



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 :
MAHBOUB Walid

Le : lundi 8 juillet 2019

L'effet de dopage sur la structure de la composition pérovskite ($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$)

Jury :

Dr. F. ADJAL	MCB	Université de Biskra	Président
Dr. H. MENASRA	MCA	Université de Biskra	Rapporteur
Dr. Z. ALMI	MAA	Université de Biskra	Examineur

Remerciements

Avant tout, je dois remercier Dieu le tout puissant qui m'a donné la force pour mener à terme ce travail

J'adresse mes plus sincères remerciements à mon encadreur M^{eme} Dr H. Menasra. d'avoir bien voulu me encadrer pour avoir suivi avec intérêt la réalisation de ce travail et pour l'aide considérable que me a réservée.

Je remercie respectueusement M^{eme} Z.ALMY pour l'honneur qu'elle ma fait en acceptant la présidence du jury de cette mémoire.

J'adresse mes plus vifs remerciements à M^{eme} A. SLIMANI qu'elle a bien voulu accepter de juger ce travail.

Je tenus à remercier tous ceux qui de près ou loin qui nous ont aidés pour réaliser pas à pas ce modeste travaille, spécialement ceux qui ont contribués d'une façon directe à la réalisation de ce Mémoire.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

A ma famille MAHBOUB

A vous mes parents les plus chères au monde

Sur tout ma très cher mère pour ses encouragements en

toutes ma vie et ses sacrifices.

A mes chers frères et A mes très chères soeurs

A mes amis : Lakhdar, Walid, Zouhir, Seddik, Tayeb,

Adel, Attia, Ismail, Gasseem, Ayoub, Omar.

A tous ceux que je porte dans mon cœur.

Et toute la promotion chimie industrielle 2018/2019

II

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Walid', with a stylized flourish below it.

Sommaire

Remerciements.....	I
Dédicace.....	II
Sommaire	
Liste des figures	III
Liste des tableaux.....	IV
Liste des abréviations.....	V
Introduction générale.....	1

Chapitre I : Généralités sur Les céramiques pérovskites BT dopés

I.1. Introduction	4
I.2. Les pérovskite	4
I. 2.1. Définition	4
I.2.2. Conditions de stabilité d'une structure pérovskite	4
a) Facteur de tolérance t.....	4
b) Condition d'électro neutralité :	5
c) Condition Stoechiométrique	6
I.2.3. Structure type pérovskite	6
I.2.4. les pérovskites PZT et leurs applications.....	7
I.2.5. Distorsions de la structure pérovskite idéale	9
I.3. Céramique.....	9
I.3.1. Définition	9
I.3.2. Les différents types de céramiques	10
a) Les céramiques traditionnelles	10
b) Les céramiques techniques.....	10
I.3.3. Les différentes familles de céramiques techniques.....	11
I.3.4. Technologie de fabrication d'une céramique.....	11
I.3.4.1. Matières premières :	13
a. Préparation par voie solide :	13
b. Préparation des matériaux par voies chimiques.	13
I.3.4.2. Mise en forme.	13
I.3.4.3. Frittage.	14
I.3.4.4. Finitions.....	14

Sommaire

I.3.5 Dopage des matériaux céramiques.....	14
I.3.5.1. Définition de dopage	14
I.3.5.2. Technologies de dopage dans la micro-électronique	15
a. Dopage par diffusion.....	15
b. Dopage par technique laser.....	15
I.4 les céramiques à base de plomb.....	15
I.5. les céramiques sans plomb.....	16
I.5.1 Les céramiques BaTiO ₃	16
I .5.1.1 Les propriétés structurales :.....	17
I.5.2 Titanate de sodium et de bismuth : (Bi _{0,5} ,Na _{0,5})TiO ₃ -BNT	18
I.5.3. Titanate de potassium et de bismuth: (Bi _{0,5} ,K _{0,5})TiO ₃ -BKT.....	18
I.5.4 Le système mixte	19
I.6. Conclusion.....	21
Référence bibliographiques.....	22
Chapitre II : Partie expérimentale	
II.1. Introduction.....	26
II.2. La méthode céramique	26
II. 3. Elaboration des céramiques.....	27
II.4. Procédure expérimentale	29
II.4.1. Les compositions élaborées :	29
II.4.2. Les oxydes de bases et les dopants.....	29
II.4.3. La mélange.....	30
II.4.4. Etuvage	30
II.4.5.Broyage	31
II.4.6.Traitement thermique :	32
II.4.7. Second broyage	32
II.4.8.Mise en forme	33
II.4.9.Frittage	33
II.5. Techniques de caractérisations et appareillages	35
II.5.1. La densité des céramiques (d).....	35
II.5.2.Mesure de la porosité	35

Sommaire

II.5.3. Diffraction de rayons X sur poudre	36
II.5.4.le principe de fonctionnement.....	36
II.5.5. L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	39
II.6. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	41
II.7.Conclusion	42
Référence bibliographiques.....	43

Chapitre III : Etude structurale et morphologique du système BT dopé

III.1. Introduction	45
III.2. Synthèse et choix des matériaux	45
III.3. L'alcalins titanates de bismuth ($K_{0,4}Na_{0,1}Bi_{0,5}TiO_3$).....	46
III.3.1. Identification des phases par DRX.....	46
III.3. 2. Masse volumique ρ et Porosité	49
III.3.3. Caractérisation par MEB.....	49
III.4. Titanates de baryum dopé Ba ($Zn_{1/2},W_{1/2}$)$0.1Ti_{0.9}O_3$ abrégé BZWT	50
III.4.1. Identification des phases par DRX.....	50
III.4. 2. Masse volumique ρ et Porosité	52
III.4.3. Caractérisation par MEB.....	53
III.5. Etude structurale et microstructurale de 0.97 BKNT-0.03 BZWT	53
III.6. Etude des propriétés spectroscopiques des compositions élaborées par FTIR.....	55
III.7. Conclusion.....	58
Référence bibliographiques.....	59
Conclusion générale.....	61
Résumé.....	62
Summary.....	63
المخلص	64

Liste des figures

Liste des figures

Figure I.1 : structure de type pérovskite.....	6
Figure I.2 : les huit octaèdres présents dans la structure pérovskite	7
Figure I.3 : Dispositifs en céramique PZT intégrés dans quelques applications industrielles ...	8
Figure I.4 : Directions de déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre	9
Figure I.5 : Microstructure typique d'une surface céramique	10
Figure I.6 : Exemple des céramiques traditionnelles	10
Figure I.7 : l'organigramme de synthèse de céramiques.....	12
Figure I.8: Transitions successives du BaTiO ₃	17
Figure I.9 : Phases quadratique et cubique dans le BaTiO ₃	18
Figure I.10 : Diagramme de phase de (1-x)(Bi _{0,5} ,Na _{0,5})TiO ₃ – x BaTiO ₃ d'après Takenaka et al	20
Figure II.1: Les différentes étapes pour la fabrication des céramiques BNKT,BZWT	28
Figure II.2: Balance analytique	30
Figure II.3: Mélange des précurseurs	30
Figure II.4: Etuve.	31
Figure II.5: Mortier en porcelaine	31
Figure II.6 : Cycle thermique de calcination.....	32
Figure II.7: La presse hydrostatique utilisée et les pastilles obtenues.	33
Figure II.8 : Représentation schématiques du processus de fabrication de la.....	34
Céramique.	34
Figure II.9: échantillons obtenues après frittage.	34
Figure II.10: Cycle thermique de frittage.....	35
Figure II.11: Diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl).....	37
Figure II.12: Schéma d'un diffractomètre à poudre dans la géométrie de Bragg-Brentano	38
Figure II.13: Principe de détermination de la grandeur cristallite.....	39

Liste des figures

Figure II.14 : Représentation simplifiée du microscope électronique à balayage (MEB)	40
Figure II.15: Microscope électronique à balayage JEOL JSM.6390L.....	41
Figure II.16: Spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier FTIR-Shimadzu 8400S.....	42
Figure III. 1 : Le diffractogramme de poudre BKNT calcinée à 900 °C	47
Figure III. 2 : Le diffractogramme de céramique BKNT frittée à 950 °C	47
Figure III. 3: L'indexation de diffractogramme BKNT	48
Figure III.4: micrographe du MEB de BKNT Fritté à 950°C	49
Figure III.5 : Le diffractogramme de poudre BZWT calcinée à 900 °C.....	50
Figure III. 6 : Le diffractogramme de céramique BZWT frittée à 950 °C.....	51
Figure III. 7: L'indexation de diffractogramme BZWT.....	52
Figure III.8: micrographe du MEB de BZWT Fritté à 950°C.....	53
Figure III.9 : les diffractogrammes (DRX) des BKNT, BZWT et 0.97BKNT-0.03BZWT frittées à 950°C.....	54
Figure III.10 : micrographe de la composition 0.97BKNT-0.03BZWT	55
Figure III.11 :Spectre infrarouge de composition 1.	56
Figure III.13 : Spectre infrarouge de composition 3	57
Figure III.12 :Spectre infrarouge de composition 2	57

Liste des tableaux

Tableau I.1 : évolution des structures cristallines en fonction de t	5
Tableau I.2 : caractéristiques de $BaTiO_3$	16
Tableau I.3 : Quelques propriétés piézoélectriques des composés à base de bismuth. T_d et T_C sont respectivement les températures de dépolariation et de Curie.....	20
Tableau II.1: Caractéristiques des produits utilisés pour la synthèse.....	29
Tableau III.1: les formules des solutions solides et les résultats de chaque condition de stabilité.....	46
Tableau III.2: Coordinance et rayon ionique des ions de PLBZMST.....	48
Tableau III.3: les paramètres de maille et la densité apparente de BNKT.....	48
Tableau III.4: Densité expérimental, Théorique et porosité de BNKT. Frittée à 950 °C.....	49
Tableau III.5: les paramètres de maille et la densité apparente de BZWT.....	52
Tableau III.6: Densité expérimental, Théorique et porosité de BZWT Frittée à 950 °C.....	53

Liste des abréviations

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
BZWT	Titanate de Bismuth de zinc et tungstén
BKT	Titanate de potassium et de bismuth: (Bi _{0.5} ,K _{0.5})TiO ₃
BNT	Titanate de sodium et de bismuth : (Bi _{0.5} ,Na _{0.5})TiO ₃
DRX	La diffraction de rayon X
MEB	Microscopie électronique à balayage
IR	L'infrarouge
Tc	Température de curie
E	Epaisseur
Φ	diamètre
P	La porosité
d	La densité
t	Facture de tolérance
°C	Unite de température

INTRODUCTION GENERALE

La recherche de nouveaux matériaux dans le domaine de la chimie appliquée est un enjeu économique important. Cette recherche particulièrement orientée vers la préparation de matériaux performants qui doivent répondre à certains critères : stabilité chimique et mécanique à long terme, facilité de mise en oeuvre et cout faible. Cependant, il est difficile de réunir toutes ces exigences dans un seul matériau [1]

Depuis un demi-siècle, une activité de recherche importante a été dédiée aux matériaux à structure de type pérovskite ABO_3 présentant des propriétés ferroélectriques et piézoélectriques, en vue d'applications dans les dispositifs électromécaniques ou ultrasonores. Dans ce domaine, la majorité des travaux concerne des pérovskites à base de plomb [2].

Ces pérovskites, comme les PZT ont fait un grand succès pour les matériaux céramiques. Ils ont montré des propriétés irremplaçables. Cependant, ils comprennent un inconvénient majeur qui apparait par la toxicité élevée du Pb. 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 [3].

En s'inspirant du modèle de PZT, les Céramiques piézoélectriques sans plomb qui $Bi_{0,5}(Na,K)_{0,5}TiO_3$ abrégé (BNKT) ont suscité beaucoup d'attention en raison de leur excellentes propriétés ferroélectriques et piézoélectriques, ainsi que leurs phase structural morphotropique (MPB) [4, 5]. 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+} [6] et Zr^{4+} [7]; ions aliovalent incluant Nb^{4+} [8] et Ta^{5+} [9]; ou des ions trivalents tels que Y^{3+} [10]. 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) [11,12].

Pour cela nous avons tracé notre objectif de travaille qui se base sur les matériaux sans plomb. Alors notre chois est d'étudier la morphologie et la structure des trois compositions

Introduction générale

suivants: $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.1},\text{K}_{0.4})\text{TiO}_3$ abrégée BKNT, $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/2},\text{W}_{1/2})_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ abrégée BZWT et 0.97 BKNT-0.03 BZWT.

Ce mémoire est donc structurée de la manière suivante :

- ❖ Le chapitre I, est consacré à un aperçu général sur les différents types de céramique ainsi qu'un bibliographique intéressé sur la pérovskites dopées sans plomb comme les titanates de bismuth et d'alcalin.
- ❖ Le Deuxième Chapitre revient sur le procédé de synthèse et décrit les principales techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des poudres et des céramiques massives choisies.
- ❖ Le dernier chapitre est consacré à l'étude morphologique et structurale des solutions solides : **BKNT**, **BZWT** et **0.97 BKNT-0.03 BZWT** et nous discuterons des résultats obtenus par DRX, MEB.
- ❖ En fin, nous résumons l'essentiel de notre travail dans une conclusion générale.

Références Bibliographiques

- [1] **R. Kamel**, Synthèse, caractérisation et propriétés catalytiques des oxydes $La_{1-x}M_xCrO_3$ ($M=Sr$ et Ce). Thèse doctorat, Université entouriCanstantine. (2008).
- [2] **K. Bounab**, Elaboration, caractérisation et étude des propriétés diélectriques d'une solution solide de type PZT. Thèse de doctorat. Univ. biskra . Algérie, (2015).
- [3] **S. Quignon**, Synthèse et caractérisations de couches minces de matériaux piézoélectriques sans plomb ; Thèse de doctorat ; Université de valenciennes et du hainaut-cambresis (france)(2013).
- [4] **N.D. Quan, N.V. Quyet, L.H. Bac, D.V. Thiet, V.N. Hung, D.D. Dung** Structural ferroelectric, optical properties of A-site- modified $Bi_{0,5}(Na_{0,78}K_{0,22})_{0,5}Ti_{0,97}Zr_{0,03}O_3$ lead – free piezoceramics.
- [5] **A. Sasaki , Taiba , Y. Mamiya , Eotsuki , Jpn. Apl Phys 38999-5564556 .**
- [6] **A . Hussain , C . W . Ahn , A Ulah , JS Lee , I . W . Kim , Jpn , J . Appl . Phrys . 49 (041506), (2010).**
- [7] **A . Hussain , C.W . Ahn Js . Lee , A Ullah , I . W . Kin , Sens . Actuators A 158,8489, (2010).**
- [8] **K. N . Phar, A Hussain , C . M. Ahn L. W. Kim, SJ Jeong JS Lee Mater . Lett 64,2219 – 2222,(2010).**
- [9] **N . B . Do HB . Lee CH , Yoon , JK Kang JS Lee , I . W Kin , Trans Electric Elec trof . Mater 12, 6467,(2011) .**
- [10] **D . N , Binhi , A . Hussain , H . D . Lee , L . Kim JS Lee , L . Kim , we Tai , J . Korean Phrys . Soc . 57 ,892 - 896 ,(2010).**
- [11] **V . Nguyen , H . S . Han , KJ Kin , D . D . Dang , KK . Ahn Js . Lee , J . Alloys Compd . 511, 237 – 241, (2012).**
- [12] **V . Q . Nguyen , CH . Hon , H . Y . Lee , Y . M . Kong , JS , Lee , KK . Ahn , J Korean Phys , Soc . 61, 895 – 898,(2012).**

CHAPITRE I

Généralités sur Les céramiques pérovskites BT dopés

I.1. Introduction

La pérovskite a été décrite pour la première fois vers 1830 par le géologue Gustave Rose, son nom provient de celui de Lev Aleksevich von Pérovski, un minéralogiste russe.

Initialement, elle était un minéral précieux, un titanate de calcium CaTiO_3 avec une structure cubique simple, mais le terme pérovskite désigne, aujourd'hui, un ensemble de composés possédant tous 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 oxyde, fluorure et, en quelques cas, chlorure, bromure, iodure, sulfure ou hydrure.

La structure type pérovskite, occupe une place très majoritaire dans les systèmes ternaires connus sous la composition ABX_3 , cela est dû non seulement à son occurrence large, mais également à une série de propriétés intéressantes et utiles liées à ce type structural [1].

I.2. Les pérovskite

I. 2.1. 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 , 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 hydrure [2].

I.2.2. Conditions de stabilité d'une structure pérovskite

a) **Facteur de tolérance t** : Gold Schmidt. a défini un critère dimensionnel, appelé facteur de tolérance qui tient compte de la taille des ions pour caractériser les différentes structures dérivées de la structure pérovskite:

La symétrie cubique de la structure pérovskite idéale peut être abaissée selon la nature chimique des cations A et B. La stabilité de ce type de structure est gouvernée par l'inégalité : $0,75 \leq t \leq 1$ où le facteur de tolérance de Goldschmidt t est défini par :

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} * (r_B + r_O)} \quad (\text{I.1})$$

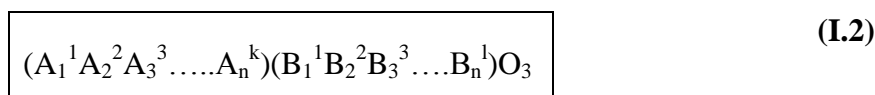
Pour le facteur de tolérance t en utilisant les rayons ioniques donnés par Shannon et Coll. Où r_A , r_B et r_O sont respectivement les rayons ioniques des cations A, B et de l'oxygène, $d(A-O)$ et $d(B-O)$ les distances cation-oxygène. D'après ce critère, la structure cubique est observée pour t très proche de 1, les limites de stabilité de la phase pérovskite (plus ou moins distordue) étant définies par t compris entre 0.75 et 1.06. Par exemple, le calcul du facteur de t compris entre 0.75 et 1.06. Par exemple, le calcul du facteur de tolérance du composé $LaFeO_3$ qui cristallise dans une structure orthorhombique donne $t=0,95$, les rayons ioniques de La^{3+} (coordinece 12), Fe^{3+} (coordinece 6) et O^{2-} étant respectivement de $1,36\text{Å}$, $0,64\text{Å}$ et $1,40\text{Å}$. En fonction de la valeur du facteur de tolérance, on peut distinguer plusieurs situations, schématisées dans le tableau suivant : [3].

Tableau I.1 : évolution des structures cristallines en fonction de t [3].

t<0.75 ilménite	0.75<t<1.06 Pérovskite			t>1.06 hexagonal
	0.75<t<0.9 Distorsion Orthorhombique	0.96<t<0.99 Distorsion rhomboédrique	0.99<t<1.06 Cubique	

b) Condition d'électro neutralité :

Soit le composé de structure pérovskite suivant:



Où (k et l) indiquent les catégories des cations A et B correspondant. La charge des cations nécessite la somme +6 pour neutralisé la charge des trois oxygènes selon l'équation suivante

$$\sum_{i=1}^k X_{A_i} n_{A_i} + \sum_{j=1}^l X_{B_j} n_{B_j} = +6 \tag{I.3}$$

Avec:

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

X_{B_j} : La fraction de moles au cation B_{jn}

A_i : Nombre de valence de cation A_{in}

B_j : Nombre de valence de cation B_j

c) Condition Stoechiométrique

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

$$3 \sum_{j=1}^l X_{B_j} = 1; 0 \leq X_{B_j} \leq 1 \text{ [4].}$$

I.2.3. Structure type pérovskite

La structure pérovskite générale ABO_3 est décrite par une maille cubique de groupe d'espace $Pm3m$. Elle est caractérisée par l'association de gros cations A (alcalins, alcalinoterreux ou terres rares) en coordinance 12 et des cations B en coordinance 6 de métaux de transitions plus petits. Dans sa description classique, sous forme d'empilement de polyèdres, les anions oxygènes et les cations B forment des octaèdres BO_6 régulières liés par leurs sommets suivant la direction $\langle 100 \rangle$ du cube (figure I.1), il y a alternance des plans AO et BO_2 suivant cette même direction aussi. Les cations A, de plus grande taille, se placent au centre de la large cavité cuboctaédrique formée par 8 octaèdres BO_6 (figure I.2) [5].

Les ions occupent les positions cristallographiques suivantes dans la maille :

A aux sommets de la maille : (0, 0, 0).

B au centre de la maille : ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$).

O aux centres des faces : ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, 0) ($\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{2}$) (0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$).

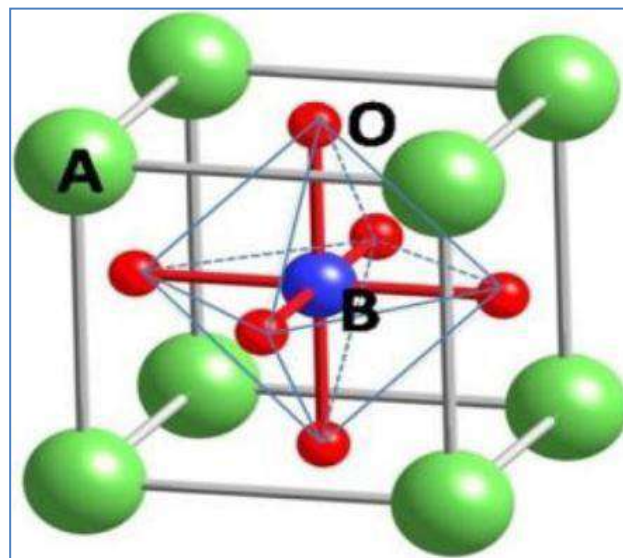


Figure I.1 : structure de type pérovskite [2].

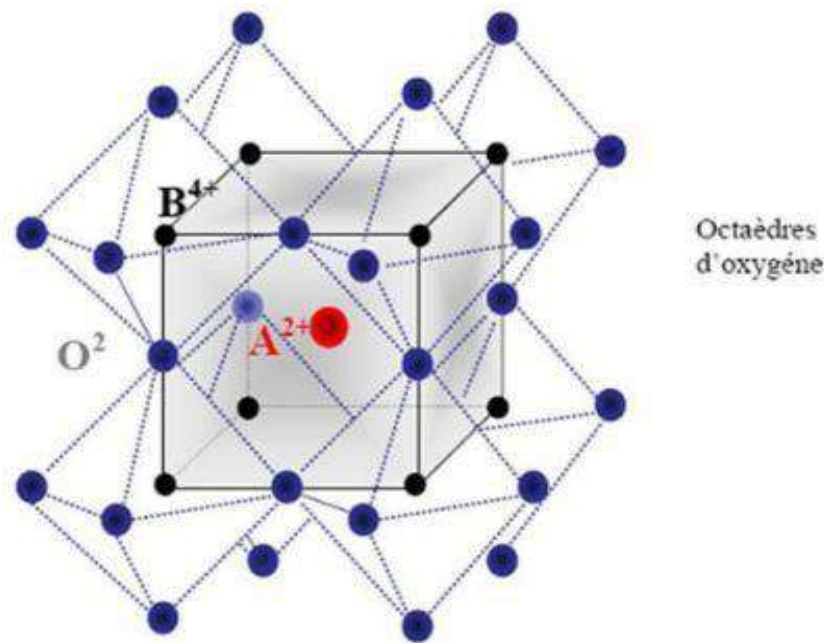


Figure I.2 : les huit octaèdres présents dans la structure pérovskite [2].

De nombreuses substitutions sont possibles sur les sites A ou B ou sur les anions oxygènes. Chaque composition ainsi obtenue peut présenter une structure pérovskite distordue, en fonction de la taille des ions occupant les sites A, B et O [2].

Une classification des pérovskites peut également être proposée en fonction de la nature des sites A et B qui la compose. On peut distinguer deux types de pérovskites:

- *Les pérovskites simples* dont les sites A ou B sont occupés par un seul type d'atome : BaTiO₃, KNbO₃, NaTaO₃, PbTiO₃... [6].
- *Les pérovskites complexes* dont l'un des deux sites A ou B est occupé par deux types d'atomes : PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃, PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O₃, Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃,...etc.

La répartition des divers cations dans les sites du réseau cationique B dépend de plusieurs facteurs, notamment de leur charge et de leur rayon ionique [7].

I.2.4. les pérovskites PZT et leurs applications

Les zircono-titanates de plomb de structure pérovskite Pb (Zr_x Ti_{1-x}) O₃ dites PZT, ont été élaborés dès **1952** par le groupe de chercheurs Y/ Takagi, G. Shirane et E. Sawaguchi à l'université de technologie Tokyo- Japan, mais leurs excellentes propriétés piézoélectriques et coefficient de couplage électromécaniques ont été mise en évidence par **Jaffe, Roth** et **Manzello** [8].

La pérovskites ABO_3 de PZT, le cation A est Pb^{2+} , le cation B est soit un ion Zr^{4+} soit un ion Ti^{4+}

Si aujourd’hui les céramiques ferroélectriques de PZT trouvent une large application c’est grâce à leurs remarquables propriétés diélectriques et à leur couplage électromécanique ainsi qu’à leur bon rapport : propriétés multifonctionnelles / prix de revient. Elles représentent actuellement la plus grande source de piézocéramiques de structure pérovskite grâce notamment au fait qu’elles offrent une large variété de compositions chimiques qui conduisent à une gamme importante de propriétés couvrant donc une large gamme d’application à haute et à basse température.

Les piézocéramiques PZT dans de nombreuses applications industrielles comme ; capteurs, actionneurs, transducteurs, résonateurs, condensateurs électriques, moteurs piézoélectriques, etc. (Figure I.3). Ils couvrent un très grand nombre de domaines d’activités : des microsystemes à la microelectronique en passant par la médecine et l’industrie nucléaire ou aéronautique [9-20].

Selon l’effet direct et inverse les PZT trouvent leurs en industrie:

Effet direct : Microphones, Accelèromètres, Hydrophones, Récupération d’énergie, Capteurs,

Effet inverse : Actionneurs ; Haut parleur, Sonar, Moteurs,....

Deux effets : Horloge, Filtrage en électronique, Capteurs fonctionnalisés, Ultrasons, Médecine et industrie.

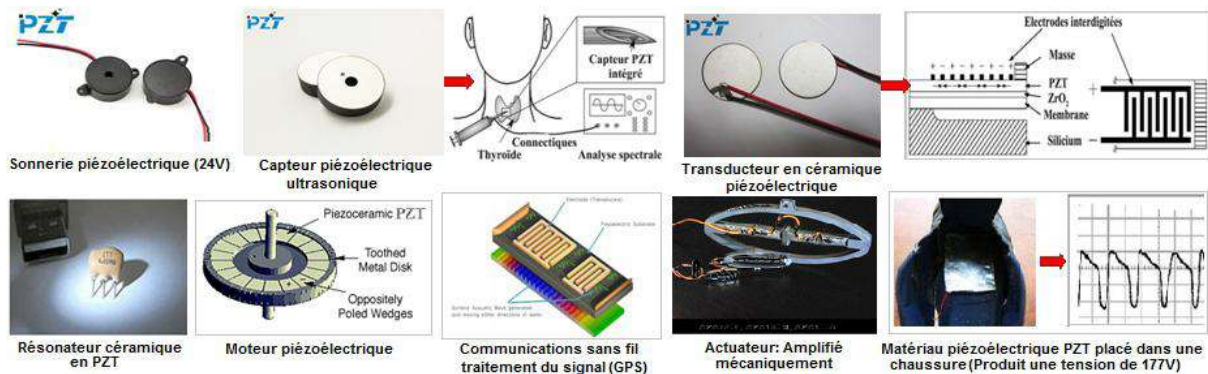


Figure I.3 : Dispositifs en céramique PZT intégrés dans quelques applications industrielles [21].

Selon les spécifications militaires (US Navy DOD-STD-1376 A) [21].

I.2.5. Distorsions de la structure pérovskite idéale [8]

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 BO₆, leurs mailles présentent alors de légères déformations de type **quadratique**, **rhomboédrique** ou **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.4) :

- ❖ 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.

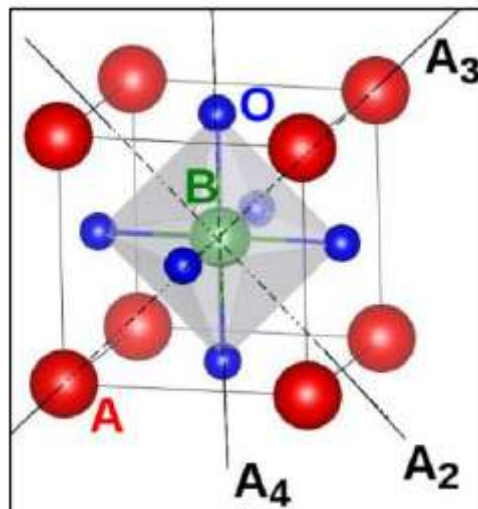


Figure I.4 : Directions de déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre [8].

I.3. Céramique

I.3.1. Définition

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

dire comportant un grand nombre de microcristaux bien ordonnés (grains) reliés par des zones moins ordonnées (joints de grains) comme illustré en figure .I.5: [22].

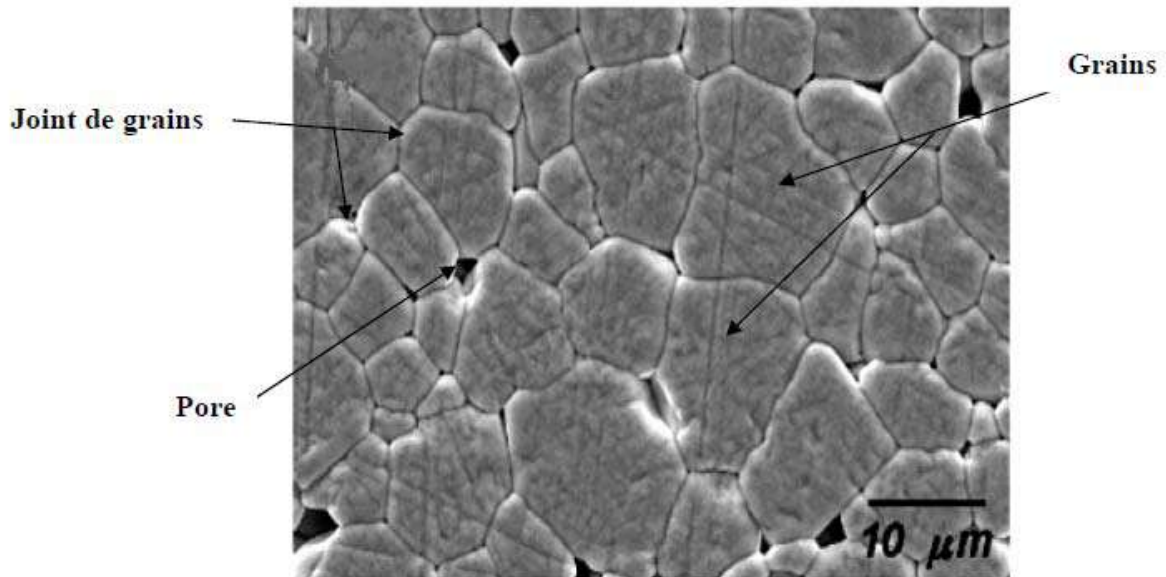


Figure I.5 : Microstructure typique d'une surface céramique [22].

I.3.2. Les différents types de céramiques

On distingue deux types des céramiques:

a) Les céramiques traditionnelles

Les céramiques traditionnelles sont issues de matières premières naturelles (argile, kaolin, quartz) et généralement mise en œuvre par coulée, exemples: la faïence, terres cuites (briques de construction), porcelaines (vaisselle, objets décoratifs) [23].



Figure I.6 : Exemple des céramiques traditionnelles [23].

b) Les céramiques techniques.

Les céramiques techniques regroupent les matériaux développés récemment dans les laboratoires de recherche en raison de leurs propriétés chimiques ou physiques exceptionnelles. Elles sont obtenues le plus souvent par frittage (traitement thermomécanique dans des fours spéciaux, qui provoque la cohésion de granulés de poudre avec un aggloméré préparé à froid) ou par électro fusion (les oxydes sont coulés directement dans un moule).

I.3.3. Les différentes familles de céramiques techniques

Les familles de céramiques les plus importantes sont les oxydes tel que le dioxyde de zirconium ZrO_2 , les nitrures tel le nitrure d'aluminium AlN , les carbures tel le carbure de silicium SiC , et tous les composés entre les métaux et les métalloïdes. Les céramiques peuvent être aussi des matériaux à base d'un seul élément chimique, tel que le bore B ou le carbone C (forme graphite ou diamant).

I.3.4. Technologie de fabrication d'une céramique

Le terme céramique ne recouvre pas un type de composition chimique, mais un matériau généralement poly cristallin et très bien densifié obtenu suivant un mode de mise en œuvre particulier, il est souvent synonyme dans le public d'objets usuels : carrelages, sanitaires, vaisselle... Dans le cas des céramiques techniques notamment pour l'électronique, la maîtrise de l'élaboration permet d'obtenir des propriétés performantes et utiles pour des applications très diverses (tenue mécanique, propriétés électriques, diélectriques, magnétiques, etc.).

Les différentes étapes d'élaborations des céramiques sont résumées dans l'organigramme suivant [23].

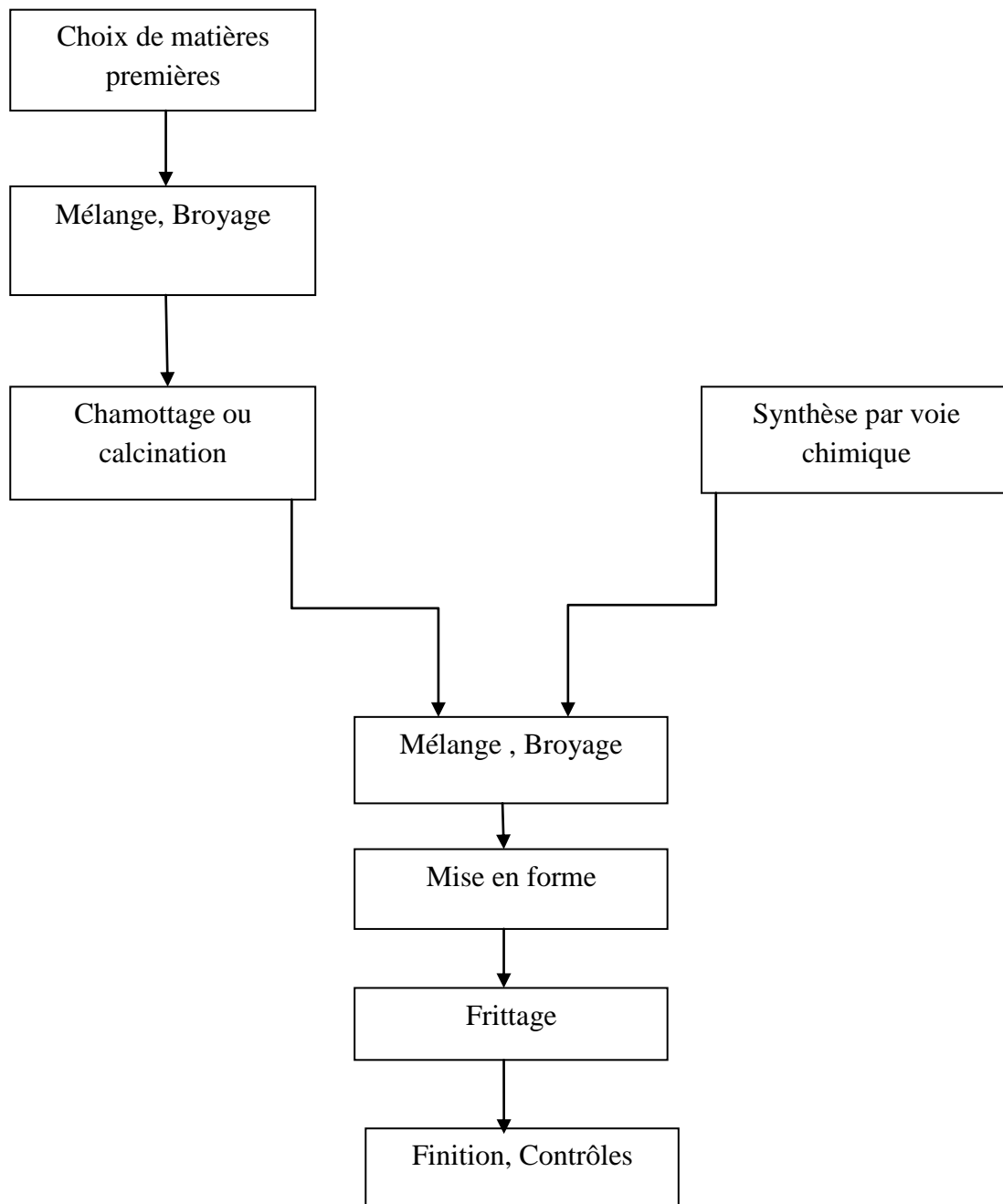


Figure I.7 : l'organigramme de synthèse de céramique [23].

I.3.4.1. Matières premières : [24]

Le cycle de préparation des poudres pour céramiques électroniques consiste à mélanger des matières premières pulvérulentes, puis à les calciner (chamotter). Il existe deux méthodes de préparation de la matière première :

a. Préparation par voie solide :

Choix des matières premières de base pulvérulentes 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 de 1 μm), ne s'agglomérant pas, de forme régulière, avec une répartition de taille très étroite, et de pureté ainsi que de dopage contrôlés.

Mélange. Broyage.

Il s'agit d'une des phases essentielles du cycle de fabrication d'une céramique. Elle a pour effet de broyer les matières premières mais surtout de mélanger les divers constituants : matériaux de base, chamottes, liants organiques, ajouts divers. C'est également au cours de cette opération que sont dispersés les agglomérats de grains dont sont généralement formées les poudres minérales. Le broyage est effectué en milieu humide

Chamottage ou calcination.

Cette opération a pour but de transformer un mélange de poudres en un matériau de composition et de structure cristalline bien définies. Elle consiste à faire subir aux matériaux pulvérulents un cycle thermique, éventuellement sous atmosphère contrôlée, au cours duquel ils vont, par des phénomènes de diffusion en phase solide, réagir, et former la phase cristalline Recherchée.

b. Préparation des matériaux par voies chimiques.

La méthode la plus utilisée de préparation de poudres par voie chimique est la préparation par voie chimique sous la pression atmosphérique normale. Elle regroupe un ensemble de techniques de synthèse dont l'idée consiste à former des précipités ou des gels à partir d'une solution homogène contenant les cations désirés, puis à calciner ces précipités pour former la phase et la microstructure recherchées.

Dans la majorité des cas ces méthodes de synthèse permettent d'obtenir des poudres dont les caractéristiques (finesse, pureté, frittabilité, reproductibilité...) sont nettement supérieures à celles obtenues par chamottage.

I.3.4.2. Mise en forme.

Le choix de la méthode de mise en forme (coulage ; extrusion ; pressage isostatique) dépend essentiellement de la structure géométrique du composant à réaliser. Par exemple :

L'extrusion permettant l'obtention de pièces longues à symétrie axiale (barreaux d'antennes par exemple) ou de plaques relativement peu épaisses (substrats pour circuits hybrides par exemple).

Le pressage isostatique pour obtenir des céramiques de microstructure très homogène et Dense.

I.3.4.3. Frittage.

Le frittage consiste en la consolidation et la densification par action de la chaleur d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact avec ou sans fusion d'un de ses constituants. La microstructure des poudres compactées varie pendant cette opération. Une densification est caractérisée par une diminution de la porosité et une croissance de la taille des grains. Les propriétés mécaniques et physiques sont profondément modifiées au cours du frittage. Plusieurs techniques de frittage existent ; la plus connue est celle du frittage naturel. Il est effectuée par simple chauffage à haute température d'une poudre comprimée.

I.3.4.4. Finitions

Pour que le produit issu du frittage soit prêt pour l'utilisation, il doit subir encore plusieurs transformations spécifiques à chaque cas, lui permettant de devenir un composant. Ces opérations peuvent consister en des usinages ; des poses d'électrodes, (par trempage, peinture ou sérigraphie suivie de cuisson), des poses de connexions, (par soudure électrique, soudure à la vague),... [24].

I.3.5. Dopage des matériaux céramiques

I.3.5.1. Définition de dopage

Le dopage est l'action d'ajouter des impuretés en petites quantités à une substance pure afin de modifier ses propriétés de conductivité.

Les propriétés des semi-conducteurs sont en grande partie régies par la quantité de porteurs de charge qu'ils contiennent. Ces porteurs sont les électrons ou les trous.

Le dopage d'un matériau consiste à introduire, dans sa matrice, des atomes d'un autre matériau. Ces atomes vont se substituer à certains atomes initiaux et ainsi introduire davantage d'électrons ou de trous. Les atomes de matériau dopant sont également appelés

impuretés, et sont en phase diluée : leur concentration reste négligeable devant celle des atomes du matériau initial [25].

I.3.5.2. Technologies de dopage dans la micro-électronique

Il existe plusieurs méthodes pour effectuer le dopage d'un matériau :

a. Dopage par diffusion

Le dopage par diffusion est réalisé dans un four. Le dopant peut être obtenu à partir :

➤ **Source solide:** l'échantillon à doper est placé dans le four en face d'un composé solide contenant le dopant. L'atome dopant est alors transporté jusqu'à l'échantillon par un gaz vecteur inerte, à partir du composé solide qui se sublime.

➤ **Source liquide:** le gaz vecteur barbote dans le liquide ou frôle sa surface à une température choisie. La pression partielle du composé dans le gaz est égale à la tension de vapeur du liquide.

➤ **Source gazeuse :** le gaz contenant l'espèce dopante est introduit dans le four.

Le dopage a lieu à une température comprise entre 850 °C et 1 150 °C, afin de permettre la diffusion des espèces dopantes dans le matériau (échantillon à doper) .

b. Dopage par technique laser

Le dopant est apporté par un gaz précurseur chimisorbé préalablement par le silicium. Un laser à écimeriez induit un cycle de fusion/solidification très rapide (de l'ordre de 10-8s) durant lequel le dopant est diffusé dans la phase liquide. La vitesse de diffusion du dopant étant très rapide en phase liquide et négligeable en phase solide, la répétition de ce processus permet d'obtenir une densité de dopants supérieure aux limites de solubilité obtenues avec les techniques classiques [25].

I.4 les céramiques à base de plomb

Les solutions solides les plus importantes dans la famille des composés pérovskite sont les titano-zirconates de plomb $Pb(Zr_y Ti_{1-y})O_3$ dites (PZT) et aussi les compositions $Pb_{1-x}La_x(Zr_y Ti_{1-y})_{(1-x)/4}O_3$ dites (PLZT) on ajoute le lanthane à la solution solide précédente.

Les PZT ainsi que les PLZT sont utilisés pour la réalisation des capteurs pyroélectriques, des transducteurs piézoélectriques, et aussi des condensateurs. Cette vaste utilisation des PZT en industrie est reliée à sa structure qui présente plusieurs phases en fonction de la température et la concentration [26]. Spécifiquement en fonction de température, les titano-zirconates de plomb subissent une dislocation des octaèdres en changeant la structure à plusieurs types de symétries : orthorombique, rhomboédrique, tétragonal ou bien même une transition de phase de structure ferroélectrique (orthorombique, rhomboédrique ou tétragonal) au parélectrique

(cubique centrosymétrique) qui montre un comportement Ferro- Para électrique classique (normale).

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 » [27]. 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 à 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

I.5. les céramiques sans plomb

I.5.1. Les céramiques BaTiO₃

Le titanate de baryum BaTiO₃ est le composé le plus intéressant parmi les sept phases formées dans le système binaire BaO-TiO₂; Ba₂TiO₄, BaTiO₃, BaTi₂O₅, Ba₆Ti₁₇O₄₀, Ba₄Ti₁₃O₃₀, BaTi₄O₉ et Ba₂Ti₉O₂₀ [28-30]. Ce matériau se présente sous forme de poudre blanche et cristallise dans une structure dite pérovskite.

Le titanate de baryum BaTiO₃ pur est un isolant électrique, il devient semi-conducteur lorsque il est dopé avec de faibles quantités de métaux, notamment le Scandium (Sc), l'Yttrium (Y), le Samarium (Sm)... [31].

Le tableau I.2 regroupe quelques caractéristiques de BaTiO₃.

Tableau I.2: caractéristiques de BaTiO₃ [31].

Caractéristique	Valeurs
Densité (g/cm ³)	6.02
Température de fusion	1650
Masse molaire (g/mol)	233.24
Module d'Young (Gpa)	67
Dureté(Molis)	5
Constante de déformation piézoélectrique	78

I.5.1.1 Les propriétés structurales

Le composé BaTiO_3 possède trois transitions de phase : cubique - quadratique, quadratique- orthorhombique et orthorhombique-rhomboédrique. Nous avons représenté sur la (figure I.8) 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 [32], 5°C [33-34], et -90°C [35]. 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 $a = 0.4031 \text{ nm}$. Les ions oxygènes décrivent un octaèdre dont le centre est l'ion titane. Le moment dipolaire de la maille de BaTiO_3 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.9) se déplace selon l'une des directions 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 $c = 0,4036 \text{ nm}$. Dans cette phase, la valeur de la polarisation spontanée (dirigée suivant l'axe c) est de l'ordre de $26\mu\text{C}/\text{cm}^2$. [36].

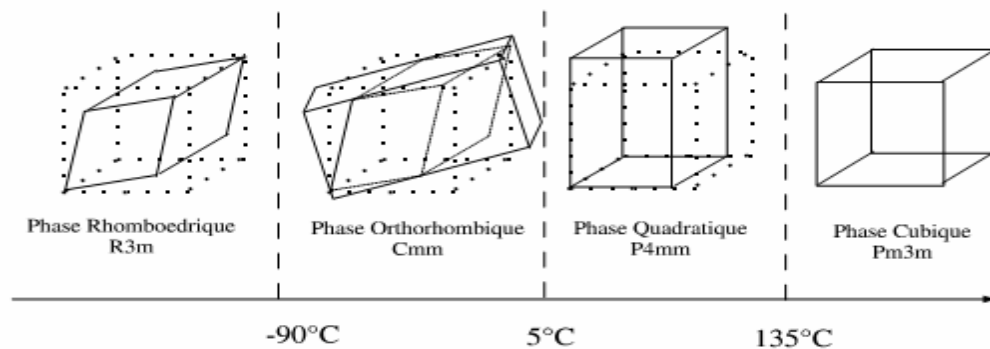


Figure I.8: Transitions successives du BaTiO_3 . [32].

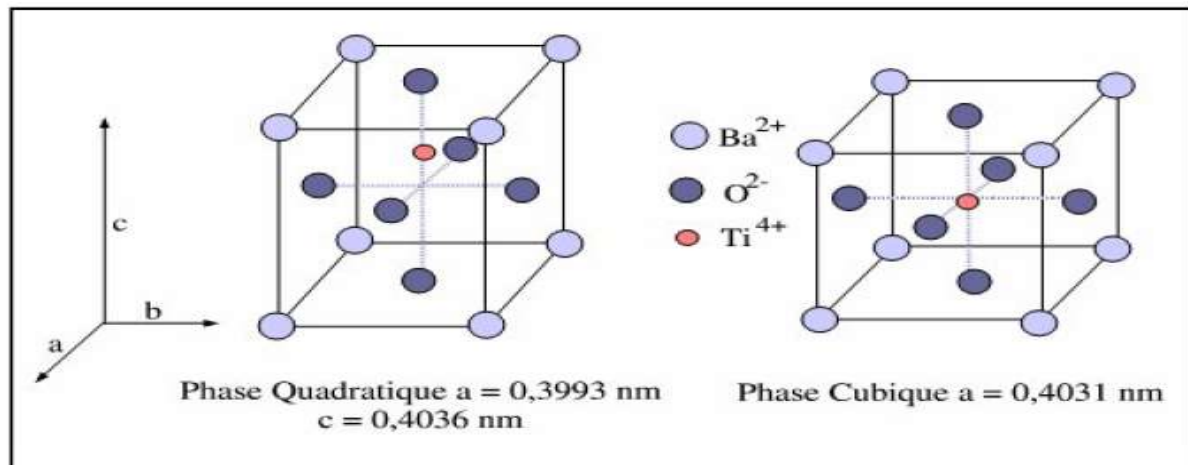


Figure I.9 : Phases quadratique et cubique dans le BaTiO₃. [32].

I.5.2. Titanate de sodium et de bismuth : (Bi_{0,5},Na_{0,5})TiO₃-BNT

Le titanate de sodium et de bismuth est un matériau ferroélectrique de type pérovskite avec une structure rhomboédrique à température ambiante [37]. Il subit une première transition structurale entre le rhomboédrique et le quadratique vers 320–340°C (controversé) et une deuxième entre le quadratique et le cubique à 520°C[38-39]. La fabrication de céramiques de BNT denses n'est pas simple puisque le Bismuth se volatilise à haute température (température de frittage de BKT > 1200°C). L'utilisation d'agents frittant à base de Bi permet de contrôler la volatilisation du bismuth et de maîtriser la composition de départ [39]. Le pressage à chaud (ou hot pressing) permet également d'abaisser la température de frittage jusqu'à 1100 et plus bas encore, sans excès de Bismuth [40].

I.5.3. Titanate de potassium et de bismuth: (Bi_{0,5},K_{0,5})TiO₃-BKT

La ferroélectricité du titanate de potassium et de bismuth dit BKT fut prouvée en 1962 par Burher[41]. BKT est un ferroélectrique sans plomb de structure pérovskite avec une structure quadratique à température ambiante. Il a une température de Curie assez élevée soit environ 370°C. Comme pour le BNT, le frittage de BKT sous air est également très difficile mais la densification peut être elle aussi améliorée par le moyen du frittage à chaud ou 'hot pressing' permettant ainsi d'avoir des densités élevées pour des températures de frittage comprises entre [1060–1080°C]. La polarisation de BKT n'est pas simple aussi puisque son champ coercitif est très élevé. Il présente des propriétés piézoélectriques inférieures à celles de BNT (tableau I.3).

I.5.4 Le système binaire à base de Bi ou Ba

Pour rechercher des propriétés piézoélectriques très élevées, il faut trouver des systèmes qui possèdent une limite de phase morphotropique. C'est pourquoi, des études sont menées avec ces deux systèmes (BKT et BNT) pour former une solution solide entre eux ou avec d'autres systèmes tels que celui de BaTiO_3 ou $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$.

C'est Elkechai et al. en 1996 [42] qui ont étudié les propriétés piézoélectriques du système binaire $(1-x) - x\text{BKT}$. Ils ont obtenu des propriétés intéressantes à la limite de phase entre les structures rhomboédrique et quadratique. Cette limite de phase entre BNT rhomboédrique et le BKT quadratique comprise dans l'intervalle $x = [0,16-0,20]$ a été rapportée par Sasaki et al. en 1999 [43]. Quelques propriétés piézoélectriques du système $(1-x) - x\text{BKT}$ dans la zone de MPB sont représentées dans le tableau 1.3.

Takenaka et al. en 1991 [44], ont trouvés la solution solide formée entre $(\text{Bi}_{0,5}, \text{Na}_{0,5})_3$ et BaTiO_3 , de formule chimique $(1-x)(\text{Bi}_{0,5}, \text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3 - x\text{BaTiO}_3$ ($\text{BNT}-x\text{BT}$). Le diagramme de phase de cette solution est présenté sur la (figure I.10). On note que limite de phase morphotropique entre les structures rhomboédrique et quadratique est à $x = 0,06$. Les propriétés piézoélectriques sont également augmentées à ce pourcentage : $d_{33} = 125 \text{ pC/N}$; $k_{33} = 55\%$ et $\varepsilon_{33}^T / \varepsilon_0 = 580$. Cependant, la MPB n'est pas droite, ce qui rend les propriétés dépendantes de la température. De plus, sa température de dépolarisation au niveau de la MPB est très basse, en raison de la présence d'une phase antiferroélectrique. Les propriétés piézoélectriques diminuent quand on s'éloigne de cette MPB. Par ailleurs, le matériau a des températures de frittage plus basses que BKT et BNT.

La solution solide formée par $(\text{Bi}_{0,5}, \text{K}_{0,5})_3$ avec BaTiO_3 ($\text{BKT} - x\text{BT}$) donne des propriétés piézoélectriques inférieures à celle de $(1-x)(\text{Bi}_{0,5}, \text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3 - x\text{BaTiO}_3$: $d_{33} = 60 \text{ pC/N}$; $k_{33} = 37\%$ et presque les mêmes températures de Curie $\sim 290^\circ\text{C}$.

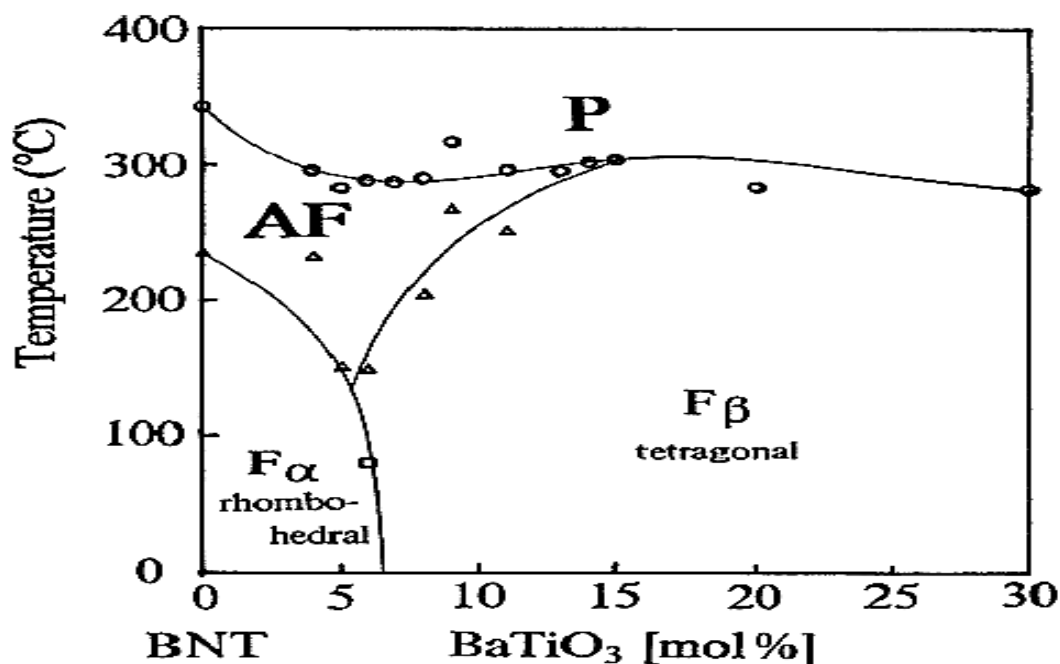


Figure I.10 : Diagramme de phase de $(1-x)(Bi_{0.5},Na_{0.5})TiO_3 - x BaTiO_3$ d'après Takenaka et al [44].

D'autres solutions solides ternaires à base de bismuth telles que les composés: $(1-x-y)(Bi_{0.5}, Na_{0.5})TiO_3 - x(Bi_{0.5}, K_{0.5})TiO_3 - BaTiO_3$ ou $(BNT - xBKT - yBT)$ et $(1-x-y)(Bi_{0.5}, Na_{0.5})TiO_3 - xBaTiO_3 - y(K_{0.5}, Na_{0.5})NbO_3$ ou $(BNT - xBT - yKNN)$ sont également étudiées pour créer des limites de phase morphotropique et tenter d'augmenter les propriétés piézoélectriques. Quelques propriétés de ces matériaux sont regroupées dans le tableau I.3 : [38].

Tableau I.3 : Quelques propriétés piézoélectriques des composés à base de bismuth. T_d et T_C sont respectivement les températures de dépolarisation et de Curie [38].

composés	$d_{33}(pC/N)$	$k_{33}(\%)$	$k_p(\%)$	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	E_C (kV/cm)	P_r ($\mu C/cm^2$)	T_d	T_C
BNT	98	48	...	422	73	38	200	315
BKT	82	...	34	769	52,5	22,2	310	370
BNT-20KT (MPB)	140-190	...	27-35	884-945	20-40	20-38	130	280
BNT-8BKT- 4BT	170	...	36	810	29	40	162	262
BNT-6BT- 2KNN	30	13	16	...	~ 260

I.6. Conclusion

Le travail effectué lors de ce chapitre d'étude bibliographique a permis d'éclaircir en détail la structure pérovskite et les différentes familles des matériaux pérovskites (à base et sans plomb) et aussi de trouver les applications de ces matériaux dans l'industrie.

Suite à l'état de l'art effectué portant sur les matériaux pérovskites, le choix de deux nuances à base de titane $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/2}, \text{W}_{1/2})_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ et $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.1}, \text{K}_{0.4})\text{TiO}_3$ a été fait pour expliquer l'influence de dopage sur la structure pérovskite dans le système simple /ou binaire.

Références bibliographiques

- [1] **R. Kamel**, *Synthèse, caractérisation et propriétés catalytiques des oxydes $La_{1-x}M_xCrO_3$ ($M=Sr$ et Ce)*. Thèse doctorat, Université Mentouri Constantine. (2008).
- [2] **Jean-Jacques Rousseau**, *Cristallographie géométrique et radiocristallographie, Cours corrigés*, DUNOD, PARIS (2000).
- [3] **M. Lebid**, *Etude de l'influence des conditions de synthèses sur les propriétés physicochimiques du système $LaFeO_3$* . Univ mohamed kheider-biskra (2012).
- [4] **J.B. Phillip, P. Majewski, L. Alff, A.Erb, R. Gross**, « *Structural and doping effects in the half metallic double perovskite A_2CrWO_6 ($A= Sr, Ba, and Ca$)* », *Phs. Rev*, B28, (2003).
- [5] **Ch. Huber**, *Thèse de doctorat, Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux ferroélectriques accordable pour applications hyperfréquences*, Université BORDEAUXI(2003).
- [6] **B.C. Frazer, H.R. Danner, R. Pepinsky**, *Single-crystal Neutron Analysis of Tetragonal $BaTiO_3$* , *Phys. Rev*, Vol 100, 745-746 (1955) .
- [7] **P. Poix. L. Padel, J.C.Bernier, A.Michel**. *Materials Research Bulletin*, Vol 7, Issue 5, May, 443-448 (1972).
- [8] **H. Menasra**, *Influence de la température de frittage sur les propriétés structurales, diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire: $Pb_{0.95}(La_{1-z}, Bi_z)_{0.05}[(Zr_{0.6}, Ti_{0.4})_{0.95}(Mn_{1/3}, Sb_{2/3})_{0.05}]O_3$* .
- [9] **M.E. LINES. AND A. M. GLASS**, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*, Published to Oxford Scholarship Online, ISBN-13: 780198507789. DOI:10.1093/acprof:oso/9780198507789.001.0001(2010).
- [10] **G. GOODMAN**, *Ceramic Materials for Electronics*, Marcel Dekker, New York (1986).
- [11] **K. UCHINO**, *Advanced Piezoelectric, Materials Science and technology*, W.P Oxford Cambridge Philadelphia New Delhi. (2010).
- [12] **J. ERHART. P. PULPAN. M. PUSTKA**, *Piezoelectric ceramic resonators, XVII, 251 p. 111 illus., 43 illus. Hardcover. Springer. ISBN: 978-3-319-42480-4. <http://www.springer.com/978-3-319-42480-4>*. (2017).

Références bibliographiques

- [13] **Y. YEE, H.J. NAM, S.H. LEE, J.U. BU, J.W. LEE** *PZT actuated micromirror for finetracking mechanism of high-density optical data storage*, Sensors & Actuators: A. Physical, Vol. 89 (1-2) pp. 166-173, (2001).
- [14] **Y. JING, J. LUO, X. YI, X. GU.** (2004), *Design and evaluation of PZT thin-film microactuator for hard disk drives*, Sensors & Actuators: A. Physical.
- [15] **J. BRÜNAHL, A. GRISHIN,** *Piezoelectric shear mode drop-on-demand inkjet actuator*, Sensors & Actuators: A. Physical.(2002).
- [16] **J.R. FRIEND, K. NAKAMURA, S. UEHA,** *A novel torsional microtransducer using bulk PZT*, IEEE Ultrasonics Symposium, Proceedings, Vol. 2. (2002).
- [17] **X. XU, Y. FENG, B. LI, J. CHU,** *Integration of displacement sensor into bulk PZT thick film actuator for MEMS deformable mirror*, Sensors & Actuators: A. Physical,(2008).
- [18] **J. LEE, K. YOON, K. HWANG, J. PARK, S. AHN, T. KIM,** *Label free novel electrical detection using micromachined PZT monolithic thin film cantilever for the detection of C-reactive protein. Biosensors and Bioelectronics*, Vol. 20 pp. 269-275. (2004).
- [19] **M.I.S. VERÍSSIMO. P.Q. MANTAS. A.M.R. SENOS. J. OLIVEIRA, M. GOMES,***Preparation of PZT discs for use in an acoustic wave sensor*, Ceramics International, Vol. 35 (2) pp. 617-622, (2009).
- [20] **T. LI. R. ET Y. GIANCHANDANI,** *A bulk PZT microsensor for in-situ tissue contrast detection during fine needle aspiration biopsy of thyroid nodules*, MEMS pp. 12-15. (2006).
- [21] **DOD-STD-1376 A. MILITARY STANDARD,** *Piezoelectric ceramic for sonar transducers(Hydrophones and projectors)*. Downloaded from <http://www.everyspec.com>. (1984).
- [22] **J.C. Niepce. J. M. Haussonne,** *BaTiO₃ matériau de base pour les condensateurs céramiques*, Paris. (1994).
- [23] **J.L. Chermant,** *Les céramiques thermomécaniques*, Presses du CNRS, ISBN 2-7682-021-8, (1989).
- [24] **D. William Callister, Jr,** *Science et Génie des matériaux*, éditeur Modulo,(2001).
- [25] **Z. GADI.Fatima** *Etude structurale et les propriétés électriques d'un matériau composite à base PZT-Al₂O₃*. Université Mohamed Khider – Biskra (2015).
- [26] **G.H. mnassra. Haertling,** *Ferroelectrics* 75 , 25(1987).

Références bibliographiques

- [27] **S. Quignion**, *Synthèse et caractérisations de couches minces de matériaux piézoélectriques sans plomb*, Thèse de doctorat, Université de VALENCIENNES ET DU HAINAUT-CAMBRESIS (France), (2013).
- [28] **D.E. RASE and R. ROY**, *Phase equilibria in the system BaO-TiO₂*. *J. Am. Ceram. Soc.* 38102-113 (1955).
- [29] **T. NEGAS. R.S. ROTH. H.S. PARKER and D. MINOR**, *Subsolidus phase relations in the BaTiO₃-TiO₂ system*. *J. Solid State Chem.*, 9,297-307 (1974).
- [30] **T.R.N. KUTTY. P. MURUGARAJ**, *Hydrothermal precipitation and aracterizations of polytitanates in the system BaO-TiO₂*. *J. Mater. Sci. Lett.*, 7, 601-603 (1988).
- [31] **M. P. PECHINI**, " *Method of preparing Lead and Alkaline Earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor*". U. S. Patent No. 3330697, July 11 (1967)
- [32] **S. Nenez**, *Céramiques diélectriques commandable pour applications mcroondes: composite à base de titanate de barium-strontium et d'un oxide non ferroelectrique*. Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, (2001).
- [33] **W.D. Kingery**, *Intoduction to ceramics*. Wiley-interscience publication, John wiley and sons, New York (1996).
- [34] **S.L. Swartz**, *Topics in electronic ceramics*. IEEE transaction on electrical insulation.25.(5),935,(1990).
- [35] **M. Bertin. J. B. Faraux et J.** *Renault milieu diélectrique et milieu aimanté*. Dunod, Paris (1984).
- [36] **C. Kittel**, *Physique de l'état solide*. Dunod université 5eme édition, (1983).
- [37] **G. SMOLENSKII, A. ISUPOV, V. A, AGRANOVSKAYA, A. I & KRAINIK, N.** *New ferroelectrics of complex composition IV. Sov. Phys. Solid. Stat.*, Vol. 2, p. 2651–2654,(1961).
- [38] **J. RÖDEL. JO. W. SEIFERT. K.T. P. ANTON, E-M & GRANZOW, T.** *Perspective on the development of lead-free piezoceramics*. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 92, pp. 1153– 177(2009).
- [39] **S. PRIYA. S. NAHM**, *Lead-free piezoelectrics*. New York: SpringerSpringer Science+Business Media, LLC, 511 p, (2012).
- [40] **T.Ntakenaka. H. NAGATA. Y. HIRUMA**, *Current developments and prospective of leadfree piezoelectric ceramics*. *Jpn. J. Appl. Phys.*, , Vol. 47, p. 3787–3801(2008).

Références bibliographiques

- [41] **C. F. BURHER**, *Some properties of bismuth perovskites. J. Chem. Phys.*, Vol. 36, p. 798–803,(1962).
- [42] **O. ELKECHALM MANIER. J. P MERCURIO**, *Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃-K_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ (NBTKBT) system: a structural and electrical study. Phys. Stat. Solid. A*, Vol. 157, p. 499–506,(1996).
- [43] **A. SASAKI. T. CHIBA. Y. MAMIYA. E. OTSUKI**,*Dielectric and piezoelectric properties of (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃-(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO₃ systems. Jpn. J. Appl. Phys., Part. 1*, Vol. 38, p. 5564–5567,(1999).
- [44] **T. TAKENAKA . K. MARUYAMA. K. SAKATA**, *(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃-BaTiO₃ system for lead-free piezoelectric ceramics. Jpn. J. Appl. Phys., Part. 1*, Vol. 30, p. 2236–2239,(1991).

CHAPITRE II

Partie expérimentale

II.1. Introduction

Ce chapitre expose en premier lieu les techniques de synthèse et de mise en forme employées lors de la préparation des céramiques de structure pérovskite. Il décrit ensuite les techniques de caractérisation physico-chimiques permettant d'explorer leurs propriétés chimiques, structurales, microstructurales.

Les différentes techniques d'élaboration des poudres peuvent être classées en deux catégories : la synthèse par la méthode solide et la synthèse par la méthode liquide ou chimique.

La méthode céramique est la plus utilisée au laboratoire et à l'industrie à cause de sa simplicité et son faible coût de revient [1].

Dans ce travail, on a effectué la synthèse de notre matériau par voie céramique selon de nombreuses étapes qui peuvent être regroupé en quatre parties :

- Préparation ou synthèse des poudres.
- Calcination ou chamottage : un traitement thermique.
- Mise en forme.
- Frittage.

L'élaboration de la poudre et le procédé de frittage sont des étapes cruciales dans le procédé de fabrication de la céramique. En effet, les caractérisations de la céramique dépendront d'une part de la pureté, de l'homogénéité et de la distribution granulométrique de la poudre et d'autre part de la température et du temps de frittage [1].

II.2. La méthode céramique

Dans sa forme la plus simple, la méthode céramique consiste à chauffer le mélange de plusieurs solides (produits de départ) pour les faire réagir et former ainsi le produit désiré.

Cette méthode est largement utilisée dans l'industrie et au laboratoire. 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 coeur 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 [2].

Nous avons préparé trois compositions des poudres pérovskites sans plomb, (BNKT) (BZWT) et mélanger les deux compositions avec les pourcentages suivants : (97%BNKT-3%BZWT)

II. 3. Elaboration des céramiques

Nombreuses étapes qui peuvent se regrouper en organigramme général de fabrication D'une telle céramique décrite dans la figure II.1.

L'élaboration de la poudre et le procédé de frittage sont des étapes principales dans le Procédé de fabrication des céramiques, en effet, les caractéristiques de la céramique Dépendant d'une part de la pureté, de l'homogénéité et de la distribution granulométrique de la poudre et d'autre part de la température et du temps de frittage [3].

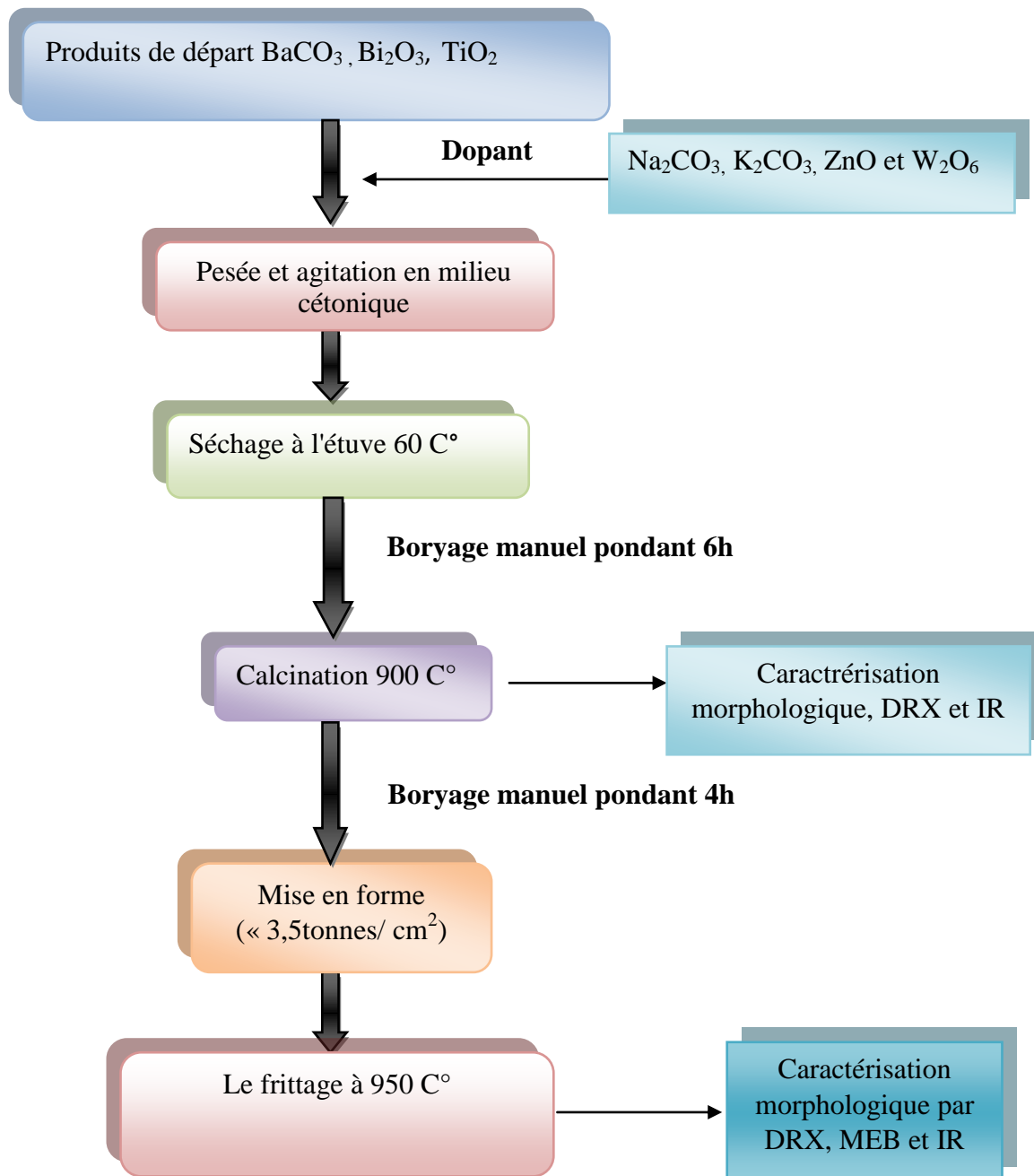


Figure II.1: Les différentes étapes pour la fabrication des céramiques BNKT, BZWT

II.4. Procédure expérimentale

II.4.1. Les compositions élaborées :

Nous avons préparé à partir du mélange des produits de départ (oxydes/ ou carbonates de base et dopants).

Les solutions solides des trois compositions choisies sont :

- ✓ $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.1}, \text{K}_{0.4})\text{TiO}_3$ abrégée BKNT
- ✓ $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/2}, \text{W}_{1/2})_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ abrégée BZWT
- ✓ 0.97 BKNT -0.03 BZWT

II.4.2. Les oxydes de bases et 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

Les oxydes de bases utilisés dans la synthèse de nos échantillons sont : Bi_2O_3 , TiO_2 , ainsi que le carbonate baryum BaCO_3 , dont les taux de pureté sont donnés dans le Tableau II.1.

Pour ce qui concerne les dopants, notre choix est porté sur Na_2CO_3 , K_2CO_3 , ZnO et W_2O_6 .

Tableau II.1 : Caractéristiques des produits utilisés pour la synthèse.

Matières		Masse molaire(g /mol)	Degré de pureté(%)
Matières de base	BaCO_3	197,336	99,0000
	TiO_2	79,8650	99,0000
Dopants	Na_2CO_3	105.98	99.8
	K_2CO_3	138.20	99
	ZnO	81,3800	99,5000
	W_2O_6	431,68	99,5000

II.4.3. La mélange

Après la pesée à l'aide d'une balance électronique (Figure II. 2). 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 six heures de temps.



Figure II.2: Balance analytique



Figure II.3: Mélange des précurseurs

II.4.4. Etuvage

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



Figure II.4: Etuve.

II.4.5. Broyage

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



Figure II.5: Mortier en porcelaine.

II.4.6. Traitement thermique :

Le traitement thermique appelé aussi calcination est réalisé vers 900°C pendant deux heures dans un four programmable (*Nabertherm-D 2804-Lilienthal/Bremen*) avec une vitesse de chauffage de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$. 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.

Dans le cas général la taille des grains après calcination n'est pas optimale pour réussir les étapes ultérieures. La poudre obtenue est donc broyée en particule de dimension bien déterminée [5].

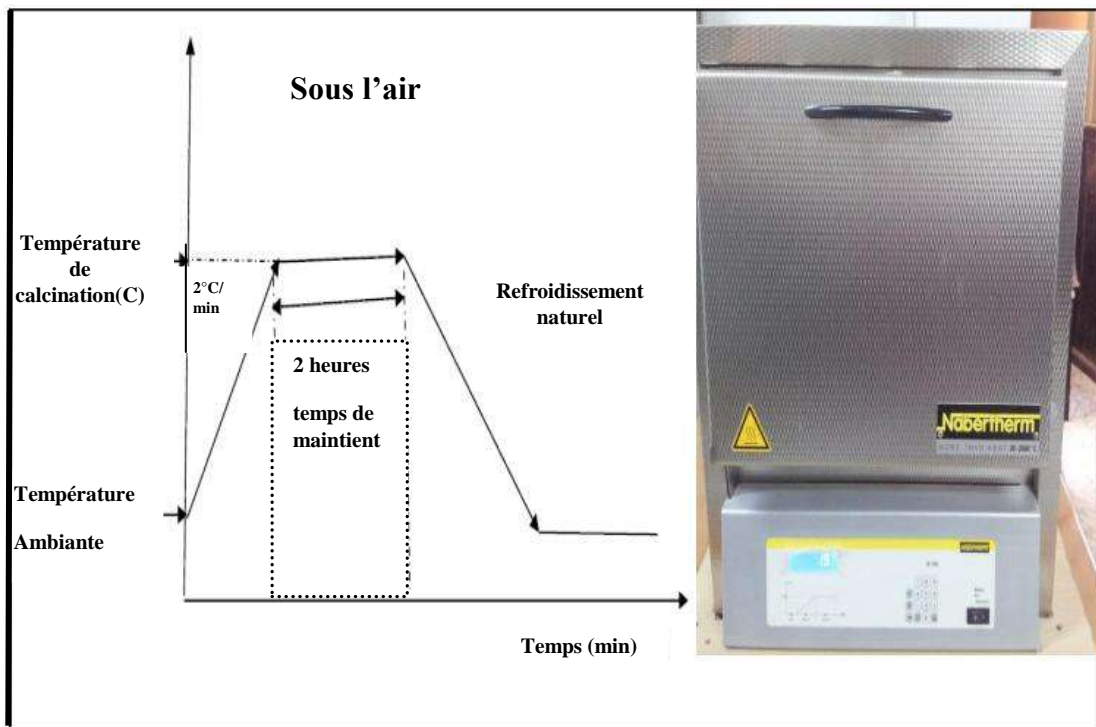


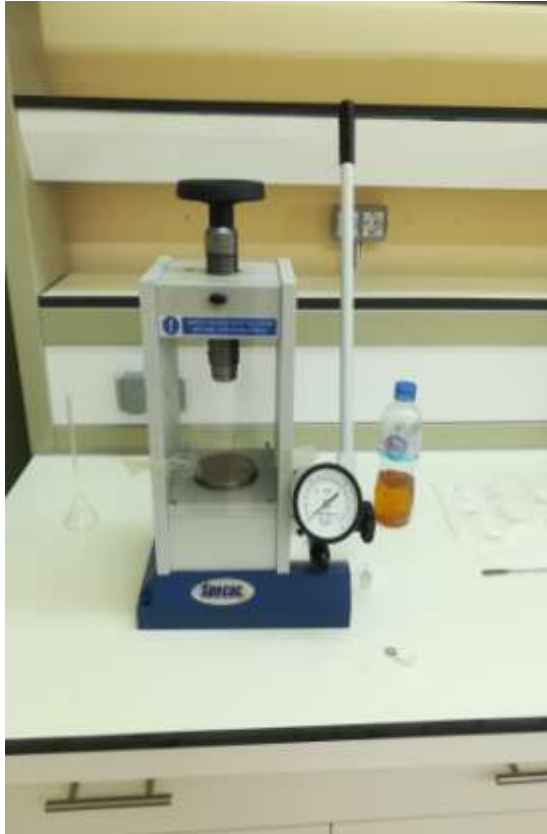
Figure II.6 : Cycle thermique de calcination.

II.4.7. Second broyage [1]

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. Ce broyage est réalisé dans des conditions identiques au premier broyage [1]. La seule différence est pendant 4 heures.

II.4.8.Mise en forme

La mise en forme des échantillons est faite sous pression uniaxiale de la poudre de 1,14g de poids à 3500Kg/cm² en utilisant une presse hydrostatique (figure II.7.a), les échantillons prennent alors des formes cylindriques de diamètre fixe (13 mm) (figure II.7.b) et d'épaisseur variable selon la force appliquée.



(a)



(b)

Figure II.7: La presse hydrostatique utilisée et les pastilles obtenues.

II.4.9.Frittage

Définition et généralités

Le frittage, terme générique englobant tous les processus physiques permettant le passage d'un matériau pulvérulent à un matériau ayant une certaine tenue mécanique, peut dans certains cas, s'établir naturellement sans l'action d'une contrainte extérieure, simplement par augmentation de la température. Le cycle d'élaboration d'une céramique est représenté schématiquement dans la figure II.8.

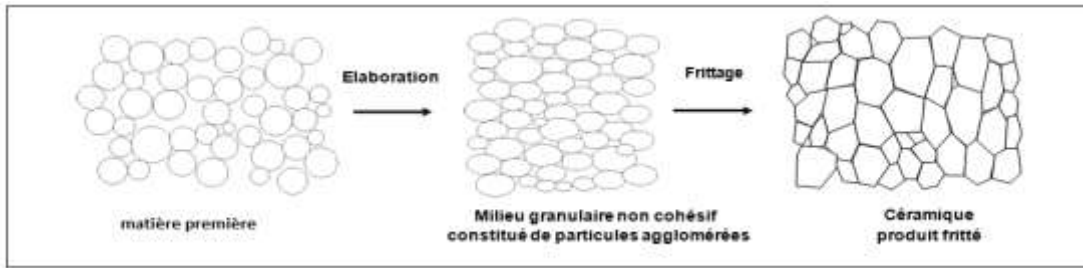


Figure II.8 : Représentation schématiques du processus de fabrication de la Céramique [1].

Le frittage peut être décrit comme étant la consolidation par action de chaleur d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact, avec ou sans fusion d'un ou plusieurs constituants. La microstructure des poudres compactées varie pendant cette opération. Une densification est caractérisée par une diminution de la porosité qui se traduit par un retrait volumique et une croissance de la taille des grains. Au cours du traitement, si l'agitation thermique est suffisante pour permettre la diffusion de la matière, deux phénomènes coexistent simultanément : le soudage des grains et le grossissement, responsable de la réduction de surface [1].

La température de frittage choisie est de : 950 °C, avec une vitesse de chauffage 2°C/min, pendant deux heures.

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.

Finalement et on place l'ensemble dans le four sous les températures 950°C selon le cycle thermique de la Figure II.10.



Figure II.9: échantillons obtenues après frittage.

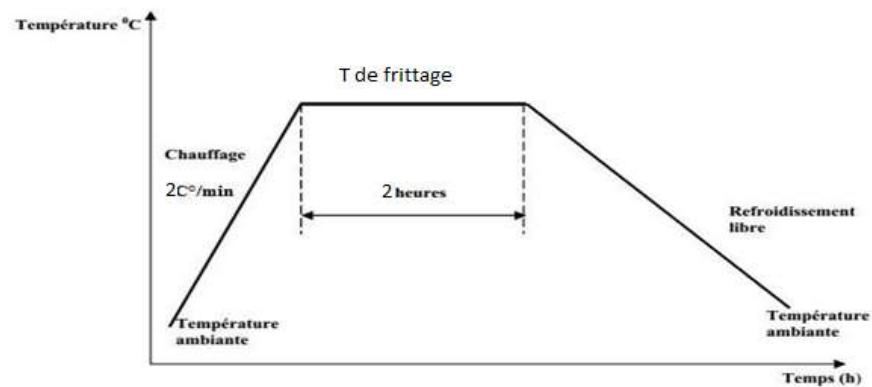


Figure II.10: Cycle thermique de frittage.

II.5. Techniques de caractérisations et appareillages

Dans ce chapitre nous présentons également les différentes techniques de Caractérisation des échantillons au cours du processus d'élaboration.

II.5.1. 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. Les propriétés physiques d'une Céramique sont liées à sa densité. Cette dernière dépend fortement de la température De frittage, plus le matériau est dense plus ces propriétés sont meilleures [6].

$$d = \frac{m}{\pi \left(\frac{\phi}{2} \right)^2 e} \quad \text{II.1}$$

Où

m : Masse du pastille (g).

Φ : Diamètre du pastille (cm).

e : Epaisseur du pastille (cm) .

II.5.2. Mesure de 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 des échantillons de Céramiques moins poreux, présentant des bonnes propriétés mécaniques.

La porosité est calculée comme suit :

$$P = 1 - \frac{d}{d_{\text{théo}}} \quad \text{II.2}$$

d : Densité expérimentale de la composition (g/cm³).

d_{th} : Densité théorique de la composition (g/cm³) [6].

II.5.3. 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 Knippig 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 [7].

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)[8].

II.5.4.le principe de fonctionnement

La technique est basée sur la diffraction d'un faisceau de rayons X monochromatique de manière constructive par les plans réticulaires d'un matériau cristallin. La condition d'interférence constructive est donnée par la loi de Bragg

Pour une série de plans réticulaires parallèle équidistante de distance interréticulaire d_{hkl} dont les indices de Miller (hkl). Un faisceau parallèle et monochromatique de rayons X frappe les plans selon un angle d'incidence hkl. Chaque plan réfléchissant seulement une petite fraction du rayonnement. La différence de marche entre les rayons réfléchis par deux plans consécutifs est : $2d \sin\theta$ (figure II.11). D'après la loi de Bragg :

« Une interférence constructive entre ces rayons réfléchis apparaît quand la différence de marche est un multiple entier de la longueur d'onde ». L'équation de Bragg peut s'écrire simplement sous la forme :

$$2d_{hkl} \cdot \sin(\theta_{hkl}) = n \cdot \lambda$$

II.3

Où:

d : distance interatomique

 λ : longueur d'onde des rayons X θ : angle d'incidence

n : ordre de la réflexion (n étant entier) [9].

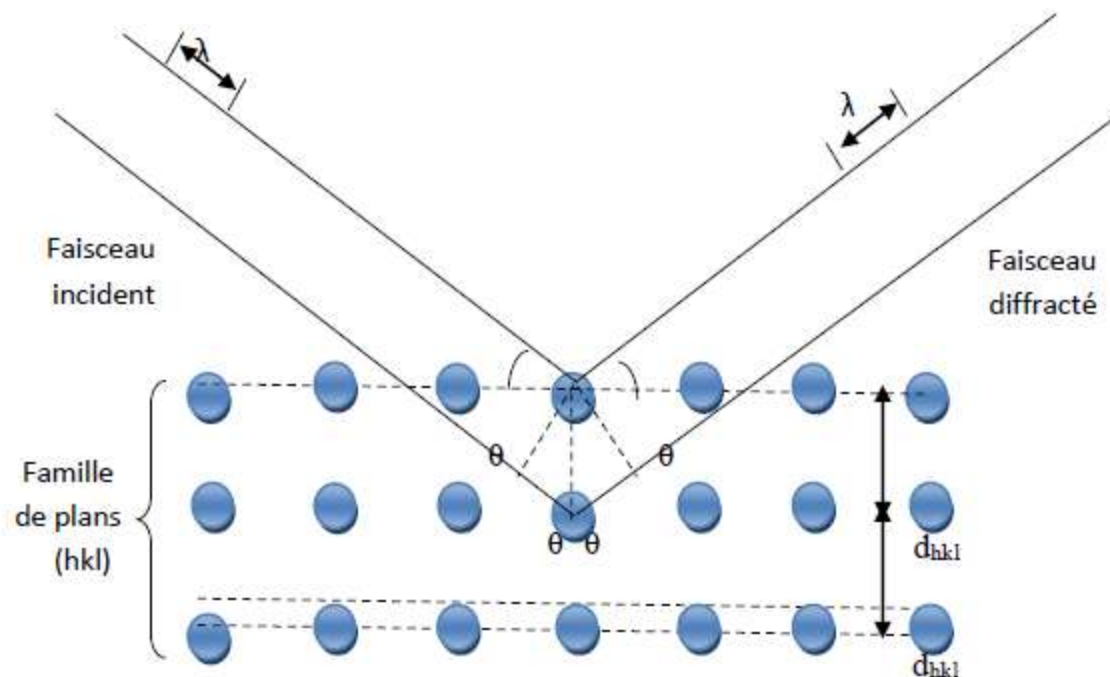


Figure II.11: Diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl) [10].

Figure II.12, offre une représentation schématisée d'un diffractomètre à poudre avec un montage en réflexion dit de Bragg-Brentano, appareil servant à mesurer les angles auxquels la diffraction se produit dans le cas des échantillons pulvérisés. Un échantillon en forme de plaque unie repose sur un point d'appui de façon à pouvoir tourner sur son axe qui est perpendiculaire au plan de la page. Un faisceau de rayons X monochromatiques est projeté à partir de la source RX, puis l'intensité des faisceaux diffractés est mesurée à l'aide d'un détecteur. L'échantillon, la source de rayons X et le détecteur sont tous coplanaires.

Le détecteur est monté sur un chariot mobile qui peut aussi tourner sur l'axe perpendiculaire au plan de la page et sa position angulaire correspondant à (2θ) . Le chariot et l'échantillon sont mécaniquement couplés de telle sorte qu'une rotation de (θ) de l'échantillon s'accompagne d'une rotation de (2θ) du détecteur, ce qui garantit que les angles d'incidence

et de réflexion demeurent égaux entre eux. Pendant que le détecteur se déplace à vitesse angulaire constante, un appareil enregistreur (PC) trace la courbe de l'intensité du faisceau diffracté (telle qu'elle est mesurée par le détecteur) en fonction de (2θ) [10].

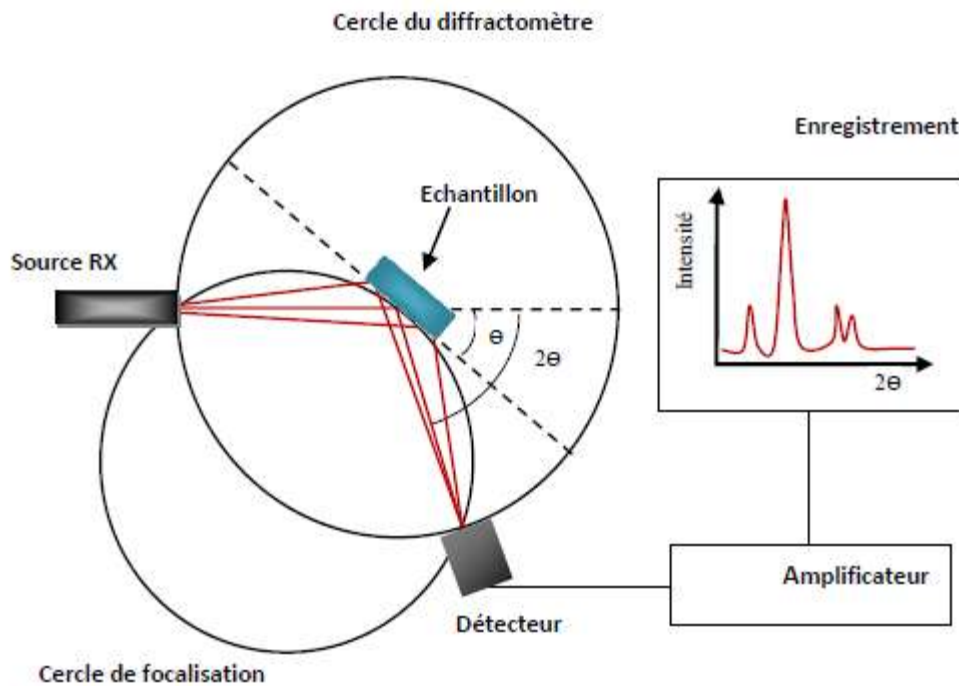


Figure II.12: Schéma d'un diffractomètre à poudre dans la géométrie de Bragg-Brentano[10].

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 (Figure II.13). On peut

évaluer la taille moyenne des cristallites en appliquant la relation suivante :

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

II.4

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. [11]

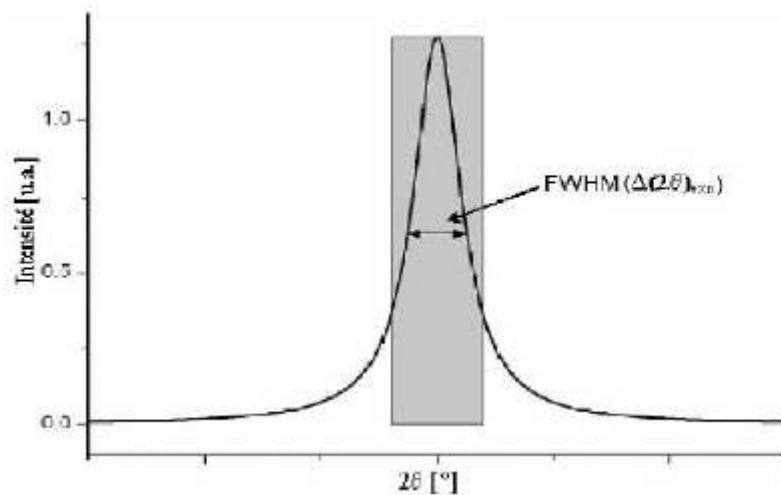


Figure II.13: Principe de détermination de la grandeur cristallite [11].

II.5.5. L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) [12].

Le microscope électronique est une technique d'analyse complémentaire des techniques de diffractions. Quand un échantillon est irradié par un faisceau d'électrons il présente de nombreux effets d'interactions : diffusion et diffraction d'électrons, émission d'électrons secondaires et Auger, émission de photons, absorption d'électrons, etc.

Chaque effet énuméré peut être exploité pour l'imagerie, à l'aide d'un détecteur adéquat qui peut capter le résultat de l'interaction et le transformer en signal électrique. L'image résultante est construite sur un écran vidéo sur lequel l'éclairage de chaque point correspond à l'intensité de l'effet mesuré sur le point correspondant.

L'image est acquise après un balayage complet par le faisceau électronique d'une surface choisie de l'échantillon.

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

La figure II.14. Est une coupe d'un microscope électronique à balayage L'observation de la morphologie des pastilles des oxydes étudiées a été effectuée par microscopie

électronique à balayage (MEB). Pour les échantillons on a utilisée un microscope de type JEOL JSM 6390 installé à l'université de Biskra (Figure II.15). Il est piloté par ordinateur grâce à un logiciel d'exploitation.

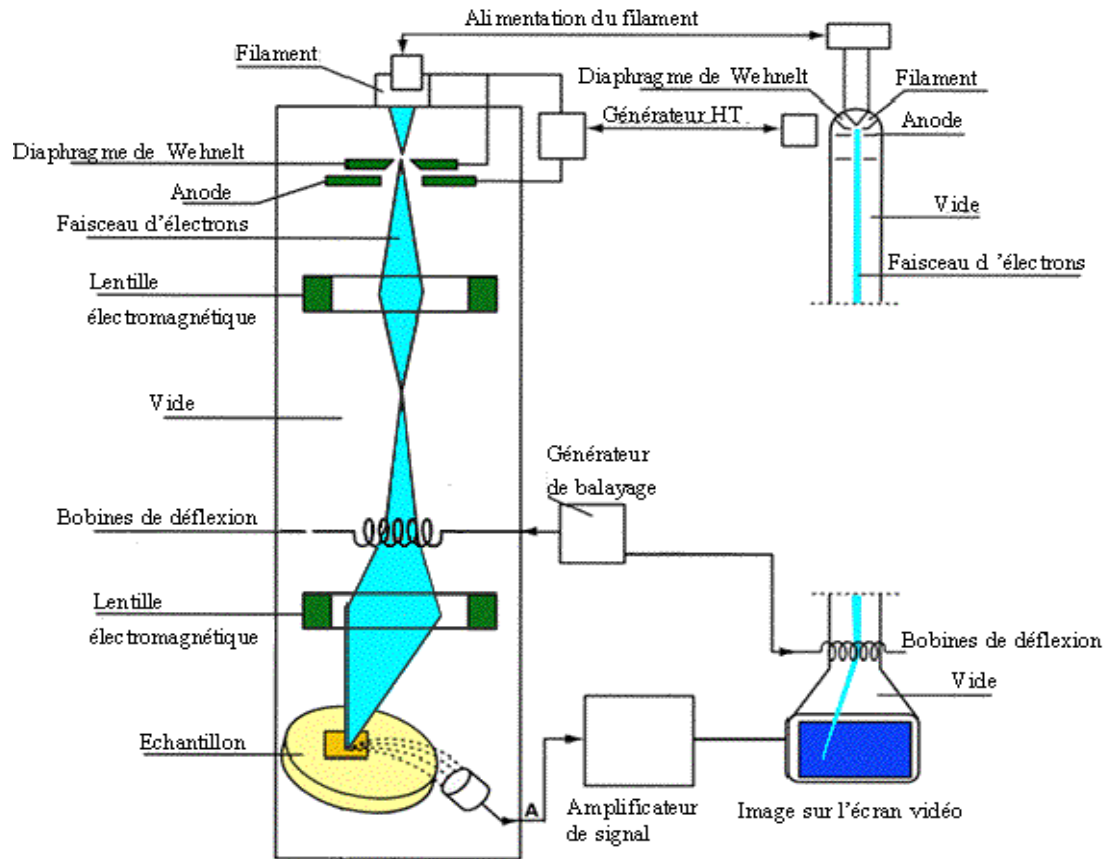


Figure II.14 : Représentation simplifiée du microscope électronique à balayage (MEB) [12].



Figure II.15: Microscope électronique à balayage JEOL JSM.6390L [12].

II.6. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) [13].

La spectroscopie infrarouge est l'une des techniques spectroscopiques d'absorption, non destructives, les plus utilisées. Cette technique de caractérisation permet d'obtenir des informations sur les modes vibratoires de molécules, et, en particulier, sur la chimie des surfaces des catalyseurs hétérogènes.

Les spectres des poudres étudiés représentent soit leur absorbance, soit leur transmittance Tr , en fonction du nombre d'onde dans un domaine de 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} .

La transmittance de chaque échantillon est définie comme étant le rapport entre l'intensité du rayonnement infrarouge ayant traversé l'échantillon I et l'intensité du Rayonnement de référence I_0 , ainsi :

$$Tr = I / I_0$$

Les pastilles des poudres à analyser sont formées de 1% en masse du produit préalablement broyé et dispersé dans du KBr. Les pastilles ont été compactées sous une

pression de 10 Tonnes par cm^2 (10 kbars) pendant 15 minutes, de façon à obtenir des pastilles translucides de 13 mm de diamètre.

L'étalonnage de l'appareil est réalisé à l'aide d'une pastille de KBr pur, bien séchée auparavant dans une étuve à 150°C , car il est hygroscopique. L'attribution des bandes aux différents modes de vibration se fait par comparaison avec celles citées dans la littérature. Tous les échantillons ont été analysés par spectrophotométrie infrarouge à transformée fourrier **FTIR-8400s** (Figure II.16), sur un spectromètre **PYE UMCAM PHILIPS**, dont l'étendue est située entre 4000 et 400 cm^{-1} . Tous les échantillons ont été conditionnés sous forme de dispersion dans une pastille de KBr (environ 1 mg d'échantillon et de 200 mg de KBr ont été employés pour la préparation des granules).



Figure II.16: Spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier FTIR-Shimadzu 8400S [13].

II.7.Conclusion

Ce chapitre présente le procédé de fabrication des céramiques BNKT et BZWT par la méthode

Céramique (voie solide) et les différentes techniques utilisées pour les caractérisations Physico-chimiques de notre nouveau matériau céramique BNKT et BZWT.

Références bibliographiques

- [1] **K. Bounab**, *Elaboration, caractérisation et étude des propriétés diélectriques d'une solution solide de type PZT. Thèse de doctorat.* Univ. Biskra . Algérie, (2015).
- [2] **F. Kahoul**, *Elaboration et caractérisation de céramiques PZT dopé et détermination de la frontière morphotropique (FMP), thèse de doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra, (2013).*
- [3] **A. Kharief**, *Synthèse, caractérisations et étude structural des céramiques PZT de type pérovskite $Pb_{1-x}La_zCa_x [(Zr_y Ti_{1-y}) 0.75 (Sb) 0.25]O_3$, (2012).*
- [4] **F.Z. Gadi**, *Etude structurale et les propriétés électriques d'un matériau composite à base PZT- Al_2O_3 , Université Mohamed Khider Biskra, Algérie, (2015).*
- [5] **A.H. Meklid**, *Elaboration, caractérisation et étude des propriétés diélectriques et électromécaniques d'un nouveau matériau de céramique de type Zirconate-Titanate de plomb (PZT), Le thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra, (2018).*
- [6] **A.H. Athamena**, *Caractérisation morphologique d'un matériaux BZT dopée, Université Mohamed Khider – Biskra, (2018).*
- [7] **M. Abba**, *Synthèse, caractérisation et étude Des propriétés Piézo-électriques des céramiques de type PZT: $Pb_{1-y}La_y [Zr_xTi_z (Mo_{1/3} In_{2/3})_{1-(x+z)]_{1-y/4} O_3$, thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra, Algérie, (2013).*
- [8] **R. Hasseni**, *Effet de la température de calcination et de l'agent de complexation sur les propriétés structurales d'un oxyde mixte. Université Mohamed Khider, Biskra(2014).*
- [9] **L. Djoudi**, *Synthèse et propriétés d'oxydes mixtes à base de Lanthane, Aluminium et Nickel. Université Mohamed Khider-Biskra.(2016)*
- [10] **H. Fodil**, *Etude physicochimique des oxydes mixtes $BaFe_{1-x}Al_xO_3$. Université Mohamed Khider-Biskra.(2016)*
- [11] **Z. Necira**, *Etude de système quaternaire $xPbZrO_3-yPbTiO_3-zPb(Mg_{1/3}, Nb_{2/3})_{1/2}O_3-zPb(Ni_{1/3}, Sb_{2/3})_{1/2}O_3$ près de la frontière morphotropique de phase(FPM) Université Mohamed Khider-Biskra.(2016).*
- [12] **M. Madoui**, *Synthèse et caractérisation d'oxydes par précipitation des sels précurseurs, Université Mohamed Khider, Biskra,(2017).*

Références bibliographiques

- [13] **K. Adaika**, Synthèse et caractérisation physicochimique des oxydes la $\text{Cr}_1\text{-Cu}_x\text{O}_3$, Thèse de doctorat.Univ. biskra . Algérie, (2015).

CHAPITRE III

**Etude structurale et morphologique du
système BT dopé**

III.1. Introduction

Des recherches intensives ont été réalisées ces dernières années pour développer de nouveaux matériaux sans plomb possédant des propriétés comparables à celles de PZT. Pour limiter la toxicité du plomb et résoudre les problèmes liés à la récupération et au recyclage du matériau en fin de vie, les chercheurs ces dernières années se sont penchés sur les solutions solides à base de titanate de barium, de niobate de potassium et de sodium, de titanate de sodium et de bismuth, etc.....

De même pour nous, On a choisie des matériaux pérovskites sans plomb : le $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.1}, \text{K}_{0.4})\text{TiO}_3$ abrégée BKNT, le $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/2}, \text{W}_{1/2})_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ abrégée BZWT et 0.97 BKNT-0.03 BZWT.

Dans ce contexte, nous allons voir dans ce chapitre les résultats d'étude structurale et morphologique des trois matériaux sans plomb choisies et nous discuterons les résultats trouver par DRX, MEB, et FTIR

III.2. Synthèse et choix des matériaux

Nous avons élaboré trois compositions différentes de poudre ferroélectriques de type pérovskite par voie solide.

Les nuances répondent aux compositions chimiques suivantes :

$\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.1}, \text{K}_{0.4})\text{TiO}_3$ abrégée BKNT

$\text{Ba}(\text{Zn}_{1/2}, \text{W}_{1/2})_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ abrégée BZWT

0.97 BKNT-0.03 BZWT

Notre choix sur les matériaux sans plomb à base de bismuth c'est l'intérêt des propriétés piézoélectriques des BNKT et de Bi-based pyrovskite[1, 2].

Avant de synthétiser nos compositions choisie, on a étudié leurs stabilités. Le tableau III.1 montre les différentes compositions que nous allons synthétiser, leurs abréviations et les résultats de calcul de chaque condition de stabilité.

Tableau III.1: les formules des solutions solides et les résultats de chaque condition de stabilité

Les solutions solides	Conditions géométrique (t)	conditions d'électroneutralité (AB) ⁺⁶ (O ⁻²) ₃
BKNT	0,93	6
BZWT	0,899	
(97% BKNT-3% BZWT)	Cette composition dépend de la stabilité des deux compositions BNKT, BZWT	

D'après **Goldschmidt** [3] La structure pérovskite est stable si : $0.8 < t < 1.09$ et cela est vérifié dans les compositions choisie.

Donc on peut synthétiser ces compositions car toutes les compositions obéissent aux conditions de stabilité d'une pérovskite.

III.3. L'alcalins titanates de bismuth ($K_{0,4}Na_{0,1}Bi_{0,5}TiO_3$)

III.3.1. Identification des phases par DRX

La synthèse de composition ($K_{0,4}Na_{0,1}Bi_{0,5}TiO_3$) abrégée (KNBT) a été réalisée à partir des oxydes et carbonates correspondants (voir chapitre II, page 29). les proportions stœchiométriques des poudres ont été calcinées à 900°C et frittées à 950°C (rampe 2°C. min⁻¹) pendant 2 heures. Les échantillons ont ensuite été étudiés par diffraction des rayons-X (DRX) afin de déterminer quelles phases ont été synthétisées et si une phase pérovskite existe. Pour cela, les diffractogrammes obtenus ont été comparés à la fiche ASTM du composé prototype (**01-89-3110**).

Les Figures III.1, III.2, montrent les diffractogrammes (DRX) des poudres calcinées à 900°C, et frittées à 950°C.

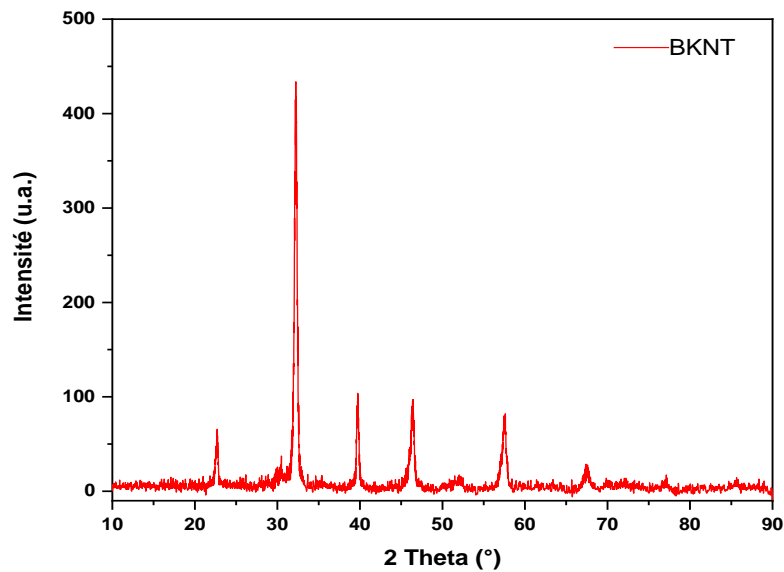


Figure III. 1 : Le diffractogramme de poudre BKNT calcinée à 900 °C

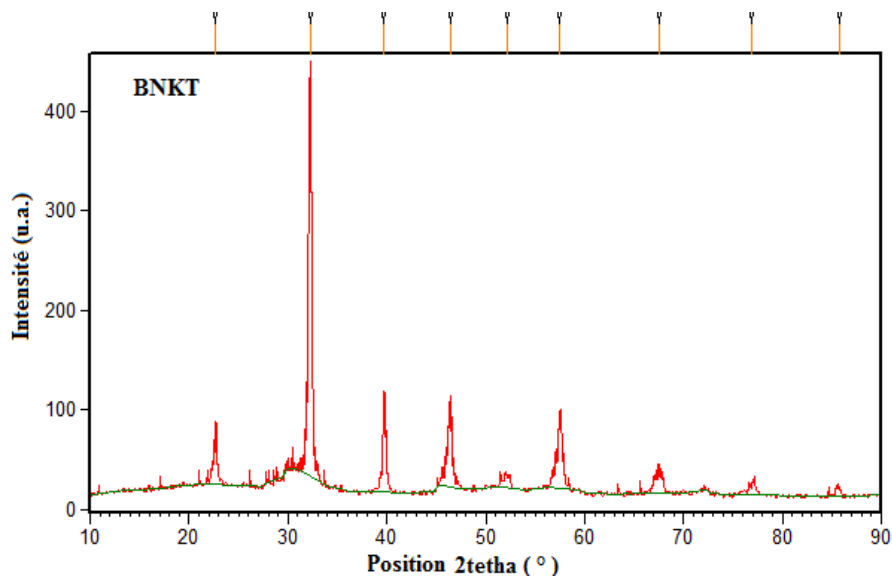


Figure III. 2 : Le diffractogramme de céramique BKNT frittée à 950 °C

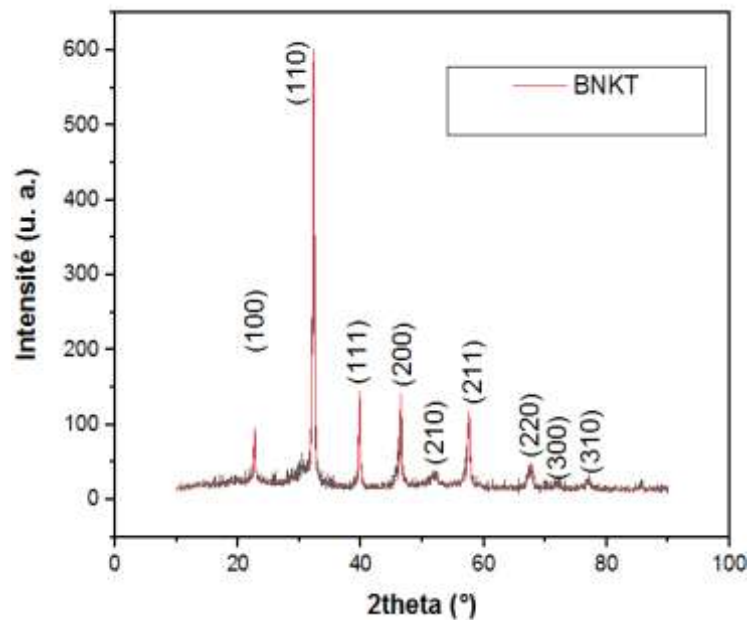
Les résultats de ces analyses, confirment la formation de la phase pérovskite dans les deux étapes (calcination et frittage) et sans présence d'une phase parasite (pyrochlore). Puisque notre composition est considérée comme une structure monophasé, ceci confirme la diffusion homogène de K^+ / ou Na^+ en substituent partiellement Bi^{3+} (site A de la pérovskite). Cette diffusion homogène est due aux valeurs des rayons ioniques qui sont très proches des valeurs des rayons du cation Bi^{3+} du site A de la pérovskite.

Tableau III.2: Coordinance et rayon ionique des ions de BNKT [4].

Ions	Coordination	Rayons ioniques (Å)
Na ⁺	8	1.18
K ⁺	8	1.36
Bi ³⁺	8	1.17
Ti ⁴⁺	6	0.605

Le diffractogramme montre que la composition BNKT a une symétrie cubique. L'indexation de la plupart des raies se fait sur la base des paramètres d'une maille cubique isotype de celle de (K_{0,5}Bi_{0,5})TiO₃ (01-089-3110).

La Figure III. 3 montres les plans (hkl) qui correspondent après indexation.

**Figure III. 3:** L'indexation de diffractogramme BKNT

Les paramètres de maille cubique et le volume de BKNT est calculé à partir des distances interréticulaires d_{hkl} donné directement par le logiciel High Score Plus.

Tableau III. 3 : les paramètres de maille et la volume de BNKT

	N° 00-036-0340	BNKT
a= b=c (Å) :	3.9500	3.9204
$\alpha= \beta= \gamma$ (°)	90	90
V (Å ³)	61.629	60.255

III.3. 2. Masse volumique ρ et Porosité

La densité physique et sa réciproque la porosité sont deux critères importants dans la caractérisation et l'application des matériaux céramiques [5].

Le diffractogramme DRX de la composition BKNT nous a permis de déterminer de la densité théorique, par contre la densité et la porosité expérimentale, sont déduites sur des échantillons en pastilles de BKNT.

Ces résultats sont reportés dans le Tableau III.3.

Tableau III.4: Densité expérimental, Théorique et porosité de BNKT frittée à 950 °C

Température	Les échantillons BT dopées	Densité ép. (g/cm ³)	Densité théorique (g/cm ³)	Porosité(%)
950°C	BKNT	4,50	6,47	30,44

III.3.3. Caractérisation par MEB

L'analyses chimiques la plus avancées qui nous aide à tirer des informations de la microstructure tels que : la morphologie, la pureté, l'uniformité et l'homogénéité, c'est la microscopie électronique à balayage (MEB)

La Figure III.4 présente le micrographe du MEB de BKNT Fritté à 950°C

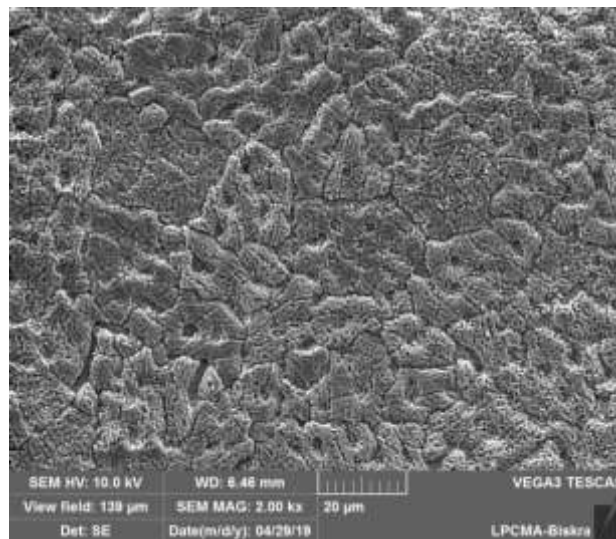


Figure III.4: micrographe du MEB de BKNT Fritté à 950°C

Le micrographe de céramique BKNT, montrent que le matériau est bien dense, il justifie la densité élevée. Elles montrent aussi une porosité intergranulaire très faible et une distribution étroite des grains dans l'échantillon.

On note que les données cristallographiques de DRX et la méthode de Scherrer nous a permis de déterminer la taille moyenne des cristallites ($D = 23.86 \text{ nm}$).

III.4. Titanates de baryum dopé Ba $(\text{Zn}_{1/2}, \text{W}_{1/2})_{0.1} \text{Ti}_{0.9} \text{O}_3$ abrégée BZWT

III.4.1. Identification des phases par DRX

La pureté cristalline de la composition Ba $(\text{Zn}_{1/2}, \text{W}_{1/2})_{0.1} \text{Ti}_{0.9} \text{O}_3$ abrégée (BZNWT), calcinée à 900°C et frittée à 950°C a été contrôlée, à température ambiante, par analyse de diffraction des rayons X (DRX) et leurs diffractogrammes ont été traités à l'aide du programme HighScore Plus.

Les Figures III.5 et III.6, montrent les diffractogrammes (DRX) des poudres calcinées à 900°C , et frittées à 950°C .

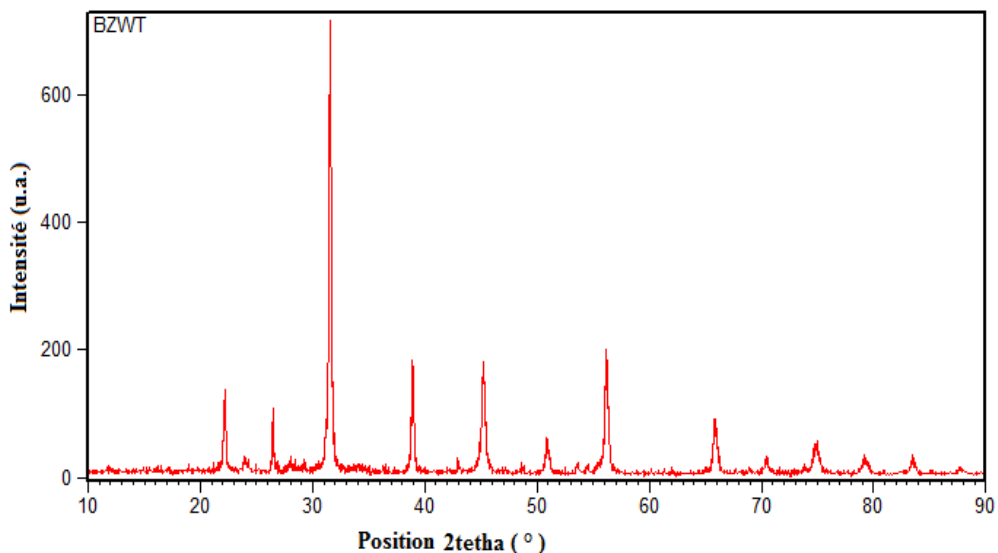


Figure III.5 : Le diffractogramme de poudre BZWT calcinée à 900°C

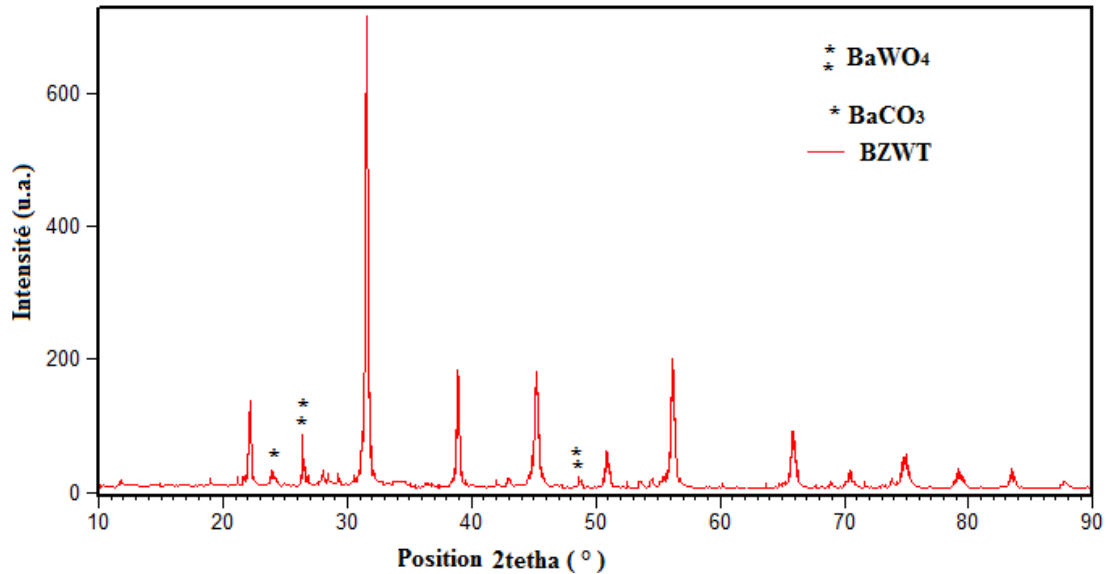


Figure III. 6 : Le diffractogramme de céramique BZWT frittée à 950 °C

Les résultats de ces analyses, confirment la formation de la phase pérovskite dans les deux étapes (calcination et frittage), mais elle n'est pas achevée et cela due aux présences des carbonate de baryum qui n'a pas réagit, ou bien il a réagit mais pour former avec le dopant d'oxyde de tungstène la phase parasite (BaWO_4).

On remarque aussi que la phase parasite a diminuée avec l'augmentation de la température, ce qui nous mène à conclure que la microstructure des poudres, calcinées et compactées, varie pendant l'opération de frittage, car il se traduit selon deux phénomènes qui coexistent simultanément : celui d'une croissance de la taille et soudage des grains, responsable de la réduction de surface (volume) [6].

Le diffractogramme montre que la composition BZWT a une symétrie cubique. L'indexation de la plupart des raies se fait sur la base des paramètres d'une maille cubique isotype de celle de BaTiO_3 (01-089-2475)

La Figure III. 7 montres les plans (hkl) qui correspondent après indexation.

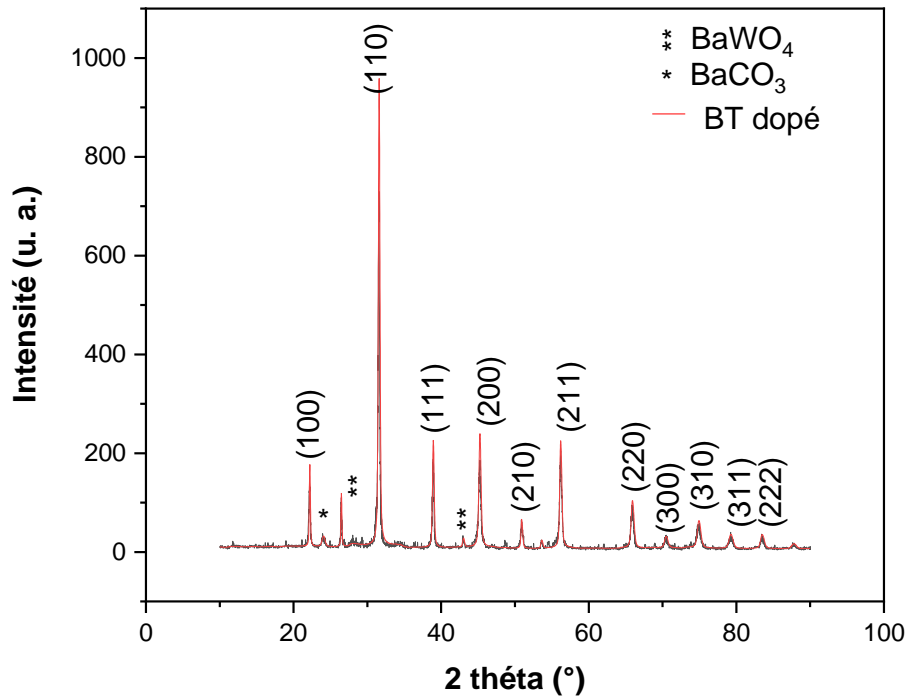


Figure III. 7: L'indexation de diffractogramme BZWT

Les paramètres de maille cubique et le volume de BZWT est calculé à partir des distances interréticulaires d_{hkl} donné directement par le logiciel High Score Plus.

Tableau III. 5 : les paramètres de maille et la volume de BZWT

	N° 00-036-0340	BZWT
$a= b=c$ (Å) :	4.0177	4.0102
$\alpha= \beta= \gamma$ (°)	90	90
V (Å ³)	64.85	64.49

III.4. 2. Masse volumique ρ et Porosité

Les mesures de la masse volumique sont effectuées sur des échantillons en pastilles par contre la densité théorique est calculée d'après le diagramme de DRX. Les résultats trouvés sont reportés dans le Tableau III.6.

Tableau III.6: Densité expérimental, Théorique et porosité de BZWT frittée à 950 °C

Température	Les échantillons BT dopées	Densité ép. (g/cm ³)	Densité théorique (g/cm ³)	Porosité (%)
950°C	BZWT	4,71	7.35	35.9

III.4.3. Caractérisation par MEB

La Figure III.8 présente le micrographe du MEB de BZWT Fritté à 950°C

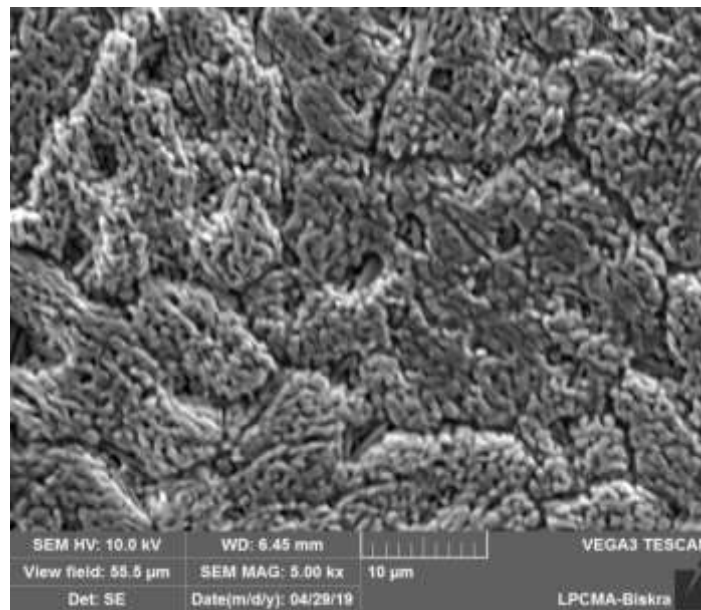


Figure III.8: micrographe du MEB de BZWT Fritté à 950°C

On remarque que notre échantillon a l'aspect de céramique massive bien densifiée et qui justifie la densité élevée.

On se basant sur les données cristallographiques de DRX et la méthode de **Scherrer**, on a trouvé que la taille moyenne des cristallites est **56.44 nm**.

III.5. Etude structurale et microstructurale de 0.97 BKNT-0.03 BZWT

Les alcalins titanates de bismuth apparaît comme un candidat intéressant pour remplacer les matériaux à base de plomb, du fait de ses bonnes propriétés piézoélectrique et ferroélectrique ($d_{33} \approx 80 \text{ pC/N}$, $P_r = 38 \mu\text{C/cm}^2$) [1].

Dans le but de l'amélioration et de l'optimisation des caractéristiques fonctionnelles, des dopants entrent systématiquement dans les solutions solides alcalins/ BiTiO_3 autant que

donneurs, accepteurs [7-11] ou utilisé le système binaire : $(1-x)$ alcalins/ BiTiO_3 - x pérovskite [2] pour trouver des applications industrielles qui obéissent aux demandes de cahier de charge

Dans ce contexte, nous avons élaboré la composition 0.97 BKNT-0.03 BZWT par la méthode solide-solide.

La Figure III.9, montre les diffractogrammes (DRX) des poudres des trois compositions frittées à 950°C pour pouvoir identifier les différences après cette combinaison.

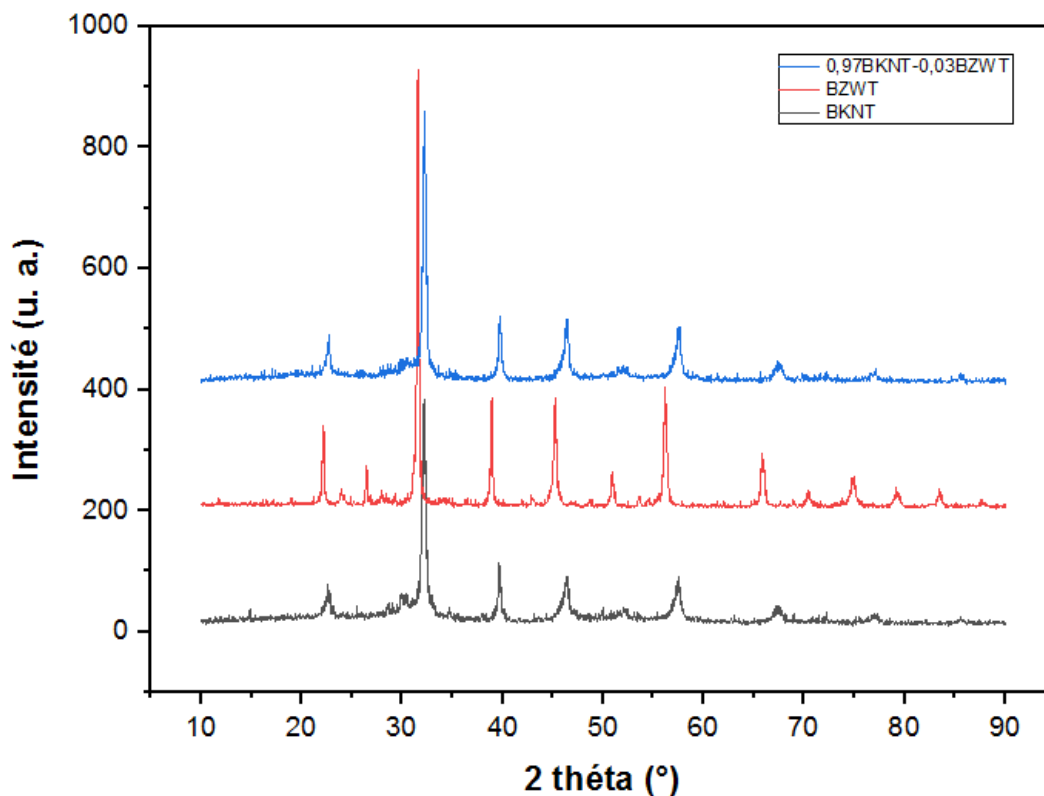


Figure III.9 : les diffractogrammes (DRX) des BKNT, BZWT et 0.97BKNT-0.03BZWT frittées à 950°C

Le diffractogramme obtenu de la troisième composition a été comparé à la fiche ASTM du composé prototype (01-89-3110). On remarque que 0.97BKNT-0.03BZWT a une symétrie cubique et elle n'a pas changé la structure de BKNT.

La qualité de la microstructure peut affecter fortement les propriétés résultantes d'un matériau céramique synthétisé telles que la constante diélectrique, la conductivité électronique et le transfert de chaleur. Une microstructure compacte est très désirée pour une amélioration maximale des propriétés [12].

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de choix pour étudier les caractéristiques de la microstructure des matériaux céramiques à analyser.

La figure III.10 illustre le micrographe de la composition 0.97BKNT-0.03BZWT

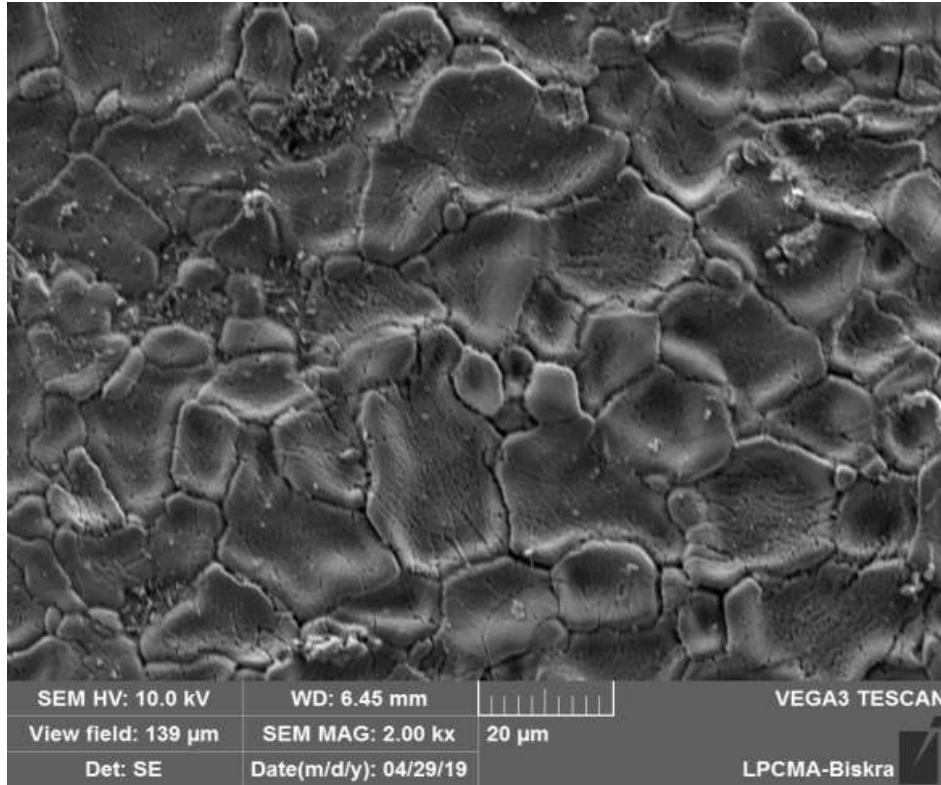


Figure III.10 : micrographe de la composition 0.97BKNT-0.03BZWT

On constate sur le cliché MEB les joints de grains sont compacts, un peu nombre des pores sont apparus. Les valeurs de taille moyenne des grains correspondant a cette composition est 6,415 μm

III.6. Etude des propriétés spectroscopiques des compositions élaborées par FTIR

La spectroscopie infrarouge à transformation de Fourier est une technique d'analyse qui nous informe sur la nature des groupements fonctionnels ainsi que leurs modes de vibrations. Chaque fragment fonctionnel possède une bande typique dans le spectre IR. Les spectres infrarouges des compositions céramiques que nous avons synthétisés sont donnés dans les Figures III.11, III.12 et III.13, respectivement.

Le spectre IR de la composition 1 présente des bandes à 651,89, 1131,81 et 3423,41 cm^{-1} . La bande 651,89 est attribuée à la vibration de déformation de la liaison Ti-O. L'allure de notre spectre IR est similaire à celui rapporté par la littérature [13]

Le spectre IR de la composition possède des bandes à 575,71, 829,33, 1429,15 cm^{-1} , la bande 575,71 cm^{-1} est due à la vibration de la liaison Ti-O de l'octaèdre TiO_6 .

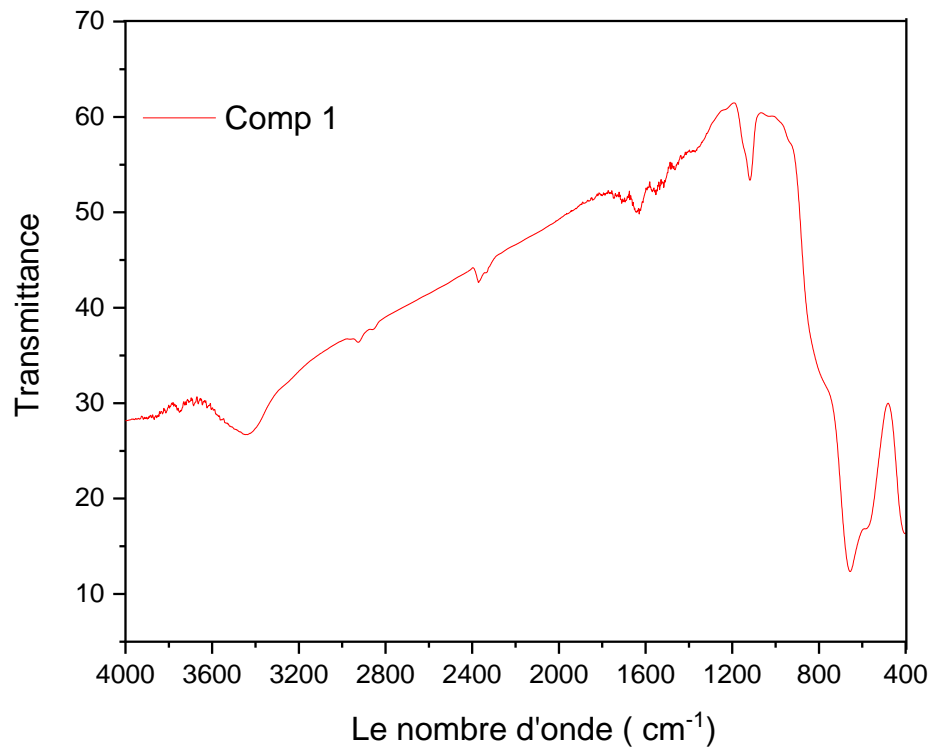


Figure III.11 : Spectre infrarouge de composition 1.

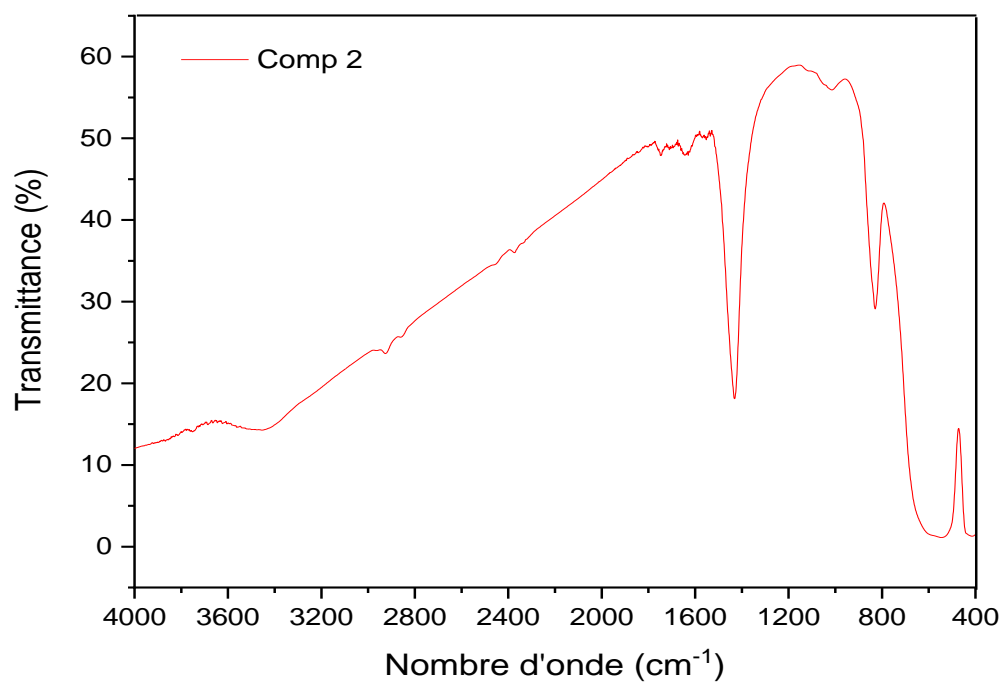


Figure III.12 : Spectre infrarouge de composition 2.

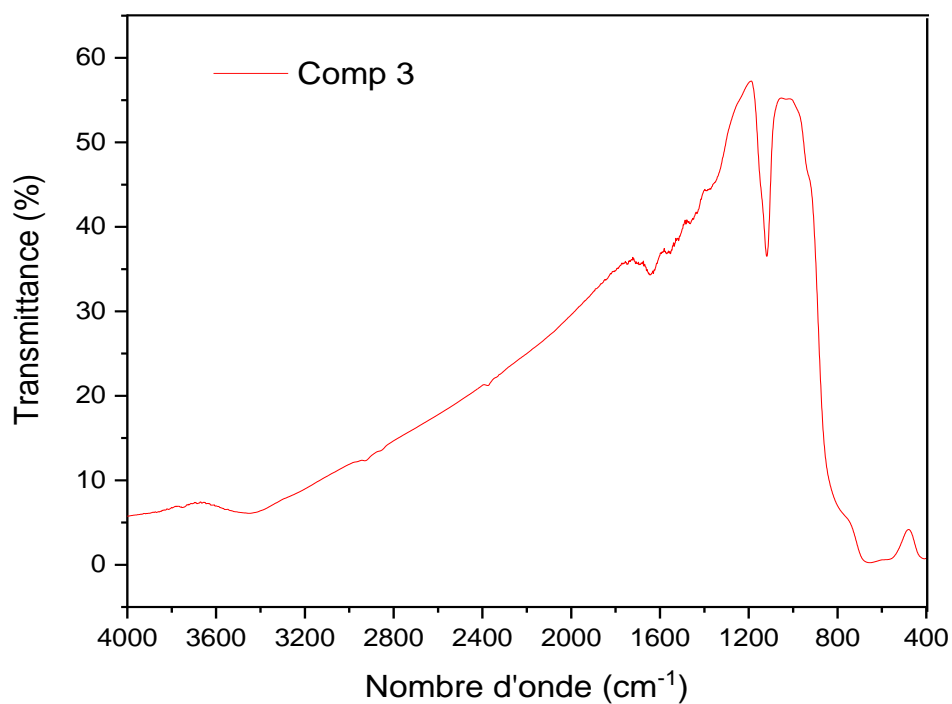


Figure III.13 : Spectre infrarouge de composition 3.

III.7. Conclusion

Ce travail concerne l'étude de la composition: $\text{Bi}_{0.5} (\text{Na}_{0.1}, \text{K}_{0.4})\text{TiO}_3$ et $\text{Ba} (\text{Zn}_{1/2}, \text{W}_{1/2})_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ appartenant à la famille de composé cristallin du type BNKT et BZWT. Ces composés ont été synthétisés ; par la voie solide, sous forme de poudre et céramique massive.

Les résultats d'analyse structurale et microstructurale du système binaire (**0.97 BKNT-0.03 BZWT**) confirme qu'il est d'une symétrie cubique.

Les spectres IR des compositions présentent des bandes à 651,89, 1131,81 et 3423,41 cm^{-1} . La bande 651,89 est attribuée à la vibration de déformation de la liaison M-O généralement de l'octaèdre MO_6 . L'allure de nos spectres IR sont similaires à ceux rapportés par la littérature [13].

Les images obtenues par MEB des différents compositions montrent que nos matériaux sont bien denses, ils justifient la densité élevée. Elles montrent aussi une porosité intergranulaire très faible et une distribution étroite des grains dans l'échantillon.

Références bibliographiques

- [1] **Z. ARIF. A.M. RIZWAN. 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](https://doi.org/10.1007/s11664-017-6017-4)(2017).
- [2] **N.D. Quan, N.V. Quyet, L.H. Bac, D.V. Thiet, V.N. Hung, D.D. Dung**, *Structural ferroelectric, optical properties of A-site- modified Bi_{0.5} (Na_{0.78} K_{0.22})_{0.5} Ti_{0.97} Zr_{0.03} O₃ lead – free piezoceramics*.
- [3] **E.J. Baran , P.J. Aymonino**, *An.Asoc.Quim.Argent.* 56 11. (1968).
- [4] **R. D. Shanon**, *Acta Cryst A*32,751-767.(1976).
- [5] **H. Ladjici**, *Étude,ÉlaborationEt Caractérisation de Céramiques Piézoélectriques*, *Thèse De Doctorat , Université De Constantine , (2011)*.
- [6] **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} Bi_z)_{0.05}[(Zr_{0.6},Ti_{0.4})_{0.95}(Mn_{1/3}, Sb_{2/3})_{0.05}]O₃*, *Thèse de doctorat.Univ. biskra . Algérie, (2015)*.
- [7] **A.Hussain.C.W.Ahn.A.Ullah.J.S.Lee.LW.Kim**.*Jpn.J.Appl.Phys.*49(041504)(6) (2010).
- [8] **A. Hussain,C.W.Ahn .J.S.Lee A , Utlah.L. W Kim**.*Sens.Actuators* 158(2010) 84 -89.
- [9] **K.N. Pham. A. Hussain.C.W.Ahn.L.W.Kim.S.J.Jeong.J.S.lee**.*Master.lett* 64 2219- 2222 N.B,(2010).
- [10] **B .Do.H.B.Lee.C.H.Yoon.J.K.Kang.J.S.Lee.LW.Kim**,*Trans.Electric.Electron Mater.*12.64-67. (2011).
- [11] **D.N. Binh.A. Hussain.H.D.Lee.LW.Kim.J.S.Lee.L.W.Kim.W.P.Tai**.*J.Korean Phys.Soc.*57 892-896, (2010).
- [12] **A.H. Meklid**, *Elaboration, caractérisation et étude des propriétés diélectriques et électromécaniques d'un nouveau matériau de céramique de*

Références bibliographiques

type Zirconate-Titanate de plomb (PZT), Le Diplôme de Doctorat, Univ. Biskra.(2018).

- [13] **R. Velchuri, B. Vijaya Kumar, V. Rama Devi, G. Prasada, M. Vithal,** *Solid state metathesis synthesis of BaTiO₃, PbTiO₃, K_{0,5}Bi_{0,5}TiO₃ and Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO₃, cermaics international 36 1485-1489(2010).*

Conclusion générale

Des recherches intensives ont été réalisées ces dernières années pour développer de nouveaux matériaux sans plomb possédant des propriétés comparables à celles de PZT. Mais pour résoudre les problèmes liés à la toxicité du plomb les chercheurs ces dernières années se sont penchés sur les solutions solides à base de titanate de barium, de niobate de potassium et de sodium, de titanate de sodium et de bismuth, etc.....

Dans le même contexte, On a choisie deux matériaux pérovskites sans plomb : le $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.1},\text{K}_{0.4})\text{TiO}_3$ abrégée **BKNT** et le $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/2},\text{W}_{1/2})_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ abrégée **BZWT**, par contre la troisième c'est le système binaire des deux (**0.97 BKNT-0.03 BZWT**).

Nous nous sommes d'abord intéressés à la synthèse des matériaux sans plomb choisies par la méthode classique (solide) ensuite leurs caractérisations structurales et morphologiques en utilisant plusieurs techniques expérimentales telles que caractérisés par la diffraction des rayons X (**DRX**), spectroscopie infra rouge à transformée de fourrier (**FTIR**) et microscopie électronique à balayage (**MEB**).

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

- Les diffractogrammes DRX montrent que les céramiques confirment la formation de la phase pérovskite a une symétrie cubique dans les deux étapes (calcination et frittage) et sans présence de la phase parasite (pyrochlore).
- Les résultats d'analyse structurale et microstructurale du système binaire (**0.97 BKNT-0.03 BZWT**) confirme qu'il est d'une symétrie cubique.
- Les spectres IR des compositions présentent des bandes à 651,89, 1131,81 et 3423,41 cm^{-1} . La bande 651,89 est attribuée à la vibration de déformation de la liaison M-O généralement de l'octaèdre MO_6 . L'allure de nos spectres IR sont similaires à ceux rapportés par la littérature.
- Les images obtenues par MEB des différents compositions montrent que nos matériaux sont bien denses, ils justifient la densité élevée. Elles montrent aussi une porosité intergranulaire très faible et une distribution étroite des grains dans l'échantillon.

Résumé

Dans ce travail de recherche nous nous sommes intéressés à l'élaboration et la caractérisation des céramiques pérovskites dans le système BT : le premier $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.1}, \text{K}_{0.4})\text{TiO}_3$ abrégée BKNT, le deuxième $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/2}, \text{W}_{1/2})_{0.1}\text{Ti}_{0.9}$, abrégée BZWT, et le troisième le système binaire 0.97BKNT-0.03BZWT .

Les résultats ainsi obtenus nous ont révélés que, les trois systèmes cristallisent dans la phase cubique et l'étude morphologique des compositions par MEB montre que la porosité inter granulaire est très faible avec une distribution étroite des grains cela est confirmé par les résultats expérimentaux de densité.

Mots clés : Céramique, BT, Structure pérovskite, Diffraction des rayons X, MEB, FTIR

Summary

In this research work we are interested in the elaboration and characterization of perovskite ceramics in the BT system: the first $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.1}, \text{K}_{0.4})\text{TiO}_3$ abbreviated BKNT, the second $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/2}, \text{W}_{1/2})0.1\text{Ti}_{0.9}$, abbreviated BZWT, and the third the binary system 0.97BKNT-0.03BZWT.

The results thus obtained revealed , that the three systems crystallize in the cubic phase and the morphological study of the compositions by MEB shows that the intergranular porosity is very low with a grain distribution, this is confirmed by the experimental density results. .

Keywords: Ceramics, BT, Perovskite structure, X-ray diffraction, SEM, FTIR

انصب جل اهتمامنا في هذا العمل البحثي ، بتصنيع وتوصيف سيراميك البيروفسكايت في نظام **BT** جديد حيث: المركب الأول $Ba (Na_{0.1}, K_{0.4})TiO_3$ يختصر **BKNT** ، الثاني $Ba (Zn_{1/2}, W_{1/2})_{0.1}Ti_{0.9}$ ، يختصر **BZWT** ، أما الثالث فهو النظام الثنائي **BKNT** من 0.97 و **BZWT** من 0.03 ، كشفت النتائج التي تم الحصول عليها، أن النظم الثلاثة تتبلور في الطور المكعب، وتشير الدراسة المورفولوجية للمركبات التي أجراها **MEB** إلى أن المسامية بين الخلايا منخفضة للغاية مع توزيع محبب ضيق ، وهذا ما تؤكدته نتائج الكثافة التجريبية.

الكلمات المفتاحية : السيراميك **BKNT** ، **BZWT** ، بنية البيروفسكايت ، **DRX** ، **MEB** ،

FTIR

Bi_{0.5}K_{0.5}TiO₃

Reference code: 01-089-3110
Compound name: Potassium Bismuth Titanium Oxide
ICSD name: Potassium Bismuth Titanium Oxide
Empirical formula: Bi_{0.5}K_{0.5}O₃Ti
Chemical formula: (K_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
Space group: Pm-3m
Space group number: 221
a (Å): 3,9500
b (Å): 3,9500
c (Å): 3,9500
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000
Calculated density (g/cm³): 5,93
Volume of cell (10⁶ pm³): 61,63
Z: 1,00
RIR: 10,15

Subfiles and quality

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

Comments

ICSD collection code: 043770
Creation Date: 01/01/1970
Modification Date: 01/01/1970
ICSD Collection Code: 043770
Calculated Pattern Original Remarks: REM M May be tetragonal, cp. PDF 36-152
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

Annexe

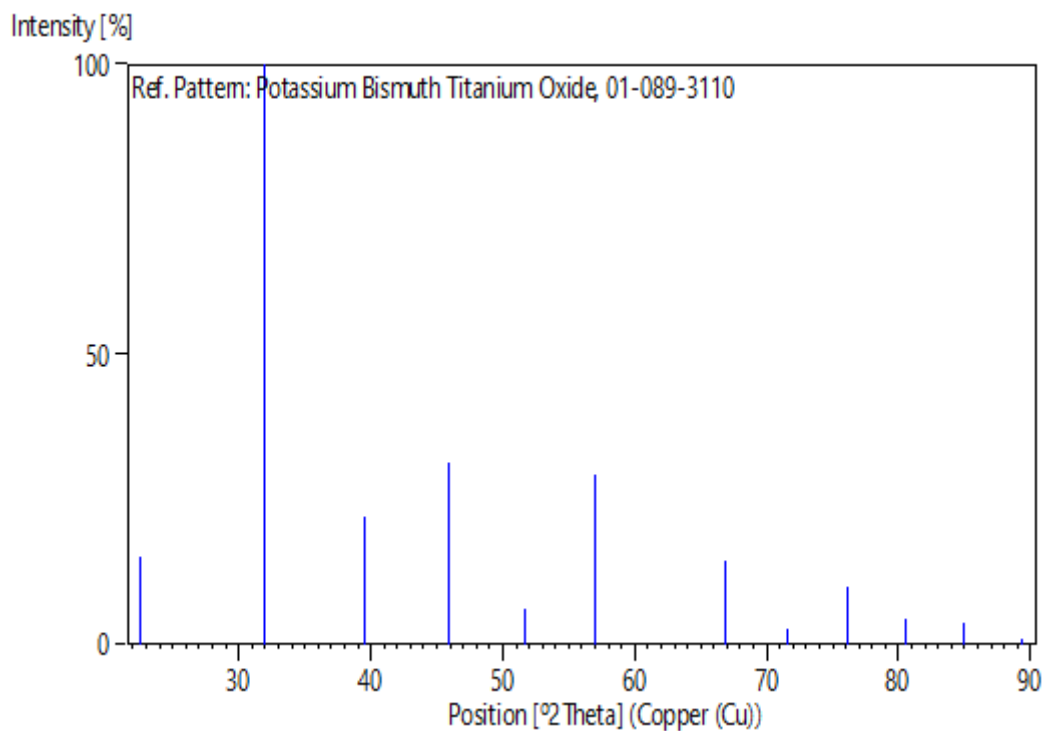
Primary reference:
Structure:

Calculated from ICSD using POWD-12++
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	3,95000	22,491	15,0
2	1	1	0	2,79307	32,018	100,0
3	1	1	1	2,28053	39,482	21,9
4	2	0	0	1,97500	45,912	31,3
5	2	1	0	1,76649	51,706	6,1
6	2	1	1	1,61258	57,068	29,3
7	2	2	0	1,39654	66,951	14,3
8	3	0	0	1,31667	71,611	2,7
9	3	1	0	1,24910	76,149	9,9
10	3	1	1	1,19097	80,599	4,4
11	2	2	2	1,14027	84,992	3,8
12	3	2	0	1,09553	89,357	1,1

Stick Pattern



BaTiO₃

Reference code: 01-089-2475
Compound name: Barium Titanium Oxide
ICSD name: Barium Titanium Oxide
Empirical formula: BaO₃Ti
Chemical formula: BaTiO₃

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
Space group: Pm-3m
Space group number: 221
a (Å): 4,0177
b (Å): 4,0177
c (Å): 4,0177
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000
Calculated density (g/cm³): 5,97
Volume of cell (10⁶ pm³): 64,85
Z: 1,00
RIR: 11,12

Subfiles and quality

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

Comments

ICSD collection code: 043125
Creation Date: 01/01/1970
Modification Date: 01/01/1970
ICSD Collection Code: 043125
Calculated Pattern Original Remarks: REM M Obtained by decomposing Ba Ti O (C2 O4)2 *
4.5(H2 O),
Calculated Pattern Original Remarks: REM R(Bragg)=0.048
Calculated Pattern Original Remarks: REM M PDF 31-174
Test from ICSD: At least one TF missing. Relationships between the tecture and structure of Ba Ti O3 and its tetragonal -> cubic transition enthalpie. c b a (PM3-M). ABX3.

References

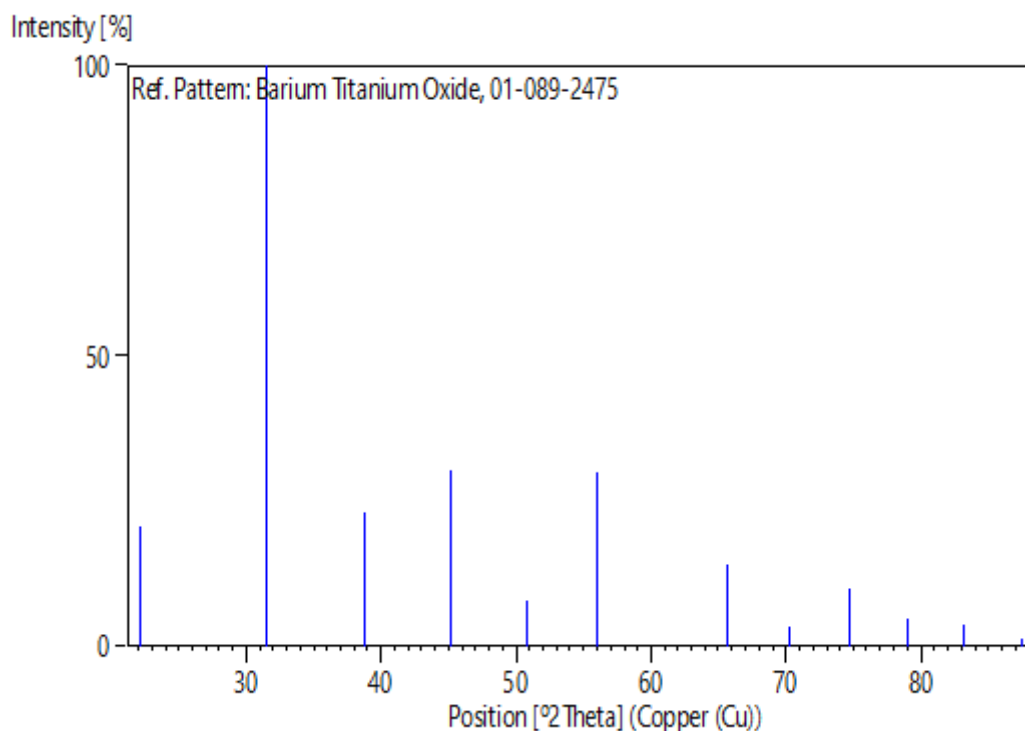
Primary reference:
Structure:

Calculated from ICSD using POWD-12++
Gotor, F.J., Real, C., Dianez, M.J., Criado, J.M., *J. Solid State Chem.*,
123, 301, (1996)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	4,01770	22,107	20,6
2	1	1	0	2,84094	31,465	100,0
3	1	1	1	2,31962	38,790	23,0
4	2	0	0	2,00885	45,095	30,3
5	2	1	0	1,79677	50,772	7,9
6	2	1	1	1,64022	56,021	29,9
7	2	2	0	1,42047	65,679	14,1
8	3	0	0	1,33923	70,225	3,4
9	3	1	0	1,27051	74,644	10,1
10	3	1	1	1,21138	78,972	4,7
11	2	2	2	1,15981	83,236	3,7
12	3	2	0	1,11431	87,463	1,3

Stick Pattern



BaWO₄

Reference code: 00-043-0646
Compound name: Barium Tungsten Oxide
PDF index name: Barium Tungsten Oxide
Empirical formula: BaO₄W
Chemical formula: BaWO₄

Crystallographic parameters

Crystal system: Tetragonal
Space group: I41/a
Space group number: 88

a (Å): 5,6123
b (Å): 5,6123
c (Å): 12,7059
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm³): 6,39
Volume of cell (10⁶ pm³): 400,21
Z: 4,00

RIR: 6,10

Subfiles and quality

Subfiles: Common Phase
Corrosion
Inorganic
Quality: Star (S)

Comments

Color: White
Creation Date: 01/01/1970
Modification Date: 01/01/1970
Color: White
Sample Source or Locality: Sample was obtained from Johnson Matthey Electronics. Average relative standard deviation in intensity of the ten strongest

Annexe

reflections for three specimen mounts = 5.8% and validated by a
calculated pattern

Additional Patterns:

To replace 00-008-0457.

References

Primary reference:

Sailer, R., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North
Dakota, USA., *ICDD Grant-in-Aid*, (1992)

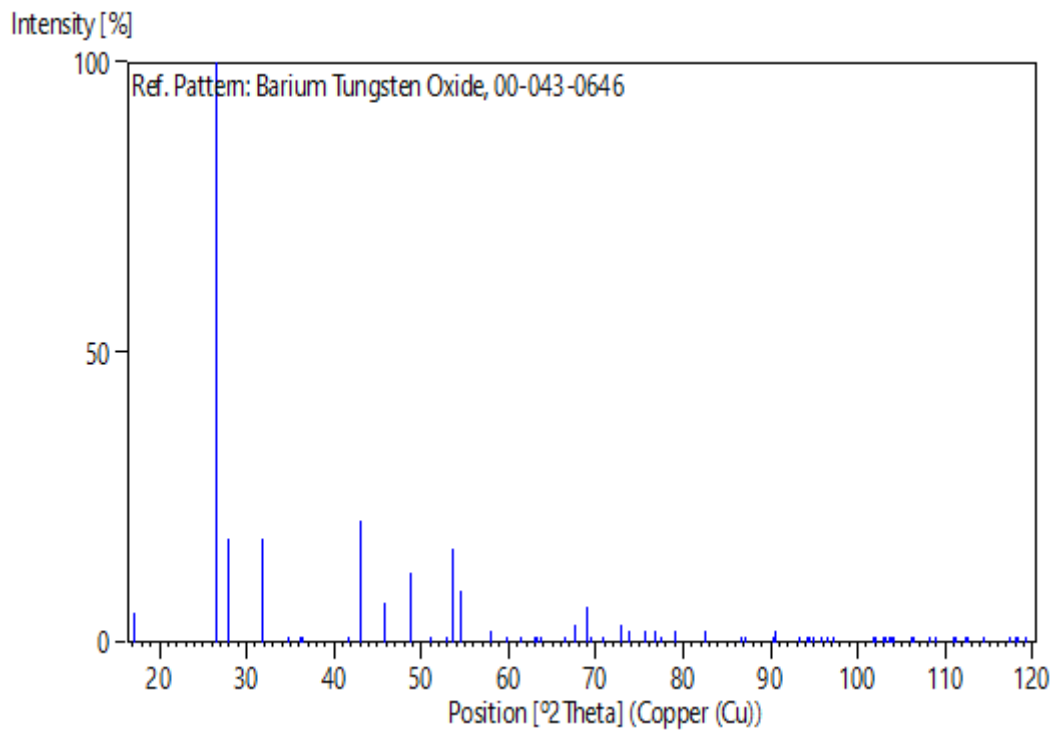
Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	1	5,13700	17,248	5,0
2	1	1	2	3,36700	26,450	100,0
3	0	0	4	3,17800	28,055	18,0
4	2	0	0	2,80600	31,867	18,0
5	2	0	2	2,56700	34,925	1,0
6	1	1	4	2,47900	36,206	1,0
7	2	1	1	2,46300	36,450	1,0
8	2	1	3	2,16000	41,786	1,0
9	2	0	4	2,10300	42,974	21,0
10	2	2	0	1,98440	45,682	7,0
11	1	1	6	1,86850	48,693	12,0
12	2	1	5	1,78550	51,115	1,0
13	1	0	7	1,72640	52,999	1,0
14	3	1	2	1,70930	53,571	16,0
15	2	2	4	1,68300	54,477	9,0
16	0	0	8	1,58840	58,019	2,0
17	3	2	1	1,54520	59,803	1,0
18	3	0	5	1,50690	61,485	1,0
19	1	1	8	1,47510	62,960	1,0
20	2	1	7	1,47100	63,156	1,0
21	3	2	3	1,46110	63,634	1,0
22	4	0	0	1,40330	66,586	1,0
23	2	0	8	1,38220	67,739	3,0
24	3	1	6	1,36020	68,987	6,0
25	4	1	1	1,35380	69,360	1,0
26	3	2	5	1,32780	70,920	1,0
27	3	3	2	1,29500	73,000	3,0
28	4	0	4	1,28340	73,769	2,0
29	4	2	0	1,25470	75,749	2,0
30	2	2	8	1,23970	76,831	2,0
31	2	1	9	1,23060	77,505	1,0
32	1	1	10	1,20990	79,087	2,0
33	4	0	6	1,16930	82,412	1,0
34	4	2	4	1,16700	82,610	2,0
35	3	3	6	1,12190	86,724	1,0
36	5	0	1	1,11810	87,092	1,0
37	5	0	3	1,08520	90,441	1,0
38	5	1	2	1,08450	90,516	2,0
39	0	0	12	1,05880	93,358	1,0
40	4	0	8	1,05170	94,182	1,0
41	2	1	11	1,04920	94,476	1,0
42	3	2	9	1,04590	94,867	1,0
43	5	2	1	1,03860	95,748	1,0
44	3	1	10	1,03310	96,425	1,0
45	5	0	5	1,02660	97,240	1,0
46	4	4	0	0,99212	101,868	1,0

Annexe

47	2	0	12	0,99080	102,056	1,0
48	4	2	8	0,98466	102,943	1,0
49	3	0	11	0,98284	103,210	1,0
50	4	4	2	0,98024	103,595	1,0
51	4	1	9	0,97910	103,764	1,0
52	5	1	6	0,97662	104,136	1,0
53	5	2	5	0,96424	106,044	1,0
54	1	0	13	0,96270	106,288	1,0
55	5	3	2	0,95140	108,123	1,0
56	4	4	4	0,94701	108,859	1,0
57	6	0	0	0,93520	110,909	1,0
58	2	2	12	0,93415	111,096	1,0
59	3	2	11	0,92770	112,266	1,0
60	6	0	2	0,92541	112,690	1,0
61	3	3	10	0,91636	114,409	1,0
62	6	1	3	0,90140	117,422	1,0
63	4	4	6	0,89841	118,053	1,0
64	6	0	4	0,89729	118,291	1,0
65	4	2	10	0,89286	119,250	1,0

Stick Pattern



BaCO₃

Reference code: 00-001-0506
Compound name: Barium Carbon Oxide
PDF index name: Barium Carbon Oxide
Empirical formula: BaCO₃
Chemical formula: BaCO₃

Crystallographic parameters

Crystal system: Orthorhombic
Space group: Pcmn
Space group number: 62

a (Å): 6,2500
b (Å): 8,8300
c (Å): 6,5400
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000

Measured density (g/cm³): 4,27
Volume of cell (10⁶ pm³): 360,93
Z: 4,00

RIR: -

Status, subfiles and quality

Status: Marked as deleted by ICDD
Subfiles: Inorganic
Quality: Low precision (O)

Comments

Color: White, colorless in section
Creation Date: 01/01/1970
Modification Date: 01/01/1970
Deleted Or Rejected By: Superseded by NBS 5-378
Color: White, colorless in section
Optical Data: A=1.529, B=1.676, Q=1.677, Sign=-, 2V=16°. Transition to II at 811.

References

Primary reference: Hanawalt. et al., *Anal. Chem.*, **10**, 475, (1938)
Unit cell: *Archs. Sci. Geneve*

Annexe

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	0	1	4,56000	19,451	7,0
2				3,72000	23,901	100,0
3	0	0	2	3,25000	27,421	8,0
4	0	1	2	3,05000	29,258	2,0
5	0	2	2	2,63000	34,062	40,0
6	2	0	2	2,27000	39,673	3,0
7	0	3	2	2,14000	42,195	20,0
8	3	1	0	2,03000	44,600	20,0
9	3	1	1	1,94000	46,789	20,0
10	1	2	3	1,85000	49,212	1,0
11	3	3	1	1,65000	55,660	6,0
12	4	0	0	1,56000	59,179	2,0
13	4	0	1	1,52000	60,899	5,0
14	2	2	4	1,38000	67,861	10,0
15	1	5	3	1,34000	70,178	4,0
16	2	3	4	1,30000	72,675	1,0
17	5	1	0	1,24000	76,809	4,0
18	5	0	2	1,17000	82,352	1,0
19	2	5	4	1,12000	86,907	28,0
20	4	6	0	1,07000	92,094	18,0
21	5	5	0	1,02000	98,085	18,0
22	3	4	5	0,99000	102,170	1,0

Stick Pattern

