



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des sciences et de la technologie
Department de chimie industrielle

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences et Techniques
Filière : Génie des procédés
Spécialité : Génie des procédés de l'environnement

Réf. :

Présenté et soutenu par :
Soufi Attia

Le : lundi 8 juillet 2019

Synthèse et caractérisation morphologique de matériau BT dopé

Jury :

Dr. K. DEGHECHE	MCA	Université de Biskra	Président
Dr. H.MENASRA	MCA	Université d'appartenance	Rapporteur
Dr. Z.ALMI	MCB	Université d'appartenance	Examineur

Année universitaire : 2018 - 2019

Remerciements

Nous devons tout d'abord remercier **ALLAH** notre créateur, pour nous avoir donné la santé et la force pour accomplir ce travail.

Nous exprimons nos profondes gratitudee à nos parent pour leurs encouragements, leur soutien et pour les sacrifices qu'ils ont enduré.

Ainsi, Je tiens également à exprimer nos vifs remerciements les plus sincères à mon encadreur **Dr. H. Menasra** Pour avoir d'abord proposé ce thème, pour son encouragement, son attention, sa patience et surtout ses orientation très avisées qui nous a aidé à poursuivre cette étude jusqu'à la dernière minute.

Je voulais également exprimer mes sincères remerciements à **Dr. Degheche Kalthoum** de m'avoir fait l'honneur de présider le Jury.

Je voudrais également remercier très sincèrement **Dr. Almi Zaineb** enseignante de l'université de Biskra

Un grand merci à l'ensemble des membres du laboratoire de chimie industrielle ,le laboratoire de céramique ,mécanique et LPCMA de l'Université Mohammed Khidre biskra pour leur aide et disponibilité

Je remercie aussi tous les membres de ma famille et belle famille qui mon soutenu tout au long de mes études et ont supporté mes caprices de colère.

Enfin je remercie toutes personnes qui ont de près ou de loin contribué à ce résultat.

Dédicace

Je dédie ce travail :

Ma chère mère qui n'a vécu que pour me voir réussir dans ma vie et avoir un bon statut social

A mon père.

A mes frères et sœurs et à tous ma famille.

A tous mes amis et collègues de la promotion 2019.

A tous ceux qui m'ont aidé à finir ce mémoire.

Table des matières

Table des matières

Remerciements	I
Dédicace	II
Table des matières	III
Liste des tableaux	VI
Liste des figures	VII
Liste des abréviations	IX
Introduction générale.....	1
Références bibliographiques.....	3

Chapitre I : Généralités sur les matériaux de type BiT et Bi- based pérovskite

I.1. Les céramiques pérovskite sans plomb	4
I.1.1. Définition.....	4
I.1.2. Les grandes caractéristiques des céramiques.....	5
I.2. Les propriétés électrique des céramiques.....	5
I.2.1. Définition de Piézoélectricité	5
I.2.2. Matériaux pyroélectriques	6
I.2.3. Matériaux ferroélectriques.....	6
I.3. Introduction à la structure pérovskites	7
I.3.1. Description de la structure pérovskite ABO_3 (PZT)	7
I.3.2. Conditions de stabilité	8
I.4. Classification des pérovskites ABO_3	10
I.4.1. Les pérovskites simples	10
I.4.2. Les pérovskites complexes	10
I.5. Pérovskites piézoélectriques sans plomb	10
I.5.1. Les solutions solides sans plomb de structure pérovskite à base de bismuth.....	11

I.5.2. Les pérovskites en couche(s) (phase Aurivillius).....	15
I.5.3. La pyrochlore $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	16
I.6. Conclusion.....	17
<i>Références bibliographiques</i>	18

Chapitre II :Partie Expérimentale

II.1.INTRODUCTION	23
II.2. Synthèse de céramique le procédé voie solide.....	23
II. 2.1.Les étapes du procédé voie solide	23
II.2.2. produits de départ	24
Les solutions solides choisies pour notre étue sont de compositions chimiques suivantes	24
II.2.3. Le mélange	26
II.2.4. Etuvage.....	26
II.2.5. Broyage	26
II.2.6. Calcination	27
II.2.7.Rebroyage.....	28
II.2.8.Elaboration de BNKT, BNTT et (97%BNKT-3%BNTT) sous forme céramique massives.....	28
II.2.8.Mise en forme.....	29
II.3.Techniques de Caractérisation structurales des poudres calcinées et céramiques frittées	31
II.3.1.La densité des céramiques (d)	31
II.3.2.La porosité.....	31
II.3.3. Diffraction de rayons X sur poudre.....	32
II.3.4.Analyse par MEB	34
II.3.5. Analyse par spectroscopie infrarouge (IR).....	35
II.4. Conclusion	36
<i>Références bibliographiques</i>	37

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Introduction	39
III.2. La Synthèse.....	39
III.2.1. Stabilité de la structure pérovskite choisie.....	39
III.3. La composition BNKT	40
III.3.1. Caractérisation structurale de BNKT par DRX à haute température.....	40
III.3.2. Caractérisation morphologique et microstructurale.....	Erreur ! Signet non défini.
III.3.2.1. La densité et la porosité.....	43
III.3.2.2. Caractérisation par MEB.....	43
III.3.2.3. Caractérisation des phases par FTIR.....	44
III.4. L'influence de la température sur la formation de phase de la composition BNTT	Erreur ! Signet non défini.
III.4.1. Etude structurale par DRX.....	Erreur ! Signet non défini.
III.4.2. Caractérisation morphologique et microstructurale de BNTT	Erreur ! Signet non défini.
III.5. le Système binaire 0.97 BNKT- 0.03BNTT	Erreur ! Signet non défini.
III.5.1. Caractérisation structurale et microstructurale de (0.97BNKT0.03BNTT) par DRX et MEB.....	Erreur ! Signet non défini.
III.6. Conclusion	Erreur ! Signet non défini.
<i>Références bibliographiques</i>	51
Résumés	62

Liste des tableaux

Tableau II.1	Caractéristiques des oxydes de bases	25
Tableau II.2	Les masses molaires, les degrés de puretés et des dopants.	25
Tableau III.1	Résultats de chaque condition de stabilité d'une pérovskite	40
Tableau III.2	Les paramètres de maille et la densité apparente de BNKT	43
Tableau III.3	Densité expérimental, Théorique et porosité de BNKT frittée à 950 °C	43
Tableau III.4	Le pourcentage de la phase pyrochlore dans les diffractogramme de céramique BNTT	47
Tableau III.5	Les paramètres de maille et la densité apparente de BNTT	47
Tableau III.6	Densité expérimental, Théorique et porosité de BNTT frittée à 950, 1010 et 1130°C	48

Liste des figures

Figure I.1	Microstructure typique d'une surface céramique polie	4
Figure I.2	Présentation de l'effet direct et inverse de la piézoélectricité	6
Figure I.3	Classification cristallines	6
Figure I.4	Unité structurale de base de la pérovskite	7
Figure I.5	Directions de déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre	10
Figure I.6	Nombre de publications concernant les piézocéramiques sans plomb de 1950 à 2008	11
Figure I.7	Représentation de la maille rhomboédrique de NBT	13
Figure I.8	Représentation de la maille quadratique de KBT	14
Figure I.9	Proposition d'amélioration des propriétés piézoélectriques de BNKT	15
Figure I.10	Structure de la phase d'Aurivillius $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	16
Figure I.11	Représentation de la maille de $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ décrite par Hector et Wiggin en 2004	17
Figure II.1	Les principales étapes d'élaboration des céramiques de (BNKT), (BNKT) et (97%BNKT-3%BNTT)	24
Figure II.2	Balance électronique	26
Figure II.3	Etuve	26
Figure II.4	Mortier en porcelaine.	27
Figure II.5	Le cycle thermique de calcination.	27
Figure II.6	Four de la marque « Nabbertherm-D».	28
Figure II.7	Presse hydrostatique utilisée pour la préparation des pastilles	29

Figure II.8	Cycle thermique de frittage	30
Figure II.9	Echantillons après frittage	30
Figure II.10	Principe du diffractomètre à poudre	33
Figure II.11	Le schéma d'un microscope électronique à balayage et de type JEOL JSM - 6390lv	34
Figure II.12	Schéma du principe de la spectroscopie IR	35
Figure III.1	Le diffractogramme DRX de composition BNKT calcinées à 900°C (* pyrochlore).	41
Figure III.2	Le diffractogramme DRX de composition BNKT frittées à 950°C (* pyrochlore).	41
Figure III.3	L'indexation de diffractogramme BNKT	42
Figure III.4	Micrographes MEB d'échantillon BNKT Fritté à 950 °C	44
Figure III.5	Spectre infra rouge de la poudre d'échantillon BNKT calcinée à 900 °C	44
Figure III.6	Diffractogramme de BNTT calcinée à 900°C	45
Figure.III.7	Les diffractogrammes des céramiques BNTT à 950 ,1010 et 1130C°, Bi ₂ Ti ₂ O ₇ (pyrochlore) et Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ (01-073-2181)	46
Figure III.8	Micrographes MEB d'échantillon BNTT frittées à haute température	48
Figure III.9	Le diffractogramme DRX des compositions : BNKT, BNTT, et (0.97BNKT0.03BNTT) frittées à 950 °C	49
Figure III.10	Micrographes MEB d'échantillon (97%BNKT-3%BNTT fritté à 950 °C)	50

Liste des abréviations

PZT	Zircon-titanate de plomb Pb ($Zr_{1-x}Ti_x$)O ₃
BT	Titanate de Bismuth
BNKT	Titanate de Bismuth de Sodium et de Potassium
BNTT	Titanate de Bismuth de Nickel et de Tantale
DRX	La diffraction de rayon X
MEB	Microscopie électronique à balayage
IR	L'infrarouge
T_c	Température de curie
E	Epaisseur
Φ	Diamètre
P	La porosité
D	La densité
T	Facture de tolérance
°C	Unite de temperature
RoHS	Restriction of the use of certain Hazardous Substances

Introduction générale

Introduction générale

Nous avons été habitués aux matériaux traditionnels (bois cuir, laine...) et connu la révolution des matières plastiques et des composites. Mais le défi de nos jours, ce sont les matériaux dits intelligents qui peuvent changer de forme, de couleur ou de conductivité selon leur environnement.

On trouve ces matériaux dans les alliages à mémoire de forme, les matériaux piézo-électriques, magnétostrictifs ou électro rhéologiques connaissent déjà de nombreuses applications [1-3].

Actuellement, les matériaux ferroélectriques-piézoélectriques les plus couramment employés sont des céramiques à base de PZT ou $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN), mais ils sont nuisibles pour l'environnement, à cause des oxydes de plomb qui s'évaporent (à 800°C) pendant leur fabrication.

Pour limiter les pollutions provenant de ces industries, la directive RoHS ("Restriction of the use of certain Hazardous Substances") est entrée en vigueur le 1er Juillet 2006. Pour les raisons évoquées précédemment, la recherche s'est orientée vers la synthèse et la caractérisation de matériaux sans Plomb [4].

Durant, ces vingt dernières années, une activité de recherche a été dédiée à l'étude de composés sans plomb. Parmi les composés émergents, susceptibles de présenter des propriétés adéquates figurent principalement les phases d'Aurivillius ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$...), les niobates d'alcalins (Li/Na/K) NbO_3 , les titanates de bismuth et d'alcalin (Na/K) $\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, les titanates de baryum [5], et le système binaire Bi- based pérovskite or **(1-x) alcalins/ BiTiO_{3-x} pérovskite** [6].

Dans ce contexte, l'objet de ce mémoire est de montrer l'intérêt de la structure pérovskite BT dopé dans le domaine de céramique sans plomb, de les synthétiser et de les caractériser on utilisant la technique des poudres pour l'identification des phases et les paramètres cristallines à partir des rais de diffraction des rayons X (DRX) sans oublier les autres technique d'analyses morphologique MEB et IR.

Le présent travail se compose de trois chapitres :

- ❖ Le chapitre I, et consacré à un aperçu général sur les différentes types de céramique ainsi qu'un bibliographique intéressement sur la pérovskite dopées à base de plomb tel que (PZT) et sans plomb comme les titanates de bismuth et d'alcalin.

- ❖ le deuxième chapitre, on évoque une représentation du procédé de synthèse des poudres de formule générale $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.4}, \text{K}_{0.1})\text{TiO}_3$, $\text{Bi}_{0.5}(\text{Ni}_{2/3}, \text{Ta}_{1/3})_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ et **(97%BNKT +3%BNTT)** par la méthode classique (solide –solide) que nous avons utilisée pour l'élaboration des poudres ainsi que leurs techniques de caractérisation (DRX, MEB et IR).
- ❖ Le dernier chapitre est consacré à l'étude morphologique et structurale des solutions solides **BT** dopées et les discussions des résultats obtenus.

En fin, nous résumons l'essentiel de notre travail dans une conclusion générale.

Références bibliographiques

- [1] **M.Elena V.Castrejón And All.** ; Towards Lead-Free Piezoceramics: Facing A Synthesis Challenge: Materials, DOI: 10.3390/Ma9010021, 2016.
- [2] **B. Jaffe.; W.R, Cook, H.Jaffe.** Piezoelectric Ceramics; Academic Press: London, UK, 1971.
- [3] **L. Bellaiche** . Piezoelectricity Of Ferroelectric Pérovskites From First Principles. Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 6, 19–25,2002.
- [4] **S.Quignon** ; Synthèse Et Caractérisations De Couches Minces De Matériaux Piézoélectriques Sans Plomb ; Thèse De Doctorat ; Université De Valenciennes Et Du Hainaut-Cambrésis (France) ; 2013.
- [5] **H.Ladjici**, « Étude, Élaboration Et Caractérisation De Céramiques Piézoélectriques », Thèse De Doctorat , Université De Constantine , Algerie , 2011.
- [6] **A. Zaman, R.A. Malik, And All.**; Stable Ferroelectric Behavior Of Nb-Modified Bi_{0.5} K_{0.5} Tio₃ -Bi(Mg_{0.5} Ti_{0.5})O₃ Lead-Free Relaxor Ferroelectric Ceramics, Journal Of Electronic Material, Doi.Org/10.1007/S11664-017-6017-4, 2017.

Partie 01 :
Etude
Bibliographique

Chapitre I :

Généralités sur les matériaux de type BiT et Bi- based pérovskite

I.1. Les céramiques pérovskite sans plomb

I.1.1. Définition

La racine grecque du mot céramique est Kéramos qui signifie argile. On trouvera dans le dictionnaire la définition du mot "céramique" : objet issu de la cuisson d'une terre argileuse qui peut être émaillée ou vitrifiée en surface pour donner de la faïence, de la porcelaine... Si l'étude des produits issus de la cuisson d'une pâte argileuse (porcelaine, briques, tuiles...) ou non (produits cimentaires) peut être l'objet d'un thème de recherche des céramistes, le thème "céramique" a été largement étendu. Tout d'abord aux oxydes réfractaires, dont Al_2O_3 , SiO_2 qui peuvent être issus de la cuisson de la pâte argileuse, puis à d'autres composés réfractaires tels que les carbures, nitrures, borures, et même jusqu'au carbone et à ses dérivés: carbone et graphite aggloméré, diamant, DLC (Diamond Like Carbon ou carbone adamantin), pyrocarbone, électrodes pré graphitiques...

Tous ces matériaux, dits céramiques, sont des matériaux non organiques (hors précurseurs carbonés et liants), non métalliques (ce qui correspond à la meilleure définition des céramiques) et qui peuvent éventuellement englober les verres qui sont essentiellement des oxydes ou halogénures non cristallisés, mais qui ne présentent pas d'ordre à grande distance [1].

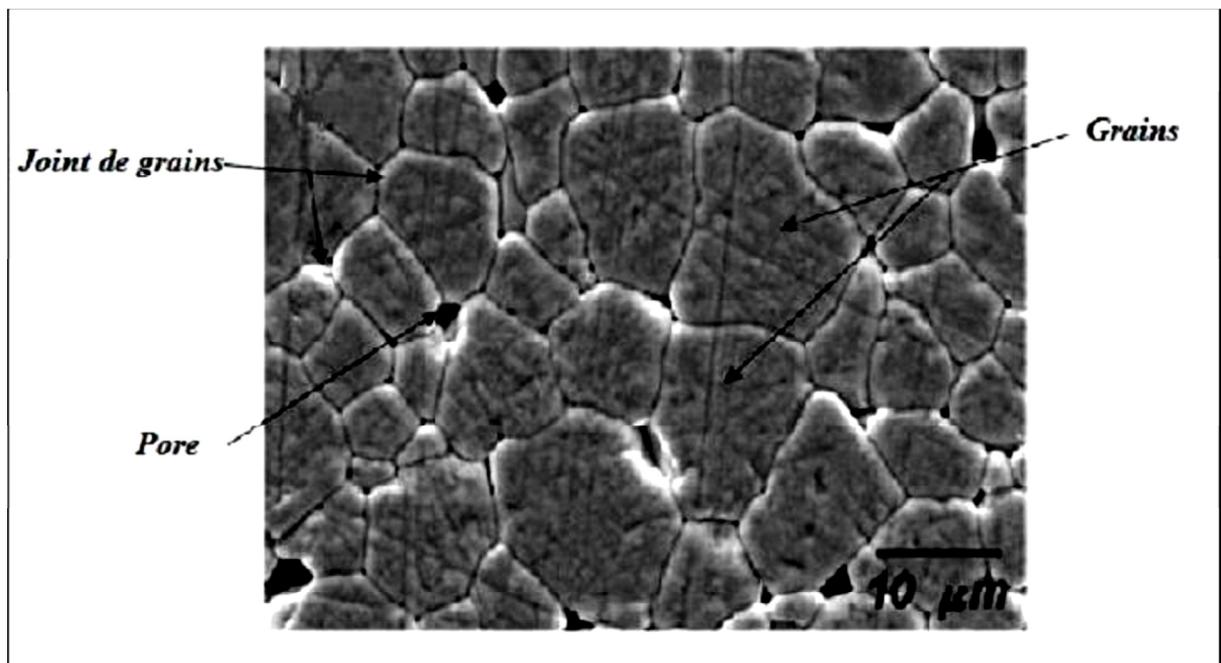


Figure I.1: Microstructure typique d'une surface céramique polie[1].

I.1.2. Les grandes caractéristiques des céramiques

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.

Dans la majorité des céramiques oxydes (Al_2O_3 , ZrO_2 , UO_2 , TiO_2 ...) les liaisons sont du type ionique. Les cations métalliques cèdent leurs électrons aux anions d'oxygène. Il n'y a pas à priori d'électrons disponibles jusqu'à des températures élevées pour la conductibilité électronique. Il en découle des particularités remarquables générales dues à ce type de liaison: température de fusion élevée, inertie chimique, barrière thermique, grande dureté accompagnée malheureusement de son corollaire : une grande fragilité.

On trouve une partie de ces particularités dans les céramiques de type carbures, nitrures, borures et jusque dans certains composés du carbone : les liaisons entre atomes sont fortes de type covalent, les électrons des constituants étant mis en commun pour assurer cette liaison. Les forces inter-atomiques sont moins élevées que dans les liaisons ioniques, mais on retrouve les principales caractéristiques : une température de fusion élevée, l'inertie chimique et, en général, une grande dureté. Par contre, les caractéristiques d'isolation thermique et de non conductibilité électrique peuvent être moins marquées (en particulier pour certains carbones) [1].

I.2. Les propriétés électrique des céramiques

I.2.1. Définition de Piézoélectricité

La piézoélectricité est l'aptitude de certains matériaux cristallins de convertir une contrainte mécanique en une énergie électrique et réciproquement [3,4]. Il s'agit d'une polarisation électrique induite par une déformation mécanique dans des cristaux appartenant à certaines classes cristallines. Cette polarisation est proportionnelle à la déformation et change de signe avec elle. Cet effet appelé (effet piézoélectrique direct). Est réversible: l'application d'un champ électrique externe induit une déformation mécanique c'est l'effet piézoélectrique inverse [3,5]. Ce sont frères Pierre et Jacques Curie en qui expliqués l'effet direct 1880[3,6].

L'existence de l'effet inverse a été suggérée par Lippmann l'année suivante et confirmée expérimentalement par les frères Curie. Ces effets piézoélectriques ne peuvent être observés que sur des corps isolants, ils sont schématisés sur la (Figure.I.2)

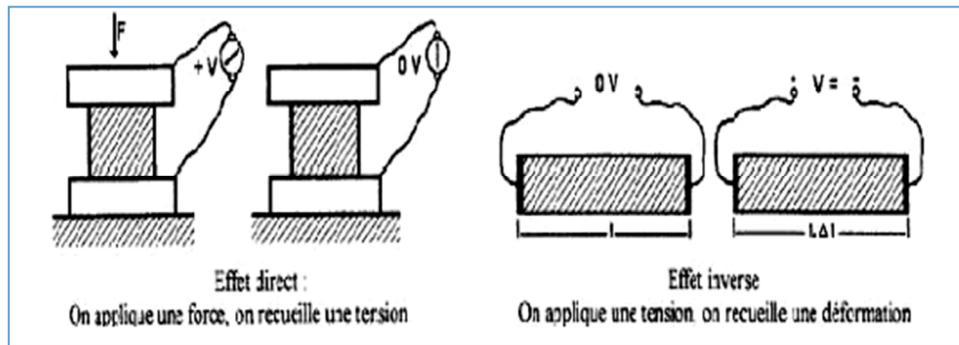


Figure I.2:Présentation de l'effet directe et inverse de la piézoélectricité [3,5].

I.2.2. Matériaux pyroélectriques

Ces matériaux possèdent un axe polaire unique et peuvent donc présenter une polarisation spontanée le long de cet axe qui dépend généralement de la température. Il y a 10 classes parmi les matériaux piézoélectriques qui sont pyroélectriques [2]

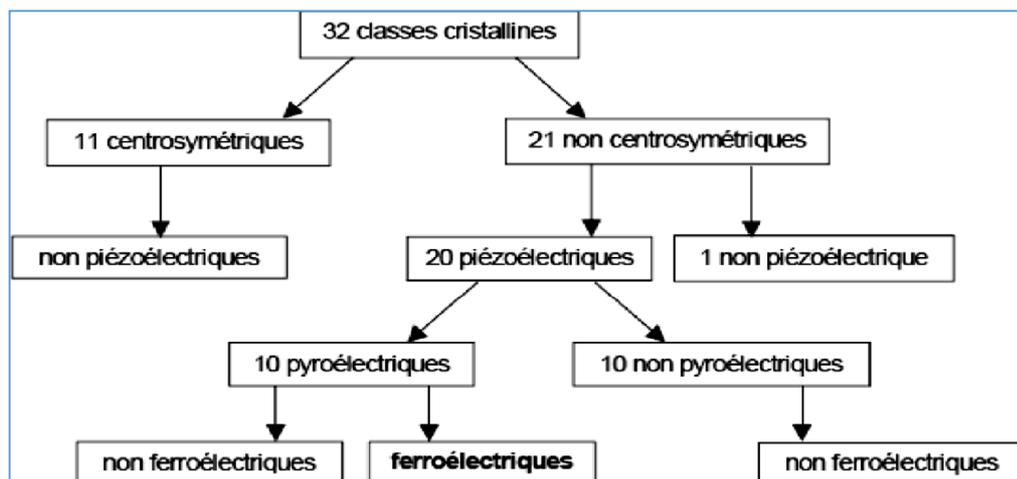


Figure I.3: Classification cristallines [7].

I.2.3. Matériaux ferroélectriques

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 [2].

I.3.Introduction à la structure pérovskites

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 , où A étant le cation le plus gros, B le plus petit et X l'anion. Cet anion peut être l'oxygène, fluorure et en quelques cas, chlorure, bromure, iodure, sulfure ou hydruure [8].

I.3.1.Description de la structure pérovskite ABO_3 (PZT)

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

Dans la forme la plus simple, l'arrangement atomique peut être représenté par une maille cubique. Dans ce cas, les sommets du cube sont occupés par le cation A de coordinence 12, le centre de la maille par le cation B de coordinence 6 et les oxygènes sont situés au centre des faces. Le rayon ionique de l'ion A est toujours supérieur à celui de l'ion B.

La (figure I.4 (a)) représente la maille pérovskite cubique où l'ion B se trouve au centre d'un octaèdre d'oxygènes BO_6 . Les octaèdres sont reliés entre eux par les sommets et forment un réseau tridimensionnel (Figure I.4 (b)) [9].

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

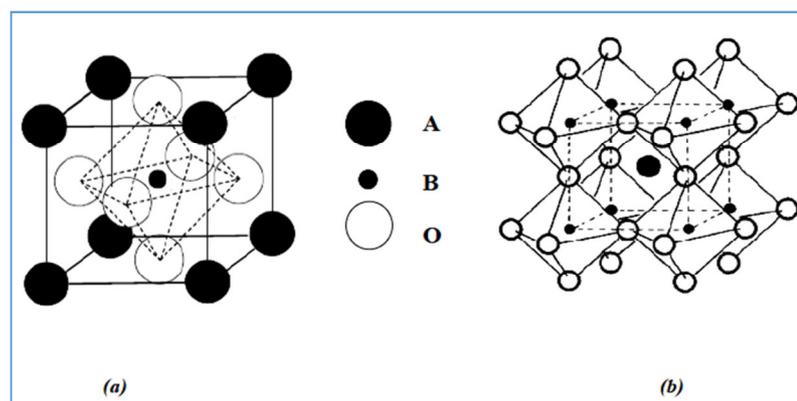


Figure I.4 : Unité structurale de base de la pérovskite [9].

(a) L'unité structurale est un cube.

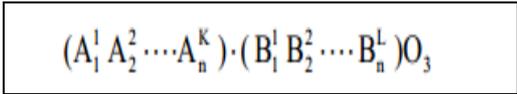
(b) Le cristal est un réseau tridimensionnel continu de groupe d'octaèdres BO_6

I.3.2. Conditions de stabilité

Pour qu'un composé de formule générale $(A_1A_2A_3 \dots A^k) (B_1B_2B_3 \dots B_n)O_3$, dont la plus simple est ABO_3 , possède une structure de type pérovskite, il doit satisfaire trois type de conditions [10].

I.3.2.1 Condition d'électroneutralité

Soit le composé suivant :



Les cations A et B doivent satisfaire :

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

X_{A_j} : étant la fraction molaire en cation A

X_{B_j} : étant la fraction molaire en cation B

n_{A_i} : nombre de valence du cation A

n_{B_j} : nombre de valence du cation B

I.1.3.2. Condition stœchiométrique

$$\sum X_{A_i} = 1, 0 \leq X_{A_i} \leq 1$$

L

$$\sum X_{B_j} = 1, 0 \leq X_{B_j} \leq 1$$

j=1

I.3.2.3. Condition Géométrique

Goldschmidt a défini un critère géométrique, appelé facteur de tolérance **t** ou de Goldschmidt, qui tient compte de la distance entre les ions pour définir les différentes structures dérivées de la structure pérovskite [11].

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

Où

$$t = \frac{d_{A-O}}{\sqrt{2} \times d_{B-O}}$$

R_A , R_B , R_O sont les rayons ioniques des atomes A, B, O respectivement

d_{A-O} , d_{B-O} sont les distances cation- oxygène D'après ce critère, l'empilement de la structure pérovskite est comme suit:

- ❖ Si $t < 0,75$ ilménites
- ❖ Si $0,75 < t < 1,06$ (pérovskite)

{	$0,75 < t < 0,95$ Distorsion Orthorhombique
	$0,96 < t < 0,99$ Distorsion Rhomboédrique
	$0,99 < t < 1,06$ cubique
- ❖ Si $t > 1,06$ Distorsion Hexagonal

I.3.2.4. Distorsions de la structure pérovskite 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 , leurs mailles présentent alors de légères déformations de type quadratique, rhomboédrique et orthorhombique dues à une très faible modification des paramètres de la maille cubique. Ces distorsions correspondent à une déformation 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. Ces directions sont les suivantes (Figure I.5) :

- ❖ les 3 axes d'ordre 4 (A4) dans la phase quadratique.
- ❖ les 6 axes d'ordre 2 (A2) dans la phase orthorhombique.
- ❖ les 4 axes d'ordre 3 (A3) dans la phase rhomboédrique [12].

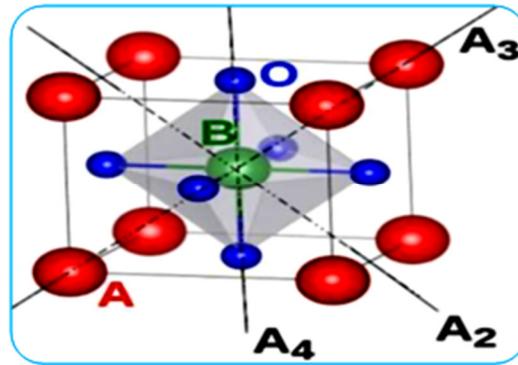


Figure I.5 : Directions de déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre [12].

I.4. Classification des pérovskites ABO_3

I.4.1. Les pérovskites simples

Les pérovskites simples sont, par définition, les pérovskites pour lesquelles le site A et le site B sont occupés par un seul élément chimique. Il est à noter qu'un grand nombre de composés, appartenant à cette famille, présente au refroidissement, une transition de phase ferroélectrique dite classique [13].

Ce sont les structures ABO_3 dont les sites A et B sont occupés respectivement par un seul type de cation ($CaTiO_3$, $SrTiO_3$, $BaTiO_3$, $NaNbO_3$, $PbTiO_3$ )

I.4.2. Les pérovskites complexes

Contrairement aux pérovskites simples, les pérovskites complexes doivent avoir le site A et / ou B occupés par au moins deux atomes différents. La distribution des cations peut être soit aléatoire, soit partiellement ou totalement ordonnée. Selon leur caractère ordonné ou désordonné, ces composés se comportent comme des ferroélectriques classiques, des ferroélectriques à caractère relaxeur ou des relaxeurs [13].

Ce sont les structures ABO_3 dont l'un des sites A ou B est occupé par différents types de cations [14].

I.5. 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. Le 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 de matériaux « propre » [15] 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.6

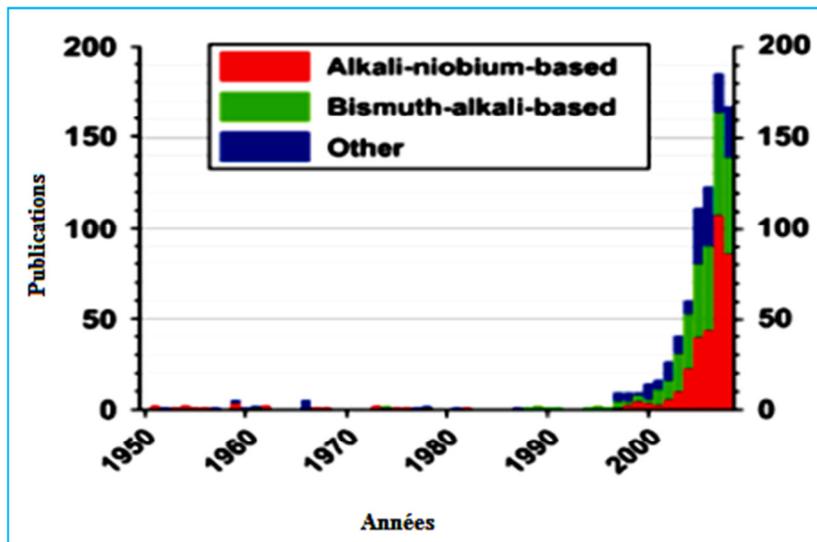


Figure I.6 : Nombre de publications concernant les piézocéramiques sans plomb de 1950 à 2008 [16].

I.5.1. Les solutions solides sans plomb de structure pérovskite à base de bismuth

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 bismuth, de niobate de potassium et de sodium, de titanate de sodium et de bismuth, etc.....

Les solutions solides sans plomb de structure pérovskite sont généralement obtenues à partir des systèmes binaires ou ternaires formant des diagrammes de phase à partir de deux ou trois composés dont la symétrie de l'état ferroélectrique est différente.

Pour cela, on présente les diagrammes de phase ferroélectrique pour quelques systèmes sans plomb possédant des propriétés intéressantes au voisinage de la zone morphe tropique [17].

I.5.1.1 Les Alcalins/ BiTiO₃

Au début des années 60, Smolenski [18] a décrit pour la première fois la possibilité de former les titanates de bismuth et d'alcalins (Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO₃ (NBT) et (K_{1/2}Bi_{1/2})TiO₃ (KBT). De nombreuses études ont été menées depuis sur ces deux composés présentant des propriétés ferroélectriques/piézoélectriques intéressantes, bien qu'inférieures à celle observées pour les composés à base de plomb.

a. Les matériaux (Na_{1/2}Bi_{1/2}) TiO₃ (NBT)

Le titanate de bismuth et de sodium peut être synthétisé par voie solide classique, /où par voie hydrothermale/ solvothermale.

♣ Synthèse de NBT par réaction solide/solide classique : les NBT peut être facilement synthétisé à partir de Bi₂O₃, TiO₂ et Na₂CO₃. Après mélange et broyage initiaux des précurseurs dans les proportions stœchiométriques, NBT est obtenu par calcination à 800°C [19]. Il est également possible de presser les poudres des précurseurs et de calciner directement la pastille à 800°C [20].

♣ Les synthèses hydrothermales/ solvothermales de NBT : Ils permettent la formation de poudres cristallisées, dont la granulométrie et la morphologie sont contrôlées, en utilisant des températures plus faibles qu'en voie solide (quelques centaines de degrés). Il existe deux principales voies de synthèse : celles basées sur l'eau comme solvant (voie hydrothermale), ou celles basées sur l'utilisation de solvants organiques tels qu'un alcool ou un ester (voie solvothermale) [21 ,22]

♣ Synthèse de NBT a voie sol-gel : Elle conduit à l'obtention de poudres à température plus faible que la voie solide classique. Ce procédé est basé sur l'hydrolyse puis la condensation de précurseurs présents dans le sol initial pour former un gel. Celui-ci est généralement amorphe et nécessite une étape de séchage/cristallisation pendant laquelle il est difficile de contrôler la taille et la morphologie des grains [23], [24], [25].

Des difficultés sont rencontrées dans ces synthèses, notamment avec l'obtention d'une phase pyrochlore indésirable.

Enfin, quelle que soit la voie de synthèse utilisée, le frittage de ce matériau est généralement menée à des températures supérieures à 1000°C [26], [19], [20].

La figure I.7 illustre la structure rhomboédrique de NBT dans l'espace.

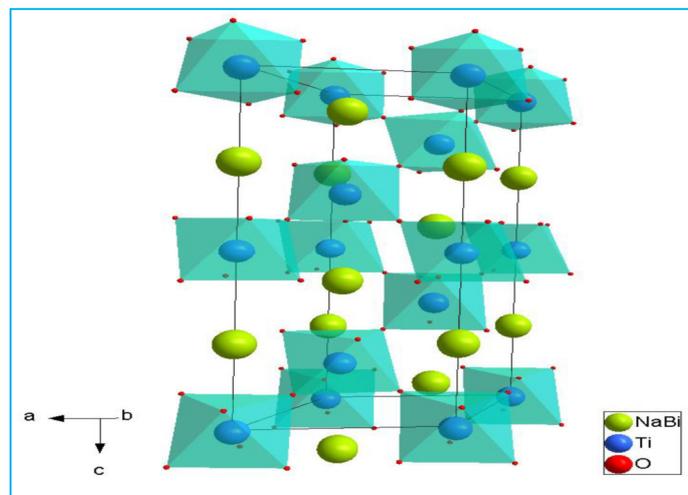


Figure I.7 : Représentation de la maille rhomboédrique de NBT [27].

b. Les matériaux $(K_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$ (KBT)

Le titanate de bismuth et de potassium a été moins étudié dans la littérature du fait des difficultés rencontrées pour obtenir des céramiques denses par des procédés «conventionnels». Différentes voies de synthèses ont malgré tout été décrites comprenant la voie solide classique, la voie liquide hydrothermale/solvothermale et la voie sol-gel, comme pour le composé NBT.

♣ *Synthèse de KBT par réaction solide/solide classique* : le KBT est communément synthétisé par réaction en phase solide à partir de Bi_2O_3 , TiO_2 et K_2CO_3 en calcinant ces poudres à une température inférieure à $1000^\circ C$ [28]. Cette méthode conduit généralement à la formation de phases secondaires telles que $K_2Ti_6O_{13}$ ou $K_4Ti_3O_8$ [28], [29]. Une autre possibilité consiste à presser la poudre initiale sous forme de pastille avant la première réaction et d'ensuite la calciner à $850^\circ C$. La pastille est alors broyée avant d'être à nouveau mise en forme et frittée à $1000^\circ C$. Toutefois, cela ne semble pas empêcher la formation de phases secondaires [30, 31].

♣ *Synthèse de KBT à voie sol-gel* : cette voie de synthèse a été utilisée pour avoir le KBT sous forme poudres [32], [33] ou couches minces [34]. Cette méthode a aussi été associée avec une voie de synthèse hydrothermale [35], [36] qui permet d'éliminer les phases secondaires présentes en jouant sur la concentration d'hydroxyde de potassium.

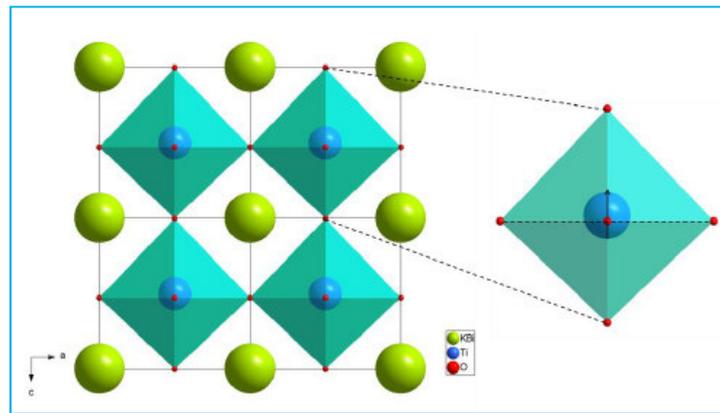


Figure I.7 : Représentation de la maille quadratique de KBT [29] (la flèche noire montrent le déplacement du titane au sein de l'octaèdre TiO_6)

c. Les matériaux $(\text{K}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{BiTiO}_3$ (KNBT)

En s'inspirant du modèle de PZT, les Céramiques piézoélectriques sans plomb qui se sont développées le système $\text{Bi}_{0,5}(\text{Na},\text{K})_{0,5}\text{TiO}_3$ abrégé (BNKT) ont suscité beaucoup d'attention en raison de leur excellentes propriétés ferroélectriques et piézoélectriques, ainsi que leurs composition quasi rhomb-tétragonale (MPB) [37,38]. Récemment, il a été constaté que les propriétés de BNKT peuvent être améliorées quand Ti^{4+} (le site B de la pérovskite) sont remplacés par des ions isovalents comme Hf^{4+} [39] et Zr^{4+} [40]; ions aliovalent incluant Nb^{4+} [41] et Ta^{5+} [42]. ou des ions trivalents tels que Y^{3+} [43]. De plus, Nguyen et al. a rapporté que la co-substitution dans les sites A et B de la pérovskite améliore les propriétés piézoélectriques des céramiques modifiées telle que : (Li, Ta) et (Li, Sn) [44,45].

Pour approcher aux caractéristiques piézoélectrique de PZT, N.D. Quan à proposé la figure I.9 suivante [37].

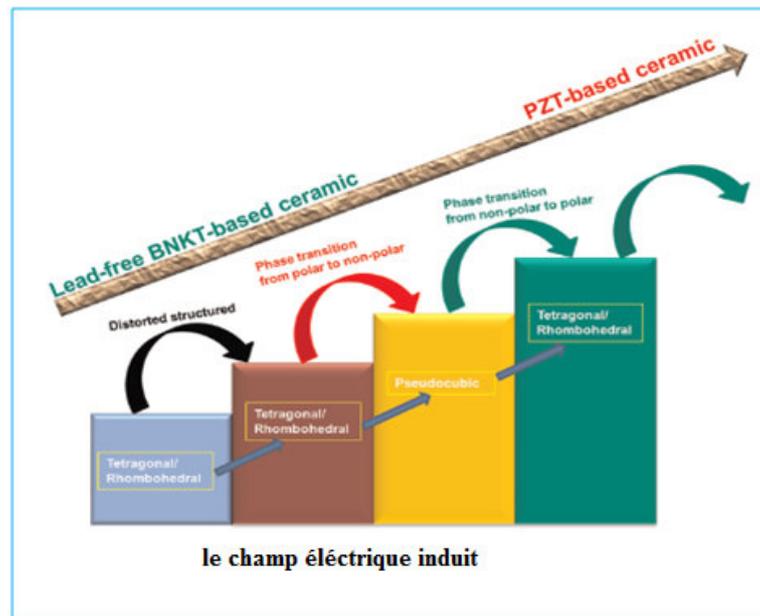


Figure I.9 : Proposition d'amélioration des propriétés piézoélectriques de BNKT

1.5.2. Les pérovskites en couche(s) (phase Aurivillius)

Une autre famille de composés à structure pérovskite connue est celle des composés en couche(s). Les phases d'Aurivillius sont, elles-aussi, dérivées de la structure pérovskite, sa formule générale $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+} (\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$. Elle est un empilement régulier de feuillets $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ de type NaCl et de couches à structure pérovskite $(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})$ (Figure.10). Le nombre entier "n" représente le nombre de couches pérovskites intercalées entre les feuillets $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$. Les exemples les plus connus sont Bi_2WO_6 ($n = 1$), $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ ($n = 2$) et $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($n = 3$).

Structuralement, la plupart de ces composés ont, à basse température, une structure monoclinique (ou orthorhombique) associée à une distorsion dans les feuillets pérovskites et conduisant généralement à la ferroélectricité.

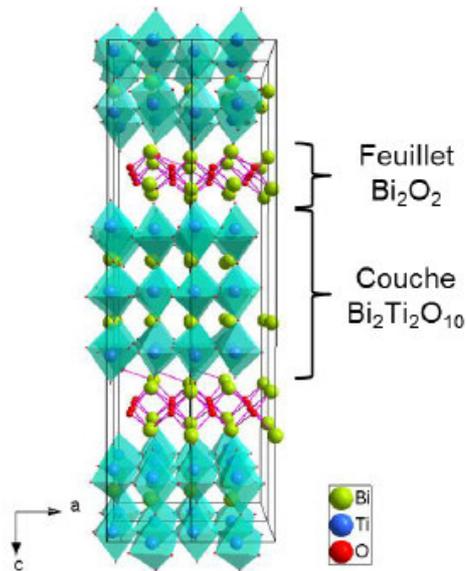


Figure I.10 : Structure de la phase d'Aurivillius $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (monoclinique B1a1 [46])

1.5.3. La pyrochlore $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Le composé $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, comme la plupart des phases pyrochlores, est cubique et cristallise dans le groupe d'espace $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$. Le paramètre de maille est généralement compris entre 10,3 et 10,4 Å. Les variations de ce paramètre dépendent principalement de la stœchiométrie exacte du composé. En effet, la présence de lacunes ou le dopage de la pyrochlore impactent la valeur du paramètre de maille, ce qui va permettre la stabilisation de la structure finale [47], [48].

Au sein de la maille, un désordre important est présent sur les sites du bismuth et de l'oxygène, comme cela a été décrit par Hector et Wiggin en 2004 [49]. La représentation de la maille $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ est donnée en Figure I.11.

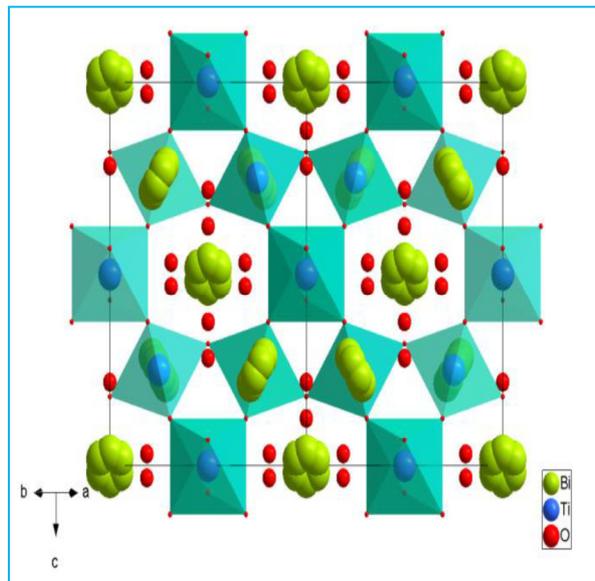


Figure I.11: Représentation de la maille de $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ décrite par Hector et Wiggin en 2004 [49].

Les études récentes confirment le caractère métastable de $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$: seules les synthèses chimiques basse température permettent d'obtenir cette phase pure et d'étudier sa structure et ses propriétés [48], [49].

I.6. Conclusion

Ce chapitre c'est une recherche bibliographique générale sur les structures pérovskites des matériaux piézoélectriques et leurs conditions de stabilité.

Jusqu'à ce jour, le nombre de publications sur les matériaux pérovskites sans et à base de plomb revêt une importance primordiale pour des applications énergétiques.

La suite de ce manuscrit sera dédiée au processus utilisé pour synthétiser et caractériser les matériaux céramiques sans plomb choisies.

Références Bibliographiques

- [1] **M.LABIDI**, « Etude Du Comportement En Frottement Et Usure Des Matériaux Céramiques Al₂O₃ Et ZrO₂ », Diplôme De Master En Matériaux Avancés Université Badji Mokhtar-Annaba, Algérie, 2008.
- [2] **A. Kherif** ; «Synthèse, Caractérisations Et Etude Structural Des Céramiques Pzt De Type Pérovskite Pb_{1-x}La_xCa_{1-y}[(Zr_yTi_{1-y})_{0.75}(Sb)_{0.25}]O₃», Mémoire De Magistère, Université Mentouri De Constantine Algérie ,2012.
- [3] **S. Kennour** ; «Synthèse Par Technique Par Sol-Gel Et Caractérisation De Compositions Diélectriques De Formulation (1-x)Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_{3-x}BaTiO₃», Mémoire De Magistère Université Mouloud Mammeri De Tizi-Ouzou Algérie ; 2011.
- [4] **B. Jaff**; «Piezoelectric Ceramics»; London; Academic Press; 1971.
- [5] **E. Boucher**; "Elaboration Et Caractérisation De Céramique Pzt Bi-Substituée Et Modélisation Non-Linéaire De Leur Comportement En Contrainte Et En Champ Electrique" ; Thèse De Doctorat ; Institut National Des Sciences Appliquées De Lyon, France ; 2002.
- [6] **P. Curie Et J. Curie** ; « Développement Par Compression De L'électricité Polaire Dans Les Cristaux Hémiédres A Faces Inclinaées » ; C.R. Acad. Sci. Vol. 91; Paris; France 1880.
- [7] **Pechini**, Brevet Us N° 3 330 697, 11 Juillet 1967.
- [8] **N.Mose ,O.Collins**, « Contribution A L'étude Physico Chimique De Bt, Bz Et Bzt Mémoire De Fin D'études Pour L'obtention Du Diplôme De Master Sciences Et Techniques, Université Sidi Mohammed Ben Abdellah, Fés 2015.
- [9] **J. M. Dorlot**, J. P. Bailon, J. Masounave, Des Matériaux, Editions De L'école Polytechnique De Montréal ,1992.
- [10] **M.Abba** . «Synthèse, Caractérisation Et Etude Des Propriétés Piézo-Electriques Des Céramiques De Type Pzt: Pb_{1-y}La_y[Zr_xTi_{1-x}(Mo_{1/3}In_{2/3})_{1-(x+z)}]_{1-y/4}O₃», Le Doctorat En Sciences Des Matériaux, Université Mohamed Khider-Biskra, Algérie, 2013.

- [11] **A.H, Athamena**, « Caractérisation Morphologique D'un Matériau Bzt Dopée », Diplôme De Master En Génie Des Procédés, Université Mohamed Khider, Biskra, Algérie, 2018.
- [12] **B. Jaffe, W.R. Cook, And H. Jaffe**, Piezoelectric Ceramics, London And New York: Academic Press, 1971.
- [13] **H. Menasra**, « Influence De La Température De Frittage Sur Les Propriétés Structurales, Diélectriques Et Piézoélectriques Dans Le Système Ternaire: $\text{Pb}_{0.95}(\text{La}_{1-Z} \text{Biz})_{0.05}[(\text{Zr}_{0.6}, \text{Ti}_{0.4})_{0.95}(\text{Mn}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{0.05}] \text{O}_3$ », Université Mohamed Khider , Biskra Algérie , 2015.
- [14] **M.Ahentati**, « Effets Des Inhomogénéités Locales Et Des Contraintes Extérieures Sur Les Propriétés Diélectriques Et Structurales Des Monocristaux Pzn-X%Pt », Le Diplôme De Doctorat En Sciences Des Matériaux, Ecole Centrale Paris, France, 2013.
- [15] Eu-Directive 2002/96/EC: Waste Electrical And Electronic Equipment (Weee),” Off. J. Eur. Union, 46 [L37] 24–38 (2003) And “Eu-Directive 2002/95/EC: Restriction Of The Use Of Certain Hazardous Substances In Electrical And Electronic Equipment (Rohs),” Off. J. Eur. Union, 46 [L37] 19–23, 2003.
- [16] **J. Rodel, J. Wook, Klaus T. P. Seifert, E-M Anton, And T. Granzow**, J. Am. Ceram. Soc., 92 [6] Pp. 1153–1177 ,2009 .
- [17] **F.Benabdallah**,« Evolution Des Propriétés Diélectriques, Ferroélectriques Et Electromécaniques Dans Le Système Pseudo-Binaire $(1-X)\text{Bati}_{0.8}\text{zr}_{0.2}\text{o}_3\text{-Xba}_{0.7}\text{ca}_{0.3}\text{tio}_3$ / Corrélations Structures Et Propriétés », Thèse De Doctorat , L'université Bordeaux 1 Université De Sfax – Tunisie,2013.
- [18] **G. A. Smolenskii, V. A. Isupov, A. I. Agranovskaya, Et N. N. Krainik**, « New Ferroelectrics Of Complex Composition. 4. », Sov. Phys.-Solid State, Vol. 2, No 11, P. 2651–2654, 1961.
- [19] **I. Jeong Et Al.**, « Neutron Total Scattering Studies On A-Site Disorder In Lead-Free Ferroelectric $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-X}\text{K}_X)_{0.5}\text{Tio}_3$ », Z. Für Krist., Vol. 226, No 2, P. 150-154, Févr. 2011.
- [20] **Y. Hiruma, H. Nagata, Et T. Takenaka**, « Thermal Depoling Process And Piezoelectric Properties Of Bismuth Sodium Titanate Ceramics », J. Appl. Phys., Vol. 105, No 8, P. 084112, 2009.

- [21] **X. Jing, Y. Li, Et Q. Yin**, « Hydrothermal Synthesis Of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ Fine Powders », *Mater. Sci. Eng. B*, Vol. 99, No 1-3, P. 506-510, Mai 2003.
- [22] **T. Lu Et AL.**, « Synthesis Of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ Powders Through Hydrothermal Method », *J. Alloys Compd.*, Vol. 490, No 1-2, P. 232-235, Févr. 2010.
- [23] **F. Remondière**, Utilisation De La Voie Chimique Pour Le Dépôt De Films Minces De Matériaux Ferroélectriques De Structure Perovskite. Université De Limoges. Faculté Des Sciences Et Techniques, 2006.
- [24] **F. Rémondière, A. Wu, P. M. Vilarinho, Et J. P. Mercurio**, « Piezoforce Microscopy Study Of Lead-Free Perovskite $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ Thin Films », *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 90, No 15, P. 152905, 2007.
- [25] **T. Šetinc, M. Spreitzer, Š. Kunej, J. Kovač, Et D. Suvorov**, « Temperature Stable Dielectric Behavior Of Sol-Gel Derived Compositionally Graded $\text{SrTiO}_3/\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ Thin Films », *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 96, No 11, P. 3511-3517, Nov. 2013.
- [26] **E. Aksel, J. S. Forrester, J. C. Nino, K. Page, D. P. Shoemaker, Et J. L. Jones**, « Local Atomic Structure Deviation From Average Structure Of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$: Combined X-Ray And Neutron Total Scattering Study », *Phys. Rev. B*, Vol. 87, No 10, Mars 2013.
- [27] **G. O. Jones Et 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 Crystallogr. B*, Vol. 58, No 2, P. 168-178, Avr. 2002.
- [28] **T. Zaremba**, « Application Of Thermal Analysis To Study Of The Synthesis Of $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ Ferroelectric », *J. Therm. Anal. Calorim.*, Vol. 74, No 2, P. 653-658, 2003.
- [29] **G. O. Jones, J. Kreisel, Et P. A. Thomas**, « A Structural Study Of The $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ Perovskite Series As A Function Of Substitution (X) And Temperature », *Powder Diffr.*, Vol. 17, No 04, P. 301-319, Déc. 2002.
- [30] **P. V. B. Rao Et T. B. Sankaram**, « Impedance Spectroscopy Studies Of $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ », *J. Electroceramics*, Vol. 25, No 1, P. 60-69, Août 2010.

- [31] **J. König, M. Spreitzer, B. Jančar, D. Suvorov, Z. Samardžija, Et A. Popovič**, « The Thermal Decomposition Of $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ Ceramics », J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 29, No 9, P. 1695-1701, Juin 2009.
- [32] **Z. F. Li, C. L. Wang, W. L. Zhong, J. C. Li, Et M. L. Zhao**, « Dielectric Relaxor Properties Of $K_{[Sub 0.5]}Bi_{[Sub 0.5]}TiO_{[Sub 3]}$ Ferroelectrics Prepared By Sol–Gel Method », J. Appl. Phys., Vol. 94, No 4, P. 2548, 2003.
- [33] **Y. Hou Et Al.**, « Synthesis And Characterization Of Lead-Free $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ Ferroelectrics By Sol–Gel Technique », J. Cryst. Growth, Vol. 273, No 3–4, P. 500-503, Janv. 2005.
- [34] **C. H. Yang, Z. Wang, H. Y. Xu, Z. H. Sun, F. Y. Jiang, Et J. P. Z. J. R. Han**, « Preparation And Main Characteristics Of Lead-Free $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ Ferroelectric Thin Films », J. Cryst. Growth, Vol. 262, No 1–4, P. 304-307, Février 2004.
- [35] **L. Hou, Y.-D. Hou, X.-M. Song, M.-K. Zhu, H. Wang, Et H. Yan**, « Sol–Gel-Hydrothermal Synthesis And Sintering Of $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ Nanowires », Mater. Res. Bull., Vol. 41, No 7, P. 1330-1336, Juill. 2006.
- [36] **Y.-D. Hou, L. Hou, S.-Y. Huang, V M.-K. Zhu, H. Wang, Et H. Yan**, « Comparative Study Of $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ Nanoparticles Derived From Sol–Gel-Hydrothermal And Sol–Gel Routes », Solid State Commun., Vol. 137, No 12, P. 658-661, Mars 2006.
- [37] **D. Quan N.V. Quyet. Lh. Bac, D.V. Thiet. V.N. Hung D.D. Dung** « Structural. Ferroelectric,. Optical Properties Of A-Site-Modified $Na_{0.78}K_{0.22}Bi_{0.5}Ti_{0.97}Zr_{0.03}O_3$ Lead-Free Piezoceramics» J. Solid State Chem., Vol. 145, No 1, P. 65 66, 1999.
- [38] **A . Ssaki , Taiba , Y . Mamiya** , Eotsuki , Jpn . Apl Phys . 38999) 5564556 .
- [39] **A . Hussain , C . W . Ahn** , A Ulah , Js Lee , I . W . Kim , Jpn , J . Appl . Phrys . 49 (041506) ,2010.
- [40] **A . Hussain , Cw . Ahn Js . Lee** , A Ullah , I . W . Kin , Sens . Actuators A 158 ,8489 ,2010.
- [41] **Kn . Phar , A Hussain , C . M . Ahn L . W . Kim** , Sj Jeong Js Lee Mater . Lett 64 2219 – 2222 ,2010.

- [42] **N. B. Do Hb. Lee Ch, Yoon, Jk Kang Js Lee, I. W Kin**, Trans Electric Elec Trof . Mater 12 ,6467,2010 .
- [43] **D. N, Binhi, A. Hussain, H. D. Lee, L. Kim Js Lee, L. Kim**, We Tai 'J. Korean Phrys . Soc . 57 , 892 – 896,2010 .
- [44] **Nguyen, H. S. Han, Kj Kin, D. D. Dang, Kk. Ahn Js. Lee, J.** Alloys Compd . 511 ,237 – 241 ,2012 .
- [45] **V. Q, Nguyen, Ch. Hon, H. Y. Lee, Y. M. Kong, Js, Lee, Kk. Ahn, J** Korean Phys , Soc . 61 ,895 – 898, 2012.
- [46] **A. Shrinagar, A. Garg, R. Prasad, Et S. Auluck**, « Phase Stability In Ferroelectric Bismuth Titanate: A First-Principles Study », Acta Crystallogr. A, Vol. 64, No 3, P. 368- 375, Mai 2008.
- [47] **I. Radosavljevic, J. S. O. Evans, Et A. W. Sleight**, « Synthesis And Structure Of Pyrochlore-Type Bismuth Titanate », J. Solid State Chem., Vol. 136, No 1, P. 63-66, 1998.
- [48] **V. Kahlenberg Et P. D. H. Böhm**, « On The Existence Of A Pyrochlore-Type Phase In The System Bi₂O₃–TiO₂ », Cryst. Res. Technol., Vol. 30, No 2, P. 237-241, 1995.
- [49] **A. L. Hector Et S. B. Wiggin**, « Synthesis And Structural Study Of Stoichiometric Bi₂Ti₂O₇ Pyrochlore », J. Solid State Chem., Vol. 177, No 1, P. 139-145, 2004.

Chapitre II :
Partie
Expérimentale

II.1. INTRODUCTION

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

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

Ces étapes d'élaboration de la poudre et le procédé de frittage sont des étapes cruciales dans le procédé de fabrication de la céramique [1,2].

Ce chapitre présente les différentes étapes de la synthèse des poudres de (BNKT), (BNTT) et (97%BNKT-3%BNTT) dopées par la méthode classique (solide –solide), Les différentes techniques de caractérisation sont aussi présentées.

II.2. Synthèse de céramique le procédé voie solide

La méthode par réaction à l'état solide ou méthode traditionnelle est l'une des techniques la plus ancienne, la plus simple et la plus largement utilisée dans l'industrie et dans la recherche [3]. Nous avons préparé trois compositions des poudres : (BNTT), (BNKT) et la troisième c'est un mélange des deux compositions avec les pourcentages suivants (97%BNKT-3%BNTT)

La quantité de produit nécessaires à la synthèse d'un mélange d'environ 20g est calculée, pesée et mélangée

II. 2.1. Les étapes du procédé voie solide

Les étapes de la méthode de synthèse des échantillons, par voie classique, peuvent être résumées dans la (figure II.1).

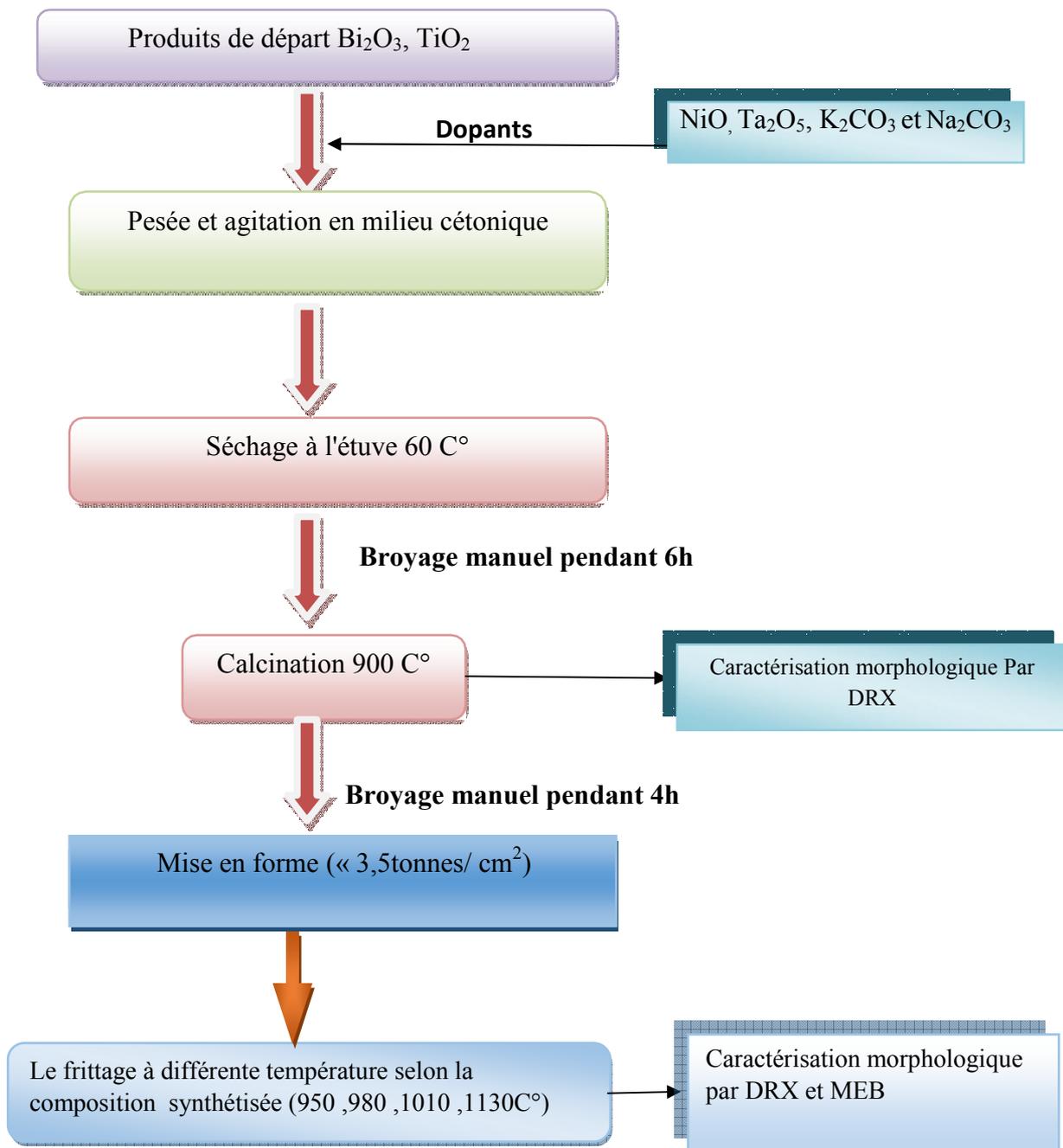


Figure II.1 : Les principales étapes d'élaboration des céramiques de (BNKT), (BNTT) et (97%BNKT-3%BNTT)

II.2.2. produits de départ

Les solutions solides choisies pour notre étude sont de compositions chimiques suivantes

- ✓ $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.4}, \text{K}_{0.1})\text{TiO}_3$ abrégée BNKT
- ✓ $\text{Bi}_{0.5}(\text{Ni}_{2/3}, \text{Ta}_{1/3})_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ abrégée BNTT
- ✓ $0.97 \text{ BNKT} - 0.03 \text{ BNTT}$

Sont préparées à partir du mélange des produits de départ (oxydes de base et dopants).

II.2.2.1.a. Les oxydes de bases

Les oxydes de bases utilisés dans la synthèse de nos échantillons sont : Bi_2O_3 , TiO_2 , dont les taux de pureté sont donnés dans le Tableau II.1.

Tableau II.1 : Caractéristiques des oxydes de bases.

Oxydes de bases	Masse molaire (g/mole)	Degré de pureté (%)
Bi_2O_3	465,95	99
TiO_2	79.87	99

II.2.2.1.b. Les dopants

Les titanates de bismuth BT sont des matériaux largement utilisés dans diverses applications, mais rarement dans la formulation chimique simple. Ils sont souvent modifiés par l'introduction d'élément de substitution (dopants) dans les sites-A ou les sites-B, de leur structure pérovskite ABO_3

Notre choix est porté sur Carbonate de potassium, Carbonate de sodium, Pentoxyde de tantale et Dioxyde de nickel

Tableau II.2 : Les masses molaires, les degrés de puretés et des dopants.

Le nom du composé	La formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)
Pentoxyde de tantale	Ta_2O_5	441.89	99,99
Carbonate de potassium	K_2CO_3	138.20	99
oxyde nickel	NiO	74 .6928	99,5
Carbonate de sodium	Na_2CO_3	105.98	99.8

II.2.3. Pesée

Après la pesée à l'aide d'une balance électronique (Figure II. 1), Le mélange des précurseurs, se fait en milieu cétonique dans un bécher, et l'homogénéisation de la poudre est réalisée par l'intermédiaire d'un agitateur magnétique, cela pendant six heures de temps.



Figure II.2: Balance électronique.

II.2.4. Etuvage

Cette étape consiste à sécher le mélange obtenu à une température 60C° pendant un demi-jour jusqu'à l'évaporation acétone. Les composés sont de nouveau sous forme de poudre [4].



Figure II.3: Etuve [4].

II.2.5. Broyage

On a fait le broyage à l'aide d'un mortier en Porcelaine pendant 6 heures. Ceci permet d'obtenir des particules fines, ce qui favorise la formation de phase par diffusion solide /solide plus rapide. [4,5]



Figure II.4: Mortier en porcelaine.

II.2.6. Calcination

Cette étape est un traitement thermique qui a pour but de transformer un mélange des poudres en un matériau de composition et de structure cristalline bien définis, alors pour ce but la calcination des poudres est réalisée de 900 °C pendant 2 heures (Figure II.5), par des phénomènes de diffusion en phase solide, le mélange des poudres réagissent pour donner la structure pérovskite.

Cette opération se fait dans un four programmable permettant d'ajuster les principaux paramètres de traitement: la vitesse de montée de la température (le pas), la durée du palier thermique et la rampe de refroidissement. Après la calcination le mélange est broyé dans un mortier d'agate ou céramique pour réduire la taille des agglomérats qui sont formés pendant la calcination [6].

La calcination se fait dans un four de la marque «Nabertherm-D» à régulation programmable. On note que le cycle thermique de calcination de la solution solide BNKT, BNTT broyée est motionné dans la Figure II.6

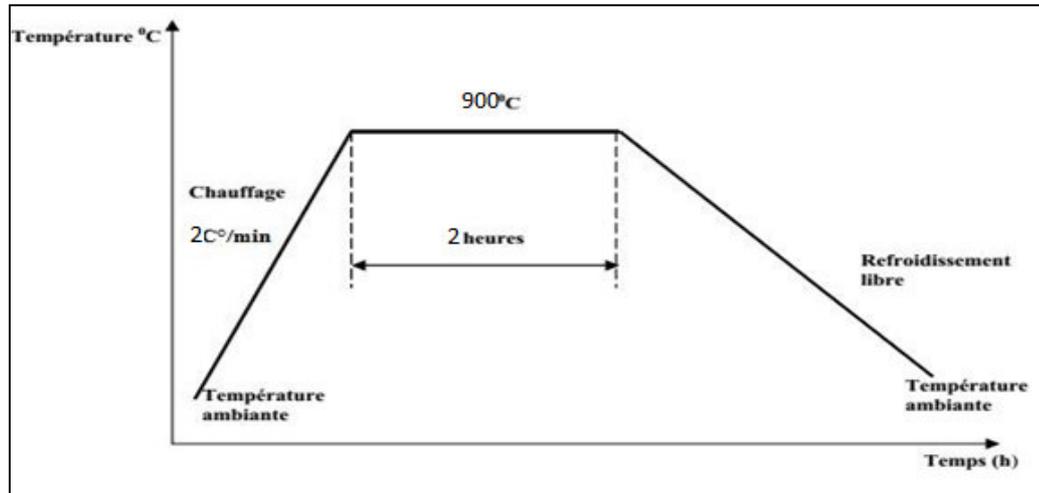


Figure II.5 : Le cycle thermique de calcination.



Figure II.6 : Four de la marque « Nabbertherm-D».

II.2.7.Rebroyage

Ce broyage est réalisé dans les mêmes conditions de premier broyage, la seule différence est pendant 4 heures [1,6].

II.2.8.Elaboration de BNKT, BNTT et (97%BNKT-3%BNTT) sous forme céramique massives

Après la synthèse des compositions BNKT _BNTT sous forme poudre à petits grains, et pour obtenir ces matériaux sous forme céramiques massives, il faut passer par deux étapes principales :

- ❖ La mise en forme.
- ❖ Le frittage.

On réalise un deuxième broyage afin de réduire les agglomérats formés lors de l'étape de calcination et pour affiner la poudre. Sa durée est de 4 heures [4].

II.2.8.Mise en forme

La poudre est comprimée en utilisant une presse hydrostatique (figure II.7) avec une pression de $3,5 \text{ tonnes/cm}^2$, le produit issu de la compression est appelé (pièce à vert) ou (cru).

La compression permet de mettre en contact les particules de poudre et d'augmenter les points de contact entre les grains sous l'action d'une pression, par glissement, écrasement des agglomérats et fragmentation des grains les plus durs, cette étape donne une tenue mécanique au produit avant le frittage [1].

Les pastilles sont réalisées par un moule de 13mm de diamètre et 1mm d'épaisseur

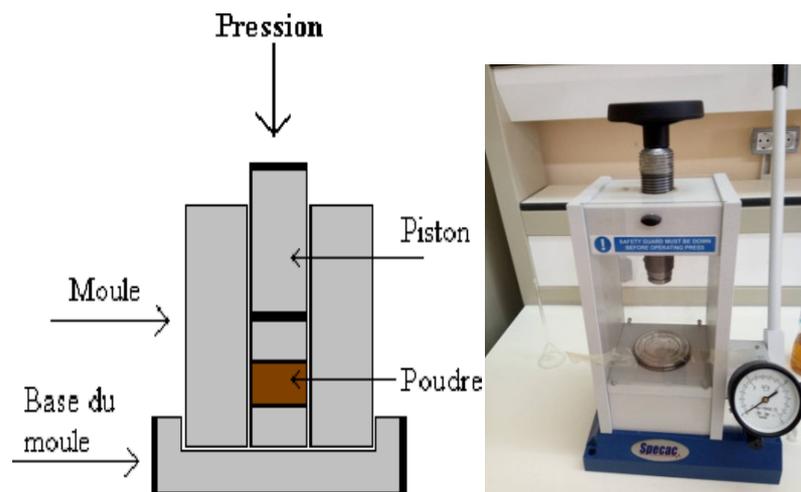


Figure II.7 : Presse hydrostatique utilisée pour la préparation des pastilles.

II.2.8.2. Frittage

❖ Définition

Le frittage peut être défini comme étant la consolidation par action de la chaleur d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact, avec ou sans fusion d'un ou plusieurs constituants.

Le frittage des échantillons est une opération délicate. Elle dépend essentiellement du profil thermique (vitesse de montée et palier) et de l'atmosphère de frittage.

Ces deux paramètres influent directement sur la densité, la taille des grains et l'homogénéité en composition du matériau. La température de frittage choisie varie selon la composition synthétisée (950 °C pour BNKT et la troisième composition mais la deuxième composition on a étudié l'influence de la température sur l'évolution de la phase cristalline à 950, 980, 1010 et 1030°C), avec une vitesse de chauffage 2 °C /min, pendant deux heures.

Finalement et on place l'ensemble dans le four sous les températures 950°C selon le cycle thermiques de la Figure II.9.

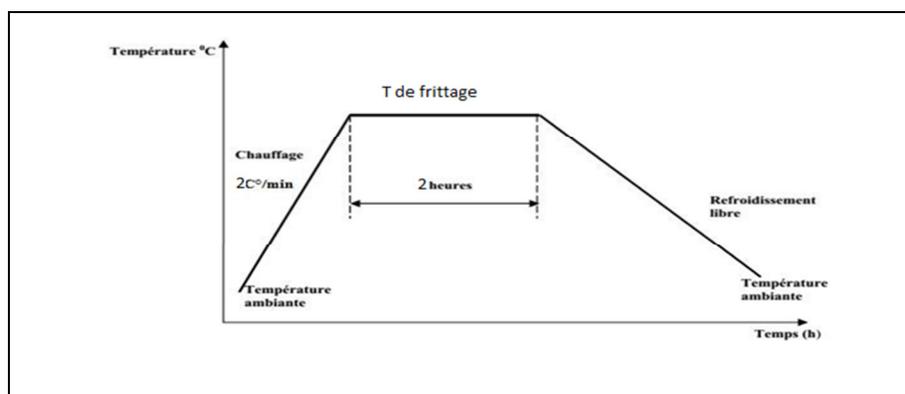


Figure II.8: Cycle thermique de frittage.

On note que le 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.

L'allure des pastilles après le frittage sont mentionnées sur la figure suivante (figure II.9).



Figure II.9: Echantillons après frittage.

II.3. Techniques de Caractérisation structurales des poudres calcinées et céramiques frittées

II.3.1. La densité des céramiques (d)

La densité des céramiques est définie comme la masse par unité de volume. La qualité du matériau augmente avec l'augmentation de la densité et celle-ci augmente avec l'augmentation de la température de frittage [7]. Les propriétés physiques d'une céramique sont liées à sa densité. Cette dernière dépende fortement de la température de frittage, plus le matériau est dense plus ces propriétés sont meilleures [8].

La densité est calculée par la relation :

$$d = \frac{m}{\pi \left(\frac{\Phi}{2}\right)^2 e} \quad (\text{g/cm}^3) \quad \text{II.1}$$

Où :

m : Masse de l'échantillon (g).

Φ : Diamètre de l'échantillon (cm).

e : Epaisseur de l'échantillon (cm)

II.3.2. La porosité

Les propriétés mécaniques des céramiques sont influencées par la porosité, donc l'intérêt de l'étude de la porosité c'est d'aboutir à d'échantillon de céramique moins poreux, présentant des bonnes propriétés mécaniques. [5].

-La porosité est calculée comme suit :

$$P = 1 - \left(\frac{\rho_{\text{épx}}}{\rho_{\text{th}}} \right) \quad \text{II.2}$$

$\rho_{\text{épx}}$: Densité expérimentale de la composition (g/cm^3).

ρ_{th} : Densité théorique de la composition (g/cm^3) [8].

La densité expérimentale du matériau est obtenue à partir des mesures géométriques, alors que la densité théorique est obtenue à partir des résultats de la diffraction des rayons X fournissant les paramètres de maille

$$\rho_{th} = \frac{MZ}{VN_A}$$

II.3

Avec :

- M : masse molaire de l'échantillon.
- Z : nombre d'unités formulaires par maille.
- N_A : nombre d'Avogadro
- V : volume de la maille

II.3.3. Diffraction de rayons X sur poudre

Les techniques de diffractions des rayons X ont pris leurs essors à partir de 1912, date à laquelle Max Vonlaue et ses collaborateurs Friedrich et Knippng Munich réussirent à obtenir le premier diagramme de diffraction des rayons X par un cristal, confirmation directe de la structure périodique des milieux cristallisés.

Des progrès considérables ont été réalisés depuis, en particulier grâce au développement des méthodes de mesure précise et grâce à l'utilisation de l'informatique [9].

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

II.3.3 1. Diffractomètre à poudre [10]

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 θ , la fente du détecteur se trouve donc en position 2θ .

Lorsque l'angle d'incidence θ 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 interréticulaire par la formule suivante

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

II.4

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 .

Le rayon diffracté est transmis sous forme de signal qui est amplifié et enregistré sous forme d'un diagramme $I = f(2\theta)$, (la figure II. 10) Les diagrammes sont réalisés sur un diffractomètre vertical, D8 ADVANCE (BRUKER) en collaboration avec le laboratoire de chimie appliquée de l'université de BISKRA, utilisant les radiations $K\alpha$ du cuivre ($\lambda_{K\alpha} = 1.54056 \text{ \AA}$).

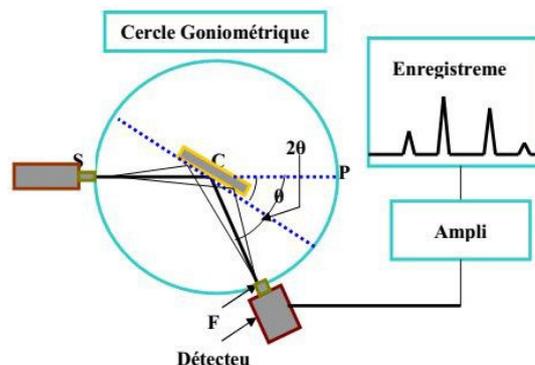


Figure II.10 : Principe du diffractomètre à poudre [8].

II.3.3.2. Analyse des spectres de diffraction de rayons X

Une analyse soignée des diffractogrammes permet d'accéder aux diverses caractéristiques d'un matériau cristallisé :

1. La position: la détermination des positions des raies permet l'identification de la phase cristalline et le calcul de ses paramètres de maille.

2. La forme: la forme des raies donne des informations sur la taille des domaines cohérents de diffraction et sur le taux de défauts de structure présents dans l'échantillon.

3. L'intensité relative: la détermination des intensités relatives des raies permet de remonter à la position des différents atomes dans la maille cristalline [10].

II.3.4. Analyse par MEB

Les micrographies de nos échantillons sont réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type JEOL JSM-6390lv 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.11).

II. 3.4.1. 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 [1, 11] (Figure II.11).

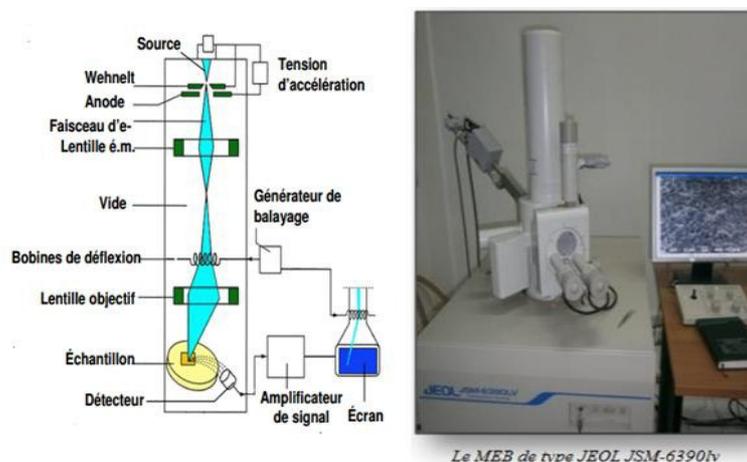


Figure II.11 : Le schéma d'un microscope électronique à balayage et de type JEOL JSM - 6390lv [1 ; 11].

II.3.5. Analyse par spectroscopie infrarouge (IR)

La spectrophotométrie infrarouge est une méthode d'analyse non destructive pour l'échantillon, basée sur l'étude d'absorption par l'échantillon, ainsi une méthode d'analyse quantitative et à la fois qualitative. C'est une méthode d'analyse des environnements locaux quel que soit l'état physique du système à étudier. [12]

II.3.5.1. Principe :

Les atomes et les groupements fonctionnels constituant la matière, sont animés de mouvement vibratoire, si ces constituants sont exposés à un rayonnement électromagnétique dont la fréquence de vibrations proche de celle de l'une ou l'autre de leurs fréquences de vibrations propres, ils entrent en résonance, empruntant pour ce faire, de l'énergie dans le faisceau, incident.

Il ya alors absorption d'énergie. Sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon des mouvements de différents types (vibration d'élongation ou de déformation). [13]

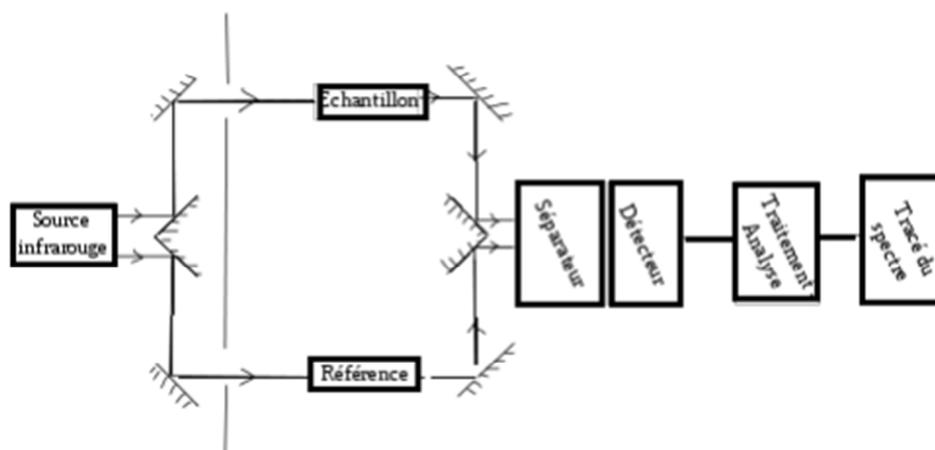


Figure II.12 : Schéma du principe de la spectroscopie IR. [13]

Dans un spectromètre infrarouge (il existe des montages spéciaux dépendants des activités poursuivies), un rayon de lumière infrarouge est produit et séparé en deux faisceaux. L'un passe au travers de l'échantillon, l'autre au travers d'une référence qui est parfois le composé dans lequel l'échantillon a été dissous. Les faisceaux sont ensuite réfléchis jusqu'à un détecteur, après être passés par un séparateur qui alterne rapidement les faisceaux entrant dans

le détecteur. Les deux signaux sont comparés et le spectre ainsi obtenu tracé. L'utilisation d'une référence permet :

- d'éviter les fluctuations de sortie de source qui peuvent affecter les données. Ces fluctuations ont des origines diverses, comme le vieillissement.
- d'éviter la prise en compte des effets de solvant (la référence est habituellement le solvant pur correspondant à celui dans lequel l'échantillon est dissous).

II.4. Conclusion

Dans ce chapitre, on a décrit les différentes étapes de fabrication des céramiques massives **BNKT**, **BNTT** et **(97%BNKT-3%BNTT)** par la méthode classique (voie solide) ainsi les différentes techniques utilisées pour la caractérisation morphologique.

Références bibliographiques

- [1] **H. Menasra**; « Influence De La Température De Frittage Sur Les Propriétés Structurales, Diélectriques Et Piézoélectriques Dans Le Système Ternaire: $Pb_{0.95}(La_{1-Z}, Biz)_{0.05}[(Zr_{0.6}, Ti_{0.4})_{0.95}(Mn_{1/3}, Sb_{2/3})_{0.05}]O_3$ »; Thèse De Doctorat, Université Mohamed Khider - Biskra Algérie ; 2015 .
- [2] **J. M. Hassonne** ; « Céramiques Pour L'électronique Et L'électrotechnique »; French Edition ,2002.
- [3] **D.Talantikite**; « Synthèse Et Caractérisations De Phases Oxyfluorées Dérivées De Pérovskites $AtiO_3$: A= Ca,Sr,Ba » ; Thèse De Doctorat ; Université Des Sciences Et De La Technologie Houari Boumediene Alger Algérie ; 2008.
- [4] **A.H, Athamena**,« Caractérisation Morphologique d'un Matériau Pzt Dopée», Diplôme De Master En Génie Des Procédés, Université Mohamed Khider, Biskra, Algérie, 2018 .
- [5] **H.Helal**, « Synthèse Et Caractérisation Structurale De Pbtz » , Diplôme De Master En Génie Procédés , Université Mohamed Khider; Biskra, Algérie , 2016 .
- [6] **A.Kharief**, « Synthèse, Caractérisations Et Etude Structural Des Céramiques Pzt De Type Pérovskite $Pb_{1-x} La_z Ca_x [(Zr_y Ti_{1-y})_{0.75}(Sb)_{0.25}] O_3$ » , Magistère En Chimie Option Cristalochimie, Université Mentouri De Constantine , Algérie ,2012.
- [7] **M. Bourahla**, « Synthèse Et Caractérisation Structurale De Plzt-Pms » , Master En Génie Des Procédés , Université Biskra, Algérie , 2015.
- [8] **F. Kahoul**, « Elaboration Et Caractérisation De Céramiques Pzt Dopé Et Détermination De La Frontière Morphotropique (Fmp) » , Diplôme De Doctorat En Sciences En Chimie Industrielle , Université Mohamed Khider , Biskra ; Algérie , 2013.
- [9] **M.Diafi**, « Synthèse Et Propriétés Physiques D'oxyde Mixtes A Base De Lanthane Calcium Et Aluminium » , Doctorat En Sciences Spécialité : Génie Chimique , Université Mohamed Khider , Biskra , Algérie , 2013.
- [10] **M.Abba** , « Synthèse, Caractérisation Et Etude Des Propriétés Piézo-Electriques Des Céramiques De Type Pzt: $Pb_{1-y} La_y [Zr_x Ti_z (Mo_{1/3} In_{2/3})_{1-(x+z)}]_{1-y/4} O_3$ » , Du Diplôme De Doctorat En Sciences En Chimie, Université Mohamed Khider , Biskra , Algérie , 2013.

- [11] **A. Boutarfaia**, « Etude De La Ligne De Transition De Phase De La Céramique De Type Zircone –Titanate De Plomb Notée Pzt Dans Le Système : $x\text{pbzro}_3\text{-}\gamma\text{pbtio}_3$ z $\text{Pb}(\text{Fe}^{3+}_{0.2}, \text{Ni}^{2+}_{0.2}, \text{Sb}^{5+}_{0.6})\text{O}_3$ », Mémoire De Magistère, Université Constantine, Algérie , 1992.
- [12] **J. Faerber**, «Microscopie Electronique A Balayage, Microanalyse X Par Sonde Electronique, Ipcms», Institut De Physique Et Chimique Des Matériaux De Strasbourg. 2004.
- [13] **F.Roussac, A.Roussac, D.Cruche**, « Analyse Chimique, Méthode Et Techniques Instrumentales Moderne», Edition Dunod, 2004.

Chapitre III :

Résultats et discussion

III.1. Introduction

L'intérêt porté sur les propriétés des matériaux ayant les caractéristiques ferroélectriques 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, etc.... [1] A l'échelle industrielle, les économies d'énergie favorisent les méthodes ne nécessitant pas de hautes températures.

Il existe deux grandes voies de fabrication des céramiques : la synthèse par la méthode solide (méthode céramique) et la synthèse par la méthode liquide ou chimique

Dans ce chapitre nous allons préparer différentes poudres de type BT dopés : aux Carbonate de potassium et Carbonate de sodium dans BNKT ; aux Pentoxyde de tantale et Dioxyde de nickel dans BNTT et (97%BNKT-3%BNTT), par la méthode classique (solide-solide), calcinés à 900°C et frittés à des températures >900°C.

Ces poudres conduisent aux céramiques massives à 950°C qui ont été caractérisés par différentes techniques : Diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB) et spectroscopie infrarouge (IR).

III.2. La Synthèse

Nous avons opté pour la méthode d'élaboration par voie solide, dite méthode conventionnelle (MC), qui consiste à faire réagir, à haute température (vers 900°C), un mélange pulvérulent d'oxydes et/ou de carbonates des espèces à introduire. Elle est facile à mettre en œuvre peu coûteuse et nécessite relativement peu de matériels [2]

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

- ✓ $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.4}, \text{K}_{0.1}) \text{Ti O}_3$; abrégée BNKT
- ✓ $\text{Bi}_{0.5}(\text{Ni}_{2/3}, \text{Ta}_{1/3})_{0.1} \text{Ti}_{0.9} \text{O}_3$; abrégée BNTT
- ✓ 97% BNKT- 3% BNTT

III.2.1. Stabilité de la structure pérovskite choisie

Le **Tableau III.1** résume les différentes compositions que nous allons synthétiser, leurs abréviations et les résultats de calcul de chaque condition de stabilité.

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

compositions	Facteur de tolérance (t)	électro neutralité
BNKT	0.89	6,00
BNTT	0.85	6 ,00
97% BNKT-3% BNTT	Cette composition dépend de la stabilité des deux compositions BNKT et BNTT	

D'après Goldschmidt La structure pérovskite est stable si : $0.8 < t < 1.09$ et cela est vérifié pour les deux échantillons (voir le Tableau III.1). Donc on peut synthétiser les trois compositions choisies car ces compositions obéissent aux conditions de stabilité d'une pérovskite.

III.3. La composition BNKT

III.3.1. Caractérisation structurale de BNKT par DRX à haute température

Les spectres de nos poudres calcinées à 900°C et frittées à 950°C sont réalisés à température ambiante sur un diffractomètre verticale, « BLUKER-AXE type D8 » au sien du laboratoire de LPCMA université de Biskra. Les profils de raies ont été analysés à l'aide d'un système automatique de comptage point par point avec un pas de 0.02°. Tous les digrammes de diffractions sont enregistrés dans le domaine angulaire $10^\circ < 2\Theta < 90^\circ$, qui est simplement suffisants pour l'indentification des différentes phases.

Selon les chercheurs [3] on peut détecter la phase pérovskite dans les intervalles angulaires suivants : (22-23), (32-33), (39-41), (46 ,47) et (57 ,59).

Les figures III.1 et III. 2 représentent les diffractogramme d'échantillons BNKT calcinées à 900°C et frittées à 950°C.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Ce travail constitue une contribution à l'étude de matériaux ferroélectriques exempts de plomb dont l'importance est en train de devenir de plus en plus grande pour des raisons à la fois de santé publique et d'environnement d'une part et avec les même dopants sous forme monocristalline ou de dépôt en couches minces d'autre part.

Au cours de ce mémoire, nous nous sommes d'abord intéressés à la synthèse des nouveaux matériaux exempts de plomb d'Alcalins titanates de Bismuth selon les formules générales suivantes : $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.4}, \text{K}_{0.1})\text{TiO}_3$ abrégée **BNKT**, $\text{Bi}_{0.5}(\text{Ni}_{2/3}, \text{Ta}_{1/3})_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ abrégée **BNTT** et le système binaire (**97% : BNKT- 3% : BNTT**) et à la caractérisation structurale et morphologique des pérovskites élaborées.

Les compositions de la solution solide BT dopée et Bi-based pérovskite ont été préparées selon la méthode conventionnelle de synthèse thermique des mélanges d'oxydes. En utilisant plusieurs techniques expérimentales telles que ; la diffraction des rayons X (DRX), la technique spectroscopie d'infrarouge et microscopie électronique à balayage (MEB).

Cette étude a permis d'identifier les différents points suivants :

- L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) montre que le système BNKT à une symétrie cubique, par contre BNTT à une symétrie orthorhombique d'une nouvelle phase Aurivillius dopée.
- La phase parasite (pyrochlore) diminue avec l'augmentation de la température de frittage jusqu'à sa disparition à 1130°C pour la composition BNTT.
- Les micrographes obtenues par MEB des BT dopée montre que la porosité inter granulaire est très faible avec une distribution étroite des grains cela est confirmé par les résultats expérimentaux de densité.
- L'analyse structurale et morphologique de (0.97BNKT- 0.03BNTT) frittée à 950 °C prouve qu'elle est biphasée.

Annexes**Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃****Name and formula**

Reference code:	01-089-3109
Compound name:	Sodium Bismuth Titanium Oxide
ICSD name:	Sodium Bismuth Titanium Oxide
Empirical formula:	Bi _{0.5} Na _{0.5} O ₃ Ti
Chemical formula:	(Na _{0.5} Bi _{0.5}) TiO ₃

Crystallographic parameters

Crystal system:	Cubic
Space group:	Pm-3m
Space group number:	221
a (Å):	3,8900
b (Å):	3,8900
c (Å):	3,8900
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000
Calculated density (g/cm ³):	5,98
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	58,86
Z:	1,00
RIR:	9,38

Subfiles and quality

Subfiles:	Corrosion ICSD Pattern Inorganic
Quality:	Calculated (C)

Comments

ICSD collection code:	043769
Creation Date:	01/01/1970
Modification Date:	01/01/1970
ICSD Collection Code:	043769
Test from ICSD:	No R value given

Test from ICSD: At least one TF missing. Physical-chemical investigation of the formation of complex ferroelectrics with perovskite structure. $c b a$ (PM3-M). ABX₃.

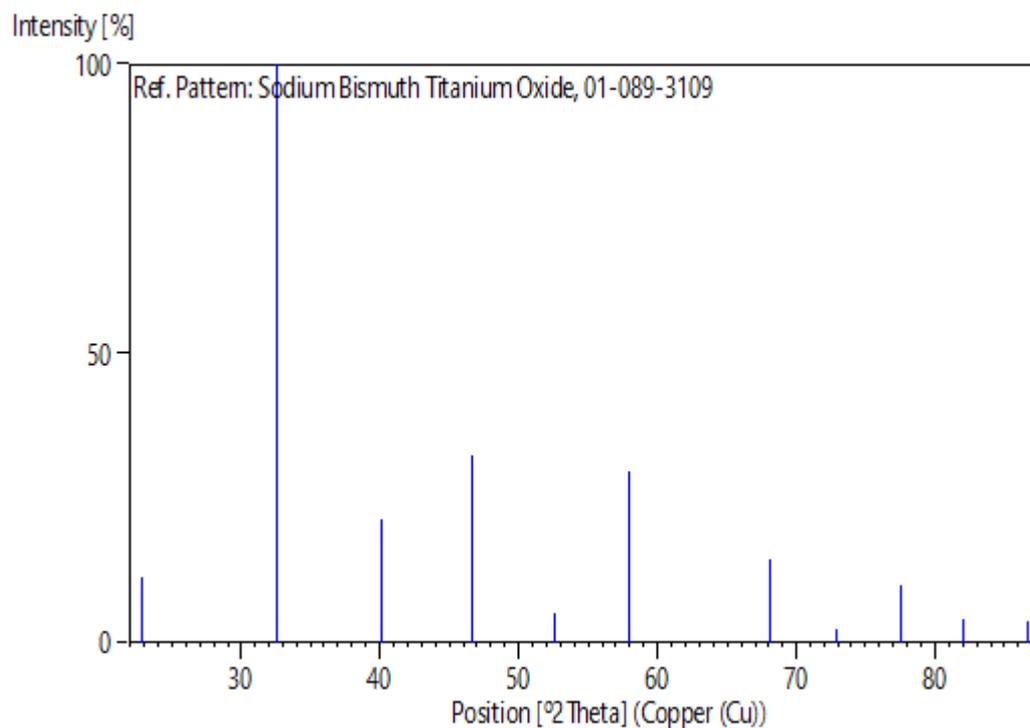
References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*
 Structure: Agranovskaya, A.I., *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz.*, **24**, 1275, (1960)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	3,89000	22,842	11,4
2	1	1	0	2,75065	32,526	100,0
3	1	1	1	2,24589	40,117	21,4
4	2	0	0	1,94500	46,662	32,5
5	2	1	0	1,73966	52,564	5,2
6	2	1	1	1,58809	58,031	29,5
7	2	2	0	1,37532	68,124	14,5
8	2	2	1	1,29667	72,891	2,3
9	3	1	0	1,23013	77,540	9,9
10	3	1	1	1,17288	82,106	4,1
11	2	2	2	1,12295	86,622	3,8

Stick Pattern



Le pyrochlore $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Name and formula

Reference code:	00-032-0118
Compound name:	Bismuth Titanium Oxide
PDF index name:	Bismuth Titanium Oxide
Empirical formula:	$\text{Bi}_2\text{O}_7\text{Ti}_2$
Chemical formula:	$\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Crystallographic parameters

Crystal system:	Cubic
Space group:	Fd-3m
Space group number:	227
a (Å):	20,6800
b (Å):	20,6800
c (Å):	20,6800
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000
Volume of cell (10^6 pm^3):	8844,06
Z:	64,00
RIR:	-

Subfiles and quality

Subfiles:	Corrosion Inorganic
Quality:	Blank (B)

Comments

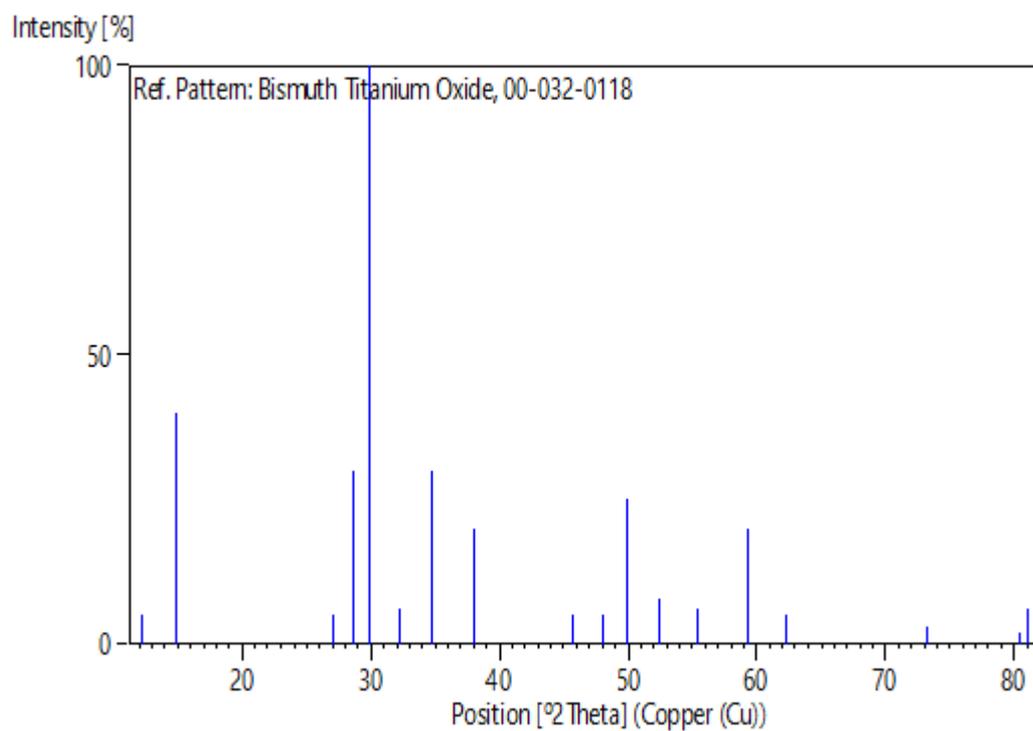
Creation Date:	01/01/1970
Modification Date:	01/01/1970
Sample Preparation:	A mixture of Bi_2O_3 and TiO_2 was heated at 1200-1300 C for 20 hours in air, cooled to 900 C and quenched. The remaining flux was removed by treatment with HNO_3 . 1 First line given by author as 7.8 is either a misprint for 7.3 or is from an impurity.

References

Primary reference:	Shimada, S., <i>Private Communication</i>
Unit cell:	Shimada, S. et al., <i>J. Cryst. Growth</i> , 41 , 317, (1977)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	2	2	0	7,30000	12,114	5,0
2	2	2	2	5,95000	14,877	40,0
3	6	2	0	3,29000	27,081	5,0
4	6	2	2	3,11000	28,681	30,0
5	4	4	4	2,98000	29,961	100,0
6	6	4	2	2,77000	32,292	6,0
7	8	0	0	2,58000	34,743	30,0
8	6	6	2	2,36000	38,101	20,0
9	10	2	2	1,98500	45,668	5,0
10	10	4	2	1,89200	48,050	5,0
11	8	8	0	1,82400	49,961	25,0
12	10	6	2	1,74300	52,455	8,0
13	11	5	3	1,65800	55,368	6,0
14	12	4	4	1,55600	59,346	20,0
15	8	8	8	1,48800	62,353	5,0
16	16	0	0	1,29000	73,330	3,0
17	14	10	2	1,19200	80,515	2,0
18	12	12	4	1,18500	81,090	6,0

Stick Pattern

La phase d'aurivillius $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

Name and formula

Reference code:	01-073-2181
Compound name:	Bismuth Titanium Oxide
Common name:	Tetrabismuth titanium oxide
ICSD name:	Bismuth Titanium Oxide
Empirical formula:	$\text{Bi}_4\text{O}_{12}\text{Ti}_3$
Chemical formula:	$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

Crystallographic parameters

Crystal system:	Orthorhombic
Space group:	Fmmm
Space group number:	69
a (Å):	5,4100
b (Å):	5,4480
c (Å):	32,8400
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000
Calculated density (g/cm ³):	8,04
Measured density (g/cm ³):	7,85
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	967,92
Z:	4,00
RIR:	12,05

Subfiles and quality

Subfiles:	Corrosion ICSD Pattern Inorganic
Quality:	Calculated (C)

Comments

ICSD collection code:	024735
Creation Date:	01/01/1970
Modification Date:	01/01/1970
ICSD Collection Code:	024735
Test from ICSD:	Calc. density unusual but tolerable
Test from ICSD:	No R value given
Test from ICSD:	At least one TF missing. Mixed bismuth oxides with layer lattices. II. Structure of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. j i 5 f e b (FMMM). A3B4X12.

References

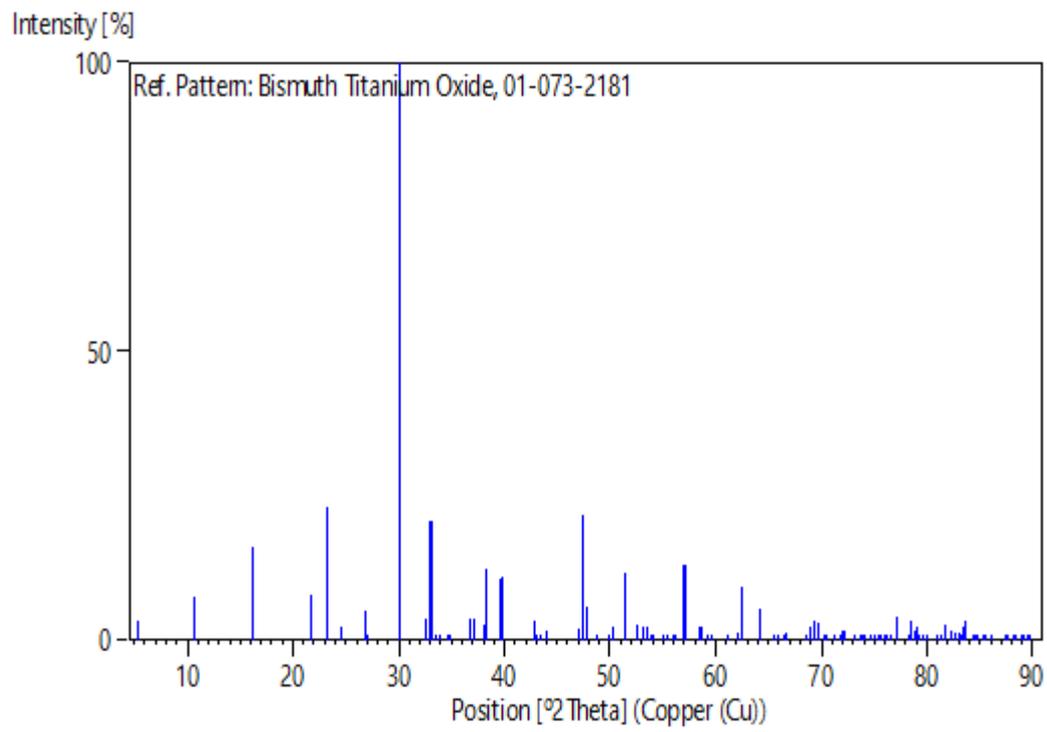
Primary reference:
Structure:

Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)
Aurivillius, B., *Ark. Kemi*, **1**, 499, (1949)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	0	2	16,42000	5,378	3,5
2	0	0	4	8,21000	10,767	7,6
3	0	0	6	5,47333	16,181	16,0
4	0	0	8	4,10500	21,631	8,0
5	1	1	1	3,81285	23,311	22,9
6	1	1	3	3,62252	24,554	2,5
7	1	1	5	3,31424	26,879	5,2
8	0	0	10	3,28400	27,132	1,1
9	1	1	7	2,97096	30,054	100,0
10	0	0	12	2,73667	32,696	3,8
11	0	2	0	2,72400	32,853	20,7
12	2	0	0	2,70500	33,090	20,5
13	2	0	2	2,66903	33,549	0,3
14	1	1	9	2,64475	33,866	0,5
15	0	2	4	2,58541	34,668	0,8
16	2	0	4	2,56915	34,894	0,8
17	0	2	6	2,43867	36,827	3,9
18	2	0	6	2,42501	37,042	3,9
19	1	1	11	2,35666	38,157	2,8
20	0	0	14	2,34571	38,342	12,3
21	0	2	8	2,26973	39,678	10,6
22	2	0	8	2,25871	39,880	10,9
23	1	1	13	2,11024	42,819	3,5
24	0	2	10	2,09661	43,111	0,7
25	2	0	10	2,08791	43,300	0,7
26	0	0	16	2,05250	44,086	1,6
27	0	2	12	1,93062	47,030	2,1
28	2	2	0	1,91941	47,322	21,7
29	1	1	15	1,90179	47,787	5,9
30	2	2	4	1,86901	48,679	0,6
31	0	0	18	1,82444	49,949	0,3
32	2	2	6	1,81126	50,337	2,5
33	0	2	14	1,77749	51,362	8,8
34	2	0	14	1,77218	51,528	11,7
35	2	2	8	1,73873	52,594	2,7
36	1	1	17	1,72559	53,026	1,0
37	1	3	1	1,71923	53,237	2,3
38	3	1	1	1,70966	53,559	2,2
39	1	3	3	1,70069	53,864	0,3
40	3	1	3	1,69142	54,183	0,3
41	1	3	5	1,66534	55,103	0,6
42	2	2	10	1,65663	55,418	0,9
43	0	0	20	1,64200	55,955	0,2
44	0	2	16	1,63925	56,057	0,3
45	2	0	16	1,63508	56,213	0,4
46	1	3	7	1,61621	56,928	13,1
47	3	1	7	1,60825	57,236	13,1
48	1	1	19	1,57604	58,518	2,5
49	2	2	12	1,57143	58,706	2,5
50	1	3	9	1,55700	59,304	0,1
51	3	1	9	1,54987	59,605	0,1

52	0	2	18	1,51586	61,083	0,5
53	2	0	18	1,51256	61,230	0,6
54	0	0	22	1,49273	62,133	1,3
55	2	2	14	1,48548	62,470	9,2
56	1	1	21	1,44825	64,266	5,6
57	1	3	13	1,42263	65,566	0,8
58	3	1	13	1,41720	65,849	0,8
59	0	2	20	1,40627	66,427	0,2
60	2	2	16	1,40192	66,660	1,3
61	0	0	24	1,36833	68,520	0,2
62	0	4	0	1,36200	68,883	2,5
63	1	3	15	1,35250	69,436	3,4
64	3	1	15	1,34862	69,665	2,9
65	1	1	23	1,33825	70,284	0,4
66	4	0	4	1,33451	70,510	0,3
67	2	2	18	1,32169	71,297	0,6
68	4	0	6	1,31301	71,842	0,4
69	0	2	22	1,30906	72,092	1,5
70	2	0	22	1,30693	72,228	1,6
71	0	4	8	1,29270	73,151	0,5
72	1	3	17	1,28457	73,691	0,6
73	3	1	17	1,28124	73,914	0,5
74	3	3	1	1,27863	74,090	0,8
75	3	3	3	1,27095	74,613	0,1
76	0	0	26	1,26308	75,159	0,3
77	0	4	10	1,25809	75,509	0,1
78	3	3	5	1,25599	75,657	0,2
79	4	0	10	1,25059	76,042	0,1
80	2	2	20	1,24773	76,247	0,2
81	1	1	25	1,24285	76,601	0,6
82	3	3	7	1,23451	77,214	4,2
83	1	3	19	1,21976	78,324	1,1
84	2	4	0	1,21650	78,575	3,3
85	2	4	2	1,21317	78,832	1,7
86	4	2	0	1,21140	78,970	2,2
87	4	2	2	1,20811	79,227	1,1
88	2	4	4	1,20336	79,602	0,1
89	4	2	4	1,19842	79,996	0,1
90	2	4	6	1,18752	80,882	0,5
91	4	2	6	1,18277	81,275	0,6
92	2	2	22	1,17785	81,686	2,7
93	4	0	14	1,17169	82,208	1,7
94	2	4	8	1,16636	82,665	1,4
95	4	2	8	1,16186	83,056	1,4
96	1	1	27	1,15949	83,264	1,0
97	1	3	21	1,15755	83,435	2,3
98	3	1	21	1,15462	83,694	3,3
99	0	2	26	1,14588	84,480	0,4
100	2	0	26	1,14446	84,609	0,4
101	3	3	13	1,14151	84,878	0,5
102	4	2	10	1,13654	85,338	0,1
103	0	4	16	1,13487	85,493	0,2
104	4	0	16	1,12935	86,012	0,2
105	2	2	24	1,11419	87,475	0,2
106	2	4	12	1,11162	87,729	0,4
107	4	2	12	1,10772	88,117	0,4
108	3	3	15	1,10475	88,415	0,9
109	1	3	23	1,09903	88,997	0,2
110	3	1	23	1,09652	89,255	0,3
111	0	0	30	1,09467	89,446	0,1
112	0	4	18	1,09142	89,785	0,1

Stick Pattern

Résumés

L'objectif principal de ce travail repose sur la synthèse, la caractérisation structurale et morphologique de deux nouveaux matériaux exempt de plomb de type titanates de bismuth dopés.

Les solutions solides choisies ont les formules chimiques suivantes: $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.4}, \text{K}_{0.1})\text{TiO}_3$; abrégée BNKT, $\text{Bi}_{0.5}(\text{Ni}_{2/3}, \text{Ta}_{1/3})_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$; abrégée BNTT, et 97% BNKT-3% BNTT.

Ces composés ont été synthétisés, par la voie solide, sous forme de poudre et céramique massive par un traitement thermique (calcination à 900°C et frittage à haute température $>900^\circ\text{C}$)

Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées telles que : la diffraction des rayons **X (DRX)**, l'analyse spectroscopie d'infrarouge (**IR**) et la microscopie électronique à balayage (**MEB**)

Mots clés : Pérovskite, Céramiques sans plomb, BT, BNKT, BNTT, IR, DRX, MEB.

المخلص

يرتكز الهدف الرئيسي من هذا العمل على اصطناع ,التحليل البنيوي والمورفولوجي للمواد الخزفية الجديدة الخالية من الرصاص من نوع BT المنشطة.

تتمثل الصيغة الكيميائية للمركبين الجديدين في: $Bi_{0.5} (Na_{0.4}, K_{0.1}) Ti O_3$,BNKT اختصارا $Bi_{0.5}$, $(Ni_{2/3}, Ta_{1/3})_{0.1} Ti_{0.9} O_3$ اختصارا BNTT أما المركب الثالث فهو مزيج بين الاثنين بنسب مختلفة -BNKT 97% BNTT 3%

تم تصنيع هذه المركبات باستخدام الطريقة الكلاسيكية (صلب/ صلب) بتقليسها عند 900 درجة مئوية وتليدها عند درجات حرارة عالية أكبر من 900 درجة مئوية.

استخدمت تقنيات توصيف مختلفة لهذه الدراسة مثل: حيود الأشعة السينية [DRX] ، التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء [IR] و الفحص المجهرى الالكتروني[MEB]

الكلمات الرئيسية: بيروفسكايت ، سيراميك خال من الرصاص ، BT ، BNKT ، BNTT ، انحراف الاشعة السينية ,
الاشعة تحت الحمراء ، MEB

Summary

The main objective of this work is based on the synthesis, structural and morphological characterization of two new e x x material free of lead titanate-doped bismuth.

The selected solid solutions have the following chemical formulas: $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.4}, \text{K}_{0.1})\text{TiO}_3$; abbreviated BNKT, $\text{Bi}_{0.5}(\text{Ni}_{2/3}, \text{Ta}_{1/3})_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$; abbreviated BNTT, and 97% BNKT - 3% BNTT .

These compounds have been synthesized, by the solid route, in the form of powder and solid ceramic by heat treatment (calcination at 900°C . and sintering at high temperature $>900^\circ\text{C}$.)

Different characterization techniques were used such as: X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy analysis (IR) and scanning electron microscopy (SEM)

Key words: Perovskite, Piezoelectric ceramics without lead, BT, BNKT, BNTT , IR, XRD, SEM.