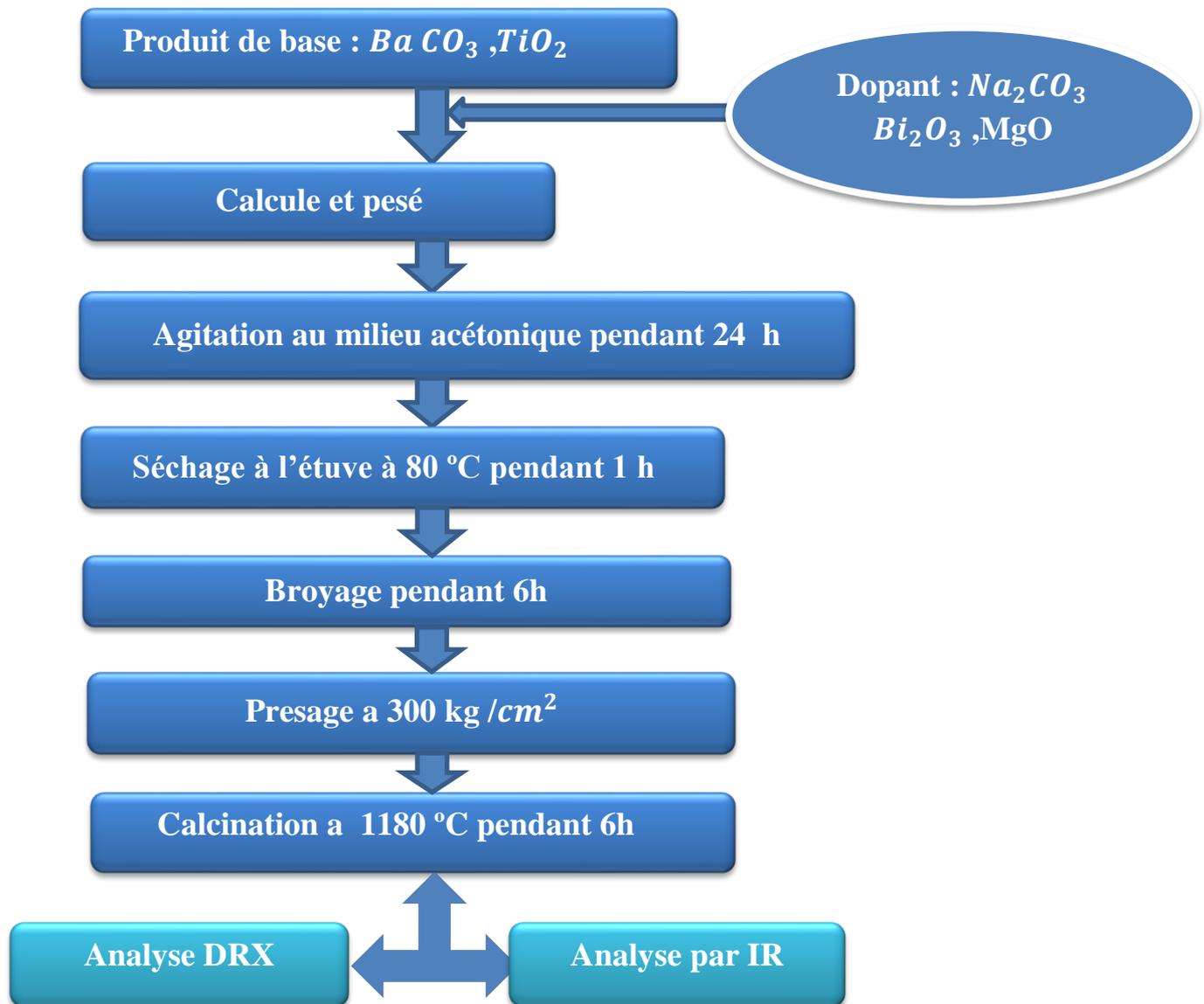


Figure III.1 : Organigramme générale montrant les étapes de préparation des échantillons.

Chapitre III : Synthèse et caractérisation de la solution solide: $(\text{Na}_{0.5}, \text{Bi}_{0.5})_x \text{Ba}_{0.9-x} \text{Mg}_{0.1} \text{TiO}_3$

II.2.1. Préparation des poudres

L'élaboration des poudres se fait en trois principales étapes :

➤ Mélange et Broyage

La première étape est de rassembler les matières premières nécessaires à la fabrication de la céramique. Elles se présentent sous la forme de poudres constituées d'oxydes (tableau III.1).

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



Figure III.2: Agitation par un agitateur magnétique.

Le mélange est ensuite séché pendant deux heures à 80°C dans une étuve (figure III.3). Il faut noter que notre choix de l'acétone s'est basé sur le fait que ceci possède un point d'évaporation bas, ce qui facilite le séchage et ne réagit avec aucun produit du mélange [3,4].

Chapitre III : Synthèse et caractérisation de la solution solide:
 $(\text{Na}_{0.5}, \text{Bi}_{0.5})_x \text{Ba}_{0.9-x} \text{Mg}_{0.1} \text{TiO}_3$



Figure III.3 : Etuve.

Enfin, la poudre est broyée dans un mortier en verre pendant six heures (**figure III.4**); le broyage a pour but d'obtenir une granulométrie la plus fine possible.



Figure III.4 : Broyage par mortier en verre.

Chapitre III : Synthèse et caractérisation de la solution solide: $(\text{Na}_{0.5}, \text{Bi}_{0.5})_x \text{Ba}_{0.9-x} \text{Mg}_{0.1} \text{TiO}_3$

➤ Mise en forme et calcination

Elle permet la formation d'un disque de la céramique étudiée à l'aide d'un moule et d'une presse. Les pastilles obtenues à la sortie du moule, sont de forme cylindrique, de diamètre d'environ 13 mm et d'épaisseur variable selon la force appliquée.

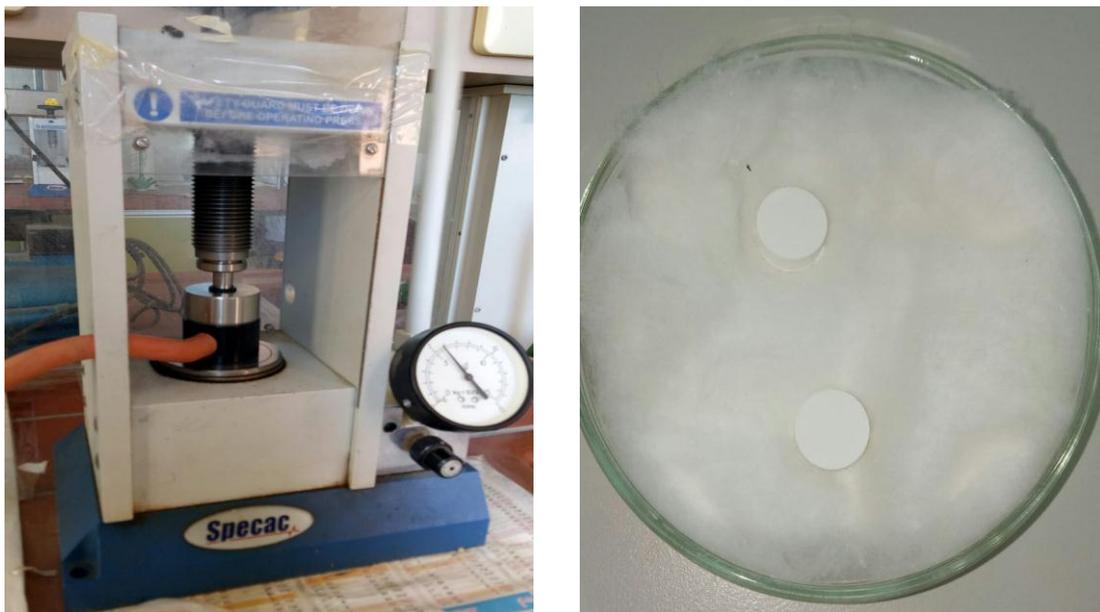


Figure III.5 : Outil de compactage.

Ensuite, la calcination qui consiste à faire subir aux échantillons placés dans des creusets en alumine un cycle thermique au cours duquel les composés vont réagir et former la phase cristalline désirée (BT). Cette calcination préliminaire à 1180°C est effectuée pendant 6 heures dans un four programmable (Nabertherm-D 2804-Lilienthal/Bremen) avec une vitesse de chauffage de 2°C/min (**figure III.6**).

Chapitre III : Synthèse et caractérisation de la solution solide:
 $(\text{Na}_{0.5}, \text{Bi}_{0.5})_x \text{Ba}_{0.9-x} \text{Mg}_{0.1} \text{TiO}_3$



Figure III.6: Outil de calcination.

On note que le cycle thermique de calcination de la solution solide **BT** broyée est motionné dans la (figure II.7) suivante :

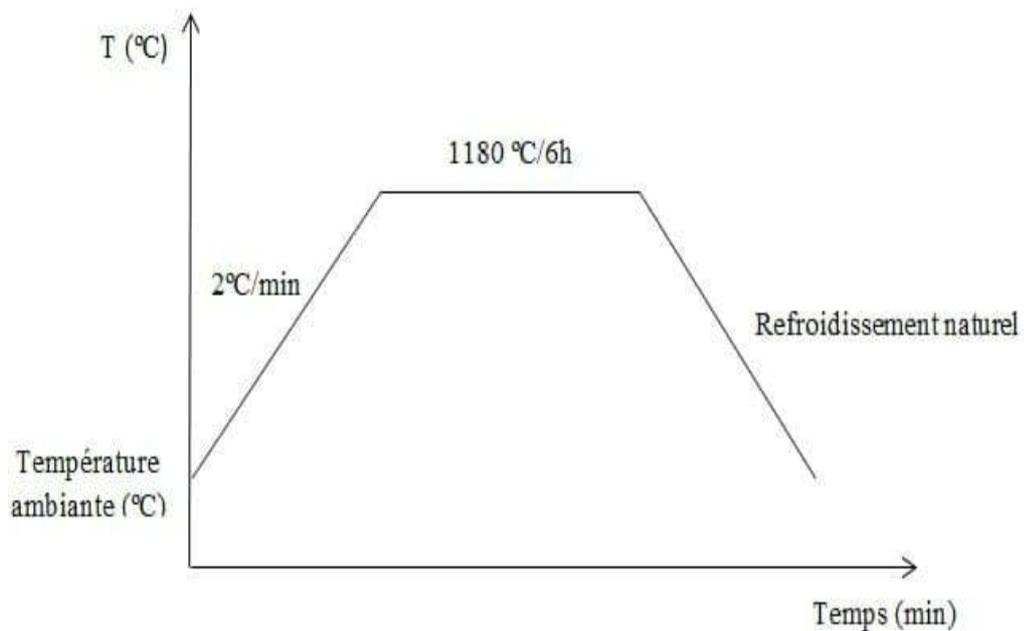


Figure III.7 : schéma de cycle thermique de calcination.

III. Caractérisation structurales des poudres calcinées

III.1. Analyse par spectrométrie infrarouge(IR)

La spectroscopie Infrarouge à Transformé de fourrier (ou FTIR : Fourier transformed Infra Red Spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé.

Dans les solides inorganique, l'étude des phénomènes d'adsorption en infrarouge permet d'identifier certains groupements, dans notre cas (oxydes) les bonds B-O et O-B-O de la structure ABO_3 [5], apporte des informations structurales à partir de leurs propriétés vibrationnelle. L'étude par spectroscopie Infrarouge a Transformé de fourrier a été effectuée sur les poudres $(\text{Na}_{0.5}, \text{Bi}_{0.5})_x \text{Ba}_{0.9-x} \text{Mg}_{0.1} \text{TiO}_3$ calcinées à 1180°C .

Les échantillons sont sous forme de pastille, préparées à base de KBr (0,2g) avec faible quantité de poudre calcinée (0,001 g).

Les échantillons calcinés à 1180°C , pendant 6h donnent les spectres suivants :

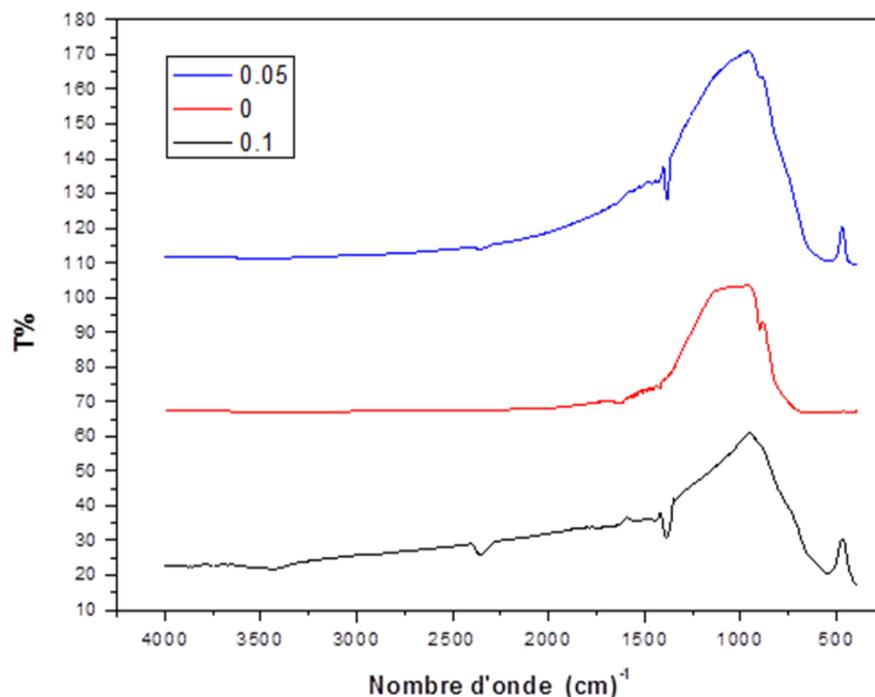


Figure III.8 : Spectre d'absorption IR pour les différentes compositions $(\text{Na}_{0.5}, \text{Bi}_{0.5})_x \text{Ba}_{0.9-x} \text{Mg}_{0.1} \text{TiO}_3$ calcinés à 1180°C

Chapitre III : Synthèse et caractérisation de la solution solide: (Na_{0.5}, Bi_{0.5})_x Ba_{0.9-x} Mg_{0.1} Ti O₃

Donc d'après cette figure, on remarque que les spectres presque ont la même forme, on a observé une bande de forte intensité entre 450 – 650 cm⁻¹ attribuée aux vibrations d'élongation de B-O de la structure pérovskite ABO₃ [6]. Ce qui confirme la formation et la stabilisation de la structure pérovskite à 1180 °C. Une bande à 1385 cm⁻¹ et une autre à 2363 cm⁻¹ peut être attribué à des espèces de surface carbonatée présenté à la surface de la pastille l'origine de cette contamination est probablement la pollution en hydrocarbure de l'atmosphère [7].

III.2. Caractérisation par diffraction de Rayon X (DRX)

Les diffractogrammes de RX des composés (Na_{0.5}, Bi_{0.5})_x Ba_{0.9-x} Mg_{0.1} TiO₃ avec x= 0 ; 0.05 ; 0.1 (la composition avec x = 0 a été réalisé l'année passée) qui sont élaboré par voie solide à 1180°C pendant 6h sont présentés sur la figure III.9. Les solutions solides synthétisées présentent des diagrammes de rayons X de matériaux bien cristallisés (pics intenses). L'analyse de ces spectres par la comparaison entre les fiches ASTM N° (01-074-1957, 01-086-1569) de la pérovskite BaTiO₃ et les diagrammes de diffraction obtenus montre que nos poudres cristallisent dans une phase de type pérovskite pur, sans présence de phase secondaire sauf la composition avec 10% de dopage elle contient des traces de BaCO₃ (pic situé à 2θ = 24.3°).

Chapitre III : Synthèse et caractérisation de la solution solide:
 $(\text{Na}_{0.5}, \text{Bi}_{0.5})_x \text{Ba}_{0.9-x} \text{Mg}_{0.1} \text{TiO}_3$

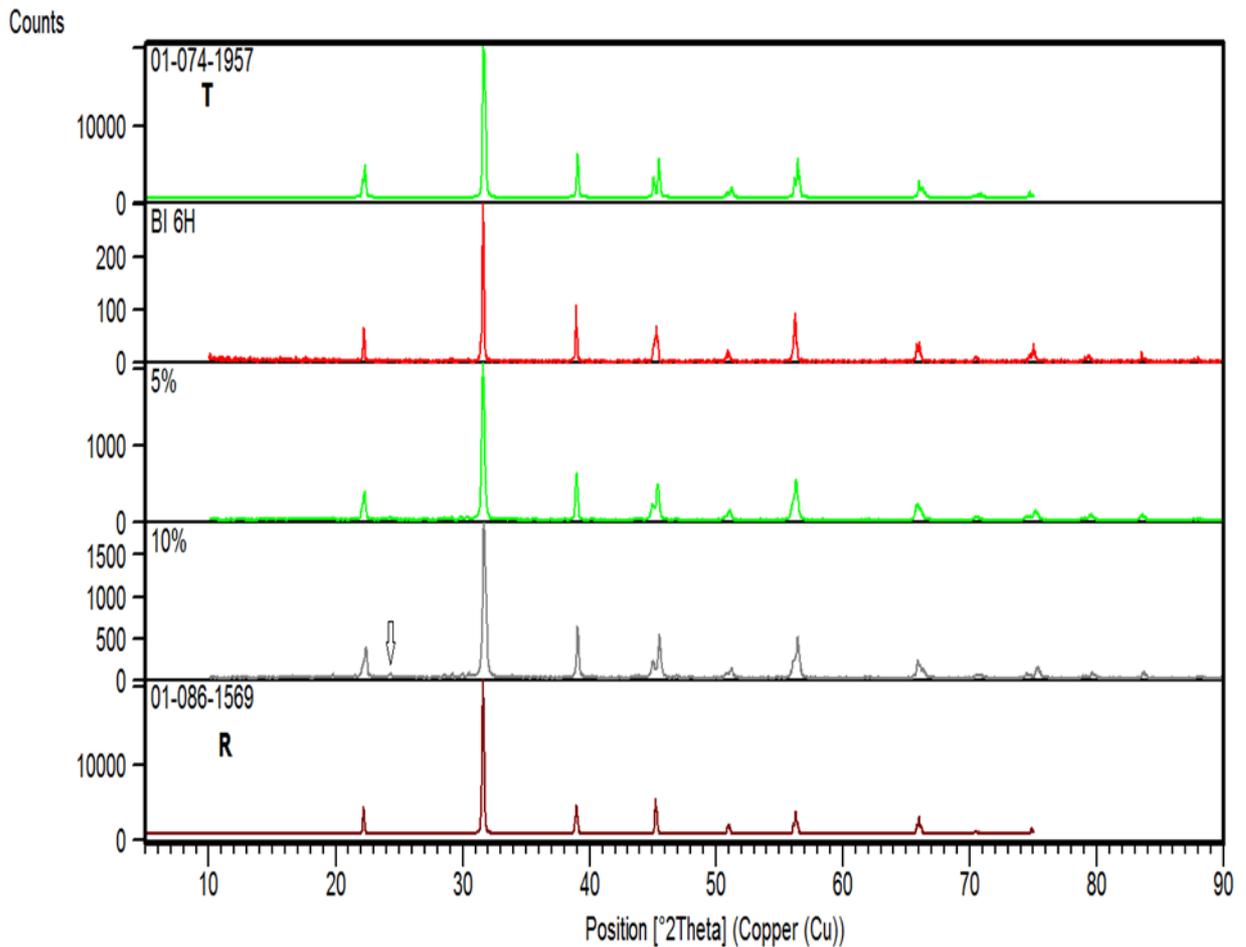


Figure III.9 : Comparaison des diffractogrammes de RX des composés $(\text{Na}_{0.5}, \text{Bi}_{0.5})_x \text{Ba}_{0.9-x} \text{Mg}_{0.1} \text{TiO}_3$ avec celui des fiches ASTM.

D'après les références [8] la phase quadratique est caractérisée par deux pic simples : le premier à $2\theta = 40^\circ$ correspondant au plan cristallin (111), le second à environ $2\theta = 45^\circ - 47.5^\circ$ caractéristique de deux plans cristallins (002) et (200). Alors pour $x=0$ (figure III.10), on note la présence de une raie large située à environ $2\theta = 44^\circ - 47^\circ$ correspond chevauchement des deux pics (200) et (002) caractéristiques de la phase quadratique. Lorsque le taux de dopage augmente les deux pics caractéristiques de la phase quadratique se séparent.

Chapitre III : Synthèse et caractérisation de la solution solide:
 $(\text{Na}_{0.5}, \text{Bi}_{0.5})_x \text{Ba}_{0.9-x} \text{Mg}_{0.1} \text{TiO}_3$

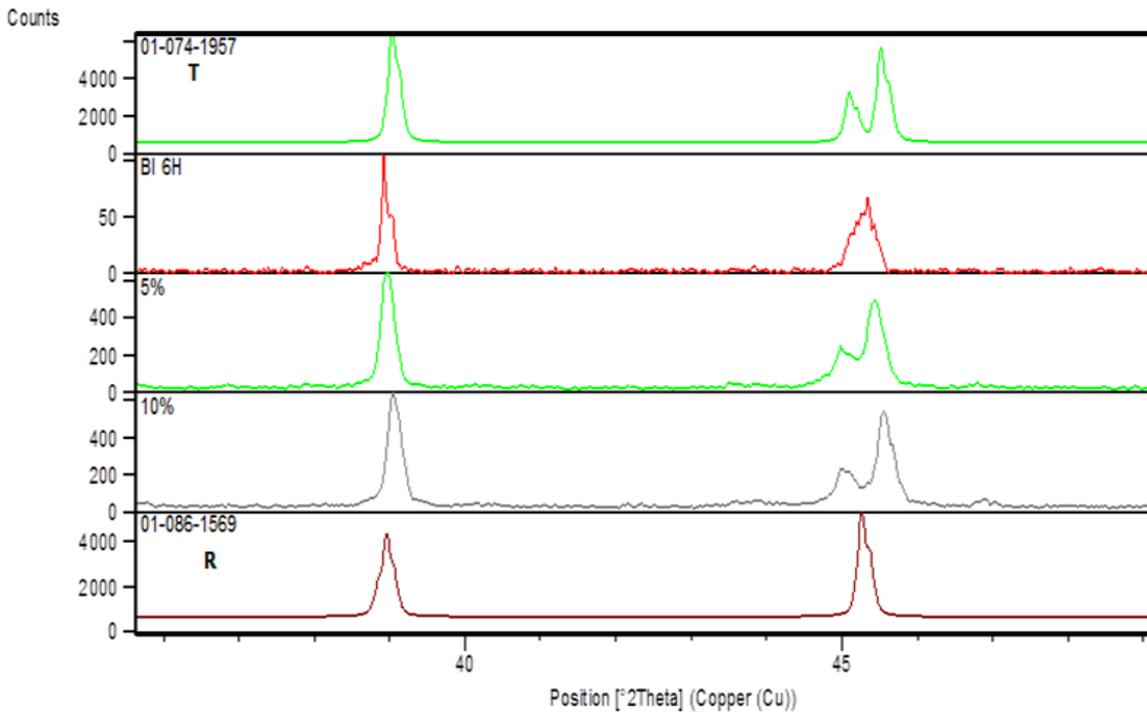


Figure III. 10 : Diagrammes de diffraction des rayons X dans les gammes d'angles de diffraction 2θ de 36-49°.

Donc on constate que l'introduction du taux de dopage jusqu'à 10% n'agit pas sur le type de structure, mais l'ajoute de 10% de dopage retardé la formation finale du composé. D'autres données extraites à partir de ces résultats de diffraction, c'est que la substitution de l'élément Ba^{+2} (1,61 Å) par les éléments Bi^{+3} et Na^{+} ayant des rayons ioniques plus petits (1,17 Å et 1,39 Å respectivement) provoque le déplacement des positions des réflexions (**figure III. 11**) vers les hauts angles (2θ). Par conséquent conduit à une diminution de volume de la maille.

Chapitre III : Synthèse et caractérisation de la solution solide:
 $(\text{Na}_{0.5}, \text{Bi}_{0.5})_x \text{Ba}_{0.9-x} \text{Mg}_{0.1} \text{TiO}_3$

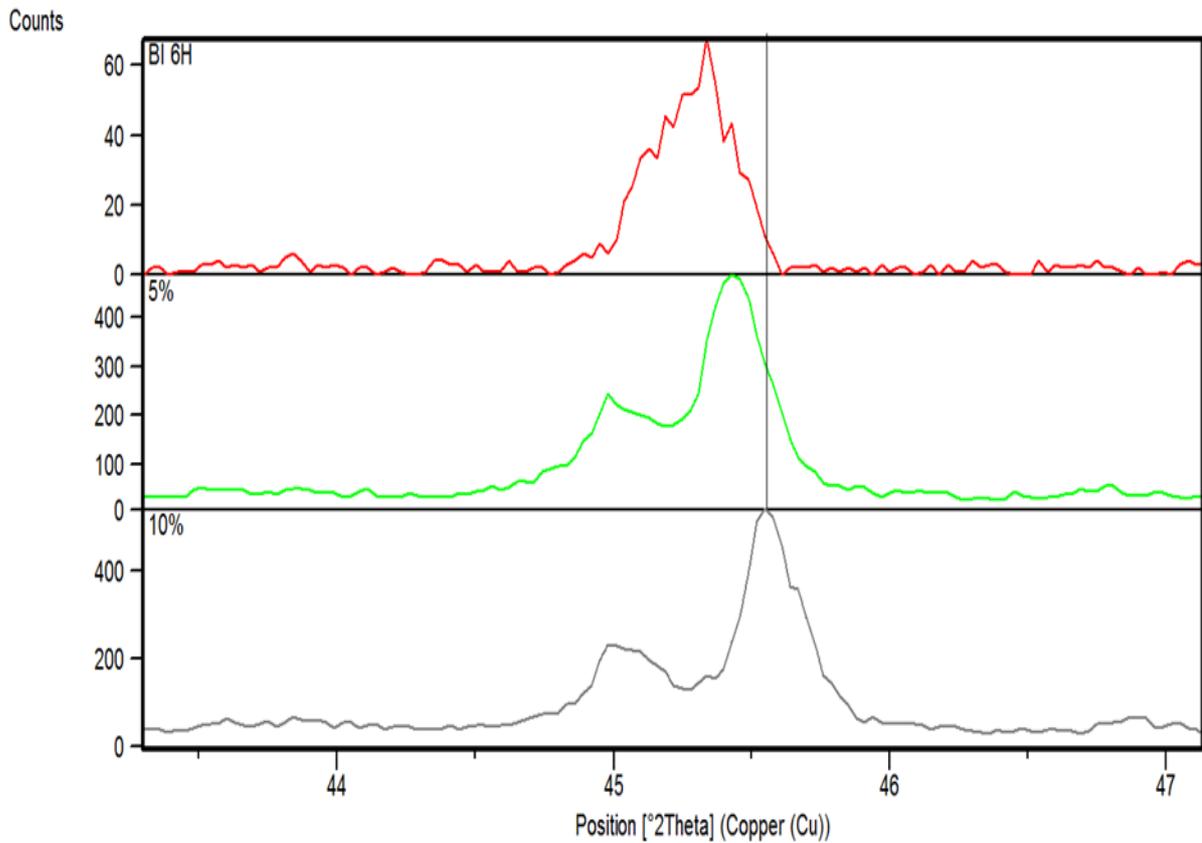


Figure III.11 : Zoom de pic dans l'intervalle [44°,47°]

III.2.1. Evolution des paramètres de maille

Pour mettre en évidence, l'influence des dopants sur l'état structural de $\text{Ba}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{TiO}_3$, nous avons calculé les paramètres de mailles a et c , par l'utilisation du programme Celref. L'évolution des paramètres a et c ainsi que de leur rapport c/a (quadracité), pour les taux de dopages étudiés, est illustré dans le tableau 2.

**Chapitre III : Synthèse et caractérisation de la solution solide:
(Na_{0.5}, Bi_{0.5})_x Ba_{0.9-x} Mg_{0.1} Ti O₃**

Tableau III.2: Paramètres a et c, le rapport c/a et le volume de la maille des composés étudiés.

Taux de dopage (%)	Paramètres de maille		Quadracité (c/a)	Volume (Å ³)
	c(Å)	a (Å)	c/a	
X				
0	4.0204	4.0017	1.0013	64.38
5	4.0266	3.9938	1.0082	64.23
10	4.0293	3.9847	1.011	63.98

L'évolution de la quadracité c/a, montre que plus le taux de dopage augmente plus la tétragonalité de la phase augmente et s'accompagne d'une augmentation de paramètre c_T et diminution de paramètre a_T et le volume de la maille.

III.2.2. Détermination de la taille moyenne des cristallites (Equation de Scherrer)

La taille moyenne des cristallites est calculée par l'équation de Debye-Scherrer. Les spectres de diffractions des rayons X ont été exploités pour déterminer la taille moyenne des cristallites. Vu que les doublements de pics de DRX, qui sont caractéristiques de la phase quadratique, ne sont pas toujours bien observables et qui changent en fonction du taux de dopant, on s'est basé sur le pic (111) qui n'est pas un doublet et qui se trouve autour de l'angle 2θ = 31°, pour déterminer la taille moyenne des cristallites de nos poudres (**tableau III.3**).

Tableau III.3: Taille moyenne des cristallites et la largeur à mi-hauteur des composés étudiés.

X%	FWHM	Taille moyenne des cristallites (nm)
0	0.1476	55.9613
5	0.2657	31.0844
10	0.2066	39.983

Chapitre III : Synthèse et caractérisation de la solution solide:
 $(\text{Na}_{0.5}, \text{Bi}_{0.5})_x \text{Ba}_{0.9-x} \text{Mg}_{0.1} \text{TiO}_3$

Les résultats du Tableau **III.3**, révèlent que les cristallites des différentes compositions ont toutes des tailles nanométriques et que l'ajoute des dopants fait diminuer leurs tailles. La valeur minimale est obtenue pour $x = 5 \%$.

Bibliographies

- [1] **L.J. Zivkovic, B. Stojanovic, C. R. Foschini, V. Paunovic, D. Mancic**, Effects of Powder preparation and Sintering Science of sintering procedure on microstructure and dielectric properties of PLZT ceramics, 35,2003, pp.133-1400.
- [2] **S.HADJADJ**, Elaboration et caractérisation d'un nouveau matériau céramique piézoélectrique $(1-x-y) \text{Pb} (\text{Nd}_{\frac{1}{2}} \text{Nb}_{\frac{1}{2}}) \text{O}_{3-x} \text{PbZrO}_{3-y} \text{PbTiO}_3$, Magistère en Chimie, Université de Kasdi Merbah, Ouargla (2012).
- [3] **J. M. Haussonne**, Technique de l'ingénieur, E1820-2 (1996).53.
- [4] **J.M.Haussonne**, Céramique pour l'électronique et l'électrotechnique, presses polytechniques et Universitaires Romandes, (2002).
- [5] **G. Pecchi et ses coll**, "Structural ,magnetic and catalytic properties of perovskite type mixed oxides $\text{La Mn}_{1-y} \text{Co}_y \text{O}_3$ ($y=0.0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.0$) ", J of Mol .Ctaly. A., Chem. 282, 2008, pp. 158-166.
- [6] **Doreir BENZEBEIRI**, Synthèse, étude structural et caractérisations des céramiques PZT de type pérovskite $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x [(\text{Zr}_{0.53}, \text{Ti}_{0.47})_{0.75}\text{Sb}_{0.25}]\text{O}_3$, Mémoire de magistère, Université de Constantine, 2012.
- [7] **I. Talha**, Synthèse et caractérisation structurale d'un composé de type PBZT –PMI, Mémoire de master, Université de Biskra, 2017.
- [8] **H. LIDJICI**, Etude, élaboration et caractérisation de céramiques piézoélectriques, Thèse de Doctorat, Université Mentouri-Constantine, 2011.

Conclusion Générale

Le travail effectué durant ce présent mémoire s'inscrit dans le cadre de l'étude des 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 $(\text{Na}_{0.5}, \text{Bi}_{0.5})_x \text{Ba}_{0.9-x} \text{Mg}_{0.1} \text{TiO}_3$ avec $x=0,05 ; 0,1 ; 0$ afin d'obtenir des matériaux piézoélectriques exempts de plomb susceptibles de remplacer le PZT et voire l'effet de l'addition d'une petite quantité de Na et Bi sur la structure de ces échantillons.

Les solutions solides étudiées ont été élaborées par réaction chimique à l'état solide. Un traitement thermique a été appliqué sur ces compositions à température de calcination 1180°C , avec une vitesse de chauffage $2^\circ\text{C}/\text{min}$ et un temps de maintien 6h.

Deux analyses sont utilisées pour l'identification structurale qui sont la diffraction des rayons X (DRX) et l'analyse IR.

L'analyse IR pour les différentes compositions calciné à 1180°C montre une bande de forte intensité entre $450 - 650 \text{ cm}^{-1}$ attribuée aux vibrations d'élongation de B-O de la structure pérovskite ABO_3 . Ce qui confirme la formation et la stabilisation de la structure pérovskite à 1180°C .

La caractérisation par DRX montre que nos poudres cristallisent dans une phase de type pérovskite pur, sans présence de phase secondaire sauf la composition avec 10% de dopage elle contient des traces de BaCO_3

L'introduction d'un taux de dopage jusqu'à 10% n'agit pas sur le type de structure (elle est toujours quadratique) mais l'ajoute de 10% de dopage retardé la formation finale du composé. D'autres données extraites à partir de ces résultats de diffraction, c'est que la substitution de l'élément Ba^{+2} ($1,61 \text{ \AA}$) par les éléments Bi^{+3} et Na^+ ayants des rayons ioniques plus petits ($1,17 \text{ \AA}$ et $1,39 \text{ \AA}$ respectivement) provoque le déplacement des positions des

Conclusion Générale

réflexions vers les hauts angles (2θ). Par conséquent l'augmentation du taux de dopage conduit à une diminution de volume de la maille, de paramètre a_T et une augmentation de paramètre c_T .

Les cristallites des différentes compositions ont toutes des tailles nanométriques et l'ajoute des dopants fait diminuer leurs tailles. La valeur minimale est obtenue pour $x = 5\%$.

Sommaire

Liste des figures	I
Liste de tableaux	II
Introduction Générale	1
Bibliographie	3

Chapitre I : Généralités

I. Introduction	4
II. La piézoélectricité	4
III. Les pérovskites	6
III.1 Définition	6
III.2 Description de la structure pérovskite	6
III. 3 Distorsions de la structure idéale	8
IV. Critères de stabilité de la structure pérovskite	9
IV.1 Condition d'électronneutralité	9
IV.2 Condition Stœchiométrique	10
IV.3 Condition Géométrique	10
V. Matières premières des céramiques piézoélectriques	11
V.1. Le dioxyde de Titane TiO_2	11
V.2. Carbonate de baryum $BaCO_3$	11
V.3. Carbonate de sodium Na_2CO_3	11
V.4. L'oxyde de bismuth Bi_2O_3	11
V.5. L'oxyde de Magnésium MgO	12
VI. Généralités sur les céramiques de type BZT	12
VI.1. Le titanate de Baryum $BaTiO_3$ (BT)	12

VI.1.1. Les propriétés structurales	12
VII. Applications des matériaux piézoélectriques	14
Bibliographie	16

Chapitre II : Techniques expérimentales

I. Introduction	18
II. La méthode céramique	18
II.1. Matières premières	19
II.2. Mélange et broyage	19
II.3. Calcination	20
II.4. Second broyage	21
II.5. Frittage	21
III. La spectrométrie infrarouge (IR)	21
III.1. Principe	21
III.2. Domaine Infrarouge	22
III.4. L'appareillage	22
IV. Analyse par DRX	23
IV.1. Principe d'obtention des spectres	23
Bibliographie	28

Chapitre III : Synthèse et caractérisation de la solution solide:



I. Introduction	31
II. Procédé d'élaboration	31
II.1. Matières premières (Produits de départ)	31
II.2. Synthèse	32
II.2.1. Préparation des poudres	33
III. Caractérisation structurales des poudres calcinées	37
III.1. Analyse par spectrométrie infrarouge(IR)	37

III.2. Caractérisation par diffraction de Rayon X (DRX)	38
III.2.1. Evolution des paramètres de maille	41
III.2.2. Détermination de la taille moyenne des cristallites (Equation de Scherrer)	42
Bibliographie	44
Conclusion Générale	45

Liste des figures

Figure I.1: Effet piézoélectrique directe	5
Figure I.2 : Effet piézoélectrique inverse.	6
Figure I.3 : Maille élémentaire de la structure pérovskite ABO_3 .	7
Figure I.4 : Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres.	8
Figure I.5: Directions des déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre.	9
Figure I .6 : Transitions successives du $BaTiO_3$.	13
Figure I .7: Phases quadratique et cubique dans le $BaTiO_3$.	13
Figure I .8 : ultrason dentaire.	14
Figure I .9 : Nettoyeur à ultrasons 3L.	14
Figure I .10 : allume gaz.	15
Figure I .11 : microphone.	15
Figure II.1 : Spectromètre infrarouge a transformée de Fourier FTIR.	23
Figure II.2 : Schéma d'un diffractomètre à compteur.	24
Figure II.3 : Un exemple d'indexation (association d'un pic de diffraction à un plan (hkl)) sur un diffractogrammes.	25
Figure II.4 : Diffractomètre de type Miniflex600.	26
Figure II.5 : Principe de détermination de la grandeur cristallites.	27
Figure III.1 : Organigramme générale montrant les étapes de préparation des échantillons	32
Figure III.2: Agitation par un agitateur magnétique.	33
Figure III.3 : Etuve.	34
Figure III.4 : Broyage par mortier en verre.	34
Figure III.5 : Outil de compactage.	35
Figure III.6: Outil de calcination.	36
Figure III.7 : schéma de cycle thermique de calcination	36

Figure III.8: Spectre d'absorption IR pour les différentes compositions (Na _{0.5} ,Bi _{0.5}) _x Ba _{0.9-x} Mg _{0.1} TiO ₃ calcinés à 1180°C	37
Figure III.9 : Comparaison des diffractogrammes de RX des composés (Na _{0.5} , Bi _{0.5}) _x Ba _{0.9-x} Mg _{0.1} TiO ₃ avec celui des fiches ASTM.	39
Figure III.10: Diagrammes de diffraction des rayons X dans les gammes d'angles de diffraction 2θ de 36-49°.	40
Figure III.11 : Zoom de pic dans l'intervalle [44°,47°]	41

Liste de tableaux

Tableau II.1: Problèmes possibles liés au chamottage.	20
Tableau III.1 : Nature et pureté des produits utilisés dans nos synthèses	31
Tableau III.2: Paramètres a et c , le rapport c/a et le volume de la maille des composés étudiés.	42
Tableau III.3: Taille moyenne des cristallites et la largeur à mi-hauteur des composés étudiés.	42

Résumé

Ce travail concerne l'étude de la solution $(\text{Na}_{0.5}, \text{Bi}_{0.5})_x \text{Ba}_{0.9-x} \text{Mg}_{0.1} \text{TiO}_3$ avec $x=0,05 ; 0.1 ; 0$, appartenant à la famille de composé cristallin du type BT. L'objectif de cette étude est l'élaboration d'un matériau sans plomb par voie solide et voire l'effet de l'addition d'une petite quantité de Na et Bi sur la structure de la solution.

Les solutions solides étudiées ont été élaborées par réaction chimique à l'état solide. Un traitement thermique a été appliqué sur ces compositions à température de calcination 1180°C , avec une vitesse de chauffage $2^\circ\text{C}/\text{min}$ et un temps de maintien 6h.

Les analyses de DRX et IRFT confirme que le matériau obtenu est de structure pérovskite pure, sans présence de phase secondaire sauf la composition avec 10% de dopage elle contient des traces de BaCO_3 et L'introduction d'un taux de dopage jusqu'à 10% n'agit pas sur le type de structure (elle est toujours quadratique) mais l'ajoute de 10% de dopage retardé la formation finale du composé. D'autres données extraites à partir de ces résultats de diffraction, c'est que l'augmentation du taux de dopage conduit à une diminution de volume de la maille, de paramètre a_T et une augmentation de paramètre c_T . Les cristallites des différentes compositions ont toutes des tailles nanométriques et l'ajoute des dopants fait diminuer leurs tailles. La valeur minimale est obtenu pour $x = 5\%$.

Mots clés : Calcination, BT, Structure Pérovskite, Céramique piézoélectrique.

Abstract

This work concerns the study of the solution $(\text{Na}_{0.5}, \text{Bi}_{0.5})_x \text{Ba}_{0.9-x} \text{Mg}_{0.1} \text{TiO}_3$ with $x = 0,05; 0.1; 0$, belonging to the crystalline compound family of type BT. The objective of this study is the development of a solid lead-free material and even the effect of the addition of a small amount of Na and Bi on the structure of the solution.

The solid solutions studied were developed by chemical reaction in the solid state. Heat treatment was applied to these compositions at 1180°C calcination temperature, with a heating rate of $2^\circ\text{C}/\text{min}$ and a holding time of 6h.

The analyzes of DRX and IRFT confirm that the obtained material is of pure perovskite structure, without presence of secondary phase except the composition with 10% doping it contains traces of BaCO_3 and the introduction of a doping rate up to 10% does not affect the type of structure (it is always quadratic) but adds 10% doping delayed final formation of the compound. Other data extracted from these diffraction results is that the increase in the doping rate leads to a decrease in the volume of the mesh, of parameter a_T and an increase of parameter c_T . The crystallites of the different compositions all have nanometric sizes and the addition of dopants decreases their sizes. The minimum value and obtained for $x = 5\%$.

Key words: Calcination, BT, Perovskite structure, piezoelectric ceramic.