



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

# MÉMOIRE DE MASTER

Sciences de la Matière  
Filière Chimie  
Spécialité Chimie des Matériaux

---

Présenté et soutenu par :

**Hattna Souad et Hachani Chaima**

Le : Dimanche 20 Septembre 2020

## **Synthèse et caractérisation d'un nouveau matériau sans plomb**

---

Jury

<b>Dr Necira Zlikha</b>	<b>MCB</b>	<b>Université MED Khider–Biskra</b>	<b>Président</b>
<b>Dr Bounab Karima</b>	<b>MCA</b>	<b>Université MED Khider–Biskra</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>Dr Houhou Salima</b>	<b>MCB</b>	<b>Université MED Khider-Biskra</b>	<b>Examinatrice</b>

Année universitaire : **2019-2020**



# Dédicace

*Nous dédions ce travail.*

♥ *À nos familles.*

*Pour nous parons pour le succès, et nous espérons  
qu'ils sont fiers de nous.*

♥ *À nos frères et sœurs*

*Pour leur encouragement et leur affection*

♥ *À notre encadreur,*

*Pour nous aider et nous guider.*

♥ *À nos amies et collègues de la promo de  
2ème année master chimie des matériaux  
2020,*

*Pour leur compagnie et bons moments passés  
ensembles.*

♥ *Hachani Chaïma*

♥ *Hattna Souad*



# Remerciment

*Nous remercions en premier lieu Allah tout puissant de nous avoir accordé la puissance, la volonté, la patience d'accomplir ce travail.*

*Nous exprimons toutes nos reconnaissances et nos remerciements particuliers à notre encadreur **Dr Bounab Karima** Maître de conférence à l'université de Biskra qui nous permis de réaliser ce travail, pour nous avoir constamment guidé tout long de notre projet et pour les précieux conseils qu'elle nos ont donnés, et pour ses serviabilités, ses disponibilités et ses conseils constructifs.*

*Nous tenons à remercier, le président de jury, **Dr Necira Zlikha**, et l'examineur, **Dr Houhou Salima**, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce travail.*

*Ainsi qu'à tous les membres du laboratoire de Chimie et laboratoire de physique des couches minces et applications « lpcma » du département des Sciences de la Matière .Pour leurs aides et leurs conseils*

*Nous remercions l'enseignant **Faical Djani** et le docteur **Djamel Eddine Mazouzi** pour leur aide, leur soutien moral et leurs encouragements.*

*Un grand merci à toutes nous familles pour leur encouragement constant et leur soutien moral et leur sacrifice et patience tout aux longs de nos études.*

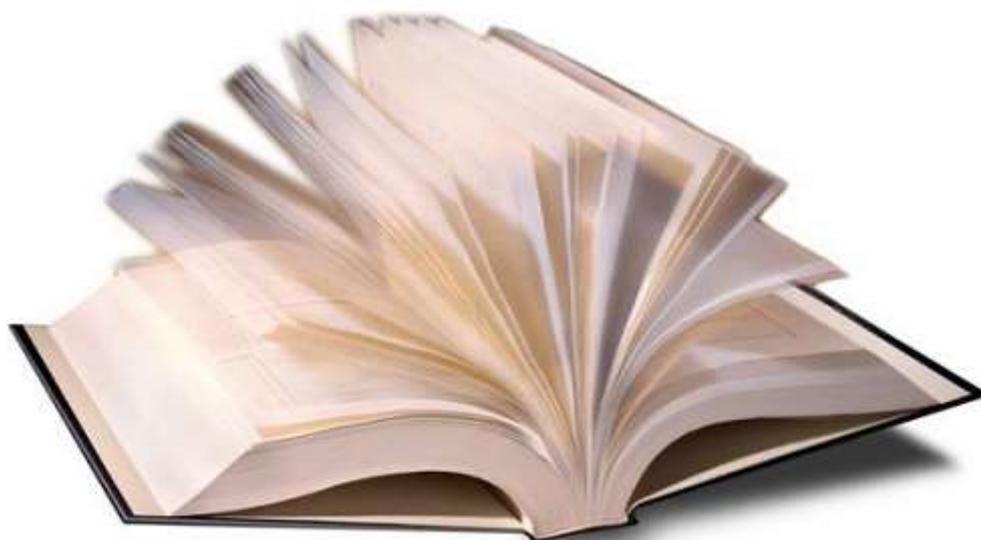
*Enfin, merci à tous ceux qui nous ont contribués de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

♥ **HATTNA**  
♥ **HACHANI**





# Tables des matières





## SOMMAIRE

### Liste des figures

### Liste des tableaux

### Liste des abréviations

Introduction générale.....	1
Références bibliographiques.....	2

## Chapitre I

### Etude bibliographique

I. Introduction.....	3
II. Les céramiques.....	3
II.1. Définitions.....	3
II.2. Propriétés générales des céramiques.....	4
a) Liaison et Structure.....	4
b) Microstructure et propriétés.....	4
II.3. Propriétés Physiques .....	5
a) La di-électricité.....	5
1. Les diélectriques idéaux.....	6
2. Les diélectriques réels.....	6
b) La Piézoélectricité.....	7
1. Définition.....	7
2. La piézoélectricité et la symétrie.....	8
3. Dispositifs piézoélectriques.....	9
4. Classification des matériaux piézoélectriques.....	10
5. Origine de la piézo-électricité.....	10
c) La pyroélectricité.....	11
d) La ferroélectricité.....	12

e) L'élasticité.....	12
II.4. Domaine d'application des céramiques piézoélectriques.....	12
III. Les solutions solides.....	13
III.1. Définition.....	13
III.2. Types des solutions solides.....	13
III.2.1. La substitution.....	14
III.2.2. L'insertion.....	14
III.3. Les conditions de formation d'une solution solide.....	14
a) Règles empiriques de HUME-ROTHERY.....	14
b) Règle des 15%.....	14
IV. Généralités sur la structure pérovskite.....	15
IV.1. Description de la structure pérovskite.....	15
IV.1.1. Les pérovskites simples.....	16
IV.1.2. Les pérovskites complexes.....	17
IV.2. Condition de stabilité de la structure pérovskite.....	18
IV.2.1. Facteur de tolérance t (Goldschmidt).....	18
IV.2.2. Ionicité des liaisons anions-cations.....	20
IV.2.3. Critère d'électro-neutralité.....	20
IV.3. Défauts dans la structure pérovskite.....	20
V. Les zircono-titanate de plomb(PZT).....	21
V.1. Définition.....	21
V.2. Les avantages et les inconvénients des céramiques PZT.....	21
VI. Les matériaux piézoélectriques sans plomb.....	21
VII. Le titanate de bismuth et de sodium $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (BNT).....	22
VII.1. Historique.....	22
VII.2. Structure.....	22
VII.3. Evolution de la structure cristalline du BNT en fonction de la température.....	23
VII.4. Influence de la composition.....	24
VII.5. Inconvénients de BNT.....	24

## Chapitre II

### Les techniques de synthèses et caractérisations

I. Introduction.....	25
II. Les Réactifs.....	25
1. Les oxydes et carbonates de bases.....	25
2. Les dopants.....	28
3. Les catalyseurs.....	29
III. Synthèse des poudres.....	30
1. Synthèse des céramiques par voie solide .....	30
a) Matière premier et Pesée.....	31
b) Mélange et broyage.....	32
c) Etuvage.....	33
d) Calcination (chamottage).....	33
e) Rebroyage .....	36
f) La mise en forme.....	36
g) Frittage.....	37
2. La méthode de Molten Salt (Sel fondu) MSS.....	39
i. Introduction.....	39
ii. Le déroulement de la synthèse.....	40
iii. Le but important d'employer la synthèse de sel fondue.....	41
iv. Le rôle des sels fondus.....	41
v. Les étapes de formation de particules de produit.....	41
vi. Les avantages.....	42
IV. Techniques de caractérisation.....	42
1. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR.....	42
2. L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	45
3. Mesure de la densité (d).....	48

## Chapitre 3

### Résultats expérimentaux et interprétations

I. Introduction.....	50
II. Méthodes de synthèse des poudres céramiques.....	50
II.1. Synthèse par voie solide.....	51
II.2. Synthèse par la méthode Molten Salt.....	54
III. Techniques de caractérisations .....	56
III.1. Etude morphologique des céramiques BNT.....	56
III.1.1. Densité.....	56
III.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR).....	57
III.3. Étude de la morphologie externe par microscopie électronique à balayage MEB.....	58
III.3.1. Analyse de la surface par MEB.....	58

### Conclusion générale

Conclusion générale.....	60
--------------------------	----

### Références bibliographique

Références bibliographique.....	61
---------------------------------	----





# Liste des figures

## Chapitre I

<b>Figure I.1</b> : illustration des différents types des liaisons, ainsi la zone des liaisons concernant les céramiques et les verres (zone en rouge) .....	4
<b>Figure I.2</b> : Microstructure typique .....	5
<b>Figure. I.3</b> : Schéma d'une céramique diélectrique.....	7
<b>Figure I.4</b> : Illustration des effets Piézoélectriques d'un matériau en céramique: .....	8
<b>Figure I.5</b> : Classes cristallines et propriétés électriques. ....	9
<b>Figure I.6</b> : Les deux effets piézoélectriques, directs et inverses.....	10
<b>Figure I.7</b> : Représentation schématique de l'apparition de la piézoélectricité .....	11
<b>Figure I.8</b> : Représentation simplifiée d'une maille non polaire et d'une maille polaire.....	11
<b>Figure I.9</b> : Évolution des orientations des domaines ferroélectrique sous l'effet d'un champ électrique .....	12
<b>Figure I.10</b> : Applications des matériaux piézoélectriques .....	13
<b>Figure I.11</b> : solution solide de substitution. ....	14
<b>Figure I.12</b> : solution solide d'insertion. ....	14
<b>Figure I.13</b> : Maille élémentaire de la structure pérovskite $ABO_3$ .....	16
<b>Figure I.14</b> : Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres $BO_6$ .....	17
<b>Figure I.15</b> : Structure pérovskite prototype cubique du BNT.....	18
<b>Figure I.16</b> : Les distances qui lient le paramètre de maille de la pérovskite cubique $ABO_3$ aux rayons ioniques .....	19





**Figure I.17** : (a) Structure pérovskite de BNT ; (b) réseau tridimensionnel formé par les octaèdres  $\text{BO}_6$ ..... 23

**Figure I.18**: Représentation de différentes transitions de phases de BNT avec les paramètres de maille correspondants..... 23

## Chapitre II

**Figure II.1**: la structure d'Oxyde de Zirconium  $\text{ZrO}_2$ ..... 27

**Figure II.2**: Micrographie MEB de la poudre de carbonate de calcium. .... 29

**Figure II.3** : Etapes de synthèse des céramiques par voie solide ..... 30

**Figure II.4** : Etapes de synthèse des poudres ..... 31

**Figure II.5** : une balance ..... 32

**Figure II.6** :Mortier utilisé pour le broyage ..... 33

**Figure II.7** : les échantillons dans un four programmable ..... 34

**Figure II.8**:Schéma des cycles de calcination. .... 34

**Figure II.9** : l'échantillon 1 et 2 après la calcination ..... 36

**Figure II.10**: image de la presse unie axiale à froid, le moule utilisée pour le compactage et la poudre compacté. .... 37

**Figure II.11** : Réactions physico-chimiques au sein du matériau. .... 38

**Figures II.12** : L'échantillon 1 et 2 après le frittage. .... 38

**Figure II.13** : Procédure de préparation dans la synthèse de sel fondue.[Molten salt]..... 41

**Figure II.14**: Domaine de la lumière Infrarouge ..... 43

**Figure II.15**: Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier ..... 44

**Figure II.16**: spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier FTIR..... 45

**Figure II.17**: Schéma du Microscope Electronique à Balayage..... 46

**Figure II.18**:Schéma de la poire de diffusion..... 47

**Figure II.19**: présentation de l'appareil de métallisation et l'appareil Microscope électronique à balayage TESCAN (VEG A3)..... 48

**Figure II.20** : un palmer électronique ..... 48



### Chapitre3

<b>Figure III.1 :</b> Le cycle thermique de calcination. ....	52
<b>Figure III.2 :</b> les étapes de synthèse de la solution solide BNCTZNZ dopée par voie solide.	53
<b>Figure III.3 :</b> Les différentes étapes de synthèse du BNCTZNZ par la méthode Molten Salt. .....	55
<b>Figure III.4 :</b> Evolution de la densité en fonction de la température. ....	56
<b>Figure III.5:</b> Spectre d'absorption IR obtenu par la méthode Molten Salt et céramique de la composition frittée à 1100 C°. ....	57
<b>Figure III.6 :</b> Photographie de Microscopie électronique du système BNCTZNZ synthétisé par la méthode céramique. ....	58
<b>Figure III.7 :</b> Photographie de Microscopie électronique du système BNCTZNZ synthétisé par la méthode MoltenSalt.....	59





# Liste des tableaux

## **Chapitre I**

Tableau I.1 : Les différents types de solutions solides de substitution ..... 15

Tableau I.2 : Evolution des structures cristallines en fonction de t..... 20

## **Chapitre II**

Tableau II.1: Différents degrés d'oxydation du bismuth et les oxydes correspondants . ..... 25

Tableau II.2: Paramètres cristallins des différentes structures de  $\text{TiO}_2$ . ..... 26

Tableau II.3: Les problèmes causés par la calcination..... 35

## **Chapitre III**

Tableau III.1 : Propriétés physicochimiques des réactifs utilisés. .... 50

Tableau III.2: Taille des grains avec les deux méthodes..... 59





# Liste des abréviations

**BNT** : Titane-sodium du Bismuth ( $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ).

**PZT** : Titane-zirconate du plomb Pb ( $\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x$ )  $\text{O}_3$ .

**C** : Capacité d'un condensateur.

$\epsilon_r$  : permittivité relative.

$\epsilon_0$  : permittivité de vide.

$\rho$  : résistivité.

**t** : Facteur de tolérance.

$\gamma$  : Coefficient de diffusivité.

**Tan  $\delta$**  : Angle de perte.

**E** : Module de Young.

**MMS** : méthode de Molten Salt.

**m** : Masse de la pastille (g).

$\phi$  : Diamètre de la pastille (cm).

**e** : Epaisseur de la pastille.

**FTIR** : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

**MEB** : L'analyse par microscopie électronique à balayage.



# Introduction générale



## Introduction générale

La solution solide Zircono-Titanate de plomb (PZT), a occupé la première position dans la piézo-céramique pour ses propriétés depuis plus d'un demi-siècle. Toutefois, la teneur de Pb dans PZT est élevée, par conséquent son évaporation au cours du frittage est nocif à la santé humaine et l'environnement de manière générale[1].

Durant, ces vingt dernières années une activité de recherche a été dédiée à l'étude de composés sans plomb. Parmi les composés émergents, susceptibles de présenter des propriétés adéquates figurent principalement les titanates de bismuth et d'alcalin  $(\text{Na/K})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ .

Parmi les titanates de bismuth et alcalin, on trouve le titanate de bismuth et de sodium  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  (abrégé NBT). Ce dernier a fait l'objet d'un grand nombre de travaux en raison de ses propriétés diélectriques intéressantes [2]. Les fortes valeurs de la permittivité et des constantes piézoélectriques à température ambiante, ont fait de ce matériau un candidat potentiel pour remplacer les pérovskites au plomb (toxique...). Des études antérieures ont montré que le BNT forme des solutions solide avec d'autres composés de structure pérovskite, par le biais de substitution sur le site A et/ou B [2].

L'objectif de ce travail est de synthétiser et de caractériser de nouveau matériau sans plomb de type BNT.

Notre travail est structuré comme suit :

Dans le premier chapitre, nous définissons les propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques des matériaux. Nous donnons, par la suite, un bref rappel sur les différentes techniques de synthèse. Nous terminons par une étude bibliographique du titanate de bismuth et de sodium.

La deuxième chapitre, présente les procédés utilisées pour élaborer la poudre de type BNT, et les méthodes d'analyses : le microscope électronique à balayage (MEB) et spectroscopie Infrarouge (IR).

Le dernier chapitre sera consacré à la description et l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus.

Enfin, on termine par une conclusion générale qui résume l'essentiel de notre travail.



### Références bibliographiques

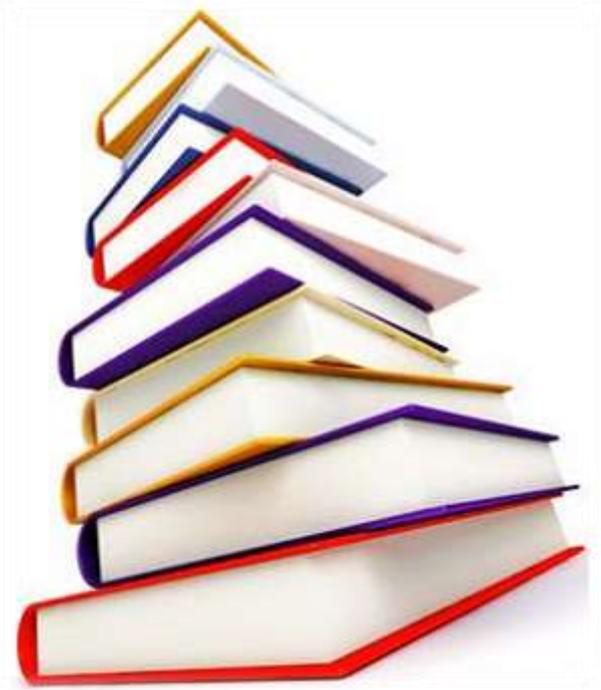
[1] **T. Takenaka, J. Eur**, Effects of Li Substitution and Sintering Temperature on Properties of  $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na},\text{K})_{0.5}\text{TiO}_3$  Lead-Free Piezoelectric Ceramics .J.of Ceram. School of material science and engineering, Liaocheng University, liaocheng.P, 2693, vol (25), (2005).

[2] **H. Lidgici**, Etude Elaboration et caractérisation de céramiques piézoélectriques, Thèse de doctorat, Université de mentouri Constantine, (2011).



# Chapitre I

## Etude bibliographique



## I. Introduction

Ce premier chapitre présente l'état de l'art, tout d'abord, des matériaux céramiques et rassemble des définitions fondamentales et des informations basiques relatives aux propriétés fonctionnelles (diélectriques, piézoélectriques, ferroélectriques, ...etc.), ensuite, une généralité sur les solutions solides, et nous décrivons aussi d'une manière détaillée la structure pérovskite de formule générale  $ABO_3$ , puis, on a une partie réservée pour la définition des matériaux de type PZT. Le chapitre donne aussi une idée sur le plomb et son utilisation et ses effets sur la santé humaine et sur l'environnement.

Enfin, dans ce même chapitre nous présentons les solutions solides de structure pérovskite sans plomb, dont le titanate de sodium et de bismuth  $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ .

## II. Les céramiques

### II.1. Définitions :

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

Le mot céramique désigne essentiellement les poteries, porcelaine, brique [2]. Les céramiques sont à base d'oxydes ( $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $CaO$ ,  $TiO_2$ ,...etc) ou des composés chimiques comme  $SiC$ ,  $WC$ ,...etc. Ce sont des matériaux qui conduisent à des températures supérieures à  $900C^\circ$  à la formation d'un solide macroscopique homogène [3]. La structure et la microstructure sont définies lors du cycle d'élaboration, qui transforme des matières premières le plus souvent pulvérulentes en un matériau dense, idéalement exempt de pores [4].

Leur procédé de fabrication peut être modulé comme leur composition afin d'ajuster leurs performances diélectriques, mécaniques et piézoélectriques.

Les propriétés des céramiques vont dépendre de leur microstructure, c'est à dire la morphologie, la nature des phases présente et la qualité de la surface [5].

Les principales utilisations de ces matériaux concernent toute l'instrumentation électroacoustique : émission et détection des ultra-sons, microphones, télécommandes, générateurs d'impulsion, ...etc [2].

## II.2. Propriétés générales des céramiques

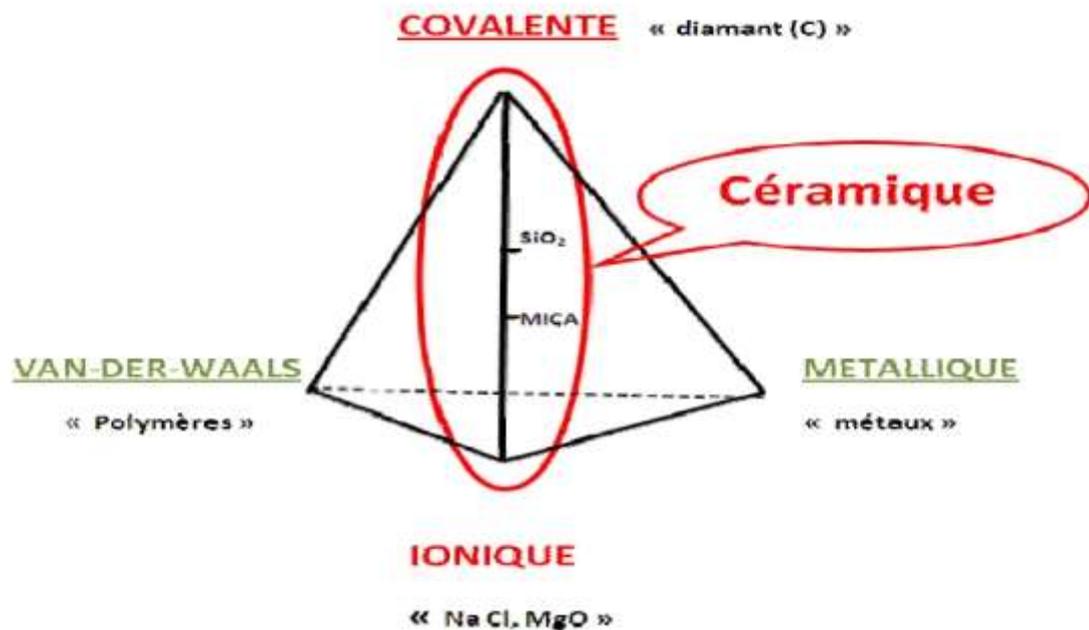
Les propriétés des céramiques dépendent de la structure du matériau (nature des atomes et du type de liaison) et de la méthode de leur fabrication.

### a) Liaison et Structure

Les éléments qui entrent dans la composition des céramiques sont liés entre eux par des liaisons fortes, covalentes ou ioniques, et forment des composés hétéropolaires [6].

Les liaisons ioniques et covalentes impliquent tous les électrons libres: les céramiques sont dans l'ensemble de mauvais conducteurs de l'électricité et de la chaleur; on les utilise fréquemment comme diélectrique et comme isolant thermique. Certaines céramiques présentent également des propriétés piézoélectrique et ferroélectrique [7].

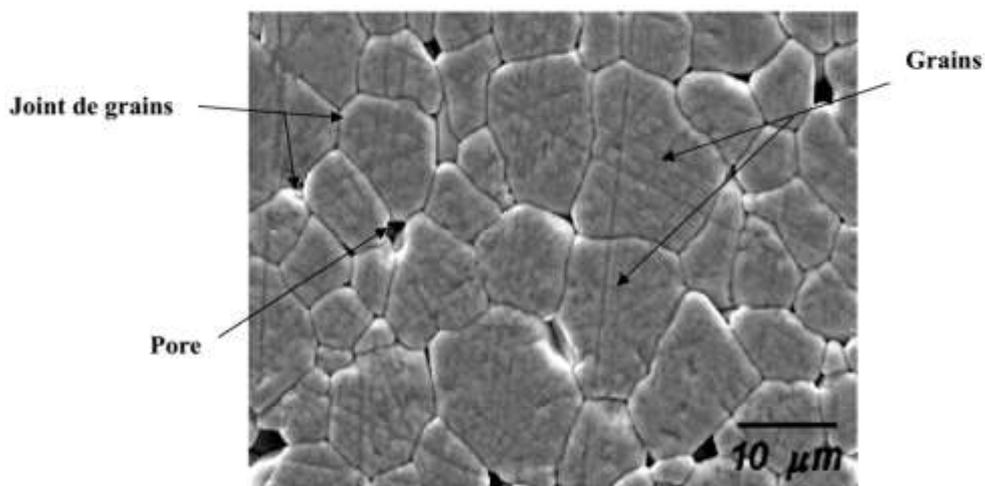
Donc on a une association de deux liaisons ioniques et covalentes dites : liaisons iono-covalentes (**figure I.1**)



**Figure. I.1** : Illustration des différents types des liaisons, ainsi la zone des liaisons concernant les céramiques et les verres (zone en rouge) [8].

### b) Microstructure et propriétés

Les propriétés mécaniques des céramiques dépendent, dans une large mesure, des matières premières employées, ainsi que des méthodes de fabrication qui fixent les microstructures finales et déterminent la répartition des différentes phases présentes [9]. Et On définit la microstructure d'un matériau par la distribution et l'arrangement des phases comportant un grand nombre de microstructures bien ordonnées (grains) qui sont reliés entre eux par des zones moins ordonnées (joint de grains) (**figure I.2**). Ainsi, il existe toujours une proportion plus ou moins importante de porosité .cette dernière qui est une discontinuité dans les matériaux, est responsables en partie de leurs fragilité [6].



**Figure.I.2** : Microstructure typique [6].

Pendant l'étape de frittage, il y a un soudage des particules par diffusion à l'état solide et une diminution graduelle de la porosité. Un contrôle précis de la qualité des matières premières, de leur composition, de leur granulométrie et des paramètres de frittage permet l'obtention des céramiques entièrement cristallines et non poreuses [9].

### II.3. Propriétés Physiques

#### a) La diélectricité

Les matériaux diélectriques sont des substances qui ont une conductivité électrique faible. Cette définition nous permet donc de considérer comme synonyme les deux mots diélectrique et isolant. On distingue deux types de diélectriques.

## 1. Les diélectriques idéaux

Les matériaux diélectriques idéaux sont des matériaux qui ne sont pas conducteurs du courant électrique puisqu'ils ne contiennent pas de charge libres dans leur structure.

## 2. Les diélectriques réels

Ils contiennent un certain volume de charges libres provenant des impuretés. Ainsi, on peut observer une très légère conduction surfacique, surtout en basses fréquence.

### Autrement :

Un matériau est dit diélectrique lorsqu'il se polarise quand il est placé dans un champ électrique, c'est-à-dire, qu'il se comporte comme une collection de dipôles élémentaires qui s'orientent suivant le sens du champ électrique [8].

Les qualités électriques des céramiques sont liées aux propriétés suivantes ou à leurs combinaisons [10,11] :

- ✓ permittivité diélectrique.
- ✓ facteur de pertes.
- ✓ rigidité diélectrique.
- ✓ résistivité.

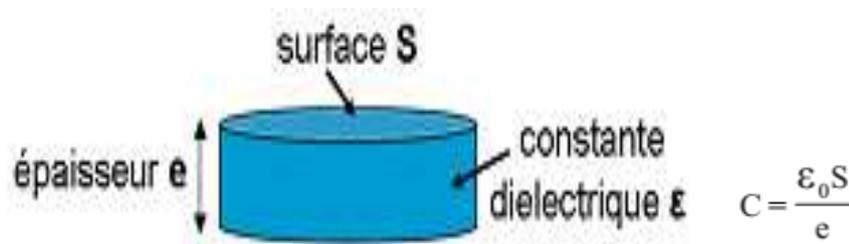
### A. La permittivité diélectrique ( $\epsilon_r$ ) :

La constante diélectrique  $\epsilon_r$  décrit la réponse d'un milieu donné à un champ électrique (**figure. I.3**). Cette constante physique correspond à une mesure de la polarisabilité d'une substance. Plus le matériau limite le passage d'un courant électrique et plus son constant diélectrique est élevé [12]. Dans la littérature, on parle souvent de la permittivité relative ( $\epsilon_r$ ) :

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon'}{\epsilon_0}$$

C'est à dire du rapport entre la permittivité diélectrique du matériau et celle du vide prise comme référence. La permittivité relative est appelée également constante diélectrique (symbole  $\epsilon$  ).

Nous allons maintenant définir la capacité d'un condensateur  $C$  avec  $S$  la surface des électrodes, et  $e$  l'épaisseur du diélectrique (**Figure I. 3**) :



**Figure. I.3** : Schéma d'une céramique diélectrique[13].

### B. L'angle de perte ( $\text{tg}\delta$ ):

On appelle pertes diélectriques la partie de l'énergie électrique qui se transforme en chaleur dans les milieux diélectriques. Une partie de ces pertes due au courant momentané est dite ohmique, l'autre partie associée au déplacement des charges est dite pertes diélectriques.

### C. Rigidité diélectrique :

Il existe un champ maximal que peut supporter un matériau diélectrique. Au-delà de ce champ, le matériau ne peut plus contenir les charges électriques sur ses électrodes et devient brusquement conducteur. Ce champ s'appelle le champ de rupture diélectrique ou de claquage. Cette valeur dépend de beaucoup de facteurs comme la température, la présence d'humidité ou de contaminants, la géométrie, le volume d'isolant ...etc. La rigidité électrique permet de déterminer l'épaisseur minimale d'isolant à utiliser, sous une tension donnée, pour éviter le claquage (passage brusque du courant à travers l'isolant), quand la température augmente, la tension de claquage diminue [14].

### D. La résistivité ( $\rho$ ) et la conductibilité ( $\gamma$ ) électrique :

Les isolants électriques, appelés également diélectrique sont des matériaux dont la résistivité est extrêmement élevée. Elle peut diminuer jusqu'à des valeurs très basses sous l'effet du dopage, de la température, ...etc.

La conductibilité ou la conductivité électrique n'est que l'inverse de la résistivité [15].

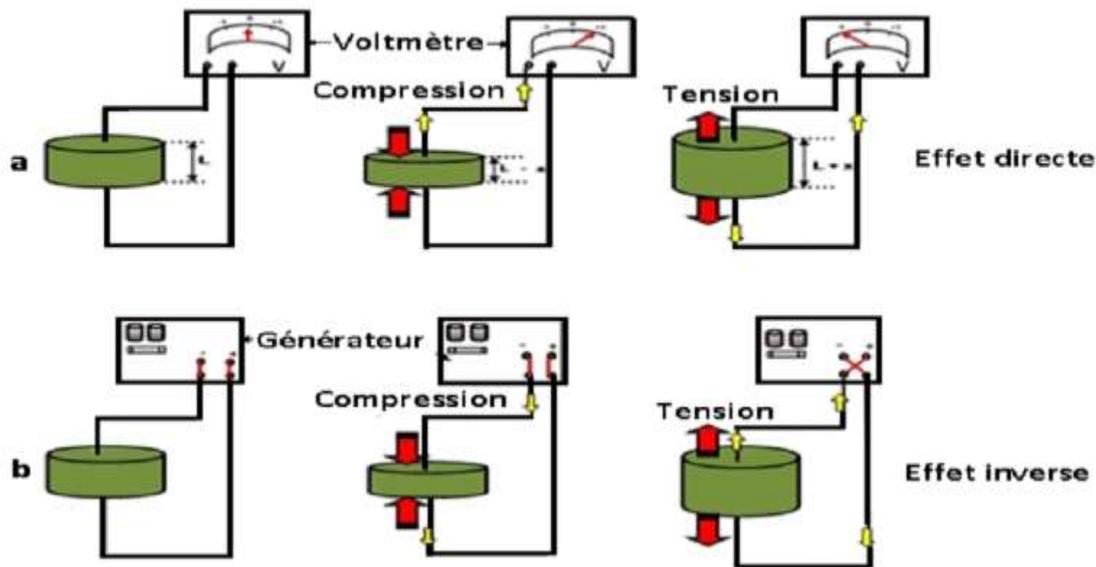
### b) La Piézoélectricité

#### 1. Définition

La piézoélectricité, qui littéralement veut dire pression (piézo signifie pression en Grec) et expliquée par Pierre et Jacques Curie en 1880 [16].

On appelle piézoélectricité, la propriété que possède certains matériaux (cristaux, céramiques, ou polymères), à pouvoir transformer une énergie mécanique en une énergie électrique ou il s'agit d'une polarisation électrique induite par une déformation mécanique (contrainte mécanique), cet effet s'appelle l'effet piézoélectrique direct, [17]. Donc l'effet piézoélectrique direct défini comme étant l'apparition de charges électriques par l'application d'une pression [18]. L'effet réciproque, encore appelé effet piézoélectrique inverse; application d'un champ électrique externe provoque une déformation mécanique du matériau [17]. Ces effets piézoélectriques ne peuvent être observés que sur des corps isolants, [19].

Ce sont les frères **Curie** qui ont observé et expliqué l'effet direct en 1880, mais c'est **Lippmann** qui a déterminé théoriquement l'effet inverse qui est confirmé expérimentalement par les frères **Curie** [17]. L'effet piézoélectrique est schématisé sur la (figure I.4)



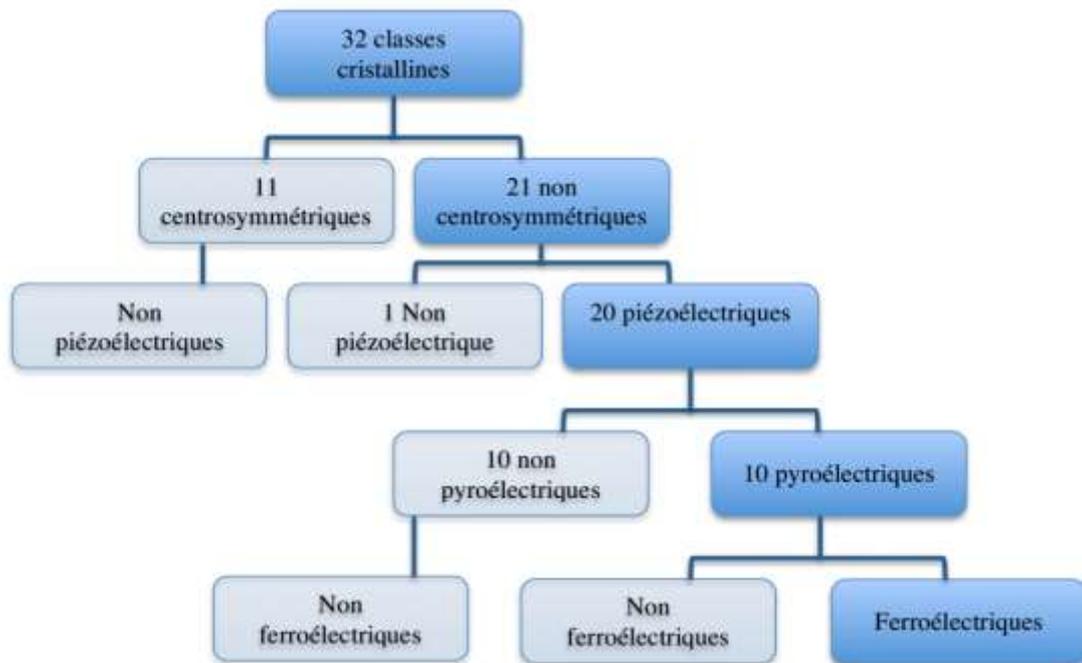
**Figure I.4** : Illustration des effets Piézoélectriques d'un matériau en céramique :

**a) Effet direct b) effet inverse.**

L'effet direct peut être utilisé dans les capteurs, tandis que l'effet indirect est à la base des actionneurs. L'épaisseur de la céramique augmente si le champ électrique appliqué est dans le même sens que le champ électrique de polarisation ( $P$ ). Si l'on inverse le sens du champ électrique, l'allongement change de signe, c'est-à-dire que l'on passe d'une dilatation à une compression. [18].

## 2. La piézoélectricité et la symétrie

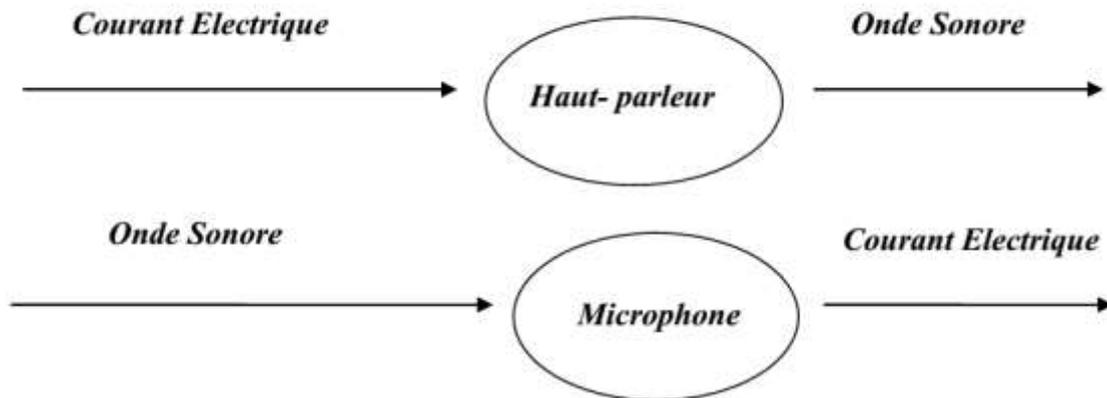
L'effet piézoélectrique dans un matériau est directement lié à sa structure cristalline, Pour qu'un cristal soit piézoélectrique il faut que sa structure soit dépourvue de centre de symétrie. Parmi les 32 classes cristallines existants, 21 ne présentent pas de centre de symétrie, mais parmi celles -ci, 20 seulement sont piézoélectriques [20]. (**Figure. I.5**).



**Figure I.5:** Classes cristallines et propriétés électriques.

### 3. Dispositifs piézoélectriques

Les dispositifs piézoélectriques permettent de convertir une grandeur physique (par exemple un courant électrique) en une autre grandeur physique de nature déférente (par exemple une onde sonore) [21] ce sont des transducteurs (ou des traducteurs). La **figure I.6** en donne deux exemples bien connus.



**Figure I.6** : Les deux effets piézoélectriques, directs et inverses.

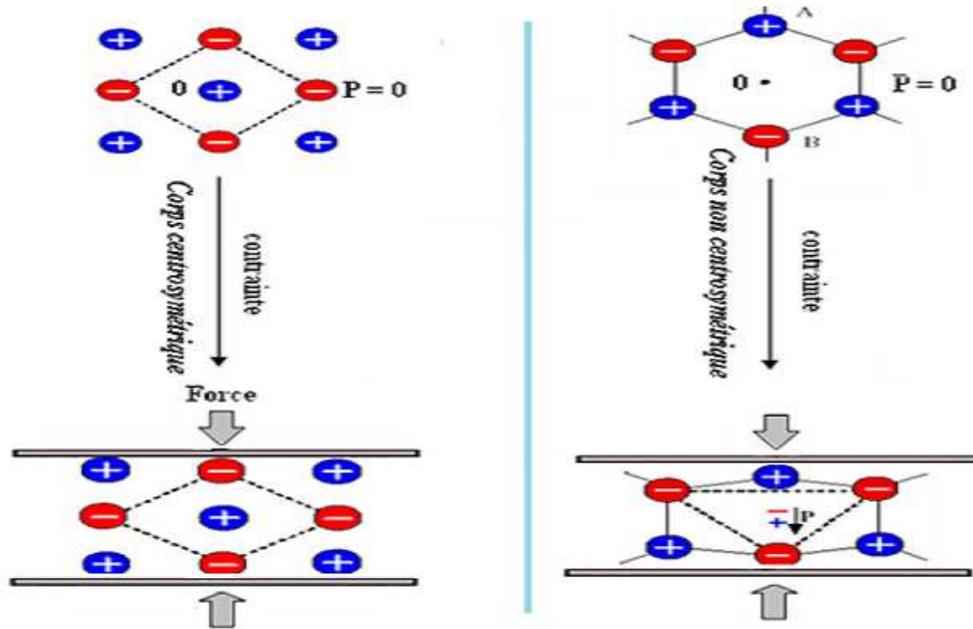
#### 4. Classification des matériaux piézoélectriques

On distingue deux groupes des matériaux piézoélectriques :

- 1) les matériaux naturellement piézoélectriques (quartz, tourmaline...etc)
- 2) les matériaux dits ferroélectriques et qui présentent un phénomène piézoélectrique après polarisation [22].

#### 5. Origine de la piézo-électricité

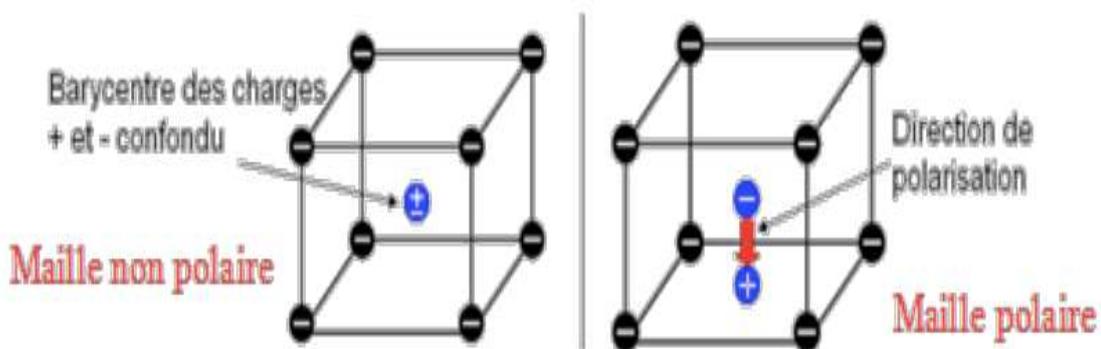
Dans les solides cristallins, la piézoélectricité est directement liée à la symétrie des cristaux et se manifeste par une polarisation de la maille. Ce moment dipolaire est créé par la séparation du centre de gravité des charges positives et de celui des charges négatives, suite aux déformations sous l'action de contrainte. Les propriétés de symétrie des cristaux ont une importance fondamentale pour l'existence ou non de la piézoélectricité. Tout corps présentant un centre de symétrie ne peut être piézoélectrique alors que les cristaux ne possédant pas de centre de symétrie peuvent l'être (**figure I.7**).



**Figure I.7:** Représentation schématique de l'apparition de la piézoélectricité[23].

### c) La pyroélectricité

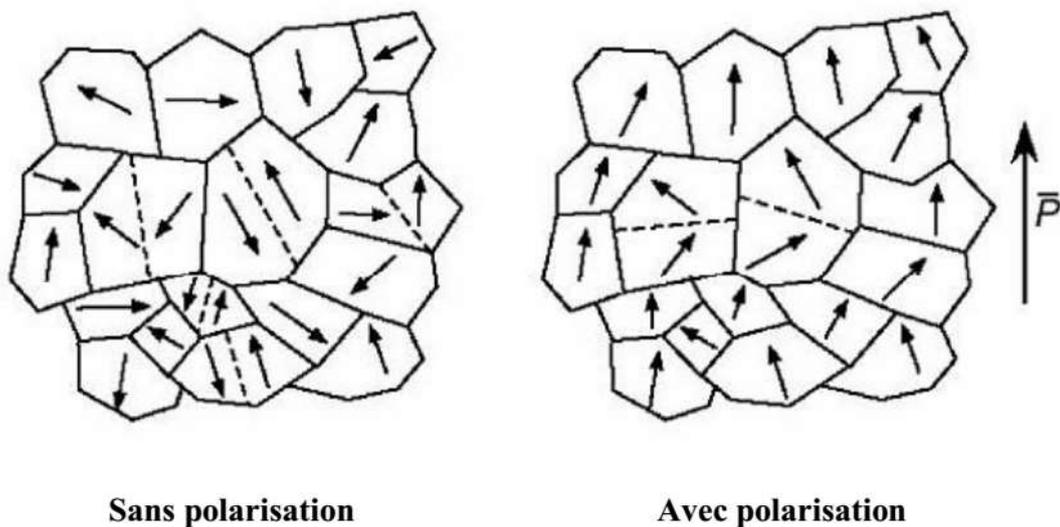
L'effet pyroélectrique a été nommé par J.P. Glusker, c'est le développement des charges électriques sur les surfaces de certains cristaux non centrosymétriques et optiquement actifs qui possèdent un axe polaire dans leurs réponses à un changement de température, les matériaux pyroélectriques sont polaires car ils présentent une polarisation spontanée. L'intensité de cette polarisation est directement dépendante de la température, selon une loi monotone qui stipule que tout changement de la température du cristal entraîne l'apparition ou la disparition des charges électriques sur les faces du cristal, perpendiculaires à l'axe polaire et donne donc naissance à un courant mesurable dans un circuit extérieur [24].



**Figure I.8:** Représentation simplifiée d'une maille non polaire et d'une maille polaire

#### d) La ferroélectricité

La ferroélectricité forme un sous-groupe de la pyroélectricité comme est montré dans la **figure I.9**, la direction de polarisation d'un cristal ferroélectrique varie en fonction du champ électrique, elle peut être simplement réorientée voir même s'inverser si le champ est suffisamment intense [25]. La plupart des matériaux ferroélectriques sont fabriqués sous forme de céramique poly-cristalline ou sous forme des couches minces mais il est possible d'obtenir ces matériaux sous forme de monocristaux par des techniques plus coûteuse [26]. Les céramiques poly-cristallines sont composées par des grains et joints des grains, un grain est composé par des domaines, chaque domaine peut avoir des dipôles orientés dans la même direction, chaque domaine présente donc une polarisation spontanée, deux domaines adjacents possèdent des directions de polarisation différentes définies par la symétrie cristalline et sont séparés par une frontière appelée mur de domaine [27].



**Figure I.9:** Évolution des orientations des domaines ferroélectrique sous l'effet d'un champ électrique [28].

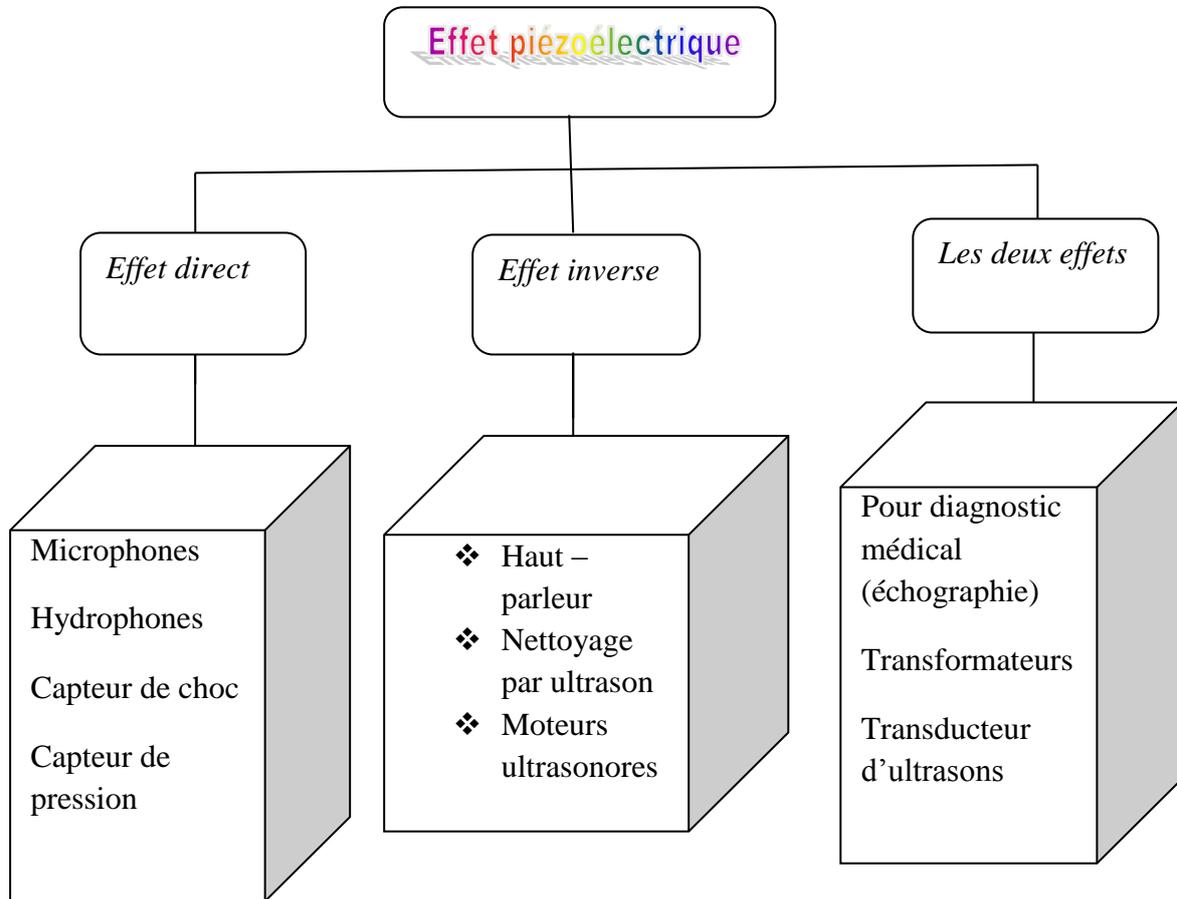
#### e) L'élasticité

Le module de Young (module d'élasticité) traduit la rigidité d'un matériau, c'est-à-dire la propriété qu'à un matériau à se déformer de façon élastique réversible sous l'action d'une contrainte, sa formule est donnée par la relation:  $E = (\text{Contrainte} / \text{Déformation}) \text{ (N/m)}$

La grandeur du module de Young dépend de l'intensité des liaisons atomiques [29].

### II.4. Domaine d'application des céramiques piézoélectriques

Les céramiques piézoélectriques sont largement utilisées dans de nombreux domaines d'applications, car il est possible d'exploiter soit l'effet direct, soit l'effet inverse, ou les deux effets comme le montre la **figure I.10**.



**Figure I.10** : Applications des matériaux piézoélectriques [30].

### III. Les Solutions solides

#### III.1. Définition

Par analogie aux solutions liquides, on parle également de solutions mais solide, la notion de solution solide est une notion thermodynamique, c'est un mélange de corps purs formant un solide homogène ; on peut ajouter un métal à un autre ou le remplacer par un autre sans modifier la structure, c'est-à-dire que les deux métaux vont entrer en solution solide totale formant une phase.

#### III.2. Types des solutions solides

Dans le cas général, la solution solide d'un solide cristallin se fait par deux mécanismes :

### III.2.1. La substitution :

Les atomes étrangers prennent la place des atomes natifs du cristal.

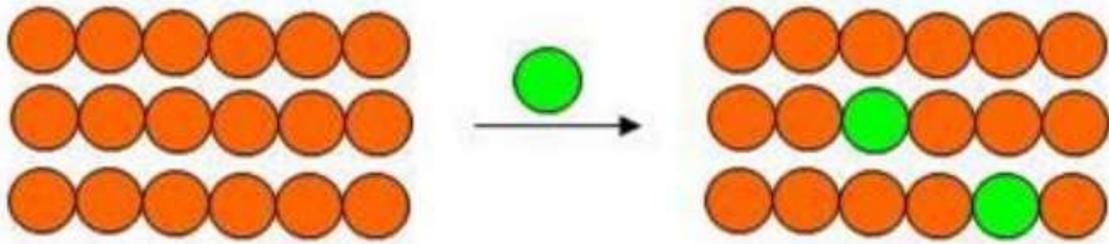


Figure I.11: Solution solide de substitution.

### III.2.2. L'insertion :

Les atomes étrangers se glissent entre les atomes natifs, dans des sites dits « interstitiels ». Ces mécanismes furent particulièrement étudiés par *William Hume-Rothery* sur les alliages d'argent, de cuivre et de fer. [31].

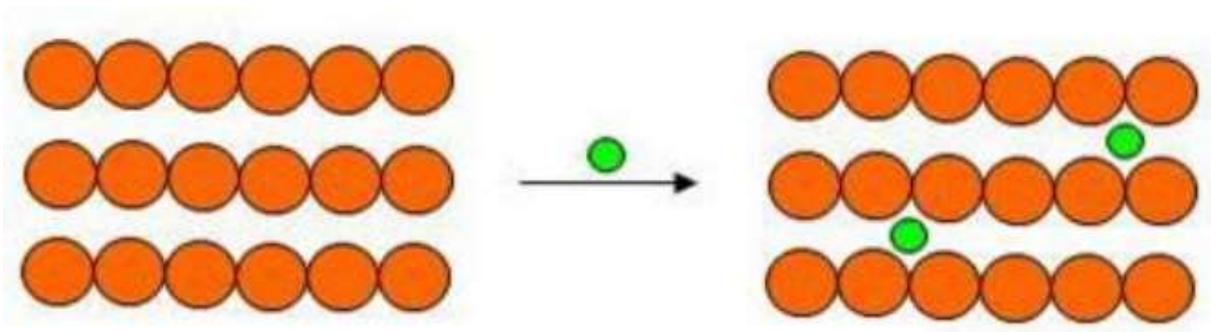


Figure I.12: solution solide d'insertion.

### III.3. Les conditions de formation d'une solution solide

#### a) Règles empiriques de *HUME-ROTHERY*

Les **règles de Hume-Rothery**, du nom de William Hume-Rothery qui les a énoncées la première fois, donnent les conditions de base pour obtenir un alliage homogène avec solubilité totale à l'état solide (c'est-à-dire une solution solide). Il y a deux ensembles de règles, l'une pour les solutions solides de substitution et l'autre pour les solutions solides interstitielles.

#### b) Règle des 15%

Pour qu'un élément « **B** » ait une solubilité importante dans un élément « **A** », il faut que la taille des atomes **B** ne diffère pas de plus de **15%** de celle des atomes **A** soit :

$\Delta R/R \leq 15\%$  où  $\Delta R$  est la différence des rayons ionique ( $R_B - R_A$ ) et **R** le rayon ionique du plus gros cation.

Donc la solubilité des atomes est en fonction de leurs tailles. Ainsi les différents types de solutions solides de substitution rencontrées sont résumés dans **le tableau I.1** :

**Tableau I.1** : les différents types de solutions solides de substitution

$\Delta R/R$	Types de solution solide
0-15%	Solution solide totale
15-30%	Solution solide limitée
>30%	Solution solide faible ou inexistante

#### IV. Généralités sur la structure pérovskite

##### IV.1. Description de la structure pérovskite

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 Petrovski, un minéralogiste russe. [32], Les premières pérovskites synthétisées ont été produites par Goldschmidt (1926) de l'Université d'Oslo (Norvège), ce qui a conduit à l'emploi du terme pérovskite comme une description d'une classe de composés qui partagent la même formule générale que  $\text{CaTiO}_3$ .

Ce terme structural « pérovskite » a été étendu à toute une famille de composés, pouvant être identifiés à partir de la formule générale  $\text{ABX}_3$ , pour laquelle A est un alcalin, un alcalino-terreux ou une terre rare, B un métal de transition et X représente l'oxygène, le soufre ou un halogène. Dans la suite de ce manuscrit, nous nous limiterons aux composés oxydes de formule générale  $\text{ABO}_3$  [33].

De nombreux oxydes fonctionnels cristallisent dans cette structure pérovskite de formule générale  $\text{ABO}_3$ , par exemple  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$  et  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  adoptent cette structure, de même que des fluorures  $\text{ABF}_3$ , et des sulfures  $\text{ABS}_3$  [34].

➤ **La maille prototype contient une seule molécule  $\text{ABO}_3$  avec :**

- **A** : un cation de grand rayon ionique (ex :  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , ...) avec douze anions d'oxygène comme proches voisins (coordination égal à 12).
- **B** : un cation de rayon ionique plus faible (ex :  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ...), de valence plus grande entourée par six anions d'oxygène comme proches voisins (coordination égale à 6).
- **O** : est l'ion d'oxygène, possédant dans cette structure six proches voisins (4 cations du type A et 2 du type B).

La structure pérovskite idéale présente une maille cubique simple dans le groupe d'espace  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$  où:

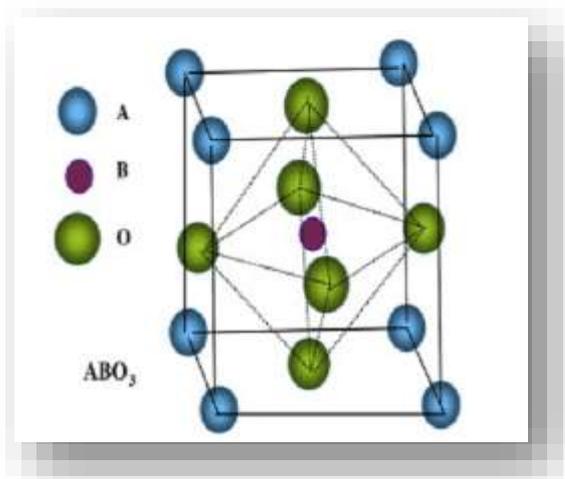
- Les atomes A occupent les sommets des cubes.
- Les atomes B occupent les centres des cubes.
- Les atomes d'oxygène O occupent la face des cubes.

On peut également obtenir le même réseau par une répétition de structure cubique où les atomes A occupent le centre du cube, les atomes B les sommets et les atomes d'oxygènes le milieu des arêtes du cube [35].

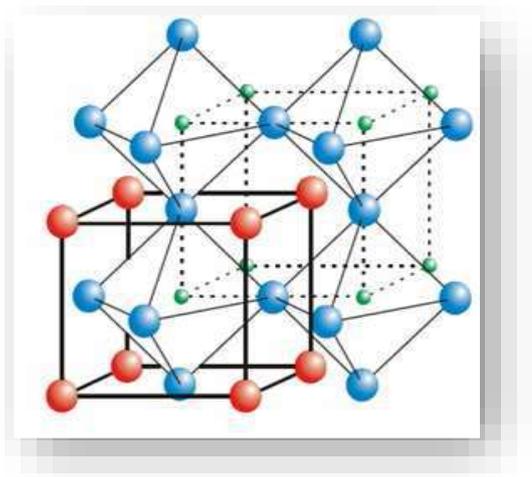
**On distingue généralement deux types de structures pérovskites suivant l'occupation des sites A et B :**

#### IV.1.1. Les pérovskites simples :

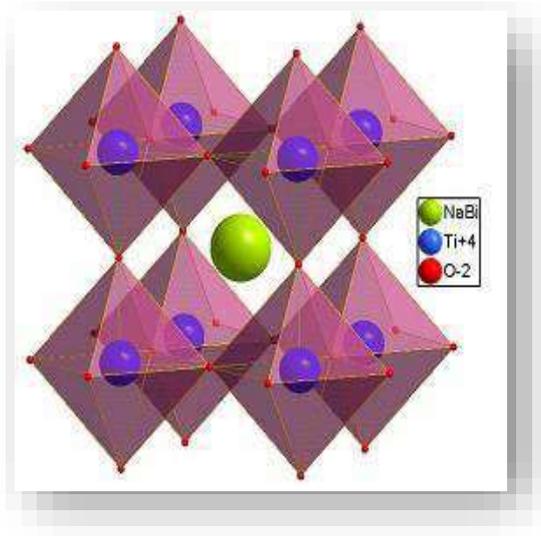
Ce sont les structures  $\text{ABO}_3$  dont les sites A et B sont occupés respectivement par un seul type de cation ( $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{KNbO}_3$ ,  $\text{NaTaO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3$ ,...).



**Figure I.13** : Maille élémentaire de la structure pérovskite  $ABO_3$ .



**Figure I.14** : Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres  $BO_6$



**Figure I.15** : Structure pérovskite prototype cubique du BNT.

#### IV.1.2. Les pérovskites complexes :

Ce sont les structures  $ABO_3$  dont l'un des sites A ou B est occupé par différents types de cations (Pb)  $Mg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ ,  $Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ ,  $(Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3, \dots$  [36].

La **figure I.13**, est une représentation de la maille pérovskite cubique avec le A 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.14**) [30].

Les substitutions par des atomes de tailles différentes sur les sites A et/ou B entraînent l'apparition de distorsions dans la maille.

#### IV.2. Condition de stabilité de la structure pérovskite :

Dans le cas de la structure idéale, ou structure prototype, tous les ions sont tangents entre eux. Les octaèdres  $BO_6$  sont donc parfaitement réguliers et forment un réseau tridimensionnel cubique sans déformation. Cependant, le degré de symétrie de la structure pérovskite peut être abaissé en fonction des ions constitutifs. Dans cette étude, l'anion utilisé sera toujours  $O^{2-}$  et ce sont donc les cations A et B qui vont avoir un impact sur la symétrie de la structure. Ainsi, la stabilité de la pérovskite dépend de trois facteurs, il doit satisfaire trois types de conditions [37] :

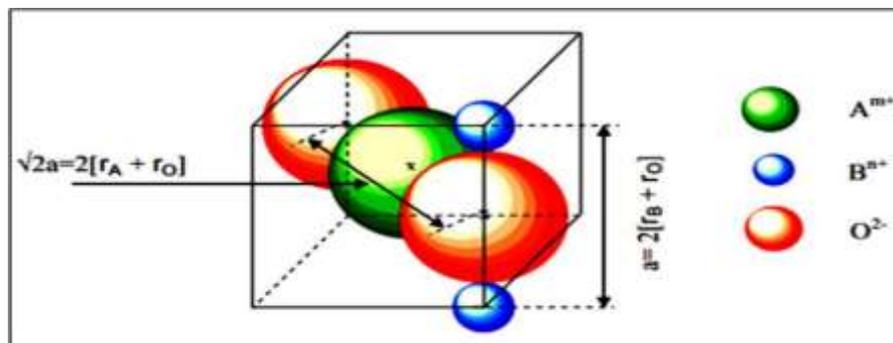
##### IV.2.1. Facteur de tolérance t (Goldschmidt)

En considérant les ions comme des sphères rigides, il est possible, dans une structure pérovskite idéale, de relier le paramètre de la maille cubique aux rayons ioniques par la relation:  $a = 2R_{O} + 2R_{B} = (2R_{O} + 2R_{A}) / \sqrt{2}$ . Les deux relations sont expliquées sur la figure I.16.

$$\frac{(R_{O} + R_{A})}{\sqrt{2} \times (R_{O} + R_{B})} = 1$$

Dans le cas idéal, il est donc possible d'écrire :

$(R_{O} + R_{A}) = \sqrt{2} \times (R_{O} + R_{B})$ , ou encore : Où  $R_{A}$ ,  $R_{B}$  et  $R_{O}$  sont respectivement les rayons ioniques des atomes A (en coordination 12), B (en coordination 6) et O



**Figure I.16** : Les distances qui lient le paramètre de maille de la pérovskite cubique  $ABO_3$  aux rayons ioniques.

Généralement, les rayons des ions A, B et O ne correspondent pas aux dimensions idéales de la structure prototype et un facteur de tolérance  $t$ , nommé facteur de Goldschmidt [38], a été ajouté tel que : Ce facteur géométrique décrit l'écart à l'idéalité de la pérovskite obtenue et implique alors une déformation de la structure. Pour une structure idéale, la valeur du facteur de Goldschmidt,  $t$ , est l'unité. Expérimentalement, la structure pérovskite est considérée comme stable pour  $0,75 \leq t \leq 1,06$  (Tableau I.2). Cet intervalle permet donc de varier les compositions, notamment au niveau des cations utilisés.

**Tableau I.2 :** Evolution des structures cristallines en fonction de  $t$ 

$t \leq 0.75$	$0.75 \leq t \leq 1.06$			$t > 1.06$
<i>Ilménite</i>	$0.75 < t < 0.96$ <i>Distorsion orthorhombique</i>	$0.96 < t < 0.99$ <i>Distorsion rhomboédrique</i>	$0.99 < t < 1.06$ <i>Cubique</i>	<i>Hexagonal</i>

**IV.2.2. Ionicité des liaisons anions-cations :**

La différence d'électronégativité entre les ions d'une structure pérovskite  $ABO_3$  permet d'avoir un aperçu de la stabilité de la structure. La structure pérovskite est d'autant plus stable que les liaisons mises en jeu (cation-anion) présentent un fort caractère ionique [39]. L'ionicité des liaisons peut se calculer par la formule suivante:

$$\bar{\chi} = (\mathbf{X}_A - \mathbf{0}) + (\mathbf{X}_B - \mathbf{0})/2$$

$(\mathbf{X}_A - \mathbf{0})$  et  $(\mathbf{X}_B - \mathbf{0})$  sont respectivement les différences d'électronégativité entre A et O, B et O.

**IV.2.3. Critère d'électro-neutralité**

Pour former un oxyde de structure pérovskite, un couple ( $A^{m+}$ ,  $B^{n+}$ ) donné doit satisfaire à un certain nombre de spécifications, la somme des nombres d'oxydation m et n des cations doit être égale à +6 pour que la charge du composé soit globalement nulle. Pour les systèmes simples d'oxyde  $ABO_3$ , la classification suivante peut être faite, sur la base des valences cationiques:

$$[1 + 5] = A_{\text{I}}B_{\text{V}}O_3, \text{ exemple: } KTaO_3$$

$$[2 + 4] = A_{\text{II}}B_{\text{IV}}O_3, \text{ exemple: } CaMnO_3$$

$$[3 + 3] = A_{\text{III}}B_{\text{III}}O_3, \text{ exemple : } LaCoO_3$$

**IV.3. Défauts dans la structure pérovskite**

Les défauts en matériaux pérovskites peuvent résulter de l'insuffisance de cation dans les sites de A ou de B aussi bien que de l'insuffisance et/ou excès de l'oxygène. Avant de détailler ce point, un aperçu général sur les défauts ponctuels dans les cristaux sera nécessaire.

## V. Les zircono-titanate de plomb(PZT)

### V.1. Définition:

Les premiers matériaux piézoélectriques à base de zircono – titanates de plomb notés PZT ont été élaborés dès 1954[29-40] par Jaffe, Roth et Manzello. [36] Ils se sont répandus très rapidement car leurs propriétés supplantent de loin celles de toutes les autres familles de composés. Les PZT sont préparés à partir d'un mélange binaire de  $\text{PbTiO}_3$  (ferroélectrique) et de  $\text{PbZrO}_3$  (anti ferroélectrique) [29-40]. Il faut savoir que ce mélange est miscible en toutes proportions. Le produit de ce mélange  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}, \text{Ti}_x)\text{O}_3$  a des caractéristiques piézoélectriques et diélectriques nettement supérieures à celles des composés initiaux [41].

Les propriétés de ces PZT sont optimales au voisinage de  $\text{PbZrO}_3$  52 % /  $\text{PbTiO}_3$  48 %, rapport qui correspond à la transition de phase entre deux systèmes cristallographiques [42].

### V.2. Les avantages et les inconvénients des céramiques PZT

Les avantages des céramiques PZT peuvent être regroupés comme suit :

- ✓ Les céramiques PZT sont caractérisées par le coût abordable et peuvent être obtenues sous différentes formes.
- ✓ Les PZT peuvent supporter des déformations beaucoup plus grandes que la plupart des autres céramiques, c'est pourquoi on peut obtenir la même puissance, avec un cristal de plus faible volume.

À cause de tous ces avantages, le PZT (titanate de zirconate de plomb) est très utilisé dans les équipements ultrasonores du commerce. De plus, il peut être façonné à volonté, que ce soit sous forme de disques, de tubes ou de blocs.

Le principal désavantage d'une céramique PZT réside dans son impédance acoustique très élevée par rapport à d'autres matériaux piézo-électriques. Elles sont donc plus difficiles à coupler aux autres matériaux[43].

## VI. Les matériaux piézoélectriques sans plomb

Les matériaux piézoélectriques sans plomb sont classés dans des catégories différentes selon leur structure [44] et présentent des bonnes propriétés piézoélectriques. Actuellement la famille des matériaux à structure pérovskite est la plus prometteuse au niveau des matériaux piézoélectriques [45].

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

### VII.1. Historique

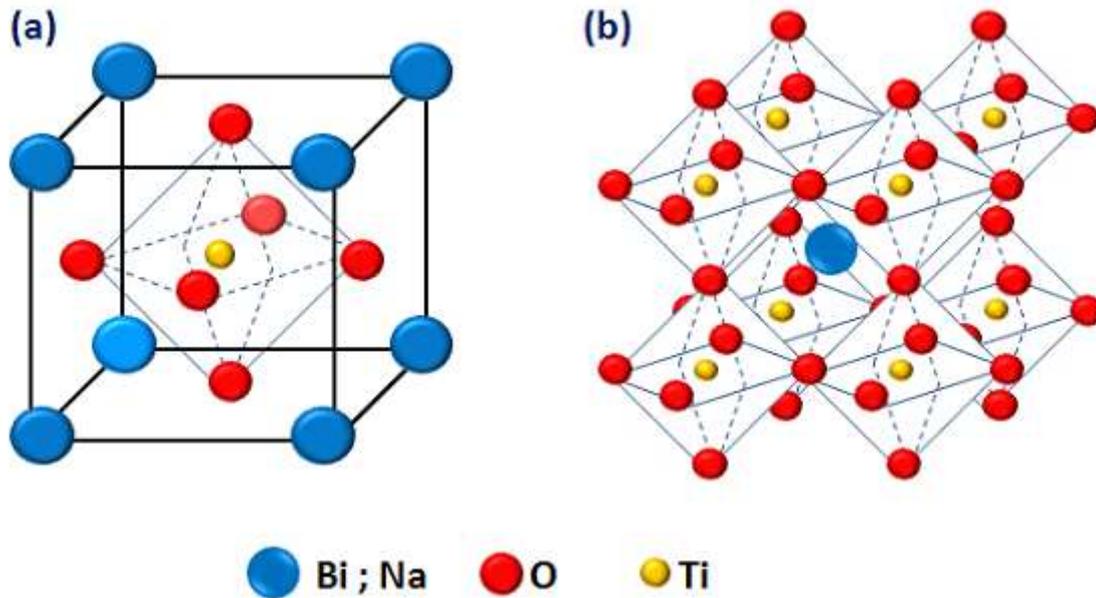
Depuis quelques années, la tendance à la protection de l'environnement a entraîné la recherche de nouveaux types de matériaux Ferro-piézoélectriques, sans plomb ou à faible teneur en cet élément, susceptibles d'aboutir à des nombreuses applications sous forme de céramiques massives en remplacement de la famille des céramiques à base de plomb ( $\text{PbZrTiO}_3$ (PZT)). [46, 47,48].

En 1956, une équipe soviétique a remplacé les ions  $\text{Pb}^{2+}$  avec des ions  $\text{Bi}^{3+}$  et  $\text{Na}^+$  dans la structure pérovskite de PZT, pour former le  $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$  (BNT). En 1961, **Smolensky et al.** ont rapporté que ces céramiques (BNT) possèdent des propriétés ferroélectriques [49] [50].

Entre 1962 et 1970, il y a eu très peu d'activité dans le domaine de BNT, seulement cinq articles sur ces matériaux sous forme de céramique [51]. Les nouvelles directives portant sur la toxicité du plomb ont néanmoins provoqué un regain d'intérêt dans le domaine de BNT comme un matériau ferroélectrique sans plomb.

### VII.2. Structure

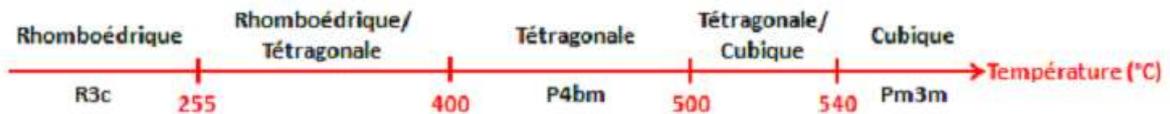
Le BNT a une structure pérovskite complexe, où les ions  $\text{Bi}^{3+}$  et  $\text{Na}^+$  occupent le site A, tandis que l'ion  $\text{Ti}^{4+}$  occupe le site B de la cellule pérovskite ayant la formule générale  $\text{ABO}_3$ [52] [(les sommets du cube) sont occupés aléatoirement par un atome de Bismuth (Bi) ou un atome de Sodium (Na), le site B (le centre du cube) est occupé par le Titane (Ti) et les atomes d'Oxygène (O) sont placés au centre des faces. Ces atomes d'Oxygène forment des sites octaédriques au centre desquels on trouve les atomes de Titane. Les sites octaédriques sont reliés entre eux par les sommets ; leur arrangement géométrique forme des cubes au centre desquels on trouve les atomes de Sodium et de Bismuth.] [53].(Figure I.17)



**Figure I.17 :** (a) Structure pérovskite de BNT ; (b) réseau tridimensionnel formé par les octaèdres  $BO_6$ .

### VII.3. Evolution de la structure cristalline du BNT en fonction de la température

Il a au moins deux transitions de phase structurale entre la température ambiante et la température de frittage [54] [55] [56] [57] [58]. Il existe donc trois variétés polymorphiques (plusieurs formes) de BNT: une rhomboédrique, une tétragonale et une cubique. Cependant, à ce jour, un consensus concernant le nombre précis de transitions de phase n'a pas encore été établi [59]. La figure I.18 présente ces transitions de phase et les paramètres des mailles correspondantes.



**Figure. I.18:** Représentation de différentes transitions de phases de BNT avec les paramètres de maille correspondants.

Une étude réalisée par **Jones et al.** [54] à l'aide de la diffraction des neutrons sur poudre ont montré que la phase est purement rhomboédrique jusqu'à 255 C°. Une région de phase mixte rhomboédrique / tétragonale a été trouvée entre 300 C° et 320 C°. La gamme de température de la région de phase mixte est indéterminée en raison des données incomplètes. De 400 C° à 500 C°, une phase tétragonale pure a été identifiée. Enfin, une seconde région

mixte tétragonale / cubique a été observée entre 500 C° et 540 C°. Au-delà de cette température de 540 C° la structure devient cubique.

#### **VII.4. Influence de la composition**

Le petit écart dans la composition au niveau du site A ( $\text{Bi}^{3+}$  et  $\text{Na}^+$ ) a influencer sur la structure cristalline, la microstructure et les propriétés piézoélectriques du matériau. Un excès au niveau du site A (Na et Bi) améliore les constantes piézoélectriques et diminue la permittivité et les pertes diélectriques [60]. La déficience en Na ou l'excès en Bi dans la composition de départ améliore le coefficient piézoélectrique, mais diminue la température de dépolarisation et la taille des grains de céramique [61] [62] [63].

#### **VII.5. Inconvénients de BNT**

Le principal inconvénient de BNT réside dans l'existence de fuites diélectriques importantes, expliquant les problèmes généralement rencontrées lors du processus de polarisation du matériau. Les forts courants de fuite observés peuvent en effet résulter de la vaporisation du bismuth et donc de la création de lacunes d'oxygènes, qui conduisent à l'ancrage des parois de domaines ferroélectriques [64,65].



# Chapitre 2

## Les techniques de synthèses et caractérisations



## I. Introduction

Ce chapitre est réservé premièrement à la définition des différents réactifs utilisés au cours de ce travail, ainsi que leurs différentes propriétés. Puis on expose en deuxième lieu les techniques de synthèse et de mise en forme employées lors de la préparation des céramiques de structure pérovskite par voie solide (céramique), (Molten Salt). Ensuite dans le but de contrôler et comprendre l'influence de la méthode de synthèse sur la structure cristallographique de composé étudié, différentes techniques de caractérisation physico-chimiques ont été effectuées ; ces derniers permettant d'explorer ses propriétés chimiques, structurales, microstructurales. Les techniques sont présentées dans l'ordre suivant : la spectroscopie infrarouge (IR) à Transformée de Fourier, la Microscopie électronique à Balayage (MEB).

## II. Les Réactifs:

### 1. Les oxydes et carbonates de bases :

#### a. L'oxyde de bismuth ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) :

Le bismuth est un élément chimique lourd, de symbole Bi et de numéro atomique 83 appartenant au groupe V-A. C'est un sous-produit de l'extraction minière du plomb, du cuivre, de l'étain, de l'argent et de l'or. Il se présente sous forme d'un métal blanc légèrement rosé, cristallin, fragile et relativement lourd, de densité 9,78. Sa résistance électrique est très élevée pour un métal augmentant fortement avec le champ magnétique, Il présente quatre degrés d'oxydation différents : les degrés II, III, IV, et V avec respectivement  $\text{Bi}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{4+}$  et  $\text{Bi}^{5+}$ , dont le degré le plus stable est +III. Se présente sous forme de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

Il existe par conséquent un grand nombre de structures d'oxydes différents avec des compositions mixtes de degrés d'oxydation (Tableau 4)[1].

**Tableau II.1:** Différents degrés d'oxydation du bismuth et les oxydes correspondants [1].

<i>Nombre d'oxydation</i>	<i>Composé stœchiométrique</i>
<b>+II</b>	$\text{BiO}$
<b>+III</b>	$\text{Bi}_2\text{O}_3$
<b>+III, +V</b>	$\text{Bi}_4\text{O}_7$
<b>+IV</b>	$\text{Bi}_2\text{O}_4$
<b>+V</b>	$\text{Bi}_2\text{O}_5$

### b. Carbonate de sodium $\text{Na}_2\text{CO}_3$

C'est une poudre granuleuse de couleur blanche, inodore et la masse molaire de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  est égal à 105,99g/mol et de Point de fusion à  $851\text{C}^\circ$ . Il est Soluble dans l'eau (28.5%). Insoluble dans l'alcool. Lorsqu'il est chauffé jusqu'à décomposition, le carbonate de sodium anhydre dégage des vapeurs toxiques de monoxyde et dioxyde de carbone[2].

### c. L'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) :

Parmi les produits non toxiques les plus utilisés dans le monde est un semi-conducteur qui existe sous différentes formes cristallographiques; le rutile, l'anatase, la brookite ainsi qu'un grand nombre de phases pouvant être obtenues sous hautes pressions. L'oxyde de titane est un pigment blanc le plus utilisé qui remplace le blanc de plomb. Il est obtenu à partir du minerai du titane[3].

## 1. Caractérisation atomiques :

**Tableau II.2 :** Paramètres cristallins des différentes structures de  $\text{TiO}_2$ [4].

Elément	Rayon atomique (nm)
O	0.066 (covalent)
Ti	0.146 (métallique)

Elément	Rayon ionique (nm)
$\text{O}^{(2-)}$	0.14
$\text{Ti}^{(4+)}$	0.064

## 2. Propriétés physiques et thermiques:

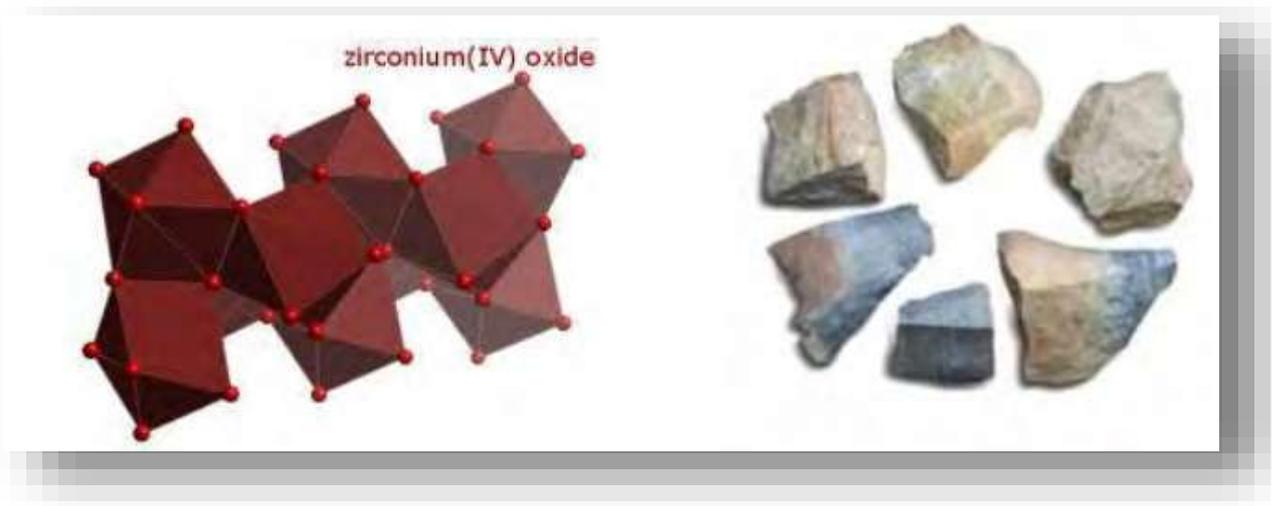
- Densité ( $\text{g.cm}^{-3}$ ): 4.05
- Conductivité thermique: à  $20\text{C}^\circ$  ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) : 2.5-5.0
- Expansivité thermique: à  $20-1000\text{C}^\circ$  ( $10^6\text{K}^{-1}$ ) : 8-10
- Point de fusion :  $1850\text{C}^\circ$
- Constante diélectrique : 80-100
- Résistivité volumique : à  $25\text{C}^\circ$  ( $\Omega.\text{Cm}$ ) : 1013-1018[5].

#### d. Oxyde de Zirconium (Zircon) $ZrO_2$

Un poudre blanche amorphe,  $ZrO_2$ , dérivé du zirconium et se trouve aussi naturellement, utilisé principalement dans les pigments, les réfractaires et les céramiques. Différentes puretés de  $ZrO_2$  entre : 98 et 99,8% de couleur blanc et aussi noire /gris[6]. Il présente une bonne dureté, une bonne résistance au choc thermique et à la corrosion, une conductivité thermique basse et un coefficient de frottement bas[7].

##### A. Propriétés chimiques et physiques :

- La formule brute:  $ZrO_2$
- La masse molaire:  $123,22 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- $T^\circ$  fusion:  $2700 \text{ C}^\circ$
- Point d'ébullition :  $5500 \text{ C}^\circ$
- La densité:  $5,7 \text{ g/cm}^3$
- Structure tétragonale [6].



**Figure II.1** : la structure d'Oxyde de Zirconium  $ZrO_2$ .

#### e. L'oxyde de niobium ( $Nb_2O_5$ )

L'oxyde de niobium, cristallisé ou non, a potentiellement un grand intérêt en catalyse hétérogène. Est de symétrie orthorhombique ( $Pbam$ ) possédant les paramètres de maille

$a = 6,1750$  ;  $b = 29,1750$  ;  $c = 3,9300$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ .

En effet, il est connu que l'acide niobique (oxyde de niobium hydraté amorphe) est actif pour de nombreuses réactions catalysées par une acidité de Brønsted forte[8].

### f. L'oxyde de zinc (ZnO)

L'oxyde de zinc de formule « ZnO » est un semi-conducteur à gap direct à température ambiante, la valeur du gap électronique de ZnO pur est d'environ 3,37 eV [9]. L'oxyde de zinc ZnO, se présente à l'état solide sous l'aspect d'une poudre inodore de couleur blanc cassé à jaune pâle. En tant qu'oxyde, il présente certains avantages comme le fait d'être ni combustible ni explosif en cas d'incendie [10].

## 2. Les dopants :

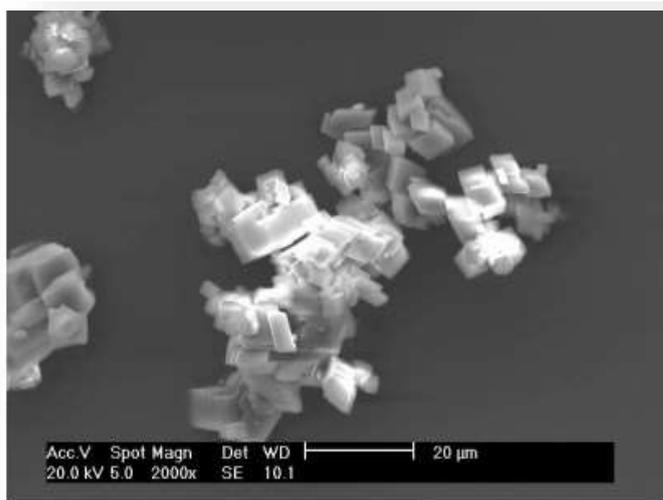
### 1. Le carbonate de calcium (CaCO<sub>3</sub>)

La poudre de calcite fournie par Fluka (pureté 99.0% ; masse molaire 100.09 g/mol). Le CaCO<sub>3</sub> anhydride pur se trouve à l'état naturel sous trois formes cristallines; la calcite, l'aragonite et la vaterite. La calcite de structure rhomboédrique est thermodynamiquement la forme la plus stable à la température ambiante et sous pression normale, suivie de l'aragonite et puis de la vaterite qui est la phase la plus instable. La calcite rentre dans plusieurs applications industrielles comme son utilisation en peintures.

La calcite est un isolant à bon prix revient, la largeur de sa bande d'énergie interdite « the gape » varie typiquement entre  $6.0 \pm 0.35$  eV [11].

La calcite a également des propriétés diélectriques importantes qui l'ont destiné à certaines applications dans les radars fixés au sol [12].

Une observation par microscopie électronique à balayage de la poudre de carbonate de calcium (**figure II.2**) montre une morphologie constituée de petits "cubes" agglomérés. Il s'agit en fait de rhomboèdres de quelques microns, témoignant de la structure cristalline rhomboédrique du matériau. Les agglomérats ont des dimensions très variables. Les plus gros peuvent atteindre des tailles de l'ordre de 50 µm [13].



**Figure II.2:**Micrographie MEB de la poudre de carbonate de calcium.

### 3. Les catalyseurs :

#### A. Le Chlorure de sodium

NaCl sont des Cristaux blancs, inodores, de saveur salée Non explosif Non inflammable  
 Température de fusion : 801C° Température d'ébullition : 1413 C° Formule brute : NaCl  
 Masse Molaire : 58,44 g/mole<sup>-1</sup> Origine : Produit naturel (sel gemme, sel marin) Constituant des poussières de l'Air.

#### Usages :

- Matières premières (Soude, Chlore et dérivés...).
- Milieu réactionnel.
- Milieu pour électrolyse (sel fondu)[14].

#### B. Le chlorure de potassium :

Le chlorure de potassium, KCl, est connu depuis longtemps, en raison de la facilité avec laquelle on peut l'extraire du sol. KCl est un constituant Commun des sels minéraux de potassium à partir desquels on l'obtient par volatilisation (évaporation). Il se présente sous la forme d'un solide blanc. On le trouve dans le commerce sous forme de poudre très fine. Communément appelé chlorure de potasse ou muriate de potasse.

#### Propriétés chimiques et physiques :

- La formule brute : KCl
- La masse molaire:74.55g/mole<sup>-1</sup>
- La densité: 1.98 g/cm<sup>3</sup> a 300K°,
- ✓ La température de fusion:776C° [15].

### III. Synthèse des poudres :

Des nombreuses voies de synthèse existent pour la formation de la structure des oxydes mixtes (pérovskite, pyrochlore,...). Le choix d'une de ces voies dépend de l'utilisation de ces oxydes car il affecte directement la morphologie du solide et donc ses propriétés [16].

Les trois voies de synthèse habituellement considérées pour produire des poudres céramiques oxydes sont les procédés physiques, chimiques et mécaniques.

Les synthèses par **voie mécanique** conduisent bien souvent à des poudres de pureté limitée en raison de l'usure des outils de broyage (jarres et billes).

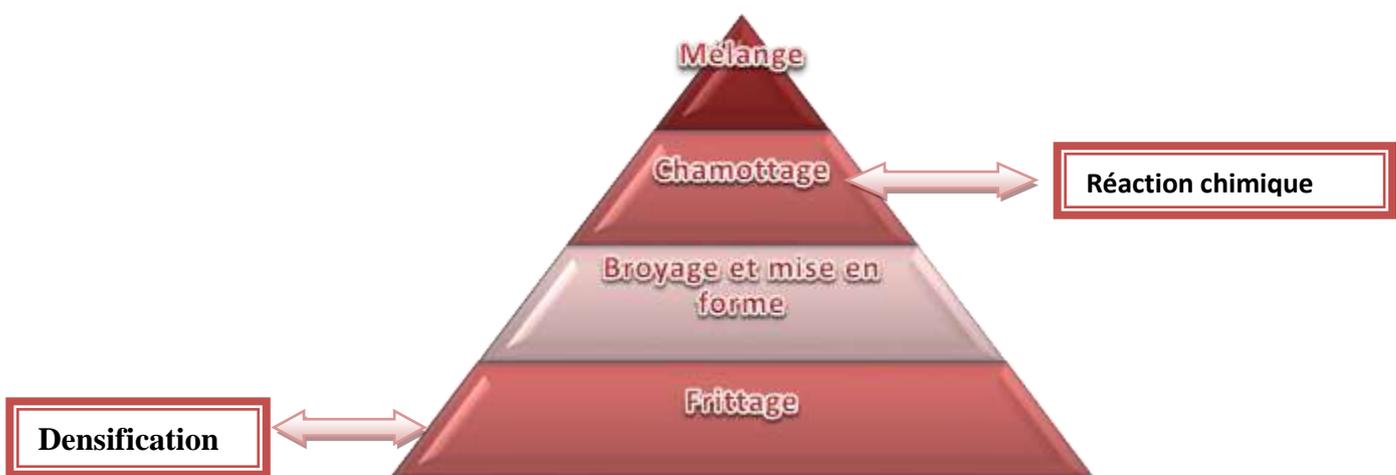
Quelques méthodes par **voie physique** [17, 18] ont été développées pour la synthèse d'oxydes de terre-rare, notamment  $Y_2O_3$ . Cependant, ces méthodes, plus difficiles à mettre en œuvre que celles des voies chimiques ou mécaniques, sont rarement employées.

Les synthèses par **voie chimique** peuvent être de deux types : la voie solide (ou chamottage) et la voie humide. [19-20].

La technique choisie pour synthétiser et élaborer notre matériau piézoélectrique sans plomb de type BNT c'est la méthode traditionnelle ou par réaction à l'état solide, et la méthode de Molten Salt.

#### 1. Synthèse des céramiques par voie solide

La synthèse des céramiques par voie solide comporte quatre étapes principales à fin d'aboutir à des matériaux denses de composition et de structure bien déterminées comme l'indique l'organigramme de la **figure II.3**.



**Figure II.3** : Etapes de synthèse des céramiques par voie solide [21]

L'élaboration par voie solide est un procédé facile à mettre en œuvre et peu-couteux et le plus utilisé dans l'industrie, c'est la méthode la plus directe pour la préparation des solutions solides [22]. 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[23].

Il est aussi possible de doper une céramique avec plusieurs substituant donneurs et ou/accepteurs. L'influence globale de la substitution sur les propriétés du matériau dépend alors de la concentration de chaque substituant[24].

Cette voie consiste à faire réagir un mélange de poudres (généralement des carbonates et des oxydes) en proportions stœchiométriques. Ce mélange est porté à des températures de calcination très élevées (allant de 800 à 1500 C°) [25].

Les différentes étapes de procédé de synthèse des poudres par voie solide sont représentées sur l'organigramme **figure II.4**.

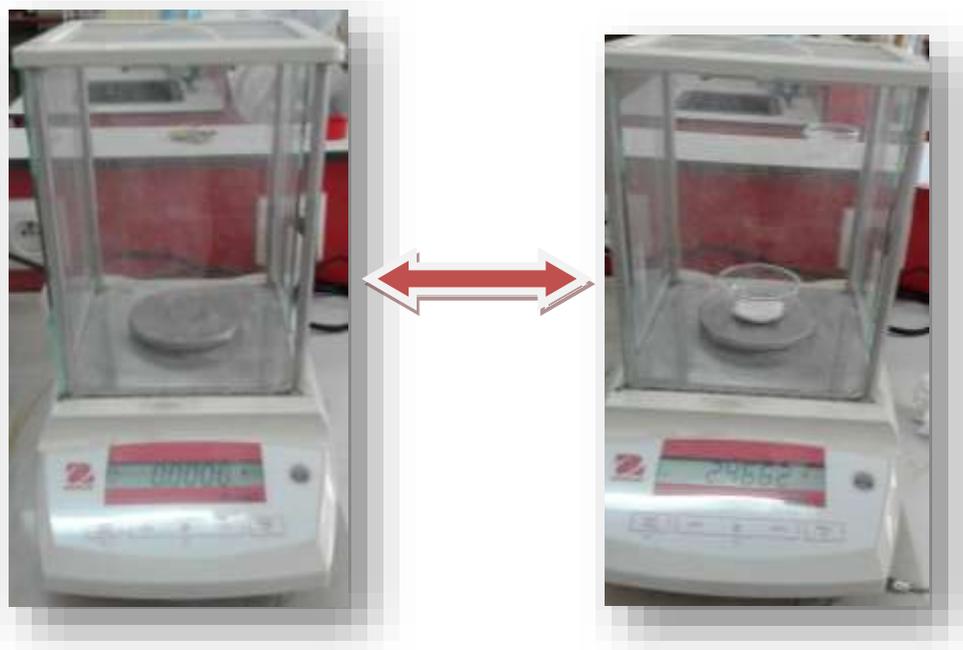


**Figure II.4** : Etapes de synthèse des poudres [25].

#### a) Matière premier et Pesée :

Elles sont constituées d'oxydes, de carbonates, de nitrates, etc. Une poudre idéale peut être décrite comme étant formée de grains de petite taille (de l'ordre du 1  $\mu\text{m}$ ), de forme régulière, avec une répartition de taille très étroite [26].

La pesée des matières premières a été réalisée à l'aide d'une balance de précision, dont l'incertitude est de  $1.10^{-4}$  g, garantissant un bon respect des proportions stœchiométriques. [25].



**Figure II.5 :** Une balance

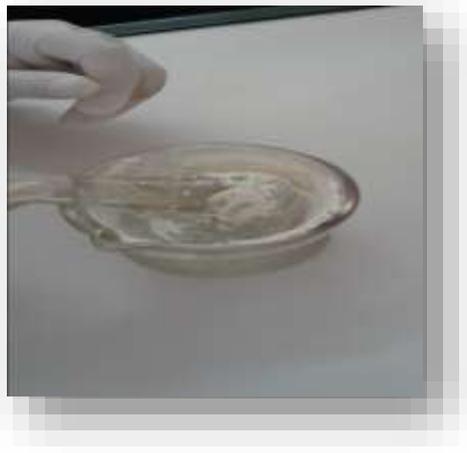
### **b) Mélange et broyage :**

Les poudres de départ (oxydes et carbonates) sont pesées et mélangées en quantités stœchiométriques en respectant l'équation de la réaction [27]. Puis l'étape d'homogénéisation de nos poudres est réalisée par le broyage dans un mortier en verre pendant cinq heures, avec la présence d'acétone.

Il faut noter que le choix de l'acétone s'est basé sur le fait que celui-ci possède un point d'évaporation basse, donc un séchage rapide.

Le broyage permet d'obtenir des particules fines, ce qui favorise la formation de phase par diffusion solide /solide plus rapide[28].

Au cours de cette première étape, on assure simultanément une répartition uniforme et un broyage des précurseurs, en particulier lorsque leurs granulométries sont très différentes[27].



**Figure II.6 :** Mortier utilisé pour le broyage

**c) Etuvage :**

Cette étape consiste à sécher le mélange obtenu à une température  $80\text{ C}^\circ$  pendant un demi-jour jusqu'à l'acétone et l'humidité s'évaporent. [28]

**d) Calcination (chamottage) :**

C'est l'opération la plus délicate dans la méthode de préparation à voie solide et appelé aussi le traitement thermique est réalisé vers  $900\text{C}^\circ$  pendant 24 heures c'est-à-dire un jour. Cette opération a pour but de transformer le mélange de poudre en un matériau de composition et de structure cristalline bien définis, ce matériau étant l'élément constitutif principal ou unique de la future céramique. On fait la calcination pour l'apparition de la phase pérovskite.

Dans ce but, les échantillons obtenus après séchage et placés dans un creuset en alumine, sont soumis à un cycle thermique au cours duquel ils vont, par des phénomènes de diffusion en phase solide, réagir et former la phase recherchée.

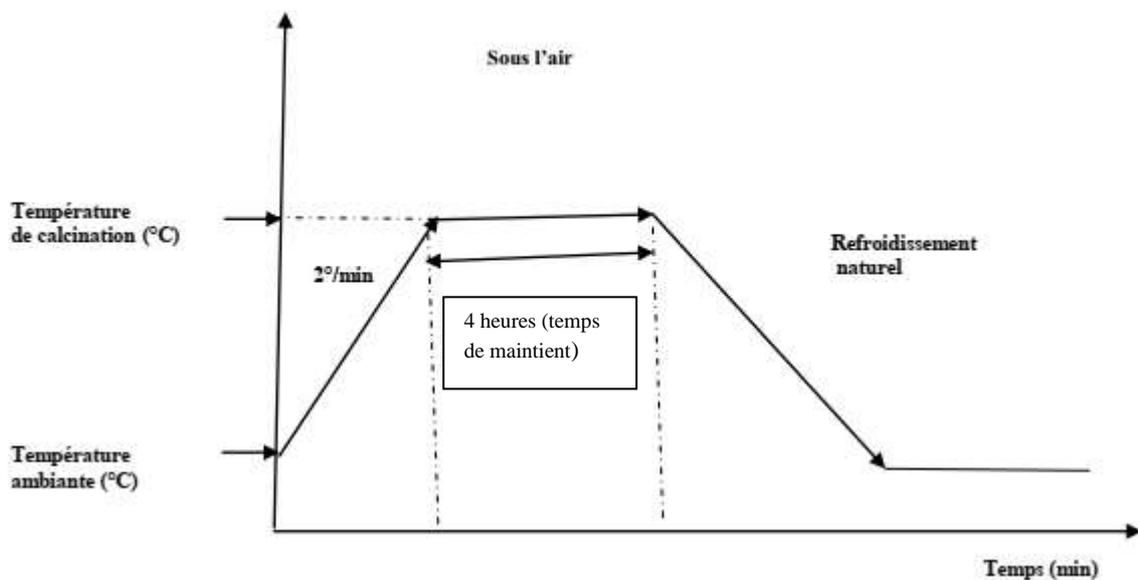
La calcination se fait dans un four (Nabertherm) programmable sous atmosphère ambiante (**figure II.7**)[28-25-29].



**Figure II.7:** les échantillons dans un four programmable

Le traitement thermique du mélange d'oxydes suivant trois étapes: une augmentation de la température par une vitesse de  $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  jusqu'à  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  (inférieure à la température de frittage pour éviter une densification prématurée), suivie d'une stabilisation à  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant 4 heures pour permettre la réaction chimique puis d'une diminution de la température jusqu'à la température ambiante (**Figure II.8**) [30-29].

La **figure II.8** montre un schéma des cycles de calcination.



**Figure II.8 :** Schéma des cycles de calcination [29].

Ce traitement s'accompagne d'une perte de masse à cause de dégagement gazeux de  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  pendant la réaction chimique donnant lieu à la phase  $\text{ABO}_3$ .

Les principaux paramètres du chamottage sont la vitesse de montée en température, la température et la durée du palier de calcination et la rampe de refroidissement [27].

#### ❖ Les problèmes causés par la calcination :

Un certain nombre de problèmes liés à cette technique peuvent survenir, ils sont énumérés dans le tableau II.3

**Tableau II.3:** Les problèmes causés par la calcination [33].

Problèmes possibles	Causes
Défauts d'homogénéité	Mélange mal préparé, particules de trop grande taille, mauvaise diffusion
Taille de grains trop élevée dans la chamotte	Apparition d'une phase liquide (température trop élevée), cristallisation des grains avec Grossissement
Nombreuses phases parasites (impuretés)	Défaut de précision des pesées, réaction incomplète (maintien en température trop bref ou température trop basse)
Mauvaise distribution constituants	Des Mauvaise homogénéité du mélange, broyage inefficace

**Impuretés extrinsèques**

Pollution par le broyeur où la nacelle, four pollué par des oxydes volatils (Pb, Bi, Li) etc.) ou réaction avec l'humidité atmosphérique



**Figure. II.9 :** L'échantillon 1 et 2 après la calcination

**e) Rebroyage :**

On réalise ce deuxième broyage afin de réduire les agglomérats formés lors de l'étape de calcination. La chamotte obtenue est broyée manuellement dans un mortier. Un deuxième broyage a été réalisé dans les mêmes conditions de premier broyage dans le but d'homogénéiser, d'affiner la poudre et réduire la taille des particules pour augmenter leur réactivité. La taille des particules diminue avec la durée de broyage et peut atteindre une valeur limite de l'ordre de  $1\mu\text{m}$  au bout d'une heure [30-25-27].

**f) La mise en forme :**

L'objectif de cette étape est l'obtention d'un matériau cru suffisamment dense et homogène et pour renforcer les échantillons élaborés avant de les soumettre au four de frittage [25-31].

Les compositions de masse 1.2 g sont compactées sous une pression de 1.5 à 2 tonnes par  $\text{cm}^2$ , à l'aide d'une presse manuelle avec un moule qui donne la forme cylindrique aux pastilles. [29-27].



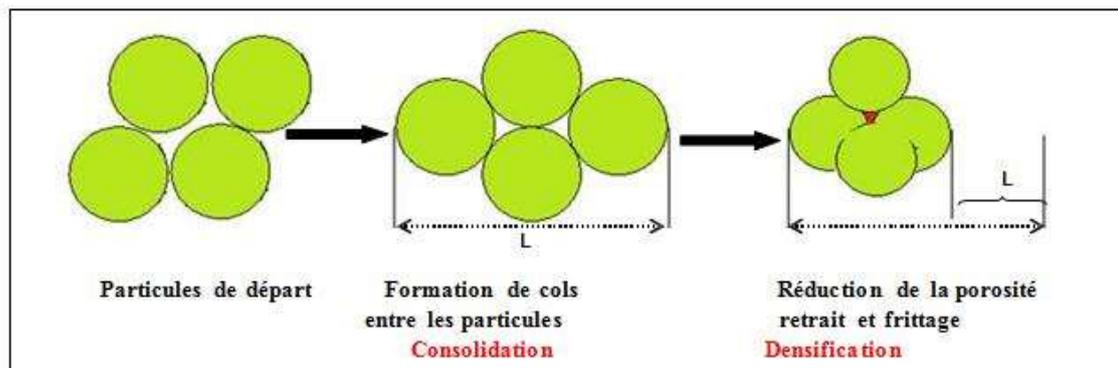
**Figure II.10 :** Image de la presse unie axiale à froid, le moule utilisée pour le compactage et la poudre compacté.

**g) Frittage :**

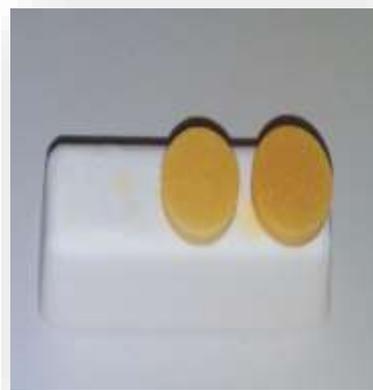
Le frittage est un processus qui consiste à densifier et consolider le matériau par diminution de la porosité et augmentation de la taille des grains au cours d'un traitement thermique, qui s'effectue à une température inférieure à la température de fusion.

Cette opération permet d'optimiser les propriétés physiques du matériau : résistance mécanique, forte constante diélectrique, coefficients piézoélectriques importants, etc.... [32].

Dans le frittage, on distingue trois étapes principales qui se produisent pendant la montée en température et le palier de frittage. A basse température, dans un premier temps il se produit un réarrangement des particules favorisées par des contraintes internes en présence d'une phase liquide qui se collent entre elles en développant des zones de raccordement, en suite il y a densification et élimination des porosités inter granulaires. En fin les grains grossissent et les porosités fermées sont progressivement éliminées. Dans les deux dernières phases du frittage, on constate une prédominance des phénomènes de diffusion en volume et au joint de grain [33](Figure. II.11).



**Figure II.11** : Réactions physico-chimiques au sein du matériau.



**Figures II.12** : L'échantillon 1 et 2 après le frittage.

## 2. Le frittage peut dépendre de plusieurs facteurs :

- la nature et les quantités des constituants chimiques,
- la granulométrie des poudres,
- la température et le temps de frittage,
- la vitesse de chauffe et de refroidissement,
- l'atmosphère de frittage (oxydante (O<sub>2</sub>), réductrice (H<sub>2</sub>), inerte (gaz rare))[34].

## 3. Les avantages et inconvénients :

La méthode céramique présente quelques inconvénients :

- ❖ Elle met en jeu des hautes températures qui nécessitent des grandes quantités d'énergie.
- ❖ La lenteur des réactions à l'état solide ; le temps de réaction se mesure en heures et le déroulement des réactions dépend largement du cycle thermique (vitesse d'échauffement et temps de maintien).
- ❖ L'hétérogénéité de composition du produit final obtenu.

Afin d'éviter ces inconvénients, il est important que les matériaux de départ soient bien broyés pour réduire la taille des particules et qu'ils soient très bien mélangés pour avoir une surface de contact maximum et réduire la distance de diffusion des réactifs[29].

## 2. La méthode de Molten Salt (Sel fondu) MSS :

### i. Introduction :

La synthèse de sel fondue, une des méthodes pour préparer les poudres céramiques, implique l'utilisation d'un sel fondu comme un médium pour préparer d'oxydes complexes de leur matériel constituant (les oxydes et les carbonates). Le sel avec un point de fusion bas est ajouté aux réactants et chauffé au-dessus du point de fusion du sel [35]. Le sel fondu agit comme un solvant au lieu de l'eau pour former l'oxyde [36]. Dans la synthèse de sel fondue, une grande quantité de sel est utilisée comme solvant pour contrôler des caractéristiques en poudre (la grandeur, la forme, etc.). Les exemples typiques de sels utilisés dans la synthèse de sel fondue sont des chlorures et des sulfates [35]. Dans beaucoup d'expériences, la composition eutectique (0.5 NaCl - 0.5 KCl) d'une mixture de sel est souvent utilisée et a une température plus basse que la température de formation liquide. Pendant que le point de fusion de NaCl et de KCl est 801 C° et 770 C°, respectivement et pour la composition eutectique est 650 C° [37].

### ❖ Définition d'un sel fondu :

On désigne par « sel fondu » tout milieu ionique constitué d'anions et de cations Inorganiques entre lesquels de fortes interactions électrostatiques permettent une cohésion du liquide. Afin de ne pas confondre les sels fondus avec les liquides ioniques à température ambiante, il convient de préciser que les températures d'utilisation des sels fondus sont beaucoup plus élevées, de 400 à 800C° pour les chlorures ou jusqu'à 1200C° pour les fluorures[38].

#### ii. Le déroulement de la synthèse :

Généralement, une poudre complexe d'oxyde est préparée de réactants selon la procédure suivante :

Une mixture des réactants et de sel est mise dans un creuset et chauffée au-dessus de la température fondante du sel. Les caractéristiques de la poudre de produit sont contrôlées en choisissant la température et la durée du chauffage. Les conditions typiques sont des températures entre 800C° et 1100C° avec les durées entre 30 et 60 minutes. Après le chauffage, la masse réagie est rafraîchie à la température ambiante et lavée avec un solvant approprié (d'une manière caractéristique, l'eau) pour enlever du sel qui signifie que les sels solubles- d'eau sont d'une manière caractéristique utilisés dans la synthèse de sel fondu. Les solubilités de chlorures et de sulfates sont généralement hautes et se lavant avec l'eau deux ou trois fois semblent suffisantes d'enlever le sel. Quand même, les ions du sel dissous peuvent adsorber sur les surfaces des particules de produit et, alors, le lavage répété est nécessaire. Les ions de chlorure sont quelquefois découverts selon une solution d'AgNO<sub>3</sub> même après dix fois de lessive. Après la lessive, l'eau super flottante est décantée et la poudre restante est séchée. La poudre complexe d'oxyde est obtenue donc après le fait de sécher.

Dans cette méthode, le matériel réactant est complètement dissous dans le sel fondu pour obtenir un liquide uniforme[35].

Le diagramme schématique de la méthode de sel fondu est montré dans la **figure. II.13**.



**Fig. II.13 :** Procédure de préparation dans la synthèse de sel fondu. [Molten Salt]

**iii. Le but important d'employer la synthèse de sel fondu est :**

- pour préparer de poudres à frittage.
- pour préparer des particules an isométrique [35].

**iv. Le rôle des sels fondus est :**

- ❖ pour augmenter le taux de réaction et baisser la température de réaction;
- ❖ pour augmenter le degré d'homogénéité (la distribution d'éléments constituants dans la solution solide);
- ❖ pour contrôler la grandeur de particule;
- ❖ pour contrôler la forme de particule;
- ❖ pour contrôler l'état d'agglomération[35].

**v. Les étapes de formation de particules de produit :**

La poudre de produit est formée dans deux stades, réaction et croissance de particule. Dans le stade de réaction, le sel fondu ne dissout pas toutes les poudres réactant et la réaction se produit en présence des particules réactant solides.

La poudre de produit est formée par deux processus sous un haut degré de supersaturation. On a le processus de précipitation de solution; tous les membres de réactants se dissolvent dans le sel fondu et les particules de produit précipitent. Un autre est le processus de diffusion de solution; un des réactants se dissout dans le sel fondu et réagit avec un autre réactant sur la surface du dernier. À la fin du stade de réaction, la seule matière solide

dans le sel fondu est les particules de produit. (Donc c'est le stade de croissance des particules de produit.)[35].

**vi. Les avantages :**

- Dans cette méthode, le matériel réactant est complètement dissous dans le sel fondu pour obtenir un liquide uniforme et plus homogène que ceux préparés par la réaction d'état solide.
- Dans le sel fondu, les taux de diffusion entre le matériel de réaction sont beaucoup plus hauts, ce qui rend la réaction relativement rapide, ainsi les poudres avec une phase simple peuvent être obtenues à une température plus basse [39]. Cependant cette méthode permet de bien contrôler la morphologie des poudres[40].

**IV. Techniques de caractérisation :**

Les techniques d'analyse ont pour but de déterminer la composition d'un échantillon et de doser les éléments le constituant. Elles existent depuis longtemps mais ont considérablement progressé depuis le développement de l'informatique et de l'électronique.

On rappelle le principe des différentes méthodes expérimentales qui sont à notre disposition et montre comment elles permettent, dans certaines conditions simplifiées, de mesurer les paramètres physiques et chimiques de notre poudre.

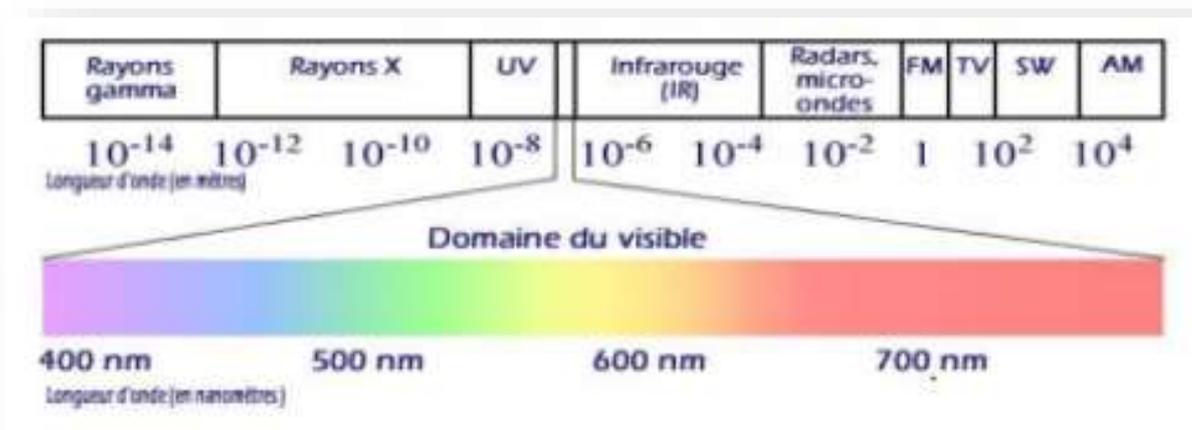
**1. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR :**

La lumière infrarouge (IR) est une radiation de nature électromagnétique située dans le domaine de nombres d'onde inférieurs à  $12500\text{ cm}^{-1}$ . Ce domaine est sous divisé en trois catégories :

$12500\text{ cm}^{-1}$  -  $4000\text{ cm}^{-1}$  : IR Proche

$4000\text{ cm}^{-1}$  -  $400\text{ cm}^{-1}$  : IR Moyen

Inférieur à  $400\text{ cm}^{-1}$  : IR Lointain



**Figure II.14 :** Domaine de la lumière Infrarouge[41].

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 [42], la recherche des fonctions chimiques présentes dans le matériau. à partir du spectre obtenu, la nature des liaisons présentes dans le film, et donc la présence ou non d'impuretés et d'estimer la concentration en liaisons à l'aide de la loi de Beer-Lambert (la concentration en liaisons est proportionnelle à l'aire de la bande d'absorption)[43].

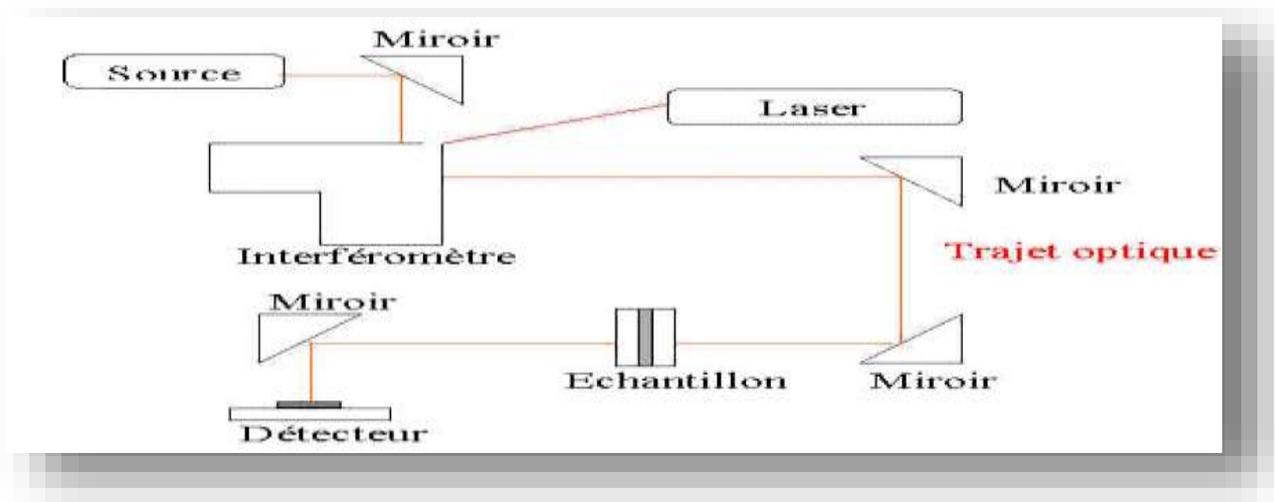
### 1.1. Principe de l'analyse

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infra Red Spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon analysé. Dans les cramiques de structure pérovskite, l'étude des spectres d'absorption en infrarouge permet d'identifier les bandes B-O et O-B-O de la structure  $ABO_3$ , confirmant ainsi la formation de la phase pérovskite recherchée. La grandeur physique placée en ordonnée de ces spectres infrarouges peut être soit la transmission :  $T = I / I_0$ , soit l'absorbance :  $A = -\log(T)$ , où  $I_0$  et  $I$  représentent respectivement les intensités incidente et transmise par l'échantillon[48]. En fonction du nombre d'onde dans un domaine de  $400 \text{ cm}^{-1}$  à  $4000 \text{ cm}^{-1}$ [42].

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[44].

L'étalonnage de l'appareil est réalisé à l'aide d'une pastille de KBr pur, bien séchée auparavant dans une étuve à  $150^\circ\text{C}$ , car il est hygroscopique. L'attribution des bandes

aux différents modes de vibration se fait par comparaison avec celles citées dans la littérature [41]. La **figure II.15** décrit le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier



**Figure II.15:** Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier

## 1.2. L'analyse des spectres infrarouges

Pour interpréter le spectre infrarouge, on utilise des tables indiquant les plages d'absorption caractéristiques des différentes fonctions chimiques. Pour le domaine IR, les transitions d'énergie observées sont de types vibrationnels ou rotationnels. On peut en fait distinguer trois régions principales:

❖ **Zone des fonctions (4000-1500  $\text{cm}^{-1}$ )** : C'est dans cette région que se trouvent les pics correspondant aux transitions vibrationnelles d'élongation.

❖ **Empreinte digitale (1500-1000  $\text{cm}^{-1}$ )**: Il s'agit d'une région complexe comportant de nombreux petits pics correspondant notamment aux transitions vibrationnelles de déformation, ainsi qu'au couplage de différentes autres transitions vibrationnelles. Ces pics sont très difficilement interprétables, mais cette région est totalement caractéristique de la molécule. Il est donc possible d'identifier cette dernière par comparaison directe de son empreinte digitale.

❖ **Région de faible énergie (1000-400  $\text{cm}^{-1}$ )**: A ces énergies, on observe surtout des transitions vibrationnelles de déformation hors du plan. Il s'agit en fait d'une région moins importante que les deux précédentes [45].

### 1.3. L'appareillage

L'appareil utilisé est un spectromètre à transformée de Fourier FTIR-8400S de type SGIMADZU dans le domaine de longueurs d'ondes compris entre  $4000 - 400\text{cm}^{-1}$  (Figure II.16).



**Figure II.16:** Spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier FTIR

## 2. L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) :

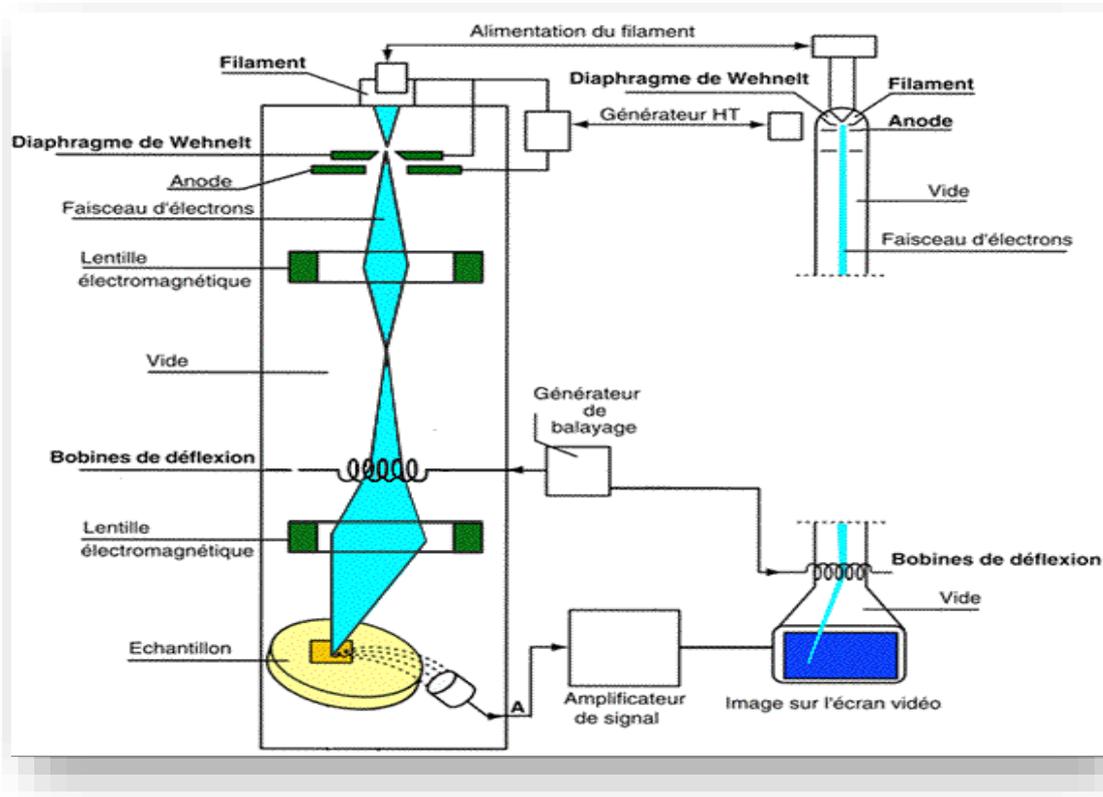
Le microscope électronique est une technique d'analyse complémentaire des techniques de diffractions [29]. Des observations au microscope électronique à balayage (MEB) sont réalisées pour nos échantillons. Ces mesures ont pour but d'étudier l'influence du pourcentage de dopant sur la morphologie des échantillons [30]. Elle permet la description morphologique, l'analyse de la composition (lorsqu'elle est couplée à un système d'analyse X) et à l'étude de l'homogénéité du solide [46].

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 [29].

Les images sont réalisées à partir d'un balayage de la surface de l'échantillon par un faisceau électronique focalisé, appelé sonde électronique. En tout point de la surface balayée, chacun des signaux émis par l'échantillon peut être détecté et transformé en un

signal électrique qui, après amplification, sert à moduler le faisceau au d'un tube image dont le balayage est synchrone avec celui de l'objet par le faisceau électronique[30].

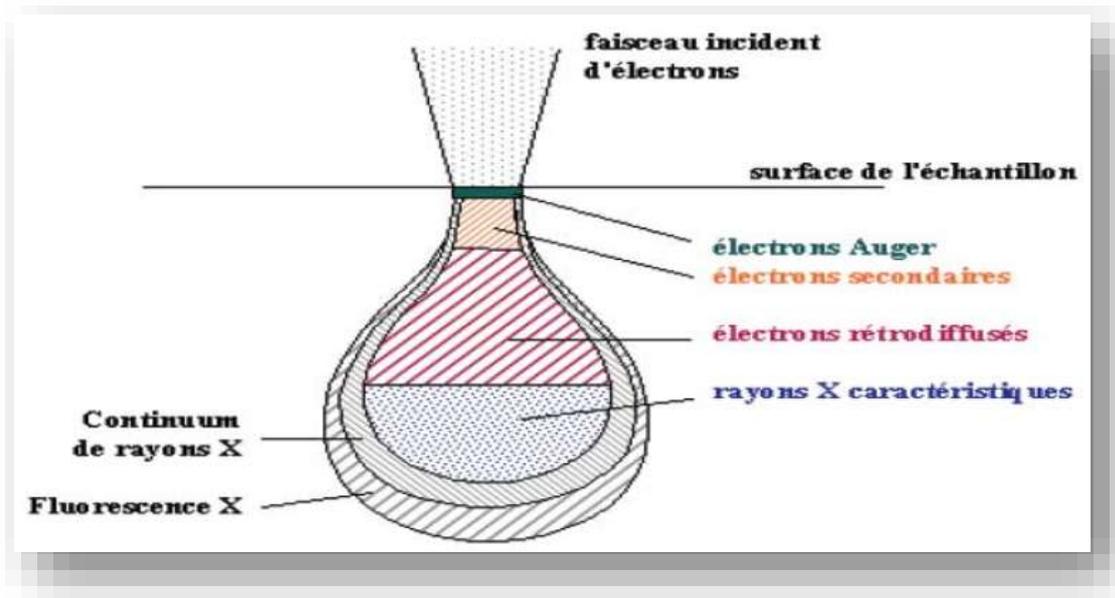
La **figure II.17** est une coupe schématique d'un microscope électronique à balayage. L'ensemble des éléments permettant d'obtenir un faisceau d'électrons focalisé au niveau de l'échantillon constitue la colonne électronique



**Figure II.17:** Schéma du Microscope Electronique à Balayage.

### 2.1. Principe de fonctionnement du Microscopie Électronique à Balayage

Cet appareil permet, à l'aide d'un filament porté à haute température, d'obtenir un faisceau d'électrons énergétiques. Ce dernier passe à travers un système de lentilles électromagnétiques (condenseurs pour réduire son diamètre et objectif pour le focaliser) et tombe sur l'échantillon avec un diamètre et une énergie contrôlés. L'interaction électrons / matière donne naissance à divers rayonnements permettant de récolter des informations sur l'objet dont ils sont issus: nous parlerons seulement ici des électrons secondaires, rétrodiffusés, et des rayons X. Une représentation schématique de la poire de diffusion issue de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon analysé est donnée par la **figure II.18** [47].



**Figure II.18:** Schéma de la poire de diffusion [47].

Les électrons secondaires proviennent de l'arrachement d'électrons par ionisation sous l'impact du faisceau direct. Ils sont issus d'une couche superficielle de l'échantillon de quelques nanomètres d'épaisseur et possèdent une énergie faible. Ce type d'image possède la meilleure résolution [30].

- ❖ Dans le cas des échantillons non conducteurs (caractère d'isolant électrique), l'observation à l'aide du MEB a nécessité la métallisation de la surface des échantillons (pastilles) car celle-ci doit être conductrice afin d'éviter que l'échantillon ne se charge. Cette étape se fait par évaporation sous vide secondaire. Les échantillons sont déposés sur des plots en aluminium. Il est utilisé dans le cadre d'étude en imagerie une fine couche d'Or palladium ou de carbone, qui assure l'évacuation des charges suite au bombardement de l'échantillon par le faisceau primaire d'électrons. Cette technique permet d'obtenir une meilleure résolution de l'image [48-46].

## 2.2. L'appareillage :

Pour notre étude, les images MEB ont été obtenues à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type TESCAN (VEG A3) du laboratoire des rayons X de l'université de Biskra. Il est piloté par un ordinateur grâce à un logiciel d'exploitation (**figure. II.19**) [49].



**Figure II.19** : présentation de l'appareil de métallisation et l'appareil Microscope électronique à balayage de type TESCAN (VEG A3).

### 3. Mesure de 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. 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 échantillons frittés à différentes température. Ces mesures sont faites par un palmer électronique. **(Figure. II.20)**



**Figure II.20** : Un palmer électronique

La densité (d) est calculée par la formule :

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

Où :

**m** : Masse de la pastille (g).

**φ** : Diamètre de la pastille (cm).

**e** : Epaisseur de la pastille (cm)[49].

# Chapitre III

## Résultats expérimentaux et interprétations



## I. Introduction :

Ce chapitre est consacré en premier partie à la synthèse par réaction par voie solide, par la méthode Molten Salt et de mise en forme des poudres de structure pérovskite de type  $(\text{Bi}_{0.5}, \text{Na}_{0.5})_{0.98} \text{Ca}_{0.02} [(\text{Ti}_{0.8} \text{Zr}_{0.2})_{0.9} (\text{Nb}_{2/3}, \text{Zn}_{1/3})_{0.1}] \text{O}_3$  abrégé BNCTZNZ.

La seconde partie de ce chapitre, décrit les différents résultats expérimentaux concernant l'élaboration et la caractérisation chimique, structurale et microstructurale de ces poudres tels que :

- L'analyse infrarouge.
- L'analyse de la microstructure des matériaux a été réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB).

L'objectif de ce chapitre est d'étudier la différence entre ces deux méthodes de synthèse.

## II. Méthodes de synthèse des poudres céramiques :

### ✚ Les précurseurs utilisés :

Les propriétés des précurseurs (mélange d'oxydes et de carbonate) utilisés pour la synthèse de poudre cristallisée  $(\text{Bi}_{0.5}, \text{Na}_{0.5})_{0.98} \text{Ca}_{0.02} [(\text{Ti}_{0.8} \text{Zr}_{0.2})_{0.9} (\text{Nb}_{2/3}, \text{Zn}_{1/3})_{0.1}] \text{O}_3$ , ainsi leur provenance sont résumées dans le tableau III.1.

**Tableau III.1** : Propriétés physicochimiques des réactifs utilisés.

	<i>Nom commerciale</i>	<i>Formule chimique</i>	<i>Masse molaire (g/mol)</i>	<i>La pureté (%)</i>	<i>Caractéristiques</i>	<i>Les ions</i>	<i>Provenance</i>
<b>La matrice de bases</b>	<i>Oxyde de Bismuth</i>	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	465.95	99.00	Poudre jaune	$\text{Bi}^{3+}$	Biochem
	<i>Carbonate de sodium</i>	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	105.99	99.50	Poudre blanche	$\text{Na}^+$	Biochem
	<i>Oxyde de Titane</i>	$\text{TiO}_2$	79.865	99.00	Poudre blanche	$\text{Ti}^{4+}$	Biochem
	<i>Oxyde de Zirconium</i>	$\text{ZrO}_2$	123.22	99.00	Poudre blanche	$\text{Zr}^{4+}$	Biochem

	<i>Oxyde de Niobium</i>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	265.809	99.99	Poudre blanche	Nb <sup>5+</sup>	StremChemicals
	<i>Oxyde de Zinc</i>	ZnO <sub>2</sub>	81.38	99.50	Poudre blanche	Zn <sup>2+</sup>	Biochem
<b>Le dopant</b>	<i>Carbonate de Calcium</i>	CaCO <sub>3</sub>	100.09	99.00	Poudre blanche	Ca <sup>2+</sup>	Fluka
<b>Les catalyseurs</b>	<i>Chlorure de sodium</i>	NaCl	58.44	99.90	Poudre blanche	Na <sup>+</sup>	VWR Chemicals
	<i>Chlorure de potassium</i>	KCl	74.55	99.50	Poudre blanche	K <sup>+</sup>	Riedel-dehaën

### II.1. Synthèse par voie solide :

La méthode utilisée pour la préparation des composés est la voie solide classique. Elle consiste à faire réagir, à l'état solide et à des températures plus ou moins élevées, des réactifs qui sont en général, des carbonates et des oxydes.

La solution solide (Bi<sub>0.5</sub>, Na<sub>0.5</sub>)<sub>0.98</sub>Ca<sub>0.02</sub> [(Ti<sub>0.8</sub> Zr<sub>0.2</sub>)<sub>0.9</sub>(Nb<sub>2/3</sub>, Zn<sub>1/3</sub>)<sub>0.1</sub>]O<sub>3</sub> est préparée à partir du mélange des oxydes et carbonates suivants: Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CaO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZnO<sub>2</sub>.

Les poudres des oxydes et carbonates nécessaires à la synthèse d'un mélange d'environ 10g sont pesés, en respectant les proportions stœchiométriques, prévues par l'équation de réaction, à l'aide d'une balance électronique de sensibilité d'ordre (1/1000) g. puis mélangés avec l'acétone pour faciliter l'homogénéité des produits. Le choix de l'acétone est basé sur son point d'évaporation bas, ce qui facilite le séchage, et assure qu'il ne réagit pas avec aucun produit du mélange. Le contenu est broyé manuellement pendant 5 heures, dans un mortier en verre pour obtenir une bonne homogénéisation du produit.

Enfin, le mélange est porté en température dans un creuset d'alumine à 900 C° pendant 04 heures. La réaction de la synthèse a eu lieu à l'air libre dans un four électrique de type (N-Abbertherm-D), avec une vitesse de montée de 2 C°/min et un refroidissement naturel jusqu'à la température ambiante à l'intérieur du four. Après on effectue un rebroyage pendant 6 h pour nos céramiques. Ensuite on les fritte à température 1100C°.

Le cycle thermique de calcination est montré sur la figure III.1

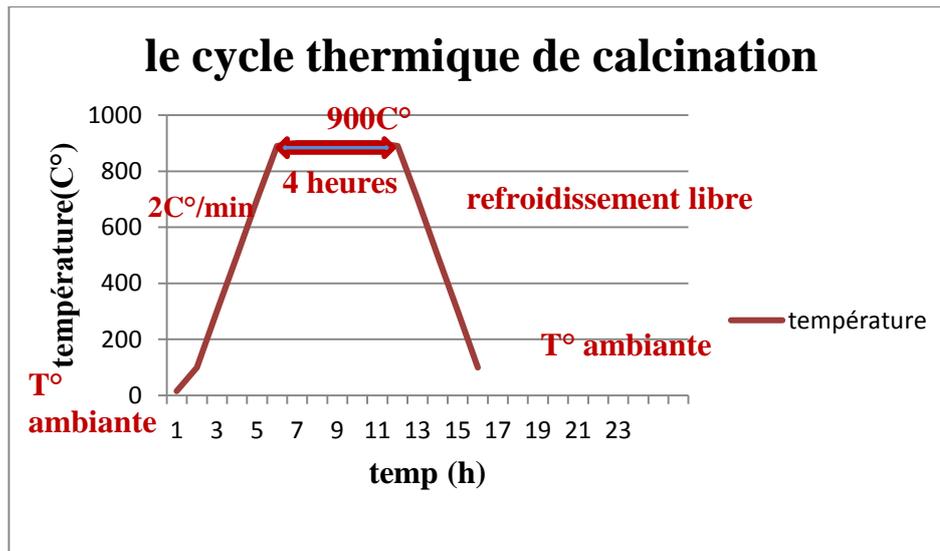
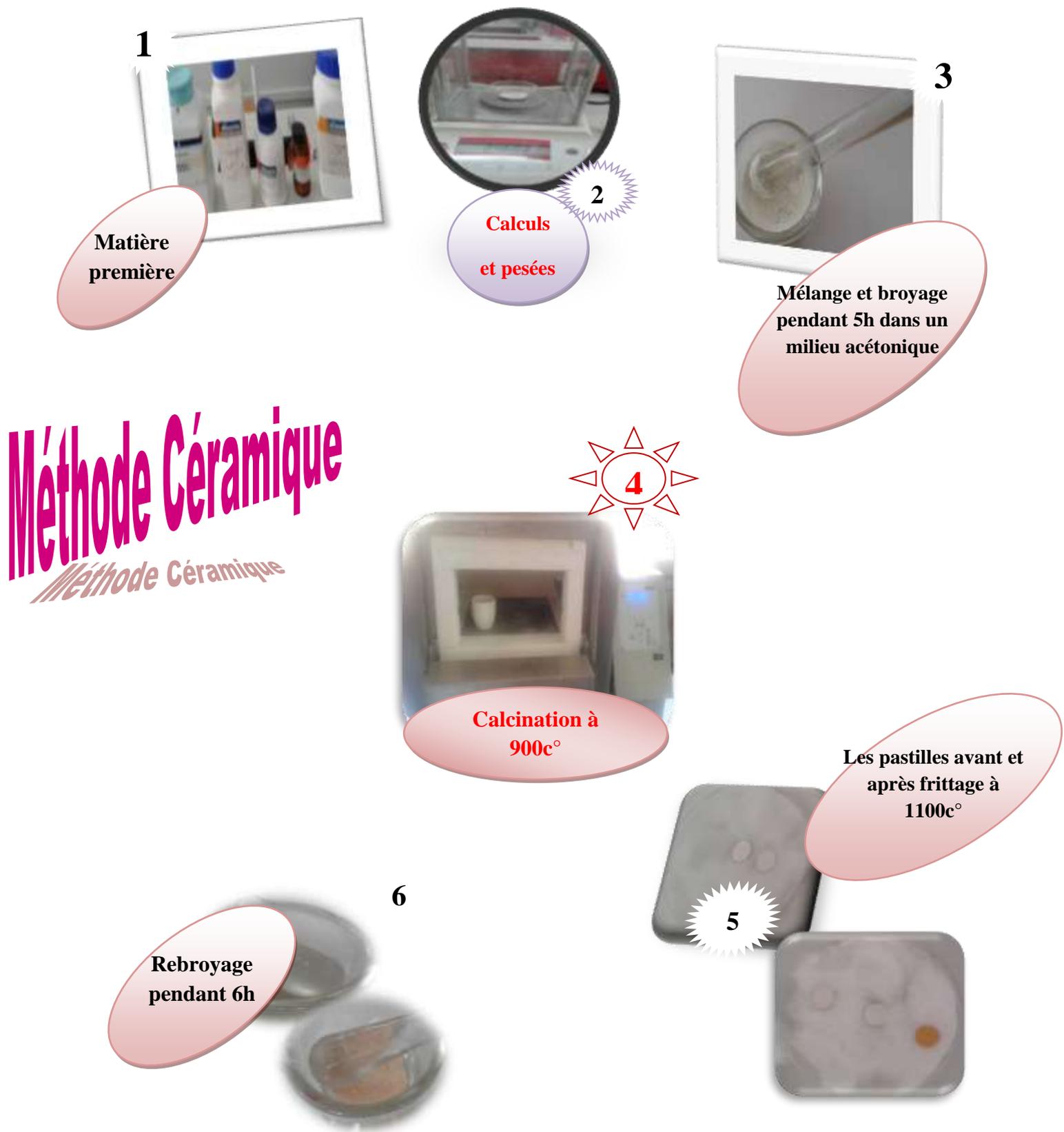


Figure III.1 : Le cycle thermique de calcination.

Les étapes de préparation du solution de  $(\text{Bi}_{0.5}, \text{Na}_{0.5})_{0.98}\text{Ca}_{0.02} [(\text{Ti}_{0.8} \text{Zr}_{0.2})_{0.9} (\text{Nb}_{2/3}, \text{Zn}_{1/3})_{0.1}] \text{O}_3$  sont présentées dans la figure III.2.



**Figure III.2 :**Les étapes de synthèse de la solution solide BNCTZNZ dopée par voie solide.

**II.2. Synthèse par la méthode Molten Salt :**

La procédure de préparation consiste à mélanger les différents produits de départ on utilise un sel fondue comme milieu réactionnel (un mélange de sel qui est NaCl-KCl) et dans la quantité stœchiométrique du composé souhaité.

La première étape de la synthèse comprend de mélangé et de broyé les produits de départ en milieu acétonique pendant 2 h. la poudre est préalablement séché à l'aire libre pendant environ un jour ou bien dans l'étuve à une température de 80 C° pendant 1h jusqu'à l'évaporation de l'acétone. Un mélange de sel ( $m(\text{NaCl-KCl})=30.8\text{g}$ ) est ajouté (rapport en masse =1 :1) au contenu de départ puis portés à un autre broyage pendant 3h. Enfin le produit final est calciné à 900 C° pendant 4h. La poudre ainsi obtenue est désagglomérée manuellement dans un mortier en verre pendant quelque minutes. La masse réagie a été lavée avec l'eau distillée chaud (on chauffe l'eau distillée à une température entre 60C°-70C°) plusieurs fois semblent suffisantes d'enlever le sel et filtrée. Le lavage répété est nécessaire pour éliminer tous les impuretés. Après lavage on teste le filtra résidu par l'ajoute d'une petite quantité de  $\text{AgNO}_3$  à fin de découvrir est ce qu'il reste des ions de Cl dans la poudre restant. La poudre finale est obtenue donc après le séchage dans l'étuve à  $T=120\text{C}^\circ$  pendant 19h. Après le séchage la poudre a été broyé pendant 6h. la poudre est ensuite pressée sous forme des cylindres à l'aide d'une presse uni-axiale sous une pression 2 tonnes.

Les différentes étapes de cette méthode de synthèse sont résumées dans **la figure III.3** :



**Figure III.3** : Les différentes étapes de synthèse du BNCTZNZ dopée par la méthode Molten Salt.

### III. Techniques de caractérisations :

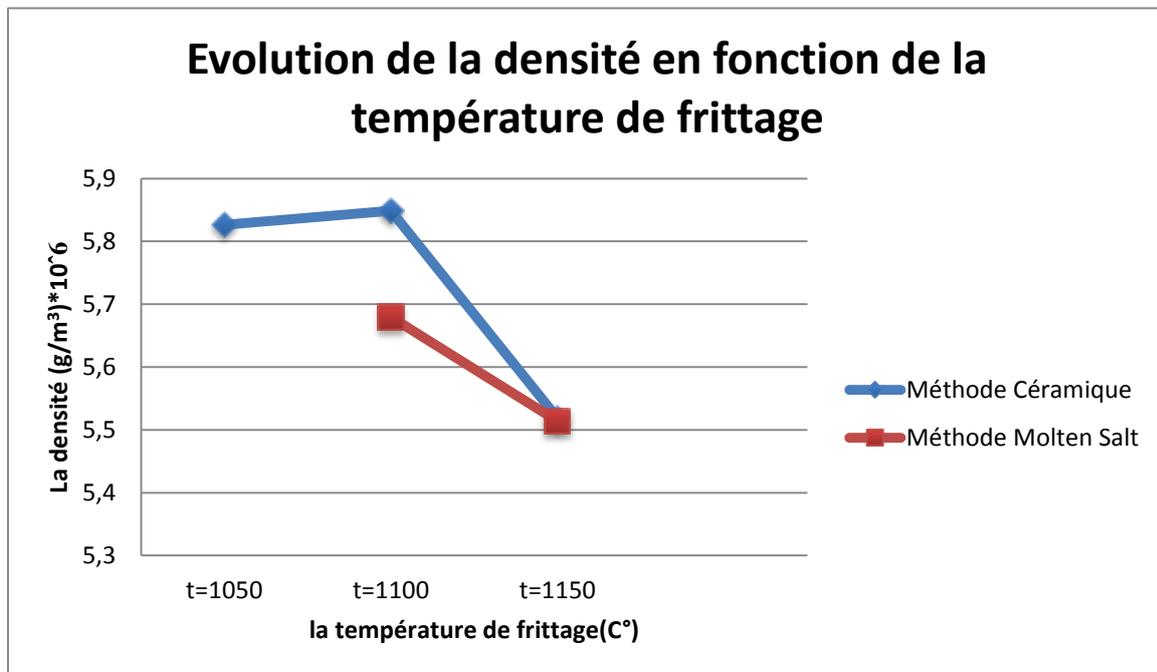
#### III.1. Etude morphologique des céramiques BNCTZNZ :

##### III.1.1. Densité :

Des mesures de densité sont réalisées à partir des mesures géométriques (diamètre et épaisseur) sur chaque pastille pour les échantillons frittés à différentes températures ( $T=1050^{\circ}\text{C}$ ,  $T=1100^{\circ}\text{C}$ ,  $T=1150^{\circ}\text{C}$ ).

Cette étude nous a permis de mesurer la densité maximale à la température de frittage adéquate ( $1100^{\circ}\text{C}$ ) [1].

La variation de la densité des échantillons en fonction de la température de frittage pour les deux méthodes (céramique et Molten Salt) est illustrée sur la **figure III.4**.



**Figure III.4** : Evolution de la densité en fonction de la température.

#### Discussion des résultats :

D'après cette courbe la densité augmente de  $T=1050^{\circ}\text{C}$  à  $T=1100^{\circ}\text{C}$  implique une diminution du nombre et de la dimension des pores, ce qui signifie que le volume de la maille diminue et par conséquent la structure devient plus compacte, mais de  $T=1100^{\circ}\text{C}$  à  $T=1150^{\circ}\text{C}$  la diminution de la densité lorsque la température dépasse la valeur optimale de frittage, elle peut être expliquée par le déplacement des atomes à des températures plus élevées et qui vont

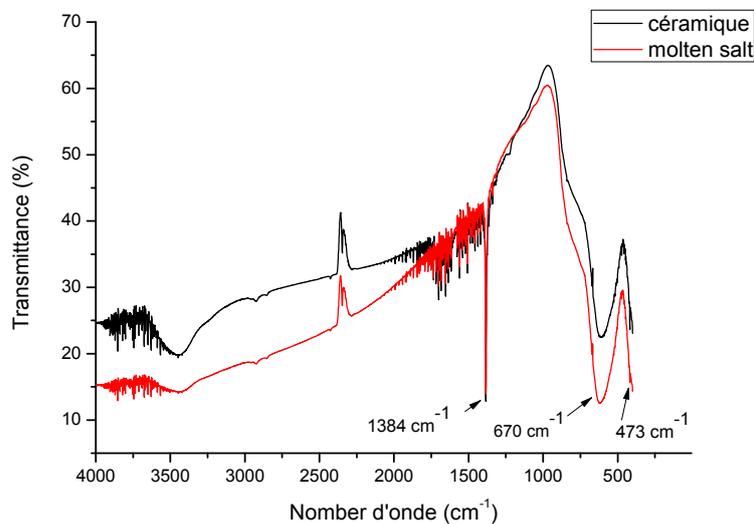
pouvoir bouger et laisser des espaces vides donnant naissance aux pores qui ont tendance à se former aux interfaces, ce qui va baisser la densité du matériau dans les deux méthodes.

Donc la densité de l'échantillon est maximale ( $5.8489 \cdot 10^6 \text{ g/m}^3$ ) à la température  $T=1100\text{C}^\circ$  dans la méthode céramique et elle est maximale ( $5.6794 \cdot 10^6 \text{ g/m}^3$ ) à la température  $T=1100\text{C}^\circ$  dans la méthode Molten Salt. Ce qui confirme que la température  $T=1100\text{C}^\circ$  est la plus adéquate pour le frittage de notre échantillon.

### III.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR) :

Le dispositif expérimental utilisé dans ce travail est un spectromètre à transformée de fourrier (FTIR) de marque Shimadzu FTIR-8400 PC qui est installé au laboratoire de chimie à l'université de Biskra. La méthode utilisée pour la préparation des poudres est celle des pastilles. Elle consiste à mélanger 1 mg de l'échantillon à étudier avec un excès de bromure de potassium (KBr). Le mélange (200 mg KBr/ 1 mg poudre) est ensuite comprimé sous forte pression afin de former une pastille.

Les spectres d'analyse infrarouge obtenus pour les échantillons préparés selon les deux méthodes, sont représentés sur la figure III.5.



**Figure III.5** : Spectre d'absorption IR obtenu par la méthode céramique et Molten Salt de la composition frittée à  $1100 \text{ C}^\circ$ .

Dans les deux spectres qui présentent presque la même allure, on observe une première bande entre  $473 \text{ cm}^{-1}$  et  $670 \text{ cm}^{-1}$  qui est attribuée à la bande de vibration de la liaison Ti-O, et une deuxième bande aux alentours de  $430 \text{ cm}^{-1}$  qui est attribuée à la bande de déformation qui est sensible à la variation d'angle de la liaison Ti-O-Ti[2-3].

Elles caractérisent les bandes d'absorption de la structure pérovskite. Ce qui confirme la formation et la stabilisation de la structure pérovskite à 900C°.

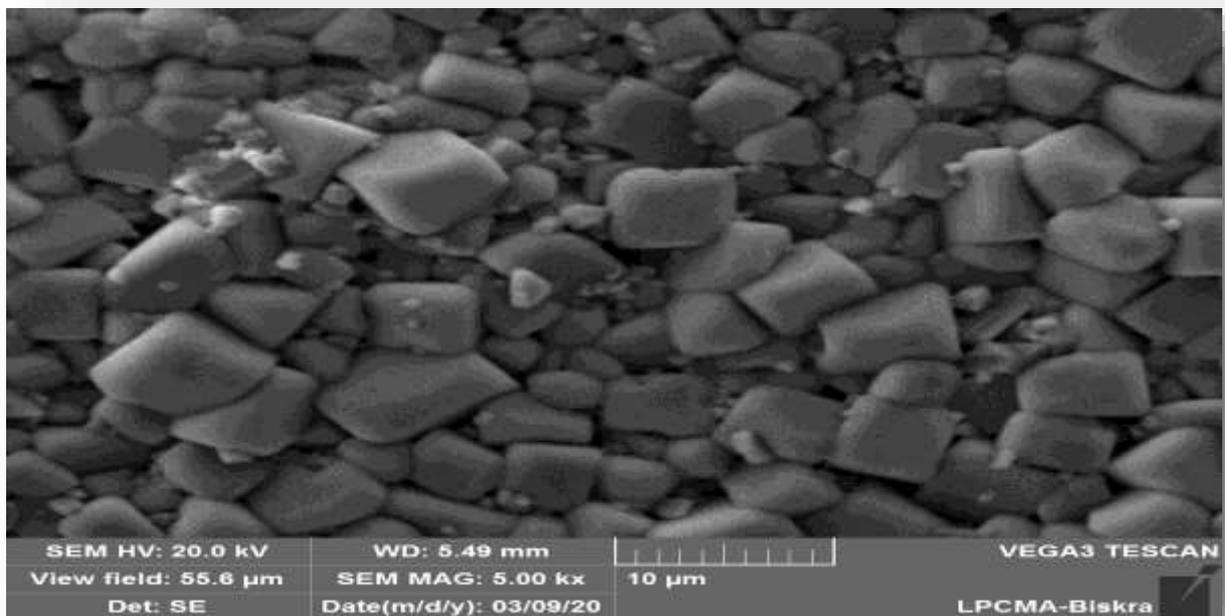
Ce spectre présent aussi une bande fine vers 1384  $\text{cm}^{-1}$ , pourrait être attribuée à l'adsorption du  $\text{CO}_2$  atmosphérique[4].

### III.3.Étude de la morphologie externe par microscopie électronique à balayage MEB :

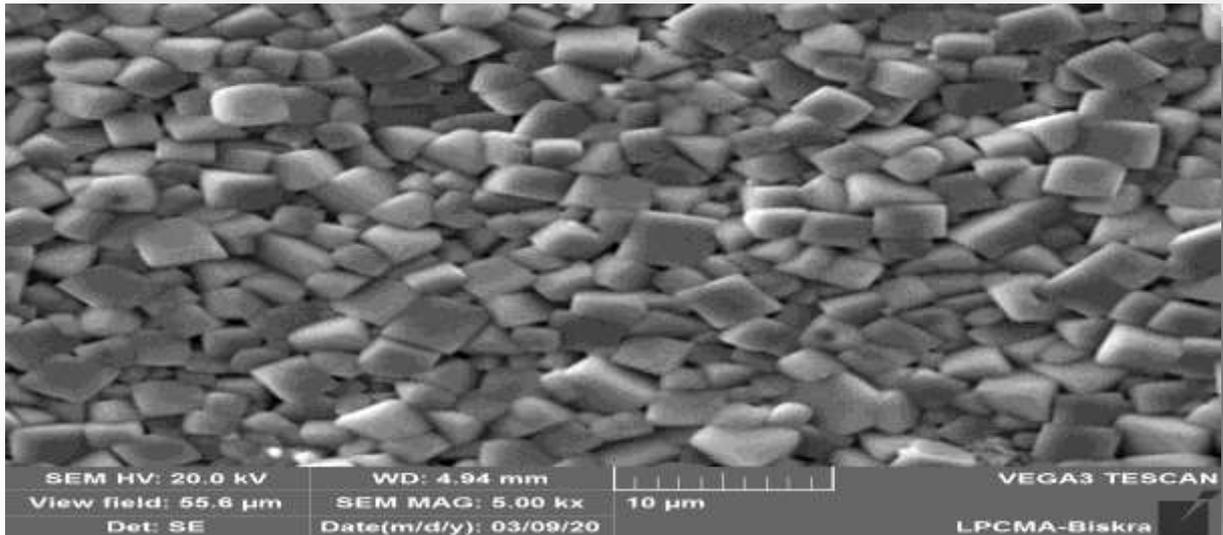
#### III.3.1.Analyse de la surface par MEB :

L'analyse des échantillons par microscopie électronique à balayage de la solution solide a permis de déterminer l'état de la surface des différents échantillons. Cette technique permet d'estimer la distribution granulométrique, la taille moyenne des grains après frittage et d'évaluer qualitativement la présence ou l'absence de porosité. Les observations sont faites sur la surface d'échantillons compactés et frittés à 1100C°.Les figures (III.6, III.7) montrent les clichés MEB de notre fraction[5].

Les photos MEB de l'échantillon se présente sous forme d'un groupement de grains soudés entre eux.



**Figure III.6 :** Photographie de Microscopie électronique du système BNCTZNZsynthésisé par la méthode céramique.



**Figure III.7 :** Photographie de Microscopie électronique du système BNCTZNZ synthétisé par la méthode Molten Salt.

#### Discusion des résultats :

D'après les images MEB de la figure III.6 et III.7 la céramique semble homogène, bien dense et composée des grains très petits avec porosité inter granulaire très faible.

La synthèse par la méthode Molten Salt favorise la décroissance de la taille de grains.

**Tableau III.2 :** Taille des grains avec les deux méthodes.

La méthode	Céramique	Molten salt
Taille des grains( $\mu\text{m}$ )	5.4	2.5



# Conclusion générale



## Conclusion générale

L'ensemble des travaux présentés dans ce mémoire, ont été axés sur l'élaboration et la caractérisation de la poudre des céramiques de la composition BNCTZnZr, préparée par voie solide et par la méthode Molten Salt.

La synthèse de la poudre étudiée a été réalisée par la voie solide et la méthode Molten Salt. Ces deux méthodes sont économiques en termes d'énergie, de temps de réalisation et faible coût des précurseurs. Elle a été caractérisée du point de vue structural et morphologique au microscope électronique à balayage (MEB), et avec la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

L'effet de la température de frittage sur la densité de l'échantillon dans les deux méthodes : à la température ( $T=1100\text{C}^\circ$ ) la valeur maximale de la densité  $5.8489 \cdot 10^6 \text{ g/m}^3$  dans la méthode céramique donc l'échantillon est plus dense, et à la même température la densité maximale ( $5.6794 \cdot 10^6 \text{ g/m}^3$ ) dans la méthode Molten Salt.

L'analyse infrarouge (IR) pour les compositions frittées à  $1100\text{C}^\circ$  montre la présence d'une bande de vibration entre  $[473\text{cm}^{-1}-670\text{cm}^{-1}]$  et bande aux alentours de  $430\text{cm}^{-1}$  caractéristique de la liaison métal-oxygène de la structure pérovskite.

Les observations par microscopie électronique à balayage montrent des céramiques denses avec une distribution étroite, homogène et répartition des grains de ces produits est presque uniforme et dont la taille est de l'ordre de quelque micron.

Enfin, nous concluons que la méthode Molten Salt donne de bons résultats en termes de granulométrie et cela nous fait espérer de bonnes propriétés physiques pour notre matériau.

# Références



## Chapitre 1:

- [1] **B. Jaffe, S. Roth, S. Marzullo, J. Res. Natl Bur. Standard** vol.55, pp. 239-54, (1995).
- [2] **J. Pierre, R. Pierre**, Chimie Industrielle, (1998).
- [3] **P. Pierre, J. Leblond et Paul. H. E. Meijer**, Physique de Transition de Phase, (1999).
- [4] **F. Jean, M. Haussonne**, Céramiques pour Composants Electroniques, (1996).
- [5] **C. Benhamideche**, Synthèse et Etude de la coexistence de phases tétragonale - Rhomboédrale dans la solution solide de Zirconate-titanate de Plomb, Thèse de Magister, Université de Constantine, (1998).
- [6] **F.J. Shackelford, H. Robert, S. Doremu**, Ceramic and Glass Materials Structure, Properties and Processing, Publisher: Springer, 209 ,(2008).
- [7] **S. Zahi**, Thèse de magister étude des nouveaux matériaux de céramiques dans le système ternaire  $x\text{PbZrO}_3\text{-yPbTiO}_3\text{-zPb}(\text{Ni}_{1/3},\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$ , Thèse de Magister, Université de Constantine, (2002).
- [8] **R. Bonnefille**, Technique de l'ingénieur, D 69, (1996).
- [9] **J. Dorlot, J. Bailon et J. Masounave**, Des Matériaux, (1986).
- [10] **S. Abdoun**, Conception et Modélisation d'un Capteur Acoustique, thèse de doctorat, université d'Oran, (2010).
- [11] **G. Aliprandi**, Matériaux réfractaires et céramiques techniques, Eds. Septima, Paris, (1979).
- [12] **K.M. Ralls, T.H. Courtney and J. Wulff**, Introduction to materials science and engineering, New York, (1976).
- [13] **A. F. Devonshire**, Adv. Phys., 3, 85, (1954).
- [14] **J.M. Haussonne**, Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique, Presses polytechniques et universitaires Romandes, Lausanne, (2002).
- [15] **R. BOUAZIZ**, Synthèse, caractérisation et étude des propriétés piézoélectriques dans le système :  $x\text{PbZrO}_3 - y\text{PbTiO}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3$ , Mémoire magister, université Frères Mentouri-Constantine, (2002).

- [16] **P. Curie, J. Curie**, Développement par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémicèdres à face inclinés, Tome 91, C. R. Acad. Sci., Paris, 294, (1880).
- [17] **F. Giraud**, Modélisation causale et commande d'un actionneur piézo-électrique à onde progressive, thèse doctorat, (2002).
- [18] **L. Eyraud**, Diélectriques solides anisotropes et ferroélectricité, Paris, 183 ,(1967).
- [19] **B. Guiffard**, Elaboration et caractérisation des céramiques ferroélectriques de type B. Guiffard, Elaboration et caractérisation des céramiques ferroélectriques de type PZT fluoré, Thèse de doctorat. Université de Lyon,(1999).
- [20] **P. Wang, Y. Li, Y. Lu, J. Eur**,Ceram. Soc. 31 (2011),( 2005)
- [21] **R. Makhloufi**, Etude des Séquences Réactionnelles de Formation de la Solution Solide  $Pb_{1-x}Ba_x [(Zr_yTi_{1-y})_{1-x}(Al_{1/2}, Sb_{1/2})_x]O_3$  de Structure Pérovskite ,Thèse de magister, Université de Biskra ,(2000).
- [22] **W. D. Callister**, Science et Génie des matériaux, 565, 568, 5eédition, Dunod, Canada, (2001).
- [23] **J.H. Ludlow, W.H. Mitchell, E.H. Putley and N. Shaw**, Infrared radiation detectio by the pyroelectric effect, J. Sci. Instrum., Bristol, Vol. 44, N° 9, 694-696, (1967).
- [24]**J.P. Glusker, M. Lewis, M. Rossi**, Crystal Structure Analysis for chemists and Biologists, U.S.A, 171, (1994).
- [25] **R. Bounouia**, thèse de magister,UniversitéMentouri, Constantine (2006).
- [26]**G.Sebald**, Nouveaux monocristaux à fort conversion piézoélectrique, croissance modélisation et caractérisation, Thèse doctorat, université de Lyon, (2004).
- [27]**W.S. Oates**, Fracture of ferroelectric materials, Thesis presented to the academic faculty, Georgia institute of technology, (2004).
- [28] **E. Boucher**, Elaboration et caractérisation de céramique PZT BI-Substituée et Modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique. Thèsedoctorat, université de Lyon (2002).
- [29]**J.H. Koh, S.J. Jeong, M.S. Ha, J.S. Song**, Electric field induced fracture mechanism and aging of piezoelectric behavior in  $Pb(Mg,Nb)O_3$ - $Pb(Zr,Ti)O_3$  multilayer ceramic actuators, Ceramics International, Vol. 30, 1863–1867, (2004).

- [30] **N.Zid**, recherche de nouvelles compositions céramiques piézoélectriques performantes exemptes de plomb. Thèse de doctorat. Université Mouloud Mammeri, Tizi –Ouzou, (2016).
- [31] **A. Gérard**, cours chimie du solide, partie b, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, Département Structure et Propriétés de la Matière, (SPM) Première Année, Défauts Ponctuels dans les Solides.
- [32] **R. KAMEL**, Synthèse caractérisation et propriétés catalytiques des oxydes  $La_{1-x}M_xCrO_3$  (M = Sr et Ce ), Thèse docteur, Université Mentouri de Constantine, (2008).
- [33] **Q.Li, Y.Yong, D.Wana, Yu.Chenga, M.Zhaa**, Microstructural characteristics and electrical properties of  $xP(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3(0.1-x)Pb(Mn_{1/3}Sb_{2/3})O_3-0.9Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$  high power piezoelectric ceramics, China, P149, (2009).
- [34] **N. CHABAN**, I-MEP2 ingénierie des contraintes de films minces d'oxydes de lanio<sub>3</sub> : les substrats piézoélectriques, Thèse docteur, l'Université de Grenoble, (2012).
- [35] **C. Millon**, Contributions à l'étude de procédés de réalisation de structures métal/PZT/métal sur silicium pour microsystèmes piézoélectriques, thèse doctorat en dispositifs de l'électronique intégrée, INSA Lyon (France), (2003).
- [36] **A. Aydi**, Elaboration et caractérisations diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule  $MSnO_3-NaNbO_3$  (M= Ba, Ca), Thèse de Doctorat, Université de Limoges-France, (2005).
- [37] **J.H. Haeni, C.D. Theis, D.G. Schlom, W. Tian, X.Q. Pan, H. Chang, I. Takeuchi, X.D. Xiang**, Epitaxial growth of the first five members of the Ruddlesden–Popper homologous series, *Journal of Applied Physics Letters*, 78 (3292-3294), (2001).
- [38] **E.Boehmet al**, Oxygen diffusion and transport properties in non-stoichiometric  $Ln_{2-x}NiO_{4+x}$  oxides, *Journal of Solid State Ionics*, 176 (2717 – 2725), (2005).
- [39] **G. Amow, I.J. Davidson, S.J. Skinner**, A comparative study of the Ruddlesden-Popper series,  $La_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$  (n = 1, 2 and 3), for solid-oxide fuel-cell cathode applications, *Journal of Solid State Ionics*, 177 (1205-1210), (2006).
- [40] **K.H. Hartl**, Electrical and Mechanical losses in ferroelectric ceramics, *ceramics international*, Vol. 2, 4, 121-127, (1982).
- [41] **K. Carl, K.H.Hartl**, Electrical after effects in  $Pb(Zr, Ti)O_3$  ceramics, *ferroelectrics*, Vol.17, 473-486, (1978).

- [42] **H. Thomann, W. Wersing**, Principles of piezoelectric ceramics for mechanical.
- [43] **L. Hamzioui**, Etude des propriétés diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire :  $\text{Pb}_{0.98}\text{Ca}_{0.02} [(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})_{0.98} (\text{Cr}_{3+0.5}, \text{Ta}_{5+0.5})_{0.02}]\text{O}_3$  effet du dopage. Thèse de doctorat, Université Mohamed Khieder, Biskra, (2013).
- [44] **P. Popper, S. N. Ruddlesden, T. A. Ingles**, Structure and Electrical Properties of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  and its Application in Dielectrics, Transactions of the British Ceramic Society, vol. 56, p. 356, (1957).
- [45] **K. Seifert**, Lead-free Piezoelectric Ceramics, (2010).
- [46] **G.A. Smolensky, V.A. Isupov, A.I. Agranovskaya, N. N. Krainik**, New ferroelectrics composition. Soviet Physics-solid, vol 2, 2651, (1961).
- [47] **C.F. Bucher, J. Chem**, Some properties of bismuth perovskites, Physics vol 36, 798- 803, (1962).
- [48] **K. Sakata, T. Okuda, T. Takenaka, N. Kondo**, Low lead content piezoelectric ceramics based in NBT –  $\text{NaNbO}_3$ –  $\text{PbTiO}_3$ . Proceedings of ISAF, 96, 18 - 21, (1996).
- [49] **G. A. Smolensky, A. I. Agranovskaya**, Dielectric Polarization of a Number of Complex Compounds, Soviet Physics-Solid State, vol. 1, 10, 1429-1437, (1960).
- [50] **Y. Hosono, K. Harada, Y. Yamashita**, Crystal Growth and Electrical Properties of Lead-Free Piezoelectric Material  $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $\text{BaTiO}_3$ , Japanese Journal of Applied Physics, vol. 40, pp. 5722-5726, (2001).
- [51] **T. Connolly, E. Turner**, Ferroelectric materials and ferro-electricity, Solid State Physics Literature Guides, vol.1, (1970).
- [52] **S. Park, S. Chung**, Phase transition of ferroelectric  $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ , Proceedings of the Ninth IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics, pp. 265-268, (1994).
- [53] **V. Dorcet**, Etude de la relation entre structure et propriétés des pérovskites pseudo-cubiques du système  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $\text{BiFeO}_3$ , Thèse de doctorat, l'Université de Limoges, (2008).
- [54] **G. Jones, P. Thomas**, Investigation of the structure and phase transitions in the novel A-site substituted distorted perovskite compound  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ , Acta Crystallographica Section B, vol. 58, no. 2, pp. 168-178, (2002).

- [55] **X. Tan, H. He, J. K. Shang**, In situ transmission electron microscopy studies of electric-field-induced phenomena in ferroelectrics, *Journal of Materials Research*, vol. 20,7, 1641-1653, (2005).
- [56] **J. Suchanicz**, Investigations of the phase transitions in  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{O}_3$ , *Ferroelectrics*, vol. 172, pp. 455-458, (1995).
- [57] **J. Kusz, J. Suchanicz, H. Böhm, J. Warczewski**, High temperature X-ray single crystal study of  $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ , *Phase Transition*, vol. 70, 223–229, (1999).
- [58] **J. Petzelt, S. Kamba, J. Fabry, D. Noujni, V. Porokhonsky, A. Ashkin, I. Franke, K. Roleder, J. Suchanicz, R. Klein and G. E. Kugel**, Infrared, Raman and High-Frequency Dielectric Spectroscopy and the Phase Transitions in  $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ , *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 16, pp. 2719-2731, (2004).
- [59] **K. Roleder, I. Franke, A. M. Glazer, P. A. Thomas, S. Miga and J. Suchanicz**, The piezoelectric effect in  $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$  ceramics, *Journal of Physics-Condensed Matter*, vol. 14, no. 21, pp. 5399-5406, (2002).
- [60] **R. Zuo, S. Su, Y. Wu, J. Fu, M. Wang and L. Li**, Influence of A-site nonstoichiometry on sintering, microstructure and electrical properties of  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$  ceramics, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 110, pp. 311-315, (2008).
- [61] **Y. Hiruma, H. Nagata, T. Takenaka**, Thermal depoling process and piezoelectric properties of bismuth sodium titanate ceramics, *Journal of Applied Physics*, vol. 105, p. 084112, (2009).
- [62] **Y. S. Sung, J. M. Kim, J. H. Cho, T. K. Song, M. H. Kim, H. H. Chong, T. G. Park, D. Do, S. S. Kim**, Effects of Na nonstoichiometry in  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5+x})\text{TiO}_3$  ceramics, *Applied Physics Letters*, vol. 96, 022901, (2010).
- [63] **I. K. Jeong, Y. S. Sung, T. K. Song, M. -H. Kim, A. Llobet**, Structural evolution of bismuth sodium titanate induced by A-site non-stoichiometry: Neutron powder diffraction studies, *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 67, no. 9, (2015).
- [64] **H. Nagata, T. Shinya, Y. Hiruma, T. Takenaka**, Piezoelectric properties of bismuth sodium titanate ceramics, *Ceramic Transitions*, 167, 213–221, (2004).
- [65] **Z.H. Zhou, J.M. Xue, W.Z. Li, J. Wang, H. Zhu, J.M. Miao**, Leakage current and charge carriers in  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$  thin film, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 38, 642–648, (2005).

## Chapitre 2 :

- [1] **M. Pourbaix, J. Van Muydler**. Rapport technique R.T. 48. CEBELCOR, (1957).
- [2] fiche signalétique Centre Anti-Poison pour le Québec.
- [3] **I. NABOULSI**, Synthèse et caractérisation d'oxyde de titane et de zirconium mésoporeux : Applications en catalyse. Thèse de doctorat. L'Université de Lorraine, France, (2017).
- [4] **S.Bekkouche**, Etude de l'adsorption du phénol sur TiO<sub>2</sub>.Thèse de Magister. Université de Mentouri Constantine, Constantine, (2003).
- [5] **B. R. HESLOP, K. JONES**, inorganic chemistry a guide to advanced study. U.S.A .Richmond, TX, (1976).
- [6] **E. Bodie, Douglas and Shih-Ming Ho**, Structure and Chemistry of Crystalline Solids. Pittsburgh, PA, USA, Springer Science, Business Media, Inc, 346, (2006).
- [7] **M. Doreir Benzebeiri**, Synthèse, étude structural et caractérisations des céramiques PZT de type pérovskite  $Pb_{1-x}Ca_x [(Zr_{0.53}, Ti_{0.47})_{0.75}Sb_{0.25}] O_3$  .Mémoire de Magister .Université Mentouri de Constantine, Constantine, (2012).
- [8] **K. Zouaoui**, Synthèse et caractérisation physique et Chimique de pyrochlore de formule générale  $Bi_{1.5}Sb_{1.5}Zn_{1-x}Cu_xO_7$ . Mémoire de Magistère. L'université d'USTO, (2013).
- [9] **K.Laurent**, Etude expérimentale de la microstructure et des propriétés électriques et optiques de couches minces et de nanofils d'oxydes métalliques ( $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et ZnO) synthétisés par voie électrochimique. Thèse de Doctorat. Université paris-Est. France, (2008).
- [10] **C.W. Stearn, R.L. Carroll**, Paleontology – The Record of Life. New York. John Wiley et Sons, (1989).
- [11] **P.J. Panteix**, Synthèse et caractérisation de conducteurs ioniques a structure apatitique. Thèse doctorat, l'Université de Limoges, Limoges, (2005).
- [12] **P .Kour, P. Kumar, S.K .Sinha, M. Kar**, Electrical properties of calcium modified PZT ceramics. Solid State Communications, 190, 33-39, (2014).
- [13] **A .Seal, R. Mazumder, A.Sen, H.S.Maiti**, Fast firing of lead zirconatetitanate ceramics at low temperature. Materials Chemistry and Physics, 97, 14–18, (2006).

- [14] **A. PICOT, F. GAIDOU**, FICHE RESUMEE TOXICO ECOTOXICO CHIMIQUE, Famille :ComposéHalogénéminéral. Association ToxicologieChimie, (ATC, Paris) .tiré de l'URL :<http://atctoxicologie.free.fr/>, (2008)
- [15] **J.C. Slater**, *Proc, Am. Acad, Arts Sci.* 61, 144, (1926).
- [16] **B. Levasseur**, effet des cations A et B dans la structure pérovskite  $ABO_3$  sur la catalyse de l'oxydation du méthanol. Thèse doctorat. Université Laval Québec, (2005).
- [17] **B. Guo, M. Mukundan, H. Yim**, Flameaerosolsynthesis of phase-pure monoclinic  $Y_2O_3$  particles via particle size control .*Powder Technology*, 191, 231-234, (2009).
- [18] **C. Suryanarayana, B. Prabhu**, Synthesis of Nanostructured Materials by Inert-Gas Condensation Methods, in: *Nanostructured Materials Processing, Properties and Applications*, William Andrew. Applied Science Publishers, 47-90, 5, (2007).
- [19] **C. Won ,H. Nersisyan, H. Won J. Lee, K. Lee**, Efficient solid-state route for the preparation of spherical YAG:Ce phosphor particles *Journal of alloys and compounds*, 509, 2621-2626,(2011).
- [20] **Y. Wu, J. Li ,F. Qi, Y. Pan, Q. Liu .Guo**, Chemical preparation of advanced ceramic materials. *Ceramics International*, 32, 785-788, (2006).
- [21] **D. Bernache-Assollant**, *Chimie-physique du frittage*. Paris. Hermes FORCERAM Collection, (1993).
- [22] **A.E. Aydi**, Elaboration et caractérisations diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule  $M\text{SnO}_3\text{-xNaNbO}_3$  (M =Ba, Ca). Thèse doctorat. Université de Limoges, France, (2005).
- [23] **B. V. Hiremath, A. I. Kingon, J. V. Biggers** ,**Reaction** sequence in the formation Lead Zirconate-Lead Titanate solid solution. *J. Am. Ceram. Soc*, 66, 790-793, (1983).
- [24] **D. Berlinourt**, Piezoelectricceramiccompositionaldevelopment. *J. Acoust. soc.am*, 91.3034-3040, (1992).
- [25] **N. Zidi**, Recherche de nouvelles compositions céramiques piézoélectriques performantes exemptes de plomb. Thèse de doctorat. Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, (2016).
- [26] **A. Abdelhadi**, Elaboration et caractérisation diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule  $M\text{SnO}_3\text{-xNaNbO}_3$  (M=Ba, Ca). Thèse doctorat. Université Sciences et Technologies de Bordeaux I, France, (2005).

- [27] **F. Benabdallah**, Evolution des propriétés diélectriques, ferroélectriques et électromécaniques dans le système pseudo-binaire  $(1-x)\text{BaTi}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_{3-x}\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$  / Corrélations structures et propriétés. Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, France, (2013).
- [28] **I. Redjimi, R. Boulanouar**, Synthèse de nouveaux matériaux de type PZT accordables pour applications industrielles. Mémoire Master, Université Mohamed Khider, Biskra, (2013).
- [29] **M. ABBA**, Synthèse, caractérisation et étude Des propriétés Piézo-électriques des céramiques de type PZT :  $\text{Pb}_{1-y}\text{La}_y[\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}(\text{Mo}_{1/3}\text{In}_{2/3})_{1-(x+z)}]_{1-y/4}\text{O}_3$ . Thèse de Doctorat .Université Mohamed Khider, Biskra,(2013).
- [30] **L. Hamzioui**, Etude des propriétés diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire :  $\text{Pb}_{0.98}\text{Ca}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})_{0.98}(\text{Cr}^{3+}_{0.5}, \text{Ta}^{5+}_{0.5})_{0.02}]\text{O}_3$  effet du dopage. Thèse de Doctorat .Université Mohamed Khider –, Biskra, (2013).
- [31] **B. Jaffe, W.R.Cook,H. Jaffe**, Piezoelectric ceramics.Academic Press, 136, (1971).
- [32] **G. Fantozzi**, Introduction générale aux céramiques. In : Science & technologies céramiques. EDP sciences, (2009).
- [33] **A. kharief**, Synthèse, caractérisations et étude structural des céramiques PZT de type pérovskite  $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ca}_x[(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})_{0.75}(\text{Sb})_{0.25}]\text{O}_3$ . Mémoire de magistère .Université Mentouri de Constantine, Constantine, (2012).
- [34] **D. Talantikite**, Synthèse et caractérisation de phase oxy-fluores dérivées de pérovskites  $\text{ATiO}_3$  : A = Ca, Sr, Ba. Thèse de doctorat. Université des sciences et de la technologie Houari Boumediene, Alger, (2008).
- [35] **T. Kimura**, Molten Salt Synthesis of Ceramic Powders, Advances in Ceramics - Synthesis and Characterization, Processing and Specific Applications. University Keio, Japan, (2011).
- [36] **A. BENAMIRA**, Mise au point d'une synthèse, en milieu oxo nitrates alcalins fondus, de poudres de hafnone pure ou stabilisée. Caractérisation, frittage et essais mécaniques, Thèse Doctorat. Université Claude Bernard Lyon, France, (1997).
- [37] **S.Ahda1, P.Misfadhila, T.Y.S.P.Parikin**, Molten Salt Synthesis and Structural Characterization of  $\text{BaTiO}_3$  Nanocrystal Ceramics. Thèse Doctorat. Université, Padang, Sumbar, Indonesia, (2017).
- [38] **R. C .Briant, A. M. Weinberg**, Nuclear Science and Engineering, 2, 795, (1957).

- [39] **X. Lu, X. Lin, Y. Shang, T. Huang, A. Yu**, Modified KCl Molten Salt Method Synthesis of Spinel  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  with Loose Structure as Cathodes for Li-ion Batteries. *Int. J. Electrochem. Sci*, 9, 7253 – 7265, (2014).
- [40] **T. KIMURA, A. TAKENAKA, T. MUFINE**, Preparation of needle-like  $\text{TiZrO}_4$  and PZT powders. *J. Mater. Sci*, 27, 1479-1483, (1992).
- [41] **R. Nicholson, I. Schain, J. Anal, chem**, 36, 706, (1964).
- [42] **C. CIBERT**, Films Minces D'oxyde Et De Nitrure D'aluminium Pour Applications Hyper fréquences ; Synthèse Par Pld Et Pecvd Et Caractérisations. Thèse Docteur .L'Université de Limoges, France, (2007).
- [43] **P. Gaussorgues**, La thermographie infrarouge, principes-technologies-applications. Tec et doc Lavoisier, Paris, 63-72, (1984).
- [44] **N. Zelikha**, Étude de système quaternaire  $x\text{PbZrO}_{3-y}\text{PbTiO}_{3-z}\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}, \text{Nb}_{2/3})_{1/2}\text{O}_3-z\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{1/2}\text{O}_3$  près de la frontière morphotropique de phase (FPM). Thèse de doctorat université Mohamed-Khider, Biskra, (2018).
- [45] **R. Benmchta**, Etude par microscopie électronique à transmission d'interfaces oxyde à fort désaccord paramétrique : cas de couches minces de zircon sur substrat monocristallin d'alumine. Thèse de doctorat. Université de Limoges, France, (2005).
- [46] **J.L. Quéré, E. Sémon**, Les couplages Chromatographie en Phase Gazeuse Spectrométrie Infrarouge à transformée de Fourier (CPG/IRTF) dans l'analyse des acides gras d'origine biologique. *Analisis Magazine*, 26, 3, (1998).
- [47] **B. El-Hachmi**, Caractérisation structurale et optique de couches minces formées par des agrégats des nano-cristaux de ZnO. Mémoire de Magister. Université Mentouri de Constantine, Constantine
- [48] **K. Rida**, Synthèse et caractérisation et propriétés catalytique des oxydes  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$  (M = Sr et Ce). Thèse doctorat. Université Mentouri de Constantine, Constantine, (2008).
- [49] **A. Meklid**, élaboration, caractérisation et étude des propriétés diélectriques et électromécaniques d'un nouveau matériau de céramique de type Zirconate-Titanate de plomb (PZT). thèse de doctorat .université Mohamed-Khider, Biskra, (2018).

## Chapitre 3:

[1] **K. Bounab, Elaboration**, caractérisation et étude des propriétés diélectriques d'une solution solide de type PZT. Univ. Biskra, Algérie. (2015).

[2] **J. T. Last**, Phys. Rev. 105, 1740 (1957).

[3] **R.A. Nyquist, R.O. Kagel**, (New York: Academic Press). 100. (1971).

[4] **P. Duran, D. Gutierrez, J. Tartaj, C. Moure**, Ceram. Int. 28.283. (2002).

[5] **O. Ohtaka, R. Von Dermuhl, J. Ravez**, Journal of the American Ceramic Society, vol 78, 3,805-808. (1995)

## Résumé :

L'intérêt de notre travail, a porté sur l'étude de la synthèse et la caractérisation de la solution solide de type(BNCTZNZ)de structure pérovskite  $ABO_3$ . Ces céramiques sont préparées par deux méthodes (voie solide et Molten Salt). Un traitement thermique a été appliqué sur notre échantillon à  $900C^\circ$  et frittées à  $1100C^\circ$ . Nous détaillerons les différentes techniques d'analyse appliquées à ce matériau, nous commencerons d'abord par la spectroscopie IRTF ensuite la microscopie électronique à balayage. Ces études nous aide à d'accumuler le maximum d'information sur ces matériaux.

L'échantillon préparé par la méthode céramique et fritté à  $T=1100C^\circ$  la valeur maximale de la densité  $5.8489*10^6g/m^3$ , et l'autre qui est préparé par la méthode Molten Salt à la même température la densité  $5.6794*10^6g/m^3$ .

L'analyse infrarouge (IR) montre la présence de deux bandes de vibrations caractéristiques de la liaison métal-oxygène, pour la microscopie électronique à balayage la taille moyenne des grains décroît pour la composition synthétisée avec la méthode Molten Salt par rapport à la méthode céramique.

**Mots clés :** IR, MEB BNT, méthode céramique, méthode Molten Salt.

## Abstract:

The interest of our work, focused on the study of synthesis and characterization of the solid solution type(BNCTZNZ)of perovskite structure  $ABO_3$ . These ceramics are prepared by two methods (solid route and Molten Salt). A heat treatment was applied to our sample at  $900C^\circ$  and sintered at  $1100C^\circ$ . We will detail the different analysis techniques applied to this material, we will start with FTIR spectroscopy then scanning electron microscopy. These studies help us to accumulate as much information as possible on these materials.

The sample prepared by the ceramic method and sintered at  $T=1100C^\circ$  corresponds to the maximum value of the density  $5.8489*10^6g/cm^3$ , and the other which prepared by the Molten Salt method at the same temperature corresponds to the maximum value of the density  $5.6794*10^6g/c m^3$ .

Infrared (IR) analysis shows the presence of tow vibrations bands of the metal-oxygen bond, for scanning electron microscopy the average grain size decreases for the sample synthesis with the Molten Salt method compared to the ceramic method one.

**Keywords:** IR, MET, BNT, ceramic method, Molten Salt method.

## المخلص:

يركز اهتمام عملنا على دراسة التركيب وتوصيف المحلول الصلب (BNCTZNZ) لهيكل البيروفسكايت  $ABO_3$ . يتم تحضير هذه الخزفيات بطريقتين (الطريق الصلب والملح المصهور). تم تطبيق المعالجة الحرارية على العينة عند  $900$  درجة مئوية وتم تلييدها عند  $1100$  درجة مئوية. تقنيات التحليل المختلفة المطبقة على هذه المادة هي التحليل الطيفي FTIR ثم مسح المجهر الإلكتروني. تساعدنا هذه الدراسات على تجميع أكبر قدر ممكن من المعلومات حول هذه المواد. العينة المحضرة بالطريقة الخزفية والمتكلسة عند  $T = 1100c^\circ$  تتوافق مع القيمة القصوى للكثافة  $5.6578 * 10^6$  ج / م<sup>3</sup>، والعينة الأخرى التي تم تحضيرها بطريقة الملح المصهور عند نفس درجة الحرارة تتوافق مع القيمة القصوى لـ الكثافة  $5.6578 * 10^6$  ج / م<sup>3</sup>. يُظهر تحليل الأشعة تحت الحمراء ( ) وجود نطاق اهتزاز من خصائص رابطة المعادن والأكسجين، بالنسبة لمسح المجهر الإلكتروني، ينخفض متوسط حجم الحبيبات باستخدام طريقة الملح المنصهر مقارنة بالطريقة الخزفية.

**الكلمات المفتاحية:** IR، MEB، BNT، طريقة السيراميك، طريقة الملح المصهور