

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Mohamed Khider-Biskra

Faculté des Sciences Exactes et Sciences de la Nature et la Vie

Département des Sciences de la Matière

## MÉMOIRE DE MASTER

Sciences de la Matière

Filière Chimie

Spécialité Chimie des Matériaux

Réf : Entrez la référence du document

---

Présenté et soutenu par :

**Dahoui Ismahan et Mebarki Nour elhouda**

Le : Dimanche 20 Septembre 2020

# **Effet de dopage par le potassium (K) sur un matériau céramique sans plomb**

---

**Jury :**

<b>Dr</b>	<b>Abdesselam Noura</b>	<b>MCA</b>	<b>Université Med Khider Biskra</b>	<b>Présidente</b>
<b>Dr</b>	<b>Bounab Karima</b>	<b>MCA</b>	<b>Université Med Khider Biskra</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>Dr</b>	<b>Meklid Abdelhek</b>	<b>MCB</b>	<b>Université Med Khider Biskra</b>	<b>Examinatrice</b>

Année universitaire : 2019 – 2020

## Remerciements

*Avant tout nous remercions Allah le tout puissant qui nous a donné le courage, la volonté et la patience pour faire ce travail.*

*Ainsi, nous tenons également à exprimer nos vifs remerciements les plus sincères à notre encadreur **Mme. Bounab Karima** Maître de conférence à l'université de Biskra, Pour avoir d'abord proposé ce thème, pour son encouragement, son attention, sa patience et surtout ses orientations très avisées qui nous a aidé à poursuivre cette étude jusqu'à la dernière minute.*

*Nous voudrions également exprimer nos sincères remerciements à **Mme. Abdesselam Noura** Maître de conférence à l'université de Biskra, de Nous avoir fait l'honneur de présider le Jury de ce mémoire. Nous exprimons notre profonde et respectueuse gratitude à **Mr. Meklid Abdelhek** Maître de conférence à l'université de Biskra, pour avoir participé avec intérêt à notre jury de mémoire en qualité d'examineur.*

*Nous tenons à exprimer nos remerciements les plus sincères et les plus profonds aux personnes qui nous ont apporté leur aide et qui ont contribué à l'élaboration de ce mémoire ainsi qu'à la réussite de nos études universitaires.*

*Nous somme très reconnaissantes au laboratoire de couches minces de l'université de Biskra sous la direction du professeur Abdelwahed Challa.*

*Nous remercions également tous ceux qui ont contribué de prêt ou de loin à la réalisation de notre mémoire.*

*Dans ces dernières lignes, je tiens à remercier mes parents chaleureusement pour leur soutien et les encouragements, car ils leur ont consacré ce que vous avez ici.*

*À vous tous, un grand Merci.*





## *Dédicace*

*Je dédie ce travail:*

*A la source de la tendresse, ma mère.*

*A mon père, qui m'a appris que la patience est le Secret du succès.*

*A tous mes frères khalid, fathi, et bien sur okba.*

*A mes sœurs, Nadia, Warda, Afaf, Siham, Kalthoum, Yasmine, Somaya.*

*A mes maris de mes sœurs ET Les femmes de mes frères .*

*Fils de mes soeurs et de mes frères Nasro, Malak, Iaido, Ali,.....*

*A ma grand Père ET A mes oncles*

*A ma grand mere ET mes tantes*

*A toutes mes chères*

*Je dédie spécialement ce travaille à Mes amis : Hattna souad et chaima  
, Nour elhouda , Ilhame, Yousra.*

*A mes amis et ma promotion de 2 éme master chimie des  
matériaux 2020.*

*Je dédie aussi mon travail aux personnes les plus chères de mon cœur.*

*A toutes qui connaît Ismahan Dahoui.*

*A la perle du Université*

*Mohamed khaider-Biskra*

***Dahoui Ismahan***

## *Dédicace*

*Je dédie ce travail :*

*A mes chers parents*

*Je dédie ce travail à tous ceux qui me sont chers plus*

*Particulièrement à : mes frères et sœurs.*

*A ma grande famille chacun par son nom.*

*Mes amies Khawla, soumia, hayatte*

*Mon binôme Ismahan*

*A toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de  
ce travail.*

*Tous la promotion de 2 éme mastre chime des*

*Matériaux,*

*A tous mes ami(e)s.*

*Mebarkï Nour elhouda*



# Sommaire

---

## Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

### Introduction générale

Introduction générale .....1

Références bibliographiques .....3

### Chapitre I : Étude bibliographique

I .1. Introduction.....4

I .2. Les céramiques .....4

    I .2.1. Historique .....4

    I .2.2. Définition.....5

I .3. Les différents types de céramiques .....5

    I .3.1. Les céramiques traditionnelles .....5

    I .3.2. Les céramiques techniques .....6

        I .3.2.1. Les différentes familles des céramiques techniques.....6

I .4. Méthodes d'élaboration des céramiques.....8

    I .4.1. Synthèse par la voie solide .....8

        I .4.1.1. Méthode céramique .....8

    I .4.2.Synthèse par voie liquide ou chimique .....9

        I .4.2.1. Synthèse par voie hydrothermale .....9

        I .4.2.2. Procédé sol - gel .....10

I .5. Propriétés générales des céramiques .....11

    I .5.1. Microstructure et propriétés .....11

    I .5.2. Liaison chimique et Structure.....11

I.6. Propriétés physiques des céramiques .....12

---

I .6.1. La piézoélectricité.....	12
I .6.1.1. Origine et la symétrie de piézoélectricité .....	12
I .6.1.2. Définition .....	12
I .6.1.3. Classification des matériaux piézoélectriques .....	14
I .6.1.4. Applications des matériaux piézoélectriques.....	15
I .6.2. La ferroélectricité.....	16
I .6.3. Les diélectriques .....	17
I .7. La structure pérovskite .....	18
I .7.1. Condition de stabilité de la structure pérovskite.....	20
I .7.1.1. Condition d'électroneutralité .....	20
I .7.1.2. Condition Stœchiométrique .....	20
I .7.1.3. Condition Géométrique.....	21
I .8. Les matériaux piézoélectriques (les zircono-titanates de plomb) .....	21
I .8.1. Structure des PZT .....	21
I .9. Les matériaux piézoélectriques sans Plomb .....	23
I .9.1. Les effets néfastes du Plomb sur l'homme.....	23
I .9.2. Le titanate de bismuth et de sodium $\text{Na}_{0.5} \text{Bi}_{0.5} \text{TiO}_3$ (BNT) .....	24
I .9.3. Classification des dopants .....	24
I .9.4. Influence de la stœchiométrie sur la structure et les propriétés de BNT .....	26
I .9.5. Avantages et inconvénients de BNT.....	26
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>27</b>

## **Chapitre II : Techniques expérimentales**

II .1. Introduction.....	30
II .2. La méthode céramique .....	30
II .3. Procédure expérimentale de synthèse .....	31
II .3.1. Produits de départ .....	31



---

II .3.1.1. Les oxydes de base .....	31
II .3.1.2. Les produits de dopages .....	33
II .3.2. Étapes d'élaboration de céramique .....	36
II .3.2.1. Mélange et Broyage .....	36
II .3.2.2. Calcination .....	36
II .3.2.3. Rebroyage .....	37
II .3.2.4. Mise en forme .....	37
II .3.2.5. Le frittage.....	38
II .4. Caractérisation morphologiques des céramiques.....	40
II .4.1. La densité des céramiques (d) .....	40
II .5. Les méthodes de caractérisation .....	42
II .5.1. Spectrométrie Infrarouge FTIR (Fourier Transformed Infrared Spectroscopy) .....	42
II .5.1.1. Définition.....	42
II .5.1.2. Principe de l'analyse .....	42
II .5.1.3. Appareillage .....	43
II .5.2. Analyse par Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	43
II .5.2.1. Définition.....	43
II .5.2.2. Principe d'obtention des micrographes .....	44
II .5.2.3. Appareillage .....	45
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>47</b>
 <b>Chapitre III : Caractérisation structurale et morphologique d'une solution solide BNT dopée</b>	
III.1. Introduction .....	49
III.2. Synthèse des poudres .....	49
III.2.1. les produits de départ.....	49
III.2.2. Préparation des échantillons .....	52

---

III.2.2.1. Mélange et broyage .....	52
III.2.2.2. Calcination.....	53
III.2.2.3. Rebroyage.....	54
III.2.2.4. Mise en forme .....	54
III.2.2.5. Frittage .....	55
III.3. Résultats et discussions .....	56
III.3.1. Etude morphologique des céramiques .....	56
III.3.1.1. La densité .....	56
III.3.2. Analyse des phases par IR .....	57
III.3.3. Analyse par Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	59
III.3.3.1. Etude microstructurale de BNKTZZN.....	59
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>60</b>

## **Conclusion générale**

<b>Conclusion générale.....</b>	<b>61</b>
---------------------------------	-----------

**Annexe**

**Résumé**

---

**Liste des figures**
**Chapitre I :**

<b>Figure I.1:</b> Microstructure typique d'une surface céramique polie qui illustre les grains monocristallins , joints de grains et pores.....	5
<b>Figure I.2 :</b> Exemple des céramiques traditionnelles .....	6
<b>Figure I.3 :</b> Dispositif expérimental de la méthode hydrothermale .....	10
<b>Figure I.4 :</b> Etapes de la voie de synthèse sol-gel .....	11
<b>Figure I.5 :</b> Représentation schématique de l'apparition de la piézoélectricité.....	12
<b>Figure I.6 :</b> Effet direct on applique une force , on recueille une tension .....	13
<b>Figure I.7 :</b> Effet inverse on applique une tension , on recueille une déformation .....	13
<b>Figure I.8 :</b> Organigramme des classes cristallines.....	14
<b>Figure I.9 :</b> Quelques matériaux piézoélectriques.....	14
<b>Figure I.10:</b> Evolution des orientation des domaines ferroélectrique sous l'effet d'un champ électrique.....	17
<b>Figure I.11:</b> La plarisation d'un matériau diélectrique .....	18
<b>Figure I.12:</b> Maille élémentaire de la structure pérovskite.....	19
<b>Figure I.13:</b> Représentation du réseau tridimensionnel d'octaédres.....	19
<b>Figure I.14:</b> Maille pérovskite cubique du PZT.....	22
<b>Figure I.15:</b> Représentation du réseau tridimensionnel d'octaédres.....	22
<b>Figure I.16:</b> La structure cristalline de BNT.....	24
<b>Figure I.17:</b> Schéma des transition de phase du BNT .....	24
<b>Chapitre II :</b>	
<b>Figure II.1 :</b> Organigramme de l'élaboration d'une céramique .....	31
<b>Figure II.2 :</b> L'oxyde de Bismuth $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .....	32
<b>Figure II.3 :</b> Carbonate de Sodium $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .....	32
<b>Figure II.4 :</b> Le dioxyde de Titane $\text{TiO}_2$ .....	33
<b>Figure II.5 :</b> L'oxyde de Niobium $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .....	34

<b>Figure II.6</b> : L'oxyde de Zinc ZnO .....	34
<b>Figure II.7</b> : L'oxyde de Zirconium $ZrO_2$ .....	35
<b>Figure II.8</b> : Carbonate de Potassium $K_2CO_3$ .....	35
<b>Figure II.9</b> : Mortier utilisé pour le broyage.....	36
<b>Figure II.10</b> : Schéma des cycles de calcination.....	37
<b>Figure II.11</b> : Illustration et image de la presse uni axiale à froid utilisée pour le compactage de la poudre.....	38
<b>Figure II.12</b> : Représentation schématiques du processus de fabrication de la céramique .....	39
<b>Figure II.13</b> : Réactions physico-chimiques au sein du matériau.....	39
<b>Figure II.14</b> : Palmer électronique .....	41
<b>Figure II.15</b> : Vue générale de spectromètre infrarouge .....	42
<b>Figure II.16</b> : Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier FTIR-Shimadgu 8400S.....	43
<b>Figure II.17</b> : Schéma du MEB.....	45
<b>Figure II.18</b> : Le microscope électronique à balayage de type TESCAN .....	46
<b>Chapitre III :</b>	
<b>Figure III.1</b> : Les étapes de préparation et de caractérisation de la solution solide.....	51
<b>Figure III.2</b> : Balance électronique .....	52
<b>Figure III.3</b> : Mélange et Broyage des échantillons dans un mortier .....	53
<b>Figure III.4</b> : Outil de calcination .....	54
<b>Figure III.5</b> : Outil de compactage (La presse utilisée pour la préparation des pastilles) .....	55
<b>Figure III.6</b> : (a): Dispositif de frittage, (b): Les échantillons après le frittage .....	56
<b>Figure III.7</b> : Evolution de la densité en fonction de température de frittage .....	57
<b>Figure III.8</b> : Spectre IR pour le composé BNKTZZN ( $x=0.00$ , $x=0.02$ ).....	58
<b>Figure III.9</b> : Les photographies des compositions frittées ( a: $x=0.00$ et b: $x=0.02$ ) .....	59

**Liste des tableaux**

**Chapitre I :**

**Tableau I.1:** Principales familles des céramiques techniques .....7

**Tableau I.2:** Composés à plus de 2 éléments.....8

**Tableau I.3:** Différentes applications .....15

**Tableau I.4:** Symptômes et conséquences classés par degrés de gravité d'une intoxication au plomb .....23

**Chapitre III :**

**Tableau III.1:** Les caractéristiques des produits de départ.....50



**Liste des abréviations**

**PZT** Zircono-Titanate de Plomb Pb ( $Zr_x Ti_{1-x}O_3$ )

**BNT** Titanate de Bismuth et de Sodium  $Na_{0.5} Bi_{0.5} TiO_3$

**Å** Angstrom

**µm** Micromètre

**R** Rayon

**T** Temps

**T** Température

**D** La densité

**∅** Diamètre

**e** Épaisseur

**IR** Infrarouge

**MEB** Microscopie électronique à balayage

# Introduction générale

## Introduction générale

Les céramiques piézoélectriques PZT de sont des matériaux inorganiques élaborés à haute température par une technologie particulière appelée technologie céramique [01].

Depuis un demi-siècle, une activité de recherche importante a été dédiée aux matériaux à structure de type pérovskite  $ABO_3$  présentant des propriétés ferroélectriques et piézoélectriques, en vue d'applications dans les dispositifs électromécaniques ou ultrasonores. Dans ce domaine, la majorité des travaux concerne des pérovskites à base de plomb. A titre d'exemple, parmi les composés ferroélectriques, les solutions solides  $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$  (PZT) constituent les matériaux de référence en ce qui concerne les propriétés piézoélectriques. Toutefois, la mise en place des nouvelles normes visant à éliminer tout composé à base de plomb dans la mise en œuvre des matériaux fonctionnels ouvre aujourd'hui des voies de recherche vers l'étude de composés alternatifs présentant des propriétés équivalentes [02].

Par conséquent, et pour des raisons à la fois de santé humaine et d'environnement les matériaux ferroélectriques exempts de plomb ont attiré l'attention de plusieurs groupes de recherche durant ces vingt dernières années. Parmi les composés émergents, susceptibles de présenter des propriétés adéquates figurent principalement les phases d'aurivillius ( $Bi_4Ti_3O_{12}$ ,  $Bi_7Ti_4NbO_{21}$ ...), les niobates d'alcalins (Li/Na/K)  $NbO_3$  et les titanates de bismuth et d'alcalin  $(Na/K)_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ .

Parmi les titanates de bismuth et d'alcalin, on trouve le titanate de bismuth et de sodium  $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$  abrégé NBT. Ce dernier a fait l'objet d'un grand nombre de travaux en raison des propriétés diélectriques et piézoélectriques intéressantes et de la séquence particulière de transitions de phase qu'il présente. Les fortes valeurs de la permittivité à température ambiante et des constantes piézoélectriques en font un candidat potentiel pour remplacer des pérovskites contenant du Plomb. Des études antérieures ont montré que le système NBT forme des solutions solides avec d'autres composés de structure pérovskite, par biais de substitution sur le site A ou B [03].

L'objectif de ce travail est l'étude de l'effet de dopage par le potassium (K) dans la solution solide :  $(Bi_{0.5}(Na_{0.5})_{1-x}K_x)[(Ti_{0.8}Zr_{0.2})_{0.9}(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.1}]O_3$  abrégé BNKTZZN avec  $x=0.00$ ,  $x=0.02$ .

Ce mémoire compose de trois chapitres :

- ✚ **Le premier chapitre** : est consacré à des généralités sur les céramique, leurs propriétés et on a donné une description de la structure pérovstike  $AB O_3$ . suivie d'une étude bibliographique sur les céramiques de type NBT et PZT.
- ✚ **Le deuxième chapitre** : présente le procédé de synthèse des poudres de type **BNKTZZN**. et les méthodes d'analyses pour la caractérisation : le microscope électronique à balayage (MEB) et spectroscopie Infrarouge (IR).
- ✚ **Le troisième chapitre** : donne les étapes de travail expérimental, la synthèse par voie solide, et étude structurale et morphologique de la solution solide BNKTZZN au moyen des différentes techniques de caractérisations signalées au chapitre précédent.

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

### Références bibliographiques

- [01] **F.J.M.Haussone** , Technique de l'ingénieur, traiter électronique E1820 , céramique pour composants électroniques, Paris,(1996).
- [02] **Lidjici Hamza**, Etude élaboration et caractérisation de céramiques piézoélectriques, thèse de doctorat . Université Mentouri , Constantine, (2011).
- [03] **Saidi Malika**, L'effet de dopage d'éléments sur les propriétés diélectriques et piézoélectrique de la composition  $(Na_{0.5}Bi_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO_3$  synthétisé par technique sol-gel. mémoire de magistère, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, (2012).



# Chapitre I :

## Étude bibliographique

## I.1. Introduction

De nos jours les applications des céramiques ne se limitent plus au simple domaine de la construction (lavabos, briques, ciments...), mais elles s'étendent aux domaines techniques (fibres optiques, capteurs piézoélectriques...) en raison de leurs propriétés exceptionnelles (résistance à haute température et à l'usure, inertie chimique, ténacité, propriétés électriques...) [01].

Dans ce chapitre nous commençons d'abord par rappeler les définitions de céramique, et généralités sur la piézoélectricité (définition et application), la pyroélectricité, la ferroélectricité et détaille l'évolution des propriétés physiques dans les solutions solides de structure pérovskite sans plomb., dont le titanate de sodium et de bismuth  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ .

## I.2. Les céramiques

### I.2.1. Historique

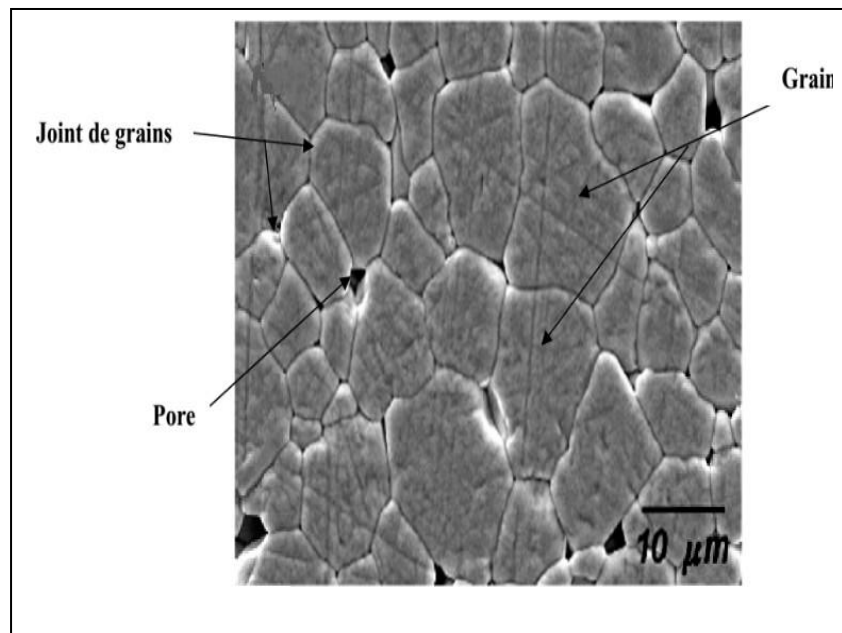
Dès que l'Homme est apparu sur Terre il s'est mis à la Recherche de Matériaux pour ses besoins vitaux. Dans un premier temps, il s'est intéressé aux produits naturels et à leur transformation. Par la suite, il a essayé de fabriquer de nouveaux matériaux de plus en plus performants, tout d'abord pour son confort et son bien-être puis, pour des applications de plus en plus pointues. Aujourd'hui, le Matériau est devenu synonyme d'Existence aussi bien pour l'Homme que pour l'Entreprise. La maîtrise de son élaboration, sa caractérisation et ses applications est signe de progrès et de civilisation.

D'après cette définition, la notion de céramique est associée a une technologie très ancienne qui est apparue au néolithique : les Egyptiens, les Assyriens et les Perses ont réalisé des poteries ; les Chinois ont découvert la porcelaine ; les Coréens et les Japonais les grés ; les Grecs, les Etrusques et les Romains ont développé la céramique architecturale. Puis, lors de la renaissance, la céramique s'est développé d'abord en Italie et ensuite dans le reste de l'Europe (production de faïences en particulier).

La céramique traditionnelle est très développée en Algérie grâce à l'abondance des matières premières argileuses nécessaires à sa fabrication, malheureusement il n'en est pas de même pour la céramique avancée où beaucoup reste à faire. Si la céramique conventionnelle ne pose aucun problème de fabrication, la céramique technique doit être élaborée avec beaucoup de soins afin de contrôler la microstructure et moduler les propriétés pour répondre aux exigences spécifiques des circuits ou des systèmes dans lesquels elle intervient [02].

### I.2.2. Définition

Le terme céramique signifie souvent des objets rustiques comme des poteries, des briques et des tuiles mais le terme de céramique signifie plus généralement un solide qui n'est ni un métal ni un polymère. Une céramique est un matériau solide de synthèse qui nécessite souvent des traitements thermiques pour son élaboration. La plupart des céramiques modernes sont préparées à partir de poudres consolidées (mise en forme) et sont densifiées par un traitement thermique (le frittage). La plupart des céramiques sont des matériaux polycristallins, c'est à dire comportant un grand nombre de microcristaux bien ordonnés (grains) reliés par des zones moins ordonnées (joints de grains) [03] comme illustré en **figureI.1**.



**Figure I.1:** Microstructure typique d'une surface céramique polie qui illustre les grains monocristallins, joints de grains et pores [04].

### I.3. Les différents types de céramiques

On distingue deux types des céramiques :

#### I.3.1. Les céramiques traditionnelles

Ce sont des céramiques dont les matériaux de base sont des matières premières naturelles comme l'argile, le kaolin, le sable et le feldspath. La couleur de ces céramiques traditionnelles (poteries, tuiles, terres cuites) provient de la présence d'oxydes de fer dans la matière première [05] (**Figure I.2**).



**Figure II:** Exemple des céramiques traditionnelles [06].

### **I .3.2. Les céramiques techniques**

Il s'agit de produits céramiques nouveaux, fabriqués à partir de matières premières de synthèse. Ils sont constitués d'oxydes, de nitrures, de borures. Ces céramiques sont apparues pour de nouveaux matériaux très fiables et très performants. Ceci est rendu possible grâce à leurs propriétés très spéciales comme la piézoélectricité, la pyroélectricité, la ferroélectricité, les propriétés optiques et semi-conductrices.

#### **I .3.2.1. Les différentes familles des céramiques techniques**

**a. Les oxydes métalliques :** Sont des composés binaires. Cette grande famille de céramiques est présente pratiquement dans tous les domaines.

**b. Les carbures :** Ils ont un point de fusion élevé, une grande stabilité, une grande dureté et une très bonne conductivité thermiques et électrique. Mais ils sont très fragiles.

**c. Les nitrures :** Les éléments de transition de troisième, quatrième et cinquième groupe de la classification périodique, les séries des actinides et des lanthanides, le bore, le silicium et l'aluminium forment des nitrures à haut point de fusion. Le **tableau I. 1** résume les différentes familles de ces céramiques [07].

**Tableau I.1:** Principales familles des céramiques techniques.

<b>Les principaux oxydes</b>				
<b>Noms</b>	<b>formules</b>	<b>Structure cristalline</b>	<b>couleurs</b>	<b>Applications</b>
Oxyde d'aluminium	Alumine $Al_2O_3$	hexagonale	incolore	thermomécanique, chimique, optique.
Oxyde de fer	FeO (wuestite)	Cubique	noir	magnétique
Oxyde de chrome	$Cr_2O_3$	Hexagonale	vert	
Oxyde de magnésium	Magnésie MgO	Cubique	incolore	Thermique
<b>Les principaux carbures</b>				
Carbone	C	Amorphe	Noir	nucléaire
Carbure de bore	$B_4C$	rhomboédrique	Noir	mécanique, nucléaire
Carbure de silicium	SiC	Hexagonale ou cubique	incolore - noir	thermique, chimique, électronique
Carbure de tungstène	WC	Hexagonale	Noir	mécanique
<b>Les principaux nitrures</b>				
Nitride d'aluminium	AlN	Hexagonale	blanc	électronique



Nitride de silicium	$\text{Si}_3\text{N}_4$	poudre amorphe		thermique, mécanique
Nitride de titane	TiN	Cubique	jaune - bronze	mécanique
Nitride de tantale	TaN	Hexagonale	bronze - noir	électronique

Les composés céramiques ne se limitent pas à deux éléments. Il existe beaucoup de composés à trois éléments ou plus (**tableau I.2**) [07].

**Tableau II:** Composés à plus de 2 éléments.

Noms	Formules	Domaines d'applications
Titanate de strontium	$\text{Sr TiO}_3$	électronique
Cuprates	$\text{La Sr CuO}$	Electronique pour supraconductivité
Silico-alumineux	$\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$	thermique

#### I.4. Méthodes d'élaboration des céramiques

Les différentes techniques d'élaboration des poudres peuvent être classées en deux catégories:

- ✚ La synthèse par la méthode solide.
- ✚ La synthèse par la méthode liquide ou chimique [08].

##### I.4.1. Synthèse par la voie solide

###### I.4.1.1. Méthode céramique

La méthode céramique consiste à chauffer le mélange de plusieurs solides (produits de départ) pour les faire réagir et former le produit désiré. Cette méthode est largement utilisée dans l'industrie et au laboratoire [09]. La méthode céramique est caractérisée par le fait que les solides ne sont pas portés à leur température de fusion et les réactions s'effectuent à l'état solide. Une telle réaction ne se produit qu'à l'interface entre les grains des solides. Lorsque la couche de surface a réagi, la réaction ne peut se poursuivre que si les réactifs diffusent depuis

le cœur vers l'interface. L'élévation de la température accélère la réaction car la diffusion à travers le solide s'effectue plus rapidement qu'à température ordinaire [10].

La simple méthode céramique présente plusieurs inconvénients:

- ✚ Elle met en jeu de haute température qui nécessite 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.
- ✚ L'hétérogénéité de composition du produit final.

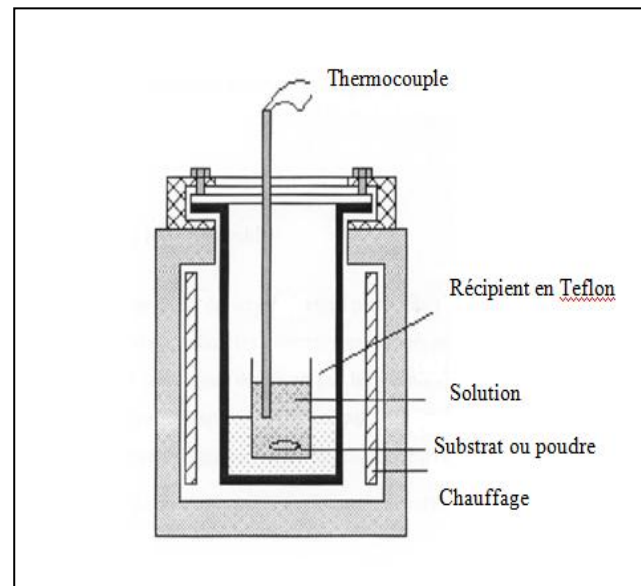
Afin d'éviter ces inconvénients et synthétiser un produit avec la composition désirée, il est donc important que les matériaux de départ soient bien broyés pour réduire la taille des particules et qu'il soient très bien mélangés pour avoir une surface de contact maximum et réduire la distance de diffusion des réactifs, souvent le mélange réactionnel est prélevé après une calcination préliminaire et rebroyé à nouveau pour renouveler les surfaces en contact et ainsi accélérer la réaction [09].

#### **I .4.2.Synthèse par voie liquide ou chimique**

La synthèse par voie liquide ou chimique est très développée ces dernières années. Son intérêt est d'obtenir des produits très homogènes. Cette technique est la plus ancienne utilisée pour la préparation d'oxydes mixtes. Cette méthode consiste à préparer une solution liquide homogène des différentes espèces et à provoquer leur insolubilisations par effet d'ions communs. Le précipité est séparé de la phase aqueuse par filtration, séché puis décomposé thermiquement en oxyde mixte. La poudre de précurseurs peut être constituée d'hydroxydes, d'oxalates et/ ou de dioxydes. Ce procédé de synthèse a été développé par L.Eyraud & al. Son principe repose sur la coprécipitation en milieu basique d'espèces solubles dans l'eau.

##### **I .4.2.1. Synthèse par voie hydrothermale**

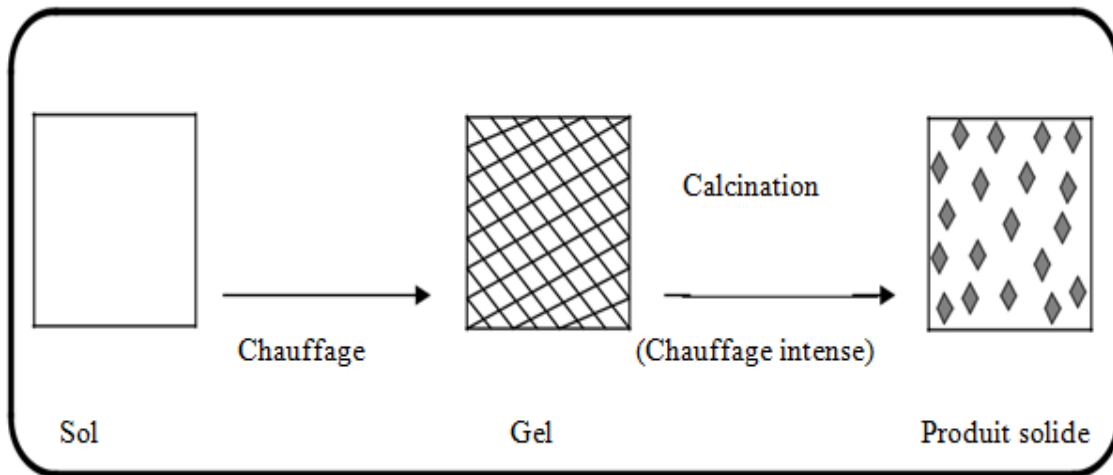
La synthèse hydrothermale est caractérisée par un traitement thermique sous pression dans un autoclave contenant une solution aqueuse en présence d'oxydes ou d'hydroxyde. le dispositif expérimental est représenté sur **la figure I.3**. Typiquement la réaction se produit vers 350°C et la pression à l'intérieur de l'autoclave peut atteindre 15MPa. La synthèse hydrothermale de poudres céramiques possède deux avantages principaux : l'élimination ou la minimisation de toute étape à haute température et l'utilisation de matières premières relativement peu coûteuses. Ce procédé est très utilisé pour la synthèse des poudres de PZT [11].



**Figure I.3 :** Dispositif expérimental de la méthode hydrothermale [12].

#### I .4.2.2. Procédé sol - gel

Le terme sol-gel correspond à l'abréviation «solution-gélification». Brièvement, un «sol» est une suspension colloïdale d'oligomères dont le diamètre est de quelques nanomètres seulement. Par la suite, on peut faire évoluer ce « sol », par le biais de réactions chimiques, en un réseau à viscosité infinie, appelé « gel ». Le principe de base du procédé sol-gel consiste à créer un réseau d'oxydes par polymérisation des précurseurs moléculaires en solution, par transformation de ces dernières en phase liquide en une phase solide par un ensemble de réactions chimiques (d'hydrolyse, de condensation et de polymérisation), le plus souvent à température ambiante, d'où le terme de chimie « douce ». Un traitement thermique est ensuite nécessaire à la densification et à l'obtention du matériau inorganique selon l'application envisagée [11]. Les principales étapes du procédé sol-gel sont résumées sur la **figure I.4.**



**Figure I.4 :** Etapes de la voie de synthèse sol-gel [13].

## I.5. 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.

### I.5.1. Microstructure et propriétés

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.1**). Ainsi, il existe toujours une proportion plus ou moins importante de porosité. Cette dernière qui est une discontinuité dans les matériaux, est responsable en partie de leur fragilité. La plus part des céramiques sont préparées à partir de poudres consolidées et englobées (rendues plus stables et solides) par un traitement thermique « Frittage » qui permet de transformer la poudre en une pièce massive bien densifiée. Elle peut être sous forme de poudre, couche mince, fibre...etc. [14].

### I.5.2. Liaison chimique et Structure

Les éléments qui entrent dans la composition des céramiques sont liées entre eux par des liaisons fortes, covalentes ou ioniques, et forment des composés hétéropolaires. 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 [13].

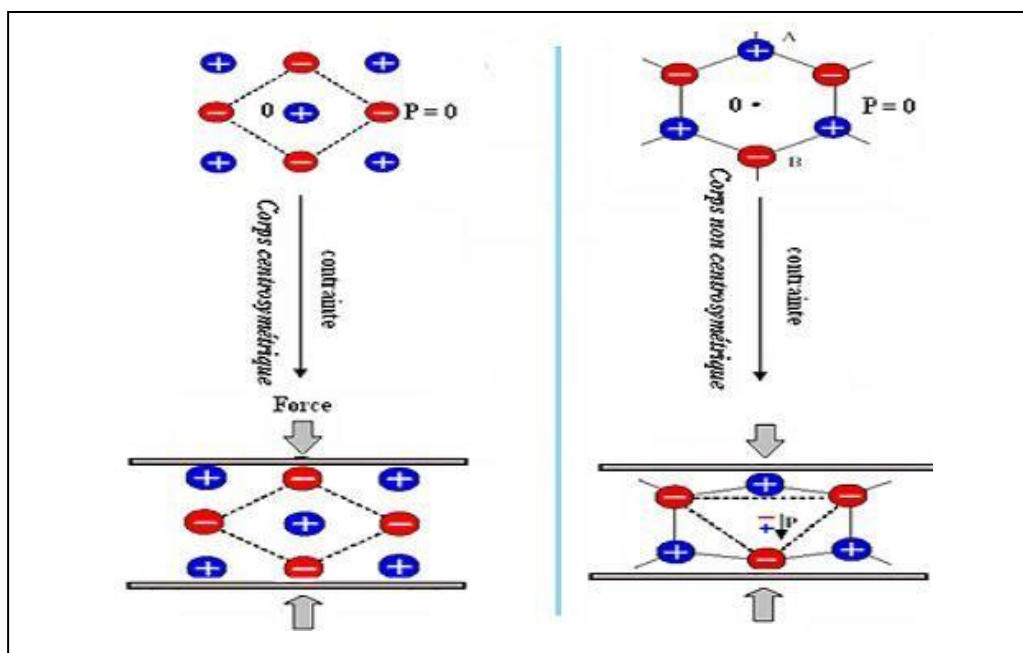
## I.6. Propriétés physiques des céramiques

### I.6.1. La piézoélectricité

#### I.6.1.1. Origine et la symétrie de piézoélectricité

L'origine du mot piézoélectricité dérive du grec « pièzo » qui signifie pression [15]. 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.

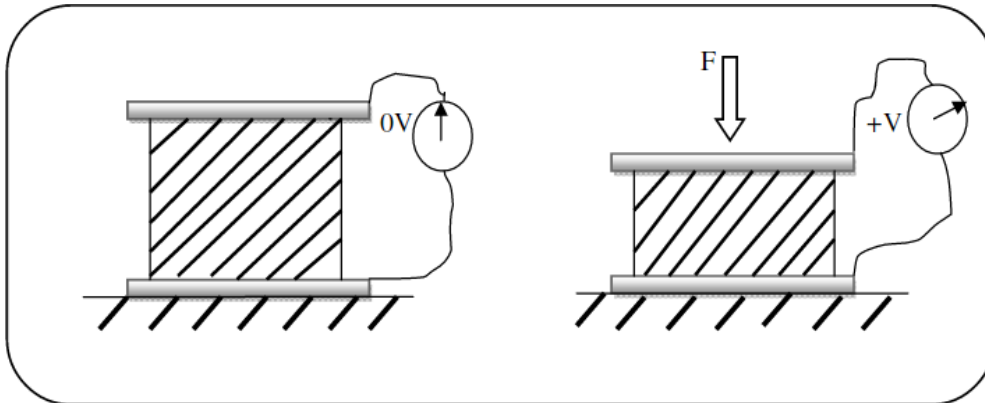


**Figure I.5:** Représentation schématique de l'apparition de la piézoélectricité [16].

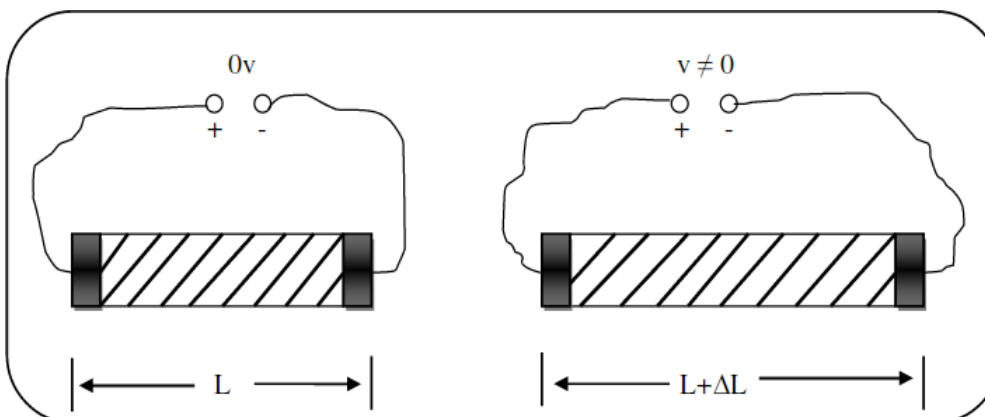
#### I.6.1.2. Définition

On appelle piézoélectricité est la propriété que possèdent certains matériaux (cristaux, céramiques, polymères ou composites) à pouvoir transformer une énergie électrique en une énergie mécanique. La charge électrique est proportionnelle à la contrainte mécanique imposée : c'est l'effet piézoélectrique direct (**Figure I.6**), l'effet réciproque, encore appelé effet inverse (**Figure I.7**), fait que l'application d'un champ électrique externe provoque une

déformation mécanique du matériau [17]. La piézoélectricité peut se définir comme un phénomène de couplage entre énergie élastique et énergie électrique (relation entre deux variable : électrique et mécanique et vice-versa) [18]. Ces effets piézoélectriques ne peuvent être observés que sur des isolants.

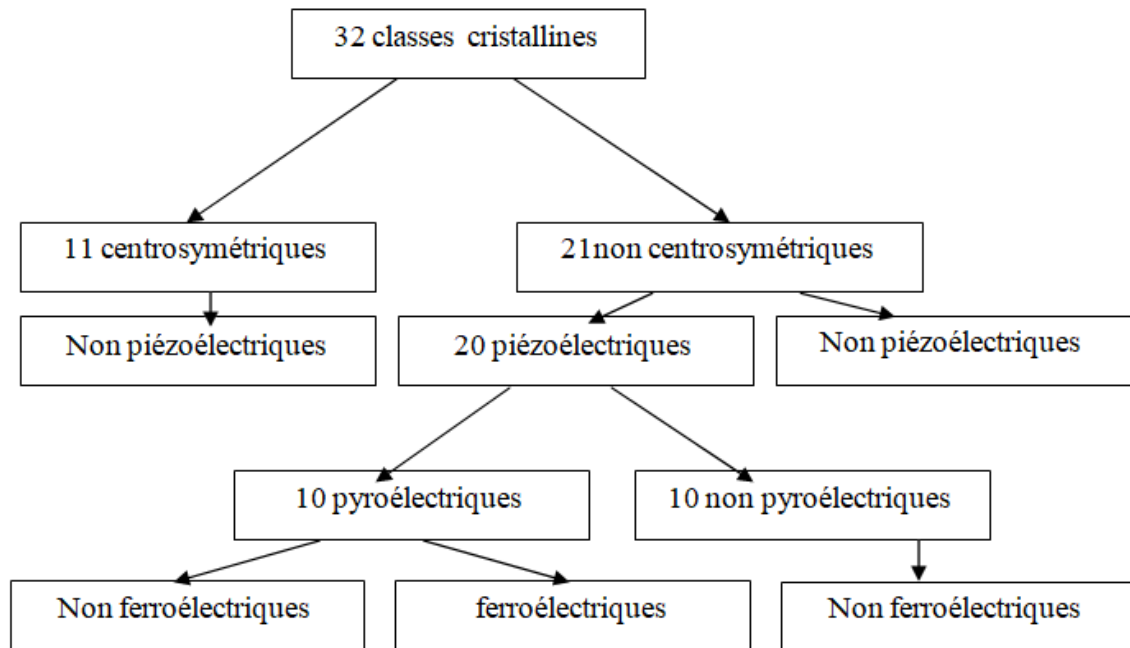


**Figure I.6:** Effet direct on applique une force, on recueille une tension



**Figure I.7:** Effet inverse on applique une tension, on recueille une déformation [19].

Parmi les 32 classes cristallines qui existent (**Figure I.8**), 20 présentent l'effet piézoélectrique dont 10 classes qui présentent un moment dipolaire permanent en l'absence d'un champ électrique.



**Figure I.8:** Organigramme des classes cristallines [20].

### I.6.1.3. Classification des matériaux piézoélectriques

Les matériaux piézoélectriques sont très nombreux (**Figure I.9**). Le plus connu est sans doute le quartz, toujours utilisé aujourd’hui dans les montres pour créer des impulsions d’horloge. Mais ce sont des céramiques synthétiques, les PZT qui sont le plus largement utilisées aujourd’hui dans l’industrie.



**Figure I.9:** Quelques matériaux piézoélectriques [21].

On distingue deux groupes des matériaux piézoélectriques :

**a-** les matériaux naturellement piézoélectriques (quartz, tourmaline...etc.)

b- les matériaux dit ferroélectriques et qui présentent un phénomène piézoélectrique après polarisation, ceci conduit en se basant sur la symétrie à :

- Une première classe qui comprend les matériaux piézoélectriques dans leur état paraélectrique :

- ✚ Le sel de seignette ( $\text{NaKC}_2\text{O}_6, 4\text{H}_2\text{O}$ ) et ces sels isomorphes.
- ✚ Le KDP ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) et un certain nombre de composé de formule analogue.

- Une seconde classe qui comprend des matériaux ayant une structure cubique ou presque, dans leur état paraélectrique. Ce ci possède plusieurs directions équivalentes de polarisation et par suite une structure en domaine assez compliqué. Cette seconde classe comprend, les oxydes de structure pérovskite de formule  $\text{ABO}_3$  [22].

#### I.6.1.4. Applications des matériaux piézoélectriques

Les matériaux piézoélectriques, connaissent un vaste champ d'application qui augmente au fil du temps, et ce dans différents domaines : les générateurs, les capteurs...

**Tableau III:** Différentes applications [23].

Effet piézoélectrique direct	Générateurs d'impulsion haute tension et micro générateur en continue	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Allumage des explosifs</li> <li>• Allumage des gaz</li> <li>• Briquets</li> <li>• Chaussures piézoélectriques</li> <li>• Touches piézoélectriques d'un clavier d'ordinateur</li> <li>• Pavée, des dalles qui produisent de l'électricité en marchant dessus</li> <li>• Smartphone piézoélectrique flexible</li> </ul>
	Capteurs	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Microphones,</li> <li>• Télécommande</li> <li>• Accéléromètres</li> <li>• Jauges de dureté, de contraintes</li> </ul>
Effet piézoélectrique	Transducteurs ultrasonores de	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Perçage et soudage par ultrasons</li> <li>• Nettoyage ultrasonore</li> </ul>

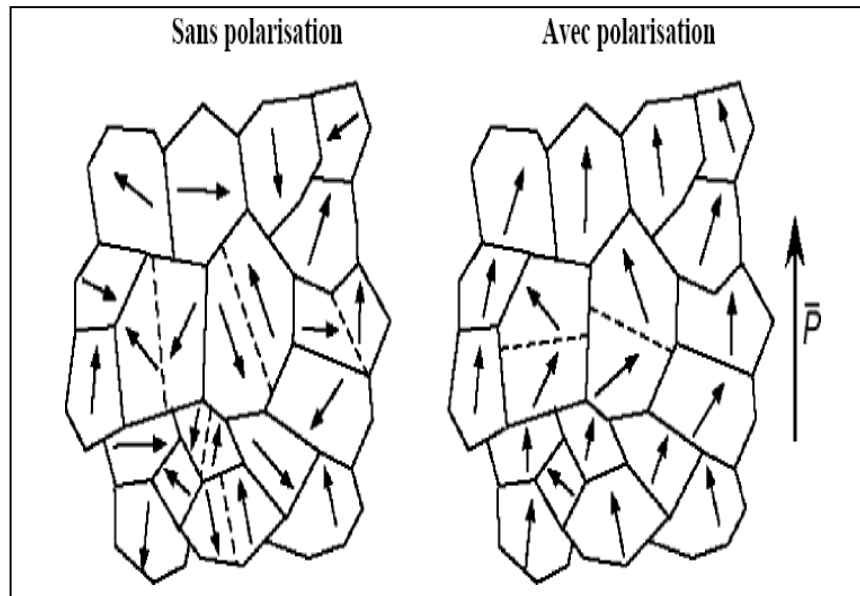


inverse	puissance	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Projecteur sonar</li> </ul>
	Dispositifs de positionnement	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Contrôle des mouvements en mécanique</li> <li>• Actuateurs pour positionnement des miroirs</li> <li>• Moteurs piézoélectriques</li> <li>• Imprimante à jet d'encre</li> </ul>
Effets direct et inverse	Transducteurs ultrasonores de faible puissance	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Contrôle non destructif</li> <li>• Lignes à retard Filtres électromécaniques</li> <li>• Capteurs sonar</li> <li>• Diagnostic médical</li> </ul>

### I.6.2. La ferroélectrique

La plupart des matériaux ferroélectriques sont fabriqués sous forme de céramique polycristalline ou sous forme des couches minces mais il est possible d'obtenir ces matériaux sous forme de monocristaux par des techniques plus coûteuse [15].

Un matériau ferroélectrique possède un moment dipolaire électrique (une polarisation permanente) même en l'absence d'un champ électrique intérieur. En effet les dipôles électriques sont tous orientés dans la dans la même direction à l'intérieur des domaines ferroélectriques. Ces domaine sont séparés entre eux par des parois appelés mur de domaines (**figure I.10**). La direction de polarisation de chaque domaine est orientée au hasard lorsqu'il n'y a pas de champ extérieur, ce qui rend le matériau globalement non polaire. Néanmoins lorsqu'un champ électrique est appliqué, un processus de réorientation des directions se déclenche. Ainsi on observe une augmentation de nombre de domaines dot l'orientation et voisine de celle du champ appliqué et / ou la disparition des domaines qui ont une direction de polarisation contraire a celle du champ extérieur [24].

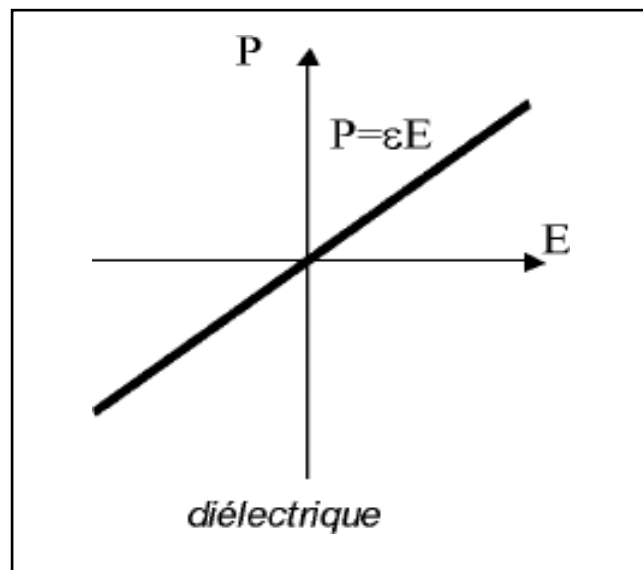


**Figure I.10:** Évolution des orientations des domaines ferroélectrique sous l'effet d'un champ électrique [25].

### I.6.3. Les diélectriques

Les isolants ou diélectriques sont des matériaux ayant une résistivité très élevée :  $10^8$  à  $10^{16} \Omega$  Car ils contiennent très peu d'électrons libres [26].

Contrairement aux métaux, les matériaux diélectriques parfaits ne possèdent pas des charges libres qui peuvent se déplacer sous l'effet d'un champ électrique extérieur, mais les diélectriques réels peuvent trouver des charges libres qui peuvent se déplacer que très faiblement sous l'effet un champ électrique, ces charges sont créés par les impuretés et les défauts du diélectrique. Malgré l'impossibilité des milieux diélectriques de conduire le courant, ils présentent de nombreuses caractéristiques électriques. En effet les atomes qui constituent le matériau peuvent présenter des dipôles électrostatiques qui sont susceptibles d'interagir avec un champ électrique, cette interaction se traduit par la création d'une polarisation reliée à ce champ électrique (**figure I.11**). La propriété principale qui décrit le diélectrique est appelé la permittivité relative ou la constante diélectrique [15].



**Figure I.11:** La polarisation d'un matériau diélectrique [10].

### I.7. La structure pérovskite

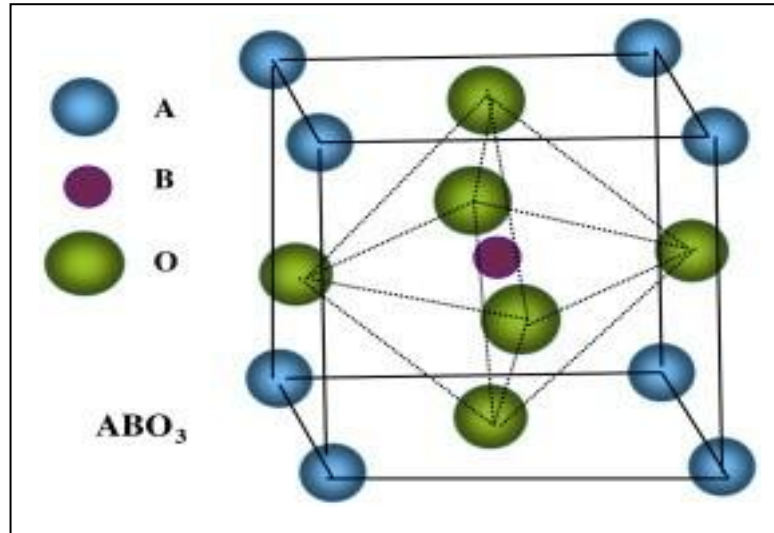
Les pérovskites forment une large famille de matériaux cristallins dont le nom dérive d'un minéral naturel : le titanate de calcium ( $\text{CaTiO}_3$ ) identifié par le minéralogiste russe L. A. Perovski.

On désigne sous la dénomination générique de pérovskite un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique  $\text{ABO}_3$ . La maille prototype contient une seule molécule  $\text{ABO}_3$  Avec :

- ✚ A, un cation de grand rayon ionique (ex : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K, . . .) avec douze anions d'oxygène comme proches voisins (coordination égal à 12).
- ✚ B, un cation de rayon ionique plus faible (ex : Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta, . . .), de valence plus grande entourée par six anions d'oxygène comme proches voisins (coordination égale à 6).
- ✚ Est l'ion d'oxygène, possédant dans cette structure six proches voisins (4 cations du type A et 2 du type B).

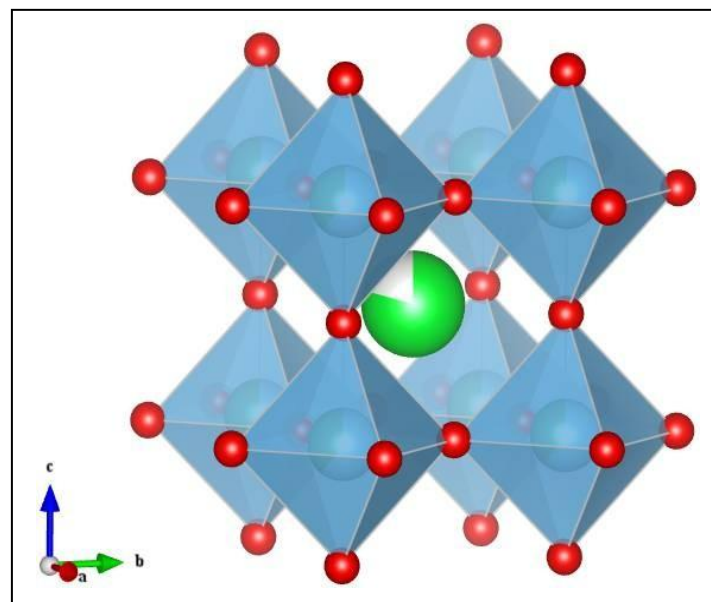
La structure pérovskite idéale présente une maille cubique simple où :

- ✚ Les atomes A occupent les sommets des cubes.
- ✚ Les atomes B occupent les centres des cubes.
- ✚ Les atomes d'oxygène O occupent les faces des cubes (**Figure I.12**).



**Figure I.12:** Maille élémentaire de la structure pérovskite  $ABO_3$ .

On peut également obtenir le même réseau par une répétition de structure cubique où les atomes A occupent le centre du cube, les atomes B les sommets et les atomes d'oxygènes le milieu des arêtes du cube (**Figure I.13**).



**Figure I.13:** Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres.

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

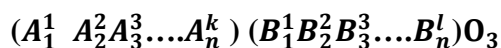
- ✚ Les pérovskites simples : dont les sites A et B sont respectivement occupés par un seul type d'atomes :  $\text{BaTiO}_3, \text{KNbO}_3, \text{PbTiO}_3 \dots \text{etc.}$
- ✚ Les pérovskites complexes : dont l'un des deux sites A et B sont occupés par deux Types d'atomes :  $\text{Na}_{0.5} \text{Bi}_{0.5} \text{TiO}_3 (\text{BNT}), \text{PbMg}_{1/3} \text{Nb}_{1/3} \text{O}_3 (\text{PMN}), \text{K}_{0.5} \text{Bi}_{0.5} \text{TiO}_3 (\text{KBT})$ . Les deux sites A et B pouvant aussi être substitués simultanément :  $(\text{Pb}_{1-x} \text{Ca}_x) (\text{Zr}_y \text{Ti}_{1-y}) \text{O}_3 (\text{PCZT})$ .

### I.7.1. Condition de stabilité de la structure pérovskite

Pour qu'un composé de formule générale  $(A_1 A_2 A_3 \dots A_n) (B_1 B_2 B_3 \dots B_m) \text{O}_3$ , dont la plus simple est  $\text{ABO}_3$ , possède la structure pérovskite, il doit satisfaire trois types de conditions [26] :

#### I.7.1.1. Condition d'électroneutralité

Soit le composé de structure pérovskite suivant:



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

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

Avec :

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

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

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

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

#### I.7.1.2. Condition Stœchiométrique

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

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

### I.7.1.3. Condition Géométrique

Des déformations ont pu être parfois observées dans la structure de type pérovskite en effet la nature de cette structure dépend de la taille respective des cations A et B et de l'anion. Par exemple, lorsque le rayon ionique du gros cation est inférieur à celui de l'anion, la structure se déforme afin de diminuer la coordination de ce cation et par la même, stabiliser une phase déformée [27]. Donc la stabilité de la pérovskite déformée dépend d'un facteur de tolérance attribué à Goldschmidt :

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

Avec :

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

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

Il est avantageux que les cations A et B soient en contact avec les anions  $O^{2-}$  pour former une structure stable. Donc, la structure est d'autant plus stable que le facteur t se rapproche de l'unité, en plus lorsque  $t > 1$  la phase ferroélectrique sera stable par contre si  $t < 1$  se anti ferroélectrique devient la plus stable [28]. Le rayon de l'ion B dans l'intervalle de 0.6– 0.7 Å, semble être une condition favorable pour produire la ferroélectricité [26].

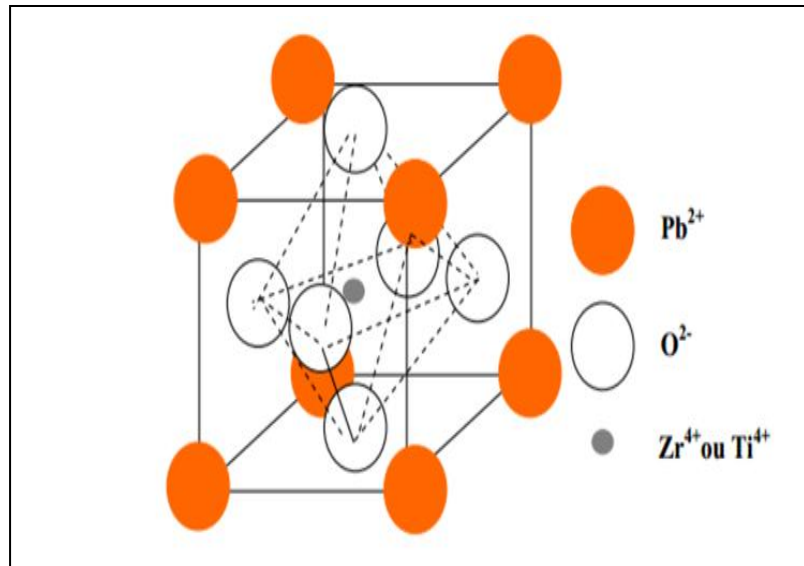
## I.8. Les matériaux piézoélectriques (les zircono-titanates de plomb)

Les premiers matériaux piézoélectriques à base de Zircono-Titanate de Plomb (PZT) ont été élaborés dès 1954. Les excellentes propriétés piézoélectriques de ces céramiques ont été mises en évidence par Jaffe, Roth et Mazullo. Aujourd'hui les PZT entrent dans la fabrication de nombreux transducteurs ferroélectriques. En effet, parce que plus performants, ils ont remplacé, dans de nombreux cas, les céramiques de Titanate de Baryum.

### I.8.1. Structure des PZT

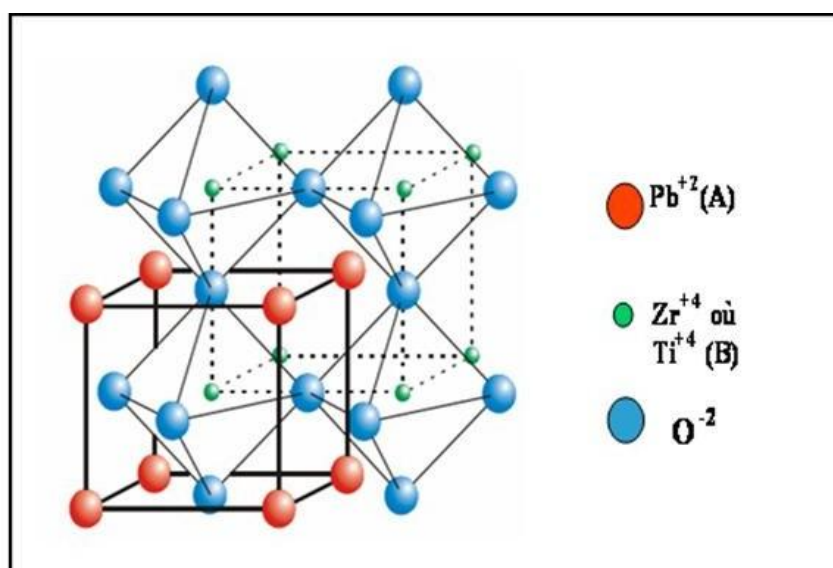
Les PZT élaborées sous forme de céramiques polycristallines, ont une structure pérovskite de formule générale  $ABO_3$ . La valence des cations A est comprise entre +1 et +3 et celle des cations B entre +3 et +6. Ces céramiques PZT ont une formulation chimique générale  $Pb(Zr_x Ti_{1-x})O_3$ . Le cation A  $Pb^{2+}$  de grand rayon et coordinance douze, le cation B est soit un ion  $Zr^{4+}$ , soit un ion  $Ti^{4+}$ . Huit cations A forment la maille cubique (**figure I.9**).

Les ions oxygène sont au centre de chaque face et forme un octaèdre au centre duquel se trouve le cation B qui doit, de part ce fait, avoir un rayon très faible. Il est tétravalent et de coordination six. Ainsi la structure pérovskite est constituée par des octaèdres  $BO_6$  liées par les sommets le long des trois axes cristallographiques, les atomes B étant placés dans les sites laissés vacants par les octaèdres [28].



**Figure I.14:** Maille pérovskite cubique du PZT [29].

Le site octaédrique pouvant être occupé par des ions de tailles différentes, cela entraîne des distorsions de la maille pérovskite. Ce sont ces distorsions qui donnent un caractère ferroélectrique au matériau, puisque la maille cubique est paraélectrique [10].



**Figure I.15:** Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres [30].

## I.9. Les matériaux piézoélectriques sans Plomb

### I.9.1. Les effets néfastes du Plomb sur l'homme

Le Plomb est considéré depuis longtemps comme dangereux pour l'homme et l'environnement. Les symptômes les plus courants dus à une intoxication au Plomb (également appelé saturnisme) sont la fatigue ainsi que des douleurs abdominales, musculaires et articulaires. **Le tableau I.4** récapitule les symptômes et signes d'intoxication au Plomb en fonction de leur gravité. Le Plomb a principalement trois impacts biochimiques sur le corps humain :

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

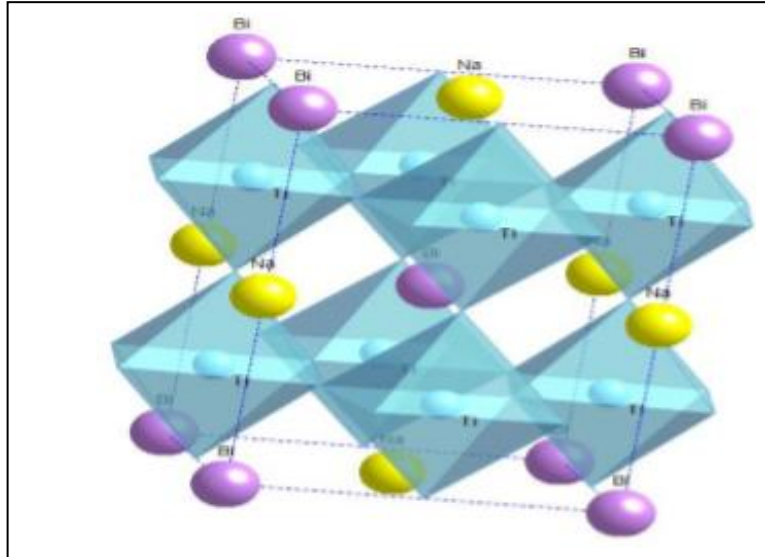
**Tableau I.4:** Symptômes et conséquences classés par degrés de gravité d'une intoxication au plomb [31].

Faible	Modéré	Important
Léthargie Anorexie Gène abdominale Arthrose	Anémie Mal de tête Crampe abdominale Problème aux gencives (apparition d'une ligne bleue) Problèmes neurologiques liés à la zone périphérique (motricité)	Convulsions Coma Encéphalopathie Disfonctionnement rénaux



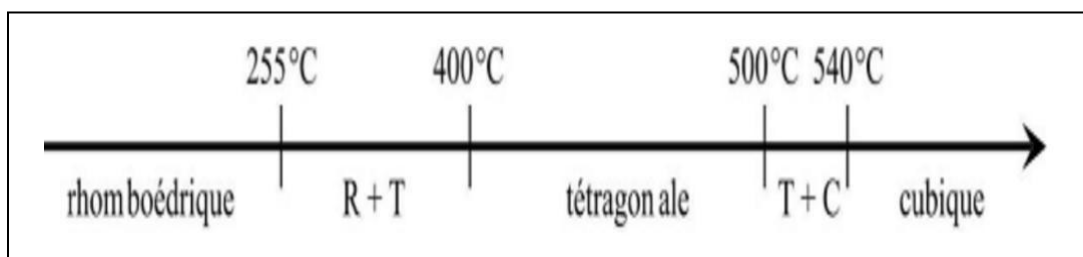
### I.9.2. Le titanate de bismuth et de sodium $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT)

En 1960, Smolensk et al découvrent le composé  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  (BNT) qui de par sa structure, est rattaché à la famille des pérovskites doublement substituées en site A par deux cations de valence différente [26].



**Figure I.16:** La structure cristalline de BNT [32].

Le BNT est rhomboédrique et ferroélectrique (donc piézoélectrique) à température ambiante. Les titanates de bismuth et de sodium (BNT) présentent par ailleurs différentes variétés polymorphiques en fonction de la température. Sa structure a été établie avec certitude (diffraction de neutrons en température) par Thomas et Jones. Le BNT présente en fonction de la température une symétrie :



**Figure I.17:** Schéma des transitions de phase du BNT [26].

### I.9.3. Classification des dopants

En chimie du solide, on peut procéder à des dopages ou des substitutions atomiques dans les matériaux afin de modifier leurs propriétés (physiques, chimiques, électriques, optiques...). Suivant leur rayon ionique et leur valence, les dopants sont généralement classés en trois catégories [33].

a) Dopants de valence égale à celle de l'ion substitué (dopants isovalents) L'utilisation des dopants isovalents comme  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  en sites- A et  $Ce^{4+}$  en sites- B de la pérovskite Néanmoins, il est à noter que ces dopants augmentent le caractère ionique de la maille, ce qui se traduit par une diminution du point de Curie et une augmentation de la permittivité Diélectrique.

b) Les dopants de valence inférieure à celle de l'ion substitué (dopants accepteurs) On peut citer  $K^+$  et  $Na^+$  en site A et  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $In^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$  en site B de la structure pérovskite. Ces dopants provoquent :

**(a) Une augmentation :**

- ✚ Du champ coercitif.
- ✚ Du facteur de qualité mécanique.
- ✚ De la conductivité.

**(b) Et une diminution :**

- ✚ De la permittivité.
- ✚ Des pertes diélectriques.
- ✚ Des coefficients de couplage.

c) Les dopants de valence supérieure à celle de l'ion substitué inférieure (dopants donneurs) On peut citer  $La^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Sb^{3+}$  en site A, ainsi que  $Nb^{5+}$ ,  $Sb^{5+}$  et  $W^{6+}$  en site B. Les dopants donneurs entraînent généralement :

**(a) Une augmentation :**

- ✚ De la permittivité.
- ✚ Des pertes diélectriques.
- ✚ Des coefficients de couplage.

**(b) Et une diminution :**

- ✚ Du champ coercitif.
- ✚ Du facteur de qualité mécanique.
- ✚ De la conductivité, du point de Curie [34].

#### **I.9.4. Influence de la stœchiométrie sur la structure et les propriétés de BNT**

Un problème intrinsèque à ce composé concerne le contrôle rigoureux de sa stœchiométrie, eu égard à la volatilité de certains éléments présents (Na et Bi). L'une des solutions utilisées consiste, lors de sa synthèse à l'état solide, à diminuer le taux de titane d'environ 1% pour compenser les pertes en sodium et bismuth résultant de la synthèse.

#### **I.9.5. Avantages et inconvénients de BNT**

En dépit de bonnes propriétés ferroélectriques et piézoélectriques, le principal inconvénient de BNT réside dans l'existence de fuites diélectriques importantes, expliquant les problèmes généralement rencontrés 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.

Afin de pallier ce problème, deux solutions sont envisagées : jouer sur la composition du site A, doper et/ou former des solutions solides. Nous opterons, pour notre part, pour le dopage par le manganèse [35].

**Références bibliographiques**

- [01] **F. Jean, Marie Haussonne**, Céramiques pour composants électroniques Technique de l'ingénieur, Traité Electronique, E1820.
- [02] **JC nieppce et jm haussone**, BaTiO<sub>3</sub>: matériau de base pour les conducteur céramiques.
- [03] **I. Levin and D. Brandon**, Metastable alumina polymorphs: crystal structures and transition sequences, J. Am. Ceram. Soc, vol 81(8), p1995-2012, (1998).
- [04] **L. Jin, Broadband**, Dielectric Response in Hard and Soft PZT Understanding Softening and Hardening Mechanisms, Lausanne, (2011).
- [05] **S. Etienne, D. Laurent, E. Gaudry, Ph. Lagrange, J. Steinmetz**, Les matériaux de A à Z, ed. Dunod, Paris, (2008).
- [06] **J.L. Chermant**, Les céramiques thermomécaniques Presses du CNRS, ISBN 2-87682-021-8, (1989).
- [07] **Carma**, Les céramiques Industrielles, Applications industrielles et développements potentiels dans les Alpes-Maritimes, (1999).
- [08] **K.D. Madal, L. Behera, K. Ismail**, Electrical conduction and dielectric behavior of the  $Gd_{1-x}Ca_xCoO_3$  system synthesized by the chemical route ( $x=0.10, 0.20, 0.30$ ), J. Alloys Comp 352 [1-2] 309–314, (2003).
- [09] **R. Makhloufi**, Thèse de Magister. Université de Biskra, (2000).
- [10] **Fares Kahoul**, Elaboration et caractérisation de céramiques PZT dopé et détermination de la frontière morphotropique (FMP), thèse de doctorat. Université Mohamed Khider, Biskra, (2013).
- [11] **Nathalie Fagel**, Géologie des argiles, chapitre 3, département de géologie, unité argile et paléoclimat(URAP), Université de Liège, Belgique, (2005).
- [12] [tamarugo.cec.uchile.cl/~vfuenzal/pages/hydroter.html](http://tamarugo.cec.uchile.cl/~vfuenzal/pages/hydroter.html).
- [13] **S. Zahi**, Thèse de Magister, Université de Constantine, (2002).
- [14] **F.J. Shackelford, H. Robert and S. Doremus**, Ceramic and Glass Materials Structure, Properties and Processing, Publisher: Springer, p 209, (2008).

- [15] **A. Kharief**, Synthèse, caractérisations et étude structural des céramiques PZT de type pérovskite  $Pb_{1-x}La_zCa_x[(Zr_yTi_{1-y})_{0.75}(Sb)_{0.25}]O_3$ , Mémoire de magistère. Université Mentouri, Constantine, Algérie, (2012).
- [16] **S. Almeida, A. Goldin and M. Santoscoy**, Étude de l'effet piézoélectrique. Olympiades de physique, France Lycée Franco-Mexicain, (2013).
- [17] **P. Curie, J. Curie**, Développement par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémidres à face inclinés, Tome 91, C. R. Acad. Sci. Paris, p 294, (1880).
- [18] **C. Million**, Contributions à l'étude de procédés de réalisation de structures métal/PZT/métal sur silicium pour microsystèmes piézoélectriques, thèse doctorat. Institut National des Sciences appliquées de Lyon, (2003).
- [19] **Z. Yang, R. Zhang, L. Yang and Y. Chang**, Effects of  $Cr_2O_3$  doping on the electrical properties and the temperature stabilities of PNW-PMN-PZT ceramics, Mater. Resea. Bulletin, Vol 42, No12, p 2156 – 2162, (2007).
- [20] **Abdelmjid Ben Ayad**, Matériaux Monocristallins à Forte Activité Piézoélectrique élaboration, Caractérisation et Application, Thèse de Doctorat. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2005).
- [21] **J. Kuwata, K. Uchino, S. Nomura**, Dielectric and piezoelectric properties of  $Pb_{0.91}(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$   $Pb_{0.09}TiO_3$  Jpn. J. Appl. Phys, Vol 121: n°9, pp. 1298-1302, (1982).
- [22] **D. William. Callister**, Science et Génie des matériaux, 565, 568, 5e édition, Dunod, Canada, (2001).
- [23] **M. boivin, G. fantozzi**, Mécanique des milieux continus déformables, livre INSA lyon, (2000).
- [24] **Abdelmadjid Benayad**, matériaux monocristallins à forte activité élaboration, caractérisation et application, thèse de doctorat. Institut National des Sciences appliquées de Lyon, (2005).
- [25] **Christophe Huber**, synthèse et caractérisation e nouveau matériaux ferroélectrique accordables pour applications hyperfréquences, thèse doctorat des sciences chimiques. université bordeaux, (2003).

- [26] **Haddouf Karima**, Etude structurale d'une solution solide  $(Na_{0.5}Bi_{0.5})[(Ti_{0.8}Zr_{0.2})_{1-x}(Ni,Sb)_x]O_3$ , Mémoire de Master. Université Mohamed Khider, Biskra,(2018).
- [27] **N. Bettahar, F.Hamzaoui**, Cristallographie cours et exercice, Edition Elbayan, Alger, P 185, (2001).
- [28] **H. ET A.Rebbah**, Cristallographie de quelques structures de l'état solide, Office des publications universitaires 1, Place Centrale de Ben Aknoun (Alger), P36, (Novembre 1988).
- [29] **Lebssisse Lamia**, Synthèse, étude structurale et morphologique des nouveaux matériaux en céramique, Mémoire de Master. Université Kasdi Merbah, Ouargla ,(2017).
- [30] **Y. Xuy**, Ferroelectric materials and their application, North Holland, PP. 21-23, (1991).
- [31] **Sébastien Quignon**, Synthèse et caractérisations de couches minces de matériaux piézoélectriques sans plomb, Thèse de doctorat. l'Université de Valenciennes et du Hainaut, Cambresis ,(2013).
- [32] **J. A. Zvirgzds, P. P. Kapostin, J. V. Zvirgzde, T. V. Kruzina**, X-ray study of phase transitions in ferroelectric  $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ , Ferroelectrics 40, p. 75-77, (1982).
- [33] **W. Qiu, H. Hoon Hng**, Effects of dopants on the microstructure and properties of PZT ceramics, Materials chemistry and physics 75 ,p .151-156 , (2002).
- [34] **O. Babushkin, T. Lindback, J. C. Luc and J. Leblais**, Reaction Sequence in the Formation of Perovskite  $Pb(ZrO_{0.48}Ti_{0.52})O_3 - Pb(Nb_{2/3}Ni_{1/3})O_3$  Solid Solution , Dynamic Heat-Treatment, J. Eur. Ceram. Soc, Vol. 18, 737, (1998).
- [35] **Chabira Zineb, Zeid Selma** , Effet de dopage par le samarium (Sm) sur les propriétés structurales et morphologiques dans un matériau de type BNT dopé, Mémoire de Master. Université Mohamed Khider, Biskra, (2019).

Chapitre II :  
**Chapitre II :**  
Techniques expérimentales  
Techniques expérimentales

## II .1. Introduction

La technique choisie pour former un solide ne dépend pas seulement de la composition, mais aussi de l'état sous lequel il doit être utilisé (la taille des grains, la porosité, l'état de surface, l'homogénéité,...etc.) [01]. La préparation des poudres est une étape importante des procédés de mise en forme. L'objectif est d'obtenir une poudre qui permet, d'une part, l'obtention de la microstructure recherchée, généralement dense et homogène, pendant la mise en forme et d'autre part, qui assure une densification satisfaisante au frittage [02].

Il existe deux grandes voies de fabrication des céramiques :

- ✚ la voie solide (méthode céramique).
- ✚ la voie liquide ou chimique [03].

Nous nous intéressons, ici, à la méthode céramique la plus utilisée au laboratoire et à l'industrie à cause de sa simplicité et son faible coût de revient. Dans ce chapitre, nous présentons la technique expérimentale utilisée pour l'élaboration et les principales méthodes d'analyse à l'état cristallin des matériaux piézoélectriques sans plomb de type  $(\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{K}_x) [(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})_{0.9}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.1}]\text{O}_3$  abrégé BNKTZZN.

Il décrit ensuite les techniques de caractérisation physico-chimiques permettant d'explorer leurs propriétés structurales et microstructurales.

## II .2. La méthode céramique

Ce procédé est simple à mettre en œuvre et très utilisé dans l'industrie [04] à cause de sa simplicité et son faible coût de revient [05]. Il consiste à faire réagir à haute température un mélange d'oxydes et/ou de carbonates des différentes espèces à introduire [04].

Nombreuses étapes qui peuvent se regrouper en organigramme général de fabrication d'une telle céramique décrite dans **la figure II.1**. L'élaboration de la poudre et le procédé de frittage sont des étapes principales dans le procédé de fabrication des céramiques, en effet, les caractéristiques de la céramique dépendant d'une part de la pureté, de l'homogénéité et de la distribution granulométrique de la poudre et d'autre part de la température et du temps de frittage [06].





**Figure II.1:** Organigramme de l'élaboration d'une céramique [07].

## II .3. Procédure expérimentale de synthèse

### II .3.1. Produits de départ

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 forme régulière, avec une répartition de taille très étroite. Le problème principal concernant les matières premières de base, qui sont sous forme de poudres, est la difficulté d'évaluer les paramètres fondamentaux traduisant la réactivité du matériau, l'histoire thermique du matériau joue ainsi un rôle très important [03].

#### II .3.1.1. Les oxydes de base

##### ✚ L'oxyde de bismuth $\text{Bi}_2\text{O}_3$ :

Le bismuth est une poudre blanche, cristalline et fragile avec une teinte rosâtre. Présente un point de fusion à  $817^\circ\text{C}$  et un point de d'ébullition à  $1420^\circ\text{C}$ . Pureté 99%, masse molaires  $465,96\text{g/mol}$  et la densité (théorique) à  $8,5 - 9,4\text{ g/cm}^3$ [08].



**Figure II.2:** L'oxyde de Bismuth  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (Personnelle).

**✚ Carbonate de sodium  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  :**

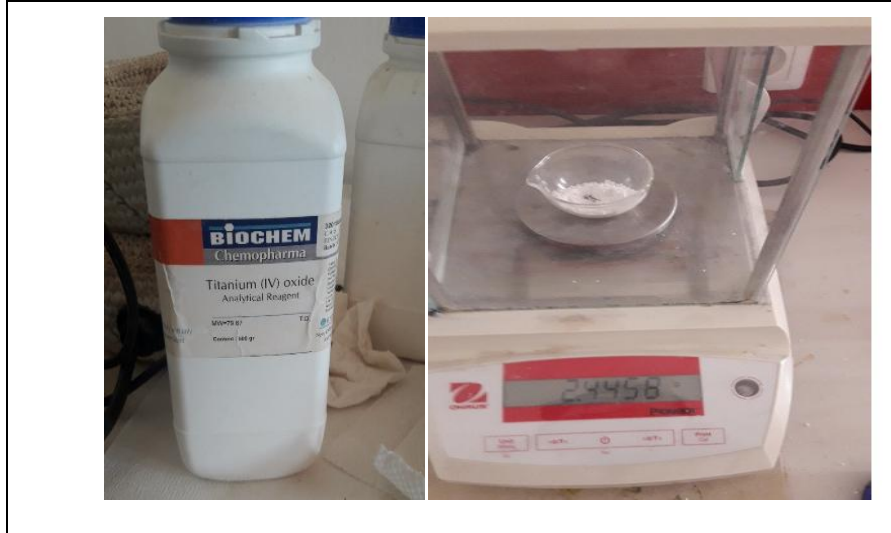
C'est une poudre blanche et la masse molaire de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  est égal à  $105,9884 \pm 0,0017$  g/mol et de point de fusion à  $851^\circ\text{C}$  et la masse volumique de  $2500 \text{ g/cm}^3$ .



**Figure II.3:** Carbonate de Sodium  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Personnelle).

### ✚ Le dioxyde de Titane $\text{TiO}_2$

C'est une poudre blanche au froid et jaune au chaud. Il présente un point de fusion à  $2000^\circ\text{C}$  et un point d'ébullition à  $3000^\circ\text{C}$ . Le rutile  $\text{TiO}_2$  est de structure quadratique et de paramètres  $a=4.59 \text{ \AA}$  et  $c=2.96 \text{ \AA}$  [09].

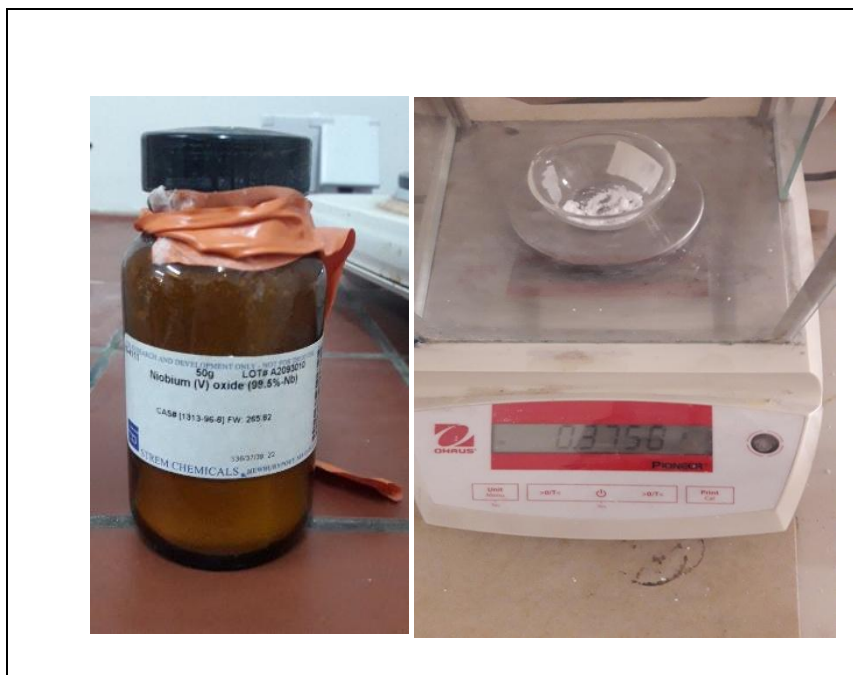


**Figure II.4:** Le dioxyde de Titane  $\text{TiO}_2$  (Personnelle).

### II .3.1.2. Les produits de dopages

#### ✚ L'oxyde de Niobium $\text{Nb}_2\text{O}_5$ :

L'oxyde de Niobium est une poudre blanche, dense et chimiquement inerte. Il est obtenu par déshydratation de l'acide Niobic.



**Figure II.5:** L'oxyde de Niobium  $Nb_2O_5$  (Personnelle).

**✚ L'oxyde de Zinc ZnO :**

C'est une poudre blanche et la masse molaire de ZnO est égale à 81.389 g/mol et de point de fusion à 1975 °C et la densité à 5.642 g/cm<sup>3</sup> et énergie de liaison excitonique à 60 meV[08].



**Figure II.6:** L'oxyde de Zinc ZnO (Personnelle).

### ✚ L'oxyde de zirconium $ZrO_2$ :

Zircone de couleur blanche, 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. Sa température de fusion est de  $2715^\circ C$  [09].



**Figure II.7:** L'oxyde de zirconium  $ZrO_2$ (Personnelle).

### ✚ Carbonate de potassium $K_2CO_3$ :

C'est une poudre blanche et la masse molaire de  $K_2CO_3$  est égal à  $138.2055 \pm 0.0019$  g/mol . Il présente un point de fusion à  $891^\circ C$  et un point d'ébullition à décomposition et la masse volumique à  $2.428$  g/cm<sup>3</sup>[10].



**Figure II.8:** Carbonate de Potassium  $K_2CO_3$ (Personnelle).

## II .3.2. Étapes d'élaboration de céramique

### II .3.2.1. Mélange et Broyage

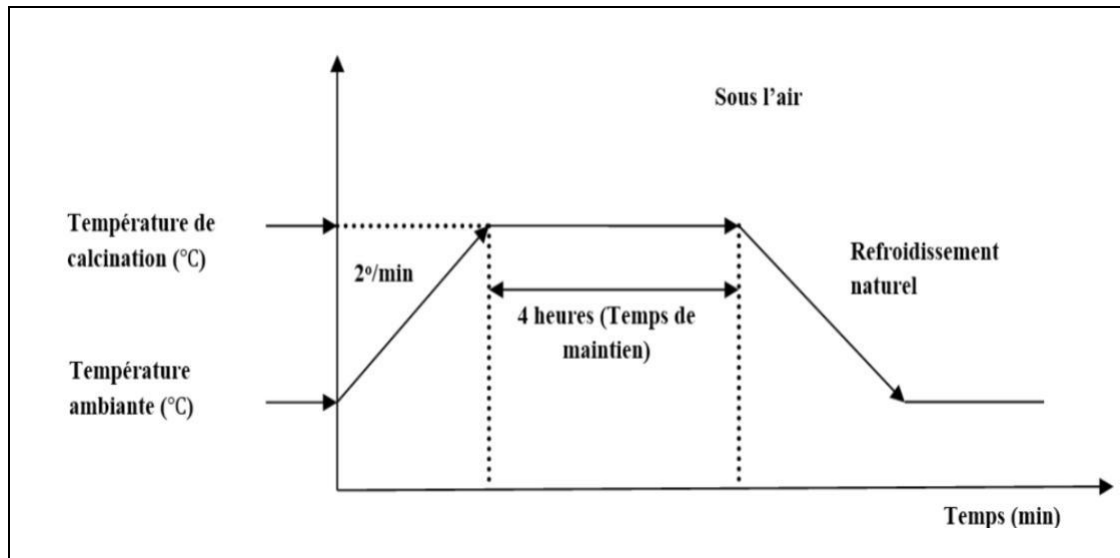
Il s'agit d'une des phases essentielles du cycle de fabrication d'une céramique. C'est également au cours de cette opération que l'on obtient une répartition uniforme des précurseurs. Les poudres sont pesées suivant les quantités stœchiométriques prévues par l'équation de réaction. L'échantillon de référence est broyé dans un mortier en agate pendant plusieurs minutes.



**Figure II.9:** Mortier utilisé pour le broyage (Personnelle).

### II .3.2.2. Calcination

Cette opération a pour but de transformer un mélange de poudres en un matériau de composition et de structure cristalline bien définis, dans ce but, les matériaux sont soumis à un cycle thermique. Le calcination se fait dans des fours à régulation programmables permettant d'ajuster les principaux paramètres du traitement qui sont la vitesse de montée en température, la température, la durée du (ou des) palier(s) thermique(s), la rampe de refroidissement ainsi que la composition de l'atmosphère du four.



**Figure II.10:** Schéma des cycles de calcination.

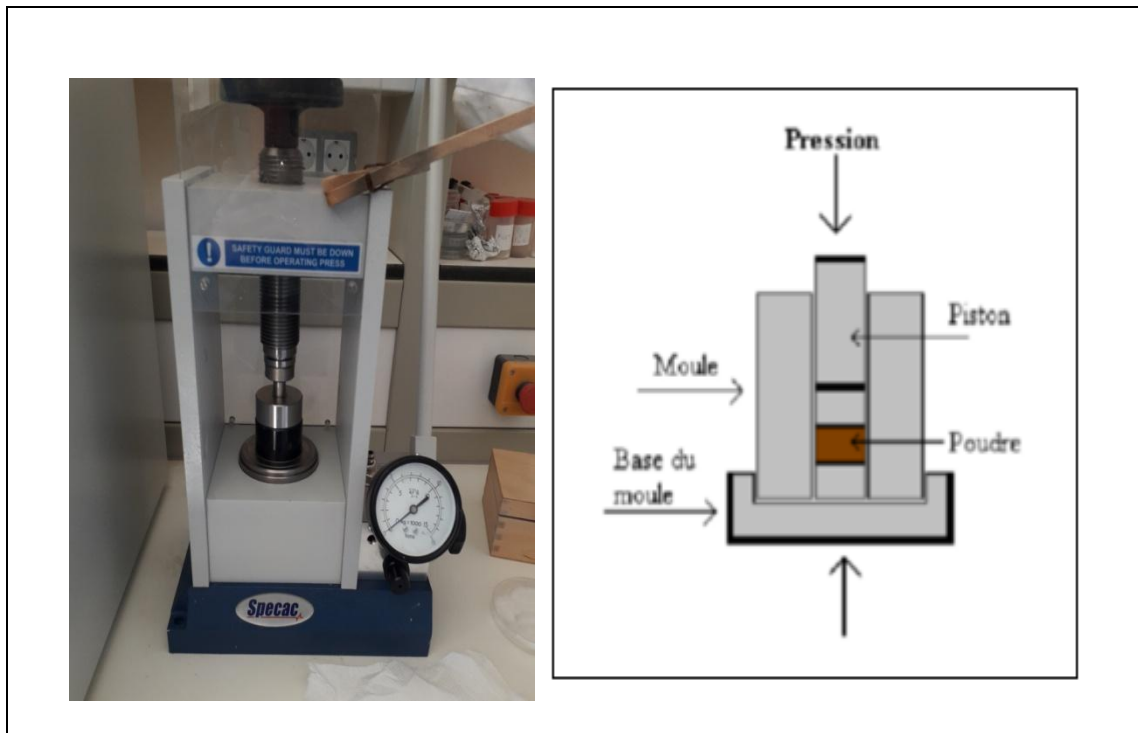
### II .3.2.3. Rebroyage

Après le traitement thermique, la poudre est rebroyée afin de réduire la taille des grains, de l'homogénéiser et d'augmenter sa réactivité. La poudre est alors soumise à un traitement thermique à haute température, afin d'obtenir les phases recherchées [11].

### II .3.2.4. Mise en forme

Après l'élaboration et la calcination de la poudre crue, l'étape qui suit est le compactage ou la mise en forme. En effet, avant la phase de frittage, il est nécessaire de compacter la poudre, pour augmenter la densité de la céramique. Le compactage a donc pour rôle de donner la forme désirée à la céramique et d'éliminer les pores inter-granulaires de la poudre initiale. Pour cette présente étude, nous avons utilisé la méthode de pressage uni-axiale à froid qui correspond à la technique la plus utilisée, car les outils nécessaires, pour la mise en application, sont extrêmement simples et économiques. Dans cette méthode, il suffit d'introduire la poudre, fortement broyée, dans un moule (cylindrique) en acier inoxydable, qu'on place dans une presse hydraulique à axe de pression vertical pour engendrer l'effort de pressage. Cet effort est appliqué suivant un seul axe qui est celui de la presse (**figure II.11**).





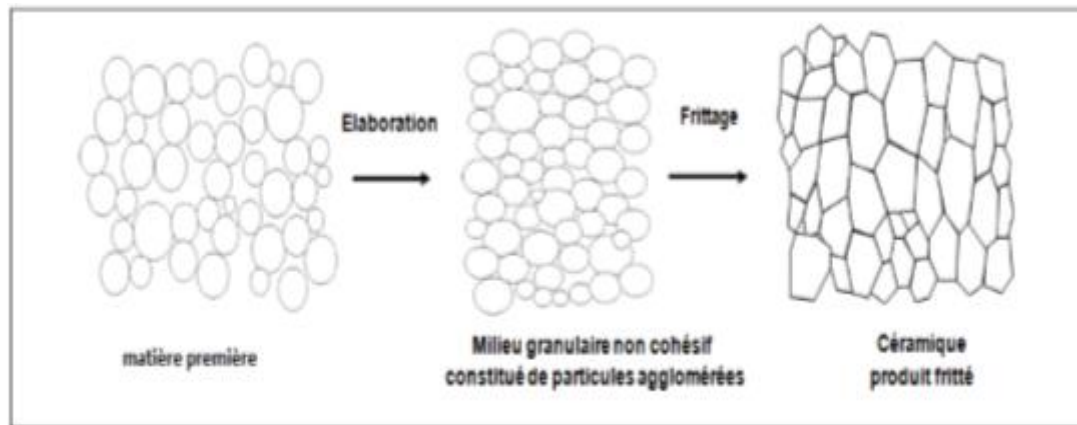
**Figure II.11:** Illustration et image de la presse uni axiale à froid utilisée pour le compactage de la poudre

### II .3.2.5. Le frittage

#### ✚ Définition :

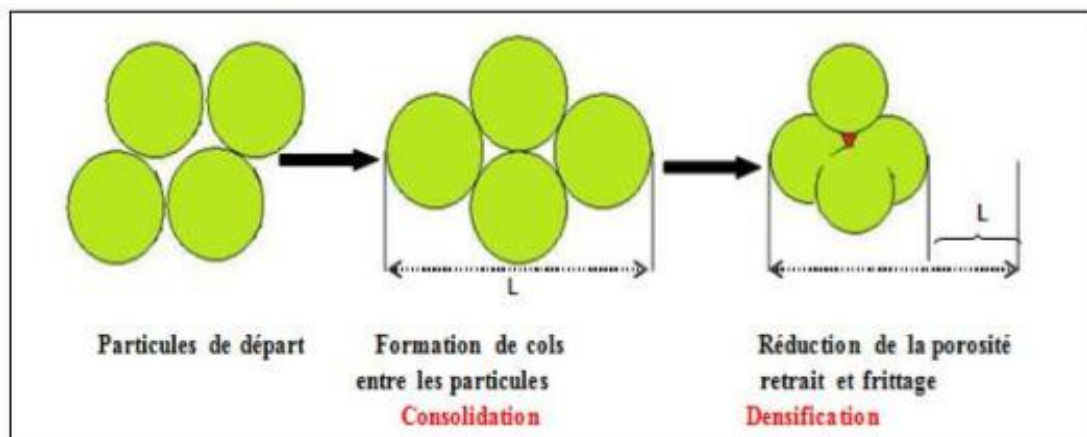
Le frittage est l'ultime étape du cycle d'élaboration du matériau céramique. Il peut être défini comme la consolidation par action de la chaleur d'une agglomération granulaire plus ou moins compacte, avec ou sans fusion d'un ou plusieurs de ses constituants comme le montre **la figure II.12**. Ces transferts de la matière auront donc tendance à faire converger les surfaces entre les grains qui sont en tension, soit depuis la surface des grains, soit depuis le joint de grains [12].





**Figure II.12:** Représentation schématisique du processus de fabrication de la céramique.

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. A plus haute température, il y a densification et élimination des porosités inter-granulaires. Par suite, 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 aux joints de grain [03].



**Figure II.13:** Réactions physico-chimiques au sein du matériau.

### **Les conditions de frittage :**

Le frittage des échantillons est une opération délicate car elle dépend essentiellement de deux paramètres, la température (cinétique et palier) et l'atmosphère de frittage. Ces deux paramètres influent directement sur la densité, la taille des grains et l'homogénéité en composition du matériau. Pour obtenir une céramique plus dense et pour éviter tous les phénomènes de volatilisation qui influent directement sur la composition stœchiométrique, plusieurs études sont effectuées pour aboutir à des conditions expérimentales permettant d'obtenir un matériau mieux cristallisé et bien densifié pendant le frittage.

Finalement concernant cette phase de frittage dans la préparation de la céramique, les différents paramètres influençant la qualité de la céramique doivent être optimisés. Ces paramètres sont la granulométrie de la poudre de départ, les additifs, l'état d'agglomération, la pression de compactage, le cycle de température (vitesse de montée, température et durée du palier), et l'atmosphère du frittage [13].

## **II .4. Caractérisation morphologiques des céramiques**

### **II .4.1. La densité des céramiques (d)**

La densité des céramiques définie comme 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 [14]. Les propriétés structurales et physiques d'une céramique sont liées à sa densité. Cette dernière dépend fortement de la température de frittage.

Afin d'optimiser la température de frittage pour les échantillons choisis dans cette étude, des mesures de densité sont réalisées à partir des mesures géométrique (diamètre et épaisseur) sur chaque pastille frittés à différents température (1050, 1100, 1150 °C). Ces mesures sont faites par un Pied à coulisse électronique.



**Figure II.14:** Palmer électronique (Personnelle).

On applique la relation suivante :

$$d = \frac{m}{\pi \left(\frac{\varnothing}{2}\right)^2 e} \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

Avec :

**m** : masse de l'échantillon (g).

**∅** : diamètre de l'échantillon (cm).

**e** : épaisseur de l'échantillon (cm).

Par contre la densité théorique est défini par la relation suivante [15] :

$$d_{th} = \frac{MZ}{VN} \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

Avec :

**d<sub>th</sub>** : Densité théorique de la composition (g/cm<sup>3</sup>).

**M** : Masse molaire de l'échantillon.

**Z** : Nombre d'unités formulaires par maille.

**N** : Nombre d'Avogadro.

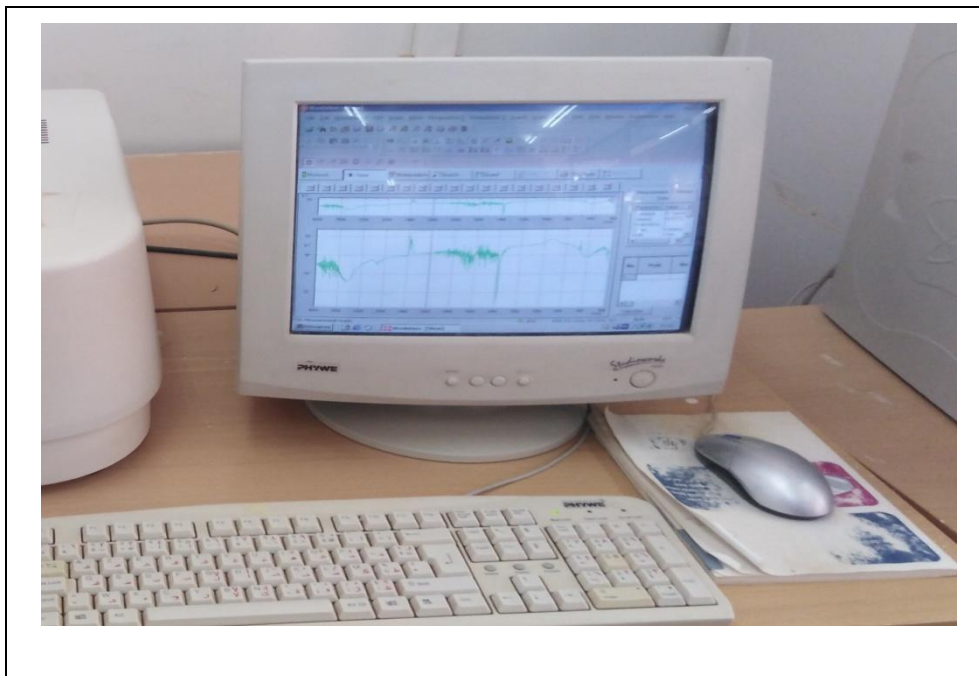
**V** : Volume de la maille.

## II .5. Les méthodes de caractérisation

### II .5.1. Spectrométrie Infrarouge FTIR (Fourier Transformed Infrared Spectroscopy)

#### II .5.1.1. Définition

La spectrométrie IR est une technique de caractérisation qu'étude des phénomènes d'absorption en infrarouge dans les solides inorganiques, permet d'identifier certains groupements ainsi donne des informations structurales à partir de leurs propriétés vibrationnelles. En effet, le rayonnement infrarouge excite des modes de vibration (déformation, élongation) spécifiques et caractéristiques des liaisons chimiques, la comparaison entre le rayonnement incident et celui transmis par l'échantillon permet de déterminer les espèces chimiques qu'il contient [16].



**Figure II.15:** Vue générale de spectromètre infrarouge (Personnelle).

#### II .5.1.2. 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 bondes 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.

### II .5.1.3. Appareillage

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 [18]. Les pastilles ont été compactées sous une pression de 10 Tonnes par  $cm^2$  (10 kbars) pendant 15 minutes, de façon à obtenir des pastilles translucides de 13 mm de diamètre [12].

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre à Transformée de Fourier de type FTR-Shimadgu 8400S (**Figure II.16**) qui réalise une analyse simultanée dans la gamme de nombres d'onde compris entre 400 et 4000  $cm^{-1}$  [17].



**Figure II.16:** Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier FTIR-Shimadgu 8400S  
(Personnelle).

## II .5.2. Analyse par Microscopie électronique à balayage (MEB)

### II .5.2.1. Définition

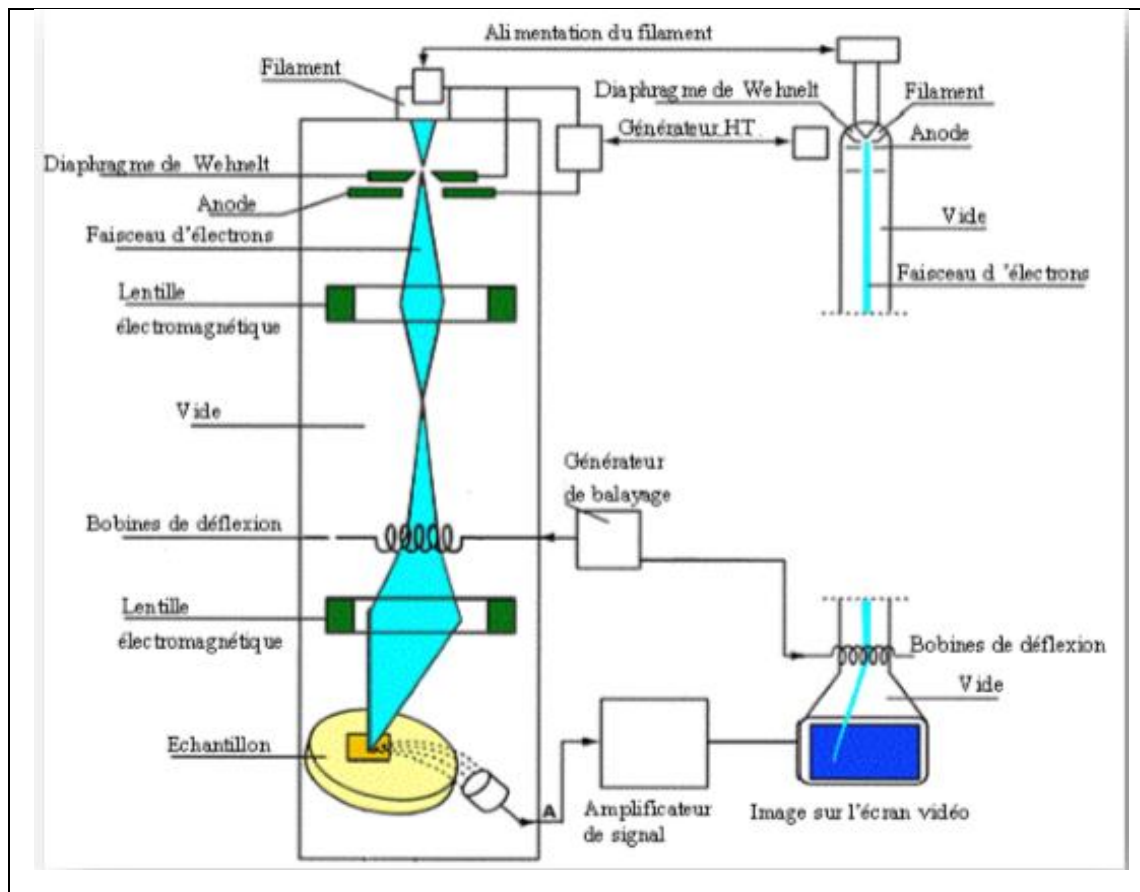
Le microscope électronique est une technique d'analyse complémentaire des techniques de diffractions. Quand un échantillon est irradié par un faisceau d'électrons il présente de nombreux effets d'interactions : diffusion et diffraction d'électrons, émission d'électrons

secondaires et Auger, émission de photons, absorption d'électrons, etc. Chaque effet énuméré peut être exploité pour l'imagerie, à l'aide d'un détecteur adéquat qui peut capter le résultat de l'interaction et le transformer en signal électrique. L'image résultante est construite sur un écran vidéo sur lequel l'éclairage de chaque point correspond à l'intensité de l'effet mesuré sur le point correspondant. L'image est acquise après un balayage complet par le faisceau électronique d'une surface choisie de l'échantillon. La résolution de l'image est alors fonction du volume de l'objet d'où proviennent les rayonnements détectés. Pour un diamètre de sonde donné, la résolution de l'image dépend de la composition de l'échantillon, de l'énergie des électrons incidents, ainsi que de la nature et de l'énergie du rayonnement choisi pour la formation de l'image [05].

### II .5.2.2. Principe d'obtention des micrographes

L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir une image topologique ou chimique de l'échantillon. C'est une technique basée sur la détection des électrons secondaires récoltés par bombardement de l'échantillon. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon, et les électrons réfléchis sont collectés par un détecteur, le signal ainsi obtenu est transformé en un point lumineux sur l'écran d'un tube à rayons cathodiques, la brillance de ce point dépend de l'intensité du signal détecté, et sa position sur l'écran correspond à celle du point frappé par le faisceau d'électrons (**figure II.17**).

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 [12].



**Figure II.17:** Schéma du MEB.

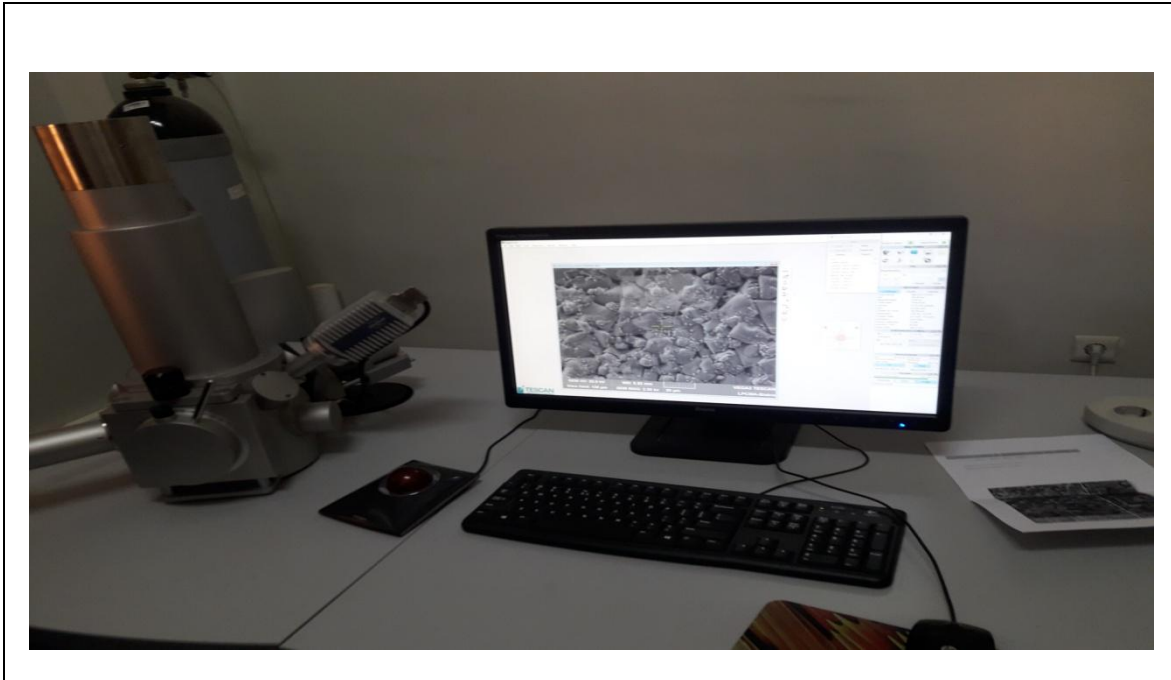
### II .5.2.3. Appareillage

Microscopie électronique à balayage permet d'obtenir une image à haute résolution et à grande profondeur de champ. La microscopie électronique à balayage apporte des informations sur la forme et la taille des grains. Cette technique permet d'estimer la distribution granulométrique, la taille moyenne des grains après le frittage et d'évaluer qualitativement la présence de porosité [18].

D'utilisation simple, le MEB nécessite peu de contraintes pour la préparation de l'échantillon, ce pendant celui-ci doit être conducteur électrique, ou rendu conducteur par métallisation (or, or-palladium, carbone) de la surface afin d'éviter les effets d'accumulation de charges. Tous les échantillons (poudres et céramiques) étudiés sont des isolants électriques et ont été métallisés à l'or-palladium pour leur observation [19]. Les micrographies de nos échantillons sont réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type TESCAN (VEG A3) du laboratoire des couches minces de l'université de Biskra. Il est piloté par un



ordinateur grâce à un logiciel d'exploitation. Ces analyses ont pour but d'étudier la morphologie de nos échantillons à la température de calcination et frittage [07].



**Figure II.18:** Le microscope électronique à balayage de type TESCAN (VEG A3) (Personnelle).



## Références bibliographiques

- [01] **L. Smart et E. Moore**, Introduction à la chimie du solide, 107, Masson, Paris, (1997).
- [02] **P. Boch**, Matériau et processus céramiques, 143, Hermès science Europe LTD, (2001).
- [03] **B. Guiffard**, Elaboration et caractérisation des céramiques ferroélectriques de type PZT fluorés, Thèse doctorat. INSA de Lyon, (1999).
- [04] **B. Cassel, B.Twwombly, F.Summers**, Thermal Analysis Methods to Analyze Automotive Recyclat, p. 10-16, (1995).
- [05] **Abba Malika**, Synthèse, caractérisation et étude Des propriétés Piézo-électriques des céramiques de type PZT:  $Pb_{1-y}La_y [Zr_xTi_z(Mo_{1/3}In_{2/3})_{1-(x+z)}]_{1-y/4}O_3$ , thèse de doctorat. Université Mohamed Khider, Biskra, (2013).
- [06] **Mme khariief Amel**, Synthèse caractérisations et étude structural des céramiques PZT de type pérovskite  $Pb_{1-x}La_zCa_x[(Zr_yTi_{1-y})_{0.75}(Sb)_{0.25}]O_3$ , mémoire de magister, (2012).
- [07] **Chabira Zineb , Zeid Selma**, Effet de dopage par le samarium (Sm) sur les propriétés structurales et morphologiques dans un matériau de type BNT dopé, Mémoire de Master. Université Mohamed Khider, Biskra, (2019).
- [08] **J. Rödel, J. Wook, Klaus T. P. Seifert, E-M Anton, and T. Granzow, J. Am. Ceram. Soc**, 92[6] pp. 1153–1177, (2009).
- [09] **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, (2012).
- [10] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Carbonate\\_de\\_potassium](https://fr.wikipedia.org/wiki/Carbonate_de_potassium).
- [11] **Abdehadi Aydi**, Elaboration et caractérisation diélectriques de céramique ferroélectrique et/ou relaxeur de formule  $Sn O_3-Na Nb O_3$  (M=Ba, Ca), de doctorat, université Bordeaux 1, (2005).
- [12] **Haddouf Karima**, Etude structurale d'une solution solide  $(Na_{0.5}Bi_{0.5}) [(Ti_{0.8}Zr_{0.2})_{1-x}(Ni, Sb)_x]O_3$ , Mémoire de Master. Université Mohamed Khider, Biskra, (2018).
- [13] **J. Vasalek**, Phys. Rev, Vol 17, p. 475, (1921).

- [14] **T.B. Weston, A.H. Webster**, Variation in Properties with Composition in lead Zirconate Titanate Ceramics. Canadian Ceramic Society. Vol. 36,pp.15-20, (1967).
- [15] **L. Benguigui**, Thermodynamic Theory of the Morphotropic Phase Transition Tetragonal Rhombohedral in the Perovskite Ferroelectric. Solid State Communications. Vol. 11,pp.825-828 , (1972).
- [16] **L. E. Depero, L. Sangaletti, F. Parmigiani, E. Giulotto and L. Rollandi**, Structural modeling based on the oxyg en sublattice features in the Perovskite family, Material Research Society Symposium -Proceedings, Vol 453, p.461-466, (1997).
- [17] **Zelikha Necira**, Étude de Système Quaternaire  $Pb_xZrO_{3-y}PbTiO_3$  ( $Mg_{1/3}, Nb_{2/3}$ ) $O_{3-z}$  Pb ( $Ni_{1/3}, Sb_{2/3}$ ) $_{1/2}O_3$  Près de la Frontière Morphotropique de Phase (FPM), Thèse de Doctorat. Université Mohamed Khider, Biskra, (2018).
- [18] **Fares Kahoul**, Elaboration et caractérisation de céramiques PZT dopé et détermination de la frontière morphotropique (FMP), thèse de doctorat. Université Mohamed Khider ,Biskra, (2013).
- [19] **Christophe Chlique**, préparée à l'unité de recherche UMR CNRS 6226 Sciences Chimiques de Rennes Equipe Verres et Céramiques, Thèse de doctorat. Université de rennes, France, (2011).

Chapitre III :  
Caractérisation structurale et  
morphologique d'une solution solide BNT dopée

### III.1. Introduction

Après la présentation des méthodes principales d'élaboration et de caractérisation des Céramiques dans le chapitre précédent. Dans ce chapitre nous exposerons les protocoles expérimentaux de synthèse de la phase pérovskite de la solution solide [01]  $(\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{K}_x) [(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})_{0.9}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.1}]\text{O}_3$  abrégé BNKTZZN. les différents résultats des mesures structurales et morphologiques obtenus par le microscope électronique à balayage (MEB) et spectroscopie Infrarouge (IR). L'objectif principal de ce chapitre est d'étudier l'effet de dopage par le potassium (K) sur la microstructure de la composition pérovskite  $(\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{K}_x)[(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})_{0.9}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.1}]\text{O}_3$  abrégé BNKTZZN avec  $x=0.00, x=0.02$ .

### III.2. Synthèse des poudres

#### III.2.1. les produits de départ

On a utilisé la méthode céramique (synthèse par voie solide) pour préparer la solution solide  $(\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{K}_x)[(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})_{0.9}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.1}]\text{O}_3$ .

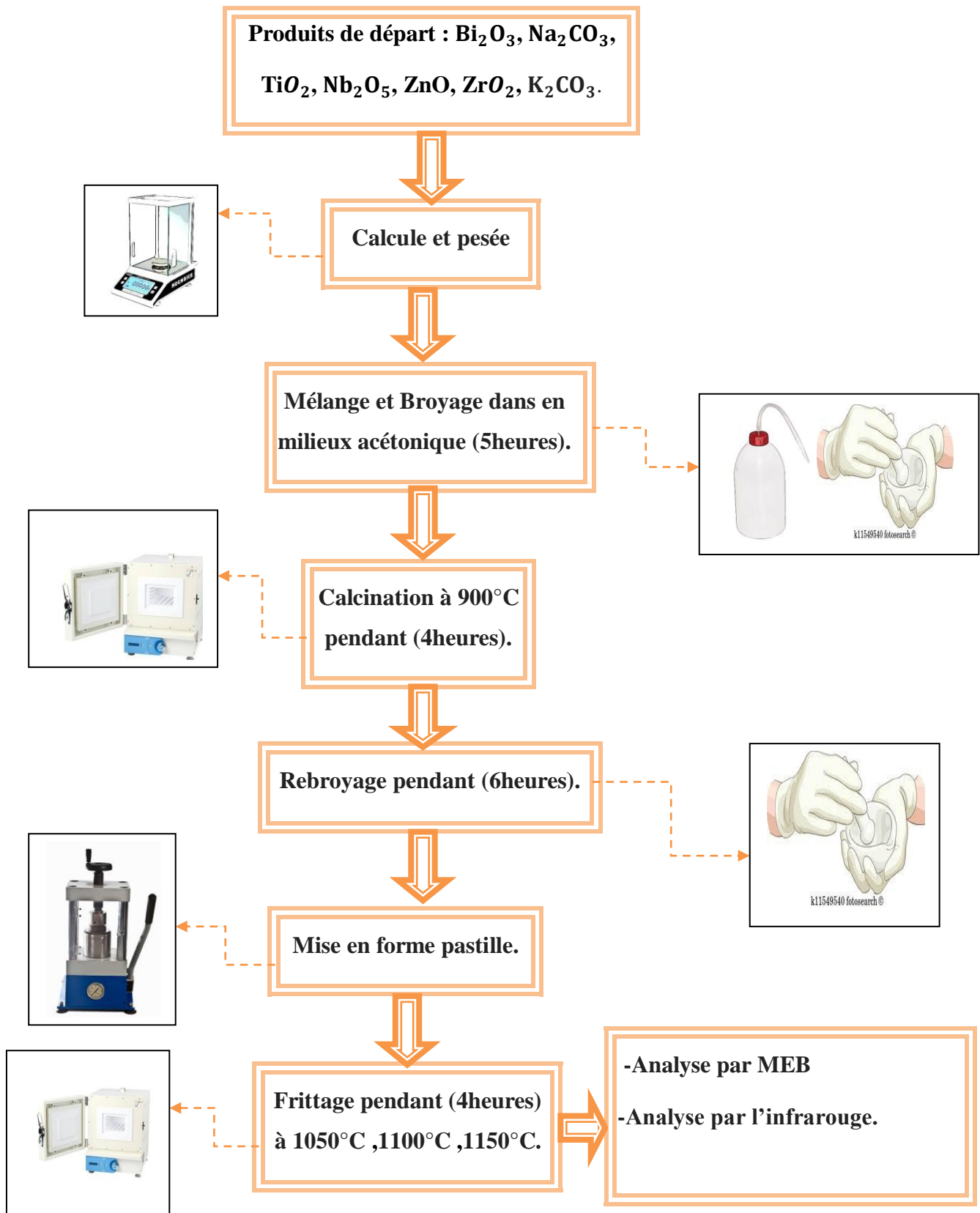
Dans notre étude les céramiques de type BNKTZZN ont été synthétisées à partir du mélange des produits de départ (oxydes de base et dopants). Les composés de départ sont des produits commerciaux :  $\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{CO}_3, \text{TiO}_2, \text{Nb}_2\text{O}_5, \text{ZnO}, \text{ZrO}_2, \text{K}_2\text{CO}_3$ .

Le **tableau II.1** ci-dessous résume les caractéristiques des produits de départ. Ces composés sont des produits purs «pour analyse» pour lesquels le taux d'impuretés résiduelles n'affecte pas les propriétés physiques de façon remarquable.

**Tableau III.1:** Les caractéristiques des produits de départ

	Produits de départ	Matrice	La masse de préparation(g)	Masse molaire (g/mole)	Degré de pureté(%)	Les ions
Oxydes de bases	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	0.245	4.8555	465.95	99	$\text{Bi}^{3+}$
	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	0.245	1.0989	105.99	99.5	$\text{Na}^+$
	$\text{TiO}_2$	0.72	2.4458	79.865	99	$\text{Ti}^{4+}$
Les dopants	$\text{Nb}_2\text{O}_5$	0.0335	0.375	265.809	99.99	$\text{Nb}^{5+}$
	$\text{ZnO}$	0.033	0.1136	81.38	99.5	$\text{Zn}^{2+}$
	$\text{ZrO}_2$	0.18	0.9434	123.22	99	$\text{Zr}^{4+}$
	$\text{K}_2\text{CO}_3$	0.02	0.1679	138.2055	99	$\text{K}^+$

Les différentes étapes de la méthode de synthèse des échantillons, par voie solide, peuvent être résumées dans l'organigramme suivant (**Figure III.1**)



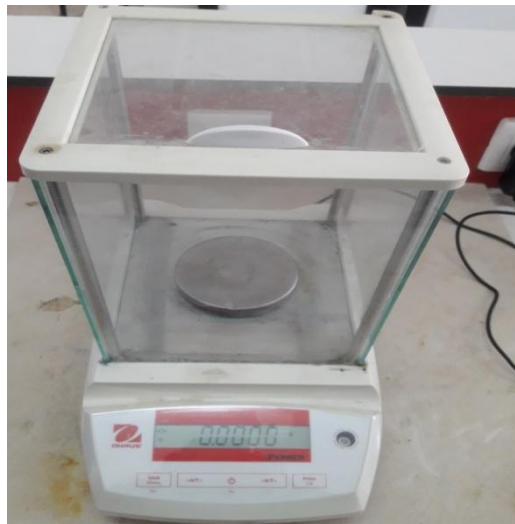
**Figure III.1 :** Les étapes de préparation et de caractérisation de la solution solide (Personnelle).

### III.2.2. Préparation des échantillons

Les poudres ont été élaborées par voie solide. Ce procédé présente l'avantage d'être facile à mettre en œuvre et peu coûteux. Il consiste à faire réagir, à haute température, un mélange d'oxyde des éléments du matériau à élaborer. Cette technique se fait en cinq étapes principales :

#### III.2.2.1. Mélange et broyage

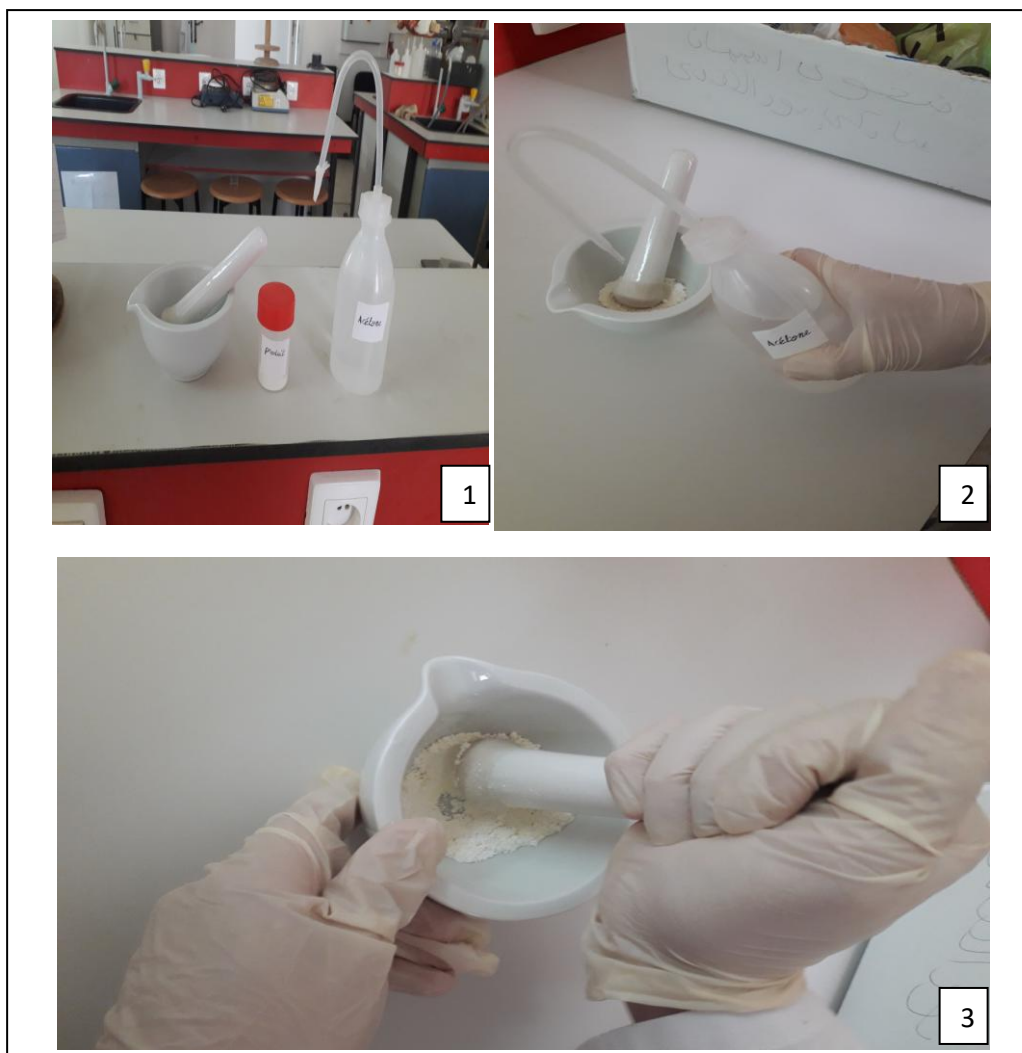
Les oxydes nécessaires à la synthèse d'un mélange d'environ 10g sont pesés suivant les quantités stœchiométriques, prévues par l'équation de réaction, à l'aide d'une balance électronique de sensibilité d'ordre (1/10000) g (**Figure III.2**).



**Figure III.2** : Balance électronique (Personnelle).

En suite le mélange des Oxydes appelés aussi précurseurs est broyé en milieu acétonique dans un mortier en porcelaine pendant cinq heures de temps (**Figure III.3**).

Cette opération a pour but de favoriser l'homogénéité du mélange pour obtenir une poudre de granulométrie la plus fine possible. Le choix de l'acétone est basé sur son point d'évaporation basse, ce qui facilite le séchage, et assure qu'il ne réagit pas avec aucun produit du mélange.

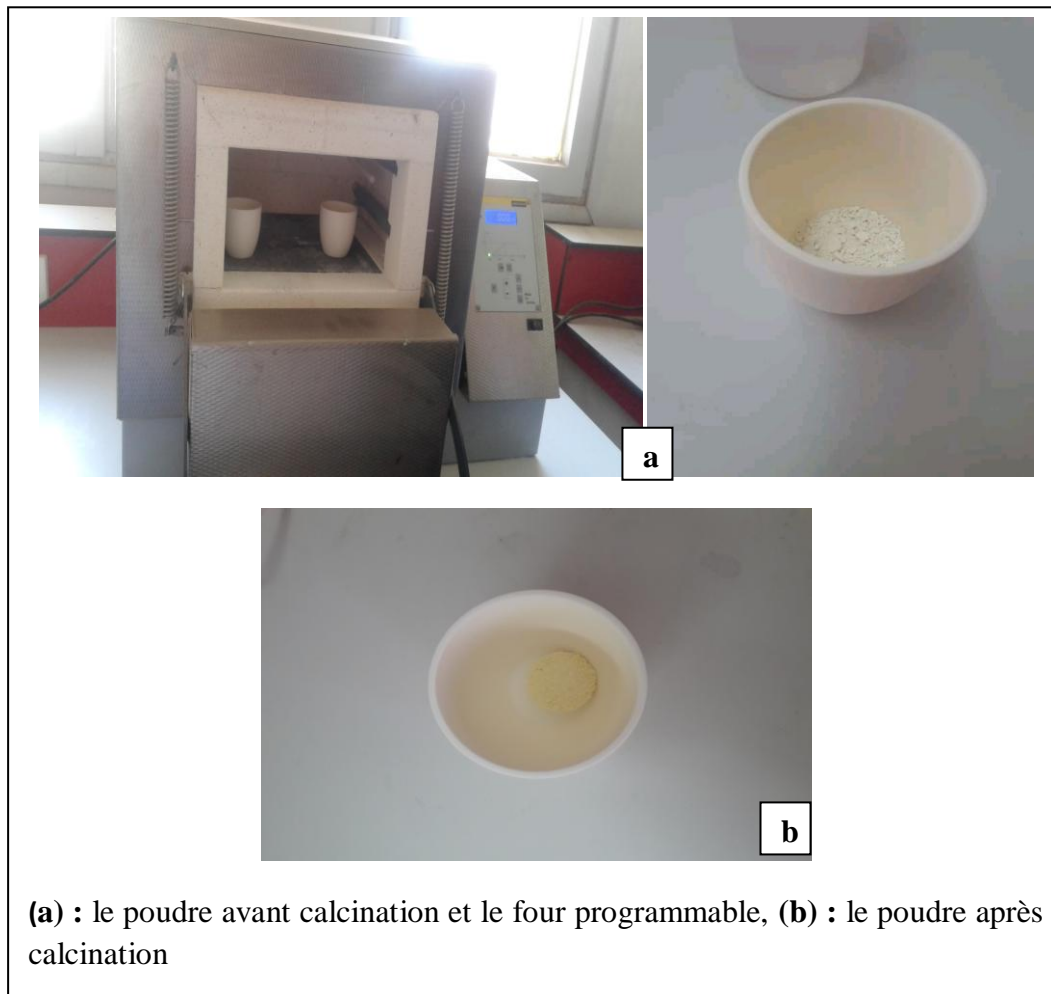


**Figure III.3 :** Mélange et Broyage des échantillons dans un mortier (Personnelle).

#### III.2.2.2. Calcination

La poudre est calcinée à 900°C pendant 4 heures dans un four (N-Abbertherm-D) programmable et sous une atmosphère ambiante (**Figure III.4**) avec une vitesse de montée de la température qui vaut de 2°C/min jusqu'une température maintenue constante pendant quatre heures. Le refroidissement des matériaux obtenus se fait lentement.





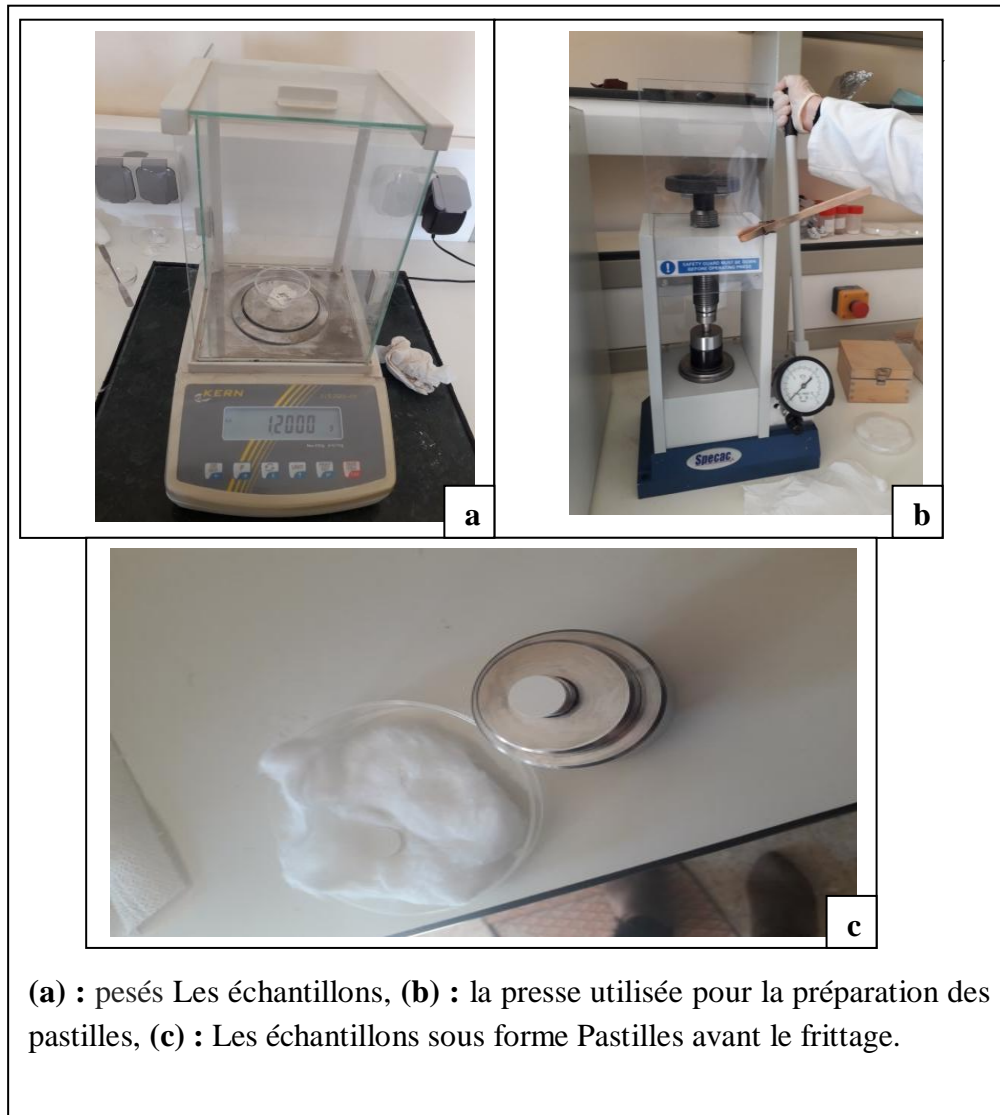
**Figure III.4 :** Outil de calcination (Personnelle).

### III.2.2.3. Rebroyage

Après, on effectue à nouveau un broyage pendant six heures. Le rebroyage a pour but la réduction des agglomérats formés lors de la calcination, l'homogénéisation de la poudre et l'augmentation de sa réactivité (**Voir annexe I**).

### III.2.2.4. Mise en forme

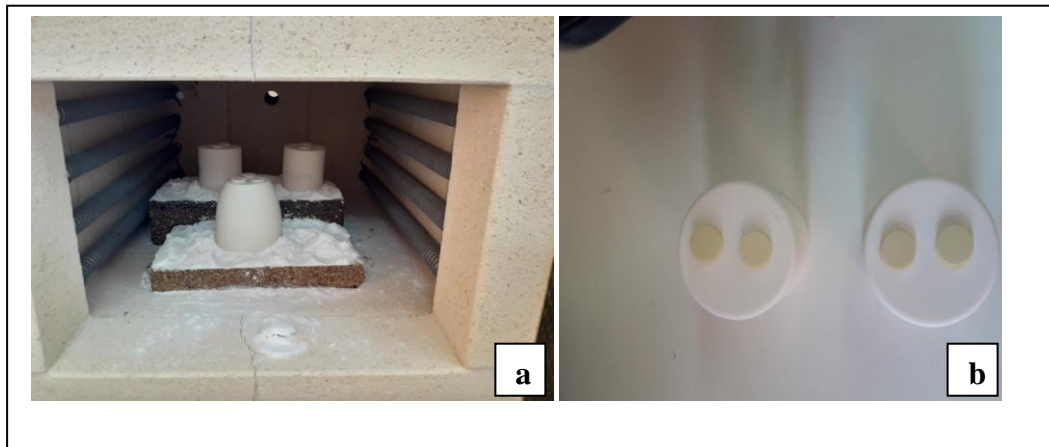
La mise en forme à été réalisée par pressage uni axiale (**Figure III.5**) de nos poudres ayant une masse de 1.2g pour former des pastilles. Le cycle de pressage se résume en une montée contrôlée en pression jusqu'à 3000kg/cm<sup>2</sup>.



**Figure III.5 :** Outil de compactage (La presse utilisée pour la préparation des pastilles)  
(Personnelle).

### III.2.2.5. Frittage

Nos céramiques sont frittées dans un creuset en alumine à différentes températures 1050°C, 1100°C, 1150°C, par frittage naturel sous air. Une montée en température à une vitesse de 2°C/min jusqu'à la température définie, suivi d'un palier de 4 heures, puis descente jusqu'à l'ambiante.



**Figure III.6 :** (a): Dispositif de frittage, (b): Les échantillons après le frittage (Personnelle).

### III.3. Résultats et discussions

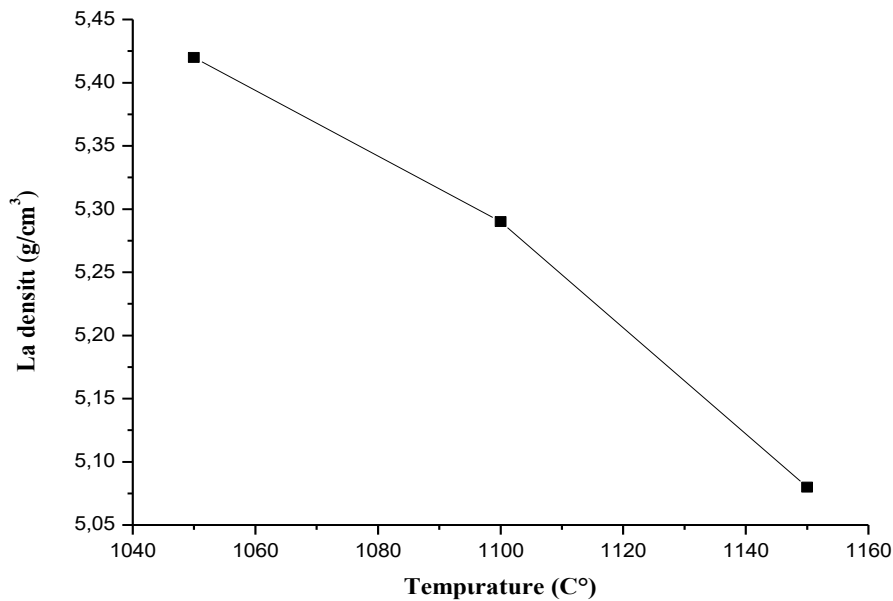
#### III.3.1. Etude morphologique des céramiques

##### III.3.1.1. La densité

La densité des échantillons est étudiée en fonction de la température de frittage. Cette étude a pour but de déterminer la température de frittage optimale.

##### a) Variation de la densité en fonction de la température de frittage des céramiques $(\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{K}_x)[(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})_{0.9}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.1}]\text{O}_3$ abrégé BNKTZZN :

La figure III.7 montre l'évolution de la densité des échantillons en fonction de la température de frittage  $d=f(T)$  (Voir annexe II), il est clair d'après cette figure que la densité des échantillons est maximale à une température de frittage égale à 1050°C.

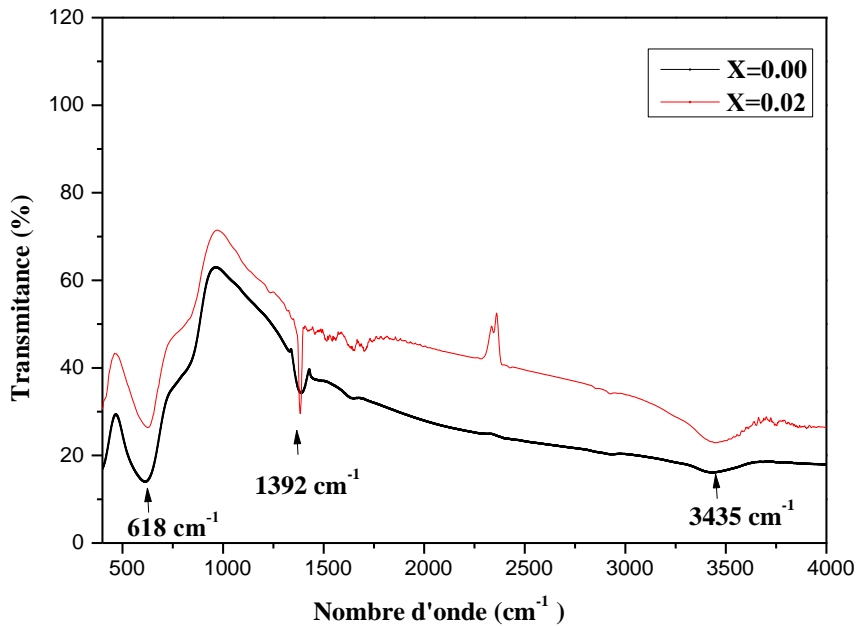


**Figure III.7 :** Evolution de la densité en fonction de température de frittage (Personnelle).

La croissance de la densité signifie qu'on a une structure compacte cela veut dire un volume de maille plus petit et une décroissance du nombre et de dimension des pores. A noter que la détermination de la température de frittage optimale est gouvernée par plusieurs facteurs comme : les dopants, la vitesse de frittage.

### III.3.2. Analyse des phases par IR

L'échantillon analysé a été conditionné sous forme de dispersion dans une pastille de KBr (environ 1 mg d'échantillon et de 200 mg de KBr). Traitée à température ambiante les longueurs d'ondes étudiées dans cette appareil sont comprises entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $500\text{ cm}^{-1}$  (Voir annexe III).



**Figure III.8 :** Spectre IR pour le composé BNKTZZN ( $x=0.00$  [02],  $x=0.02$ ).

La **figure III.8**, présente le spectre d'absorption infrarouge de la poudre frittée. On voit que Le spectre de la pérovskite substituée **BNKTZZN** est similaire à celle de la structure de **BNTZZN**.

Dans le spectre on remarque l'existence des bandes de vibration qui sont :

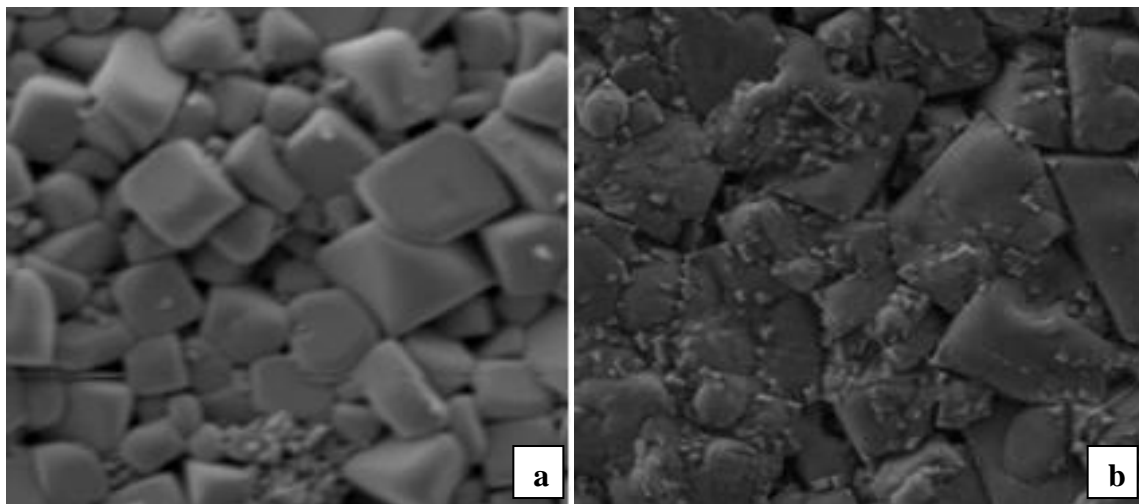
- ✚ On observe une bande aux alentours de  $3452\text{cm}^{-1}$  avec une transmission  $22.4682\%T$  peut être attribué à la bande de vibration de l'eau (O-H).
- ✚ La présence de la bande d'absorption à  $1384\text{cm}^{-1}$  avec une transmission  $15.5377\%T$  est attribuée à des espèces de surface carbonatées, présentés à la surface de la pastille. L'origine de cette contamination est probablement la pollution en hydrocarbures de l'atmosphère.
- ✚ La dernière band d'absorption entre  $618$  et  $623\text{cm}^{-1}$  avec une transmission  $25.9334\%T$  est caractéristique de la liaison métaloxygène (M-O), cette bande est liée à l'environnement entourant l'octaèdre  $\text{MO}_6$  dans la pérovskite  $\text{ABO}_3$  La présence de cette bande confirme la formation de la phase pérovskite [03] [04] [05].

### III.3.3. Analyse par Microscopie électronique à balayage (MEB)

#### III.3.3.1. Etude microstructurale de BNKTZZN

##### ❖ Taille des grains

La microscopie électronique à balayage apporte des informations sur la forme et la taille des grains (**Voir annexe IV**). 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. On remarque que notre échantillon a l'aspect de céramique massive bien densifiée et qui justifie la densité élevée. A première vue, les échantillons semblent homogènes et il ne semble pas y avoir de grains de la phase pyrochlore qui sont identifiables par leur forme pyramidale. La taille moyenne des grains et le compactage augmentent avec l'augmentation de la composition de (10.76  $\mu\text{m}$ ) pour la céramique avec  $x=0.00$  [02] et de 23.39  $\mu\text{m}$  pour  $x=0.02$ .



**Figure III.9** : Les photographies des compositions frittées (**a**:  $x=0.00$  [02] et **b**:  $x=0.02$ ).

**Références bibliographiques**

- [01] **Haddouf Karima**, Etude structurale d'une solution solide ( $Na_{0.5}Bi_{0.5}$ )  $[(Ti_{0.8}Zr_{0.2})_{1-x}(Ni, Sb)_x]O_3$ , Mémoire de Master. Université Mohamed Khider, Biskra ,(2018).
- [02] **Ogbi Maroua**, Elaboration et caractérisation d'un matériau ferroélectrique  $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ dope, Mémoire de Master. Université Mohamed Khider, Biskra, (2018).
- [03] **R. A. Nyquist, R.O. Kagel**, New York: Academic Presss .100, (1971).
- [04] **P. Duran, D. Gutierrez, J. Tartaj**, C. Moure, Ceram. Int. 28.283, (2002).
- [05] **O. Ohtaka, R. Von Dermuhl, J.Ravez**, Journal of the American Ceramic Society, vol 78, 3,805-808,(1995).

# Conclusion générale



## Conclusion générale

Ce travail constitue une contribution pour développer de nouveaux matériaux sans plomb possédant des propriétés comparables à celles de PZT, pour résoudre les problèmes liés à la toxicité du plomb sur la santé publique et d'environnement. Il s'agit ici, d'élaborer des matériaux céramiques  $(\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{K}_x) [(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})_{0.9}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.1}]\text{O}_3$  afin d'obtenir des matériaux piézoélectriques exempts de plomb susceptibles de remplacer le PZT.

Au cours de cette étude, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et la caractérisation des céramiques de type NBTZZN dopée avec le potassium. Les poudres du composé étudié ont été réalisées par réaction à l'état solide.

Nous commençons par rappeler les notions fondamentales utiles à l'étude des céramiques piézoélectriques et leurs propriétés structurales et physiques, particulièrement les céramiques piézoélectrique sans plomb de type BNT.

La synthèse de la solution solide constitue l'objectif du troisième chapitre. On a élaboré et on a caractérisé des nouveaux matériaux.

La synthèse des poudres des compositions étudiées a été réalisée par la méthode céramique leur étude a été menée par spectroscopie infrarouge a transformée de fourrier (IR, TF) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

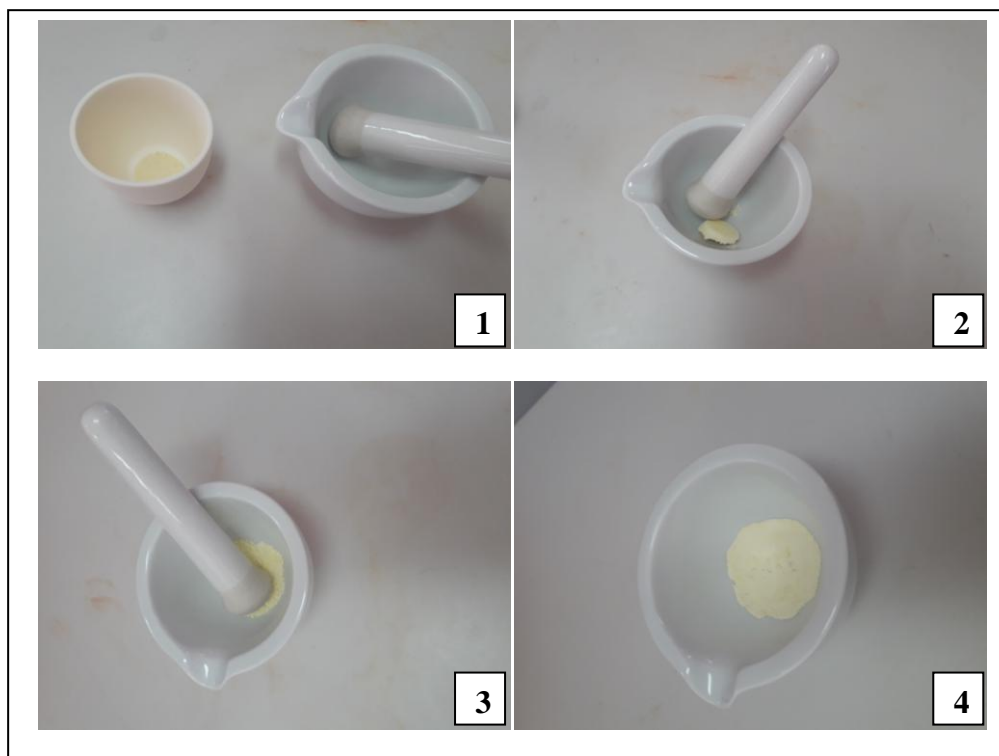
Les résultats obtenus peuvent être résumés comme suit :

- ✚ L'effet de la température de frittage sur la densité a été étudié afin d'atteindre la température de frittage optimale. Cette température est  $1050^\circ\text{C}$  correspond à la valeur maximale de la densité  $5.42\text{g/cm}^3$ , donc la valeur minimale de la porosité correspond aussi au produit de meilleure qualité.
- ✚ L'analyse infrarouge (IR) pour les différentes compositions frittées à  $1050^\circ\text{C}$  montre la présence d'une bande de vibration entre  $618$  et  $623\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la liaison métal-oxygène de la structure pérovskite.
- ✚ De point de vue morphologique le dopage par le potassium favorise la croissance de la taille des grains.

L'image obtenue par MEB de composition montre que le matériau est bien dense, il justifie la densité élevée. Elle ne montre aussi aucune porosité inter granulaire et une distribution étroite des grains dans l'échantillon.

Annexe

## Annexe I



**Figure I :** Rebroyage l'échantillon calciné dans un mortier.

## Annexe II

**Tableau I :** les mesures géométriques sur chaque pastille frittée à températures 1050°C, 1100°C, 1150°C, à l'aide d'un Palmer électronique.

	1050	1100	1150
Masse du pastille (g)	1.1900	1.3331	1.3465
Diamètre du pastille (mm)	12.010	11.934	12.080
Epaisseur du pastille (mm)	1.936	2.253	2.312

## Annexe III



Figure II : Les étapes pour obtenir un spectre infrarouge.

## Annexe IV

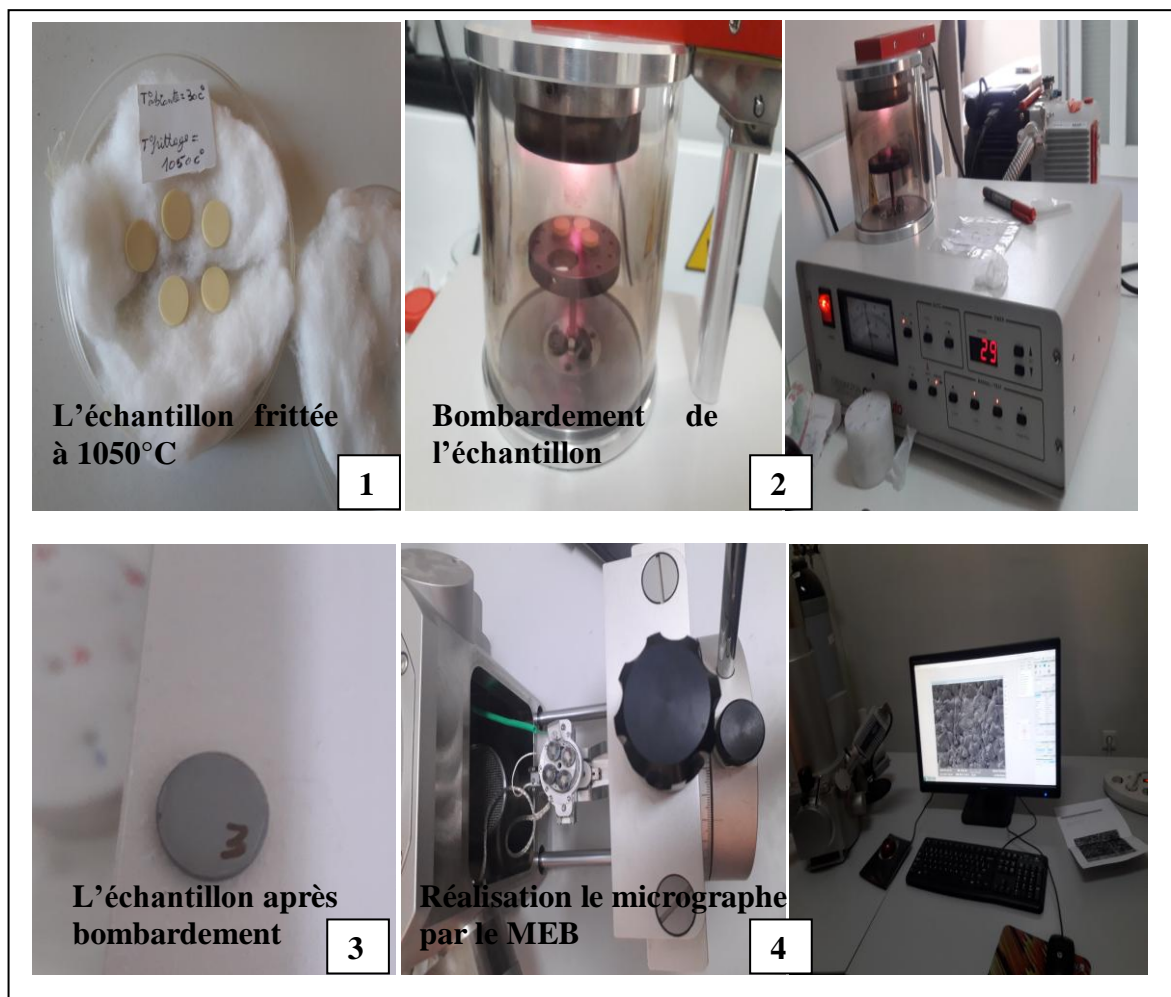


Figure II : Les étapes pour obtenir le micrographe.

## **Résumé**

Durant ces vingt dernières années, une activité de recherche très importante a été dédiée à l'étude de composés céramiques piézoélectriques sans plomb, susceptibles de remplacer les céramiques PZT.

L'objectif principal de ce travail repose sur l'étude de l'effet de dopage par le potassium (K) sur les propriétés structurales et morphologiques dans un matériau de type BNT dopée et de structure pérovskite  $ABO_3$ ,  $(Bi_{0.5}(Na_{0.5})_{1-x}K_x)[(Ti_{0.8}Zr_{0.2})_{0.9}(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.1}]O_3$  abrégé BNKTZZN avec  $x=0.00$ ,  $x=0.02$ . Les échantillons choisis pour cette étude ont été préparés par la méthode de synthèse par voie solide. Un traitement thermique a été appliqué sur ces compositions à différentes températures : 1050°C, 1100°C, 1150°C successivement dans le but d'optimiser la température de frittage optimale ou la densité des échantillons est maximale et donc le produit est de meilleure qualité physique. Les techniques de caractérisation qui ont été utilisées pour l'étude structurale et morphologique de notre matériau sont MEB et IR.

L'analyse par infrarouge (IR) montre la présence d'une bande de vibration entre  $[618cm^{-1} - 623cm^{-1}]$  caractéristique de la liaison métal-oxygène confirme que le matériau obtenu est de structure pérovskite, pour l'étude morphologique des compositions par MEB montre que la taille moyenne des grains et le compactage augmentent avec l'augmentation de la composition.

**Mots clés :** BNT, BNKTZZN, méthode céramique, IR, MEB.

## **Abstract**

During the last twenty years, a very important research activity has been dedicated to the study of lead-free piezoelectric ceramic compounds, capable of replacing PZT ceramics.

The main objective of this work is based on the study of the doping effect by potassium (K) on the structural and morphological properties in a doped BNT type material and perovskite structure  $ABO_3$ ,  $(Bi_{0.5}(Na_{0.5})_{1-x}K_x)[(Ti_{0.8}Zr_{0.2})_{0.9}(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.1}]O_3$  abbreviated BNKTZZN with  $x = 0.00$ ,  $x = 0.02$ . The samples chosen for this study were prepared by the solid synthesis method. A heat treatment was applied to these compositions at different temperatures: 1050 ° C, 1100 ° C, 1150 ° C successively in order to optimize the optimum sintering temperature where the density of the samples is maximum and therefore the product is better. physical quality. The characterization techniques that have been used for the structural and morphological study of our material are SEM and IR.

Infrared (IR) analysis shows the presence of a vibration band between  $[618cm^{-1} - 623cm^{-1}]$  characteristic of the metal-oxygen bond confirms that the material obtained is of perovskite structure, for the morphological study of the compositions by SEM shows that the mean size of the grains and the compaction increase with the increase in the composition.

**Key words:** BNT, BNKTZZN, ceramic method, IR, SEM.