



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

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine: Sciences de la Matière
Filière : Chimie
Spécialité : chimie des matériaux

Réf. : Entrez la référence du document

Présenté et soutenu par :

Rahal rahima et khelifa ouanassa

Le : 23 Septembre 2020

*Élaboration et étude structurale de la solution solide :
BaxCa_{1-x}(Zr_{0.20}Ti_{0.80})O₃*

Jury :

Dr. Abdessalam Noura	MCA	Université Med khider Biskra	présidente
Dr. Abba Malika	MCA	Université Med khider Biskra	Rapporteuse
Dr. Sriti fatima zohra	MCA	Université Med khider Biskra	Examineur

Année universitaire : 2019- 2020

REMERCIEMENTS

*Tout d'abord, je remercie **ALLAH** tout puissant de m'avoir donné la force et le courage pour réaliser ce travail.*

Ce travail a été réalisé au sein des Laboratoires de Chimie de département des sciences de la matière de l'Université de Biskra, dirigé par Mme. Abba Malika, qui m'a prodiguée durant toute la période de réalisation de ce travail.

*Je la remercie pour sa disponibilité, son indulgence, ses encouragements et ses conseils. Je voulais également exprimer mes sincères remerciements à **Abdessalam Noura** Maître de conférence à l'Université de Biskra, de m'avoir fait l'honneur de présider le Jury de ce mémoire.*

*J'exprime ma profonde et respectueuse gratitude à **Sriti Fatima zohra** Maître de conférences à l'Université de Biskra, pour avoir participé avec intérêt à mon jury de mémoire en qualité d'examinateur.*

Je souhaite aussi remercier tout les enseignants de Chimie de département SM et les responsables des laboratoires de chimie à l'Université Mohamed Khider pour leurs aide et disponibilité.

Enfin, Merci à tout ceux qui nous aidés de loin pour réaliser ce modeste travail.



A tous merci.

Dédicaces

A la mémoire de ma mère

Je dédie ce modeste travail pour toi Mama OUASSILA,

Et à tous ceux que j'aime, à tous ceux qui m'ont soutenue, assistée et aidée.

Toute ma reconnaissance et mon amour à mes parents pour leur généreuse

Assistance affective et matérielle. Cette étude n'aurait pu aboutir sans leurs

Encouragements, leur patience, leur disponibilité et leur amour qui a

renforcé ma Volonté d'aller au bout de ma démarche.

Je dédie ce travail aussi :

Mes très chères sœurs : Soumia et son mari Abou Bakeur

Chaima et son mari Lamine

Et ma belle-sœur Nour ElHouda

Mes frères Mouhamed Yassine et

Fahed

Mes très chers Amies Rahima, Chaima, Souaad, et ami kethiri Fadi et Djoudi Ahmed

merci pour votre solidarité



Khelifa ouanassa

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail pour toi Mama SALIHA.,

Et à tous ceux que j'aime, à tous ceux qui m'ont soutenue, assistée et aidée.

*Toute ma reconnaissance et mon amour à mes parents pour leur généreuse
Assistance affective et matérielle. Cette étude n'aurait pu aboutir sans leurs
Encouragements, leur patience, leur disponibilité et leur amour qui a
renforcé ma Volonté d'aller au bout de ma démarche.*

Je dédie ce travail aussi :

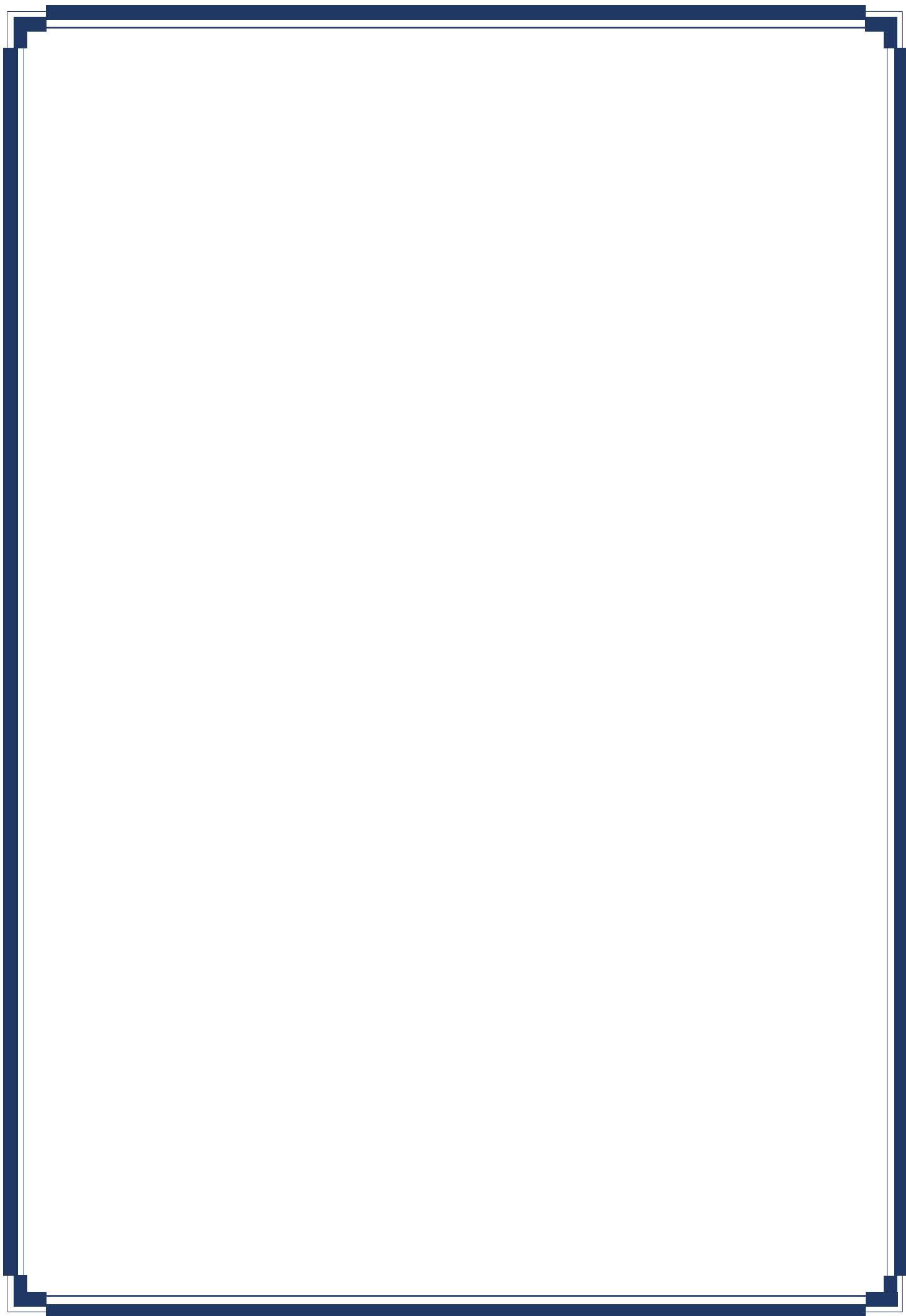
Mes très chères sœurs : Nassira et Siham

Mes frères Ismail et Farid

*Mes très chers Amies Ouanassa , Abir .Nadjette .Chaima, Zohra et Souaad. merci pour
votre solidarité*



RAHAL RAHIMA



Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale.....	1
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	3

CHAPITRE I : Généralités et notions fondamentales sur les céramiques

I. Introduction	5
I.1. Définition	5
I.2. Les différents types de céramiques	6
I.2.1. Les céramiques traditionnelle.....	6
I.2.2. Les céramiques techniques.....	6
I.3. Les défauts dans les céramiques	6
I.3.1. Les défauts ponctuels	7
I.3.2. Les défauts surfaciques	7
I.3.3. Les défauts volumiques	7
I.4. Propriétés générales des céramiques	8
I.4.1. Propriétés mécaniques	8
I.4.2. Propriétés thermiques	9
I.4.3. Propriétés électriques	9
I.4.4. Propriétés chimiques et environnementales	9
I.5. Les céramiques de structure pérovskites.....	10
I.5.1. Description de la structure pérovskite	10
I.5.2. Les pérovskites simples	11
I.5.3. Les pérovskites complexes	11
I.5.4. Taux d'accueil	11
I.6. Les effets néfastes du Plomb sur l'homme et l'environnement	12
I.7. Généralités sur les céramiques de type BCZT	12
I.7.1. Titanate de baryum $BaTiO_3$	12
I.7.2. Zirconate de baryum $BaZrO_3$	14
I.7.3. Zirconotitanate de baryum $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$	14
I.7.4. La solution solide BCZT	14
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	16

CHAPITRE II : Méthodes de synthèse et de caractérisation

II.1. Introduction	18
II.2. Méthode céramique	18
II. 2.1. Définition	18
II. 2. 2. Les paramètres influençant la réaction	18
II. 2.3. Les inconvénients et les avantages de la voie solide	19
II.3. Procédure expérimentale	19
II.3.1. Produits de départ	19

II.3.1.1. Dioxyde de titane TiO_2	19
II.3.1.2. Dioxyde de zirconium ZrO_2	19
II.3.1.3. Carbonate de calcium CaCO_3	19
II.3.1.4. Carbonate de baryum BaCO_3	19
II.3.2. Préparation des poudres	22
II.3.2.1. Mélange et Broyage	22
II.3.2.2. Chamottage ou calcination.....	22
II.3.2.3. Rebroyage	24
II.3.2.4. La mise en forme	24
II.3.2.5. Le frittage	25
II.4. Caractérisation morphologique du matériau	25
II.4.1. La densité (d).....	25
II.4.2. Porosité (P)	27
II.5. Caractérisations structurales par DRX	27
II.5.1. Principe de l'analyse	27
II.5.2. Identification des phases	28
II.6. Analyse par Spectrométrie infrarouge (IR)	29
II.6.1. Principe	30
II.6.2. Domaine Infrarouge	30
II.6.3. Dispositif expérimental	30
II.7. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB)	30
II.8. Conclusion	32
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	33

CHAPITRE III : Étude structurale de la solution solide $\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x}(\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})\text{O}_3$

III.1. INTRODUCTION	35
III.2. Compositions choisi pour cette étude	35
III.3. Résultats et discussion	38
III.3.1. Caractérisation par diffraction de Rayon X (DRX).....	38
III.3.2. Caractérisation des échantillons par l'infrarouge	45
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	47
Conclusion générale	48
Annexe	49
Résumé	

Liste des Figures

Chapitre I

Figure I.1	Microstructure typique d'une surface céramique polie qui illustre les grains monocristallins, joints de grains et pores.	5
Figure I.2	Exemple des céramiques traditionnelles.	6
Figure I.3	Maille pérovskite cubique du PZT.	10
Figure I.4	Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres.	11
Figure I.5	Transitions de phases et structures dans BaTiO ₃ .	13
Figure I.6	Diagramme de phase de BCZT rapporté par : (a) Liu et al ; (b) Keeble et al.	15

Chapitre II

Figure II.1	Produits de départ.	20
Figure II.2	Les principales étapes de synthèse de la solution solide Ba _x Ca _{1-x} (Zr _{0,20} Ti _{0,80})O ₃ .	21
Figure II.3	Pesée, mélange et broyage des produits de départ.	22
Figure II.4	Cycle thermique de calcination.	23
Figure II.5	Outil de calcination.	23
Figure II.6	La presse hydrostatique utilisée pour la préparation des pastilles.	24
Figure II.7	Schéma des cycles de frittage.	25
Figure II.8	Pied à coulisse électronique.	26
Figure II.9	Schéma d'un diffractomètre à poudre dans la géométrie de Bragg-Brentano	28
Figure II.10	Le diffractomètre des rayons X	29
Figure II.11	Spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier FTIR-Shimadzu 8400S.	30
Figure II.12	Représentation simplifiée du microscope électronique à balayage (MEB).	31
Figure II.13	Microscope électronique à balayage JEOL JSM.6390L.	32

Liste des Figures

Chapitre III

Figure III.1.a	Couleur des différentes compositions calcinées à 1100 °C pendant 12h.	38
Figure III.1.b	Couleur des différentes compositions après calcination à 1200°C pendant 6h.	39
Figure III.1.c	Couleur des différentes compositions après calcination à 1280°C pendant 24h.	39
Figure III.2	Diffraction des rayons X de l'oxyde ZrO ₂ .	40
Figure III.3	Diffraction des rayons X de l'oxyde TiO ₂ .	41
Figure III.4	Diffraction des rayons X de l'oxyde BaTiO ₃ .	41
Figure III.5	Diffraction des rayons X de l'oxyde BaZrO ₃ .	42
Figure III.6	Diffraction des rayons X de l'oxyde CaTiO ₃ .	42
Figure III.7	Diffraction des rayons X de l'oxyde CaZrO ₃ .	43
Figure III.8.a	Diffraction des rayons X du composé Ca(Zr _{0.20} Ti _{0.80})O ₃ calcinée à 1200°C pendant 6 heures.	43
Figure III.8.b	Diffraction des rayons X du système Ba _{0.20} Ca _{0.80} (Zr _{0.20} Ti _{0.80})O ₃ .	44
Figure III.8.c	Diffraction des rayons X du système Ba _{0.40} Ca _{0.60} (Zr _{0.20} Ti _{0.80})O ₃ .	44
Figure III.8.d	Diffraction des rayons X du système Ba _{0.60} Ca _{0.40} (Zr _{0.20} Ti _{0.80})O ₃ .	45
Figure III.8.e	Diffraction des rayons X du système Ba _{0.80} Ca _{0.20} (Zr _{0.20} Ti _{0.80})O ₃ .	45
Figure III.8.f	Diffraction des rayons X du système Ba(Zr _{0.20} Ti _{0.80})O ₃ .	46
Figure III.9	Diffraction des rayons X des échantillons du système Ba _x Ca _{1-x} (Zr _{0.20} Ti _{0.80})O ₃ (x = 0 ; 0.20 ; 0.40 ; 0.60 ; 0.80 et 1).	46
Figure III.10	Spectres Infrarouge du système Ba _x Ca _{1-x} (Zr _{0.20} Ti _{0.80})O ₃ calcinée à 1200°C pendant 6 heures	48

Liste des tableaux

Chapitre II

Tableau II.1	Nature, masse molaire et pureté des produits dedépartutilisés.	20
--------------	--	----

Chapitre III

Tableau III.1	Compositions choisies pour cette étude ainsi que leurs masses moléculaires	37
Tableau III.2	Les masses nécessaires des oxydes pour les différentes compositions	38

Abréviations

BCZT	$\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x}(\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})\text{O}_3$
PZT	Titano-zirconate du plomb $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$
DRX	Diffraction des rayons X
ASTM	American society testing materials
FTIR	Fourier transformé infrarouge
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
T_d	Site tétraédrique
O_c	Site octaédrique
KBr	Bromure de potassium
e	Epaisseur
Φ	Diamètre
APV	Alcool polyvinylique



Introduction générale

Introduction générale

Les pérovskites complexes ferroélectriques à base de Plomb tels que PZT et PMN-PT ont suscité un grand intérêt pour les applications dans l'industrie et la technologie en raison de leurs excellentes propriétés physiques, en particulier les propriétés piézoélectriques et ferroélectriques. Beaucoup de pérovskites à base de plomb (PMN-PT, PZT) ont été étudiées pour leurs applications directes et pratiques en piézoélectricité, en électromécanique ainsi qu'en physique des capteurs [1-3]. Cependant, les dernières directives concernant la préservation de l'environnement et la protection sanitaire des êtres vivants ont conduit à des restrictions sur l'utilisation des matériaux contenant du plomb et ont imposé donc la recherche de composés de substitution. Les produits à base de plomb sont alors progressivement abandonnés à cause de la toxicité du plomb, d'où l'orientation de la recherche vers le développement des matériaux multifonctionnels exempts du plomb [4-6]. C'est ainsi on note de nos jours une augmentation de travaux sur des matériaux sans plomb comme alternatives pour l'amélioration de l'efficacité énergétique des technologies de refroidissement, y compris cryogénique, de climatisation et de réfrigération [7-11].

Il faut noter que les applications des céramiques ferroélectriques datent du début des années 1940 avec la découverte du lien entre les propriétés ferroélectriques du titanate de baryum et la très forte constante diélectrique de ce matériau. Aujourd'hui, l'utilisation de matériaux sans plomb plus facilement recyclables est fortement souhaitée. Parmi ces différents matériaux piézoélectriques, ferroélectriques exempts de plomb, susceptibles de répondre à la fois aux critères environnementaux et aux exigences de la microélectronique, le système $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (BZT) dérivé de l'industriel matériau BaTiO_3 (BT) [12-15]. En outre, l'incorporation de plusieurs éléments tels que le Calcium a été trouvée capable d'améliorer les propriétés piézoélectriques dans les limites de la phase morphotrope de BZT, où il existe plus d'une phase ferroélectrique [16-19]. Dans ce contexte, notre intérêt était l'élaboration et l'étude structurale de nouvelles céramiques ferroélectriques exempts du plomb de structure pérovskite et à base de BZT avec des meilleures performances électrocaloriques proche de la température ambiante pour la réfrigération des composants électroniques.

L'objectif de cette étude est de synthétiser par la méthode céramique une nouvelle solution solide de formule générale $\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x}(\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})\text{O}_3$ (avec $x = 0, 20, 40, 60, 80$ et 100%), puis faire caractériser cette solution solide par différentes méthodes d'analyses tel que l'analyse **DRX**, l'analyse **IR** et l'analyse **MEB**. Les résultats de ce travail sont présentés dans ce mémoire sous forme de trois chapitres:

Introduction générale

- ✓ Le premier chapitre présente un rappel bibliographique sur la structure pérovskite et les Céramiques de type PZT sans plomb.
- ✓ Le deuxième chapitre décrit les différentes méthodes de préparation et les techniques expérimentales employées à savoir: diffraction des rayons X (DRX), Microscopie électronique à balayage (MEB), Infrarouge à transformée de Fourier (IRFT).
- ✓ Le dernier chapitre résume les calculs et les résultats obtenus

A la fin, une conclusion générale relative à l'ensemble de ce travail.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] *L.C. Lima, M. Shanthi, K.K. Rajan, C.Y.H. Lim, Journal of Crystal Growth* 282 (2005) 330–34.
- [2] **S.E. Park, T.R. Shrout**, *J. Appl. Phys.* 82 (1997)1804.
- [3] **S.-E. Park, W. Hackenberger**, *Curr. Opinion Solid State Mater. Sci.* 6 (2002)11.
- [4] **Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, M. Nakamura**, *Nature* 432 (2004) 84–87.
- [5] **X.X. Wang, X.G. Tang, H.L.W. Chan**, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004)91–93.
- [6] **D. Lin, D. Xiao, J. Zhu, P. Yu**, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 062901.
- [7] **S. Mischenko, Q. Zhang, J.F. Scott, R.W. Whatmore, N.D. Mathur**, *Science* 311 (2006) 1270–1271.
- [8] **A.S. Mischenko, Q. Zhang, R.W. Whatmore, J.F. Scott, N.D. Mathur**, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006)242912.
- [9] **T.M. Correia, J.S. Young, R.W. Whatmore, J.F. Scott, N.D. Mathur, Q. Zhang**, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 182904.
- [10] **B.A. Tuttle, D.A. Payne**, *Ferroelectrics* 37 (1981)603–606.
- [11] **Q. Zhang, Y. Zhang, F. Wang, Y. Wang, D. Lin, X. Zhao, H. Luo, W. Ge, D. Viehland**, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 102904
- [12] **A. Dixit, S. B. Majumder, R. S. Katiyar, and A. S. Bhalla**, *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 87–96.
- [13] **Y. Zhi, A. Chen, R. Guo, and A. S. Bhalla**, *J. Appl. Phys.*, 92 (2002)1489–93.
- [14] **[14] R. Farhi, M. El Marssi, A. Simon, and J. Ravez,** *Eur. Phys. J. B.*, 9 (1999)599–604.
- [15] **X. G. Tang, J. Wang, X. X. Wang, and H. L. W. Chan**, *Solid State Commun.*, 131 (2004) 163–8.
- [16] **Wenfeng Liu, and Xiaobing Ren**, *PRL.* 103 (2009)257602.

- [17] **Dean S. Keeble, FeresBenabdallah, Pam A. Thomas, Mario Maglione, and Jens Kreisel**, Applied Physics Letters. 102, (2013) 092903.
- [18] **Gurvinderjit Singh, V. S. Tiwari and P. K. Gupta**, J. Appl. Cryst. 46 (2013)324–331.
- [19] **Desheng Fu, YutoKamai, Naonori Sakamoto, Naoki Wakiya, Hisao Suzuki and Mitsuru Itoh**. J. Phys.: Condens. Matter 25 (2013)425901.



Chapitre I

**Généralités et notions
fondamentales sur les
céramiques**

I.1. Introduction

Les céramiques ont des excellentes propriétés mécaniques, diélectriques et optiques, ainsi que les isolants de type céramique sont des matériaux largement utilisés en génie électrique.

Les céramiques sont définies comme étant des matériaux inorganiques (c'est à dire non polymériques et non métalliques). L'homme les emploie depuis des millénaires, leur première utilisation comme brique, produite en façonnant de l'argile puis en la chauffant pour la figer. De nos jours les applications des céramiques ne se limitent plus au simple domaine de la construction (lavabos, briques, ciments...), mais elles s'étendent aux domaines techniques (fibres optiques, capteurs piézoélectriques...) en raison de leurs propriétés exceptionnelles (résistance à haute température et à l'usure, inertie chimique, ténacité, propriétés électriques...) [1].

I.2. Définition

Le terme céramique signifie 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. La plupart des 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 polycristallins, c'est à dire comportant un grand nombre de microcristaux bien ordonnés (grains) reliés par des zones moins ordonnées (joints de grains)[2] comme illustré en figure. I. 1

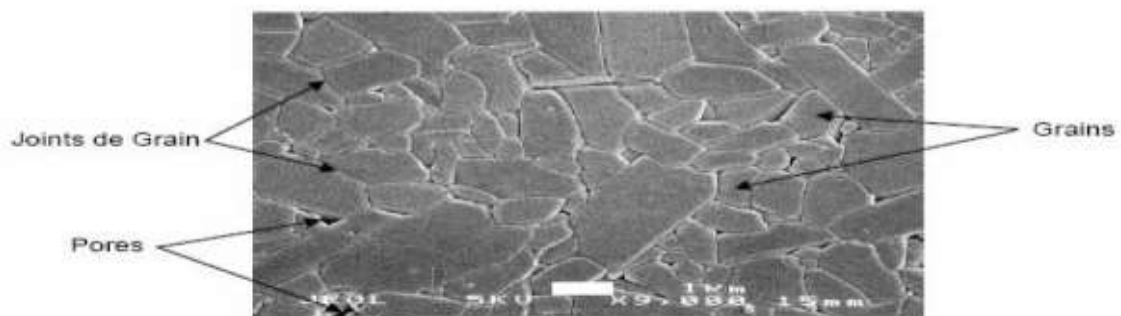


Figure. I.1. Microstructure typique d'une surface céramique polie qui illustre les grains monocristallins, joints de grains et pores [2].

I.2. Les différents types de céramiques

On distingue deux types des céramiques :

I.2.1. 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).



Figure I.2.Exemple des céramiques traditionnelles.

I.2.2. 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 électrofusion(les oxydes sont coulés directement dans un moule).

I. 3. Les défauts dans les céramiques

Un défaut est une imperfection ou une irrégularité, de l'ordre du diamètre des atomes dans la structure cristalline. Les céramiques comme dans le cas des métaux comportent des défauts puisque

les céramiques comprennent au moins deux types d'ions distincts [4], il s'ensuit que chacun d'eux peut présenter des défauts.

Les défauts qui existent dans les céramiques sont :

- Les défauts ponctuels.
- Les défauts surfaciques
- Les défauts volumiques

I.3.1. Les défauts ponctuels

Ce sont des perturbations du réseau à l'échelle atomique. Parmi les défauts atomiques dans les céramiques on trouve :

- Les lacunes (sites vacants sur le réseau).
- Les interstitiels (atomes situés entre les atomes du cristal), les atomes d'une espèce chimique différente en solution de substitution (dans le réseau) ou d'insertion (interstitiels).
- Les défauts électroniques on trouve les paires électron/trou.

Parmi les propriétés influencées par les défauts ponctuels on trouve le comportement à chaud, les propriétés de percolation et de transport (diffusion de matière, de chaleur), ainsi que la conductivité électrique.

I.3.2. Les défauts surfaciques

Ce sont par exemple les surfaces libres (perturbation du voisinage des atomes de surface qui ont perdu certains de leurs voisins) et les interfaces entre grains ou entre phases différentes. Elles peuvent être cohérentes, semi cohérentes (c'est-à-dire cohérentes « presque partout » moyennant un réseau de défauts) ou incohérentes interfaces et les surfaces libres (forte perturbation du voisinage des atomes). Cette énergie d'interface joue un rôle considérable dans la formation et l'évolution de la structure des matériaux.

I.3.3. Les défauts volumiques

Les défauts dits « volumiques » sont essentiellement des cavités, des phases non désirées, des inclusions (morceaux de matière étrangère, provenant de l'élaboration, par exemple particules venant

d'un creuset). Ils proviennent notamment de l'élaboration du matériau (frittage des céramiques) ou de l'endommagement de celui-ci lors de son utilisation.

I.4. Propriétés générales des céramiques

I.4.1. Propriétés mécaniques

Les propriétés des matériaux de construction déterminent le domaine de leur application, ce n'est qu'en évaluant exactement les qualités des matériaux, c'est-à-dire leurs propriétés les plus importantes, que l'on peut construire des édifices et ouvrages solides, durable et de haute efficacité économique et technique, toutes les propriétés des matériaux de construction, d'après, l'ensemble de leurs indices, sont divisées en propriétés physiques, chimiques et mécaniques. Le poids, la densité, perméabilité aux liquides, aux gaz à la chaleur et à l'émanation radioactives, ainsi que la résistance à l'action agressive de l'ambiance sont des propriétés physiques [5]. La dernière propriété caractérise l'inaltérabilité d'un matériau, qui en somme, détermine la longévité des éléments de construction. Les propriétés chimiques sont évaluées d'après le pouvoir d'un matériau de résister aux acides, aux bases et aux solutions des sels, qui provoquent des réactions d'échanges et entraînent la destruction de la matière. Le pouvoir des matériaux de résister à la compression, à la traction, aux chocs, à l'enfoncement des corps étrangers, ainsi qu'à tout résultant de l'application d'une force, caractérise les propriétés mécaniques. [6] Elles présentent un module d'élasticité très élevé et des déformations élastiques extrêmement restreintes. On peut supposer, avec une très bonne approximation, que leur comportement est élastique jusqu'à la rupture. Comme les masses volumiques des céramiques sont faibles, leurs modules spécifiques E (raideurs spécifiques) très élevés les rendent très attractives. [7] De plus les liaisons ioniques et les liaisons covalentes sont très cohésives : [8]

$$E \text{ céramiques} > E \text{ métaux} > E \text{ polymères}$$

En outre, les céramiques sont constituées des atomes légers (C, O, Si, Al) et présente une structure cristalline souvent non compacte :

$$\rho \text{ métaux} < \rho \text{ céramiques} < \rho \text{ polymère}$$

I.4.2-Propriétés thermiques

Lorsque les céramiques sont traitées thermiquement, l'argile se transforme, et, après refroidissement, elle est alors constituée uniquement d'une phase amorphe ou d'un mélange d'une phase amorphe et de phases cristallisées. Le choix, souvent empirique, des matières premières et du cycle de cuisson dépend des propriétés d'usage recherchées pour les produits finaux : par exemple, une faible conductivité thermique, une forte résistance mécanique ou même certains aspects esthétiques (couleur). La cuisson des produits céramiques dans un four industriel est longue et nécessite plusieurs étapes. Cependant, depuis les années 70, il est question de réduction du temps de cuisson, non seulement pour des raisons de rentabilité (diminution du stockage, économie de personnel...), mais aussi pour diminuer la quantité d'énergie utilisée. Pour cela il est important de connaître les transformations structurales et microstructurales des matières premières lors d'un traitement thermique, car elles induisent une évolution de leurs propriétés thermophysiques. Or, la capacité calorifique détermine le besoin énergétique d'un procédé de cuisson. En outre, la distribution de température dans une pièce en régime permanent est contrôlée par la conductivité thermique et, en régime transitoire, par la diffusivité thermique. [9]

I.4.3. Propriétés électriques

Les céramiques sont d'excellents isolants électriques et peuvent servir de support à des éléments de circuits électriques. Ce sont elles, en particulier, qui constituent les isolateurs des lignes à hautes tensions. Dans certaines conditions, comme des températures extrêmement basses, certaines céramiques deviennent des supraconducteurs. [10-11]

I.4.4. Propriétés chimiques et environnementales

Les céramiques présentent généralement une très grande inertie chimique et résistent bien aux attaques de substances agressives, à l'oxydation et aux agressions climatiques. Ce caractère de matériaux neutres et inertes fait qu'elles ne présentent pas de danger pour l'homme et pour la nature. On les utilise d'ailleurs largement pour les équipements sanitaires, médicaux ou alimentaires. On appelle inertie chimique la capacité à résister aux attaques chimiques. Les céramiques oxydes étant déjà oxydées, elles résistent beaucoup mieux aux effets corrosifs que certains métaux. [11]

I.5. Les céramiques de structure pérovskites

Le matériau ferroélectrique de structure pérovskite le plus connu est le titanate de barium (BaTiO_3). Sa très grande permittivité fut mise en évidence en 1941 par Thurnauer[12] et il fut reconnu comme étant ferroélectrique en 1945. Les zircono titanates de plomb(PZT) apparus en 1954 [13] constituent maintenant la première grande source de ferroélectriques de structure pérovskite.

I.5.1. Description de la structure pérovskite

La structure de type pérovskite ABO_3 cristallise dans sa forme la plus simple dans une maille cubique si A est pris comme origine de la maille. Dans cette structure, A est un cation bivalent de grand rayon et de coordinence douze. Huit cations A forment la maille cubique. Les ions oxygène sont au centre de chaque face et forment un octaèdre au centre duquel se trouve le cation B qui doit, de part le fait, avoir un rayon très faible. Il est tétravalent et de coordinence six.

La Figure I.3 est une représentation de la maille pérovskite cubique avec le plomb à l'origine. Dans ce système, l'ion B se trouve au centre d'un octaèdre d'oxygènes BO_6 . Les octaèdres sont reliés entre eux par les sommets et forment un réseau tridimensionnel d'octaèdres BO_6 (Figure I.3) [14].

Le site octaédrique pouvant être occupé par des ions de tailles différentes, cela entraîne des distorsions de la maille pérovskite. Ce sont ces distorsions qui donnent un caractère ferroélectrique au matériau, puisque la maille cubique est paraélectrique.

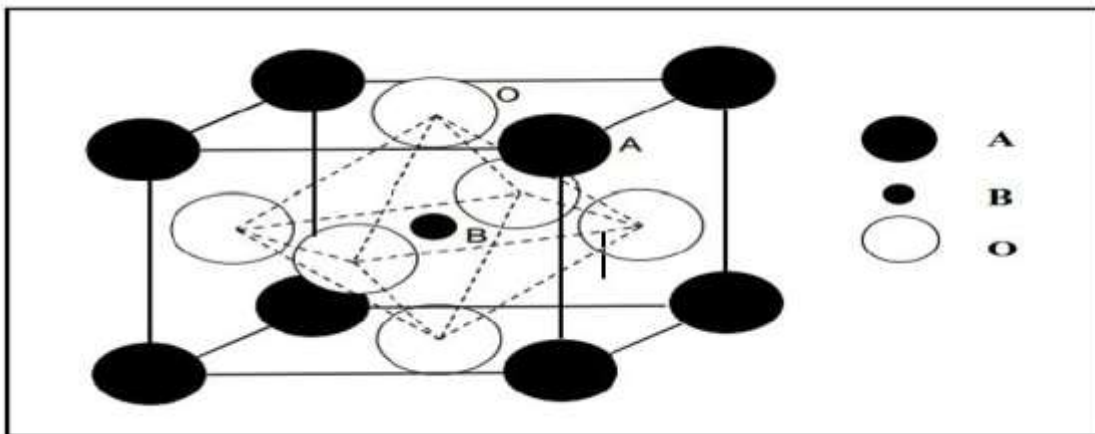


Figure. 1.3 : Maille pérovskite cubique du ABO_3 .

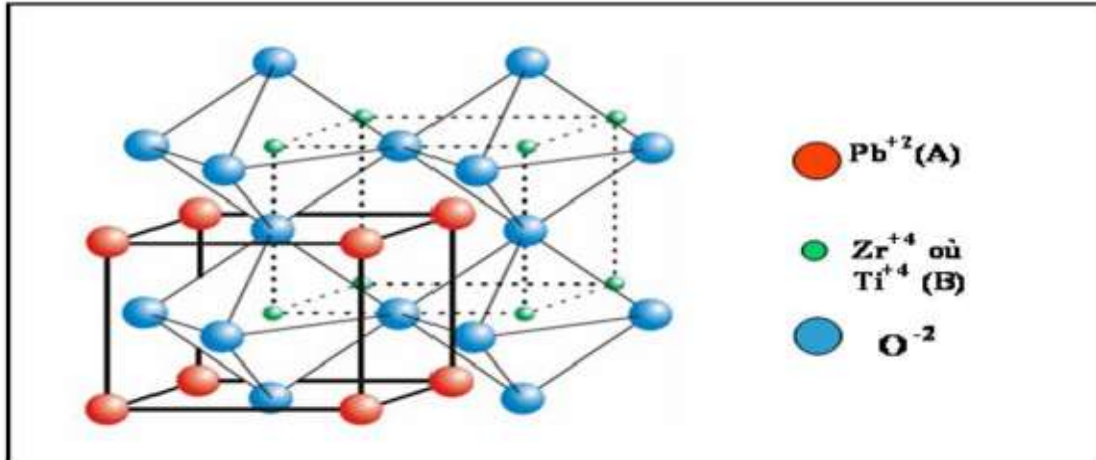


Figure 1.4 : La représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres.

I.5.2. Les pérovskites simples

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

I.5.3. Les pérovskites complexes

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

I.5. 4. Taux d'accueil

La structure pérovskite étant caractérisée par un faible taux d'accueil, donc hautes concentrations d'interstitiels sont improbables parce que les emplacements interstitiels possibles dans la cellule unité de pérovskite sont bornés par les ions positifs et négatifs. Le seul site occupé est octaédrique, au entre de la maille, par un atome B⁴⁺ ou il est entouré par 6anions d'O²⁻. Chacun des autres trois octaèdres est formé par 4 anions O²⁻ et 2 cations A²⁺ et est inoccupé.

I.6. Les effets néfastes du Plomb sur l'homme et l'environnement :

Le Plomb est considéré depuis longtemps comme dangereux pour l'homme et l'environnement. Le saturnisme est une intoxication par le Plomb, aiguë ou chronique, professionnelle ou domestique, c'est une maladie très grave, voir mortelle.

La toxicité du Plomb est connue de longue date et ses effets délétères sur le développement humain ont été démontrés dans plusieurs domaines. Les découvertes récentes portent sur les effets du plomb aux basses doses et les effets de l'exposition prénatale. Les études ne mettant pas en évidence d'effet de seuil : le plomb semble être néfaste quel que soit le degré d'imprégnation d'individu [15].

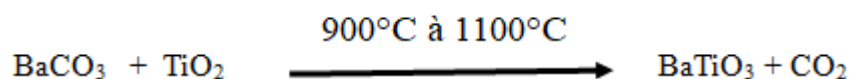
Les symptômes les plus courants dus à une intoxication au plomb sont la fatigue ainsi que des douleurs abdominales, musculaires et articulaires [16]. Le plomb a principalement trois impacts biochimiques sur le corps humain :

- C'est un métal électropositif qui a une forte affinité avec les enzymes qui jouent un rôle dans la synthèse de l'hémoglobine ; la conséquence directe de la diminution de la production des globules rouges.
- Le coefficient intellectuel est également dégradé lors de saturnisme. En effet, la bivalence du plomb est semblable à celle de calcium : l'ion Pb^{2+} empêche la phosphorylation oxydative au sein des mitochondries.
- Le troisième impact du plomb s'exerce sur le mécanisme de la transcription. Il interagit avec les acides nucléiques empêchant ainsi la formation d'ARN [17].

I.7. Généralités sur les céramiques de type BCZT

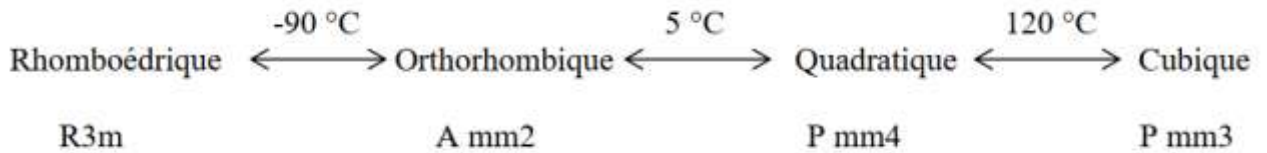
I.7.1. Titanate de baryum $BaTiO_3$

Le titanate de baryum $BaTiO_3$ est préparé à partir de $BaCO_3$ et TiO_2 selon le schéma réactionnel suivant :



Le titanate de baryum est un matériau ferroélectrique dont la structure à température ambiante a été déterminée par Megaw et confirmée par plusieurs auteurs [18-19].

BaTiO₃ est quadratique de groupe d'espace P4mm à température ambiante avec les paramètres de maille: $a = 3,986(1) \text{ \AA}$ et $c = 4,026(1) \text{ \AA}$. Le titanate de baryum subit trois transformations cristallographiques [20, 21] :



La phase cubique est non polaire, alors que les phases quadratique, orthorhombique et rhomboédrique présentent une polarisation spontanée et sont ferroélectriques. La figure I.5 donne les transitions de phases de BaTiO₃ et les mailles cubique et quadratique.

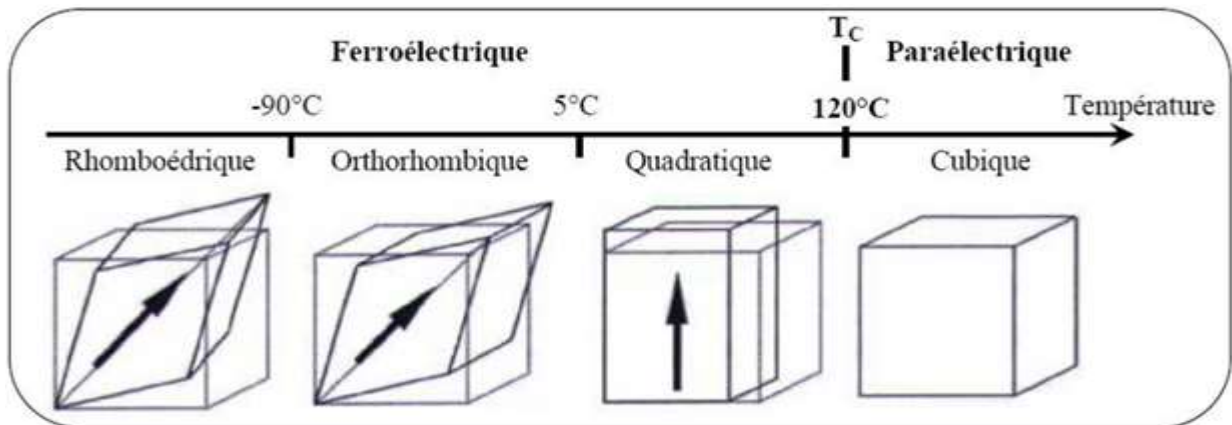
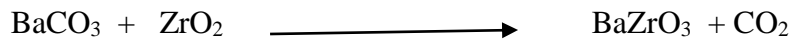


Figure. I.5 : Transitions de phases et structures dans BaTiO₃[22].

BaTiO₃ n'est généralement pas utilisé à l'état pur, mais il est dopé avec des additifs spéciaux pour améliorer ses propriétés physiques dans le but d'applications bien spécifiques.

I.7.2. Zirconate de baryum BaZrO₃

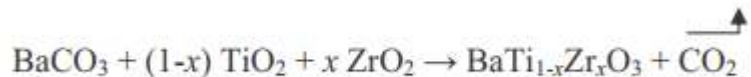
Le zirconate de baryum BaZrO₃ est préparé à partir de BaCO₃ et ZrO₂ selon le schéma réactionnel suivant :



Le zirconate de baryum BaZrO₃ cristallise dans une phase pérovskite idéale (cubique Pm3m) dans tout l'intervalle en températures [2-873 K][23].

I.7.3. Zirconotitanate de baryum Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃

La synthèse de la solution solide Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ abrégé BZT, est préparée à partir de BaCO₃, TiO₂ et ZrO₂ selon le schéma réactionnel suivant :



En 1958, Verbitskaia et al. Rapportent l'évolution de la structure de BZT en fonction de x, à température ambiante : ils trouvent une structure quadratique pour $0.00 \leq x \leq 0.02$, orthorhombique pour $0.02 < x \leq 0.06$, rhomboédrique pour $0.06 < x \leq 0.20$, et cubique pour les valeurs de x supérieures à environ 0.20[23].

I.7.4. La solution solide BCZT

Le système BaZr_xTi_{1-x}O₃ présente un grand intérêt pour ses propriétés spécifiques: une température de Curie modulable par la variation du taux de Zr⁴⁺ incorporé, une dépendance au champ électrique de la permittivité diélectrique, ainsi qu'un changement de comportement ferroélectrique le long de la solution solide. C'est ainsi que de nombreux auteurs avaient envisagé d'étudier l'influence de divers types de substitutions sur les propriétés physiques de ce système telles que les propriétés ferroélectriques, piézoélectriques et plus particulièrement l'effet électro calorique [24].

Le remplacement progressif du baryum par le calcium s'est avéré très efficace pour l'amélioration des effets piézoélectrique et électro calorique dans ce système.

Liu et al. (Figure I.6 (a)) [25] furent les premiers à avoir étudié le diagramme de phase du système x(Ba_{0,7}Ca_{0,3}TiO₃)-(1-x)BaZr_{0,2}Ti_{0,8}O₃. Deux transitions de phases ont été mises en évidence pour la

composition $x = 5\%$, avec la présence d'un point triple où les trois phases rhomboédrique, quadratique et cubique coexistent.

Quatre ans plus tard, Keeble et al. [26], ont réexaminé le diagramme de phase du même système et ils ont mis en évidence une nouvelle phase orthorhombique intermédiaire au-delà de la composition $x = 5\%$, comme on peut le constater dans le diagramme représenté sur la **Figure I.6 (b)**.

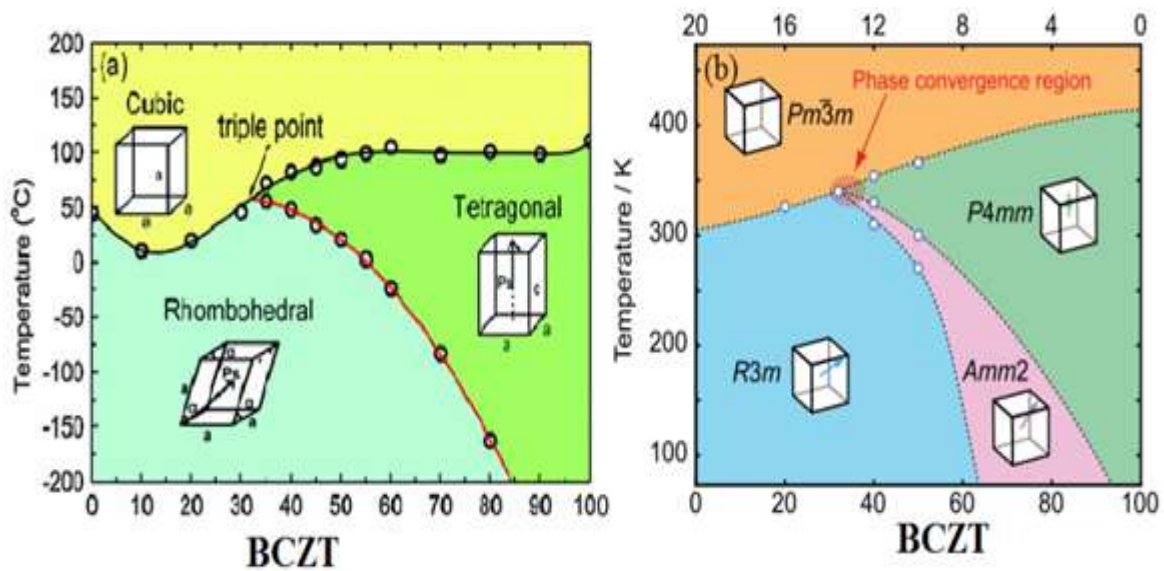


Figure I.6 : Diagramme de phase de BCZT rapporté par : (a) Liu et al [25] ; (b) Keeble et al [26].

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **F. Jean-Marie Haussonne**, «Céramiques pour composants électroniques »Technique del'ingénieur ;Traité Electronique ; E1820.
- [2] **I. Levin and D. Brandon**,« Metastable alumina polymorphs: crystal structures and transition sequences», J. Am. Ceram. Soc., vol.81(8), p. 1995-2012, 1998
- [3] **J.L.Chermant**, «Les céramiques thermomécaniques, » Presses du CNRS, ISBN2-87682-021-8, (1989).
- [4] **William D. Callister, Jr** Science et Génie des matériaux, éditeur Modulo, 2001.147
- [5] **K. Okada, N. Otsuka, and J. Ossaka**, Characterization of Spinel Phase Formed in the Kaolin-Mullite Thermal Sequence. Journal of the European Ceramic Society, 69, 251-253 (1986).
- [6] **R.Gennaro, P. Cappelletti, G. Cerri, M. Gennaro, M. Dondi, G. Guarini, A. Langella and D.Naimo**, Influence of zeolites on the sintering and technological properties of porcelain stoneware tiles, J. Eur. Ceram. Soc. 23 2237–2245 (2003)
- [7] **A.García, C. Domínguez-Ríos M.H. Bocanegra-Bernal, and A. Aguilar-Elguézabal**. Use of thermally treated bentonitic clay in the formulation of ceramic tiles. Applied clay science, volume 46, Issue 3, pp 271-276 (2009).
- [8] **W.D.Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlmann**, Introduction to Ceramics 2nd Ed; Edit. John Wiley & Sons, New York, Chapter 10, 490–501 (1976).
- [9] **S. Gomes, and H. França**, Sintering behavior of porous wall tile bodies during fast single-firing process, Mater. Res, 8, 197–200 (2005).
- [10] **J.Hlavac**, The Technology of Glass and Ceramics: An Introduction, Elsevier, Amsterdam, 233 (1983).
- [11] **K. Traoré, T.S. Kabré and P. Blanchart**, crystallization from kaolinite and calcite mix. Ceramic International, 29, 377–383 (2003)
- [12] **Thurnauer, H., Daederick**, J. U.S. Patent 2, 429, 588. (1941).
- [13] **Jaffe,B.,Roth, R.S., Marzullo**, Piezoelectric properties of lead zirconate – leadtitanate solid – solution ceramic ware. J. Appl. Phys , 25, pp. 809, (1954)
- [14] **Y. Xuy**, Ferroelectric materials and their application, North Holland, PP. 21-23,(1991)

- [15] Sébastien Quignon, synthèse et caractérisation de couches minces de matériaux piézoélectriques sans plomb, thèse de l'université de Valenciennes et du Hainaut Cambresis 2013.
- [16] **Goering PL**(1993) Neurotoxicology Summer-Fall ; 14(2-3) :45-60.
- [17] **Abdelhek Meklid**, étude de la transition de phase de la solution solide de céramique piézoélectrique dans le système ternaire : $(0.80-x)\text{Pb}(\text{Cr}_{1/5},\text{Ni}_{1/5},\text{Sb}_{3/5})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3-0.20\text{PbZrO}_3$, thèse de magister, université kasdi Merbah, Ouargla 2011.
- [18] **B.J. Kennedy, C.J. Howard, B.C. Chakoumakos**, J. Phys. Condens. Matter, **11** (1999)1479-1488.103
- [19] **R. Ali, M. Yashima**, J. Solid State Chem., **178** (2005) 2867-2872.
- [20] **S.A.T. Redfern**, J. Phys. Condens. Matter, **8** (1996) 8267-8275.
- [21] **R.H. Buttner, E.N. Maslen**, Act. Crystallogr., **B48** (1992) 644-649.
- [22] **Y.L. Du, G. Chen, M. S. Zhang**, Solid State Communications 130 (2004) 577-580.
- [23] **Claire Laulhé**, Structure locale dans un ferroélectrique relaxeur : $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$, Thèse de doctorat, Ecole doctorale de physique de Grenoble(2007).
- [24] **H. Kaddoussi, Y. Gagou, A. Lahmar, J. Belhadi, B. Allouche, J-L. Dellis, M. Courty, H. Khemakhem and M. El Marssi**, Solid state communications. 201 (2015) 64-67
- [25] **Wenfeng Liu, and Xiaobing Ren**, PRL. 103 (2009) 257602.
- [26] **Dean S. Keeble, Feres Benabdallah, Pam A. Thomas, Mario Maglione, and Jens Kreisel**, Applied Physics Letters. 102, (2013) 092903.



Chapitre II

Méthodes de synthèse et de caractérisation

II.1. Introduction

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

- Préparation de la poudre
- Calcination ou chamottage
- Mise en forme
- Frittage

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

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.

II.2.Méthode céramique

II.2.1. Définition

C'est le mode de préparation le plus classique, très utilisé dans l'industrie. Il consiste à faire un mélange de plusieurs oxydes solides à une température inférieure à leurs températures de fusion respectives de telle sorte que la réaction s'effectue à l'état solide. Une telle réaction se produit d'abord à l'interface entre les grains des solides, puis se poursuit par diffusion des réactifs du cœur vers l'interface réactionnelle. L'élévation de la température accélère ce processus de diffusion à travers le solide [2].

II.2.2.Les paramètres influençant la réaction

- La température et la durée de réaction: elles doivent être ajustées et tenir compte de la cinétique de la réaction pour synthétiser des produits purs.
- La granulométrie (taille, répartition, forme et surface spécifique des grains): l'homogénéité de la poudre favorise les contacts inter particulaires et évite la formation de phases parasites enrichies par l'espèce la plus réactive.
- La nature et les proportions des matières premières: le choix des espèces doit être judicieux pour obtenir les produits désirés. L'utilisation des diagrammes de phases permet de prévoir les réactions [3].

II.2.3. Les inconvénients et les avantages de la voie solide

La synthèse par voie solide est le procédé industriel le plus largement employé puisqu'il est très économique, plus directe et les moyens utilisés peu-couteux mais il présente quelques inconvénients [4]:

- La réaction est parfois incomplète et la poudre calcinée contient généralement des agglomérats.
- Le broyage sec de mélange peut engendrer des défauts de contamination

II.3. Procédure expérimentale

II.3.1. Produits de départ

II.3.1.1. Dioxyde de titane TiO_2

C'est une poudre blanche au froid et jaune au chaud. Il présente un point de fusion à $2000^\circ C$ et un point d'ébullition à $3000^\circ C$. Le rutile TiO_2 est de structure quadratique et de paramètres $a=4.59 \text{ \AA}$ et $c=2.96 \text{ \AA}$ [5].

II.3.1.2. Dioxyde de zirconium ZrO_2

C'est une poudre blanche, il présente une bonne dureté, une bonne résistance au choc thermique et à la corrosion et une conductivité thermique basse [11]. La structure est de type fluorine. La maille est monoclinique de paramètres $a=5,14 \text{ \AA}$, $b=5,20 \text{ \AA}$, et $c=5,21 \text{ \AA}$, $\beta=80,45^\circ$. Il présente un point de fusion à $2677^\circ C$ et un point d'ébullition à $3500^\circ C$ [5].

II.3.1.3. Carbonate de calcium $CaCO_3$

Le carbonate de calcium est de couleur blanche. La maille est orthorhombique de paramètres $a=4,96062(\text{ \AA})$, $b=7,97006(\text{ \AA})$ et $c=5,74181(\text{ \AA})$, possède un point de fusion situé à $825^\circ C$ [6].

II.3.1.4. Carbonate de baryum $BaCO_3$

C'est une poudre blanche présente un point de fusion à $811^\circ C$ et un point d'ébullition à $1450^\circ C$. Système cristallin orthorhombique, dimension de la maille $a=5.31 \text{ \AA}$, $b=8.904 \text{ \AA}$ et $c=6.43 \text{ \AA}$. Densité 4.3 et la masse molaire 197.37 g/mol [7].



Figure II.1 :Produits de départ

Les produits de départ sont des poudres commerciales, dont les puretés données par les fournisseurs sont rassemblés dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : Nature, masse molaire et pureté des produits de départ utilisés.

		Masse molaire (g/mole)	Degré de pureté (%)
Produits de départ	TiO ₂	79.87	99
	ZrO ₂	123.218	99
	CaCO ₃	100.09	99
	BaCO ₃	197.34	99

Nos échantillons ont été synthétisés par réaction chimique à l'état solide et les différentes étapes de la synthèse sont illustrées par l'organigramme suivant:

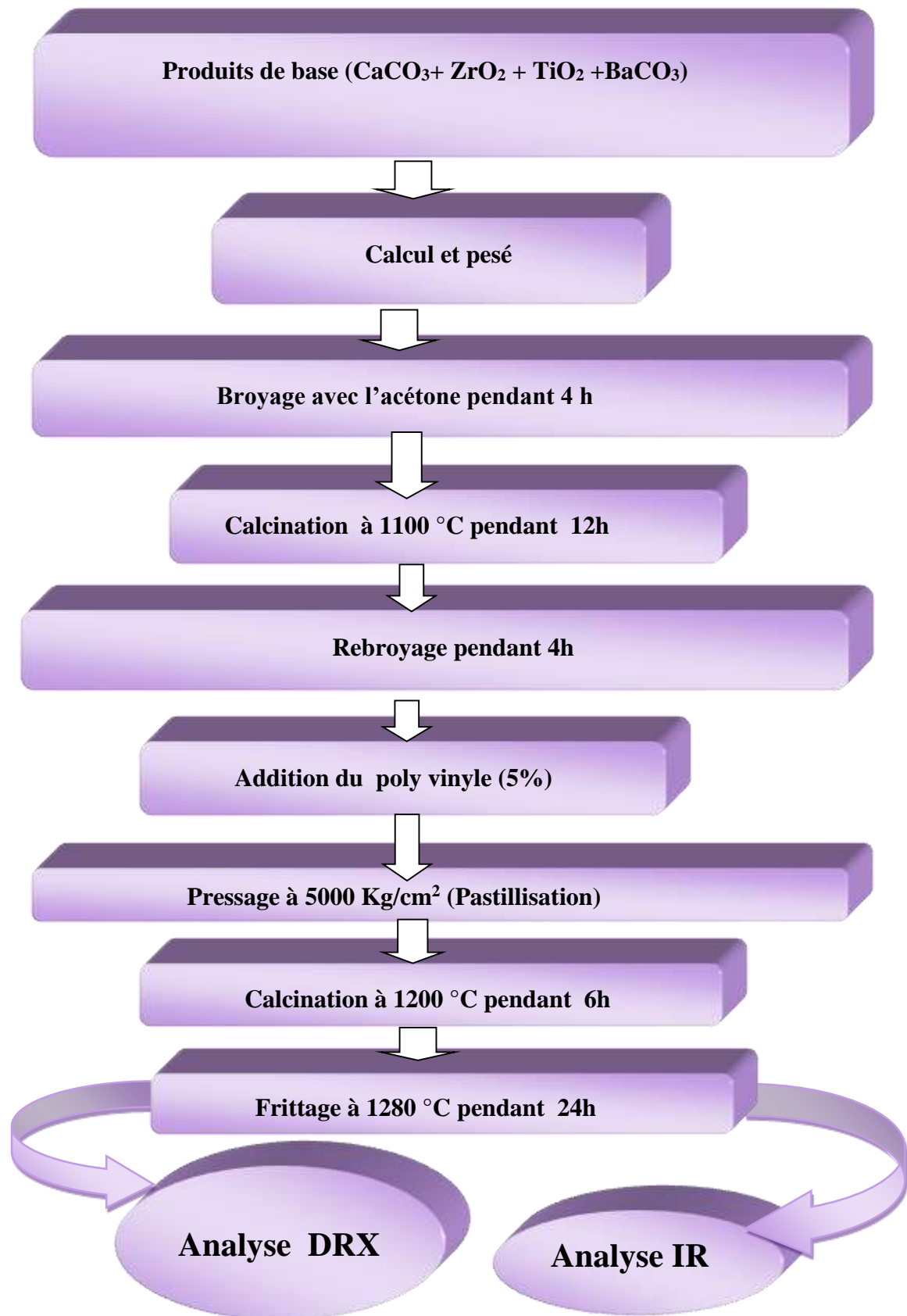


Figure II.2 : Les principales étapes de synthèse de la solution solide $Ba_xCa_{1-x}(Zr_{0.20}Ti_{0.80})O_3$.

II.3.2. Préparation des poudres

II.3.2.1. Mélange et Broyage

Les quantités de produits nécessaires à la synthèse d'un mélange d'environ 10 grammes pour chaque composition sont calculées, pesées et mélangées. Le mélange est broyé avec l'acétone dans un mortier en verre pendant 4 h. Le broyage permet d'obtenir des particules fines, ce qui favorise la formation de phase par diffusion solide /solide plus rapide Figure II.3(a-b-c).

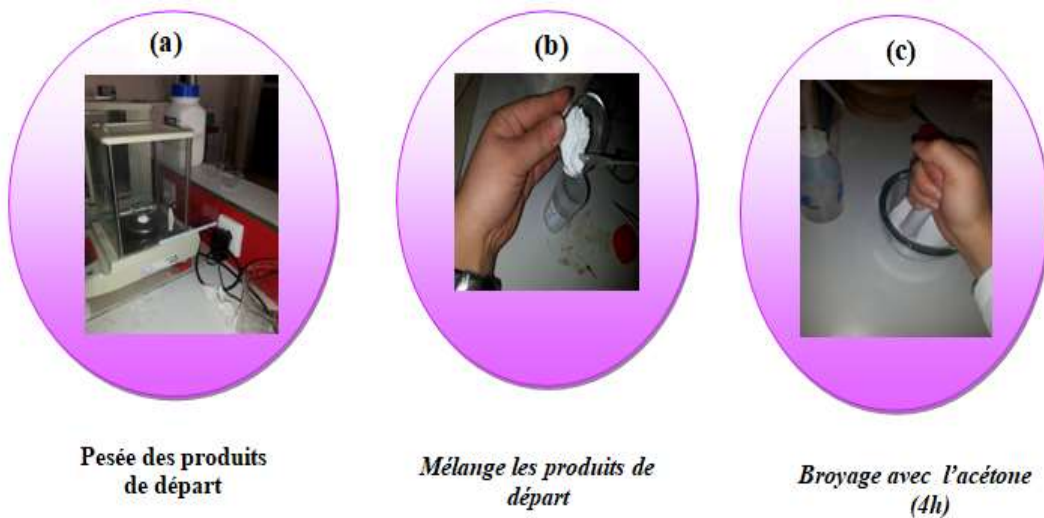


Figure II.3 : Pesée, mélange et broyage des produits de départ.

II.3.2.2. Chamottage ou calcination

Cette opération a pour but de transformer un mélange de poudres en un matériau de composition et de structure cristalline bien définis, ce matériau étant l'élément constitutif principal ou unique de la future céramique. Dans ce but, les matériaux sont soumis à 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 recherchée. Dans le cas des mélanges d'oxydes et de carbonates l'atmosphère utilisée est enrichie en O₂ pour obtenir des matériaux isolants électriques exempts de lacunes d'oxygène. Au cours de cette réaction il y a dégagement de dioxyde de carbone et éventuellement d'un peu de vapeur d'eau [8]. Le chamottage se fait dans des fours à régulation programmables permettant d'ajuster les principaux paramètres du traitement qui sont la vitesse de montée en température, la température, la durée du palier thermique, la rampe de

refroidissement ainsi que la composition de l'atmosphère du four[9].

- Le traitement thermique appelé aussi calcination est réalisé vers 1100°C pendant 12h dans un four programmable (*Nabertherm-D 2804-Lilienthal/Bremen*) avec une vitesse de chauffage de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (*Figure II.4*).

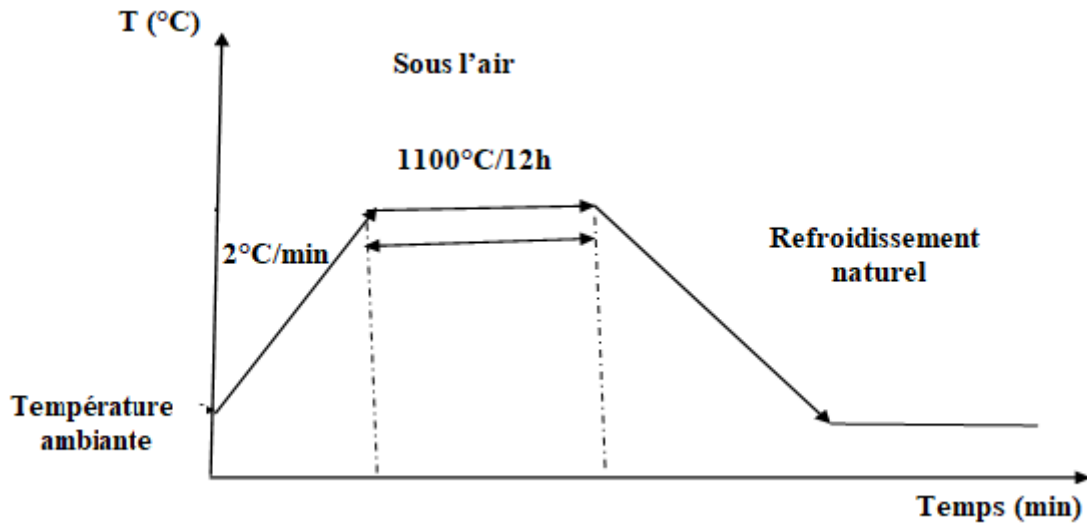


Figure II.4 : Cycle thermique de calcination.



Figure II.5: Outil de calcination.

II.3.2.3 Rebroyage

Les poudres obtenues à l'issue de ce dernier chauffage à (1100°C) sont bien broyées dans le but de séparer les agglomérats, réduire la taille des grains, homogénéiser la poudre qui n'a généralement pas réagi uniformément lors de la calcination.

Ce broyage est réalisé dans des conditions identiques au premier broyage (4 heures)[10-11].

II.3.2.4. La mise en forme

La poudre est comprimée en utilisant une presse hydrostatique (Figure II.6). Le produit issu de la compression est appelé (pièce à vert) ou (cru). La compression permet de mettre en contact les particules de poudre et d'augmenter les points de contact entre les grains sous l'action d'une pression, par glissement, écrasement des agglomérats et fragmentation des grains les plus durs, cette étape donne une tenue mécanique au produit avant le frittage[12].

Les compositions de masse 1.2 g sont compactées sous 5000 kg/cm² à l'aide d'une presse manuelle avec un moule qui donne la forme cylindrique aux pastilles. Le diamètre de ces derniers est fixe (13 mm) et leur épaisseur est variable selon la force appliquée.

Pour réduire les frictions parois particules et pour faciliter le compactage, on utilise une solution aqueuse d'alcool polyvinylique (APV) à 5%, appelée liant organique.



Figure II.6: La presse hydrostatique utilisée pour la préparation des pastilles

Après cette étape, nos échantillons sont calcinés à la température **1200°C** pendant **6 heures** avec une vitesse de **2°C/min**.

II.3.2.5 Le frittage

Le frittage peut être décrit comme étant la consolidation par action de la chaleur d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact, avec ou sans fusion d'un ou plusieurs constituants [13-14-15]. On distingue communément trois étapes dans le frittage qui se produisent successivement pendant la montée en température et le palier de frittage :

- Réarrangement et collage des particules, quelque fois favorisée par la présence d'une phase liquide.
- Densification et élimination des porosités inter granulaires.
- Grossissement des grains et élimination progressive des porosités fermées.

Nos échantillons sont frittés à la température **1280°C** pendant **24 heures** avec une vitesse de **2°C/min**.

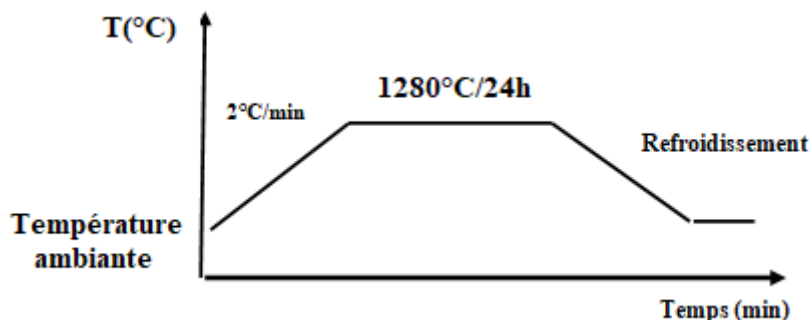


Figure II.7. Schéma des cycles de frittage.

II.4 Caractérisation morphologique du matériau

II.4.1. La densité (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 [16]. Les propriétés structurales et physiques d'une céramique sont liées à sa densité.

Afin d'optimiser la température de frittage pour les échantillons choisis dans cette étude, des mesures de densité sont réalisées à partir des mesures géométriques (diamètre et

épaisseur) sur chaque pastille pour les Six échantillons frittés à température 1200°C et 1280°C. Ces mesures sont faites par un Pied à coulisse électronique.



Figure II.8 : Pied à coulisse électronique

La densité expérimentale est calculée par la formule suivante:

$$d_{exp} = \frac{m_p}{\pi \left(\frac{\phi}{2}\right)^2 e} \quad (g/cm^3)$$

Où

m: Masse de la pastille (g).

ϕ : Diamètre de la pastille (cm).

e: Epaisseur de la pastille (cm).

La densité théorique est obtenue à partir des résultats de la diffraction des rayons X fournissant les paramètres de maille, alors elle est calculée par la relation suivante :

$$d_{théo} = \frac{MZ}{VN}$$

Avec :

M : masse molaire de l'échantillon.

Z : nombre d'unités formulaires par maille.

N : nombre d'Avogadro.

V : volume de la maille.

La densité relative **D** ou compacité, définie par le rapport de la densité expérimentale (d_{exp}) sur la densité théorique. Elle donne les premières informations sur l'état de densification

du matériau après le traitement thermique. Plus on élimine la porosité, plus la densité relative est élevée (matériau dense).

$$\text{Avec:} \quad \mathbf{D} = \mathbf{d}_{\text{exp}} / \mathbf{d}_{\text{thé}}$$

II.4. 2. Porosité (P)

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

La porosité est exprimée par la relation :

$$P = 1 - \frac{d_{\text{exp}}}{d_{\text{théo}}}$$

II.5. Caractérisations structurales par DRX

La méthode de diffraction par poudre a été inventée en 1916 par Debye et Scherrer en Allemagne, et en 1917 par Hull aux Etats-Unis [17].

La diffraction des rayons X est l'une des méthodes les plus utilisées dans la caractérisation des matériaux [18].

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 (dimension des cristallites, tensions internes du réseau) et de composition. (Qualitatives et quantitatives, en comparant la position et l'intensité des raies de diffraction obtenues) [19].

❖ *Principe de l'analyse*

La poudre, constituée d'une infinité de grains (cristallites), est bombardée par un faisceau de rayon X monochromatique de longueur d'onde connue produit grâce à une anticathode de cuivre. Le rayonnement émis est défini par un système de fentes (fentes Soller) et de fenêtres situées avant et après l'échantillon. Ce dernier est placé sur un porte échantillon qui tourne d'un mouvement uniforme autour d'un axe situé dans son plan (cercle goniométrique), permettant ainsi d'augmenter le nombre d'orientations possibles des plans réticulaires (hkl). Les particules étant orientées au hasard, il y aura toujours une famille des plans donnant lieu à la diffraction, c'est à dire pour lesquels la relation de BRAGG est vérifiée [20].

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

Ou:

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

n : Nombre entier.

θ : Angle de diffraction.

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

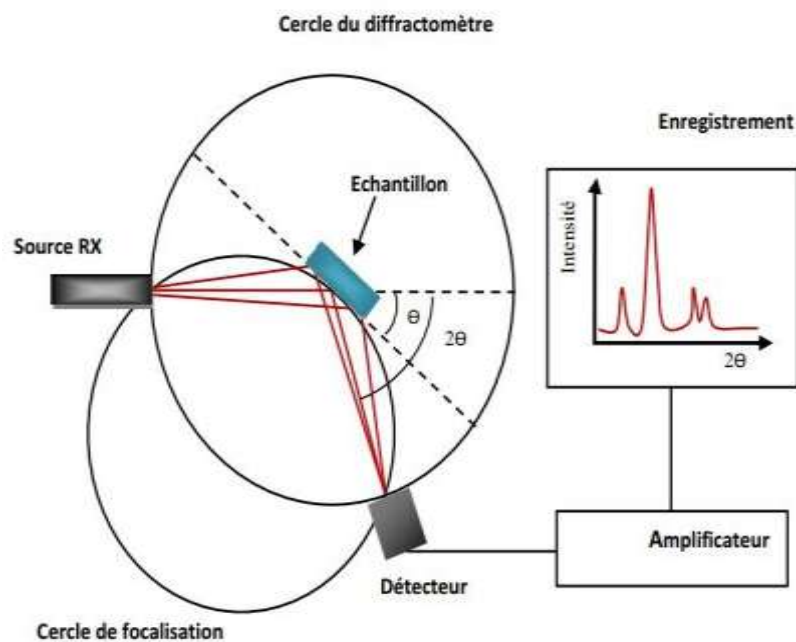


Figure II.9 : schéma d'un diffractomètre à poudre dans la géométrie de Bragg-Brentano

❖ **Identification des phases**

L'identification des phases s'effectue par analyse du spectre puis par comparaison avec la base de données "Fiches ASTM". Ces fiches sont des références réalisées sur des matériaux connus et bien définis. Elles donnent pour une phase cristalline connue les indices des plans (hkl) diffractant, les positions angulaires des raies de diffraction ou la distance interréticulaire et leur intensité [13].



Figure II.10 : Le diffractomètre des rayons X

II.6. Analyse par Spectrométrie infrarouge (IR)

II.6.1. La spectroscopie infrarouge (IR)

La spectrométrie infrarouge (IR) fournit une solution rapide à l'identification d'un composé organique ou les vibrations dans un composé inorganique. Il suffit de vérifier l'identité de chacune des bandes du spectre de référence et du spectre du produit étudié, tracés dans les mêmes conditions d'échantillonnage (gaz, liquide ou solide) [21].

II.6.2. Principe

Un faisceau de lumière IR traverse l'échantillon à analyser, la lumière transmise par la cellule qui le contient est dispersée par un prisme ou réseau, qui est l'élément essentiel du monochromateur. Grâce à un détecteur qui transforme le rayonnement en signal électrique, il est ensuite amplifié à l'aide d'un amplificateur. Le spectre IR peut être obtenu à partir d'une substance quelle que soit sa nature physique. Le nombre d'onde exprimé en cm^{-1} est porté en abscisse. La plupart des appareils modernes sont contrôlés par un ordinateur dont le logiciel polyvalent permet une représentation variée des résultats telle que, par exemple, la transmittance en fonction de la

longueur d'onde ou encore l'absorbance en fonction du nombre d'onde [22].

II.6.3. Domaine Infrarouge

L'infrarouge est le domaine classique des molécules organiques donnant des informations sur les groupements fonctionnels présents dans une molécule. Les modes de vibration d'un groupement chimique dépendant fortement du reste de la molécule, chaque molécule produit un spectre d'absorption qui lui est caractéristique, véritable empreinte digitale de la molécule [23]. De ce fait, l'infrarouge est surtout utilisé en analyse qualitative [24]. Le but principal d'utilisation de la spectroscopie IR est d'identifier les groupements fonctionnels, ainsi que certaines bandes caractéristiques dans les composés à base d'oxydes.

II.6.4. Dispositif expérimental

Les échantillons à analyser se présentent sous forme de pastille. Elles sont préparées par un mélange de 0,2 g de KBr (desséché) et 0,001 g de l'échantillon qui est broyé dans un mortier en agate et ensuite comprimé par une presse hydraulique. L'appareil utilisé est un spectrophotomètre à Transformée de Fourier de type FTR-8400S SHIMADZU (Figure. II.11) qui réalise une analyse simultanée dans la gamme de nombres d'onde compris entre 400 et 4000 cm^{-1} .



Figure II.11: Spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier FTIR-Shimadzu 8400S

II.7. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique est une technique d'analyse complémentaire des techniques de diffractions. Quand un échantillon est irradié par un faisceau d'électrons il présente de nombreux effets d'interactions [25-26]: 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.12** C'est une coupe d'un microscope électronique à balayage.

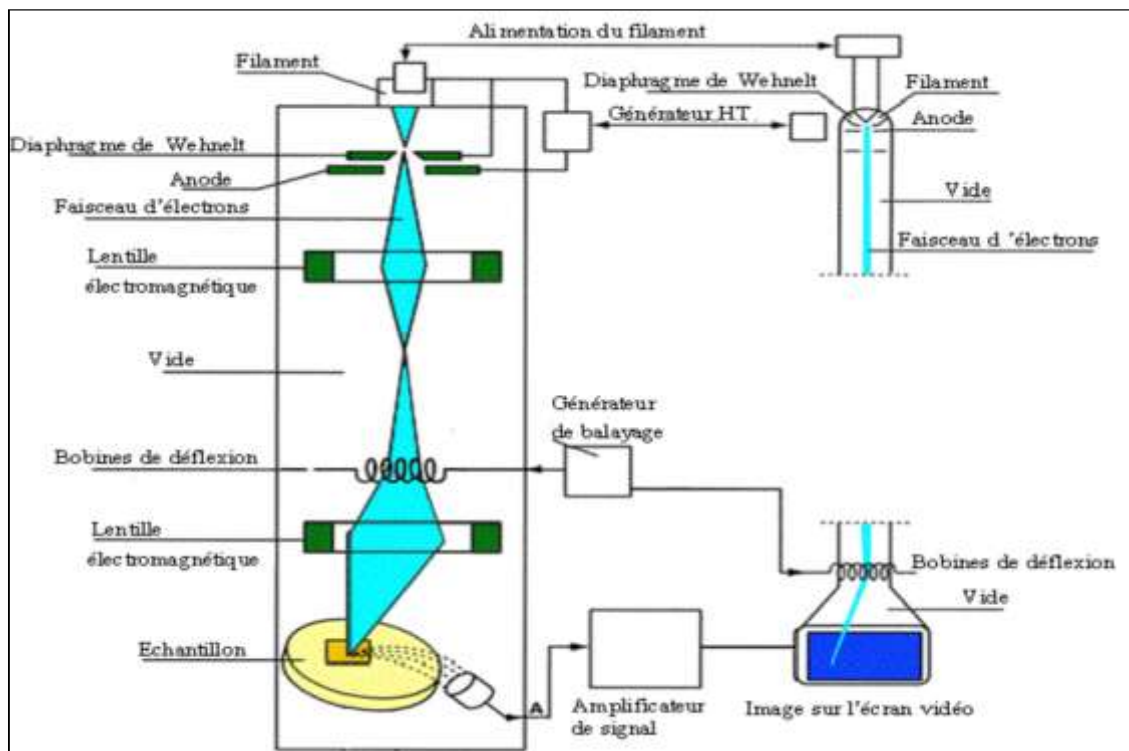


Figure II.12: Représentation simplifiée du microscope électronique à balayage (MEB)

L'observation de la morphologie des pastilles des oxydes étudiées a été effectuée par microscopie électronique à balayage (MEB). Pour les échantillons on a utilisé un microscope de type JEOL JSM 6390 installé à l'université de Biskra (**Figure II.13**). Il est piloté par ordinateur grâce à un logiciel d'exploitation.



Figure II.8: Microscope électronique à balayage JEOL JSM.6390L

II.8. Conclusion

Dans ce chapitre, on a décrit les différentes étapes de fabrication des céramiques massives de type BCZT ainsi les différents procédés utilisés pour la caractérisation structurale et physique de nos échantillons.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **L.J. Zivkovic, B. Stojanovic, C. R. Foschini, V. Paunovic, D. Mancic**, Effects of Powder preparation and Sintering Science of sintering procedure on microstructure and dielectric properties of PLZT ceramics, 35,2003, pp.133-140)
- [2] **H.Menasra**, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra (2015)
- [3] **A. Bahmani**, synthèse, caractérisation et propriétés électriques d'oxydes mixtes dans les systèmes Sr-Ca-Bi-O et Sr-Sn-Ti-O, Université des sciences et de la technologie d'Oran Mohamed Boudiaf,2012.
- [4] **Z.J. Xu, R.Q. Chu, , G.R. Lia, Xin Shaob and Q.R. Yina**, Preparation of PZT powders and ceramics via a hybrid method of sol-gel and ultrasonic atomization. Materials Science and Engineering, (2004), 113-118.
- [5] **A , MEKLID**,Le Diplôme de Doctorat en Sciences,Le Diplôme de Doctorat en Sciences(2018).
- [6] **ALIMI ROKAIA**, Synthèseet caractérisation structurale d'un composé de type PCZT-PCI, Mémoire de master 2,université de biskra (2017-2018).
- [7] **C. Lebbal , A. LahlouhiLe ,** Synthèse et caractérisation structurale de la solution solide $(\text{Na}_{0.5}, \text{Bi}_{0.5})\text{xBa}_{0.9-\text{x}}\text{Mg}_{0.1}\text{TiO}_3$,MÉMOIRE DE MASTER, .univbiskra 2019.
- [8] **Bruno Domenichini and Thierry Caillot**, ActaMaterialia, Volume 51, Issue 16, 15, p.4815-4821,(2003) .
- [9] **H.Mostaghaci, R.J.Brook**, Kinetics of Hot-Pressing of BaTiO_3 Ceramics, Br.Ceram.Trans.J, 84, p203, (1985).
- [10] **M. ABBA**, Synthèse, caractérisation et étude des propriétés piézo-électriquesdes céramiques de type PZT, Thèse de Doctorat (2013).
- [11] **P. AIR GUT ET L. BENGUIGUI**. Solide state Commun.15 (1974)1077.
- [12] **L.J. Zivkovic, B. Stojanovic, C. R. Foschini, V. Paunovic, D. Mancic**, Effects of Powder preparation and Sintering Science of sintering procedure on microstructure and dielectric properties of PLZT ceramics, 35,2003, pp.133-140)
- [13] **G.Cizeron**.Le frittage sous son aspect physico-chimique.L'industrie céramique, vol 611, No 10, p 713-729, (1968).
- [14] **S.Nenez**. Céramiques diélectriques commandable pour applications

- microondes:composite à base de titanate de barium-strontium et d'un oxide non ferroelectrique. Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, (2001).
- [15] **P.Sarazzin.** Evolutions structurale et microstructurales d'une poudre lors de l'élaboration de pièces céramiques crues : cas de BaTiO₃. Ph-D des sciences des matériaux. Dijon université de bourougne (1995).
- [16] **T.B.Weston, A.H.Webster,** Variation in properties with composition in leadzirconateTitanate ceramics, J. Canad. Ceram. Soc, Vol.36, 1967, pp.15-20.
- [17] **J.Ian Langford and Daniel Louër,** Rep. Prog.Phys., 59 (1996) 131-234.) article
- [18] Méthode Spectrométriques d'analyse et de caractérisation Diffraction X, pp 7-8, Axe« Génie des procédés », Centre SPIN, Ecole des Mines deSaint-Etienne.
- [19] **U.D. Altermatt and I. D. Brown,** ActaCryst,A,34,1987 .
- [20] **J.d.Hanawalt. H.W.Rinn. and L.K. Frevel,** Chemical Analysis by X-Ray Diffraction, Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition, Vol 10, No 9, 457-512,1938.)
- [21] **C. Valot, N. Floquet, M. Mensnier et J.C. Niepce,** Journal de physique iv, colloque c4, supplément au journal de physique III, volume 6, juillet 1996 « diffraction des rayons x par un polycristallin et microstructure en domaines ferroélectriques ».
- [22] **N.B. Colthup, L.H. Daly et S.E. Wiberley,** introduction to infrared and raman spectroscopy, 3eéd. newyork: academic press,(1990).
- [23] **A. Benosman,** mémoire de Magister chimie, cristalochimie « préparation d'azo-structures et analyse par diffraction RX d'un chlorophenylazo- β- naphthol, Constantine, (2009).
- [24] **G. Socrates,** « infrared characteristic group frequency », ed., wileyinterscience, p. (17, 73) 1980.
- [25] **J.P. Eberhart,** Structural and Chimical Analysis of materials, John Wiley and Sons, (1991).
- [26] **F.Bouremmad,** Les manganite de type pérovskite: synthèse, structure cristalline et propriétés électriques et catalytiques, Thèse doctorat (2010).

Chapitre III

Étude structurale de la solution solide
Ba_xCa_{1-x}(Zr_{0.20}Ti_{0.80})O₃

III.1. Introduction

Dans ce travail, le calcium a été substitué par le baryum dans le composé d'oxyde de type $Ca(Zr_{0.20}Ti_{0.80})O_3$ selon la formule $Ba_xCa_{1-x}(Zr_{0.20}Ti_{0.80})O_3$ avec $0 \leq x \leq 1$.

Les précurseurs utilisés pour la synthèse de solution solide $Ba_xCa_{1-x}(Zr_{0.20}Ti_{0.80})O_3$ abrégée BCZT sont : carbonate de baryum ($BaCO_3$), carbonate de calcium ($CaCO_3$), l'oxyde de zirconium (ZrO_2) et l'oxyde de titane (TiO_2).

La méthode céramique a été adoptée dans ce travail pour l'obtention de la solution solide.

III.2. Compositions choisi pour cette étude

La formule chimique des échantillons que nous avons choisie pour cette étude est :

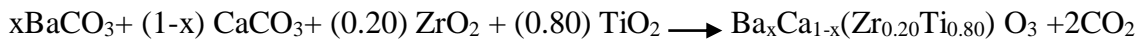
$Ba_xCa_{1-x}(Zr_{0.20}Ti_{0.80})O_3$ avec $x = 0, 20, 40, 60, 80$ et 100% .

Le tableau III.1 présente les différentes compositions choisie pour cette étude ainsi que leurs masses moléculaires.

Le tableau III.1 Compositions choisies pour cette étude ainsi que leurs masses moléculaires.

<i>Composition</i>	<i>x %</i>	<i>Matrice</i>	<i>Masse molaire (g /mole)</i>
1	0 %	$Ca(Zr_{0.20}Ti_{0.80})O_3$	144,6164
2	20 %	$Ba_{0.20}Ca_{0.80}(Zr_{0.20}Ti_{0.80})O_3$	164,0662
3	40%	$Ba_{0.40}Ca_{0.60}(Zr_{0.20}Ti_{0.80})O_3$	183,516
4	60%	$Ba_{0.60}Ca_{0.40}(Zr_{0.20}Ti_{0.80})O_3$	202,9658
5	80%	$Ba_{0.80}Ca_{0.20}(Zr_{0.20}Ti_{0.80})O_3$	222,4156
6	100%	$Ba(Zr_{0.20}Ti_{0.80})O_3$	241,8654

La synthèse (selon la voie solide) de notre composition a été effectuée selon la réaction chimique suivante :



Le calcul des masses nécessaires pour la préparation de 10g pour chaque matrice ce fait selon les relations suivantes :

$$m_{BaCO_3} = (x) \times M_{BaCO_3} \times \frac{10}{M_{matrice}} \times \frac{100}{BaCO_3\%}$$

$$m_{CaCO_3} = (1-x) \times M_{CaCO_3} \times \frac{10}{M_{matrice}} \times \frac{100}{CaCO_3\%}$$

$$m_{ZrO_2} = (0.20) \times M_{ZrO_2} \times \frac{10}{M_{matrice}} \times \frac{100}{ZrO_2\%}$$

$$m_{TiO_2} = (0.80) \times M_{TiO_2} \times \frac{10}{M_{matrice}} \times \frac{100}{TiO_2\%}$$

Le **tableau III.2.** rassemble les masses nécessaires des oxydes pour les différentes compositions.

Tableau III.2. Les masses nécessaires des oxydes pour les différentes compositions

Composition	x	$m (BaCO_3)$ (g)	$m (CaCO_3)$ (g)	$m (ZrO_2)$ (g)	$m (TiO_2)$ (g)
1	0%	0	6.9910	1.7213	4,4629
2	20%	2.4299	4.9298	1.5172	3.9339
3	40%	4.3448	3.3055	1.3564	3.5169
4	60%	5.8926	1.925	1.2264	3.1799
5	80%	7.1698	0.9091	1.1192	2.9018
6	100%	8.2415	0	1.0292	2.6685

❖ **Remarque**

il est important de noter q'une évolution de la couleur de la poudre de nos différents échantillons a été constatée en fonction de la température (Figure III.1a ; b ; c ; d)

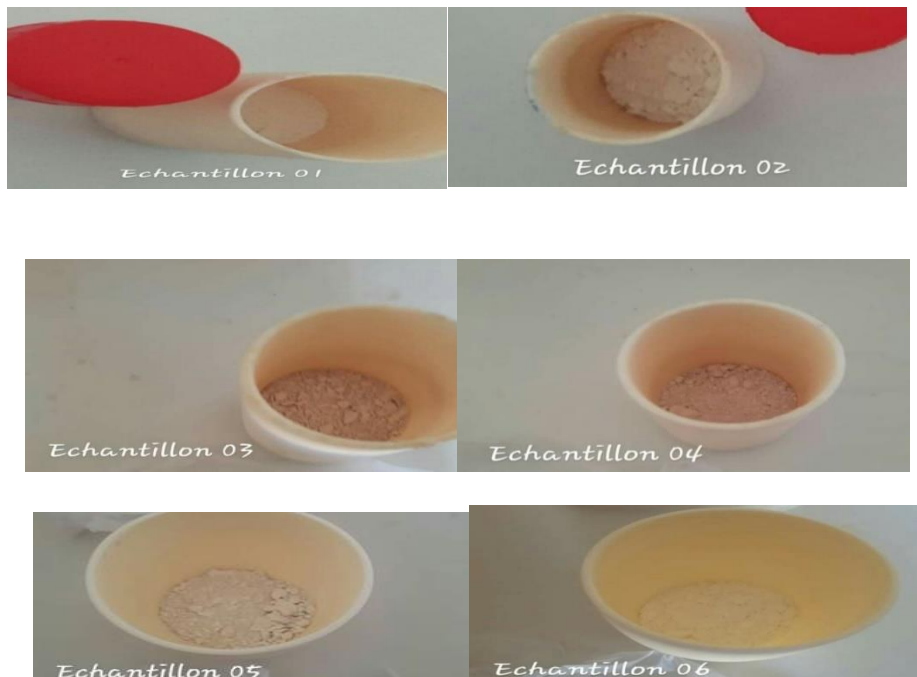


Figure III.1.a : Couleur des différentes compositions calcinées à 1100 °C pendant 12h.



Figure III.1.b : Couleur des différentes compositions calcinées à 1200°C pendant 6h.



Figure III.1.c : Couleur des différentes compositions frittées à 1280°C pendant 24h.

Après l'étape de synthèse des échantillons nous avons procédé à leurs caractérisations en utilisant les techniques d'analyse à savoir :

- ❖ Diffraction des rayons X sur poudre.
- ❖ Spectroscopie Infrarouge.

III.3. Résultats et discussions

III.3.1. Caractérisation par DRX de la solution solide $Ba_xCa_{1-x}(Zr_{0.20}Ti_{0.80})O_3$

Nous avons procédé à l'identification par RX des pics caractéristiques concernant les produits de base, ZrO_2 (Figure III. 2), et TiO_2 (Figure III.3), ainsi que les pics des produits suivants : $BaTiO_3$ (BT) (Figure III. 4), $BaZrO_3$ (BZ) (Figure III. 5), $CaTiO_3$ (CT) (Figure III.6) et $CaZrO_3$ (CZ) (Figure III.7). Nous avons ensuite comparé ces pics avec ceux des mélanges, de différents taux de dopage, calcinés à la température $1200^\circ C$ (figure III. 8).

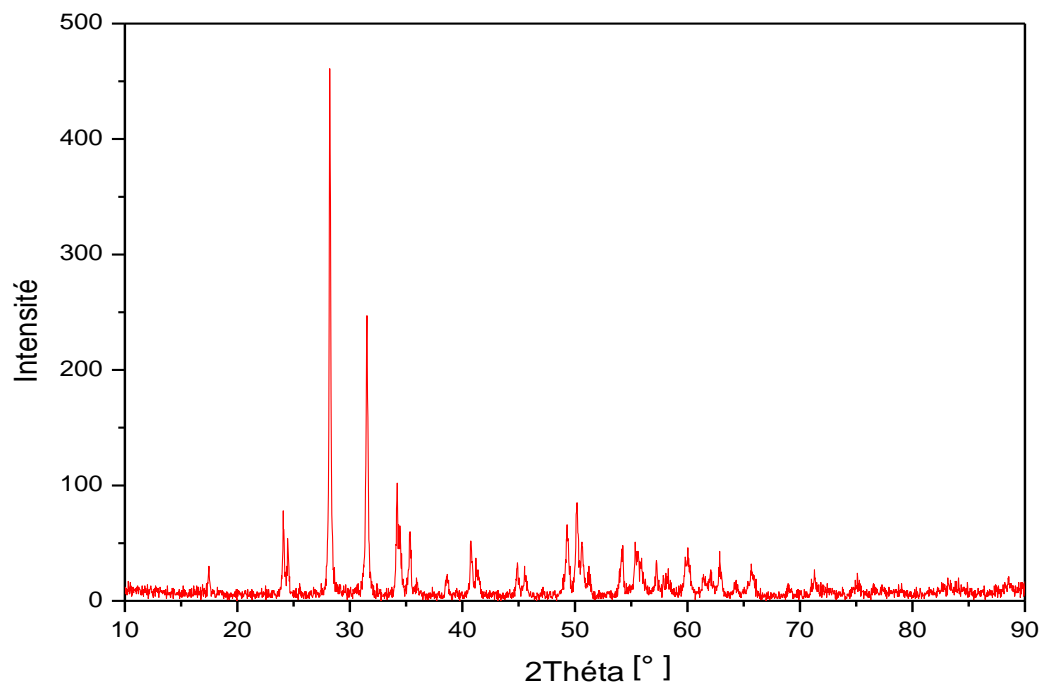


Figure III.2 : Diffractogramme des rayons X de l'oxyde ZrO_2 .

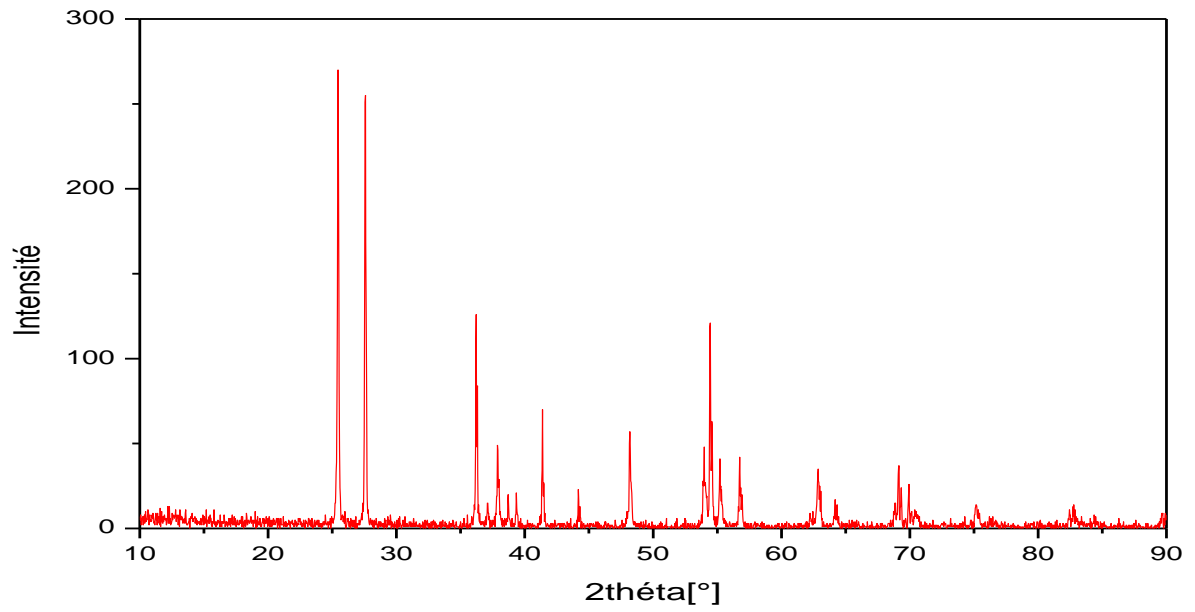


Figure III.3 : Diffractogramme des rayons X de l'oxyde TiO₂.

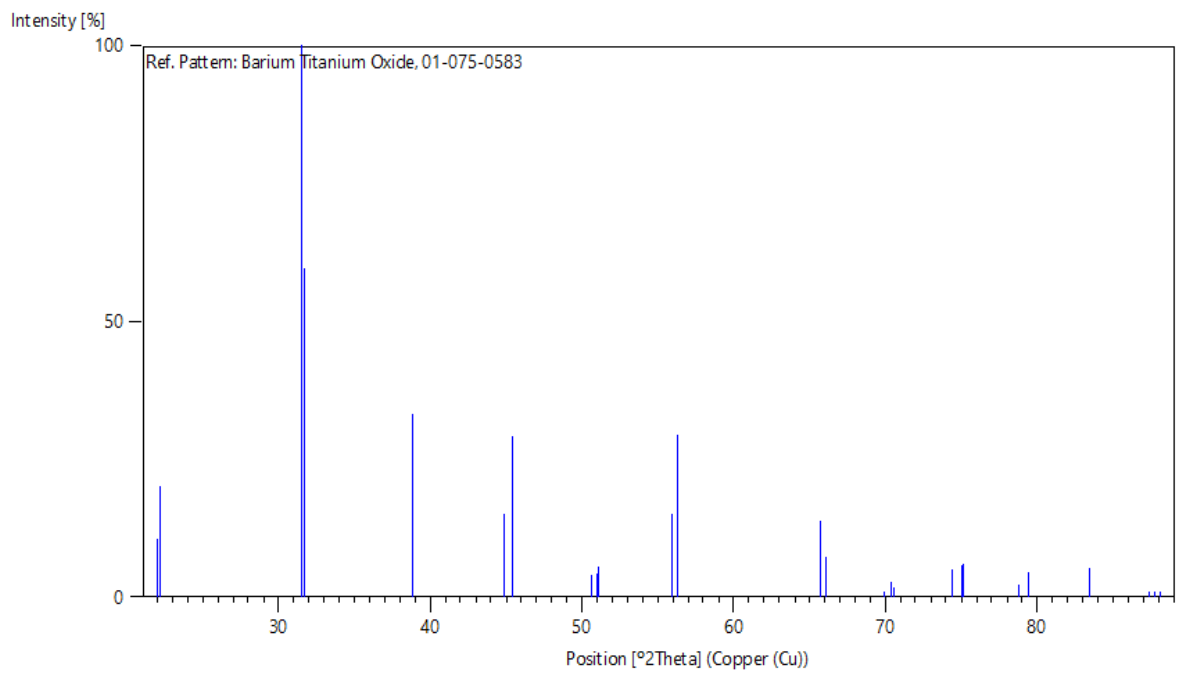


Figure III.4 : Diffractogramme des rayons X de l'oxyde BaTiO₃.

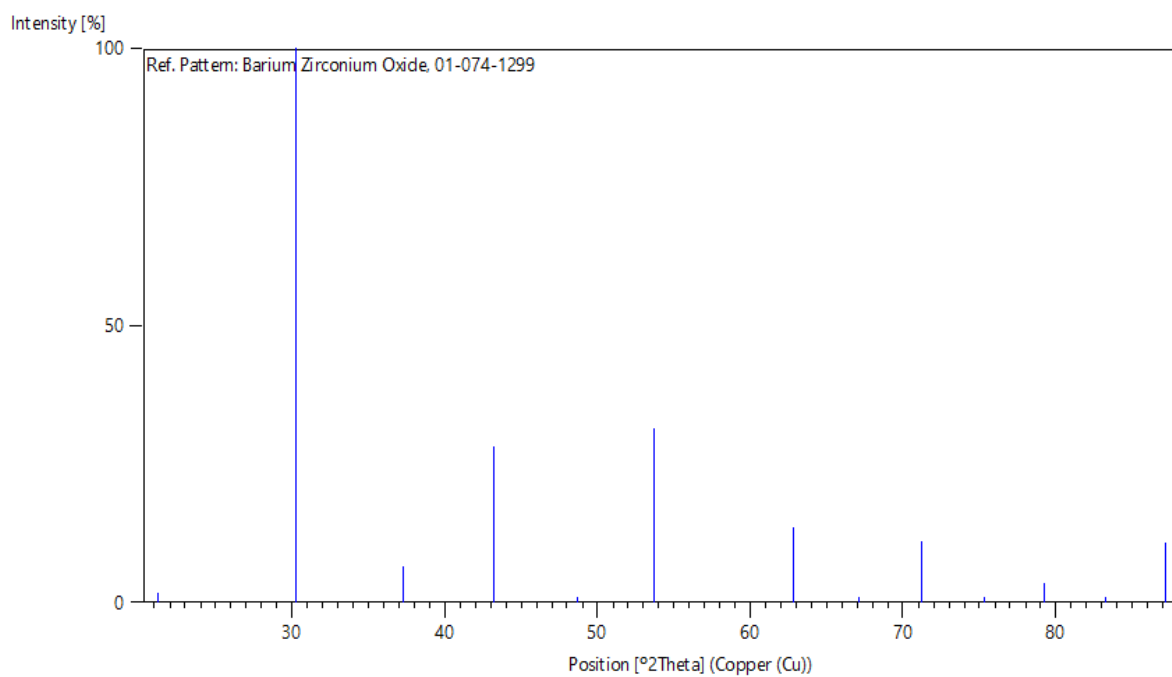


Figure III.5 : Diffractogramme des rayons X de l'oxyde $BaZrO_3$

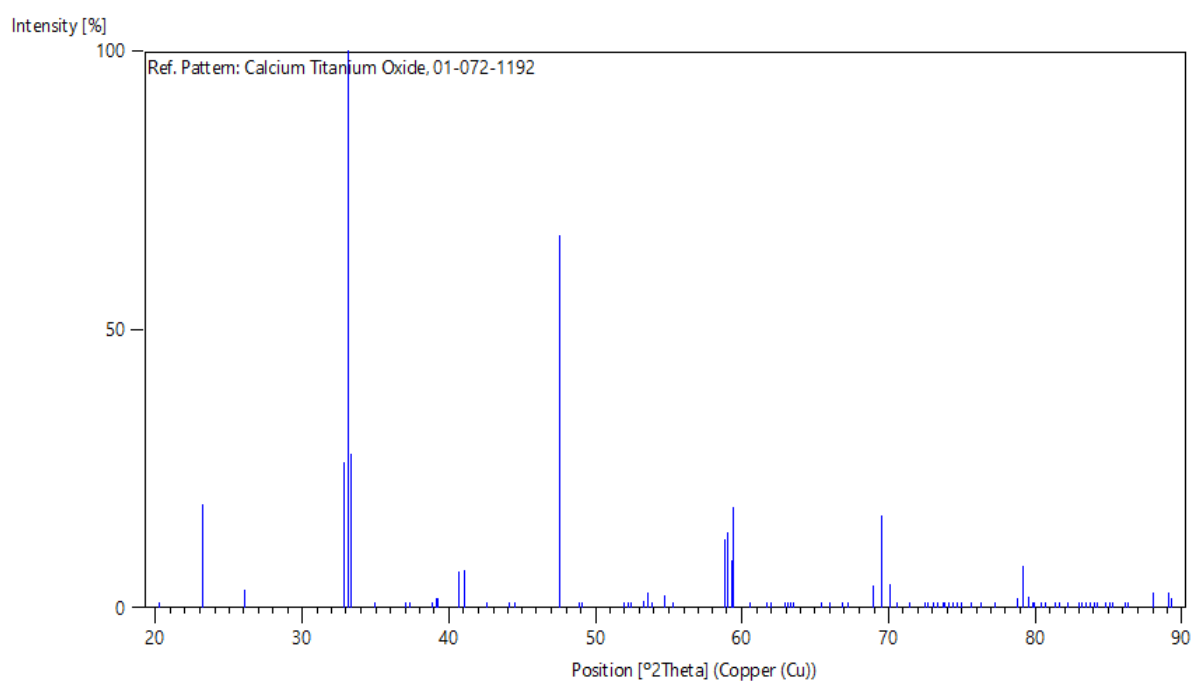


Figure III.6 : Diffractogramme des rayons X de l'oxyde $CaTiO_3$

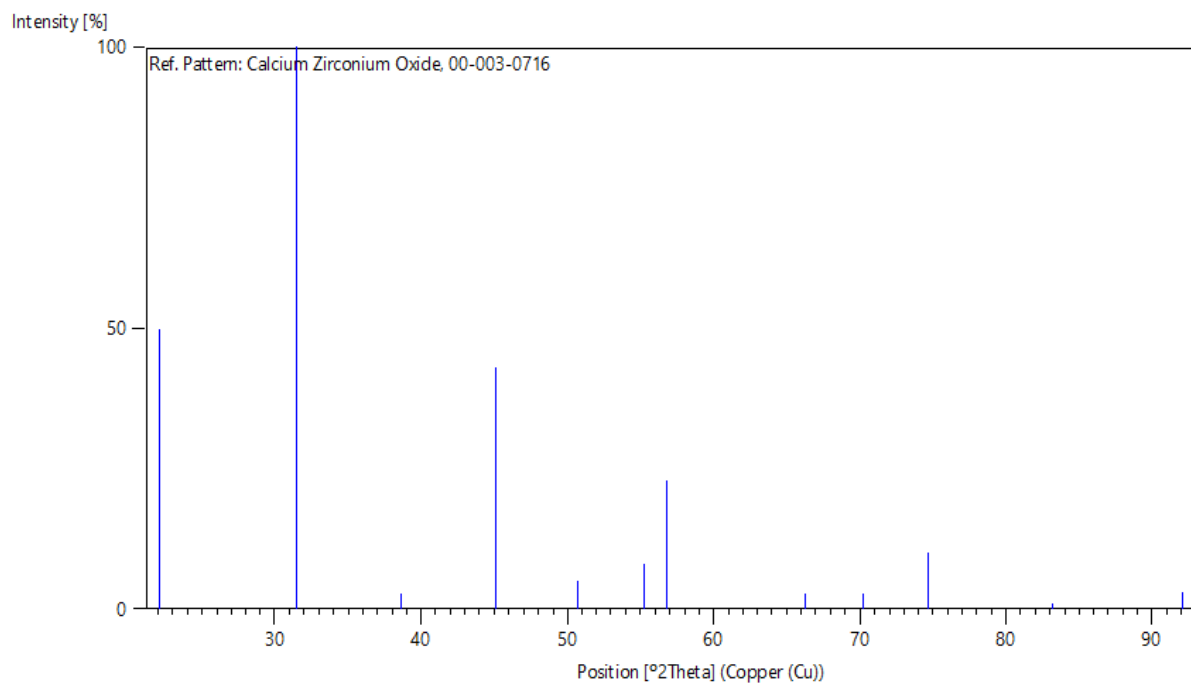


Figure III.7 : Diffractogramme des rayons X de l'oxyde $CaZrO_3$

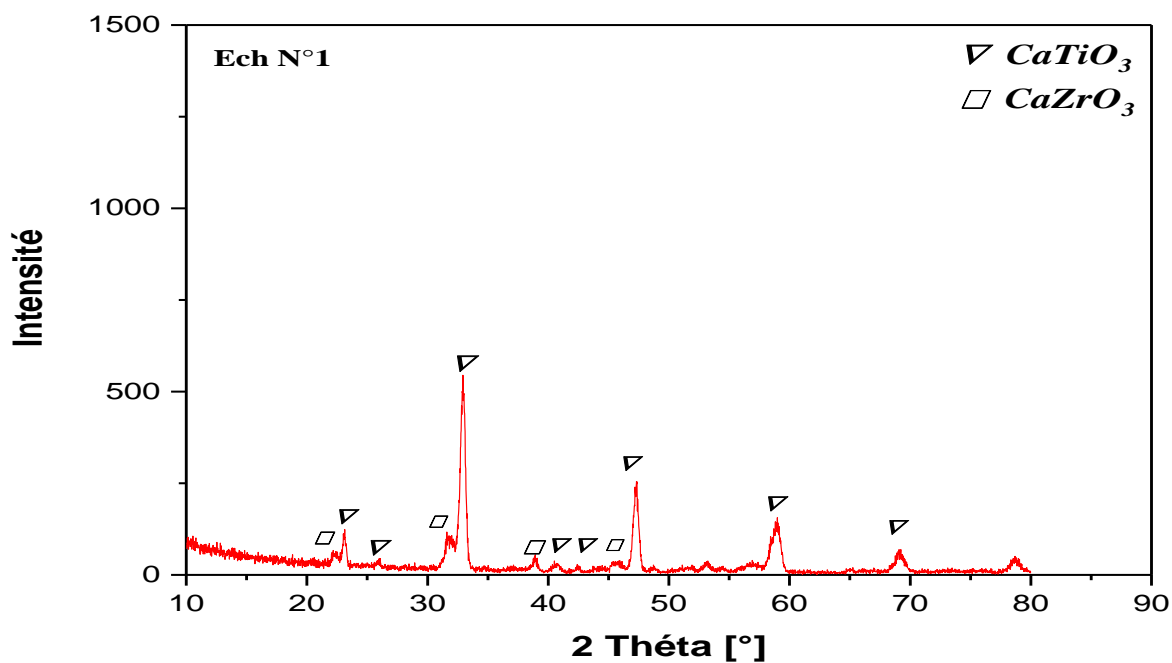


Figure III.8.a : Diffractogramme des rayons X du composition $Ca(Zr_{0.20}Ti_{0.80})O_3$ calcinée à 1200°C pendant 6 heures.

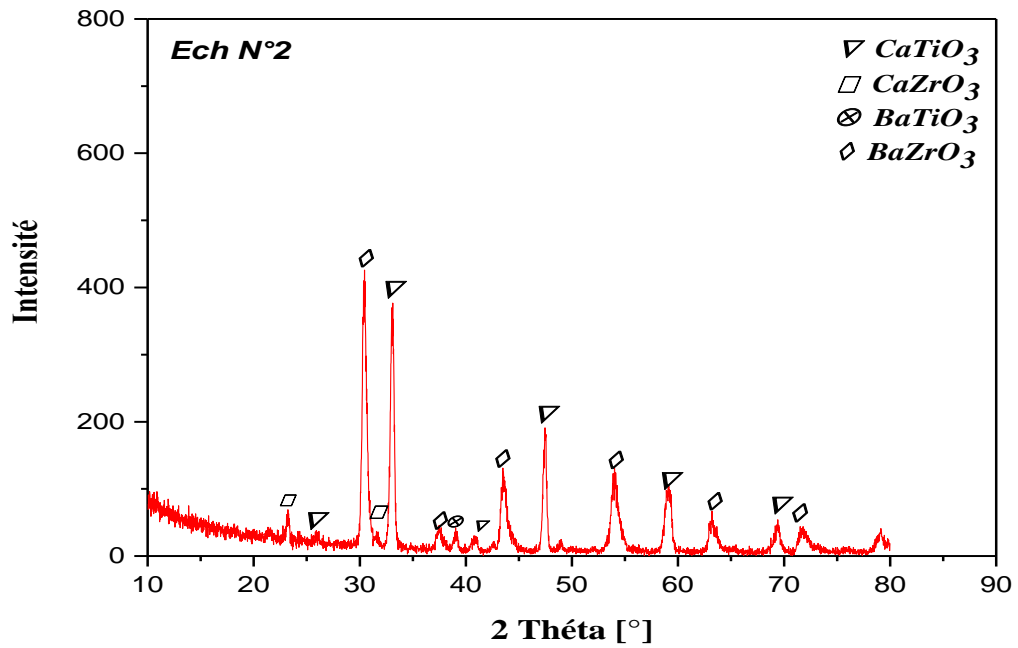


Figure III.8.b : Diffractogramme des rayons X du composition $Ba_{0.20}Ca_{0.80}(Zr_{0.20}Ti_{0.80})O_3$ calcinée à $1200^{\circ}C$ pendant 6 heures.

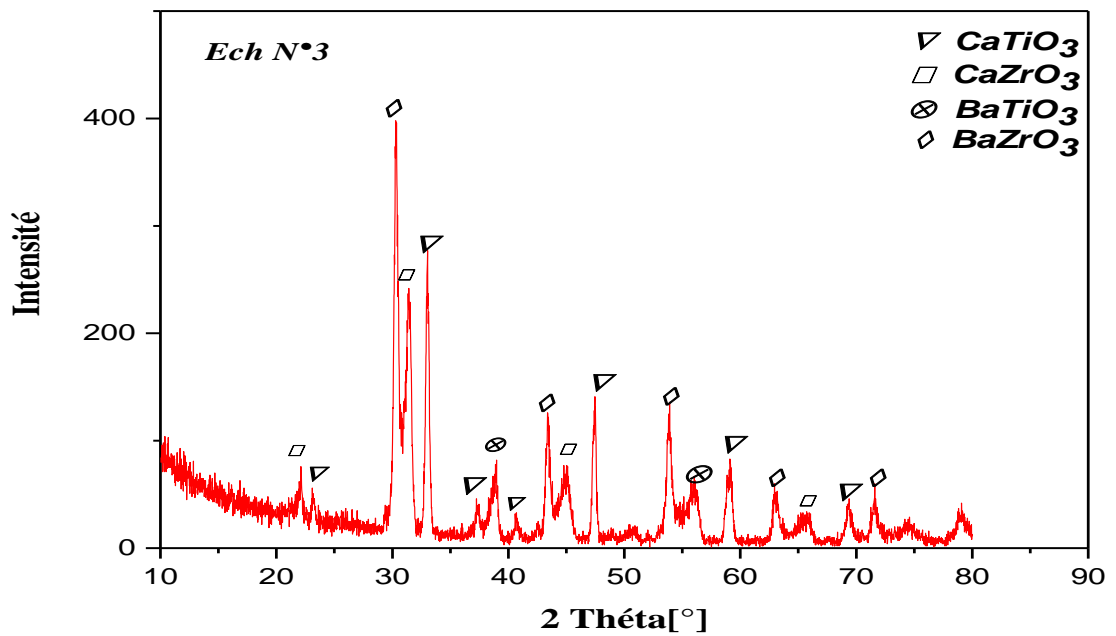


Figure III.8.c : Diffractogramme des rayons X du composition $Ba_{0.40}Ca_{0.60}(Zr_{0.20}Ti_{0.80})O_3$ calcinée à $1200^{\circ}C$ pendant 6 heures.

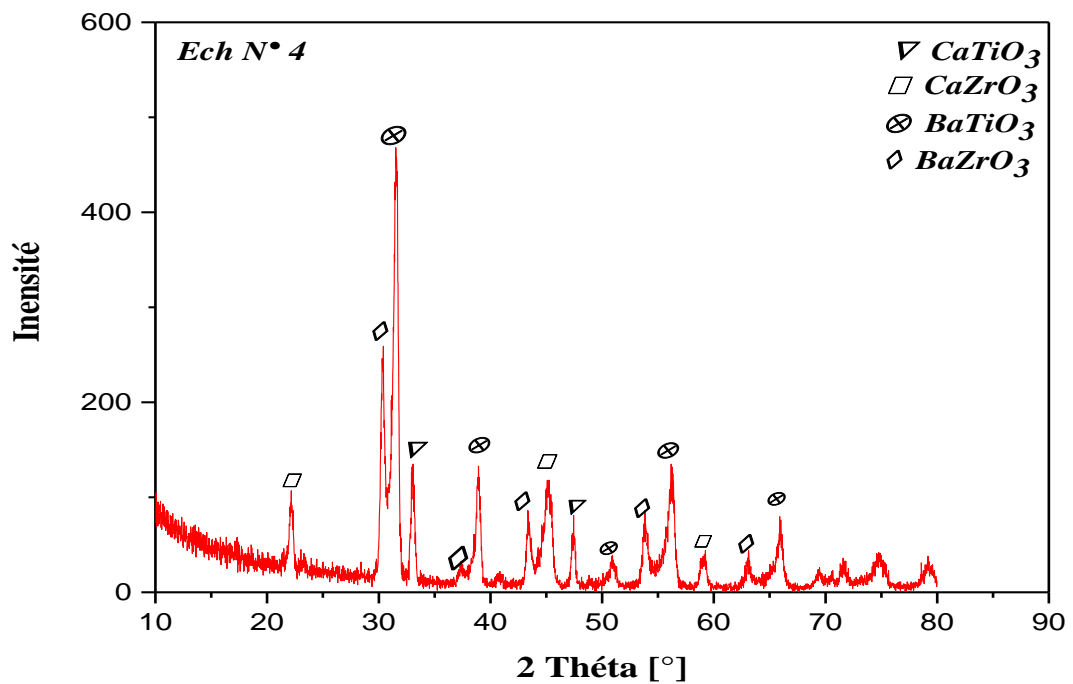


Figure III.8.d : Diffractogramme des rayons X du composition $Ba_{0.60}Ca_{0.40}(Zr_{0.20}Ti_{0.80})O_3$ calcinée à $1200^\circ C$ pendant 6 heures.

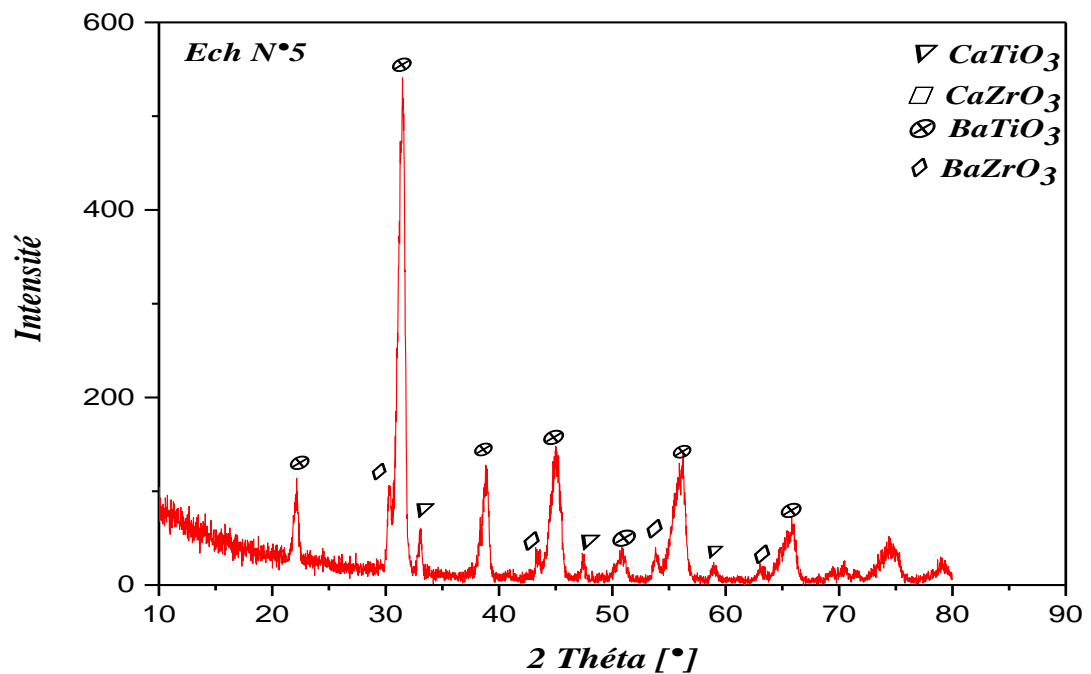


Figure III.8.e : Diffractogramme des rayons X du composition $Ba_{0.80}Ca_{0.20}(Zr_{0.20}Ti_{0.80})O_3$ calcinée à $1200^\circ C$ pendant 6 heures.

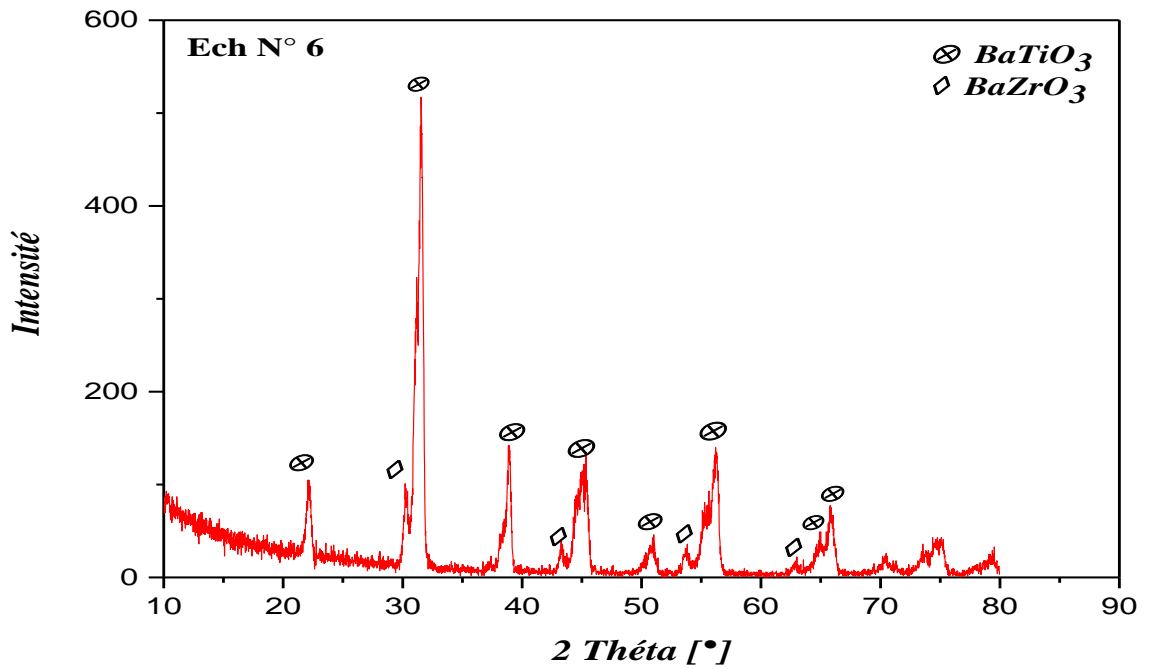


Figure III.8.f : Diffractogramme des rayons X du composition $Ba(Zr_{0.20}Ti_{0.80})O_3$ calcinée $1200^\circ C$ pendant 6 heures.

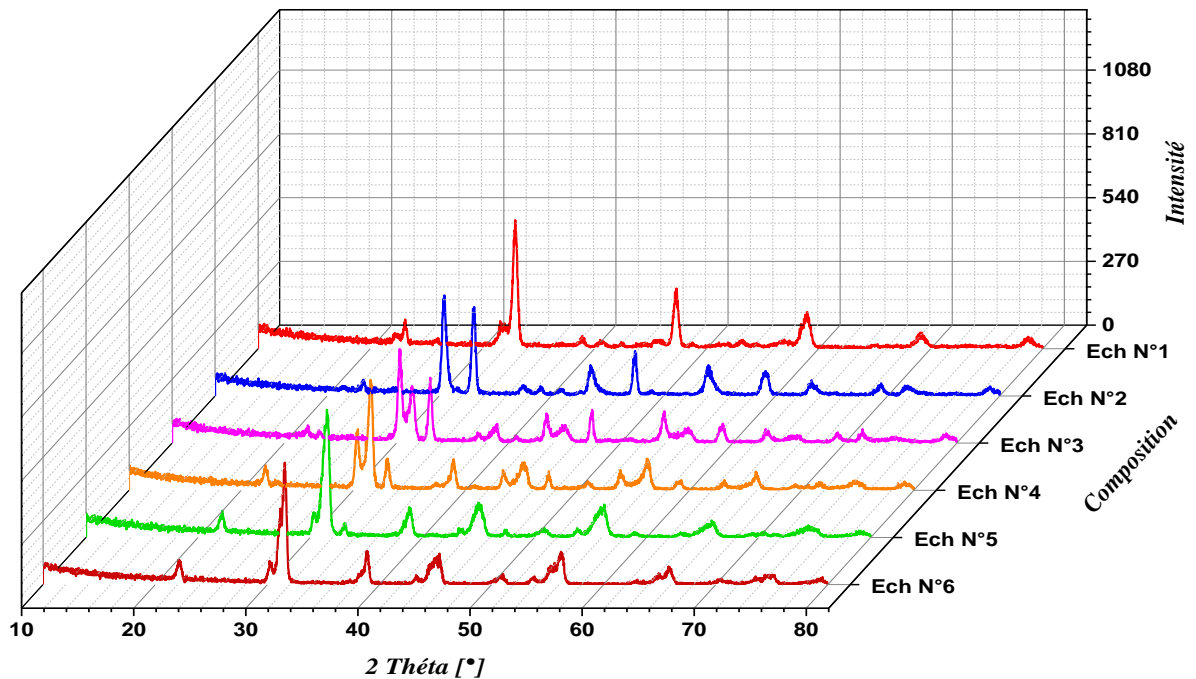
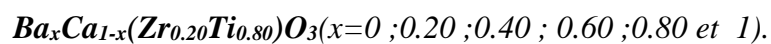


Figure III.9: Diffractogramme des rayons X des échantillons du système



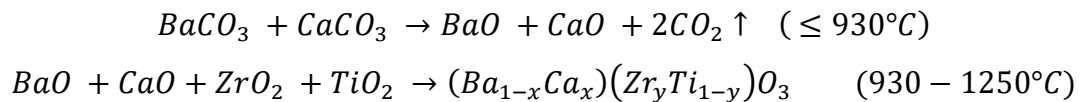
On comparant les pics des diffractogrammes de toutes les compositions de la solution

solide $Ba_xCa_{1-x}(Zr_{0.20}Ti_{0.80})O_3$ calcinée à 1200°C avec celui des composés : $BaZrO_3$ (BZ) ; $BaTiO_3$ (BT) ; $CaTiO_3$ (CT) et $CaZrO_3$ (CZ) qui correspond aux fichiers ASTM N°(01-074-1299 ; 01-075-0583 ; 01-072-1192 ; 00-003-0716), on a remarqué :

- ✓ la présence des pics caractéristiques de CT et CZ pour la première composition ($x = 0$)
- ✓ la présence des pics caractéristique de BT et BZ pour la dernière composition ($x = 1$)
- ✓ le reste des compositions ($x = 0.20 ; 0.40 ; 0.60 ; 0.80$) le mélange réactionnel contient CT, BT, CZ et BZ.

En faite, l'apparition des différentes phases (CT, CZ, BT, BZ) dans les diffractogrammes de nos composées nous a permis de conclure qu'une température de calcination supérieure à 1200°C est nécessaire pour l'obtention de la phase finale et pure du composé BCZT [1].

Nos résultats sont en accord avec celle trouvée par Xiaofang Chen [2] qui a proposé le mécanisme suivant avec un traitement thermique allant jusqu'à 1250°C :



Notre but c'était d'obtenir BCZT à des températures inférieures à 1400°C, ce qui entraîne un gain appréciable d'énergie. Pour cela nous avons fait subir nos échantillons un recuit à 1280°C, mais nous n'avons pas pu les passer au DRX, donc on ne sait pas si notre but est atteint ou non.

III.3.2. Caractérisation des échantillons par l'infrarouge :

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

Dans les solides inorganique, l'étude des phénomènes d'adsorption en infrarouge permet d'identifier certains groupements, dans notre cas (oxydes) les bandes B-O et O-B-O de la structure ABO_3 [3]. L'étude par spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier a été effectuée sur les poudres $Ba_xCa_{1-x}(Zr_{0.20}Ti_{0.80})O_3$ calcinées à 1200°C (pendant 6 heures) .

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

La Figure III .10. Présente les spectres d'absorption infrarouge pour la solution solide $Ba_xCa_{1-x}(Zr_{0.20}Ti_{0.80})O_3$ calcinée à 1200 °C ($x = 0 ; 0.20 ; 0.40 ; 0.60 ; 0.80$ et 1).

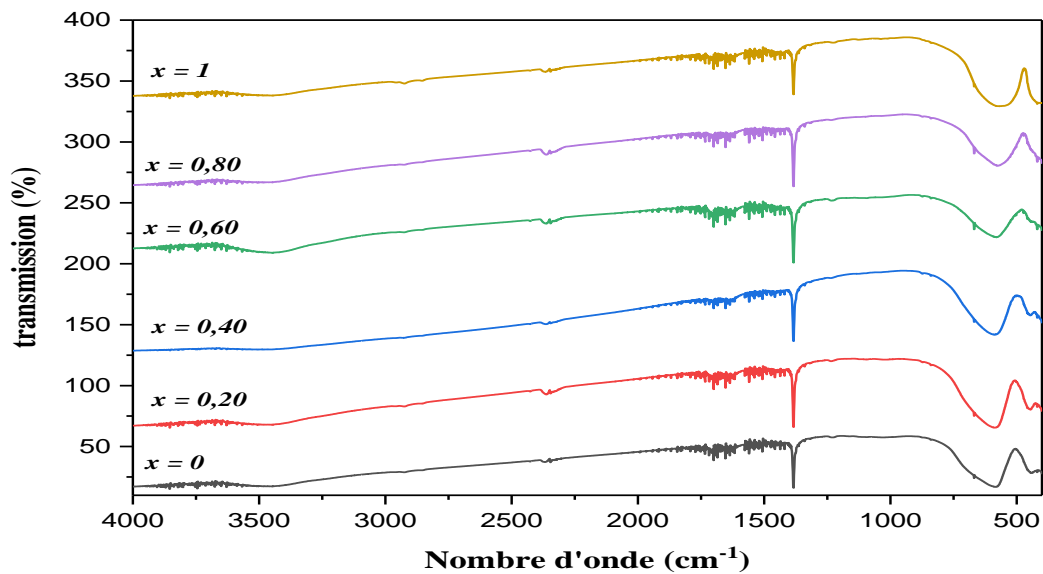


Figure III.10 : Spectres Infrarouge du système $Ba_xCa_{1-x}(Zr_{0.20}Ti_{0.80})O_3$ calciné à $1200^\circ C$ pendant 6 heures.

Dans les six spectres on remarque l'existence des mêmes bandes de vibrations qui sont :

- une bande de forte intensité entre $450 - 650\text{ cm}^{-1}$ attribuée aux vibrations d'élongation de B-O de la structure pérovskite ABO_3 [4]. Ce qui confirme la formation et la stabilisation de la structure pérovskite à $1200^\circ C$ (BT, BZ, CT et CZ).
- Une bande à 1385 cm^{-1} et une autre à 2363 cm^{-1} peut être attribué à des espèces de surface carbonatée présentés à la surface de la pastille l'origine de cette contamination est probablement la pollution en hydrocarbure de l'atmosphère [5].
- Une bande d'absorption à 3400 cm^{-1} peut être attribuée à la bande de vibration d'OH de l'eau qui indique également la présence de l'eau adsorbée [6-7].

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **V.bijalwana ,P.Tofela,**The complex evaluation of functional properties of nearly dense BCZT ceramics; The complex evaluation of functional properties of nearly dense BCZT ceramics and their dependence on the grain size , Vol 45,2019,pp.317-326.
- [2] **Xiaofang Chen, Zhanhui Peng, Xiaolian Chao, ZupeiYang ;** Structure, electrical properties and relation mechanism of $(Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O_3$ ceramics synthesized by the molten salt method ; Ceramics international , Vol. 43,2017, pp11920-11928.
- [3] **G. Pecchi et sescoll,** “Structural ,magnetic and catalytic properties of perovskite type mixed oxides $La Mn_{1-y} Co_y O_3$ ($y=0.0 ,0.1,0.3 ,0.5 ,0.7,0.9,1.0$) ”, J of Mol .Ctaly. A., Chem. 282, 2008, pp. 158-166
- [4] **Doreir BENZEBEIRI,** Synthèse, étude structural et caractérisations des céramiques PZT de type pérovskite $Pb_{1-x}Ca_x[(Zr_{0.53}, Ti_{0.47})_{0.75}Sb_{0.25}]O_3$, Mémoire de magistère, Université de Constantine,2012.
- [5] **I.Talha,** Synthèse et caractérisation structurale d'un composé de type PBZT –PMI, Mémoire de master, Université de Biskra,2017
- [6] **M. Zhang, X.D.Wang, F.M. Wang, I.M. Miranda, P.M. Vilarinho, W.C. Li.**Preparation and ferroelectric properties of PZT fibers, Ceramics international 31 (2005) 281-286.
- [7] **J. Livage, M. Henry, C. Sanchez,** Prog. J. Solid State Chem. 18, 259, (1988)



Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, le calcium a été substitué par le baryum dans le composé d'oxyde de type $\text{Ca}(\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})\text{O}_3$ selon la formule $\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x}(\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})\text{O}_3$ avec $0 \leq x \leq 1$.

Les précurseurs utilisés pour la synthèse de la solution solide $\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x}(\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})$ abrégée BCZT sont : carbonate de baryum (BaCO_3), carbonate de calcium (CaCO_3), l'oxyde de zirconium (ZrO_2) et l'oxyde de titane (TiO_2).

La méthode céramique a été adoptée dans ce travail pour l'obtention de la solution solide.

Après avoir établi les diverses étapes de la préparation, on a caractérisé les échantillons choisis pour cette étude par la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

Les différentes méthodes d'analyse exploitées ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- L'analyse par diffraction des rayons X des échantillons du système $\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x}(\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})$ calcinés à 1200°C pendant 6 heures confirme la présence des deux phases CT et CZ pour l'échantillon ayant un taux de dopage $x = 0$; la présence des deux phases BT et BZ pour la composition qui correspond à $x = 1$ alors pour le reste des échantillons ($x = 0,20 ; 0,40 ; 0,60$ et $0,80$) le mélange réactionnel contient CT, BT, CZ et BZ.
- L'analyse par DRX permet de conclure qu'une température de calcination de 1200°C est insuffisante pour l'obtention de la phase finale et pure du composé BCZT.
- L'analyse IR pour les différentes compositions calcinées à 1200°C montre une bande de forte intensité entre $450 - 650\text{ cm}^{-1}$ attribuée aux vibrations d'élongation de B-O de la structure pérovskite ABO_3 . Ce qui confirme la formation et la stabilisation de la structure pérovskite à 1200°C (BT, BZ, CT, CZ).

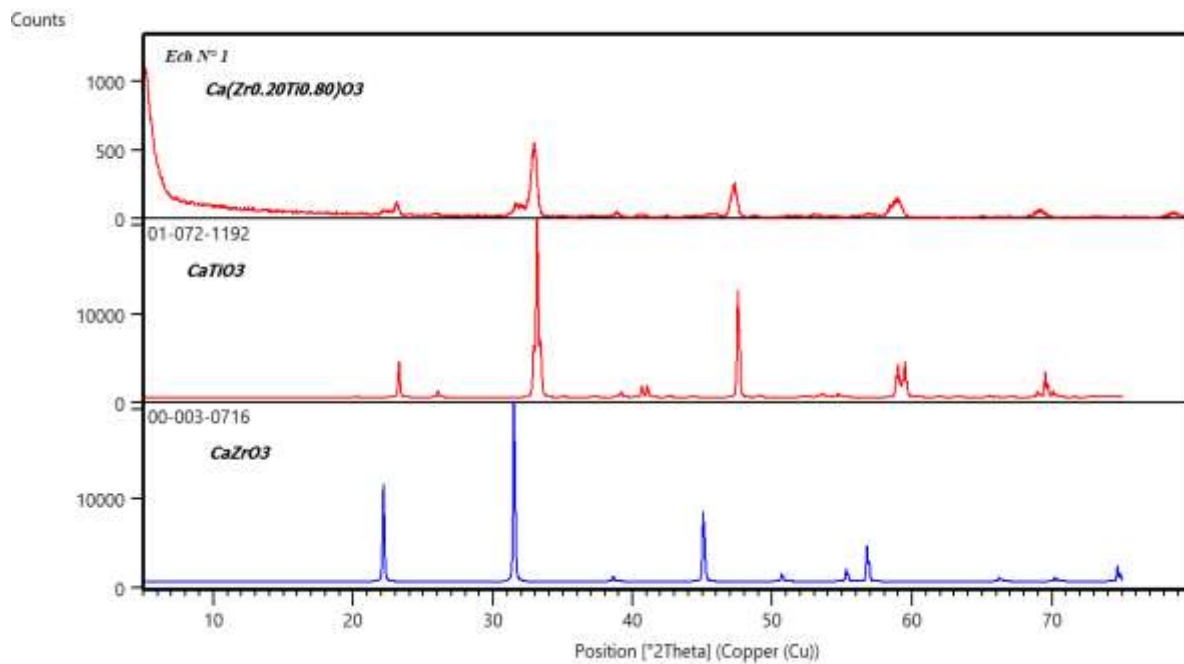


Figure 1 : Diffractogramme des rayons X du système $\text{Ca}(\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})\text{O}_3$ fritté à 1200°C(6h)

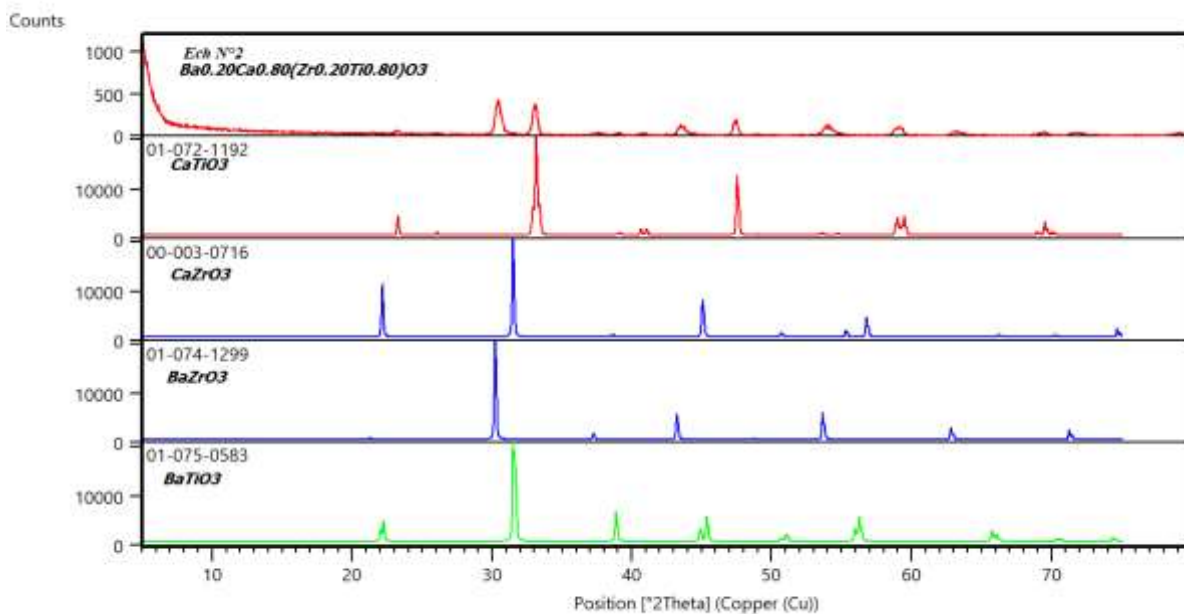


Figure 2 : Diffractogramme des rayons X du système $\text{Ba}_{0.20}\text{Ca}_{0.80}(\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})\text{O}_3$ fritté à 1200°C (6h).

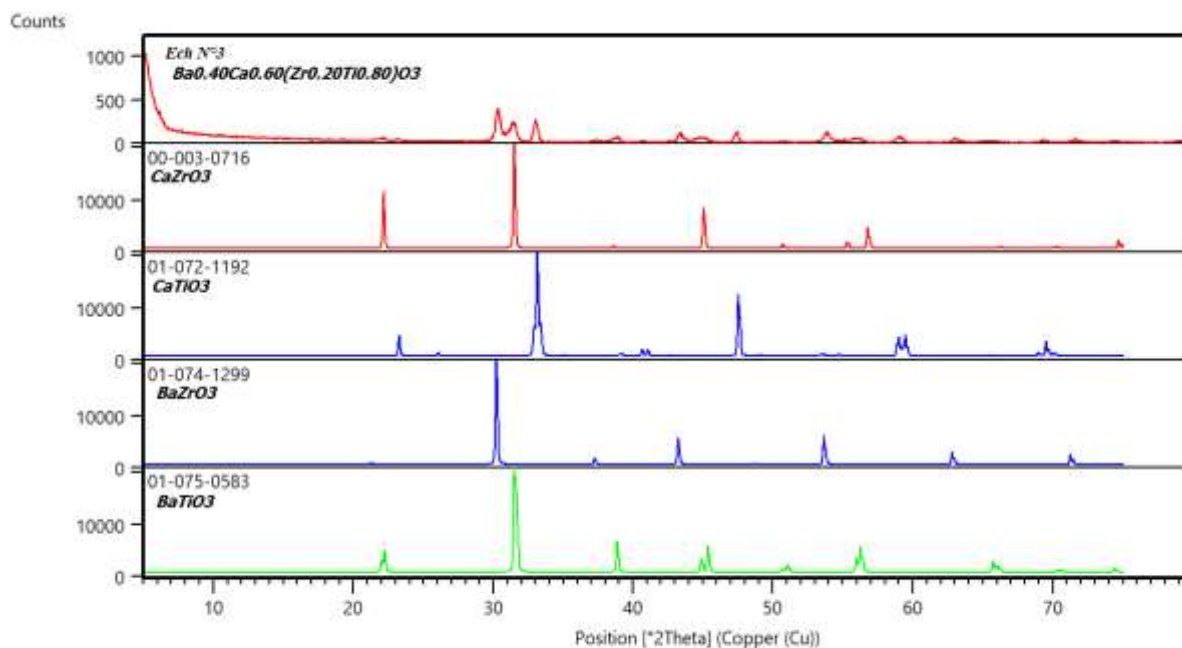


Figure 3: Diffractogramme des rayons X du système $Ba_{0.40}Ca_{0.60}(Zr_{0.20}Ti_{0.80})O_3$ fritté à $1200^\circ C(6h)$.

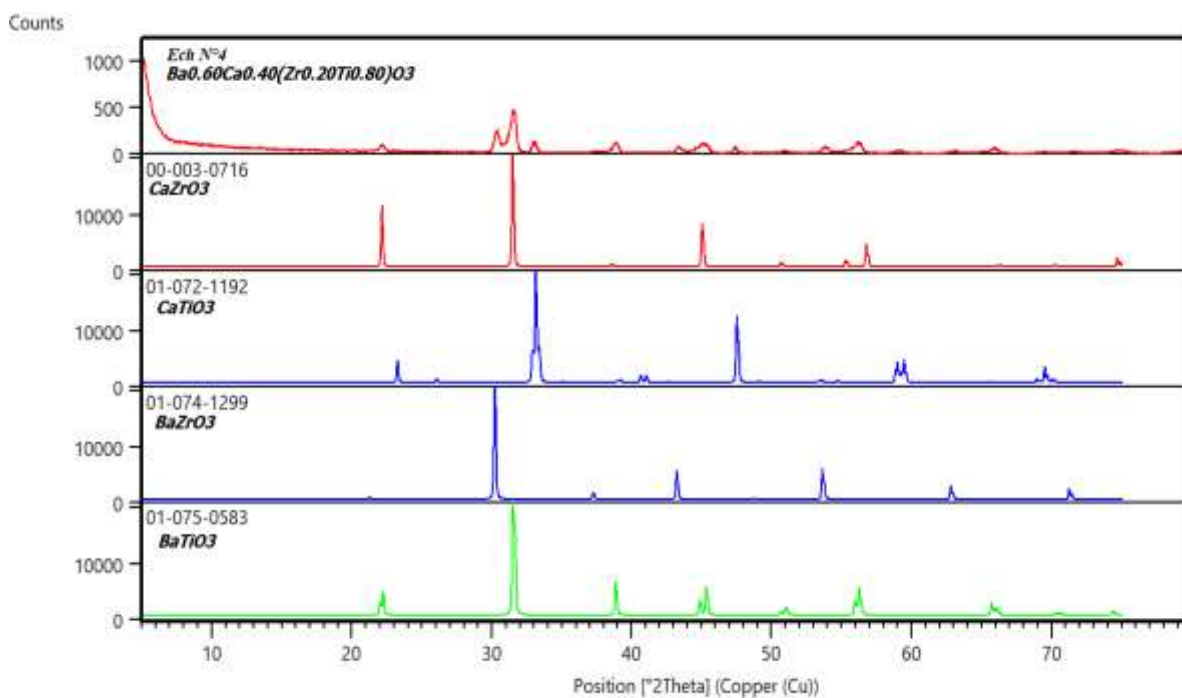


Figure 4: Diffractogramme des rayons X du système $Ba_{0.60}Ca_{0.40}(Zr_{0.20}Ti_{0.80})O_3$ fritté à $1200^\circ C(6h)$.

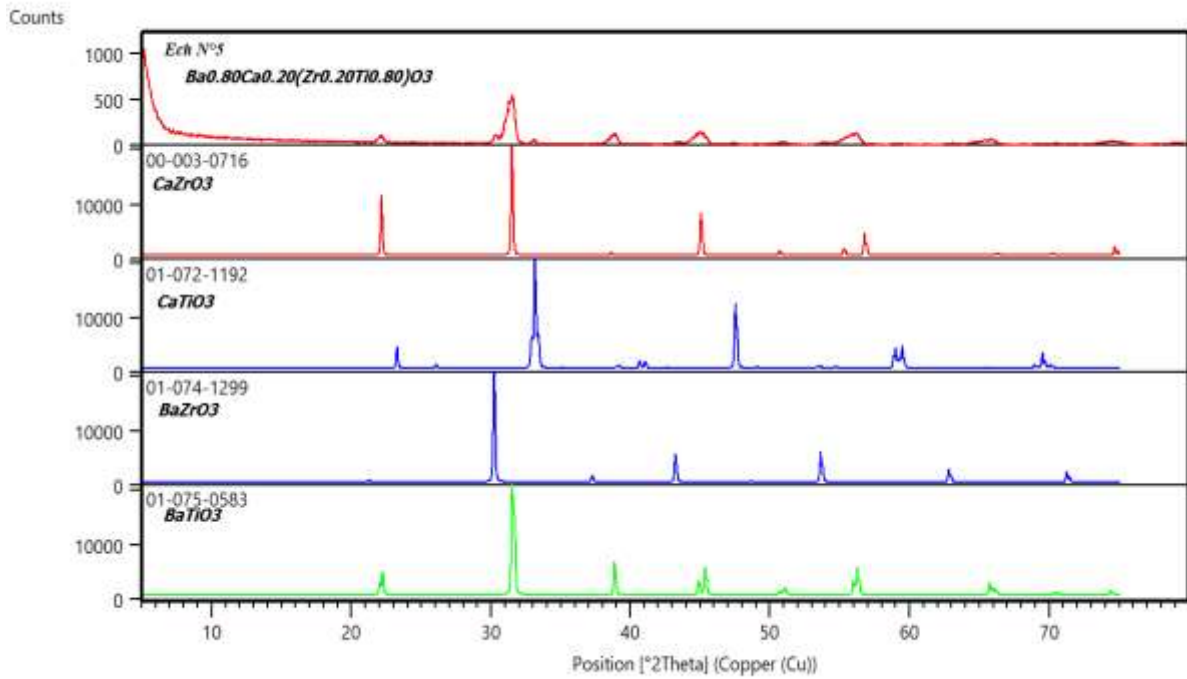


Figure 5: Diffractogramme des rayons X du système $Ba_{0.80}Ca_{0.20}(Zr_{0.20}Ti_{0.80})O_3$ fritté à $1200^\circ C(6h)$.

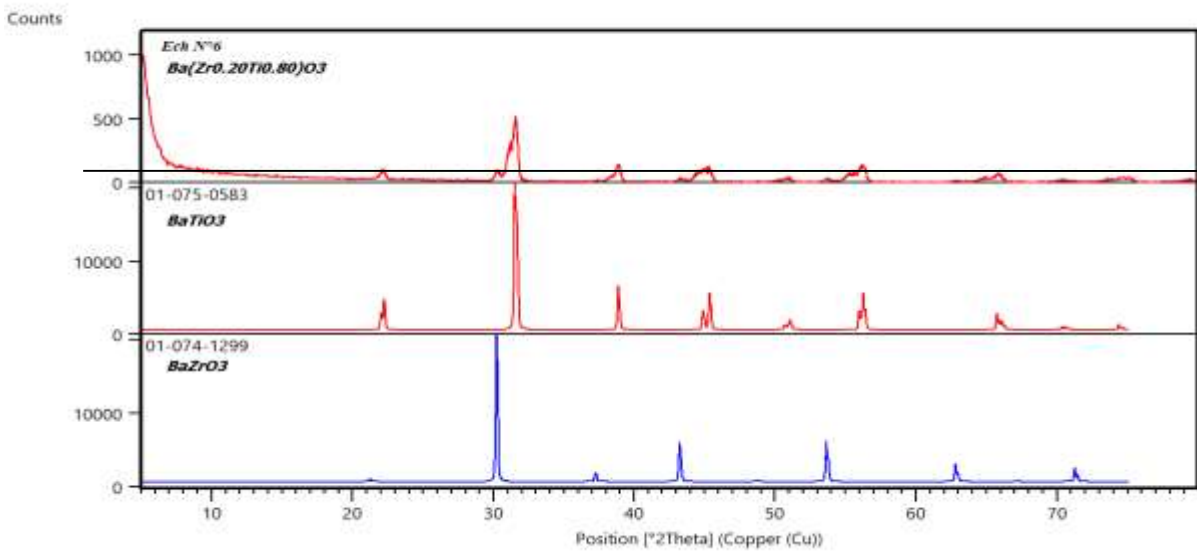


Figure 6 : Diffractogramme des rayons X du système $Ba(Zr_{0.20}Ti_{0.80})O_3$ fritté à $1200^\circ C(6h)$.

Résumé :

Ce travail concerne l'étude de la solution $\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x}(\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})\text{O}_3$ avec $x = 0 ; 0.20 ; 0.40 ; 0.40 ; 0.60 ; 0.80$ et 1 appartenant à la famille de composé cristallin du type BZT. L'objectif de cette étude est l'élaboration et l'étude structurale d'un matériau céramique sans plomb.

Les échantillons choisis pour cette étude ont été préparés par la méthode de synthèse à voie solide. Un traitement thermique a été appliqué sur ces compositions à différentes températures : 1100°C, 1200°C et 1280°C, successivement dans le but d'optimiser la température de formation de la solution solide $\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x}(\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})\text{O}_3$.

Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées telles que la diffraction des rayons X (DRX) et l'analyse IR à transformé de Fourier.

L'analyse par DRX permet de conclure qu'une température de calcination de 1200°C est insuffisante pour l'obtention de BCZT pure bien cristallisée.

L'analyse IR pour les différentes compositions montre une bande de forte intensité entre 450 – 650 cm^{-1} attribuée aux vibrations d'élongation de B-O de la structure pérovskite ABO_3 .

Mots clés : Céramique, BZT, BCZT, Diélectrique.

Abstract:

This work concerns the study of the solution $\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x}(\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})\text{O}_3$ with $x = 0; 0.20; 0.40; 0.40; 0.60; 0.80$ and 1 belonging to the family of crystalline compound of the BZT type. The objective of this study is the development and structural study of a lead-free ceramic material.

The samples chosen for this study were prepared by the solid synthesis method. A heat treatment was applied to these compositions at different temperatures: **1100 ° C, 1200 ° C and 1280 ° C**, successively in order to optimize the temperature of formation of the solid solution $\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x}(\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})\text{O}_3$.

Different characterization techniques have been used such as **X-ray diffraction (XRD)** and **IR Fourier transform analysis**.

The **XRD** analysis leads to the conclusion that a calcination temperature of **1200 ° C** is insufficient for obtaining pure, well-crystallized **BCZT**.

IR analysis for the different compositions shows a high intensity band between **45 -650 cm^{-1}** attributed to the **B-O** elongation vibrations of the **ABO_3 perovskite structure**.

Keywords: Ceramic, BZT, BCZT, Dielectric.