



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

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : chimie

Spécialité : Chimie des matériaux

Réf. :

Présenté et soutenu par :
Berbeche Boutheina Meriem et Dadda Sana

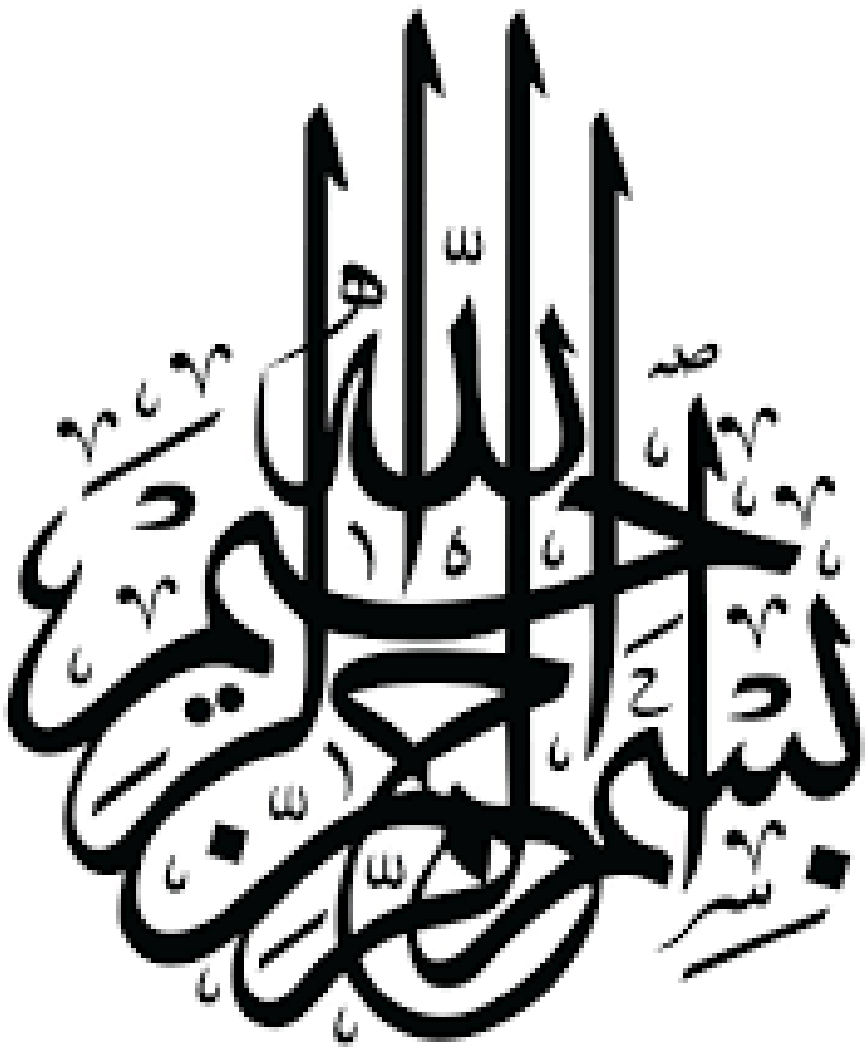
Le : samedi 26 Juin 2021

Etude structurale d'une solution solide de type BCZT

Jury :

Dr	Abba Malika	MCA	Université Biskra	Encadreur
Dr	Belaidi Salah	MCA	Université Biskra	Président
Dr	Ouakkaf Amira	MCB	Université Biskra	Examineur

Année universitaire : 2020/2021



Remerciements

Avant tout j'apporte mes mots de remerciements du fond du cœur

Au terme de cette année exceptionnelle 2021, nous remercions,

Tout d'abord, Allah le tout grand puissant de nous avoir donné la force, le courage, la patience et la volonté de compléter à bien ce travail de fin d'étude.

On voudrait remercier nos parents qui sont les plus chers dans ce monde, qui sont toujours à nos côtés pour nous encouragés à tout moment et grâce à eux on ait la.

On veut remercier «ABBA MALIKA », qui nous a honorées par son encadrement, pour sa direction, ses conseils, et aussi nos sincères remerciements aux membres jury. Et Sans oublier les professeurs et tous les enseignants du département Sciences de la Matière durant nos années des études.

Tous nos remerciements à ceux qui ont participé et ont contribué à la réalisation de ce travail de loin et de proximité. Les étudiants de la promotion 2021.

En fin, j'adresse nos remerciements à nos familles et tous nos amies.



Dédicace

*Ce travail, je le dédie particulièrement
À qui m'a portée neuf mois! Qui m'a élevé! Qui
m'allumé le chemin! Qui m'a aidé avec ses prières! Au plus cher
humain dans cette existence!*

« Ma chère maman »

*À celui qui m'a enseigné de tout de son cœur! Qui
m'a appris le sens de lutte! Celui qui a tout fait pour moi*

« Mon cher papa »

À mes sœurs : Manal, Nhem.

À mes frères : Mohamed, Akram

Aux maris de mes sœurs

À ma chère binôme : Sana

*À ma cousine qui est ma sœur et chère amie : Hana
Enfin à toute mes amis sans exception et à toute ma famille*

Berbeche et Rehid

À tous mes proches qui m'ont toujours soutenue et encouragée.

Merci

Meriem



Dédicace

Ce travail, je le dédie particulièrement

*À qui m'a portée neuf mois! Qui m'a élevé! Qui m'allumé le chemin!
Qui m'a aidé avec ses prières! Au plus cher humain dans cette existence!*

« Ma chère maman »

*À celui qui m'a enseigné de tout son cœur! Qui m'a appris le sens de
lutte! Celui qui a tout fait pour moi*

« Mon cher papa »

*Je ne peux oublier mes sœurs et frères qui sont la lumière de ma vie
Houda et son mari Zaki, ma jumelle Abir, Abdelhakim, Abdelnour
, taki, Khadidja*

je remercie mon binôme qui était mon amie et est devenue ma sœur

Meriem

Et à toute ma famille Dadda

*Et à tous ceux que mon cœur a mentionnés mais que ma plume n'a pas
mentionnés*

Sana



Sommaire

Liste des figures.

Liste des Tableaux.

Liste des Abréviations.

Introduction générale.....	01
Références bibliographique	03
Chapitre I : les céramique de types PZT Sans plomb	
I.1 Introduction.....	05
I.2 Matériaux céramique.....	05
I.2.1.Historique.....	05
I.2.2. Définitions	06
I.3.Les différents types de céramiques.....	06
I.3.1. Les céramiques traditionnelles.....	06
I.3.2. Les céramiques techniques	06
I.3.2.1. Les différentes familles des céramiques techniques.....	07
I.3.3 Les céramiques naturelles.....	07
I.4. Propriétés des céramiques.....	09
I.4.1.Liaison chimique	09
I.4.2.Microstructure.....	10
I.5.Propriétés physiques des céramiques.....	10
I.5.1. La piézoélectricité	10
I.5.2.La Ferroélectricité	11
I.5.3. La pyroélectricité	12
I.6. Description de la structure pérovskite.....	12
I.6.1. Les pérovskites simples	14
I.6.2. Les pérovskites complexes.....	14
I.6.3. Taux d'accueil.....	15
I.7.Types des pérovskites	15
I.7.1.Pérovskite Tétraogonale.....	15
I.7.2.Pérovskite Rhomboédrique	15
I.7.3.Pérovskite Orthorhombique	16
I.7.4.Pérovskite monoclinique et triclinique.....	16
I.8. Polymorphisme	16
I.9. Condition de stabilité de la phase pérovskite.....	17
I.9.1. Condition d'électro neutralité.....	17
I.9.2.Condition Stœchiométrique.....	17
I.9.3. Condition Géométrique	17
I.10. Généralités sur les céramiques de type BCZT.....	18
I.10.1. Titanate de baryum $BaTiO_3$	18
I.10.2. Zirconate de baryum $BaZrO_3$	19
I.10.3. Zircon titanate de baryum $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$	19
I.10.4. La solution solide BCZT.....	19

I.11. Les effets néfastes du Plomb sur l'homme et l'environnement.....	20
Références bibliographiques.....	22

Chapitre II : Méthode de synthèse et de caractérisation

II .1. Introduction.....	27
II.2. Synthèse par la voie solide	27
II.2.1.Elaboration des céramiques	27
II.3 Procédure expérimentale	29
II.3.1.Précurseurs utilisés	29
II.3.1.1. Dioxyde de titane TiO_2	29
II.3.1.2. Dioxyde de zirconium ZrO_2	29
II.3.1.3. Carbonate de calcium $CaCO_3$	29
II.3.1.4. Carbonate de baryum $BaCO_3$	30
II.3.2.Préparation des poudres	31
II.3.2.1.Matière première	31
II.3.2.2. Mélange et Broyage	31
II.3.2.3.Le chamottage	32
II.3.2.4. Second broyage	33
II.3.2.5. Mise en forme	34
II.3.2.6. Le frittage	35
II.4.Techniques de caractérisation.....	36
II.4.1.Diffraction des rayons X	37
II.4.2.Microscopie Électronique à Balayage (MEB)	39
II.4.3.Spectroscopie infrarouge	41
II.4.4.Spectroscopie UV-Visible.....	43
II.4.4.1. Coefficient d'absorption	44
II.4.4.2. Détermination de la largeur de la bande interdite (E_g)	44
II.5.Caractérisation morphologique du matériau	45
II.5.1.La Densité	45
II.5.2. La porosité (P)	46
Références bibliographiques.....	47

Chapitre III : Etude structurale et morphologique de la solution

$Ba_xCa_{1-x}(Zr_{0,80}Ti_{0,20})O_3$

III.1 Introduction.....	50
III.2. Compositions choisi pour cette étude.....	50
III .3. Méthode de préparation des compositions.....	51
III.4. Résultats et discussion.....	56
III.4.1. Caractérisation par DRX de la solution solide $Ba_xCa_{1-x}(Ti_{0,20}Zr_{0,80})O_3$	56
III.4.2. Etude morphologique du système $Ba_xCa_{1-x}(Zr_{0,20}Ti_{0,80})O_3$	60
III.4.3. caractérisation par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier « IRTF »	61
III. 4. 4. Caractérisation par la microscopie électronique à balayage (MEB)	62
III.4.5. Caractérisation par Spectrométrie UV-Visible	66
Références bibliographiques.....	70
Conclusion générale.....	72
Annexe.....	75
Résumé.....	90

Liste des figures

<i>Chapitre</i>		
Figure I.1	Exemple des céramiques traditionnelles	06
Figure I.2	Exemple des céramiques technique	07
Figure I.3	Classement des céramiques en science des matériaux	08
Figure I.4	Illustration des différents types de liaisons, ainsi la zone des Liaisons concernant les céramiques et les verres (zone en rouge)	09
Figure I.5	Microstructure typique d'une surface céramique polie qui illustre les grains monocristallins, joints de grains et pores	10
Figure I.6	Effet piézoélectrique directe	10
Figure I.7	Effet piézoélectrique inverse	11
Figure I.8	Organisation des 32 classes cristallines	11
Figure I.9	Réorientation des domaines par application d'un champ électrique	12
Figure I.10	La structure pérovskite ABO_3	13
Figure I.11	maille élémentaire de la pérovskite	14
Figure I.12	Quelques élément occupes les sites A et B	15
Figure I.13	Tableau d'évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur	18
Figure I.14	Transitions de phases et structures dans $BaTiO_3$	19
Figure I.15	Diagramme de phase de BCZT rapporté par : (a) Liu et al; (b) Keeble et al	20

Liste des figures

<i>Chapitre II</i>		
Figure II.1	Organigramme des différentes étapes pour la fabrication des céramiques BZT	28
Figure II.2	Les principales étapes de synthèse de la solution solide $Ba_xCa_{1-x}(Zr_{0.20}Ti_{0.8})O_3$	30
Figure II.3	Produits de départ	31
Figure II.4	Pesée, mélange et broyage des produits de départ	32
Figure II.5	Cycle thermique de calcination.	32
Figure II.6	Outil de calcination.	33
Figure II.7	Broyage dans un mortier en verre	34
Figure II.8	Etuve de Séchage	34
Figure II.9	Presse hydrostatique	35
Figure II.10	Schéma des cycles de frittage	35
Figure II.11	Représentation schématique du processus de fabrication de la céramique	36
Figure II.12	Les échantillons avant le frittage.	36
Figure II.13	les échantillons après le traitement de frittage	36
Figure II.14	Diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl).	37
Figure II.15	schéma représentant le principe de la diffraction des rayons	38
Figure II.16	Appareil diffractomètre des rayons x au sein du laboratoire « LPCM » de l'université de Biskra.	38
Figure II.17	Schéma représentant le principe du microscope électronique à balayage.	40
Figure II.18	Microscope électronique à balayage de type BRUKER	40
Figure II.19	Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier	42
Figure II.20	Préparation de la pastille (0.2g KBr + 0.001g d'échantillon)	42
Figure II.21	Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier FTIR- Shimadzu FTIR 8400.	43
Figure II.22	Spectromètre UV- visible	43
Figure II.23	Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-Visible	43
Figure II.24	Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$	45
Figure II.25	Balance électrique basé sur la technique d'Archimède poussée.	45

Liste des figures

<i>Chapitre III</i>		
Figure III.1	Couleur des différentes compositions calcinées à 1200 °C pendant 6h.	54
Figure III.2	Couleur des différentes compositions frittées à 1280 °C pendant 24 h	55
Figure III.3	Diagramme DRX de la composition $\text{Ca}(\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})\text{O}_3$ frittée à 1280°C	56
Figure III.4	Diagramme DRX de la composition $\text{Ba}_{0.20}\text{Ca}_{0.60}(\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})\text{O}_3$ frittée à 1280°C	57
Figure III.5	Diagramme DRX de la composition $\text{Ba}_{0.40}\text{Ca}_{0.60}(\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})\text{O}_3$ frittée à 1280°C	57
Figure III.6	Diagramme DRX de la composition $\text{Ba}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}(\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})\text{O}_3$ frittée à 1280°C	58
Figure III.7	Diagramme DRX de la composition $\text{Ba}_{0.80}\text{Ca}_{0.20}(\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})\text{O}_3$ frittée à 1280°C	58
Figure III.8	Diagramme DRX de la composition $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})\text{O}_3$ frittée à 1280°C	59
Figure III.9	Spectre Infrarouge de système $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})\text{O}_3$ frittée à 1280°C	62
Figure III.10	Photographie de Microscopie électronique de la composition $\text{Ca}(\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})\text{O}_3$	63
Figure III.11	Photographie de Microscopie électronique de la composition $\text{Ba}_{0.20}\text{Ca}_{0.80}(\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})\text{O}_3$	63
Figure III.12	Photographie de Microscopie électronique de la composition $\text{Ba}_{0.40}\text{Ca}_{0.60}(\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})\text{O}_3$	64
Figure III.13	Photographie de Microscopie électronique de la composition $\text{Ba}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}(\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})\text{O}_3$	64
Figure III.14	Photographie de Microscopie électronique de la composition $\text{Ba}_{0.80}\text{Ca}_{0.20}(\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})\text{O}_3$	65
Figure III.15	Photographie de Microscopie électronique de la composition $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})\text{O}_3$	65
Figure III.16	Courbe $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ pour la composition $\text{Ca}(\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})\text{O}_3$ frittée à 1280°C	66
Figure III.17	Courbe $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ pour la composition $\text{Ca}_{0.80}\text{Ba}_{0.20}(\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})\text{O}_3$ frittée	67

Liste des figures

	à 1280°C	
Figure III.18	Courbe $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ pour la composition $\text{Ca}_{0.60}\text{Ba}_{0.40}(\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})\text{O}_3$ frittée à 1280°C	67
Figure III.19	Courbe $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ pour la composition $\text{Ca}_{0.40}\text{Ba}_{0.60}(\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})\text{O}_3$ frittée à 1280°C	68
Figure III.20	Courbe $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ pour la composition $\text{Ca}_{0.20}\text{Ba}_{0.80}(\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})\text{O}_3$ frittée à 1280°C	68
Figure III.21	Courbe $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ pour la composition $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})\text{O}_3$ frittée à 1280°C	69

Liste des tableaux

<i>Chapitre I</i>		
Tableau I.1	Quelques exemples des céramiques naturelles	08
Tableau I.2	Symptômes et conséquences classés par degrés de gravité d'une intoxication au plomb.	21

<i>Chapitre II</i>		
Tableau II.1	Les inconvénients et les avantages de la méthode céramique.	28
Tableau II.2	Nature, masse molaire, pureté et état physique des produits de départ utilisés.	29
Tableau II.3	Problèmes possibles liés au chamottage.	33
Tableau II.4	Les domaines du spectre infrarouge.	41

<i>Chapitre III</i>		
Tableau III.1	Les différentes compositions de $Ba_xCa_{1-x}(Zr_{0.20}Ti_{0.80})O_3$ en matrice, leurs pourcentages et masses moléculaires.	50
Tableau III.2	Les masses nécessaires des oxydes pour la préparation des différentes compositions	51
Tableau III.3	les rayons ionique et les nombres de valence des ions ($Zr^{4+}, Ti^{4+}, Ba^{2+}, Ca^{2+}$)	52
Tableau III.4	Résultats de la condition d'électro neutralité pour les différentes compositions.	52
Tableau III.5	Résultats de la condition stœchiométrique pour les différentes compositions	53
Tableau III.6	Résultats de la condition géométrique pour les différentes compositions	53
Tableau III.7	Nature des phases dans chaque composition.	59
Tableau III.8	Densité expérimentale, théorique, la densité relative et la porosité pour tous les échantillons	60

Liste des abréviations

BCZT	$\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x}(\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})\text{O}_3$
PZT	Titano-zirconate du plomb $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$
DRX	Diffraction des rayons X
FTIR	Fourier transformé infrarouge
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
ASTM	American society testing materials
KBr	Bromure de potassium
Å	Angstrom
µm	Micromètre
T	Température
d_{thé}	la densité théorique
d_{exp}	la densité expérimentale
Dr	Densité relative
P	Porosité

Introduction Générale

Introduction générale

La découverte des céramiques de type zirconate-titanate de plomb (PZT) de formule générale $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ de structure pérovskite (ABO_3), c'était dans les années **1950-1960**. Ils ont attirés beaucoup d'attention dans la science théorique et technologique car ils possèdent des propriétés intéressantes en raison de leur structure cristalline : propriétés ferroélectriques, piézoélectriques, diélectriques et pyroélectriques [1-2].

Les produits à base de plomb sont alors progressivement abandonnés à cause de la toxicité du plomb sur l'homme et l'environnement, plusieurs recherches ont ainsi été développées depuis une vingtaine d'années pour trouver un substitut aux PZT et plusieurs compositions, dont il est facile de modifier les compositions (dopage), la versatilité en termes d'application des compositions sans plomb est plus limitée et, dans l'état actuel des recherches, la solution de substitution aux **PZT** n'est pas unique : BT, BCTZ, BNT-BT, KNN..., chacune de celles-ci présentant des propriétés électriques spécifiques et des domaines d'applications limités.

Dans ce contexte, notre intérêt était l'élaboration et l'étude structurale et morphologique de nouvelles céramiques ferroélectriques exempts du plomb de structure pérovskite et à base de BZT.

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 (**frittage**). Les matériaux céramiques de type BZT ont une structure pérovskite ABO_3 élaborée à haute température par une technologie particulière appelée technologie céramique [3]. Les applications technologiques : sonores, sondes échographiques, injecteurs des moteurs diesels, capteurs divers, générateurs d'impulsion, actionneurs, dispositifs de positionnement...etc., dans divers domaines tel que la médecine, l'électronique, l'électrotechnique, ...etc [2].

Les caractéristiques de ces matériaux dépendent de leur microstructure en déterminé par la composition chimique et par le procédé d'élaboration. La famille de ces céramiques sous formes d'une solution solide de zirconate-titanate-de baryum (BZT).

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

L'ensemble de ce travail se compose de trois chapitres :

Le chapitre I : présente un rappel bibliographique sur la structure pérovskite et les céramiques de type PZT sans plomb

Le chapitre II : est consacré à la présentation des procédés de synthèse et les techniques expérimentales de caractérisation à savoir :

- Synthèse des BZT par voie solide
- Techniques expérimentales de caractérisation par: **MEB, DRX, et UV-Visible et IR.**

Le chapitre III : concerne l'étude structurale et morphologique de la solution solide BCZT

Enfin une conclusion générale de ce travail qui rassemble le résumé des résultats obtenus.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **F.Djedid**, Elaboration et caractérisations diélectriques des matériaux ferroélectriques de type PZT, mémoire de Magister, (2011).
- [2] **E. Boucher**, Elaboration et caractérisation de céramique PZT BI-Substituée et Modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique. Thèse doctorat, (2002)
- [3] **F. Jean-Marie HASSOUNNE**, Céramique pour composants électroniques, Technique de l'ingénieur E 1820, (1996).

Chapitre I :

Les céramique de type PZT

Sans plomb

Chapitre I : les céramique de type PZT sans plomb

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 [1]).

Dans ce chapitre, nous commençons d'abord par rappeler les généralités sur les céramiques de type BZT, la structure pérovskite et ces conditions de stabilité, et leurs propriétés.

I.2 Matériaux céramique

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 leurs transformations. 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 développée 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 [2].

Chapitre I : les céramique de type PZT sans plomb

I.2.2. Définitions

Le terme céramique vient du grec « κεραμος : keramos» signifiant poterie ou keramicos : faire cuire de l'argile, qui évoque souvent des objets rustiques. Mais le terme céramique signifie plus généralement, un solide qui est ni un métal ni un polymère, mais un matériau solide de synthèse qui nécessite souvent des traitements thermiques pour son élaboration. La plupart des céramiques modernes sont préparées à partir des poudres consolidées (mise en forme) et sont densifiées par un traitement thermique (le frittage).

I.3. Les différents types de 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. La couleur de ces céramiques traditionnelles (poteries, tuiles, terres cuites) provient de la présence d'oxydes de fer dans la matière première [3] **figure I.1**



Figure I.1 :Exemple des céramiques traditionnelles

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[4].



Figure I.2 :Exemple des céramiques technique


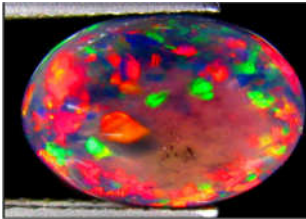

I.3.2.1. Les différentes familles des céramiques techniques

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[5].

I.3.3 Les céramiques naturelles :Déjà leur nom les précise. On citera les silicates et l'aluminosilicate. Voici dans ce qui suit (**Tableau I.1**) quelques exemples.

MicaschisteOpale	Quart	
		
Silicate		

Chapitre I : les céramique de type PZT sans plomb




Granit	Saphir	émeraude
		
L'aluminosilicate		

Tableau I.1 : Quelques exemples des céramiques naturelles.

Bien que les céramistes ont été sollicités les céramiques techniques pour développer de nouveaux matériaux très fiables, très performants et nécessitants l'utilisation de nouvelles Technologies. Elles mettent à profit leurs propriétés électriques, isolantes, magnétiques, optiques, supraconductrices, thermiques, thermomécaniques...ect[6].

- ✚ **Classement avec une optique de la physique** : Trois grandes familles basées sur les propriétés physiques :
 - Les Conducteurs.
 - Les Semi-conducteurs.
 - Les isolants (majorité).
- ✚ **Classement par rapport au type de la liaison chimique**: Les céramiques se caractérisent par des liaisons ioniques et covalentes [7].
- ✚ **Classement en science des matériaux** : Tous matériau qui n'est pas métallique, ni polymère sera céramique (Figure I.3).

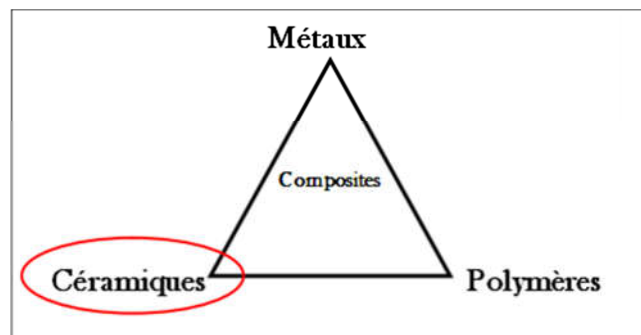


Figure I.3 : Classement des céramiques en science des matériaux

Chapitre I : les céramique de type PZT sans plomb

I.4. Propriétés des céramiques

Les céramiques sont des matériaux inorganiques, non métalliques suite à la mise en forme d'une poudre et un traitement thermique à haute température .Elles sont très dures et très rigide, elles résistent à la chaleur, à l'usure, aux agents chimiques et à la corrosion .les propriétés générales des céramiques découlent des propriétés de leurs liaisons chimiques, de leurs états cristallins ou amorphes et de leur microstructure.

I.4.1.Liaison chimique

- On différencie les céramiques à caractère majoritairement covalent et celles à caractère majoritairement ionique dans leurs liaisons atomiques. Donc on a une association de deux liaisons ioniques et covalentes dit : liaisons iono-covalentes (**FigureI.4**).
- Les céramiques iono-covalentes, montre une bande de valence remplie et une bande de conduction entièrement vide, d'où leurs propriétés d'isolants.
- Les liaisons iono-covalentes son des liaisons particulièrement stables et fortes, ce qui rend les températures de fusion des céramiques très élevées [8].
- La céramique constituée d'un métal associé à un non-métal ex : Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2etc.
- Certain céramique constitué de deux non-métaux ex : SiC , BNetc

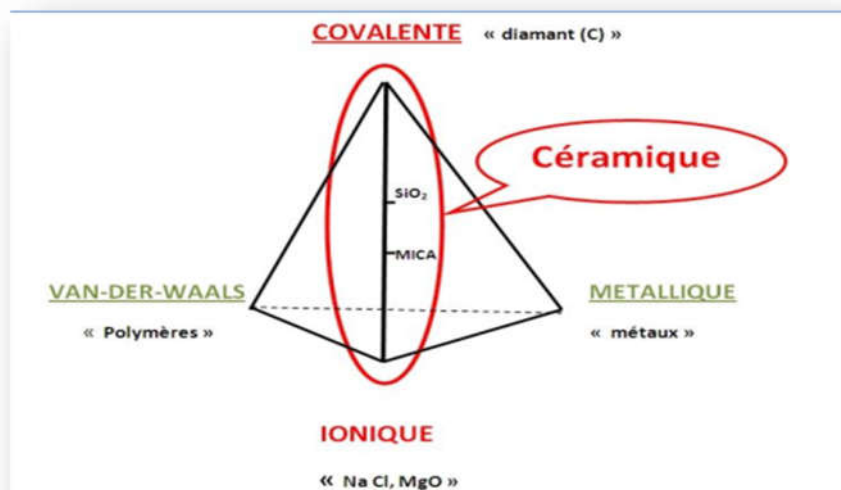


Figure I.4: Illustration des différents types de liaisons, ainsi la zone des Liaisons concernant les céramiques et les verres (zone en rouge)

Chapitre I : les céramique de type PZT sans plomb

I.4.2. Microstructure

Les céramiques cristallines forment des microstructures poly cristallines de structure complexe de grains reliés entre eux par des joints de grains comme illustré sur (Figure I.5)[9].

Chaque grain est un monocristal plus ou moins parfait. Ainsi, il existe toujours une proportion plus ou moins plus importante de porosité, ce dernier qui est une discontinuité dans les matériaux, est responsable en parti de leur fragilité.

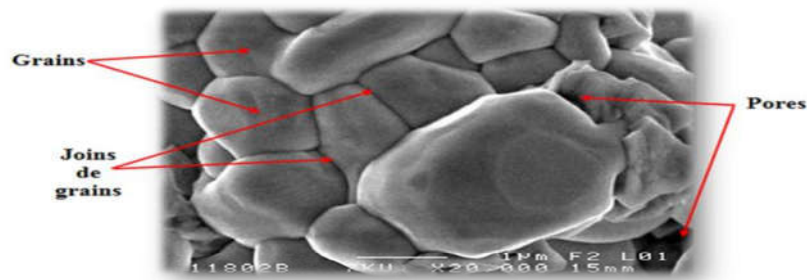


Figure I.5 : Microstructure typique d'une surface céramique polie qui illustre les grains monocristallins, joints de grains et pores [10].

I.5. Propriétés physiques des céramiques

I.5.1. La piézoélectricité

On appelle piézoélectricité, 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 [11]. 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) [12]. Ces effets piézoélectriques ne peuvent être observés que sur des isolants.



Figure I.6: Effet piézoélectrique directe [13].

Chapitre I : les céramique de type PZT sans plomb

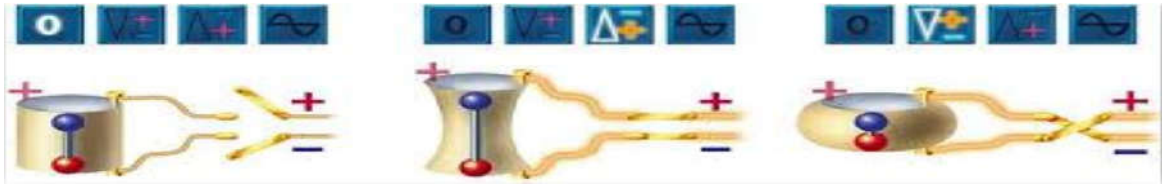


Figure I.7 :Effet piézoélectrique inverse[13].

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

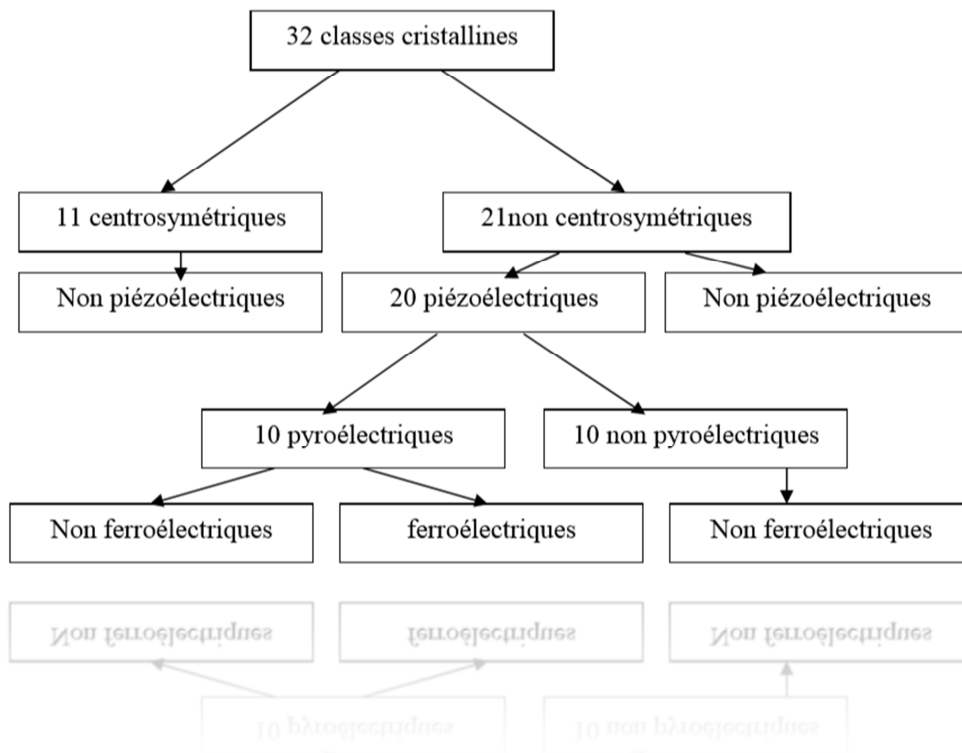


Figure I.8 : Organisation des 32 classes cristallines [14]

I.5.2.La Ferroélectricité

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

Chapitre I : les céramique de type PZT sans plomb

électriques sont tous orientés dans la même direction à l'intérieur des domaines ferroélectriques.

Ces domaines sont séparés entre eux par des parois appelés murs de domaines (**Figure I.9**). 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 dont l'orientation est voisine de celle du champ appliqué et / ou la disparition des domaines qui ont une direction de polarisation contraire à celle du champ extérieur [15].

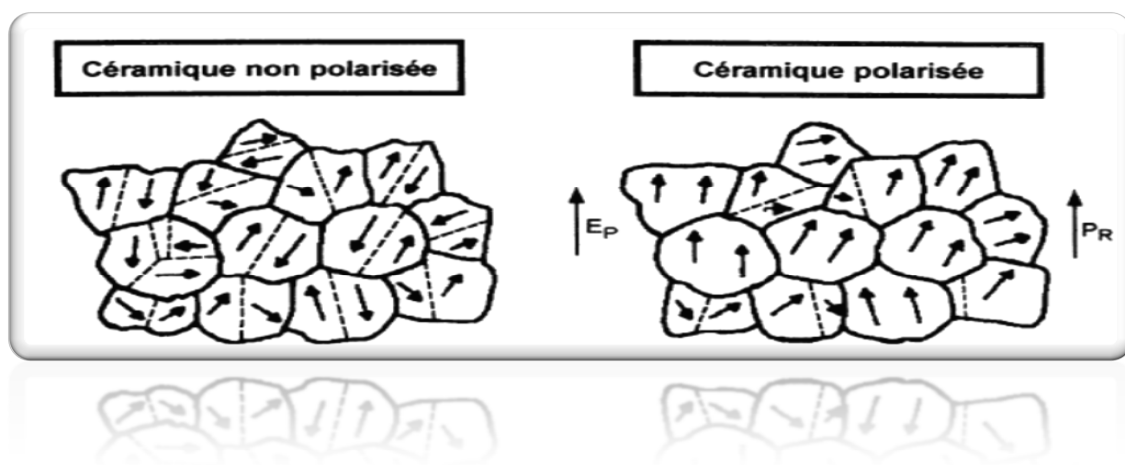


Figure I.9 : Réorientation des domaines par application d'un champ électrique [16].

I.5.3. La pyroélectricité

L'effet pyroélectrique a été nommé par David Brewster. Un cristal pyroélectrique est un cristal où, même en l'absence du champ électrique extérieur le centre de gravité des charges positives du cristal ne coïncide pas avec celui des charges négatives. La maille cristalline élémentaire contient donc des dipôles électriques ayant une résultante non nulle. Certains matériaux pyroélectrique peuvent être aussi piézoélectriques [17].

I.6. Description de la structure pérovskite

Le terme pérovskite a été associé en premier lieu à l'oxyde de titanate de calcium CaTiO_3 , cristal ionique massif découvert en 1839 par G. Rose, puis il s'est étendu à un nombre important d'oxydes cristallins et de cristaux ioniques massifs présentant une structure cristalline similaire [18]. Le terme « pérovskite » vient du nom du minéralogiste russe Lev Alekseevich Perovski (1752-1856) qui a étudié ces composés. Ces composés, dans le cas des

Chapitre I : les céramique de type PZT sans plomb

oxydes, ont une formule générale de forme ABO_3 . Typiquement, le site **A** est occupé par un ou des cations de rayon ionique élevé (Pb^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Bi^{3+} ...) comparativement à celui ou ceux occupant le site **B** (Ti^{4+} , Zr^{4+} , Fe^{3+} , Sc^{3+} ...).

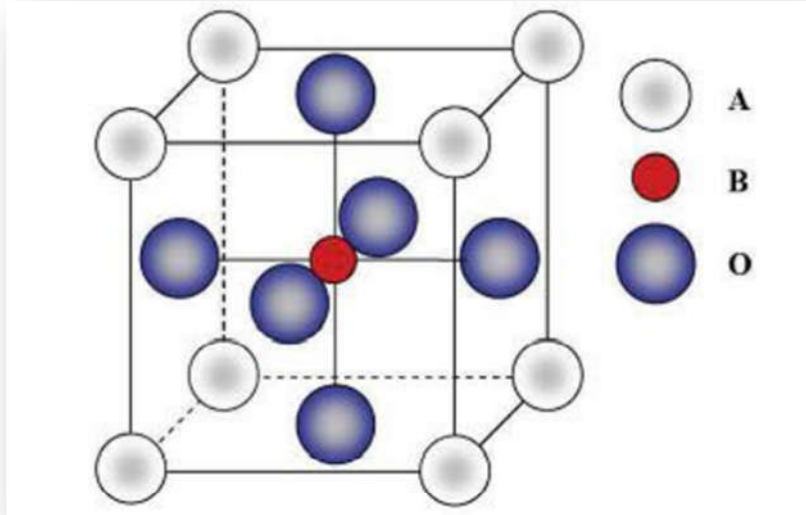


Figure I.10: La structure pérovskite ABO_3

En fonction du choix de l'origine, il y a deux façons de décrire la structure. Dans la première A se trouve à l'origine, dans la position $(0, 0, 0)$, B se trouve au centre du cube, dans la position $(1/2, 1/2, 1/2)$, et les oxygènes se trouvent au milieu de chaque face, dans la position $(0, 1/2, 1/2)$. Dans la deuxième façon, l'origine est déplacée d'un vecteur $(1/2, 1/2, 1/2)$, ce qui amène A à occuper la position $(1/2, 1/2, 1/2)$, B la position $(0, 0, 0)$, les oxygènes se trouvant au milieu de chaque arête, dans la position $(1/2, 0, 0)$ (**Figure I.11**) [18].

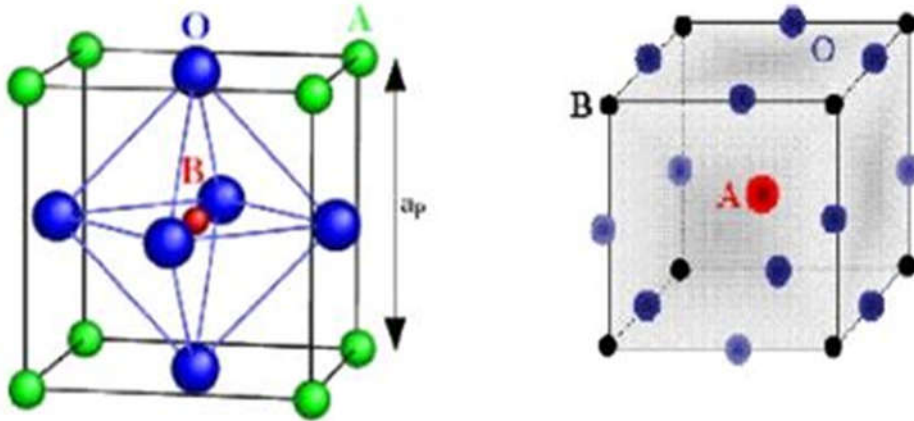


Figure I.11 : maille élémentaire de la pérovskite

Le réseau pérovskite est un ensemble très compact qui ne permet pas la formation des compositions interstitielles. En revanche, de nombreuses substitutions sont possibles sur les sites A ou B ou sur les anions oxygènes. Chaque composition ainsi obtenue peut présenter une structure pérovskite, en fonction de la taille des ions occupant les sites A, B et O. On distingue trois types des pérovskites :

I.6.1. Les pérovskites simples

Les pérovskites simples sont, par définition, les pérovskites pour lesquelles le site A et le site B sont occupés par un seul élément chimique $BaTiO_3$, $NaTaO_3$, $PbTiO_3$. . . Il est à noter qu'un grand nombre de composés, appartenant à cette famille, présente au refroidissement, une transition de phase Ferro-électrique dite classique.

I.6.2. Les pérovskites complexes

Contrairement aux pérovskites simples, les pérovskites complexes doivent avoir le site A ou B occupés par au moins deux atomes différents $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$, $PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$, $Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$

La distribution des cations peut être soit aléatoire, soit partiellement ou totalement ordonnée. Selon leur caractère ordonné ou désordonné, ces composés se comportent comme des ferroélectriques classiques, des ferroélectriques à caractère relaxeur [19].

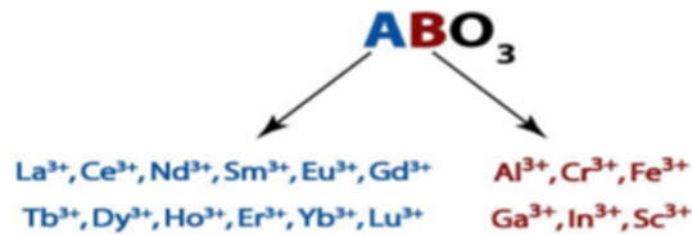


Figure I.12 : Quelques éléments occupent les sites A et B

I.6.3. Taux d'accueil

La structure pérovskite étant caractérisée par un faible taux d'accueil, donc hautes concentrations d'interstitiels sont improbables parce que les emplacements interstitiels possibles dans la cellule unitaire de pérovskite sont bornés par les ions positifs et négatifs. Le seul site occupé est octaédrique, au centre de la maille, par un atome B^{4+} ou il est entouré par 6 anions d' O^{2-} . Chacun des autres trois octaèdres est formé par 4 anions O^{2-} et 2 cations A^{2+} et est inoccupé.

I.7. Types des pérovskites

I.7.1. Pérovskite Tétraгонаle

L'exemple le plus connu d'une pérovskite tétraгонаle est le $BaTiO_3$, qui est ferroélectrique à la température ambiante avec $a = 3.994 \text{ \AA}$, $c = 4.038 \text{ \AA}$ et $Z = 1$. Dans ce composé, les octaèdres TiO_6 sont légèrement distordus (une liaison Ti-O à 1.86 \AA , quatre à 2.00 \AA et une plus longue à 2.17 \AA). Le Baryum est coordonné, par quatre oxygènes à 2.80 \AA , quatre à 2.83 \AA et quatre autres à 2.88 \AA . Dans l'iso type $PbTiO_3$, les polyèdres TiO_6 sont plus tordus que dans $BaTiO_3$, cela peut être lié à la puissance plus grande de la polarisation et le rayon ionique du Pb (II), ceci a été souvent discuté dans les systèmes contenant ce cation [20].

I.7.2. Pérovskite Rhomboédrique

En plusieurs matériaux, la maille cubique peut avoir une petite déformation à la symétrie rhomboédrique. Si cette déformation n'élargit pas la maille unitaire, il est possible de l'indexer à la maille unitaire contenant une ou deux formules unitaires respectivement avec les angles rhomboédriques $\alpha \sim 90^\circ$ ou $\alpha \sim 60^\circ$. Cependant, les anions sont généralement déplacés comme l'exige la maille de plus grande unité avec $\alpha \sim 60^\circ$. Les exemples des pérovskites rhomboédriques sont $LaAlO_3$, $LaNiO_3$ et $LaCoO_3$. $LaCoO_3$ a la structure rhomboédrique à la température ambiante, mais à températures élevées, il subit deux transitions de phase intéressantes [21] se transformant à une autre phase rhomboédrique ($R3c$ à $R3$), où le cobalt

Chapitre I : les céramique de type PZT sans plomb

trivalent est ordonné de telle manière à avoir une alternance des plans (111) avec haut-spin et bas-spin des ions Co (III). Au-dessus de **937°C**. Une deuxième transition se produit, dans laquelle le groupe d'espace R3 est maintenu mais l'angle change abruptement de **60.4 à 60.0°**.

I.7.3. Pérovskite Orthorhombique

La structure $GdFeO_3$ est probablement la plus illustrative de toutes les pérovskites orthorhombiques distordues. Son groupe d'espace est P_{bnm} et les paramètres de mailles sont: **$a = 5.346 \text{ \AA}$, $b = 5.616 \text{ \AA}$ et $c = 7.666 \text{ \AA}$** avec **$Z = 4$** . Ces paramètres sont liés au pseudo maille cubique par : **$a \sim b \sim \sqrt{2}a'$ et $c \sim 2a'$** [22]. Dans cette structure les octaèdres de FeO_3 sont distordus et inclinés. En outre le polyèdre **GdO_{12}** est sévèrement distordu, montrant des coordinations **(8+ 4)**. D'autres matériaux adoptant cette structure orthorhombique-distordue

Sont $NaUO_3$, $NaMgF_3$, $LaYbO_3$ et un grand nombre de composés de lanthanide de type $LnCrO_3$, $LnGaO_3$, $LnFeO_3$, $LnMnO_3$, $LnRhO_3 \dots etc.$

I.7.4. Pérovskite monoclinique et triclinique

Les mailles unitaires ($BiMnO_3$, $BiScO_3$) monocliniques ou ($AgCuF_3$ et $CsPbI_3$, $PbSnO_3$, $BiCrO_3$, etc.) tricliniques ont été rapportées dans plusieurs cas. Cependant, dans beaucoup de cas, ces mailles se sont avérées être des pseudos mailles d'une vraie maille multiple. Par exemple : les phases de-type $GdFeO_3$ ont été fréquemment classées sur les bases d'un pseudo maille monoclinique avec **$a \sim b \sim a'$ et $\beta \sim 90^\circ$** .

I.8. Polymorphisme

Un grand nombre de matériaux type pérovskite présentent plusieurs modifications polymorphes. Certaines d'entre elles sont très importantes par rapport à ces propriétés physiques et à leurs applications. Par exemple, dans $BaTiO_3$ et $KNbO_3$ on observe les transformations suivantes avec l'augmentation des températures :

Rhomboédrique ↔ orthorhombique ↔ tétragonale ↔ cubique

Ces changements de phase sont réversibles et toutes ces formes polymorphes possèdent une maille unitaire pseudo cubique avec **$a' \sim 4 \text{ \AA}$** . Il convient de noter que les trois formes sont ferroélectriques à plus basse température.

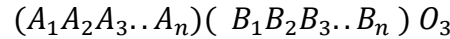
I.9. Condition de stabilité de la phase pérovskite

Il existe trois paramètres principaux qui rendent compte de la stabilité de la structure pérovskite:

Chapitre I : les céramique de type PZT sans plomb

I.9.1. Condition d'électro neutralité

Soit le composé de structure pérovskite suivant [23] :



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.9.2. 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.9.3. 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. 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 :

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

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

Où R_A, R_B et R_0 sont les rayons ioniques des atomes A, B et O.

Chapitre I : les céramique de type PZT sans plomb

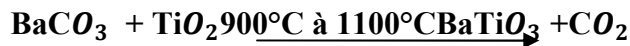
$T < 0,75$ ilménite	$0,75 < t < 1,06$ Pérovskite			$T > 1,06$ hexagonal
	$0,75 < t < 0,96$ distorsion orthorhombique	$0,96 < t < 0,99$ distorsion rhomboédrique	$0,99 < t < 1,06$ Cubique	

Figure I.13: Tableau d'évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur [24,25].

I.10. Généralités sur les céramiques de type BCZT

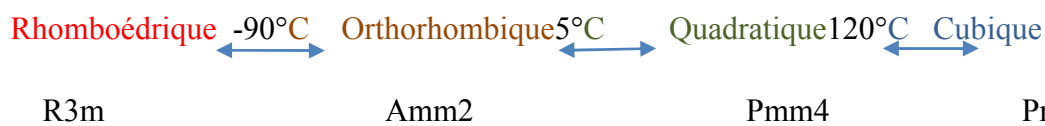
I.10.1. Titanate de baryum $BaTiO_3$

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



Le titanate de baryum est un matériau ferroélectrique dont la structure à température ambiante a été déterminée par Megaw et confirmée par plusieurs auteurs [27-28]. $BaTiO_3$ est quadratique de groupe d'espace $P4mm$ à température ambiante avec les paramètres de maille: $a = 3,986(1) \text{ \AA}$ et $c = 4,026(1) \text{ \AA}$

Le titanate de baryum subit trois transformations cristallographiques [29, 30] :



La phase cubique est non polaire, alors que les phases quadratique, orthorhombique et rhomboédrique présentent une polarisation spontanée et sont ferroélectriques. (La figure I.14) donne les transitions de phases de $BaTiO_3$.

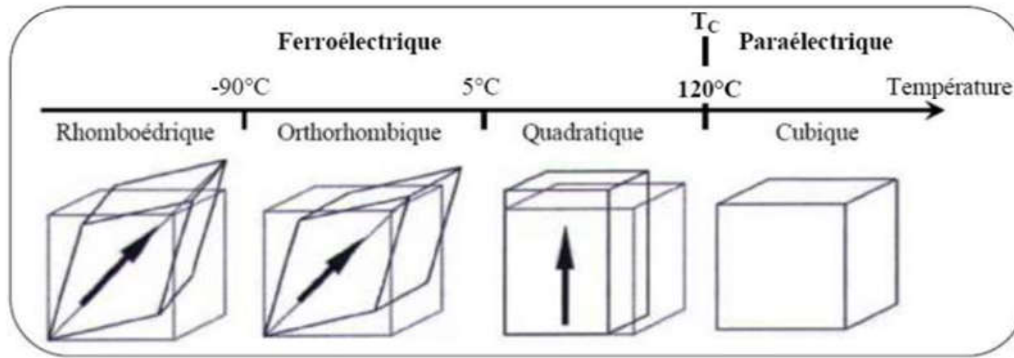


Figure I.14 : Transitions de phases et structures dans BaTiO₃[31]

I.10.2. Zirconate de baryum BaZrO₃

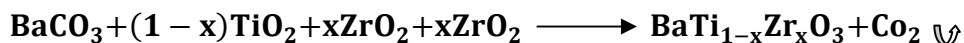
Le zirconate de baryum BaZrO₃ est préparé à partir de BaCO₃ et ZrO₂ selon le schéma réactionnel suivant :



Le zirconate de baryum BaZrO₃ cristallise dans une phase pérovskite idéale (cubique Pm3m) dans tout l'intervalle en températures [2-873 K].[32]

I.10.3. Zircon titanate de baryum Ba (Zr_xTi_{1-x})O₃

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



En 1958, Verbitskaia et al. Rapportent l'évolution de la structure de BZT en fonction de x, à température ambiante : ils trouvent une structure quadratique pour 0.00 ≤ x ≤ 0.02, orthorhombique pour 0.02 < x ≤ 0.06, rhomboédrique pour 0.06 < x ≤ 0.20, et cubique pour les valeurs de x supérieures à environ 0.20[32].

I.10.4. La solution solide BCZT

Le système **Ba Zr_xTi_{1-x}O₃** présente un grand intérêt pour ses propriétés spécifiques : une température de Curie modulable par la variation du taux de Zr⁴⁺ incorporé, une dépendance au champ électrique de la permittivité diélectrique, ainsi qu'un changement de comportement ferroélectrique le long de la solution solide.

C'est ainsi que de nombreux auteurs avaient envisagé d'étudier l'influence de divers types de substitutions sur les propriétés physiques de ce système tels que les propriétés

Chapitre I : les céramique de type PZT sans plomb

ferroélectriques, piézoélectriques et plus particulièrement l'effet électro calorique [33]. Le remplacement progressif du baryum par le calcium s'est avéré très efficace pour l'amélioration des effets piézoélectrique et électro calorique dans ce système.

Liu et AL, (**Figure I.15 (a)**) [34] furent les premiers à avoir étudié le diagramme de phase du système $x(\text{Ba}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{TiO}_3)-(1-x)\text{BaZr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_3$.

Deux transitions de phases ont été mises en évidence pour la composition $x = 5\%$, avec la présence d'un point triple où les trois phases rhomboédrique, quadratique et cubique coexistent. Quatre ans plus tard, Keeb liu et al. [35], Ont réexaminé le diagramme de phase du même système et ils ont mis en évidence une nouvelle phase orthorhombique intermédiaire au-delà de la composition $x = 5\%$, comme on peut le constater dans le diagramme représenté sur (**la Figure I.16 (b)**)

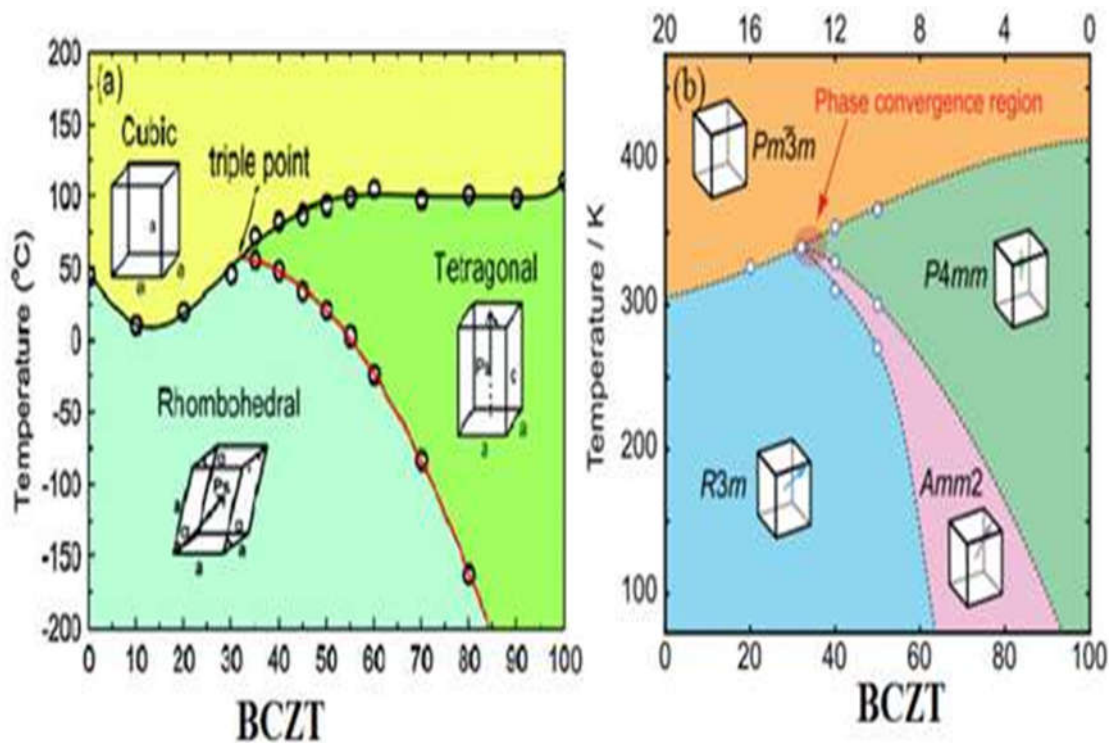


Figure I.15: Diagramme de phase de BCZT rapporté par : (a) Liu et al [34] ; (b) Keeble et al [35].

I.11. Les effets néfastes du Plomb sur l'homme et l'environnement

La toxicité du plomb est connue de longue date et ses effets délétères sur le développement humain ont été démontrés dans plusieurs domaines. Les découvertes récentes portent sur les effets du plomb aux basses doses et les effets de l'exposition prénatale ne mettent pas en

Chapitre I : les céramique de type PZT sans plomb

évidence d'effet de seuil : le plomb semble être néfaste quel que soit le degré d'imprégnation de l'individu [36].

Les symptômes les plus courants dus à une intoxication au Plomb sont la fatigue ainsi que des douleurs abdominales, musculaires et articulaires [37].

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 diminution de la production de globules rouges. Avec les enzymes qui jouent un rôle est la diminution de la production de globules rouges.
- Le coefficient intellectuel est également dégradé lors de saturnisme. En effet, la bivalence du Plomb est semblable à celle du Calcium : l'ion Pb^{2+} se fixe dans 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.2: Symptômes et conséquences classés par degrés de gravité d'une intoxication au plomb [36].

Faible	Modéré	Important
<ul style="list-style-type: none">• Léthargie• Anorexie• Gène abdominale• Arthrose	<ul style="list-style-type: none">• Anémie• Mal de tête• Crampes abdominales• Problème aux gencives (apparition d'une ligne bleue)• Problèmes neurologiques liés à la zone périphérique (motricité)	<ul style="list-style-type: none">• Convulsions• Coma• Encéphalopathie• Dysfonctionnement rénal

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **F. Jean, MarieHaussonne**, Céramiques pour composants électroniques Technique del'ingénieur, TraitéElectronique, E1820.
- [2] **JC Nieppe et jmhaussonne**, BaTiO₃ : Matériau de base pour les conducteur céramiques.
- [3] **S. Etienne, D. Laurent, E. Gaudry, Ph. Lagrange, J. Steinmetz**, Les matériaux de A à Z. Dunod, Paris, (2008).
- [4] **CARMA**, Les céramiques industrielles applications industrielles et développements potentiels dans les Alpes-Maritimes, Rapport. Octobre (1999).
- [5] **Carma**, Les céramiques Industrielles, Applications industrielles et développementspotentiels dans les Alpes-Maritimes, (1999).
- [6] **Kourat Djedjiga**. Modélisation de la rupture diélectrique dans les céramiques à haute teneur en alumine soumises à des contraintes électriques. PhD thesis, Diplôme de magister en Sciences. Université de Tizi-Ouzou, (2012).
- [7] **Agence Rhone-Alpes pour la maitrise des matériaux**, les Céramiques techniques en rhon alpes : l'offre des laboratoires la demande industrielles. P5, (2002).
- [8] **Kribaa Oum Keltoum**. Etude des caractéristiques microstructurales et électriques de la solution solide Pb_{1-x-y}Sm_xNd_y [(Zr_{0.55}, Ti_{0.45})_{1-z}, z (Y_{2/3}, Mo_{1/3})_{1/2}, z(Y_{2/3}, Ni_{1/3})_{1/2}]O₃ Dans le système quaternaire. PhD thesis. Diplôme de Doctorat en Sciences. Université Mohamed Khider-Biskra, (2015).
- [9] **C. Huber**, «Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux ferroélectriques accordables pour applications hyperfréquences», Thèse, Université Bordeaux I ,(2003).
- [10] **A. Aydi**, Elaboration et caractérisations diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ ou relaxeur de formule M₂SnO₃-NaNbO₃ (M= Ba, Ca), Thèse de Doctorat en physique, Univ. SFAX (Tunisie), 2005.
- [11] **Ferès. Ben abdallâh**, Evolution des propriétés diélectriques, ferroélectriques et électromécaniques dans le système pseudo-binaire (1-x)BaTi_{0.8}Zr_{0.2}O₃ xBa_{0.7}Ca_{0.3}TiO₃/ Corrélations structures et propriétés, Thèse de doctorat .France, (2013)

Chapitre I : les céramique de type PZT sans plomb

- [12] **C.M.R. Million**, Contributions à l'étude de procédés de réalisation de structures métal/PZT/métal sur silicium pour microsystèmes piézoélectriques, thèse doctorat. Université de Lyon, (2003).
- [13] **A.J.Moulson and J.M.Hebert**. "Electroceramics materials, properties, applications", Edition chappman and Hall, (1990).
- [14] **Abdelmajid Ben Ayad**, Matériaux Monocristallins à Forte Activité Piézoélectrique élaboration, Caractérisation et Application, Thèse de Doctorat. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2005).
- [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] **Christophe Huber**, synthèse et caractérisation e nouveau matériaux ferroélectrique accordables pour applications hyperfréquences, thèse doctorat des sciences chimiques. Université bordeaux, (2003).
- [17] **Ben Amor Loubna**.. Les Propriétés électriques et structurales des céramiques quaternaires de type PZT. PhD thesis, Le Diplôme de Doctorat en Sciences. Université Mohamed Khider-Biskra, (2018).
- [18] **I.G. Wood, J.N.Street, K.S. Knight**, Equation of State & Structural Phase Transitions in CaTiO3 Pérovskite, ISIS Experimental Report, RB N° 7844, (1998).
- [19] **Meklid Abdelhek**. Le Diplôme de Doctorat en Sciences .Elaboration, caractérisation et étude des propriétés diélectriques et électromécaniques d'un nouveau matériau de céramique de type Zirconate Titanate de plomb (PZT). PhD thesis, Université Mohamed Khider-BISKRA(2018).
- [20] **C.P. Khattak, D.E. Cox, Mater. Res. Bull.** Structural studies of the (La, Sr) CrO₃ system 12 , 463, (1977)
- [21] **E.J.Baran, P.J.Aymonino, An.Asoc.Quim.Argent**.Structural chemistry and physicochemical properties of perovskite-like materials 56, 11, (1968).
- [22] **P.M.Racah, J.B.Goodenough**, Spin-State Transition in LaCoO3: Direct Neutron Spectroscopic Evidence of Excited Magnetic States, Phys.Rev. 155, 932, (1967).
- [23] **Z .Necira**, Etude structurale et physique des céramiques à base d'oxyde de type PZT, mémoire de magistère en Sciences des matériaux, Univ. Biskra Algérie, (2005)
- [24] **J. B. Philipp, P. Majewski, L. Alff, A. Erb et R. Gross**, Structural and doping effects in the halfmetallic double perovskite A₂CrWO₆ (A=Sr, Ba, and Ca) »,

Chapitre I : les céramique de type PZT sans plomb

- Physical Review B, 68, (2003).
- [25] **A. Sakri**, Etude du système : $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3},\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3x\text{Pb}_{0.98}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.48},\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$
Stabilité de la structure pérovskite et propriétés électromécaniques, Thèse de doctorat
, Univ. biskra .Algérie, (2015).
- [26] **S. Huang, S. Feng, Q. Lu, Y. Li, H. Wang, C. Wang**, Partial deployment of Al in
Zn–MnO₂ alkaline battery anodes to improve the capacity and reversibility, Journal
of Power Sources 251- 357-362 (2014).
- [27] **B.J. Kennedy, C.J. Howard, B.C. Chakoumakos**, Group-theoretical analysis of
octahedral tilting in ferroelectric perovskites ,J. Phys. Condens. Matter, **11**
(1999)1479-1488.10
- [28] R. Ali, M. Yashima, Space group and crystal structure of the Perovskite CaTiO₃ from
296 to 1720 K ,J. Solid State Chem, **178** (2005) 2867-2872.
- [29] S.A.T. Redfern, High-temperature structural phase transitions in perovskite
CaTiO₃ ,J. Phys. Condens. Matter, **8** (1996) 8267-8275.
- [30] **R.H. Buttner, E.N. Maslen**, Electron difference density and structural parameters in
CaTiO₃ ,Act. Crystallography.**B48** (1992) 644-649
- [31] Y.L. Du, G. Chen, M. S. Zhang, Investigation of structural phase transition in
polycrystalline SrTiO₃ thin films by Raman spectroscopy ,Solid State
Communications ,**130** (2004) 577-580.
- [32] **Claire Laulhé**, Structure locale dans un ferroélectrique relaxeur : BaTi_{1-x}Zr_xO₃,
Thèse de doctorat, Ecole doctorale de physique de Grenoble, (2007).
- [33] **H. Kaddoussi, Y. Gagou, A. Lahmar, J. Belhadi, B. Allouche, J-L. Dellis,
M.Courty,H.Khemakhem and M. El Marssi**,Room temperature electro-caloric
effect in lead-free Ba(Zr_{0.1}Ti_{0.9})_{1-x}Sn_xO₃ (x=0, x=0.075) ceramics ,Solid state
communications, **201** (2015) 64-67.
- [34] **Wenfeng Liu, and XiaobingRen**, Large Piezoelectric Effect in Pb-Free Ceramics
,PRL. **103** (2009) 257602.
- [35] **Dean S. Keeble, FeresBenAbdullah, Pam A. Thomas, Mario Maglione, and
JensKreisel**,Applied Physics Letters. **102**(2013) 092-903.
- [36] **Sébastien Quignon**, synthèse et caractérisation de couches minces de matériaux
piézoélectriques sans plomb, thèse de l'université de Valenciennes et du
HainautCambésis,(2013)

Chapitre I : les céramique de type PZT sans plomb

- [37] **Goering PL**, Effects of weight loss and exercise on the distribution of lead and essential trace elements in rats with prior lead exposure. *Neurotoxicology Summer-Fall* 14(2-3):45-60,(1993).

Chapitre II :

Méthodes de synthèse Et de caractérisation

Chapitre II : Méthodes de synthèse et de caractérisation

II .1. Introduction

Ce chapitre expose en premier lieu les techniques de synthèse et de mise en forme Employées lors de la préparation des céramiques de structure pérovskite. Il décrit ensuite les techniques de caractérisation structurales et morphologiques utilisés dans ce travail.

L'intérêt porté sur les propriétés des matériaux des solutions solides de types BZT et ses dérivés a entraîné le développement d'une grande variété de méthodes pour les préparer. La technique choisie pour former un matériau ne dépend pas seulement de la composition, mais aussi de l'état sous lequel il doit être utilisé (la taille des grains, la porosité, l'état de surface, l'homogénéité, ...etc.) à l'échelle industrielle. Les économies d'énergie favorisent les méthodes ne nécessitant pas de hautes températures.

Il existe deux grandes voies de fabrication des céramiques [1] :

- la voie solide (méthode céramique).
- la voie liquide ou chimique.

Nous nous intéressons, ici, à la méthode céramique la plus utilisée au laboratoire et en l'industrie à cause de sa simplicité et son faible coût de revient.

II.2. Synthèse par la voie solide

Dans sa forme la plus simple, la méthode céramique consiste à chauffer le mélange de plusieurs solides (produit de départ) pour les faire réagir et former ainsi le produit désiré. Cette méthode est largement utilisée dans l'industrie et au laboratoire.

La méthode céramique est caractérisée par le fait que les solides ne sont pas portés à leur température de fusion et les réactions s'effectuent à l'état solide. Une telle réaction ne se produit qu'à l'interface entre les grains des solides. Lorsque la couche de surface a réagi, la réaction ne peut se poursuivre que si les réactifs diffusent depuis le fond 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. Malgré cela, la diffusion est souvent l'étape limitant.

II.2.1.Elaboration des céramiques

Nombreuses étapes qui peuvent se regrouper en organigramme général de fabrication d'une céramique. 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 [2].

Chapitre II : Méthodes de synthèse et de caractérisation

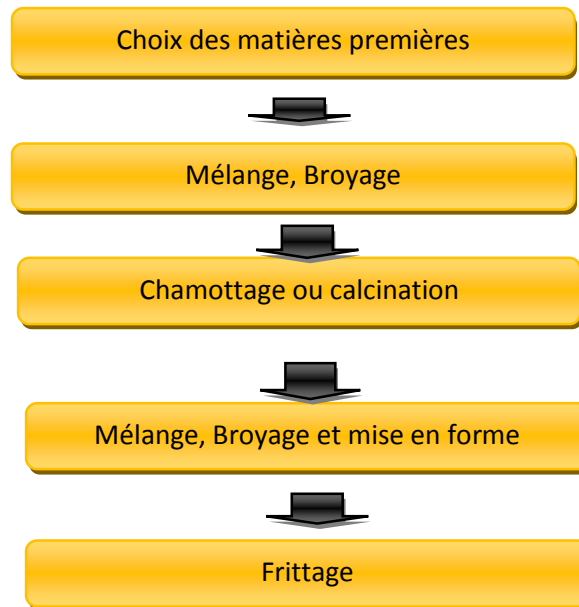


Figure II.1 : Organigramme des différentes étapes pour la fabrication des céramiques BZT.

Tableau II.1 : Les Inconvénients et Les avantages de la méthode céramique

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none">— Connu comme la méthode la plus simple pour la préparation solide.— Précurseurs d'oxyde facilement disponibles.— Méthode bien établie pour la préparation de pérovskites.	<ul style="list-style-type: none">— Elle met en jeu des hautes températures qui nécessitent des grandes quantités d'énergie.— Techniquement difficile à produire des particules fines.— Large distribution de taille.— Mauvaise homogénéité et pureté.— Difficultés à éviter les secondes phases.— Mélange mécanique laborieux.— Possibilité de vaporisation de composés toxiques.— La lenteur des réactions à l'état solide; le temps de réaction se mesure en heures et le déroulement des réactions dépend largement du cycle thermique (vitesse d'échauffement et temps de maintien)

Chapitre II : Méthodes de synthèse et de caractérisation

Pour éviter ces inconvénients et améliorer la qualité du produit synthétisé il faut que les matériaux de départ soient bien broyés pour réduire la taille des particules et qu'ils soient très bien mélangés pour avoir une surface de contact maximum et réduire la distance de diffusion des réactifs.

II.3 Procédure expérimentale

II.3.1. Précurseurs utilisés

Les précurseurs utilisés pour la synthèse des poudres de la composition formule :

$Ba_xCa_{1-x}(Zr_{0.20}Ti_{0.80})O_3$ avec ($x = 0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80$ et 1) sont : $BaCO_3$, $CaCO_3$, TiO_2 , ZrO_2) qui sont des produits commerciaux, Les caractéristiques de ces produits dont la pureté et l'état physique sont résumées dans le **tableau II.2**.

Tableau II.2 : Nature, masse molaire, pureté et état physique des produits de départ utilisés

Nom commercial	Formule chimique	Pureté (%)	Masse molaire (g/mol)	Etat physique
Carbonate de baryum	$BaCO_3$	99	197.3359	Solide
Carbonate de calcium	$CaCO_3$	96	100.0869	Solide
Oxyde de titane	TiO_2	99	97.8658	Solide
Oxyde de Zirconium	ZrO_2	99	123.2228	Solide

II.3.1.1. Dioxyde de titane TiO_2

C'est une poudre blanche au froid et jaune au chaud. Il présente un point de fusion à $2000^\circ C$ et un point d'ébullition à $3000^\circ C$. Le rutile TiO_2 est de structure quadratique et de paramètres $a=4.59 \text{ \AA}$ et $c= 2.96 \text{ \AA}$ [3].

II.3.1.2. Dioxyde de zirconium ZrO_2

C'est une poudre blanche, il présente une bonne dureté, une bonne résistance au choc thermique et à la corrosion et une conductivité thermique basse [4]. La structure est de type fluorine. La maille est monoclinique de paramètres $a = 5,14 \text{ \AA}$, $b = 5,20 \text{ \AA}$, et $c = 5,21 \text{ \AA}$, $\beta = 80,45^\circ$. Il présente un point de fusion à $2677^\circ C$ et un point d'ébullition à $3500^\circ C$ [3].

II.3.1.3. Carbonate de calcium $CaCO_3$

Les carbonate de calcium est de couleur blanche. La maille est orthorhombique de paramètres $a=4,96062(A^\circ)$, $b=7,97006 (A^\circ)$ et $c=5,74181(A^\circ)$, possèdent un point de fusion situé à $825^\circ C$ [4].

Chapitre II : Méthodes de synthèse et de caractérisation

II.3.1.4. Carbonate de baryum $BaCO_3$

C'est une poudre blanche présente un point de fusion à $811\text{ }^\circ\text{C}$ et un point d'ébullition à $1450\text{ }^\circ\text{C}$. Système cristallin orthorhombique, dimension de la maille $a = 5.31\text{ \AA}$, $b = 8.904\text{ \AA}$ et $c = 6.43\text{ \AA}$. Densité 4.3 et la masse molaire 197.37 g/mol [5].

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



Figure II.2 : Les principales étapes de synthèse de la solution solide $Ba_xCa_{1-x}(Zr_{0.20}Ti_{0.8})O_3$.

Chapitre II : Méthodes de synthèse et de caractérisation

II.3.2. Préparation des poudres

Les poudres ont été élaborées par voie solide. L'élaboration par voie solide est un procédé facile à mettre en œuvre et peu-couteux et le plus utilisé dans l'industrie, c'est la méthode la plus directe pour la préparation des solutions solides de BZT.

Cette technique se fait en six étapes principales :

II.3.2.1. Matière première

Elles sont constituées d'oxydes, de carbonates, de nitrates, etc. Une poudre idéale peut être décrite comme étant formée de grains de petite taille (de l'ordre du 1 μm), de forme régulière, avec une répartition de taille très étroite. La pureté ainsi que celle d'éventuels ajouts sont contrôlés. 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 vis-à-vis des autres avec lesquels il est amené à réagir, l'histoire thermique du matériau joue ainsi un rôle très important.



Figure II.3: Produits de départ

II.3.2.2. Mélange, Broyage

Il s'agit d'une étape essentielle du cycle de fabrication d'un solide à structure pérovskite. C'est également au cours de cette opération que l'on obtient une répartition uniforme des précurseurs.

Les quantités de produits nécessaires à la synthèse d'un mélange d'environ 10 grammes pour chaque composition sont calculées, pesées et mélangées.

Chapitre II : Méthodes de synthèse et de caractérisation

Le mélange est broyé avec l'acétone dans un mortier en verre pendant 4 h. Le broyage permet d'obtenir des particules fines, ce qui favorise la formation de phase par diffusion solide /solide plus rapide **Figure II.4(a-b)**.



a) pesée des produits de départ b) Broyage avec l'acétone

Figure II.4 : Pesée, mélange et broyage des produits de départ

II.3.2.3. Le chamottage

Dans cette étape, les matériaux sont soumis à un cycle thermique, éventuellement sous atmosphère contrôlée, au cours duquel ils vont, par des phénomènes de diffusion en phase solide, réagir et former la phase recherchée. Au cours de cette réaction il y a dégagement de dioxyde de carbone ou de dioxyde d'oxygène et éventuellement d'un peu de vapeur d'eau.

Le chamottage se fait dans des fours à régulation programmables permettant d'ajuster les principaux paramètres du traitement qui sont la vitesse de montée en température, la température, la durée du palier thermique, la rampe de refroidissement ainsi que la composition de l'atmosphère du four [6].

Le traitement thermique appelé aussi calcination est réalisé vers **1100°C** pendant **12h** dans un four programmable (*Nabertherm-D 2804-Lilienthal/Bremen*) avec une vitesse de chauffage de **2°C/min** (**Figure II.5**)

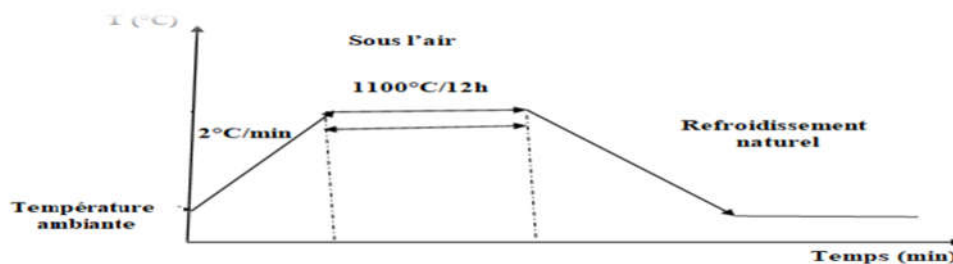


Figure II.5 : Cycle thermique de calcination.

Chapitre II : Méthodes de synthèse et de caractérisation



Figure II.6 : Outil de calcination.

Notons ici qu'un certain nombre de problèmes liés à cette étape peuvent survenir, ils sont indiqués dans le **tableau II.3**.

Tableau II.3: Problèmes possibles liés au chamottage.

Problèmes possibles	Cause
Défauts d'homogénéité	Mélange mal préparé, particules de trop grande taille, mauvaise diffusion.
Taille de grains trop élevée dans la chamotte	Apparition d'une phase liquide (température trop élevée), cristallisation des grains avec grossissement.
Nombreuses phases parasites (impuretés)	Défaut de précision des pesées, réaction incomplète (maintien en température trop bref ou température trop basse)
Mauvaise distribution des constituants	Mauvaise homogénéité du mélange, broyage inefficace
Impuretés extrinsèques	Pollution par le broyeur ou la nacelle, four pollué par des oxydes volatils (Pb, Li, Bi) etc.) ou réaction avec l'humidité atmosphérique

II.3.2.4. Second broyage

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

Le broyage est fait avec de l'acétone dans un mortier en verre pendant 2 h [7-8].

Chapitre II : Méthodes de synthèse et de caractérisation

Le mélange est ensuite séché pendant deux heures à 80 °C dans une étuve (température suffisante à dégagée l'acétone).



Figure II.7 : Broyage dans un mortier en verre.



Figure II.8 : Etuve de Séchage

II.3.2.5. Misse en forme

La poudre est comprimée dans une presse hydrostatique (**Figure II.9**). le produit issu de la compression est appelé (pièce à vert) ou (cru) la compression permet de mettre en contact les particules de poudre et d'augmenter les points de contact entre les grains sous l'action d'une pression, par glissement, écrasement des agglomérats et fragmentation des grains les plus dures, cette étape donne une tenue mécanique au produit avant frittage [9].

Les compositions de masse 1.2 g sont compactées sous 5000 kg/cm² à l'aide d'une presse manuelle avec un moule qui donne la forme cylindrique aux pastilles .Le diamètre de ces derniers est fixe (13 mm) et leur épaisseur est variable selon la force appliquée. Pour réduire les frictions parois particules et pour faciliter le compactage, on utilise une solution aqueuse d'alcool polyvinylique (APV) à 5%, appelée liant organique.



Figure II.9 : Presse hydrostatique

Après cette étape, nos échantillons sont calcinés à la température 1200°C pendant 6 heures avec une vitesse de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

II.3.2.6. Le frittage

Le frittage représente la dernière étape qui est la plus importante pour l'élaboration de la céramique, il est défini comme un traitement thermique qui permet d'obtenir un matériau dense et dur à partir d'une poudre compactée. Nos échantillons ont été frittés sous air à 1280°C pendant 24 heures dans des nacelles en alumine avec une vitesse de chauffe de $2^{\circ}/\text{min}$ (Figure II.10).

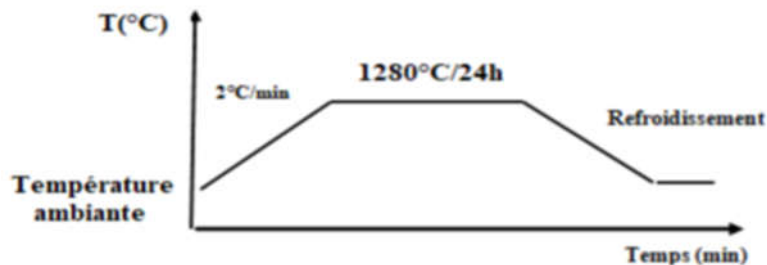


Figure II.10 .Schéma des cycles de frittage.

On distingue communément trois étapes dans le frittage qui se produisent successivement

- Pendant la montée en température et le palier de frittage :
Réarrangement et collage des particules, quelque fois favorisée par la présence d'une phase liquide.
- Densification et élimination des porosités inter granulaires.
- Grossissement des grains et élimination progressive des porosités fermées.

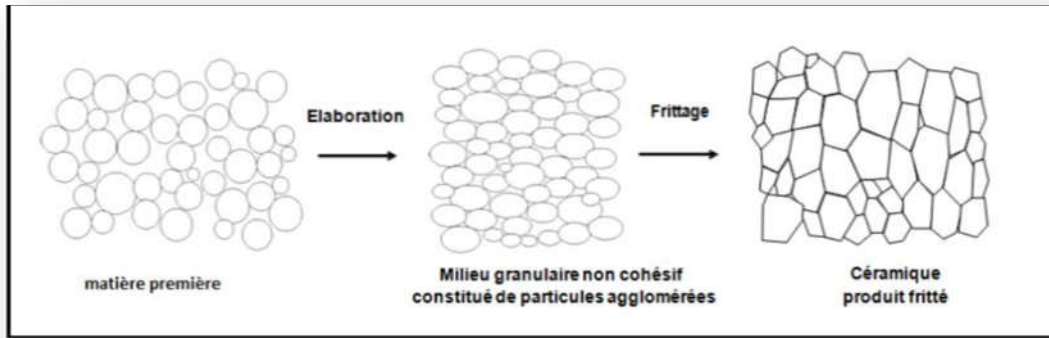


Figure II.11 : Représentation schématique du processus de fabrication de la céramique



Figure II.12 : Les échantillons avant le frittage.



Figure II.13 : les échantillons après le traitement de frittage.

II.4. Techniques de caractérisation

Dans le but de contrôler et comprendre l'influence de la méthode de synthèse sur, la morphologie, la microstructure et la structure cristallographique des composés étudiés, différentes techniques et analyses ont été utilisées.

Chapitre II : Méthodes de synthèse et de caractérisation

II.4.1. Diffraction des rayons X

A) Définition

La diffraction de rayons X est une méthode très puissante pour l'investigation des solides cristallins. A l'aide de cette technique on peut obtenir des informations suivantes :

- **structurales** (symétrie cristalline, paramètres de maille, distribution des atomes au sein de la maille élémentaire)
- **texturales** (dimensions des cristallites, tensions internes du réseau)
- **La composition** (qualitative et quantitative)

Lorsqu'un rayon X monochromatique de longueur d'onde λ est envoyé sur un échantillon avec un angle d'incidence θ , les plans réticulaires (hkl) du cristal, séparés par une distance d_{hkl} (distance inter-réticulaire), vont se comporter comme des miroirs parallèles et réfléchir l'onde électromagnétique, induisant un phénomène de diffraction.

La condition de diffraction est réalisée si l'angle 2θ formé entre le faisceau incident et le rayons X diffracté vérifie l'équation de **Bragg**

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

- **n** est un entier qui représente l'ordre de la réflexion.
- **λ** est la longueur d'onde connue des rayons x.
- **θ** est l'angle de diffraction mesuré par l'appareil de mesure.
- **d** est la distance des plans inter-réticulaires que l'on cherche à obtenir

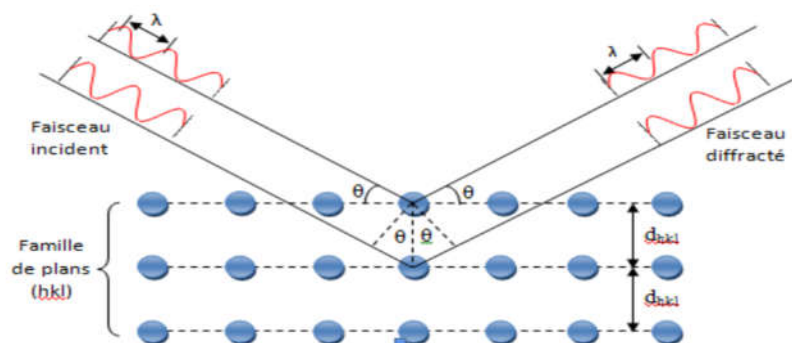


Figure II.14: Diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl).

Chapitre II : Méthodes de synthèse et de caractérisation

B) Appareillage et principe

Le rayonnement incident est monochromatique. La source S est linéaire et perpendiculaire au plan d'incidence. Elle est placée sur le cercle (c) du diffractomètre. L'échantillon est tel que son plan de référence passe par l'axe du diffractomètre C et peut tourner autour de cet axe avec une vitesse angulaire constante et réglable ω . La fente F d'entrée d'un compteur se déplace également sur le cercle (c) à une vitesse angulaire 2ω .

Pour un angle d'incidence nulle, la source S, l'axe C et la fente F se trouvent strictement dans le plan de référence SCP du diffractomètre ; lorsque l'échantillon se présente sous l'angle d'incidence ω la fente du détecteur se trouve donc en position 2ω . A tout moment, le plan de référence de l'échantillon est tangent au cercle SCF. On obtient ainsi une focalisation approchée de Bragg-Brentano [10]

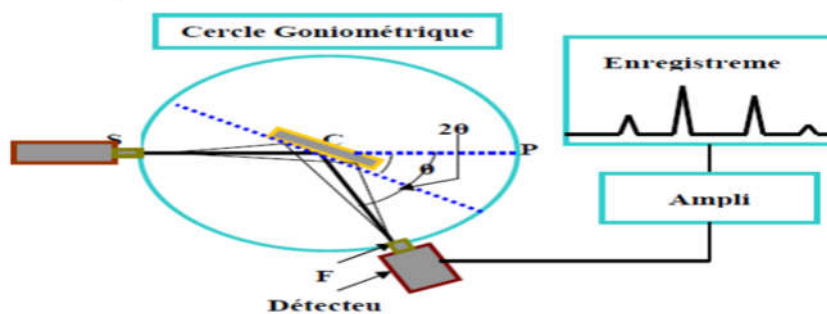


Figure II.15 : Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X [11].



Figure II.16: Appareil diffractomètre des rayons x au sein du laboratoire « LPCM » de l'université de Biskra.

C) Analyse par diffraction des rayons X sur poudre

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

- 1. La position :** la détermination des positions des raies permet l'identification de la phase cristalline et le calcul de ses paramètres de maille.
- 2. La forme :** la forme des raies donne des informations sur la taille des domaines cohérents de diffraction et sur le taux de défauts de structure présents dans l'échantillon.
- 3. L'intensité relative :** la détermination des intensités relatives des raies permet de remonter à la position des différents atomes dans la maille cristalline. [12].

II.4.2. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

A) Définition

Le microscope électronique à balayage est un outil d'observation qualitatif de la morphologie d'un matériau. Il apporte des informations sur sa structure et sa texture mais aussi sur sa taille et la forme des grains élémentaires ou agglomérats selon le grossissement choisi [13].

Le principe du MEB a été proposé par Knoll dès 1935, mais ne fut réalisé que dans les années 1960.

B) Principe

Le microscope électronique à balayage, utilise un faisceau très fin d'électrons, émis par un canon à électrons, qui balaie la surface de l'échantillon. Un système de condenseurs électromagnétiques (deux lentilles en général) qui forme une image très réduite du cross-over, cette image étant projetée par une lentille objectif sur l'échantillon. L'interaction entre les électrons et la matière provoque la formation d'électrons secondaires de plus faible énergie. Un détecteur correspondant, capable de transformer ces électrons en signal électrique. Ce processus est réalisé en chaque point de l'échantillon par un balayage du microscope [10].

Chapitre II : Méthodes de synthèse et de caractérisation

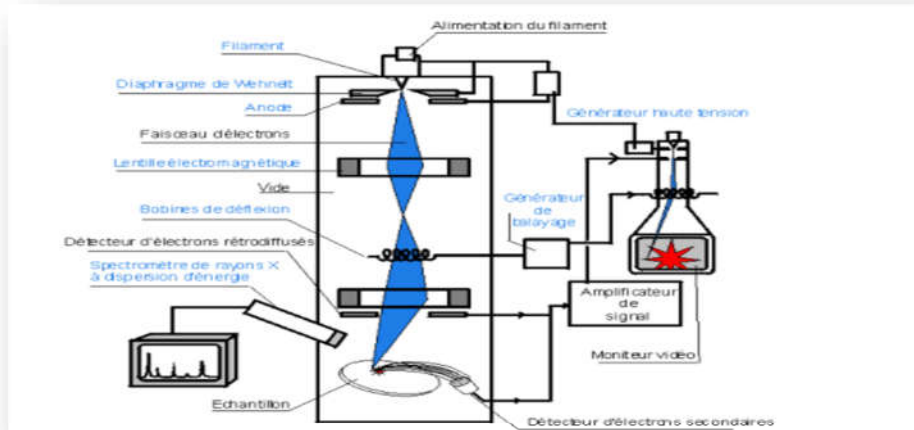


Figure II.17: Schéma représentant le principe du microscope électronique à balayage.

Les signaux produits par les principales interactions électron-matière sont les suivants :

- Les électrons rétrodiffusés.
- Les électrons Auger.
- Les photons X, donnant accès à l'analyse.

Pour notre étude, les images MEB ont été obtenues à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type BRUKER, au sein du laboratoire de recherche physique des couches minces et applications « LPCM » de l'université de Biskra, (**figure II.18**)



Chapitre II : Méthodes de synthèse et de caractérisation

Figure II.18: Microscope électronique à balayage de type BRUKER

II.4.3. Spectroscopie infrarouge

A) Définition

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'identification qui met à profit la plage des radiations électromagnétiques pour identifier des composés par des procédés basés sur l'absorption, la réflexion ou la diffusion de la lumière par l'échantillon [14].

Cette technique peut donner des renseignements sur des particularités des structures à partir du spectre IR, qui est une véritable carte d'identité de la molécule. L'analyse IR est très riche en informations concernant la nature des liaisons chimiques caractéristiques du matériau.

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

- ✚ **Qualitatives:** Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé.
- ✚ **Quantitatives:** l'intensité de l'absorption et la longueur d'onde caractéristique sont reliées à la concentration du groupement chimique responsable de l'absorption. Le tableau 4 donne les différents domaines du spectre infrarouge

Tableau II.4 : Les domaines du spectre infrarouge [15]

Région	Longueur d'onde $\lambda(\mu\text{m})$	Nombre d'onde $\underline{\sigma}(\text{cm}^{-1})$
Proche	0.78-2.5	12800-4000
Moyen	2.5-50	4000-200
Lointain	50-1000	200-10
Le plus utilisé	2.5-15	4000-670

B) Principe

Un faisceau de lumière monochromatique de longueur d'onde λ provenant de la source traverse un système de lentilles et entre dans l'interféromètre sous la forme d'un rayon parallèle. Le rayon frappe un miroir semi-transparent, appelé séparatrice. Sous l'action de la séparatrice, la moitié de l'intensité lumineuse est réfléchiée, et l'autre moitié est transmise. La partie réfléchiée atteint le miroir mobile qui peut se déplacer dans les directions indiquées par les flèches. La lumière réfléchiée par le miroir mobile atteint de

Chapitre II : Méthodes de synthèse et de caractérisation

nouveau la séparatrice et peut être transmise en direction du détecteur. Une moitié du rayon lumineux initial suit un trajet différent : le rayon est transmis par la séparatrice, réfléchi par le miroir fixe, puis de nouveau réfléchi par la séparatrice en direction du détecteur. Les deux rayons lumineux sont focalisés par une lentille avant d'atteindre le détecteur [16].

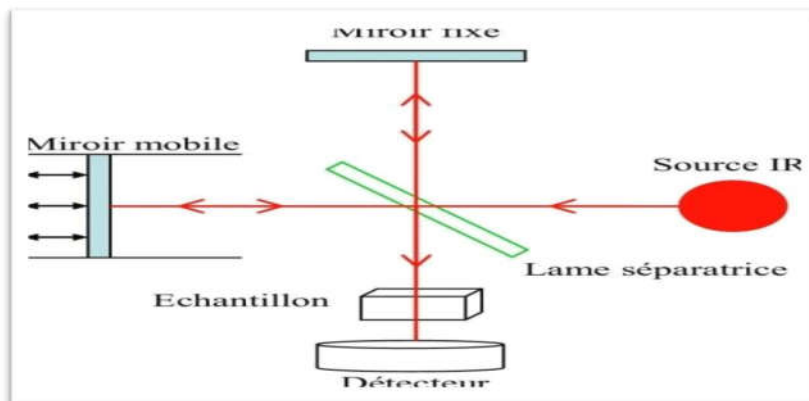


Figure II.19 : Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier

C) Dispositif expérimental

Les échantillons à analyser se présentent sous forme de pastille. Elles sont préparées par un mélange de 0,2 g de KBr (desséché) et 0,001 g de l'échantillon qui est broyé dans un mortier en agate et ensuite comprimé par une presse hydraulique. L'appareil utilisé est un spectrophotomètre Transformée de Fourier de type FTR-8400S SHIMADZU (**Figure.II.20**) qui réalise une analyse simultanée dans la gamme de nombres d'onde compris entre 400 et 4000 cm^{-1} .

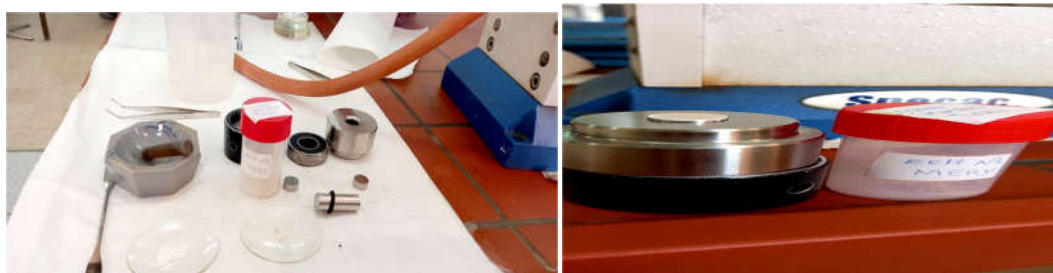


Figure II.20 : Préparation de la pastille (0.2g KBr + 0.001g d'échantillon)



*Figure II.21: Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier
FTIR- Shimadzu FTIR 8400.*

II.4.4. Spectroscopie UV-Visible

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde.



Figure II.22 : Spectromètre UV- visible

Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la **figure II.23**, par lequel nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-visible (200 - 800nm). En exploitant ces courbes, il est possible de calculer le coefficient d'absorption et la largeur de la bande interdite [17].

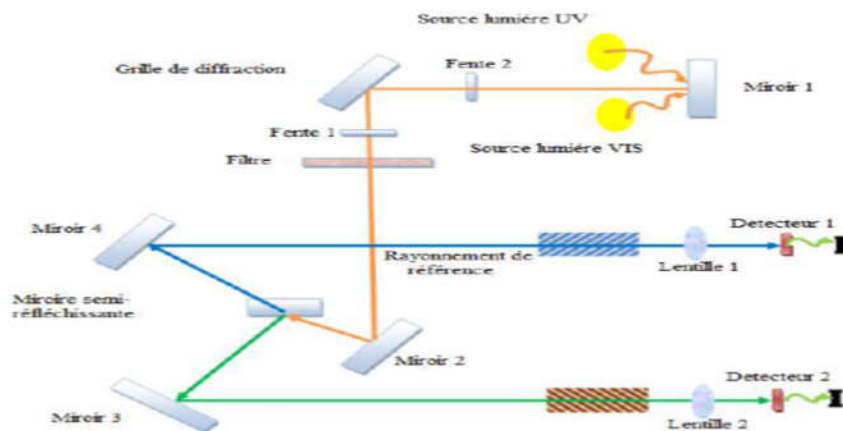


Figure II.23: Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-Visible.

Chapitre II : Méthodes de synthèse et de caractérisation

II.4.4.1. Coefficient d'absorption :

Les spectres obtenus donnent la variation de la transmittance en pourcentage (%) en fonction de la longueur d'onde (nm).

Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, et en connaissant l'épaisseur de la pastille (x), on peut déterminer le coefficient d'absorption (α) en fonction de la longueur d'onde par la loi de Beer-Lambert [18] :

$$T = e^{-\alpha x}$$

Si on exprime la transmittance T, en (%), les coefficients d'absorption et d'extinction sont donnés par :

$$\alpha = \frac{1}{x} \ln \frac{100}{T(\%)}$$

x : épaisseur de l'échantillon (cm).

T : transmission mesurée.

Connaissant l'épaisseur de la pastille x, il est donc possible de déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance.

II.4.4.2. Détermination de la largeur de la bande interdite (E_g)

Dans le domaine de forte absorption pour un gap direct, le coefficient d'absorption (α) s'exprime en fonction du gap (E_g) selon l'équation suivante [19] :

$$(\alpha h\nu) = A[h\nu - E_g]^{1/2}$$

A : constante.

E_g [eV] : gap optique.

$h\nu$ [eV] : l'énergie d'un photon.

En balayant tout le domaine d'énergie on a tracé $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon

$$(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$$

$$\text{et } E = h\nu : h\nu(\text{eV}) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1241.25}{\lambda(\text{nm})}$$

et que l'on prolonge la partie linéaire de α^2 jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $\alpha^2 = 0$), on obtient la valeur de E_g (Figure.II.24)[20].

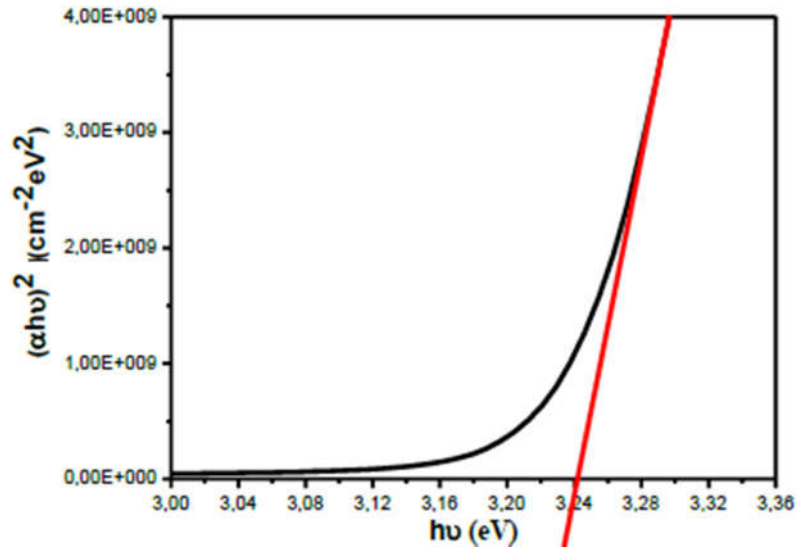


Figure II.24: Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$.

II.5.Caractérisation morphologique du matériau

II.5.1.La Densité

La densité des céramiques est définie comme la masse par unité de volume. Les propriétés structurales et physiques d'une céramique sont liées à sa densité car la qualité du matériau augmente avec l'augmentation de la densité et celle-ci augmente avec l'augmentation de la température de frittage [21].

La densité expérimentale « d_{exp} » des pastilles frittées à 1280°C est déterminée en utilisant une balance électrique couplée d'un instrument basé sur la technique d'Archimède poussée, de type OHAUSEXPLORER (Figure II.25)



Figure II.25: Balance électrique basée sur la technique d'Archimède poussée.

Chapitre II : Méthodes de synthèse et de caractérisation

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

$$d_{\text{théo}} = \frac{MZ}{VN}$$

Avec :

M : masse molaire de l'échantillon.

Z : nombre d'unités formulaires par maille.

N : nombre d'Avogadro.

V : volume de la maille.

La densité relative « d_r » ou compacité « C » est définie par la relation suivante :

$$d_r = \frac{d_{\text{exp}}}{d_{\text{thé}}} \times 100$$

d_{exp} : Densité expérimentale de la composition (g/cm^3).

$d_{\text{thé}}$: Densité théorique de la composition (g/cm^3)

d_r donne des informations sur l'état de densification du matériau après le traitement

Thermique.

II.5.2. La porosité (P)

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

La porosité est exprimée par la relation :

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

Où :

d_{exp} : Densité expérimentale (g/cm^3).

$d_{\text{théo}}$: Densité théorique (g/cm^3).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **B. Guiffarad**. Thèse de doctorat. Lyon (1999).
- [2] **KhariefAmel**, Synthèse, caractérisations et étude structural des céramiques PZT de type pérovskite $Pb_{1-x}La_zCa_x[(Zr_y Ti_{1-y})_{0.75}(Sb)_{0.25}]O_3$, mémoire de magister, (2012).
- [3] **A,MEKLID**,Caractérisation et étude des propriétés diélectriques et électromécaniques d'un nouveau matériau de céramique de type Zirconate Titanate de plomb (PZT). Diplôme de Doctorat en Sciences, Elaboration, université de Biskra (2018).
- [4] **ALIMI ROKAIA**, Synthèseet caractérisation structurale d'un composé de type PCZTPCI, Mémoire de master 2, université de Biskra (2017-2018).
- [5] **C. Lebbal, A. LahlouhiLe**, Synthèse et caractérisationstructurale de la solution solide $(Na_{0,5}, Bi_{0,5})_xBa_{0,9-x}Mg_{0,1}TiO_3$, mémoire de master, université de Biskra(2019).
- [6] **Z. NECIRA**, Étude de système quaternaire $xPbZrO_3-yPbTiO_3-zPb(Mg_{\frac{1}{3}}Nb_{\frac{2}{3}})_{\frac{1}{2}}O_3-zPb(Ni_{1/3}Sb_{2/3})_{\frac{1}{2}}O_3$ près de la frontière morphotropique de phase (FPM), Thèse de Doctorat en Sciences des Matériaux, Université de Biskra, Algérie, (2018).
- [7] **M. ABBA**, Synthèse, caractérisation et étude des propriétés piézo-électriquesdescéramiques de type PZT, Thèse de Doctorat (2013).
- [8] **J. M. HAUSSOUNNE**, Céramiques pour l'électroniques et l'électrotechnique, presses polytechniques et universitaires romandes, (2002).
- [9] **L.J. Zivkovic, B. Stojanivic, C. R. Foschini, V. Paunovic, D. Mancic**, Effects of Powder preparation and Sintering Science of sintering procedure on microstructure and diélectrique properties of PLZT céramiques, 35,2003, pp.133-140
- [10] **J. P. Eberhart**, *Analyse Structurale et Chimique des Matériaux*. Dunod, xiv + 614 pp. Price FF 400. ISBN: 2.04.018797.9 , Paris, (in French), (1989).
- [11] **J.P. Eberhart**, Structural and Chirical Analysis of materials, John Wiley and Sons, (1991).

Chapitre II : Méthodes de synthèse et de caractérisation

- [12] **R.Kamel**, Synthèse , caractérisation et propriétés catalytiques ,Thèse de doctorat, Soutenue le : (16 / 04 / 2008).
- [13] **C. Chelique**, La valeur des connaissances en entreprise : recherche sur la conception de méthodes opératoires d'évaluation des connaissances en organisationthèse de Doctorat, université de Rennes, (2011).
- [14] **C. Valot, N. Floquet, M. Mensnier et J.C. Niepce**, « diffraction des rayons x par un polycristallin et microstructure en domaines ferroélectriques », Journal de physique iv, colloque c4, supplément au journal de physique III, volume 6, juillet (1996).
- [15] **M. Abba**, Synthèse, caractérisation et étude Des propriétés Piézo-électriques des céramiques de type PZT: $Pb_{1-y}La_y [Zr_xTi_z (Mo_{1/3}In_{2/3})_{1-(x+z)}] O_3$, thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra, Algérie(2013).
- [16] **N.B. Colthup, L.H. Daly et S.E. Wiberley**, introduction to infrared and raman spectroscopy, 3e éd. new york: academic press, (1990).
- [17] **T,Spectronic, Basic**, Concepts and Applications. ThermoSpectronic, 1-28. UV-Vis Theory,(2012).
- Charles S.Williams and Orvillea**. BecklundA short course for Engineers and
- [18] Scientists, John Wiley et sons (1972).
- [19] **T. Güngör**,Role of *HLA-B* exon 1 in graft-versus-host disease after unrelated haemopoietic cell transplantation: a retrospective cohort study .Journal of Research in physics 27-9 – 14, (1998).
- [20] **G.D. Cody, J.** of. Non-cryst. Urbach edge of crystalline and amorphous silicon: a personal reviewSolids141 -3-15, (1992).
- [21] **A. Hafdallah**, « Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique », Thèse de Magister, Université de Constantine(2007).

Chapitre III :

**Etude structurale et
morphologique de la solution**



Chapitre III : Etude structurale et morphologique de la solution



III.1 Introduction

Nous présentons dans ce chapitre les différents échantillons BZT synthétisés par voie solide (méthode céramique) ainsi que les résultats obtenus par les différentes méthodes de caractérisation parmi lesquelles :

- L'analyse par diffraction des rayons X.
- La microscopie électronique à balayage (MEB).
- L'Analyse des phases par spectroscopie UV-Visible
- L'Analyse des phases par spectrométrie infrarouge (IR)

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

III.2. Compositions choisies pour cette étude

Dans le tableau II.1 sont présentés les différentes compositions $Ba_xCa_{1-x}(Zr_{0.20}Ti_{0.80})O_3$ que nous avons choisies pour cette étude, leurs : pourcentages, formules chimiques et masses moléculaires.

Tableau III.1 : Les différentes compositions de $Ba_xCa_{1-x}(Zr_{0.20}Ti_{0.80})O_3$ en matrice, leurs pourcentages et masses moléculaires.

Composition	X (%)	Matrice	Masse molaire (g/mole)
1	0%	$Ca (Zr_{0.20}Ti_{0.80})O_3$	144.6164
2	20%	$Ba_{0.20}Ca_{0.80}(Zr_{0.20}Ti_{0.80})O_3$	164.0662
3	40%	$Ba_{0.40}Ca_{0.60}(Zr_{0.20}Ti_{0.80})O_3$	183.516
4	60%	$Ba_{0.60}Ca_{0.40}(Zr_{0.20}Ti_{0.80})O_3$	202.9658
5	80%	$Ba_{0.80}Ca_{0.20}(Zr_{0.20}Ti_{0.80})O_3$	222.4156
6	100%	$Ba(Zr_{0.20}Ti_{0.80})O_3$	241.8654

Chapitre III : Etude structurale et morphologique de la solution

$Ba_xCa_{1-x}(Zr_{0.20}Ti_{0.80})O_3$

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



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

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

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

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

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

Ces masses sont données dans le tableau suivant :

Le tableau III.2. Les masses nécessaires des oxydes pour la préparation des différentes compositions

Composition	x (%)	m(BaCO ₃)(g)	m(CaCO ₃)(g)	m(ZrO ₂)(g)	m(TiO ₂)(g)
1	0	0	6.9910	1.7213	4.4629
2	20	2.4299	4.9298	1.5172	3.9339
3	40	4.3448	3.3055	1.3564	3.5169
4	60	5.8926	1.925	1.2264	3.1799
5	80	7.1698	0.9091	1.1192	2.9018
6	100	8.2415	0	1.0292	2.6685

III .3. Méthode de préparation des compositions

Avant de préparer les compositions choisies pour cette étude, il est nécessaire de vérifier d'abord la condition de stabilité de leur structure pérovskite (voir chapitre I).

Dans le tableau au-dessous sont donnés les rayons ioniques des éléments constituant la matrice du composé $Ba_xCa_{1-x}(Zr_{0.20}Ti_{0.80})O_3$.

Chapitre III : Etude structurale et morphologique de la solution

$Ba_xCa_{1-x}(Zr_{0.20}Ti_{0.80})O_3$

Tableau III.3 : Les rayons ionique et les nombres de valence des ions (Zr^{4+} , Ti^{4+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , O^{2-}).

Ion	Rayon ionique (Å)	Nombre de valence
Ba^{2+}	1.61	2
Ca^{2+}	1.34	2
Zr^{4+}	0.72	4
Ti^{4+}	0.605	4
O^{2-}	1.40	2

➤ **La Condition d'électro neutralité**

Le **tableau III-4** présente les résultats de la condition électro neutralité de chaque composition.

Tableau III.4 : Résultats de la condition d'électro neutralité pour les différentes compositions.

	X	$\sum_{i=1}^k X_{A_i} n_{A_i}$	$\sum_{i=1}^k X_{B_j} n_{B_j}$	$\sum_{i=1}^k X_{A_j} n_{A_i} + \sum_{i=1}^k X_{B_j} n_{B_j}$
Composition N°1	0	2	4	6
Composition N°2	0.20	2	4	6
Composition N°3	0.40	2	4	6
Composition N°4	0.60	2	4	6
Composition N°5	0.80	2	4	6
Composition N°6	1	2	4	6

On observe que la somme des nombres de valence pour la partie AB de la structure pérovskite est égale six (6) pour toutes les compositions. Donc la stabilité de la structure pérovskite est confirmée pour tous les échantillons.

Les valeurs de ce tableau confirment bien la stabilité de critère de la condition d'électro neutralité de la structure pérovskite de compositions étudiées.

Exemple : La composition N°1 [$Ba(Zr_{0.20}Ti_{0.80})O_3$]

$$(+2) + (0.20 \times (+4) + 0.80 \times (+4)) = +6$$

Chapitre III : Etude structurale et morphologique de la solution



✚ Condition vérifié

➤ **Condition stœchiométrique.**

Le **tableau III-5** présente les résultats de la condition stœchiométrique de chaque composition.

Tableau III.5 : Résultats de la condition stœchiométrique pour les différentes compositions.

	X	$\sum_{i=1}^k X_{A_i}$	$\sum_{j=1}^k X_{B_j}$
Composition N°1	0	1	1
Composition N°2	0.20	1	1
Composition N°3	0.40	1	1
Composition N°4	0.60	1	1
Composition N°5	0.80	1	1
Composition N°6	1	1	1

La somme des fractions $\sum_{i=1}^k X_{A_i}$ et $\sum_{j=1}^k X_{B_j}$ est égale à 1 pour l'ensemble des compositions, alors on dit que la condition stœchiométrique est vérifié

➤ **Condition géométrique.**

Le **tableau III-6** présente les résultats de la condition géométrique de chaque composition.

Tableau III.6 : Résultats de la condition géométrique pour les différentes compositions.

	X	T
Composition N°1	0	1.052
Composition N°2	0.20	0.974
Composition N°3	0.40	0.993
Composition N°4	0.60	1.011
Composition N°5	0.80	1.031
Composition N°6	1	1.049

Chapitre III : Etude structurale et morphologique de la solution



D'après les valeurs du facteur de tolérance illustré dans le **Tableau III-6**, on observe que la valeur de ce facteur pour l'ensemble des compositions est dans le domaine où la structure pérovskite est stable ($0,75 < t < 1.06$), ce qui confirme que les compositions qu'on a sélectionnés pour cette étude sont stables en terme géométrique.

Exemple : La composition N°1 **[Ba(Zr_{0.20}Ti_{0.80})O₃]**

$$T = \frac{(1.61+1.40)}{\sqrt{2(0.6223+1.40)}} = \frac{3.01}{2.859} = 1.052$$

✚ Alors le résultat de cette matrice est vérifié $0.75 < 1.052 < 1.06$, la structure pérovskite est stable.

Après la vérification de toutes les conditions de stabilité de la structure, on peut entamer alors la synthèse de nos compositions. Notant que notre travail est une suite d'un travail qui a été réalisé l'année passé donc, on a commençait la synthèse par des compositions déjà calcinés à 1200 °C pendant 6 heures (Figure III.1).

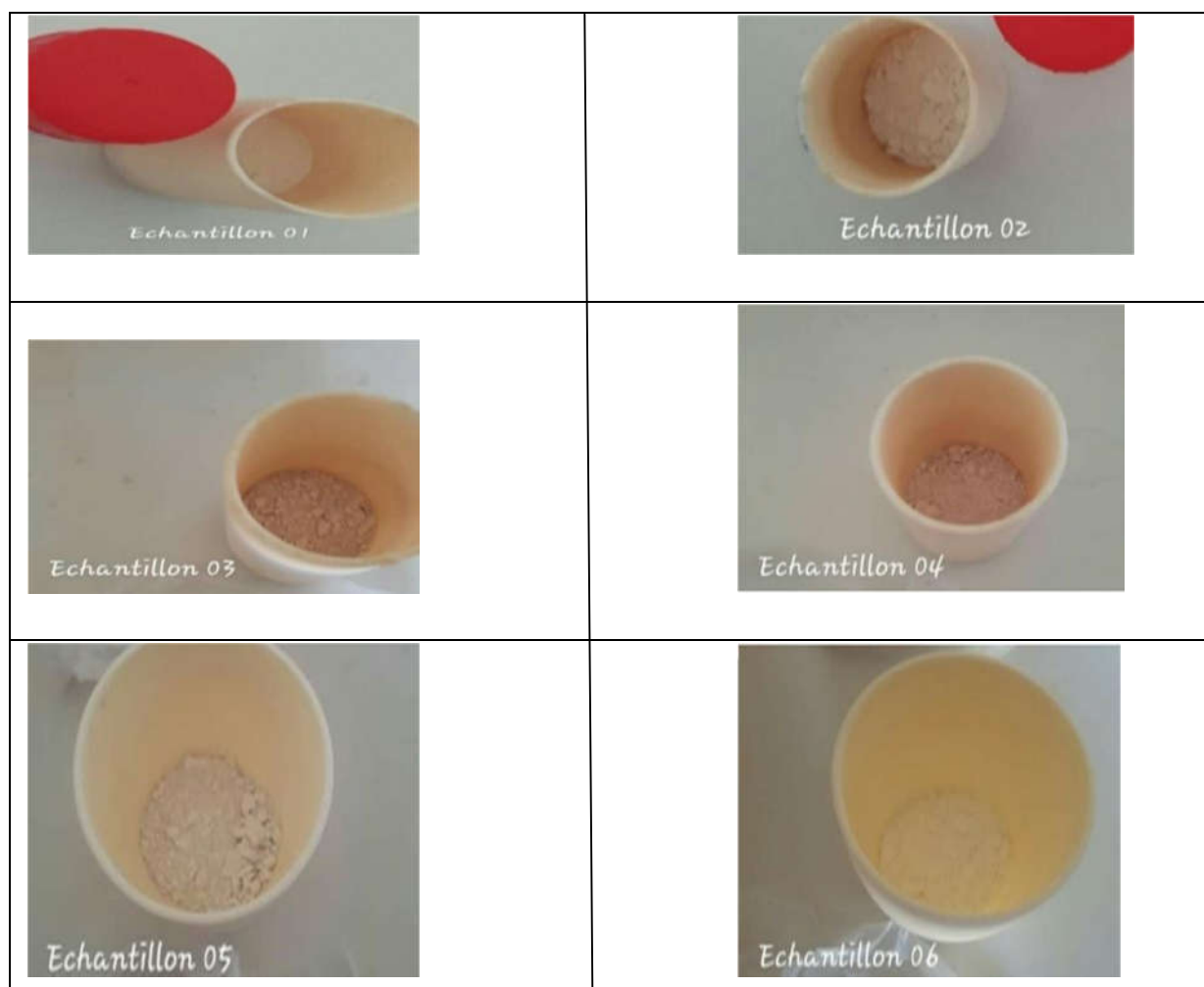


Figure III.1 : Couleur des différentes compositions calcinées à 1200 °C pendant 6h.

Chapitre III : Etude structurale et morphologique de la solution



Ces dernières compositions sont frittées à 1280°C pendant 24 heures (Figure III.2).

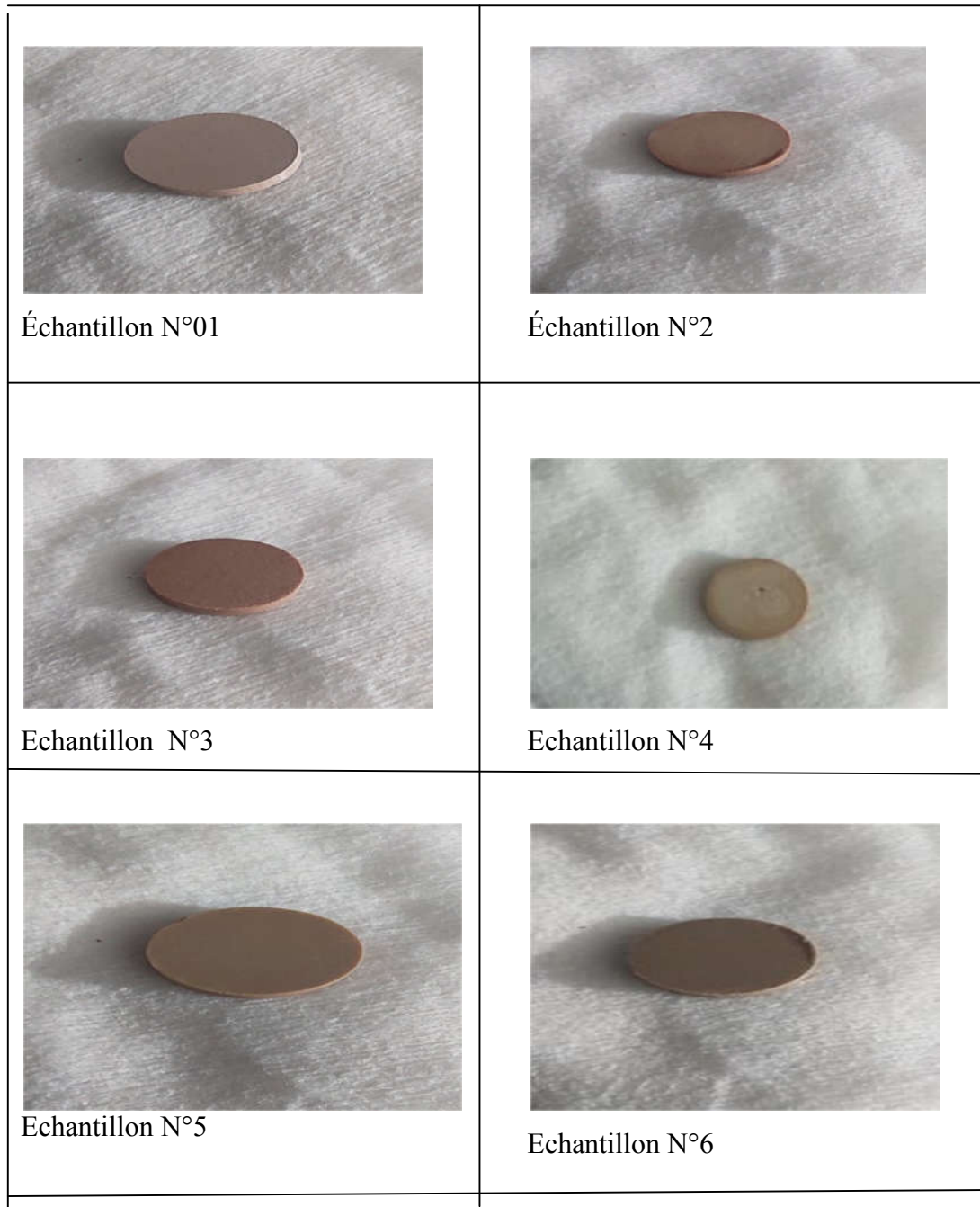


Figure III.2: Couleur des différentes compositions frittées à 1280 °C pendant 24 h.

On observe que toutes les compositions frittées à 1280°C ont presque la même couleur.

Chapitre III : Etude structurale et morphologique de la solution

$Ba_xCa_{1-x}(Zr_{0.20}Ti_{0.80})O_3$

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

- ✚ Diffraction des rayons X sur poudre.
- ✚ Spectroscopie Infrarouge
- ✚ Microscopie électronique à Balayage MEB
- ✚ Spectroscopie UV-Visible

III.4. Résultats et discussion

III.4.1. Caractérisation par DRX de la solution solide

$Ba_xCa_{1-x}(Ti_{0.20}Zr_{0.80})O_3$

L'analyse radiocristallographie sur poudre par diffractomètre est une méthode commode pour connaître les diverses phases d'un mélange, leur proportion et leur structure cristalline, et pour déterminer leur domaine d'existence.

Les diagrammes de diffraction pour nos compositions frittées à 1280°C sont enregistrés dans le domaine angulaire $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, qui est suffisant pour l'identification des différentes phases. Les **figures III.3, 4, 5, 6, 7, 8** illustrent les diffractogrammes des rayons X des échantillons de $Ba_xCa_{1-x}(Zr_{0.20}Ti_{0.80})O_3$ avec ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$).

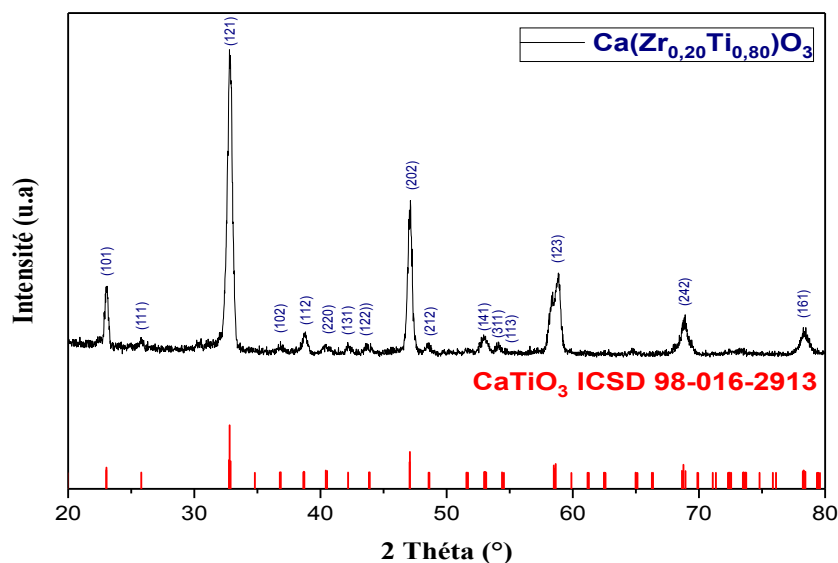


Figure III.3: Diagramme DRX de la composition $Ca(Zr_{0.20}Ti_{0.80})O_3$ frittée à 1280°C

Chapitre III : Etude structurale et morphologique de la solution

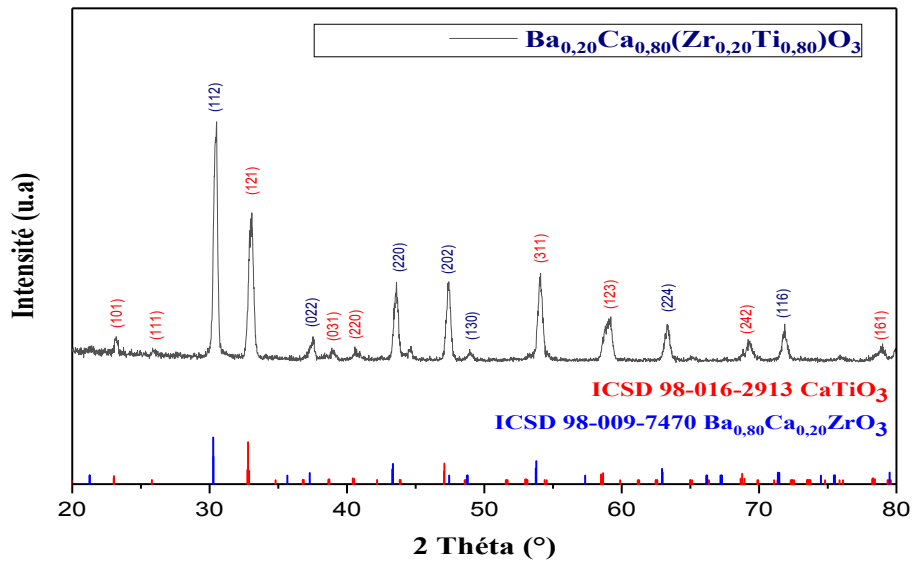


Figure III.4 : Diagramme DRX de la composition $\text{Ba}_{0.20}\text{Ca}_{0.80}(\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})\text{O}_3$ frittée à 1280°C

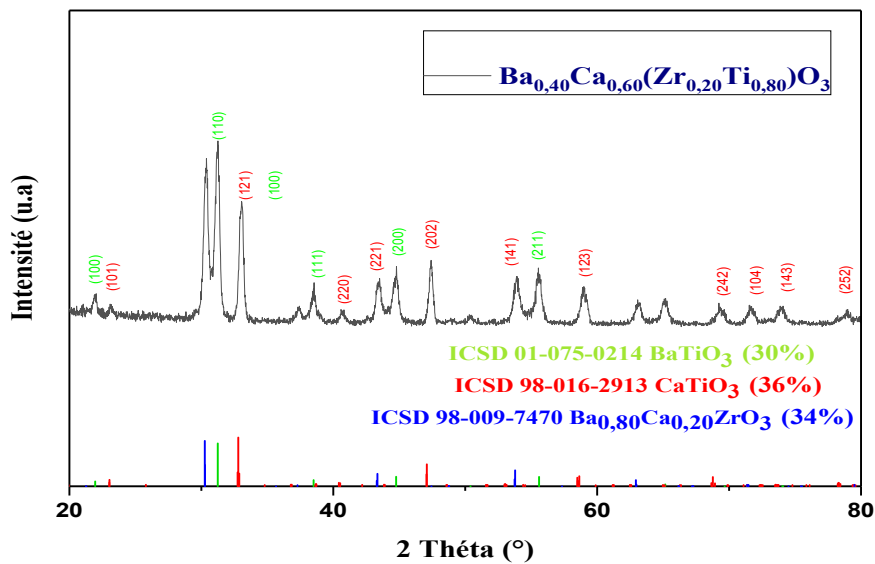


Figure III.5 : Diagramme DRX de la composition $\text{Ba}_{0.40}\text{Ca}_{0.60}(\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})\text{O}_3$ frittée à 1280°C

Chapitre III : Etude structurale et morphologique de la solution

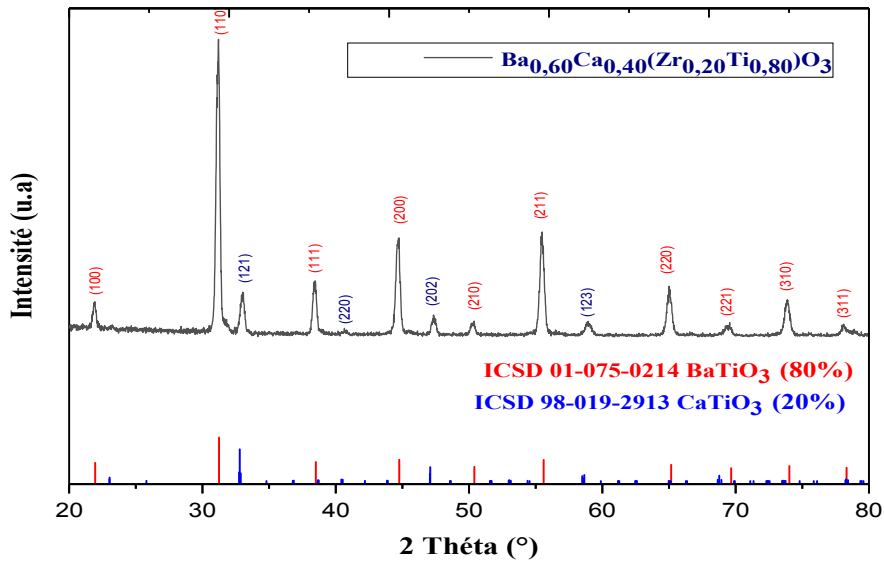


Figure III.6 : Diagramme DRX de la composition $\text{Ba}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}(\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})\text{O}_3$ frittée à 1280°C

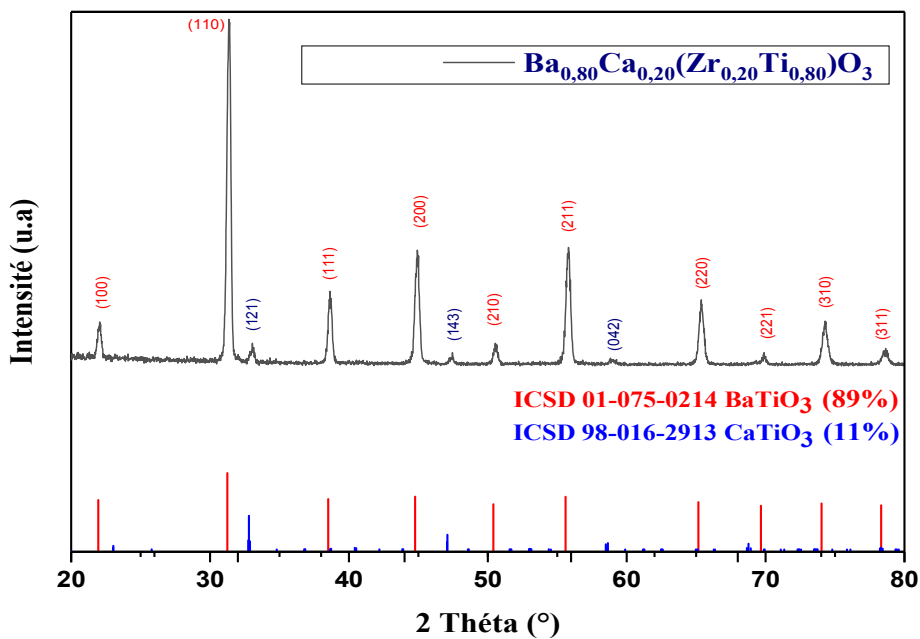


Figure III.7 : Diagramme DRX de la composition $\text{Ba}_{0.80}\text{Ca}_{0.20}(\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})\text{O}_3$ frittée à 1280°C

Chapitre III : Etude structurale et morphologique de la solution

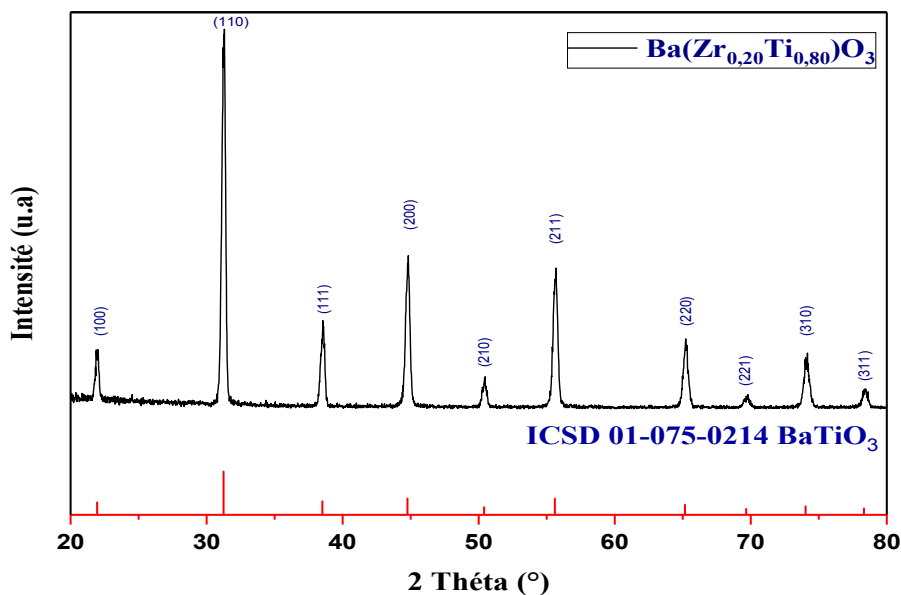


Figure III.8: Diagramme DRX de la composition $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})\text{O}_3$ frittée à 1280°C

L'indexation des pics est faite par comparaison avec les valeurs présentées dans les fichiers (logiciel highscore plus) et montrent la formation des phases pures de structure pérovskite et des phases secondaires qui sont indiquées dans (le tableau III.7) ci-dessous :

Tableau III.7 : Nature des phases dans chaque composition.

Les compositions	Code de référence	Les phases
N° 01	ICSD 98-016-2913	Orthorhombique (CT)
N° 02	ICSD 98-016-2913 ICSD 98-009-7470	Orthorhombique (CT) Ba _{0,80} Ca _{0,20} ZrO ₃ (phase secondaire)
N° 03	ICSD 01-075-0214 ICSD 98-016-2913 ICSD 98-009-7470	Cubique (BT) Orthorhombique (CT) Ba _{0,80} Ca _{0,20} ZrO ₃ (phase secondaire)
N° 04	ICSD 01-075-0214 ICSD 98-016-2913	Cubique (BT) Orthorhombique (CT)
N° 05	ICSD 01-075-0214 ICSD 98-016-2913	Cubique (BT) Orthorhombique (CT)
N° 06	ICSD 01-075-0214	Cubique (BT)

Chapitre III : Etude structurale et morphologique de la solution



On a observé :

- Pour la composition $\text{Ca}(\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})\text{O}_3$, la présence d'une phase pérovskite de structure orthorhombique isotype de CaTiO_3 de fiche ASTM 98-016-2913, qu'on la nomme par la suite phase CT ce qui confirme que l'ion zirconium est diffusé dans le réseaux CT en substituant l'ion titane.
- Pour la composition $\text{Ca}_{0.80}\text{Ba}_{0.20}(\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})\text{O}_3$, la présence de la phase CT et une phase secondaire qui est $\text{Ba}_{0.80}\text{Ca}_{0.20}\text{ZrO}_3$ de fiche ASTM 98-009-7470 qu'on la nomme par la suite phase BCZ.
- Pour la composition $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})\text{O}_3$, la présence d'une phase pérovskite de structure cubique isotype de BaTiO_3 de fiche ASTM 01-075-0214, qu'on la nomme par la suite phase BT ce qui confirme que l'ion zirconium est diffusé dans le réseaux BT en substituant l'ion titane.
- Pour les compositions $\text{Ca}_{0.60}\text{Ba}_{0.40}(\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})\text{O}_3$, $\text{Ca}_{0.40}\text{Ba}_{0.60}(\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})\text{O}_3$, $\text{Ca}_{0.20}\text{Ba}_{0.80}(\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})\text{O}_3$, leurs diffractogrammes des rayons X montrent qu'ils sont biphasiques, composait des deux phases CT et BT avec différentes pourcentages.

III.4.2. Etude morphologique du système $\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x}(\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})\text{O}_3$

Les mesures de densités sont effectuées sur des échantillons de la solution solide $\text{Ba}_x\text{Ca}_{(1-x)}(\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})\text{O}_3$ avec cinq taux en baryum ($x = 0\%$, 20% , 60% , 80% , 100%), frittés à la température 1280 C° pendant 24 h.

Les résultats de la densité théorique, densité expérimentale et du taux de densifications des pastilles du système $\text{Ba}_x\text{Ca}_{(1-x)}(\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})\text{O}_3$ sont rapportés dans le tableau III.8.

Tableau III.8: Densité expérimentale, théorique, la densité relative et la porosité pour tous les échantillons

Composition	Masse molaire	$d_{\text{thé}} (\text{g}/\text{cm}^3)$	$d_{\text{exp}} (\text{g}/\text{cm}^3)$	Dr (%)	P(%)
Ech N°1	144,6164	4.1826	3.5769	85.5185	14.4815
Ech N°2	164,0662	5.2988	4.3754	82.5734	17.4266

Chapitre III : Etude structurale et morphologique de la solution



Ech N°3	183,516	5.3426	4.6851	87.6932	12.3068
Ech N°4	202,9658	5.2307	4.9725	95.0637	4.9363
Ech N°5	222,4156	5.6550	5.1640	91.3174	8.6826
Ech N°6	241,8654	6.0559	5.5649	91.8922	8.1078

D'après le tableau précédant, on remarque que la densité expérimentale ainsi que la densité théorique augmentent avec l'augmentation du taux de dopage en baryum. Ceci peut être expliqué par la différence de la masse molaire entre le calcium ($M_{\text{Ca}} = 40,078 \text{ g/mol}$) et le baryum ($M_{\text{Ba}} = 137,327 \text{ g/mol}$).

Nous constatons aussi que la composition avec un taux de dopage en Baryum de 60% frittée à 1280 °C présente une faible porosité (4.9363%) et une grande compacité (95,0637 % de la densité théorique). Ces résultats nous laissent prétendre que cette composition peut avoir de meilleures propriétés physiques.

III.4.3. caractérisation par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier « IRTF »

L'analyse par spectrophotométrie infrarouge permet de distinguer les bandes caractéristiques des principales fonctions chimiques d'un matériau ; il s'agit d'un outil indispensable au suivi des modifications chimiques induites. Ainsi, un échantillon irradié par un faisceau infrarouge subit des vibrations moléculaires et absorbe une partie de l'énergie incidente. Son spectre infrarouge présente donc des bandes d'absorption dont les fréquences sont caractéristiques de la nature chimique du composé.

La figure III.9 présente les spectres Infrarouge du système $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})\text{O}_3$. Les vibrations observées sont dues aux liaisons métal-oxygène.

Chapitre III : Etude structurale et morphologique de la solution

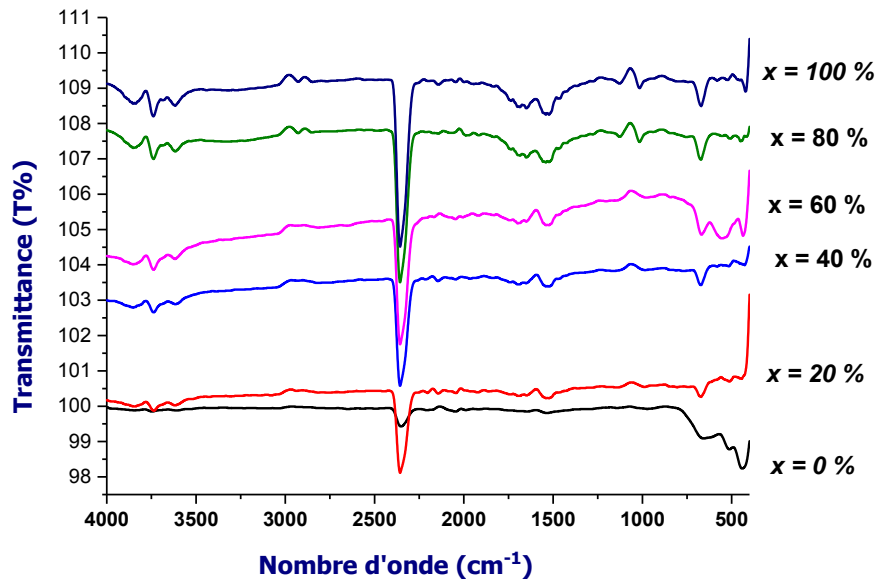


Figure III.9: Spectre Infrarouge de système $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})\text{O}_3$ fritté à 1280°C

D'après les spectres IR, nous avons remarqué l'existence des mêmes bandes des vibrations pour toutes les compositions qui sont :

- 1) une bande de moyenne intensité entre $450 - 650 \text{ cm}^{-1}$ attribuée aux vibrations d'élongation de BO de la structure pérovskite ABO_3 [1]. Ce qui confirme la formation et la stabilisation de la structure pérovskite à 1280°C (BCZT).
- 2) Deux bandes, à 1532 cm^{-1} et à 2356 cm^{-1} , qui peuvent être attribués à des espèces de surface carbonatée présente à la surface de la pastille. L'origine de cette contamination est probablement la pollution en hydrocarbure de l'atmosphère [2].
- 3) Une bande d'absorption à 3700 cm^{-1} , qui peut être attribuée à la bande de vibration d'OH de l'eau qui indique également la présence de l'eau adsorbée [3-4].

III. 4. 4. Caractérisation par la microscopie électronique à balayage (MEB)

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 frittage et d'évaluer qualitativement la présence ou l'absence de porosité.

Chapitre III : Etude structurale et morphologique de la solution



Les figures III.(10.11.12.13.14.15) présentent les photographies prises par le microscope électronique à balayage (MEB) pour les compositions $Ba_{1-x}Ca_x(Zr_{0.20}Ti_{0.80})O_3$ frittées à la température de frittage 1280°C pendant 24 heures.

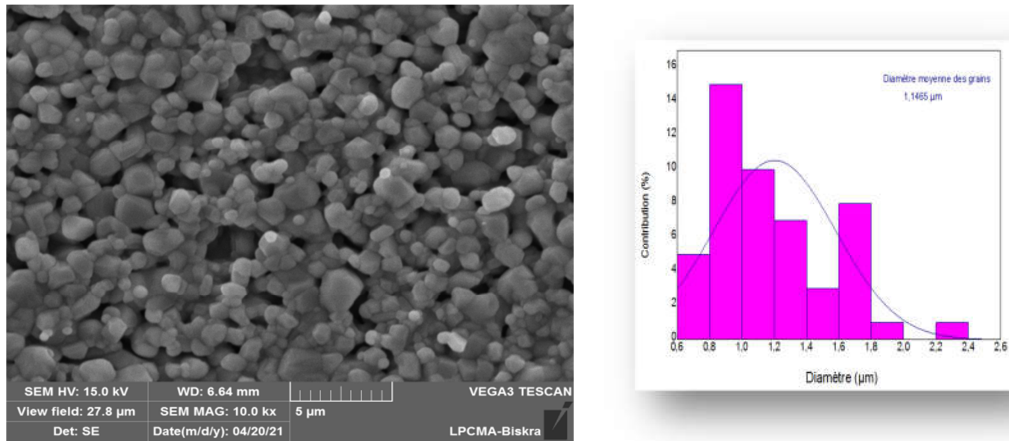


Figure III.10 : Photographie de Microscopie électronique de la composition $Ca(Zr_{0.20}Ti_{0.80})O_3$

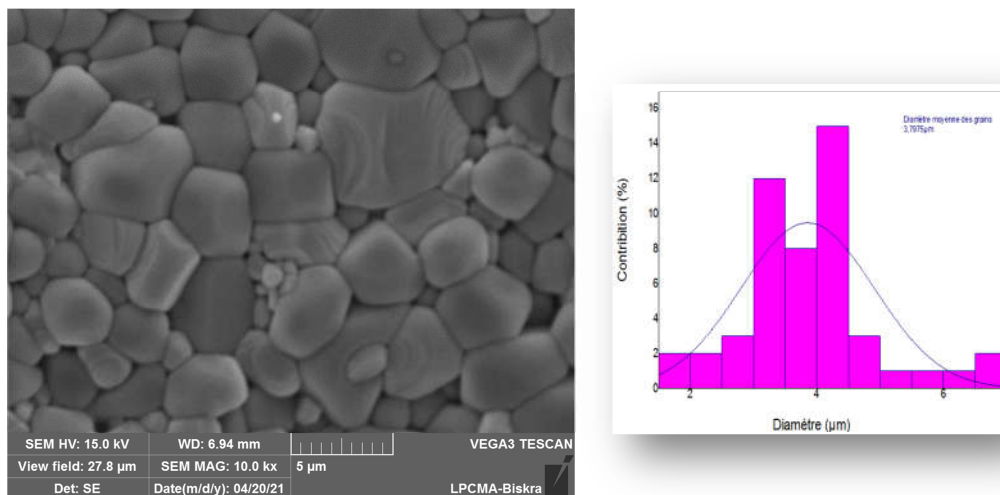


Figure III.11 : Photographie de Microscopie électronique de la composition $Ba_{0.20}Ca_{0.80}(Zr_{0.20}Ti_{0.80})O_3$

Chapitre III : Etude structurale et morphologique de la solution $Ba_xCa_{1-x}(Zr_{0.20}Ti_{0.80})O_3$

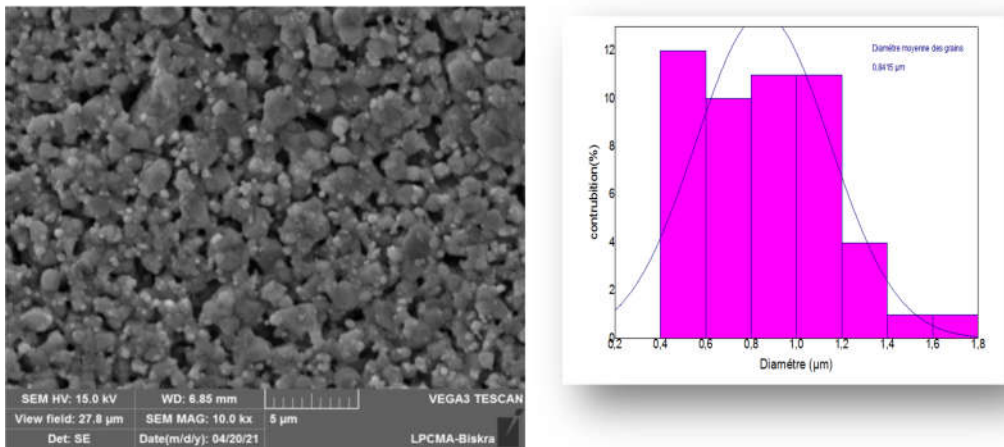


Figure III.12 : Photographie de Microscopie électronique de la composition $Ba_{0.40}Ca_{0.60}(Zr_{0.20}Ti_{0.80})O_3$

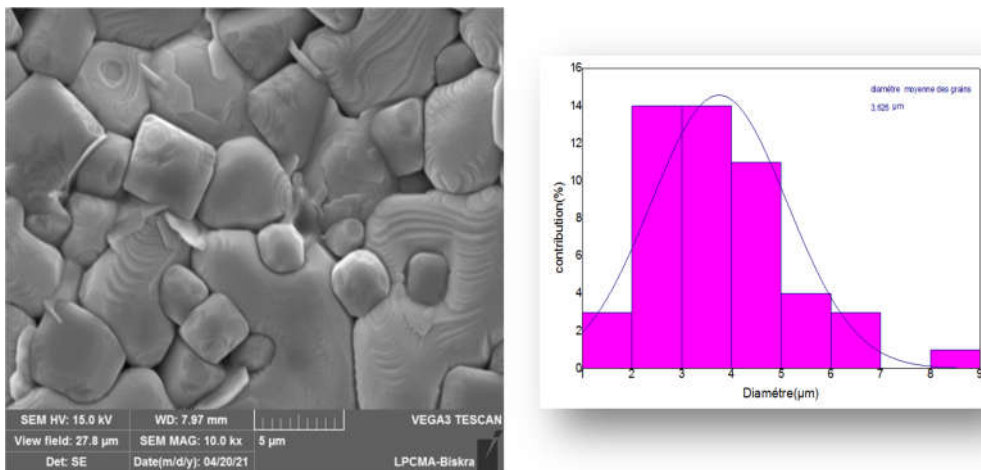


Figure III.13 : Photographie de Microscopie électronique de la composition $Ba_{0.60}Ca_{0.40}(Zr_{0.20}Ti_{0.80})O_3$

Chapitre III : Etude structurale et morphologique de la solution

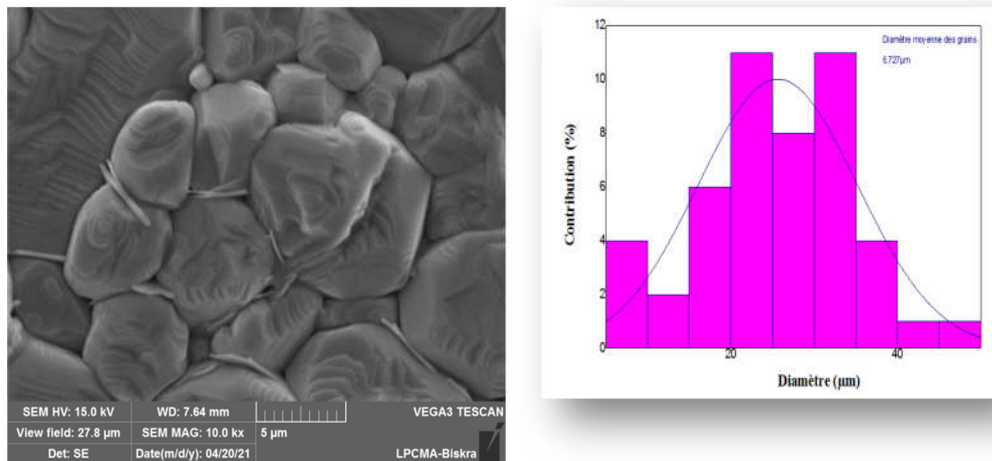


Figure III.14 : Photographie de Microscopie électronique de la composition

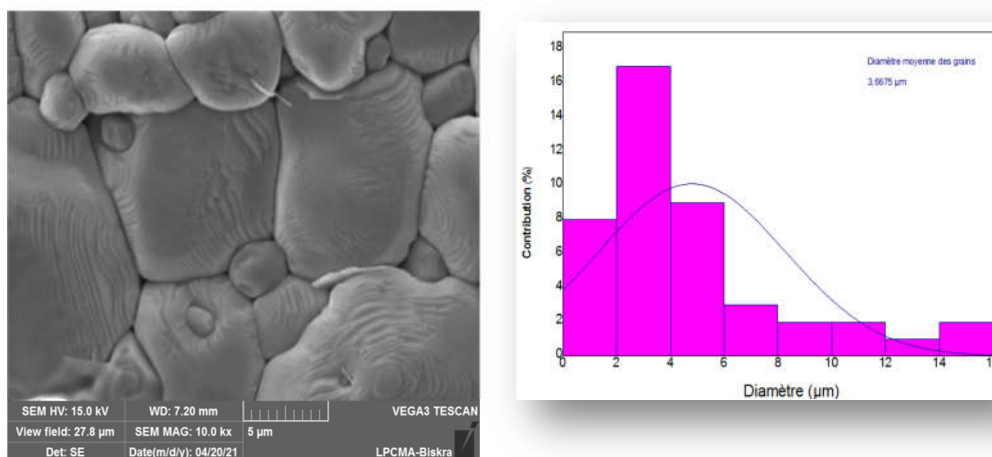
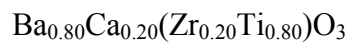
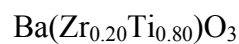


Figure III.15 : Photographie de Microscopie électronique de la composition



Les micrographies de système $Ba_{1-x}Ca_x(Zr_{0.20}Ti_{0.80})O_3$, montrent que les matériaux sont bien denses grâce aux mécanismes de diffusion de la matière au cours du frittage. Elles montrent aussi une porosité intergranulaire faible. On observe que la taille moyenne des grains des échantillons, calculer par le logiciel Imag J, varie entre **0,8 μm** et **7 μm**. Il est évident que les porosités ne sont pas entièrement éliminées au cours du frittage pour les six compositions.

Chapitre III : Etude structurale et morphologique de la solution

$Ba_xCa_{1-x}(Zr_{0.20}Ti_{0.80})O_3$

III.4.5. Caractérisation par Spectrométrie UV-Visible

L'analyse par spectrométrie UV-Visible sert à déterminer la largeur de la bande interdite E_g par la mesure du coefficient optique d'absorption.

L'extrapolation de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie $(h\nu)$, (figure III.16.17.18.19.20.21) nous a permis de déterminer l'énergie du gap pour les compositions de la solution solide $Ba_{1-x}Ca_x(Zr_{0.20}Ti_{0.80})O_3$.

D'après la littérature [5] l'énergie du gap de $CaTiO_3$ a été évaluée à 3.55 eV, alors que pour le composé $Ca(Zr_{0.20}Ti_{0.80})O_3$, on a trouvé la valeur 3,5485 eV. Ainsi, on peut dire que le dopage du titane par le zirconium n'influe pas d'une façon remarquable sur l'énergie du gap optique du composé.

D'autre part, on peut noter que l'énergie du gap optique diminue en augmentant le taux du dopage par le baryum.

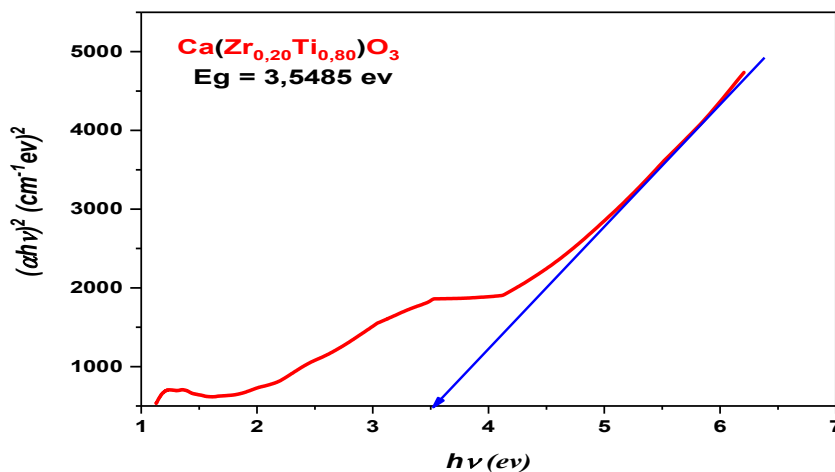


Figure III.16: Courbe $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ pour la composition $Ca(Zr_{0.20}Ti_{0.80})O_3$ frittée à 1280°C

Chapitre III : Etude structurale et morphologique de la solution

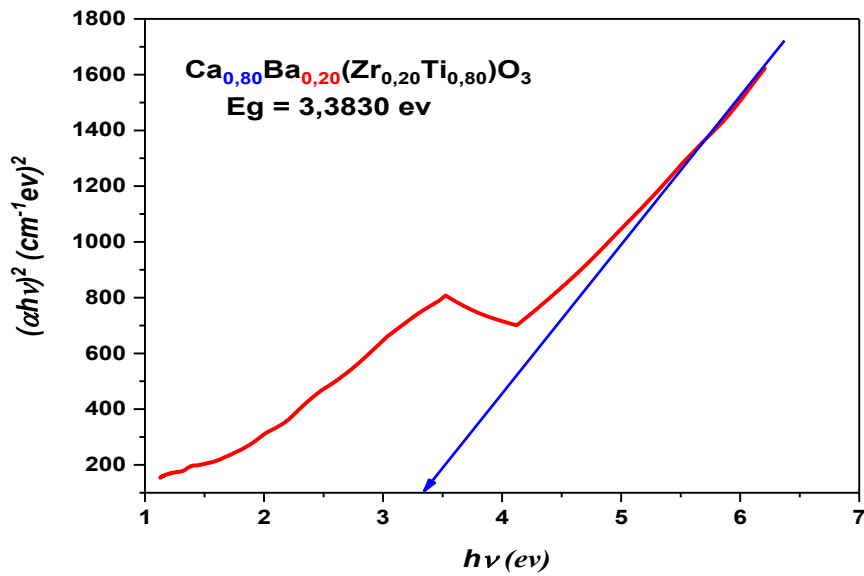


Figure III.17 : Courbe $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ pour la composition $\text{Ca}_{0.80}\text{Ba}_{0.20}(\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})\text{O}_3$ frittée à 1280°C

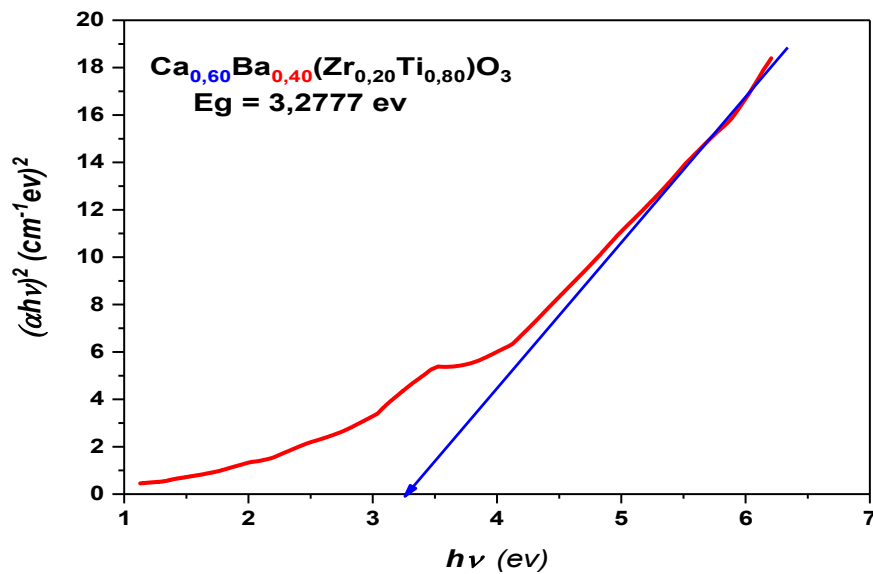


Figure III.18: Courbe $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ pour la composition $\text{Ca}_{0.60}\text{Ba}_{0.40}(\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})\text{O}_3$ frittée à 1280°C

Chapitre III : Etude structurale et morphologique de la solution

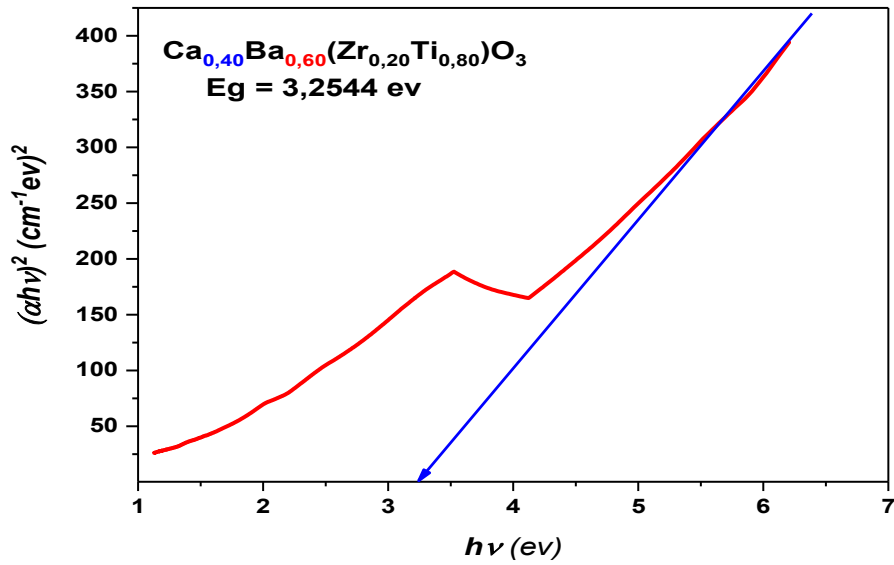


Figure III.19 : Courbe $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ pour la composition $\text{Ca}_{0.40}\text{Ba}_{0.60}(\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})\text{O}_3$ frittée à 1280°C

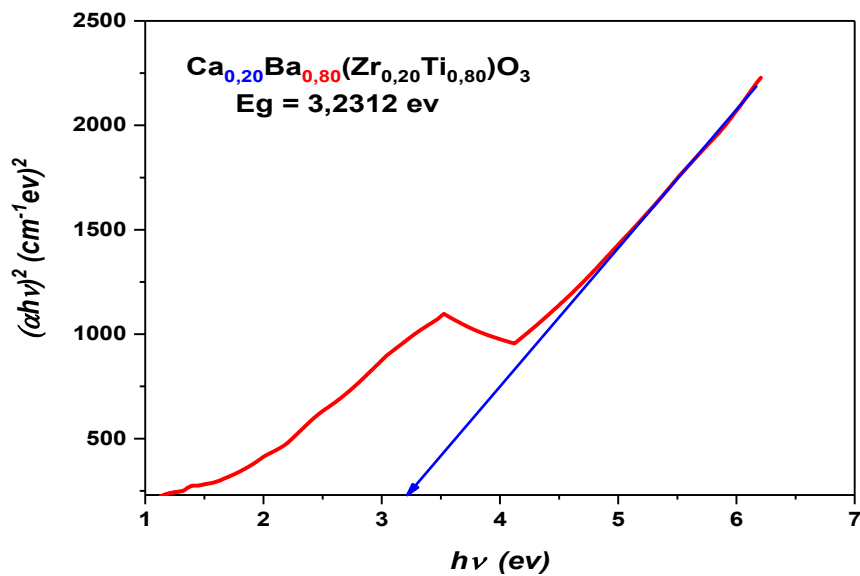


Figure III.20 : Courbe $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ pour la composition $\text{Ca}_{0.20}\text{Ba}_{0.80}(\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})\text{O}_3$ frittée à 1280°C

Chapitre III : Etude structurale et morphologique de la solution

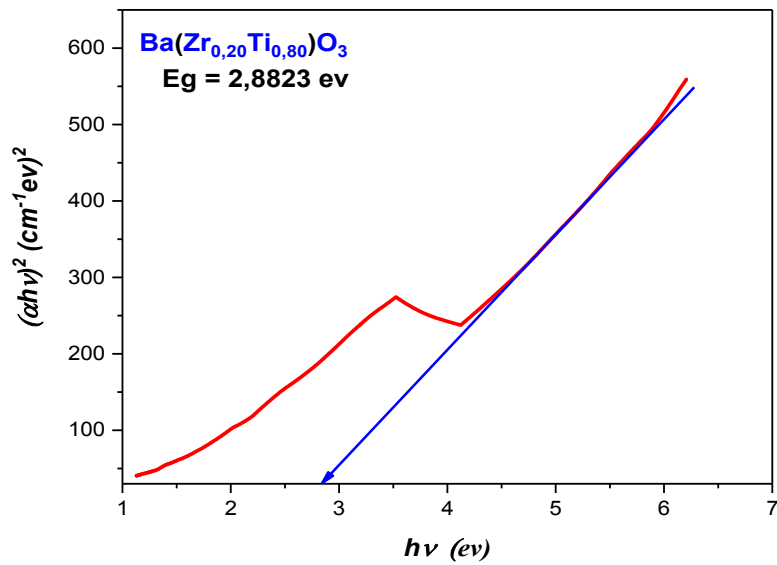


Figure III.21 : Courbe $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ pour la composition $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})\text{O}_3$ frittée à 1280°C

Chapitre III : Etude structurale et morphologique de la solution



REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] : **Doreir BENZEBEIRI**, Synthèse, étude structural et caractérisations des céramiques PZT de type pérovskite $Pb_{1-x}Ca_x[(Zr_{0.53}Ti_{0.47})_{0.75}Sb_{0.25}]O_3$, Mémoire de magistère, Université de Constantine, (2012).

[2] : **I. Talha**, Synthèse et caractérisation structurale d'un composé de type PBZT –PMI, Mémoire de master, Université de Biskra, (2017).

[3] : **M. Zhang, X.D. Wang, F.M. Wang, I.M. Miranda, P.M. Vilarinho, W.C. Li.**

Preparation and ferroelectric properties of PZT fibers, *Ceramics international* 31 (2005) 281-286.

[4] : **J. Livage, M. Henry, C. Sanchez**, *Prog. J. Sol-gel chemistry of transition metal oxides*
Solid State Chem. 18, 259, (1988).

[5] : **D. L. Wood, J. Tauc**, Weak absorption tails in amorphous semiconductors, *Phys. Rev.* (1972) 3144–3151.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Dans ce mémoire, notre travail est consacré à élaboration des céramiques de type BZT par la voie solide (qui est la plus utilisée au laboratoire et à l'industrie) en présence des précurseurs ZrO_2 , TiO_2 , $BaCO_3$, $CaCO_3$, en substituant du calcium par le Baryum dans le composé d'oxyde de type $Ca(Zr_{0.20}Ti_{0.80})O_3$ selon la formule $Ba_xCa_{1-x}(Zr_{0.20}Ti_{0.80})O_3$ avec $0 \leq x \leq 1$.

La méthode céramique a été adoptée dans ce travail pour l'obtention de la solution solide. Un traitement thermique a été appliqué sur ces compositions à différentes températures : 1100°C, 1200°C et 1280°C, successivement dans le but d'optimiser la température de formation de la solution solide de formule **BCZT**.

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

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

- ✚ L'analyse par diffraction des rayons X des échantillons du système $Ba_xCa_{1-x}(Zr_{0.20}Ti_{0.80})O_3$ frittés à 1280°C pendant 24 heures confirme :
 - ✓ La présence d'une phase pérovskite de structure orthorhombique isotype de $CaTiO_3$ de fiche ASTM 98-016-2913, qu'on la nomme par la suite phase CT pour la composition $Ca(Zr_{0.20}Ti_{0.80})O_3$, ce qui confirme que l'ion zirconium est diffusé dans le réseau CT en substituant l'ion titane.
 - ✓ La présence de la phase CT et une phase secondaire qui est $Ba_{0.80}Ca_{0.20}ZrO_3$ de fiche ASTM 98-009-7470 qu'on la nomme par la suite phase BCZ pour la composition $Ca_{0.80}Ba_{0.20}(Zr_{0.20}Ti_{0.80})O_3$.
 - ✓ La présence d'une phase pérovskite de structure cubique isotype de $BaTiO_3$ de fiche ASTM 01-075-0214, qu'on la nomme par la suite phase BT pour la composition $Ba(Zr_{0.20}Ti_{0.80})O_3$, ce qui confirme que l'ion zirconium est diffusé dans le réseau BT en substituant l'ion titane.
 - ✓ Pour les compositions $Ca_{0.60}Ba_{0.40}(Zr_{0.20}Ti_{0.80})O_3$, $Ca_{0.40}Ba_{0.60}(Zr_{0.20}Ti_{0.80})O_3$, $Ca_{0.20}Ba_{0.80}(Zr_{0.20}Ti_{0.80})O_3$, leurs diffractogrammes des rayons X montrent

qu'ils sont biphasiques, composait des deux phases CT et BT avec différents pourcentages.

- ✚ L'analyse IR pour les différentes compositions frittées s à 1280 °C montre une bande de forte intensité entre $450 - 650\text{cm}^{-1}$ attribuée aux vibrations d'élongation de B-O de la structure pérovskite ABO_3 , ce qui confirme la formation et la stabilisation de la structure pérovskite à 1280 °C.
- ✚ Les micrographies de système $\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x}(\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})\text{O}_3$, montrent que les matériaux sont bien denses grâce aux mécanismes de diffusion de la matière au cours du frittage. Elles montrent aussi une porosité intergranulaire faible avec une taille moyenne des grains qui varie entre **0,8 μm** et **7 μm** .
- ✚ L'analyse par spectrométrie UV-Visible à montrer que le dopage du titane par le zirconium n'influe pas d'une façon remarquable sur l'énergie du gap optique du composé. D' autre part, on peut noter que l' énergie du gap optique diminue on augmentant le taux du dopage en baryum.

Annexes

Annexe I

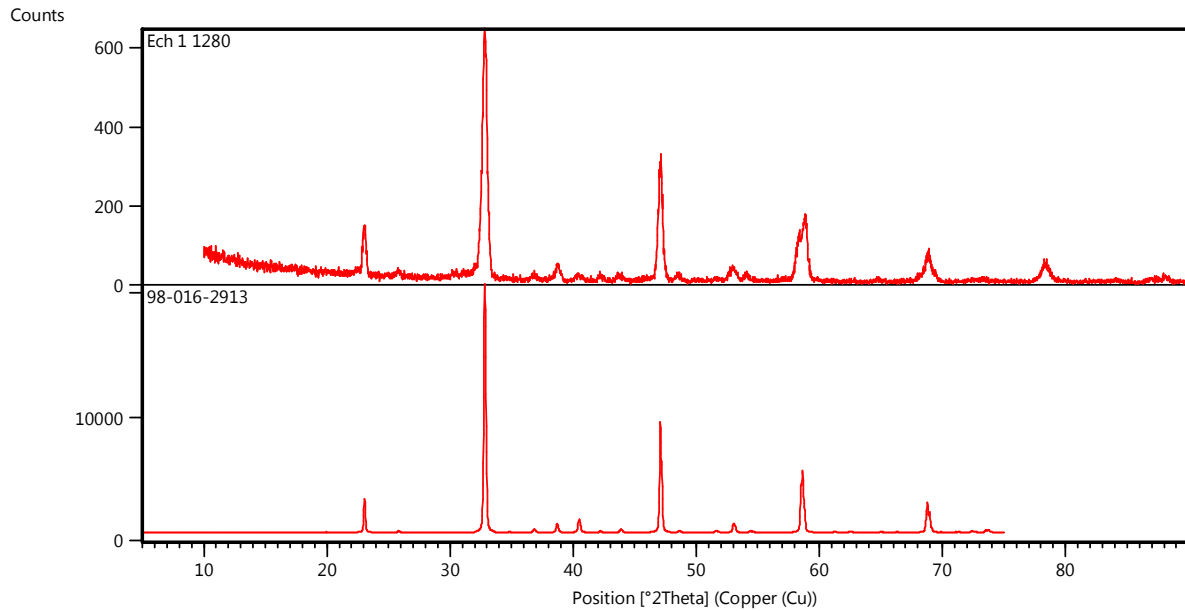


Figure 1 : Diffractogramme des rayons X du système $\text{Ca}(\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})\text{O}_3$ fritté à 1280°C (24h).

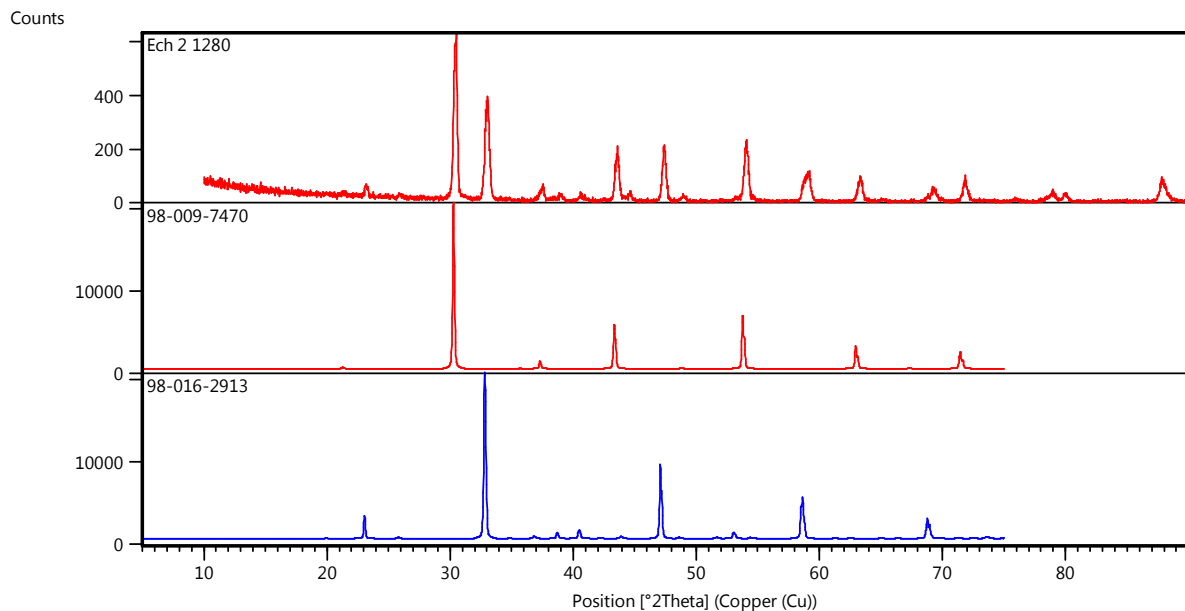


Figure 2 : Diffractogramme des rayons X du système $\text{Ca}_{0.80}\text{Ba}_{0.20}(\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})\text{O}_3$ fritté à 1280°C (24h).

Annexes

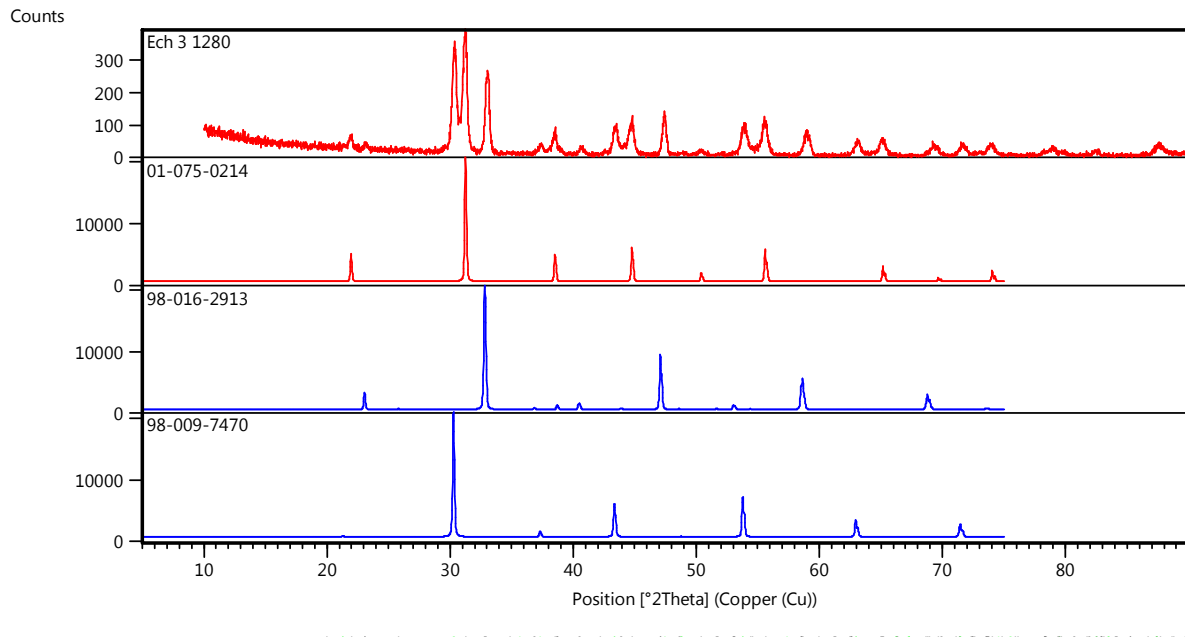


Figure 3 : Diffractogramme des rayons X du système $\text{Ca}_{0.60}\text{Ba}_{0.40}(\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})\text{O}_3$ fritté à 1280°C (24h).

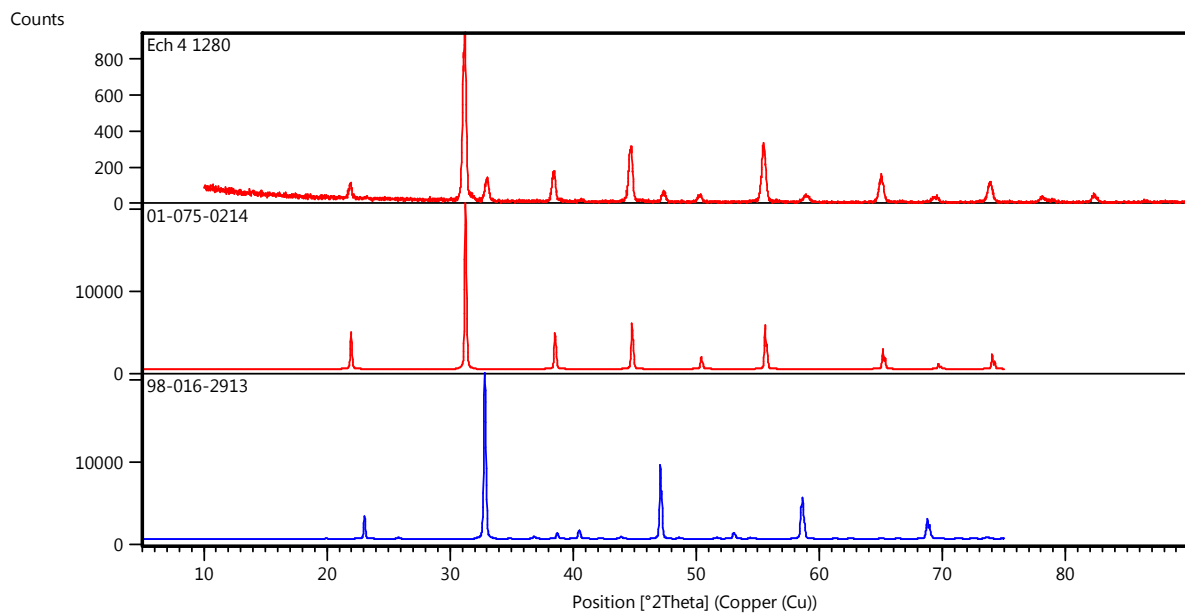


Figure 4 : Diffractogramme des rayons X du système $\text{Ca}_{0.40}\text{Ba}_{0.60}(\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})\text{O}_3$ fritté à 1280°C (24h).

Annexes

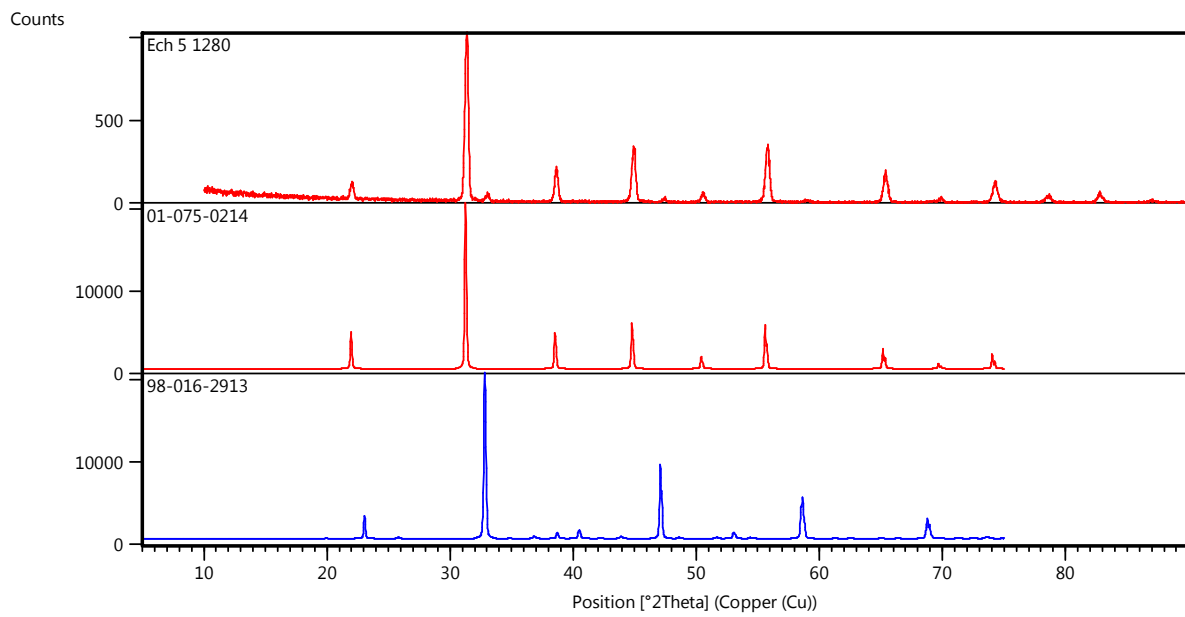


Figure 5 : Diffractogramme des rayons X du système $\text{Ca}_{0,20}\text{Ba}_{0,80}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$ fritté à 1280°C (24h).

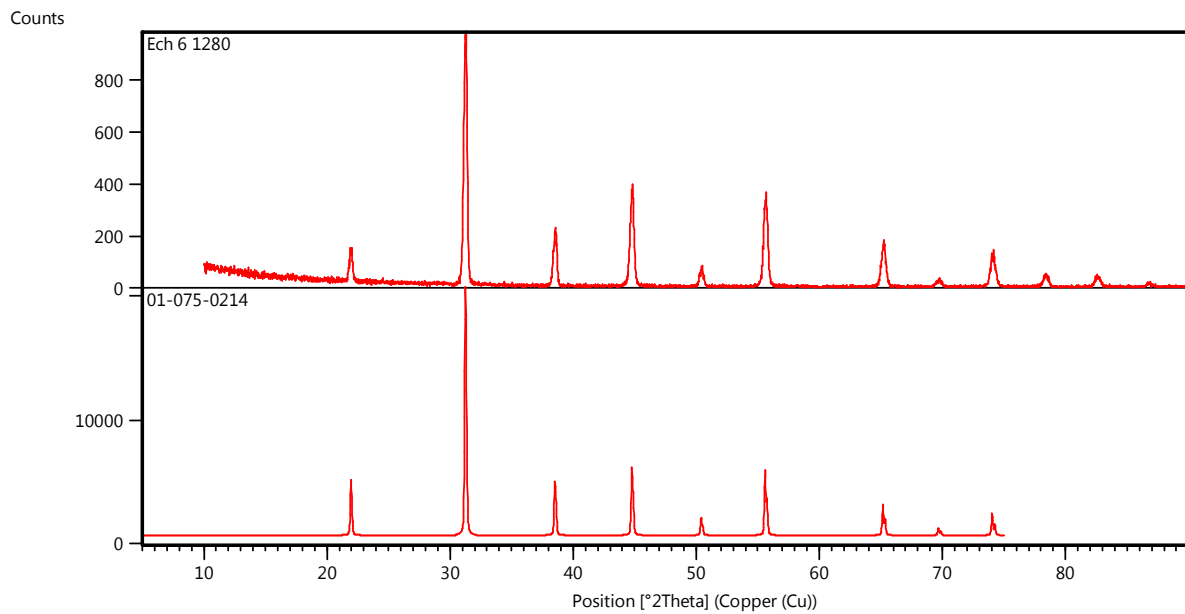


Figure 6 : Diffractogramme des rayons X du système $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{O}_3$ fritté à 1280°C (24h).

Name and formula

Reference code: 01-075-0214

Compound name: Barium Titanium Oxide
Common name: Barium Titanate
ICSD name: Barium Titanium Oxide

Empirical formula: BaO₃Ti
Chemical formula: BaTiO₃

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
Space group: Pm-3m
Space group number: 221

a (Å): 4,0459
b (Å): 4,0459
c (Å): 4,0459
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm³): 5,85
Volume of cell (10⁶ pm³): 66,23
Z: 1,00

RIR: 11,11

Status, subfiles and quality

Status: Diffraction data collected at non ambient temperature
Subfiles: Corrosion
ICSD Pattern
Inorganic
Quality: Calculated (C)

Comments

ICSD collection code: 028852
Creation Date: 01/01/1970
Modification Date: 01/01/1970
ICSD Collection Code: 028852
Temperature of Data Collection: REM TEM 1114 C
Test from ICSD: No R value given
Test from ICSD: At least one TF missing. Structure of Barium Titanate at Elevated Temperatures. c b a (PM3-M). ABX3.

References

Primary reference:
Structure:

Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)
Edwards, J.W., Speiser, R., Johnston, H.L., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**,
2934, (1951)

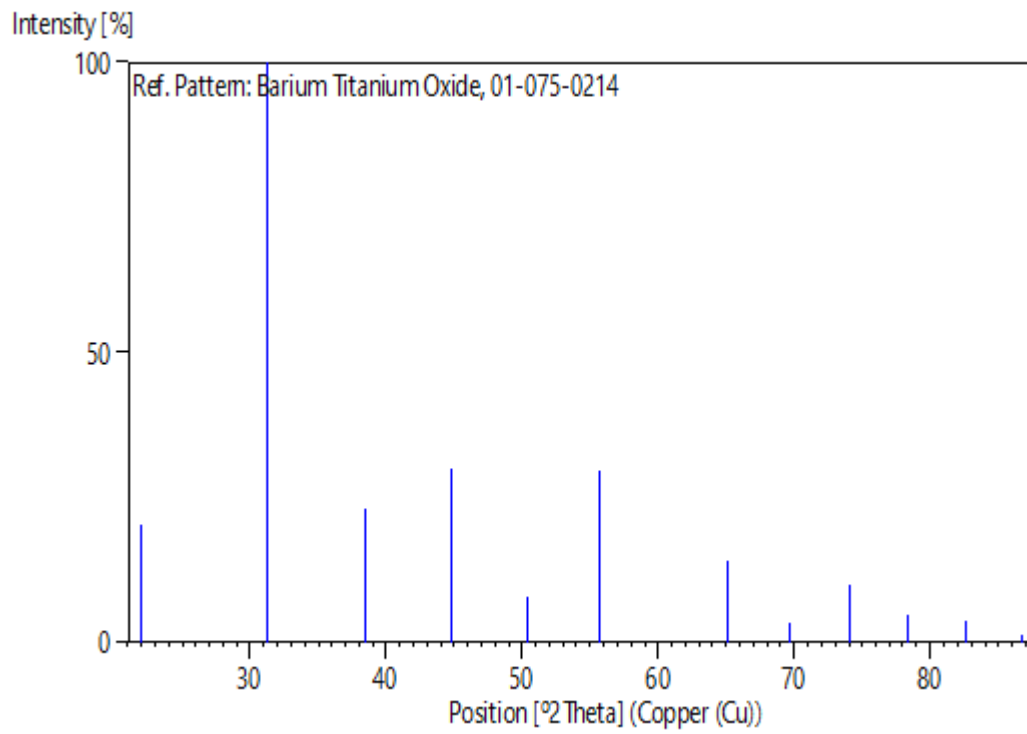
Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	4,04590	21,951	20,2
2	1	1	0	2,86088	31,240	100,0
3	1	1	1	2,33590	38,509	22,9
4	2	0	0	2,02295	44,764	30,1
5	2	1	0	1,80938	50,393	7,8
6	2	1	1	1,65173	55,596	29,7
7	2	2	0	1,43044	65,164	14,1
8	2	2	1	1,34863	69,664	3,4
9	3	1	0	1,27943	74,036	10,1
10	3	1	1	1,21988	78,315	4,7
11	2	2	2	1,16795	82,528	3,8
12	3	2	0	1,12213	86,701	1,3

Structure

No.	Name	Elem.	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	O1	O	0,50000	0,00000	0,00000	0,5000	1,0000	3d
2	TI1	Ti	0,00000	0,00000	0,00000	0,5000	1,0000	1a
3	BA1	Ba	0,50000	0,50000	0,50000	0,5000	1,0000	1b

Stick Pattern



Name and formula

Reference code: 98-009-7470

Compound name: Barium Calcium Zirconate (0.8/0.2/1) - Lt
 Common name: Barium Calcium Zirconate (0.8/0.2/1) - Lt

Chemical formula: $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_3\text{Zr}_1$

Crystallographic parameters

Crystal system: Tetragonal
 Space group: I4/m c m
 Space group number: 140

a (Å): 5,8990
 b (Å): 5,8990
 c (Å): 8,3530
 Alpha (°): 90,0000
 Beta (°): 90,0000
 Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm³): 5,87
 Volume of cell (10⁶ pm³): 290,67
 Z: 4,00

RIR: 9,36

Subfiles and quality

Subfiles: User Inorganic
 Quality: User From Structure (=)

Comments

Creation Date: 01/10/2004
 Modification Date: 30/12/1899
 Original ICSD space group: I4/MCM
 Structure type: Cr3AsN. Temperature factors available
 Temperature in Kelvin: 375. Rietveld profile refinement applied
 The structure has been assigned a PDF number (calculated powder diffraction data): 01-072-7557. Neutron diffraction (powder)

Structure type: Cr3AsN
 Recording date: 10/1/2004
 ANX formula: ABX3
 Z: 4
 Calculated density: 5.87
 R value: 0.05
 Pearson code: tI20
 Wyckoff code: h c b a
 Publication title: Phase equilibria, crystal structures and dielectric anomaly in the (Ba Zr O3) - (Ca Zr O3) system
 ICSD collection code: 97470
 Structure: Cr3AsN
 Chemical Name: Barium Calcium Zirconate (0.8/0.2/1) - Lt
 Second Chemical Formula: (Ba0.8 Ca0.2) (Zr O3)

References

Structure: Toby, B.H.;Roth, R.S.;Vanderah, T.A.;Farber, L.;Bell, S.M.;Amos, T.G.;Levin, I., *Journal of Solid State Chemistry*, **175**, 170 - 181, (2003)

Peak list

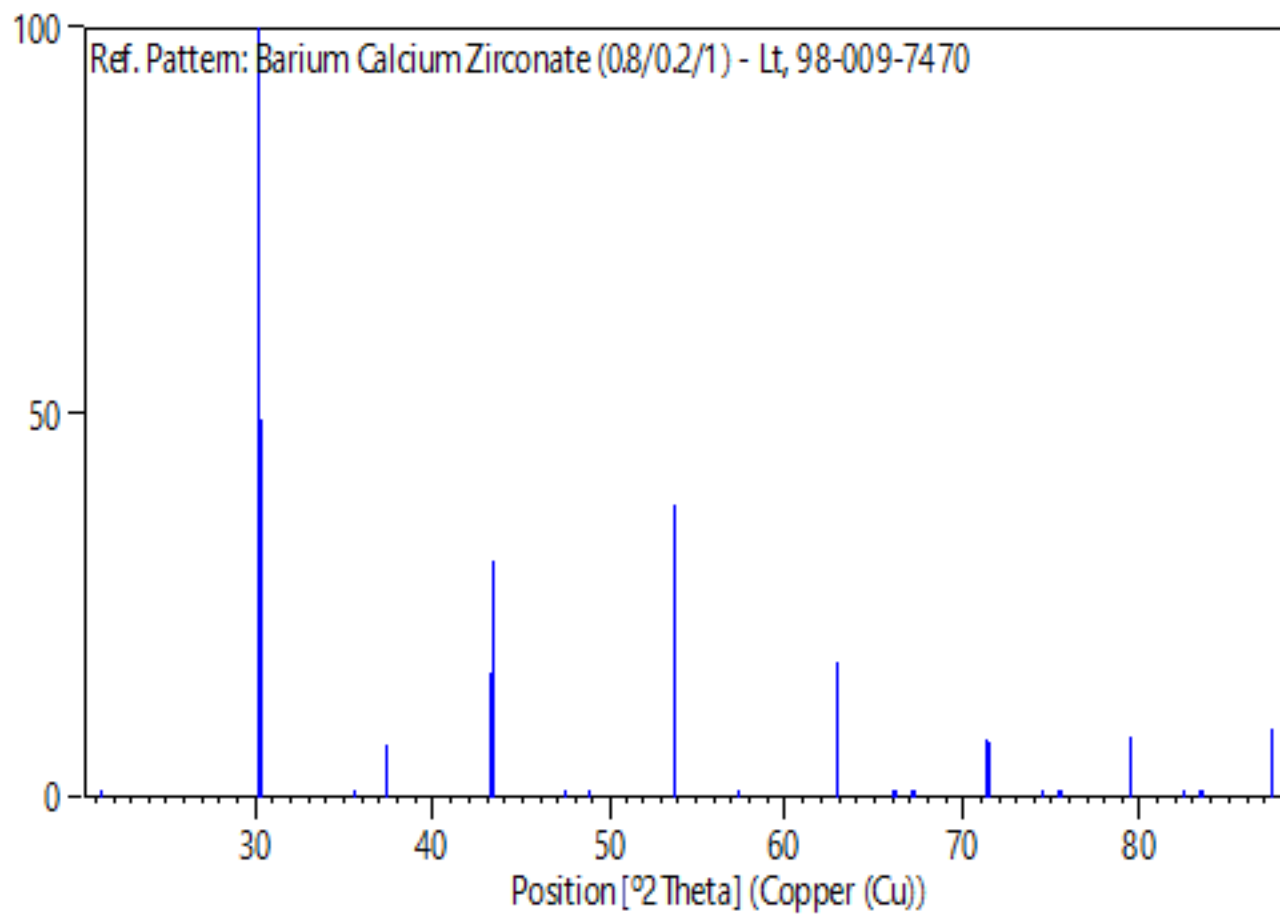
No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	0	2	4,17650	21,257	0,3
2	1	1	0	4,17122	21,284	0,5
3	1	1	2	2,95136	30,259	100,0
4	0	2	0	2,94950	30,278	49,5
5	1	2	1	2,51563	35,661	0,1
6	0	2	2	2,40927	37,292	6,8
7	0	0	4	2,08825	43,292	16,2
8	2	2	0	2,08561	43,350	30,8
9	1	2	3	1,91503	47,436	0,0
10	1	1	4	1,86731	48,726	0,2
11	2	2	2	1,86590	48,766	0,2
12	1	3	0	1,86543	48,779	0,2
13	0	2	4	1,70433	53,740	19,2
14	1	3	2	1,70325	53,777	38,0
15	2	3	1	1,60558	57,340	0,0
16	2	2	4	1,47568	62,932	17,5
17	0	4	0	1,47475	62,977	8,4
18	1	2	5	1,41140	66,154	0,0
19	2	3	3	1,41059	66,198	0,0
20	1	4	1	1,41018	66,219	0,0
21	0	0	6	1,39217	67,189	0,0
22	1	3	4	1,39119	67,242	0,1
23	0	4	2	1,39060	67,274	0,1
24	3	3	0	1,39041	67,285	0,0
25	1	1	6	1,32056	71,368	7,7
26	3	3	2	1,31922	71,451	7,2
27	2	4	0	1,31906	71,462	7,1
28	1	4	3	1,27255	74,504	0,0
29	0	2	6	1,25897	75,447	0,4
30	2	4	2	1,25782	75,528	0,6
31	0	4	4	1,20464	79,501	7,8
32	2	3	5	1,16890	82,447	0,0
33	3	4	1	1,16821	82,506	0,0
34	2	2	6	1,15790	83,404	0,0
35	3	3	4	1,15734	83,453	0,0
36	1	5	0	1,15689	83,493	0,0
37	1	3	6	1,11571	87,325	8,9
38	2	4	4	1,11521	87,375	8,5
39	1	5	2	1,11491	87,404	8,4

Structure

No.	Name	Elem.	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	O1	O	0,23950	0,73950	0,00000	0,5000	1,0000	8h
2	O2	O	0,00000	0,00000	0,25000	0,5000	1,0000	4a
3	ZR1	Zr	0,00000	0,00000	0,00000	0,5000	1,0000	4c
4	CA1	Ca	0,00000	0,50000	0,25000	0,5000	0,2000	4b
5	BA1	Ba	0,00000	0,50000	0,25000	0,5000	0,8000	4b

Stick Pattern

Intensity [%]



Name and formula

Reference code: 98-016-2913
Compound name: Calcium Titanate
Common name: Calcium Titanate
Chemical formula: $\text{Ca}_1\text{O}_3\text{Ti}_1$

Crystallographic parameters

Crystal system: Orthorhombic
Space group: P n m a
Space group number: 62

a (Å): 5,4640
b (Å): 7,7180
c (Å): 5,4450
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm³): 3,93
Volume of cell (10⁶ pm³): 229,62
Z: 4,00

RIR: 2,72

Subfiles and quality

Subfiles: User Inorganic
Quality: User From Structure (=)

Comments

Creation Date: 01/08/2009
Modification Date: 30/12/1899
Original ICSD space group: PBNM
Structure type: GdFeO3. Temperature factors available
Temperature in Kelvin: 1173. Rietveld profile refinement applied. Neutron diffraction (powder)
Structure type: GdFeO3
Recording date: 8/1/2009
ANX formula: ABX3
Z: 4
Calculated density: 3.93
R value: 0.0239
Pearson code: oP20
Wyckoff code: d c2 b
Structure TIDY: TRANS b,c,a origin 1/2 1/2 0
Structure TIDY: REMARK Transformed from setting P b n m.
Publication title: Structural phase transition and octahedral tilting in the calcium titanate perovskite Ca (Ti O3)
ICSD collection code: 162913
Structure: GdFeO3
Chemical Name: Calcium Titanate
Second Chemical Formula: Ca (Ti O3)

ReferencesStructure: Ali, R.;Yashima, M., *Solid State Ionics*, **180**, 120 - 126, (2009)**Peak list**

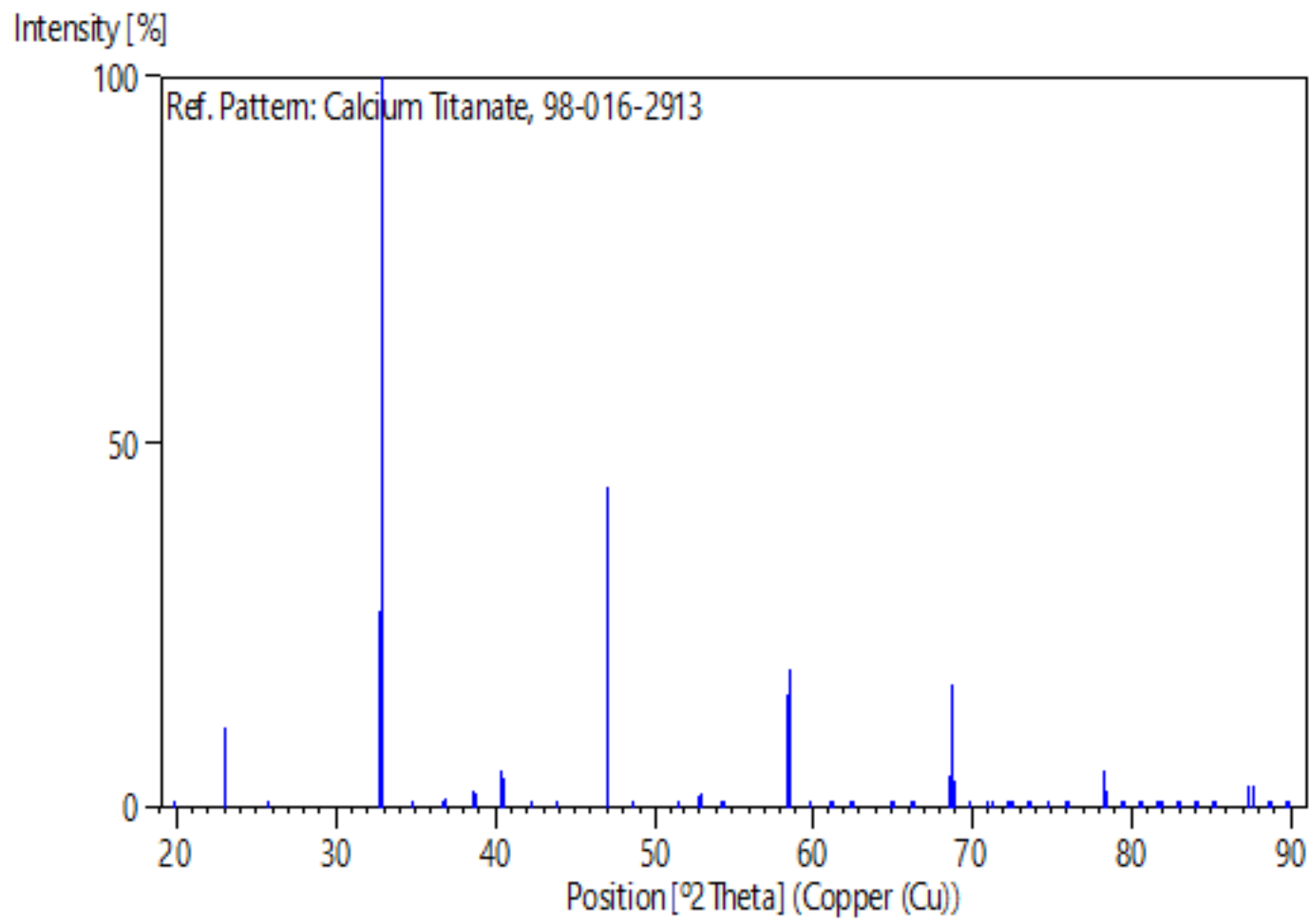
No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	1	1	4,44920	19,940	0,1
2	0	2	0	3,85900	23,028	5,5
3	1	0	1	3,85690	23,041	11,1
4	1	1	1	3,45009	25,802	0,7
5	2	0	0	2,73200	32,754	26,9
6	1	2	1	2,72798	32,803	100,0
7	0	0	2	2,72250	32,871	24,5
8	2	1	0	2,57541	34,807	0,2
9	2	0	1	2,44187	36,777	1,0
10	1	0	2	2,43677	36,856	1,2
11	2	1	1	2,32812	38,643	1,1
12	0	3	1	2,32610	38,678	2,5
13	1	1	2	2,32370	38,719	1,9
14	2	2	0	2,22978	40,420	5,0
15	0	2	2	2,22460	40,518	4,1
16	1	3	1	2,14023	42,190	0,7
17	2	2	1	2,06346	43,839	1,1
18	1	2	2	2,06038	43,908	0,9
19	0	4	0	1,92950	47,059	22,7
20	2	0	2	1,92845	47,086	43,9
21	2	3	0	1,87295	48,570	0,5
22	2	1	2	1,87093	48,626	0,5
23	2	3	1	1,77110	51,561	0,4
24	1	3	2	1,76915	51,622	0,4
25	0	1	3	1,76680	51,696	0,4
26	3	0	1	1,72727	52,970	1,7
27	1	4	1	1,72561	53,025	2,1
28	2	2	2	1,72504	53,044	2,0
29	1	0	3	1,72246	53,130	0,9
30	3	1	1	1,68557	54,387	0,9
31	1	1	3	1,68110	54,544	0,2
32	3	2	1	1,57655	58,497	15,6
33	2	4	0	1,57606	58,517	9,1
34	0	4	2	1,57423	58,592	8,5
35	1	2	3	1,57289	58,646	18,8
36	2	3	2	1,54306	59,894	0,0
37	2	4	1	1,51392	61,170	0,1
38	1	4	2	1,51270	61,224	0,1
39	2	0	3	1,51179	61,265	0,1
40	3	1	2	1,48551	62,469	0,2
41	0	5	1	1,48508	62,489	0,3
42	2	1	3	1,48359	62,559	0,1
43	0	3	3	1,48307	62,584	0,0
44	3	3	1	1,43404	64,980	0,3
45	1	5	1	1,43309	65,029	0,0
46	1	3	3	1,43128	65,121	0,0
47	3	2	2	1,40926	66,268	0,1
48	2	2	3	1,40762	66,355	0,1
49	4	0	0	1,36600	68,653	4,4
50	2	4	2	1,36399	68,768	17,0
51	0	0	4	1,36125	68,926	3,8
52	4	1	0	1,34510	69,874	0,2

53	2	5	0	1,34392	69,944	0,0
54	4	0	1	1,32494	71,096	0,2
55	1	0	4	1,32088	71,348	0,2
56	4	1	1	1,30584	72,298	0,0
57	2	5	1	1,30477	72,367	0,5
58	1	5	2	1,30399	72,417	0,2
59	2	3	3	1,30340	72,455	0,3
60	1	1	4	1,30195	72,549	0,2
61	4	2	0	1,28771	73,482	0,3
62	3	4	1	1,28694	73,532	1,1
63	0	6	0	1,28633	73,573	0,1
64	3	0	3	1,28563	73,620	0,1
65	1	4	3	1,28495	73,665	0,6
66	0	2	4	1,28372	73,747	0,5
67	3	1	3	1,26816	74,806	0,1
68	4	2	1	1,25314	75,860	0,2
69	1	2	4	1,24970	76,106	0,2
70	4	0	2	1,22093	78,235	2,7
71	1	6	1	1,22026	78,286	5,0
72	3	2	3	1,21972	78,327	4,6
73	2	0	4	1,21839	78,430	2,4
74	4	3	0	1,20648	79,356	0,0
75	4	1	2	1,20594	79,398	0,1
76	2	5	2	1,20509	79,465	0,2
77	2	1	4	1,20348	79,593	0,0
78	3	4	2	1,19101	80,596	0,0
79	2	4	3	1,19002	80,677	0,0
80	4	3	1	1,17791	81,681	0,1
81	0	5	3	1,17586	81,854	0,2
82	1	3	4	1,17505	81,922	0,2
83	4	2	2	1,16406	82,865	0,0
84	2	6	0	1,16379	82,889	0,0
85	0	6	2	1,16305	82,953	0,0
86	2	2	4	1,16185	83,057	0,0
87	3	5	1	1,15097	84,021	0,2
88	3	3	3	1,15003	84,105	0,2
89	1	5	3	1,14954	84,149	0,1
90	2	6	1	1,13808	85,195	0,0
91	1	6	2	1,13756	85,243	0,0
92	4	4	0	1,11489	87,406	3,2
93	0	4	4	1,11230	87,661	2,9
94	4	3	2	1,10302	88,590	0,2
95	2	3	4	1,10114	88,781	0,1
96	4	4	1	1,09223	89,700	0,1
97	4	0	3	1,09143	89,784	0,0
98	3	0	4	1,09036	89,896	0,0
99	1	4	4	1,08995	89,939	0,1

Structure

No.	Name	Elem.	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	O1	O	0,21540	0,03040	0,28430	2,0800	1,0000	8d
2	O2	O	0,50900	0,25000	0,55800	1,9800	1,0000	4c
3	Ti1	Ti	0,00000	0,00000	0,00000	0,6900	1,0000	4a
4	CA1	Ca	0,48200	0,25000	0,00400	2,4800	1,0000	4c

Stick Pattern



Résumé

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 de type $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ abrégé BZT de structure pérovskite ABO_3 . Ils possèdent de bonnes caractéristiques piézoélectriques, diélectriques et ferroélectriques. Ce qui appliqué leur rôle important dans le domaine des matériaux adaptatifs.

L'objectif principale de ce travail consiste à l'élaboration, l'étude structurale et morphologique de la solution solide de formule $Ba_xCa_{1-x}(Zr_{0.20}Ti_{0.80})O_3$ avec ($x = 0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80$ et 1). Ces céramiques sont élaborées par voie solide. Un traitement thermique a été appliqué sur ces compositions à différentes température : 1100°C , 1200°C et 1280°C , successivement dans le but d'optimiser la température de formation de la solution solide de formule **BCZT**.

Nous présentons la préparation et les différentes étapes de formation de la solution solide, Puis nous détaillerons les différentes techniques d'analyse appliquées à ce composé pour l'étude structurale, nous commencerons d'abord par la diffraction des rayons **x**, en Suite l'analyse **IR**, la microscopie électronique à balayage (**MEB**) et **UV-visible**.

Ces études nous aide à d'accumuler le maximum d'information sur ces matériaux, dans la quelle l'analyse par DRX des échantillons frittées à 1280°C montre la formation des phases pures de structure pérovskite. L'analyse par infrarouge (**IR**) montre la présence d'une bande de vibration entre $[450 - 650]$ caractéristique de la liaison métal-oxygène, alors que l'étude morphologique des compositions par MEB a montré que les matériaux sont bien denses grâce aux mécanismes de diffusion de la matière au cours du frittage et la présence d'une porosité inter granulaire faible notant que la taille moyenne des grains des échantillons, varie entre **0,8 μm** et **7 μm** .

Mots clés: Céramique, BZT, BCZT, frittage.