

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



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

MÉMOIRE DE MASTER

Sciences de la Matière
Filière Chimie
Spécialité Chimie des Matériaux
Réf : Entrez la référence du document

Présenté et soutenu par :
Aggouni Kaouther et Chettah Elkhansa

Le : jeudi 26 juin 2021

Élaboration et étude structurale de la solution solide (Bi_{0.5}Na_{0.5}) Ti O₃ dopée

Jury :

Dr	Mellaoui Malika	MCB	Université Med Khider Biskra	Présidente
Dr	Bounab Karima	MCA	Université Med Khider Biskra	Rapporteur
Dr	Chadli Ilham	MCB	Université Med Khider Biskra	Examinatrice

Année universitaire : **2020-2021**

Remerciements

Avant tout nous remercions Allah le tout puissant qui nous a donné le courage, la volonté et la patience pour faire ce travail. Ainsi, nous tenons également à exprimer nos vifs remerciements les plus sincères à notre encadreur **Mme. Bounab Karima**

Maître de conférence à l'université de Biskra, Pour avoir d'abord proposé ce thème, pour son encouragement, son attention, sa patience et surtout ses orientations très avisées qui nous a aidé à poursuivre cette étude jusqu'à la dernière minute.

Je remercie respectueusement **Mme. Mellaoui Malika** pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant la présidence du jury de cette mémoire. J'adresse mes plus vifs remerciements à **Mme. Chadli Ilham** qu'elle a bien voulu accepter de juger ce travail. Je tiens à remercier tous ceux qui de près ou loin qui nous ont aidés pour réaliser pas à pas ce modeste travail, spécialement ceux qui ont contribué d'une façon directe à la réalisation de ce Mémoire.

Dédicace

♥ Je dédie ce modeste travail : A ma famille AGGOUNI

♥ A vous mes parents les plus chères au monde

Sur tout ma très cher mère pour ses encouragements en toutes ma vie et ses sacrifices.

♥ A mes chers frères et A mes très chères sœurs.

♥ A tout mes amis .

♥ A tous ceux que je porte dans mon cœur.

Aggouni Kaouther

إهداء

أهدي هذه المذكرة إلى كل طالب علم يسعى لكسب المعرفة وتزويد رصيده المعرفي العلمي والثقافي.

إلى من ساندتني في صلاتها ودعائها....إلى من بسمتها غايتي وماتحت أقدامها جنتي

إلى من حملتني في بطنها وسقتني من صدرها وأسكنتني قلبها فغمرتني بحبها ...

إلى صديقتي الحميمة وأمي الرحيمة حفظك الله ورعاك وجعل جنة الفردوس مثواك

إلى من علمني أن الدنيا كفاح وسلاحها العلم والمعرفة

إلى الذي لم يبخل علي بشيء..... إلى من سعى لأجل راحتني ونجاحي إلى أعظم وأعز رجل في الكون: أبي العزيز.

إلى الذين ظفرت بهم هدية من الاقدار اخوة إلي أخواتي العزيزات : وسيلة,خولة

,حفصة , ملاك ونور اليقين دون ان انسي براعم العائلة أبناء أختي: محمد اواب وجواد
واخصص بالذكر إلى إخوة التي لم تلههم لي أمي أبناء عمي :عادل, حمزة عبد الناصر عبد
الباسط ورضا .

إلى كافة زملاء الدراسة:كوثر سهام, أحلام, رانيا, فطيمة, نجاح, سلمى, اشواق, زينب,خلود,
سميحة, زليخة, شمس, امينة.

إلى كافة أساتذة قسم علوم المادة الذين مررت بهم طوال هذه الخمس سنوات واخص بالذكر
أستاذة: بوناب كريمة.

إلى من توفتهم المنية ومزالو في قلوبنا أحياء.....إلى كل من نسيه القلم وحفظه القلب.

شتح الخنساء
شتح الخنساء

Sommaire

Sommaire

Sommaire.....	5
Liste des figures	9
Liste des tableaux.....	11

Introduction générale

Introduction générale	1
Bibliographie	3

Chapitre I : généralité

I.1.Introduction.....	4
I.2. Définition de Céramique.....	4
I.3.Propriétés physiques des céramiques	5
I.3.1. La diélectricité	5
I.3.2. La ferroélectricité	6
I.3.3. La piézoélectricité.....	7
I.3.3.1. définition	7
I.3.3.2. Applications des matériaux piézoélectriques.....	8
I.4. La structure pérovskite.....	9
I.4.1. Condition de stabilité de la structure pérovskite	11
I.4.1.1. Condition d'électronéutralité.....	11
I.4.1.2. Condition Stoechiométrique	12
I.4.1.3 Condition Géométrique	12
I.5. Matière première des céramiques piézoélectriques.....	13
I.5.1. L'oxyde de gadolinium Gd_2O_3	13
I.5.2. Le pentoxyde de niobium Nb_2O_5	13
I.5.3. Le dioxyde de Titane TiO_2	13
I.5.4. L'oxyde de Zinc ZnO	13
I.5.5. L'oxyde de bismuth Bi_2O_3	13
I.6.Les matériaux piézoélectriques.....	14
I.6.1. Structure des PZT	14
I.7. Les matériaux piézoélectriques sans Plomb	15

I.7.1. Les effets néfastes du Plomb sur l'homme	15
I.8.:Avantages et inconvénients de BNT	17
Bibliographie	18

Chapitre II : Techniques expérimentales

II.1. Introduction	20
II.2. La méthode céramique.....	20
II.2.1. Les matières premières	22
II.2.2. Mélange et broyage.....	22
II.2.3. Calcination	23
II.2.4. Rebroyage.....	23
II.2.5. Mise en forme.....	24
II.2.6. Frittage.....	24
II.3. Les méthodes de caractérisation.....	25
II.3.1. La diffraction des Rayons X.....	25
II.3.1.1. L'appareillage.....	27
II.3.2. Spectrométrie Infrarouge FTIR (Fourier Transformed Infrared Spectroscopy)	27
II.3.3. Analyse par MEB	28
II.3.3.1. Principe d'obtention des micrographes.....	29
II.3.4. Mesure de la densité.....	29
Bibliographie	31

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

III.1. Introduction	33
III.2. Synthèse.....	33
III.2.1. Les produits de départ	33
III.2.2. Préparation des échantillons.....	35
III.2.2.1. Mélange et broyage.....	35
III.2.2.2. Calcination	36
III.2.2.3. Rebroyage.....	37
III.2.2.4. Mise en forme	37
III.2.2.5. Frittage.....	38
III.3. Résultats et discussions	38

III.3.1. Etude morphologique des céramiques.....	38
III.3.1.1. La densité	38
III.3.1. 2 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	39
III.3.2. Etude structurale des céramiques.....	40
III.3.2.1 Analyse des phases par IR.....	40
III.3.2.2 Caractérisation des poudres NGBTZN frittées par DRX.....	42
III.3.2.3. Evolution des paramètres de maille en fonction de la composition	43
Bibliographie	45
Conclusion générale	
Conclusion générale.....	46
Annexe	
Annexe	47

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1: Microstructure typique d'une surface céramique.....	4
Figure I.2: la polarisation d'un matériau diélectrique	5
Figure I.3: Évolution des orientations des domaines ferroélectrique sous l'effet d'un champ électrique.....	6
Figure I.4: Effet piézoélectrique directe.....	7
Figure I.5: Effet piézoélectrique inverse.....	8
Figure I.6: Maille élémentaire de la structure pérovskite ABO_3	10
Figure I.7: Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres.....	10
Figure I.8: Maille pérovskite cubique du PZT.....	14
Figure I.9: La structure cristalline de BNT	16
Figure I.10: Schéma des transitions de phase du BNT.....	16

Chapitre II

Figure II.1: Organigramme de l'élaboration d'une céramique.....	21
Figure II. 2: Mortier utilisé pour le broyage.....	22
Figure II.3: Cycle thermique de calcination.....	23
Figure II.4: La presse hydrostatique utilisée pour la préparation des pastilles.....	24
Figure II. 5: Représentation schématiques du processus de fabrication de la céramique.....	25
Figure II. 6: Plan simple de DRX.....	26
Figure II.7: Diffractomètre de type Miniflex600.....	27
Figure II.8: Spectromètre infrarouge a transformée de Fourier FTIR.....	28
Figure II.9: Le microscope électronique à balayage de type TESCAN (VEG A3).....	28
Figure II.10: Schéma du MEB.....	29
Figure II.11: Palmer électronique (Personnelle).....	30

Chapitre III

Figure III.1: Les étapes de préparation et de caractérisation de la solution solide.....	34
Figure III.2: Balance électronique (Personnelle).....	35
Figure III.3: Mélange et broyage des échantillons dans un mortier.....	36

Figure III.4: le four programmable.	36
Figure III.5: l'effet de rebroyage.	37
Figure III.6: la presse utilisée pour la préparation des pastilles.	37
Figure III.7: (a) pastille avant le frittage. (b) pastilles après le frittage.	38
Figure III.8: Evolution de la densité en fonction de la composition.	39
Figure III.9: Les photographies des compositions dopée par (Gd) à la température de frittage 1100°C($X_1=0$, $X_2=0.02$).	40
Figure III.10: Spectre d'absorption IR pour les différentes compositions NGBTZN frittée à 1100°C.	41
Figure III.11: Diffractogramme de l'échantillon $X_1=0$ frittée à 1100°C.	42
Figure III.12: Diffractogramme de l'échantillon $X_2=0.02$ frittée à 1100°C.	43

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1: Symptômes et conséquences classés par degrés de gravité d'une intoxication au plomb	15
---	----

Chapitre III

Tableau III.1: Les caractéristiques des produits de départ.	33
Tableau III.2: Les paramètres de la maille cubique et leur volume.	44
Tableau III.3: Les paramètres de la maille monoclinique et leur volume.	44

Introduction générale

Introduction générale

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

C'est pour cette raison que depuis un peu plus de 10 ans, l'activité de recherche autour des matériaux piézoélectriques et ferroélectriques sans plomb s'est accentuée. La Chine est particulièrement active dans ce domaine, suivie du Japon et des Etats-Unis. Certains matériaux découverts en même temps que les PZT sont, de ce fait, à nouveau étudiés. Afin de répondre aux nouveaux critères environnementaux et aux exigences de la microélectronique. On retrouve ainsi les phases d'Aurivillius ($Bi_4Ti_3O_{12}$) le titanate de baryum ($BaTiO_3$), les niobates d'alcalins ($(Li/Na/K)NbO_3$) et les titanates de bismuth et d'alcalins ($(Na/K)_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$) (2).

Parmi les titanates de bismuth et d'alcalin, on trouve le titanate de bismuth et de sodium $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (abrégé BNT). Ce dernier a fait l'objet d'un grand nombre de travaux en raison des propriétés diélectriques intéressantes et de la séquence particulière de transitions de phase qu'il présente. Les fortes valeurs de la permittivité à la température ambiante et de ses constantes piézoélectriques en font un candidat potentiel pour remplacer des pérovskites contenant du Plomb (1).

Introduction générale

L'objectif de ce travail est l'étude de l'effet de dopage par le gadolinium (Gd) dans la solution solide : $(\text{Bi}_{0.5-x}\text{Gd}_x, \text{Na}_{0.5}) [\text{Ti}_{0.9} (\text{Zn}_{1/3}, \text{Nb}_{2/3})_{0.1}] \text{O}_3$ avec $x=0.00$, $x=0.02$.

Ce mémoire compose de trois chapitres :

Le premier chapitre: est consacré à des généralités sur les céramique, leurs propriétés et on a donné une description de la structure pérovskite ABO_3 . Suivie d'une étude bibliographique sur les céramiques de type BNT et PZT.

Le deuxième chapitre : présente le procédé de synthèse des poudres de type NGBTZN. Et les méthodes d'analyses pour la caractérisation : diffraction des rayons X, le microscope électronique à balayage (MEB) et spectroscopie Infrarouge (IR).

Le troisième chapitre : donne les étapes de travail expérimental, la synthèse par voie solide, et étude structurale et morphologique de la solution solide BGNTZN au moyen des différentes techniques de caractérisations signalées au chapitre précédent.

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

Bibliographie

1. **Hamza, Lidjici.** Etude élaboration et caractérisation de céramiques piézoélectriques, thèse de doctorat. Université Mentouri, Constantine , 2011.
2. **JEAN, Florian.** Elaboration et caractérisation de couches minces et d'objets nanométriques de pérovskite sans plomb $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$, Thèse de doctorat Université de limoges, 2013.

Chapitre I: généralité

I.1.Introduction

Ce premier chapitre regroupe des généralités sur la piézoélectricité, Les diélectriques, la ferroélectricité et sur les matériaux piézoélectriques à structure pérovskites. Il comprend également une étude bibliographique sur les céramiques piézoélectriques de type $Ba_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ (BNT).

I.2. Définition de Céramique

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

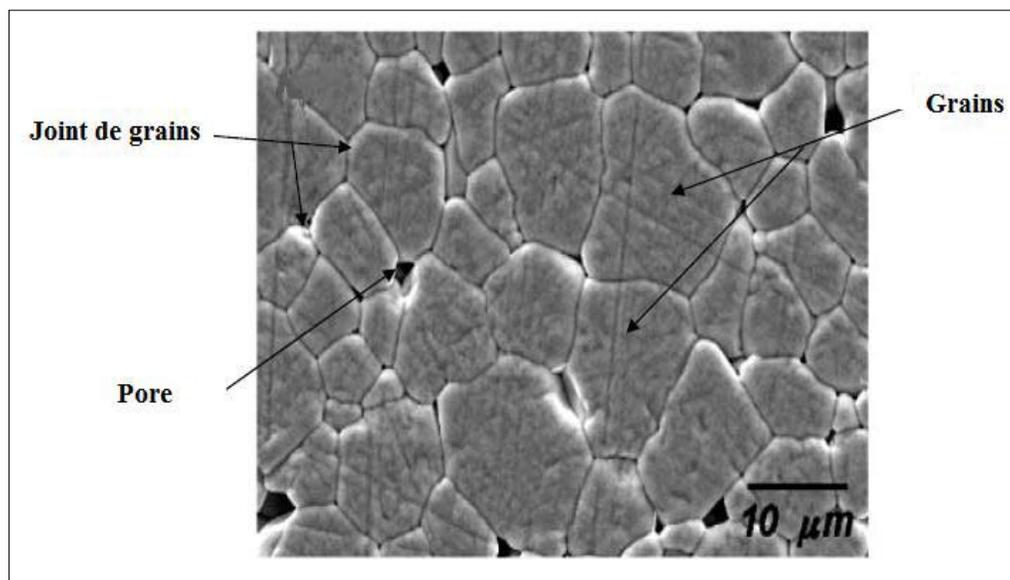


Figure I.1: Microstructure typique d'une surface céramique.

I.3. Propriétés physiques des céramiques

I.3.1. La diélectricité

Les isolants ou diélectriques sont des matériaux ayant une résistivité très élevée : à Ω Car ils contiennent très peu d'électrons libres (2).

Contrairement aux métaux, les matériaux diélectriques parfaits ne possèdent pas des charges libres qui peuvent se déplacer sous l'effet d'un champ électrique extérieur, mais les diélectriques réels peuvent trouver des charges libres qui peuvent se déplacer que très faiblement sous l'effet un champ électrique, ces charges sont créés par les impuretés et les défauts du diélectrique. Malgré l'impossibilité des milieux diélectriques de conduire le courant, ils présentent de nombreuses caractéristiques électriques. En effet les atomes qui constituent le matériau peuvent présenter des dipôles électrostatiques qui sont susceptibles d'interagir avec un champ électrique, cette interaction se traduit par la création d'une polarisation reliée à ce champ électrique (**Figure I.2**). La propriété principale qui décrit le diélectrique est appelé la permittivité relative ou la constante diélectrique (3).

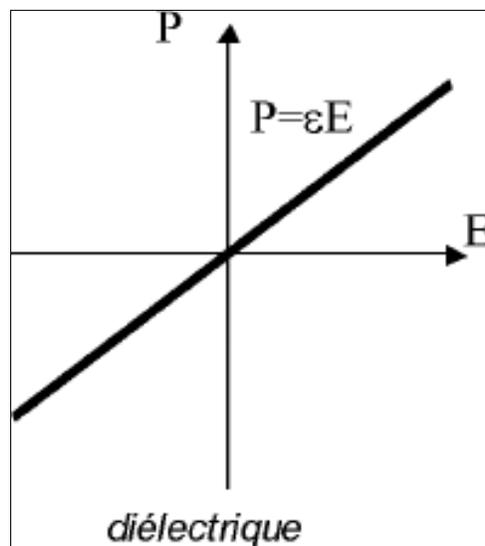


Figure I.2: la polarisation d'un matériau diélectrique (4).

I.3.2. La ferroélectricité

La plupart des matériaux ferroélectriques sont fabriqués sous forme de céramique polycristalline ou sous forme des couches minces mais il est possible d'obtenir ces matériaux sous forme de monocristaux par des techniques plus coûteuse (3).

Un matériau ferroélectrique possède un moment dipolaire électrique (une polarisation permanente) même en l'absence d'un champ électrique intérieur. En effet les dipôles électriques sont tous orientés dans la même direction à l'intérieur des domaines ferroélectriques. Ces domaines sont séparés entre eux par des parois appelées mur de domaines (**Figure I.3**). La direction de polarisation de chaque domaine est orientée au hasard lorsqu'il n'y a pas de champ extérieur, ce qui rend le matériau globalement non polaire. Néanmoins lorsqu'un champ électrique est appliqué, un processus de réorientation des directions se déclenche. Ainsi on observe une augmentation de nombre de domaines dot l'orientation et voisine de celle du champ appliqué et / ou la disparition des domaines qui ont une direction de polarisation contraire a celle du champ extérieur (5).

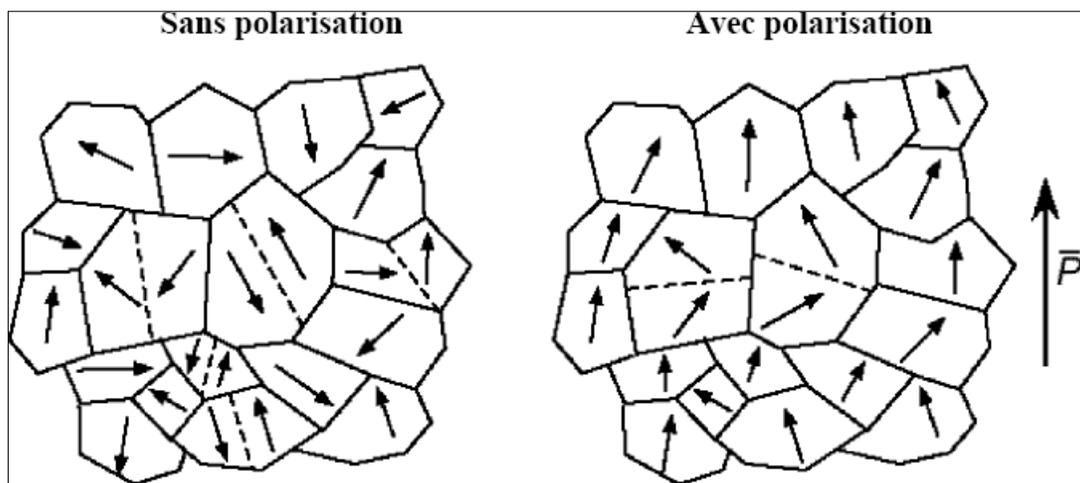


Figure I.3: Évolution des orientations des domaines ferroélectrique sous l'effet d'un champ électrique (6).

I.3.3. La piézoélectricité

I.3.3.1. définition

La piézoélectricité est la propriété que présentent certains corps de se charger électriquement lorsqu'ils sont soumis à une contrainte mécanique. Ce comportement, spontané dans plusieurs cristaux naturels ou synthétiques tels que le quartz ou le sel de Seignette, se manifeste à l'échelle de la maille cristalline : une action mécanique provoque l'apparition d'un dipôle électrique dans chaque maille du matériau par déplacement des centres des charges positives et négatives. C'est l'effet piézoélectrique direct (**Figure I.4**). Réciproquement, l'application d'un champ électrique induit une déformation mécanique du matériau. C'est l'effet inverse (**Figure I.5**) (7).

La piézoélectricité peut se définir comme un phénomène de couplage entre énergie élastique et énergie électrique (relation entre deux variables : électrique et mécanique et viceversa) (8).

Ces effets piézoélectriques ne peuvent être observés que sur des isolants.

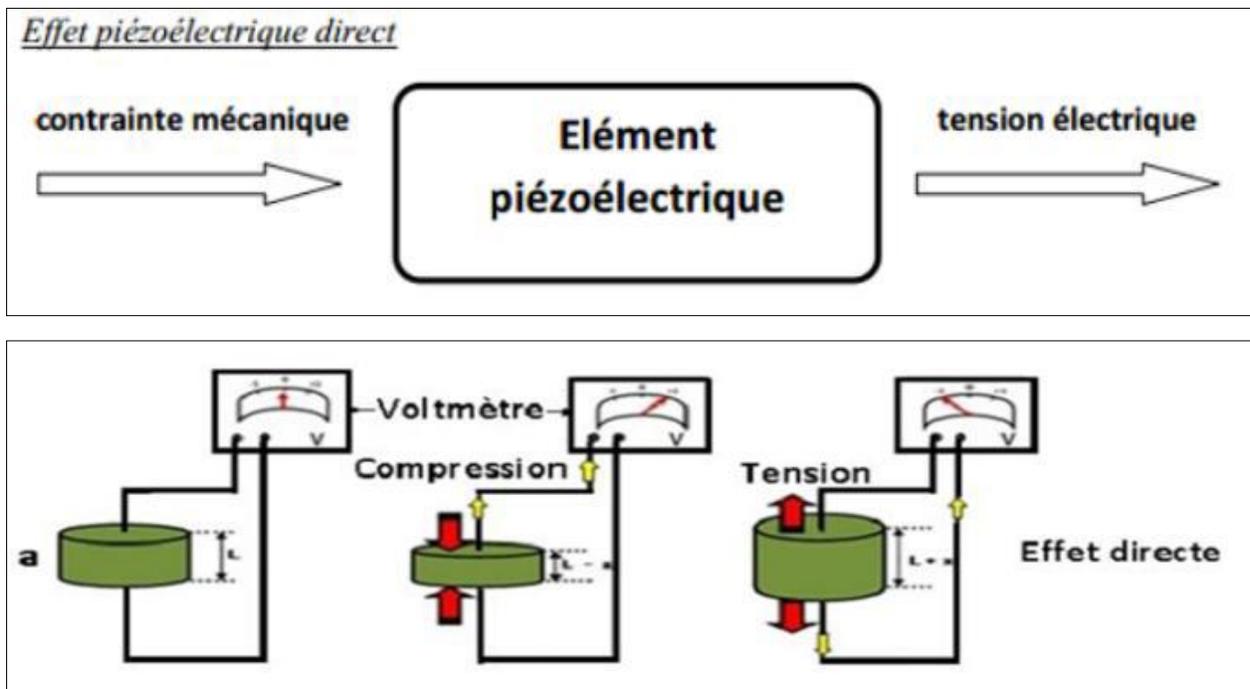


Figure I.4: Effet piézoélectrique directe.

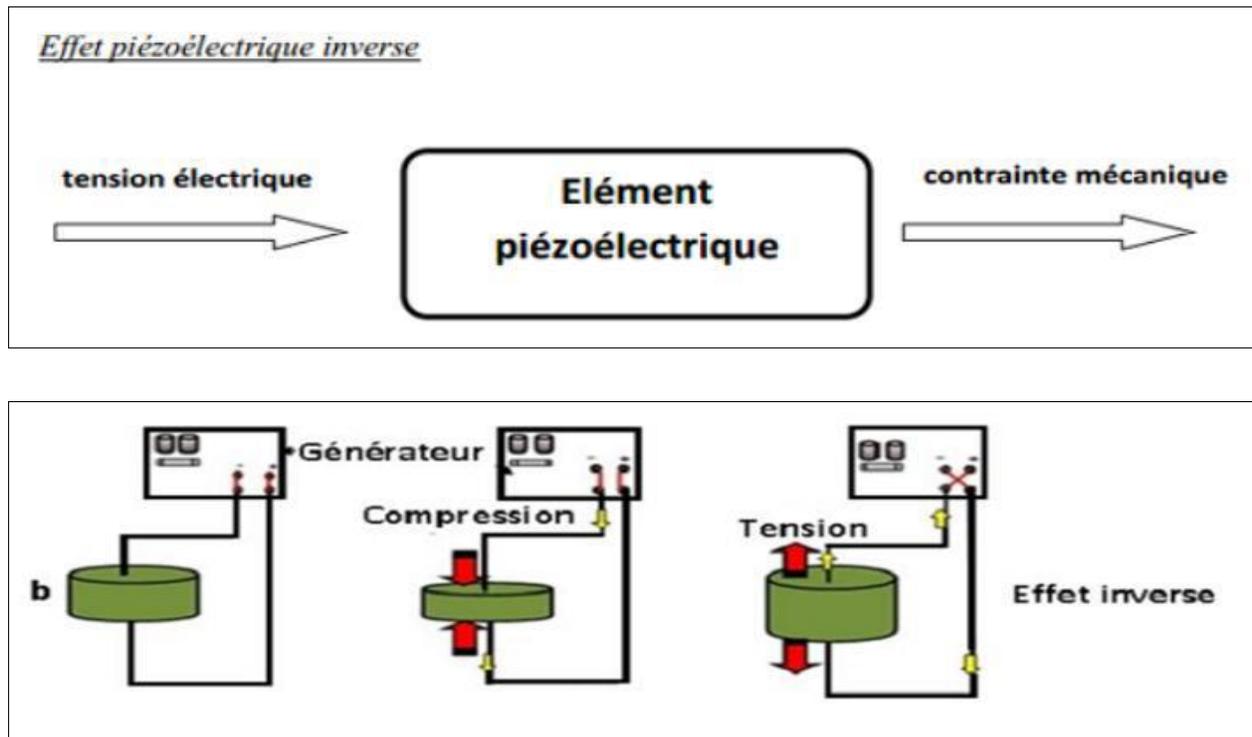


Figure I.5: Effet piézoélectrique inverse.

I.3.3.2. Applications des matériaux piézoélectriques

Les applications des céramiques piézoélectriques sont nombreuses, on les classifie en six catégories (9) :

- Emetteurs et récepteurs piézocéramiques pour les applications hydro- Et aéro-acoustiques tels que sonars ou détecteurs de niveau.
- Transducteurs pour appareils à ultrasons à usage médical (détartreurs dentaires, bistouris et inhalateurs) ou industriel (nettoyage, perçage, soudage).
- Actionneurs piézoélectriques pour les systèmes d'injection de carburant, l'amortissement des vibrations et autres applications.
- Générateurs d'impulsion haute tension, ils sont très réponsus pour les allume gaz, les briquets et les mise à feu des explosifs.

- Les capteurs comme les microphones, les hydrophones, télécommande et les accéléromètres.
- Dispositifs de positionnement comme les actionneurs pour le positionnement des miroirs et le contrôle des petits mouvements en mécanique.

I.4. La structure pérovskite

Les pérovskites forment une large famille de matériaux cristallins dont le nom dérive d'un minéral naturel : le titanate de calcium (CaTiO_3) identifié par le minéralogiste russe L. A. Pérovskite.

On désigne sous la dénomination générique de pérovskite un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique ABO_3 . La maille prototype contient une seule molécule ABO_3 Avec:

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

La structure pérovskite idéale (10) présente une maille cubique simple où :

- Les atomes A occupent les sommets des cubes.
- Les atomes B occupent les centres des cubes.
- Les atomes d'oxygène O occupent les faces des cubes (**Figure I.6**).

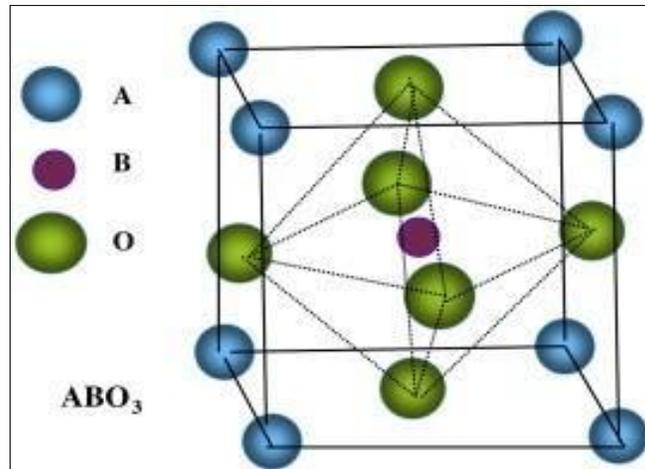


Figure I.6: Maille élémentaire de la structure pérovskite ABO_3 .

On peut également obtenir le même réseau par une répétition de structure cubique où les atomes A occupent le centre du cube, les atomes B les sommets et les atomes d'oxygènes le milieu des arêtes du cube (**Figure I.6**) (10).

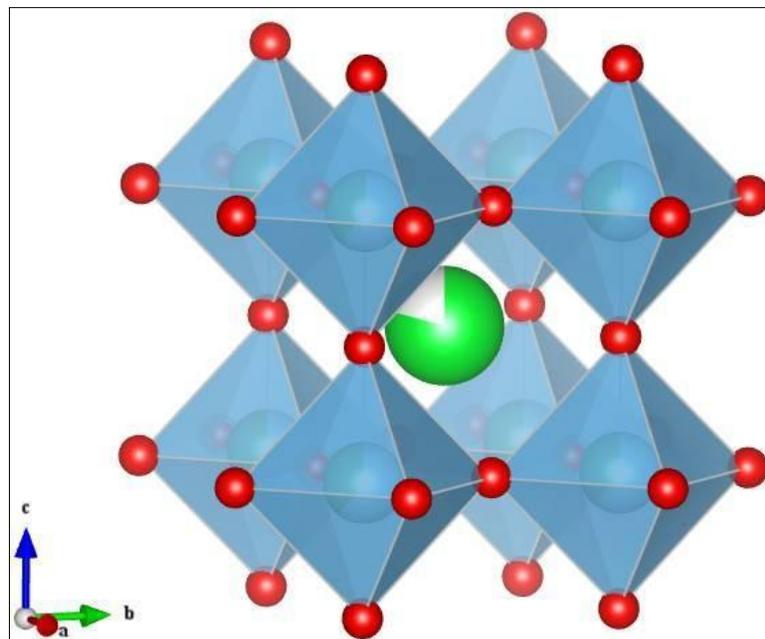


Figure I.7: Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres.

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

- Les pérovskites simples : dont les sites A et B sont respectivement occupés par un seul type d'atomes : BaTiO₃, KNbO₃, PbTiO₃ ...etc.
- Les pérovskites complexes : dont l'un des deux sites **A** et **B** sont occupés par deux Types d'atomes : Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ (BNT), PbMg_{1/3}Nb_{1/3}O₃ (PMN), K_{0.5} Bi_{0.5}TiO₃ (KBT). Les deux sites A et B pouvant aussi être substitués simultanément : (Pb_{1-x}Ca_x) (Zr_yTi_{1-y})O₃ (PCZT).

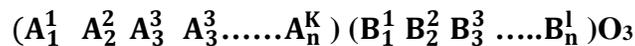
I.4.1. Condition de stabilité de la structure pérovskite

La stabilité de la structure pérovskite doit satisfaire les conditions suivantes:

L'électro neutralité, la stœchiométrie et la géométrie.

I.4.1.1. Condition d'électro neutralité

Soit le composé de structure pérovskite suivant :



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

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

Avec :

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

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

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

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

I.4.1.2. Condition Stoechiométrique

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

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

I.4.1.3 Condition Géométrique

Les rayons des cations doivent obéir à la relation :

$$t = \frac{\bar{R}_A + R_O}{\sqrt{2} (\bar{R}_B + R_O)}$$

Avec :

$$\bar{R}_A = \sum_{i=1}^k X_{Ai} \cdot R_{Ai} : \text{moyenne des rayons des ions A.}$$

$$\bar{R}_B = \sum_{j=1}^l X_{Bj} \cdot R_{Bj} : \text{moyenne des rayons des ions B.}$$

Où R_{Ai} , R_{Bj} et R_O sont les rayons ioniques des atomes A, B et O. D'après Poix, la structure N'est possible que pour $0,8 \leq t \leq 1,08$. Toutefois, la pérovskite sera d'autant plus stable que t est proche de 1.

- Pour $t = 1$: tous les ions sont en contact, on aura un empilement compact parfait. Le rayon de l'ion B dans l'intervalle de $0.6-0.7\text{\AA}$, semble être une condition favorable pour produire la ferroélectricité.
- Pour $t > 1$: l'ion B peut être mobile dans le réseau.
- Pour $t < 1$: l'ion A peut-être mobile dans le réseau.

I.5. Matières premières des céramiques piézoélectriques

I.5.1. L'oxyde de gadolinium Gd_2O_3

C'est une poudre blanche et la masse molaire de Gd_2O_3 est égal à 362.5 g/mol .Il présente un point de fusion à 2330°C.

I.5.2. Le pentoxyde de niobium Nb_2O_5

Est un solide incolore et inodore blanc, insoluble dans l'eau et ininflammable Masse molaire de Nb_2O_5 est égal à 265,81 g/mol. Il présente un point de fusion à 1 512 °C.

I.5.3. Le dioxyde de Titane TiO_2

C'est une poudre blanche au froid et jaune au chaud. Il présente un point de fusion à 2000°C et un point d'ébullition à 3000°C. Le rutile TiO_2 est de structure quadratique et de paramètres $a= 4.59 \text{ \AA}$ et $c= 2.96 \text{ \AA}$ (11).

I.5.4. L'oxyde de Zinc ZnO

C'est une poudre blanche et la masse molaire de ZnO est égal à 81.389 g/mol et de point de fusion à 1975 °C et la densité à 5.642 g/cm³et énergie de liaison exciton que à 60 meV .

I.5.5. L'oxyde de bismuth Bi_2O_3

Le bismuth est une poudre blanche, cristalline et fragile avec une teinte rosâtre. Présente un point de fusion à 817°C et un point de d'ébullition à 1420°C. Pureté 99%, masse molaires 465,96g/mol et la densité (théorique) à 8,5 - 9,4 g/cm³.

I.6. Les matériaux piézoélectriques

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

I.6.1. Structure des PZT

Les PZT élaborées sous forme de céramiques poly cristallines, ont une structure pérovskite de formule générale AB_3O_3 . La valence des cations A est comprise entre +1 et +3 et celle des cations B entre +3 et +6. Ces céramiques PZT ont une formulation chimique générale

$Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$. Le cation A de grand rayon et coordinance douze, le cation B est soit un ion, soit un ion. Huit cations A forment la maille cubique (**Figure I.8**).

Les ions oxygène sont au centre de chaque face et forme un octaèdre au centre duquel se trouve le cation B qui doit, de part ce fait, avoir un rayon très faible. Il est tétravalent et de coordinance six. Ainsi la structure pérovskite est constituée par des octaèdres B liées par les sommets le long des trois axes cristallographiques, les atomes B étant placés dans les sites laissés vacants par les octaèdres (12).

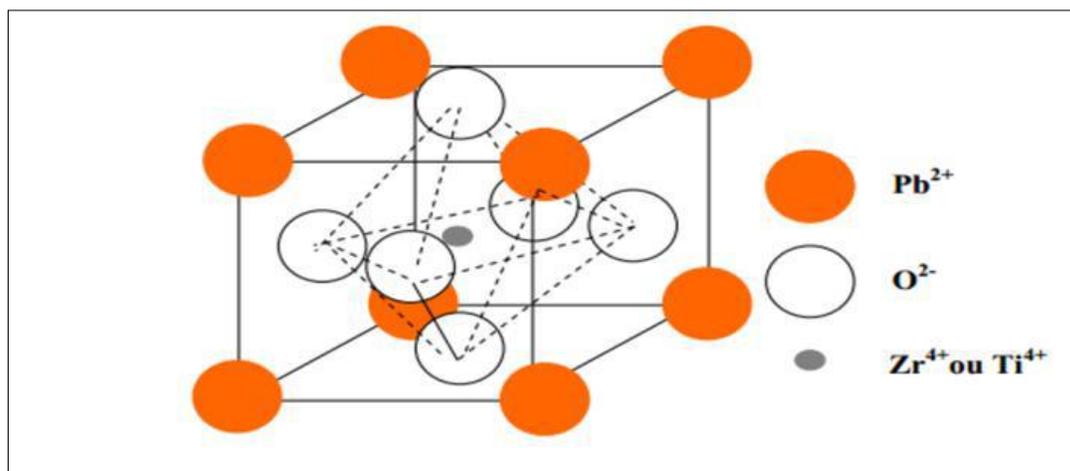


Figure I.8: Maille pérovskite cubique du PZT (13).

I.7. Les matériaux piézoélectriques sans Plomb

I.7.1. Les effets néfastes du Plomb sur l'homme

Le Plomb est considéré depuis longtemps comme dangereux pour l'homme et l'environnement. Les symptômes les plus courants dus à une intoxication au Plomb (également appelé saturnisme) sont la fatigue ainsi que des douleurs abdominales, musculaires et articulaires. (**Le tableau I .1**) récapitule les symptômes et signes d'intoxication au Plomb en fonction de leur gravité. Le Plomb a principalement trois impacts biochimiques sur le corps humain :

C'est un métal électropositif qui a une forte affinité avec les enzymes qui jouent un rôle dans la synthèse de l'hémoglobine ; la conséquence directe est la diminution de la production de globules rouges.

Le coefficient intellectuel est également dégradé lors de saturnisme. En effet, la divalence du Plomb est semblable à celle du Calcium : l'ion empêche la phosphorylation oxydative au sein des mitochondries.

Le troisième impact du Plomb s'exerce sur le mécanisme de la transcription. Il interagit avec les acides nucléiques empêchant ainsi la formation d'ARN.

Tableau I.1: Symptômes et conséquences classés par degrés de gravité d'une intoxication au plomb (14).

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

I.7.2. Le titanate de bismuth et de sodium (BNT)

En 1960, Smolensk et al découvrent le composé (BNT) qui de par sa structure, est rattaché à la famille des pérovskites doublement substituées en site A par deux cations de valence différente (2).

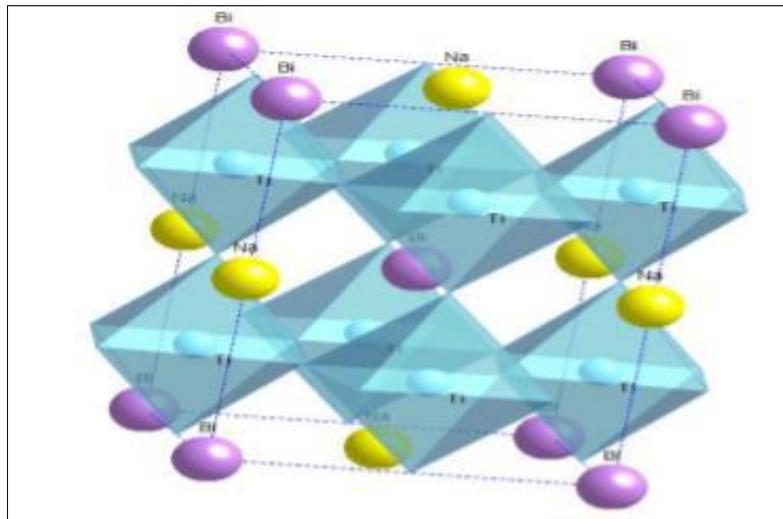


Figure I.9: La structure cristalline de BNT (15).

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

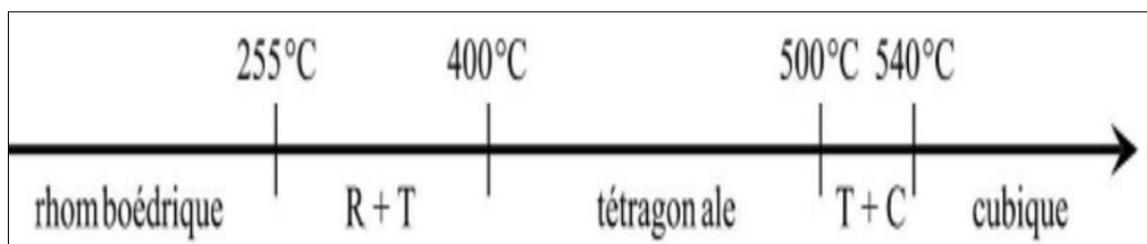


Figure I.10: Schéma des transitions de phase du BNT (2).

I.8.:Avantages et inconvénients de BNT

En dépit de bonnes propriétés ferroélectriques et piézoélectriques, le principal inconvénient de BNT réside dans l'existence de fuites diélectriques importantes, expliquant les problèmes généralement rencontrés lors du processus de polarisation du matériau. Forts courants de fuite observés peuvent en effet résulter de la vaporisation du bismuth et donc de la création de lacunes d'oxygènes, qui conduisent à l'ancrage des parois de domaines ferroélectriques (16), (17).

Afin de pallier ce problème, deux solutions sont envisagées : jouer sur la composition du site A (18) , doper et/ou former des solutions solides (19).

Bibliographie

1. **Haussonne, J.C. Niepce. J. M.** BaTiO₃ matériau de base pour les condensateurs céramiques. Paris , 1994.
2. **Karima, Haddouf.** Etude structurale d'une solution solide(Na_{0.5}Bi_{0.5}) [(Ti_{0.8}Zr_{0.2})_{1-x}(Ni,Sb)_x]O₃. Université Mohamed Khider Biskra : Mémoire de Master, 2018.
3. **Kharief .A.** 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}] O₃. Université Mentouri , Constantine , Algérie : Mémoire de magistère, 2012.
4. **Kahoul, Fares.** Elaboration et caractérisation de céramiques PZT dopé et détermination de la frontière morphotropique (FMP). Université Mohamed Khider ,Biskra : thèse de doctorat, 2013.
5. **Benayad, Abdelmadjid.** matériaux monocristallins à forte activité élaboration, caractérisation et application. Institut National des Sciences appliquées de Lyon : thèse de doctorat, 2005.
6. **Huber, Christophe.** synthèse et caractérisation de nouveau matériaux ferroélectrique accordables pour applications hyperfréquences . université bordeaux : thèse doctorat des sciences chimiques, 2003.
7. **Benabdallah, Ferès.** Evolution des propriétés diélectriques,ferroélectriques et électromécaniques dans le système pseudo-binaire (1-x)BaTi_{0.8}Zr_{0.2}O_{3-x}Ba_{0.7}Ca_{0.3}TiO₃ / Corrélations structures et propriétés. France : Thèse de doctorat, 2013.
8. **Million, C.M.R.** Contributions à l'étude de procédés de réalisation de structures métal/PZT/métal sur silicium pour microsystèmes piézoélectriques. université de Lyon : thèse doctorat, 2003.
9. **Haussonne, J. M.** Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique. Presse Polytechniqueset universitaires romandes, 2002.

10. **Millon, C.** Contributions à l'étude de procédés de réalisation de structures métal/PZT/métal Sur silicium pour microsystemes piézoélectriques. INSA Lyon (France) : thèse doctorat en dispositifs de l'électronique intégrée, 2003.
11. **Benzebeiri, M. Doreir.** Synthèse, étude structural et caractérisations des céramiques PZT de type pérovskite $Pb_{1-x}Ca_x [(Zr_{0.53}, Ti_{0.47})_{0.75}Sb_{0.25}]O_3$.: Mémoire de Magister Université Mentouri de Constantine, 2012.
12. **Rebbah, A, H. ET.** Cristalochimie de quelques structures de l'état solide. Place Centrale de Ben Aknoun (Alger) : Office des publications universitaires 1, P36, (Novembre 1988).
13. **Lamia, Lebssisse.** Synthèse, étude structurale et morphologique des nouveaux matériaux en céramique. Université kadi merbah ,Ouargla : Mémoire de Master, 2017.
14. **Quignon, Sébastien.** Synthèse et caractérisations de couches minces de matériaux piézoélectriques sans plomb. l'Université de Valenciennes et du hainaut,Cambresis : Thèse de doctorat, 2013.
15. **Zvirgzds. J. A, Kapostin. P. P, Zvirgzde. J. V, Kruzina .T. V.** X-ray study of phase transitions in ferroelectric , *Ferroelectrics* 40, p 75-77, 1982.
16. **Nagata. H, Shinya. T, Hiruma .Y, Takenaka. T.** Piezoelectric properties of bismuth sodium titanate ceramics. *Ceramic Transitions* , p 213–221, 2004.
17. **Zhou .Z. H, Xue. J. M, W. Z. Li, Wang .J, Zhu .H, Miao. J. M, Phys. J.** Leakage current and charge carriers in $(Na_{0.5}Bi_{0.5}) TiO_3$ thin film , 642–648, 2005.
18. **Takenaka. T, Nagata. H, Hiruma .Y.** Phase Transition Temperatures and Piezoelectric Properties of $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$ -and $(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO_3$ -Based Bismuth Perovskite Lead-Free Ferroelectric Ceramics. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequenc.*
19. **Yan .H, Xiao. D, Yu. P, Zhu. J, Lin .D. G. Li,** The dependence of the piezoelectric properties on the differences of the A-site and B-site ions for $(Bi_{1-x}Na_x)TiO_3$ -based ceramics. *Materials & Design* , p 474–478,2005.

Chapitre II:
Techniques
expérimentales

II .1. Introduction

Ce chapitre expose en premier lieu les techniques de synthèse et de mise en forme employées lors de la préparation des céramiques de structure pérovskite. Il décrit ensuite les techniques de caractérisation physico-chimiques permettant d'explorer leurs propriétés chimiques, structurales, microstructurales. Les différentes techniques d'élaboration des poudres peuvent être classées en deux catégories : la synthèse par la méthode solide et la synthèse par la méthode liquide ou chimique (1).

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

II.2. La méthode céramique

Dans sa forme la plus simple, la méthode céramique consiste à chauffer le mélange de plusieurs solides (produits de départ) pour les faire réagir et former ainsi le produit désiré. Cette méthode est largement utilisée dans l'industrie et au laboratoire (2). 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.



Figure II.1: Organigramme de l'élaboration d'une céramique.

Une telle réaction ne se produit qu'à l'interface entre les grains des solides. L'élévation de la température accélère la réaction car la diffusion à travers le solide s'effectue plus rapidement qu'à température ordinaire. En dépit d'une utilisation très répandue, la simple méthode céramique présente plusieurs inconvénients (2) (3): Elle met en jeu de hautes températures qui nécessitent de grandes quantités d'énergie. La lenteur des réactions à l'état solide : le temps de réaction se mesure en heures, et le déroulement des réactions dépend largement du cycle thermique (vitesse d'échauffement et le temps de maintien). L'hétérogénéité de composition du produit final obtenu : souvent, connue sous le nom de fluctuation de composition ou la composition du produit final diffère de la composition voulue (stœchiométrie des réactifs). Afin d'éviter ces inconvénients et synthétiser un produit avec la composition désirée (dépourvu de fluctuation de composition), il est donc important que les matériaux de départ soient bien broyés pour réduire la taille des particules et qu'ils soient très bien mélangés pour avoir une surface de contact maximale et réduire la distance de diffusion des réactifs, et souvent, le mélange réactionnel est prélevé après une calcination préliminaire et rebroyé à nouveau pour renouveler les surfaces en contact et ainsi accélérer la réaction.

II.2.1. Les matières premières

Elles sont constituées d'oxydes, de carbonates, de nitrates, etc. Une poudre idéale peut être décrite comme étant formée de grains de petite taille, de forme régulière, avec une répartition de taille très étroite. Le problème principal concernant les matières premières de base, qui sont sous forme de poudres, est la difficulté d'évaluer les paramètres fondamentaux traduisant la réactivité du matériau (4).

II.2.2. Mélange et broyage

Le mélange des oxydes, appelés aussi précurseurs, se fait en milieu acétonique dans un bécher, l'étape d'homogénéisation de la poudre du mélange est réalisée par l'intermédiaire d'un agitateur magnétique, cela pendant deux heures de temps. Puis, la pâte obtenue, est séchée à 80°C dans une étuve pendant deux heures, devenue poudre, elle est alors broyée dans un mortier en verre pendant six heures. Le broyage permet d'obtenir des particules fines, ce qui favorise la réaction par diffusion solide /solide plus rapide. Le choix de l'acétone est basé sur le fait que celui-ci possède un point d'évaporation basse, ce qui facilite le séchage, et aussi car il ne réagit avec aucun produit du mélange. A l'aide d'une presse manuelle, la poudre obtenue est compactée sous forme de pastilles de 2g de masse, de diamètre fixe (11mm) et d'épaisseur variable selon la force appliquée (5).



Figure II. 2: Mortier utilisé pour le broyage.

II.2.3. Calcination

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

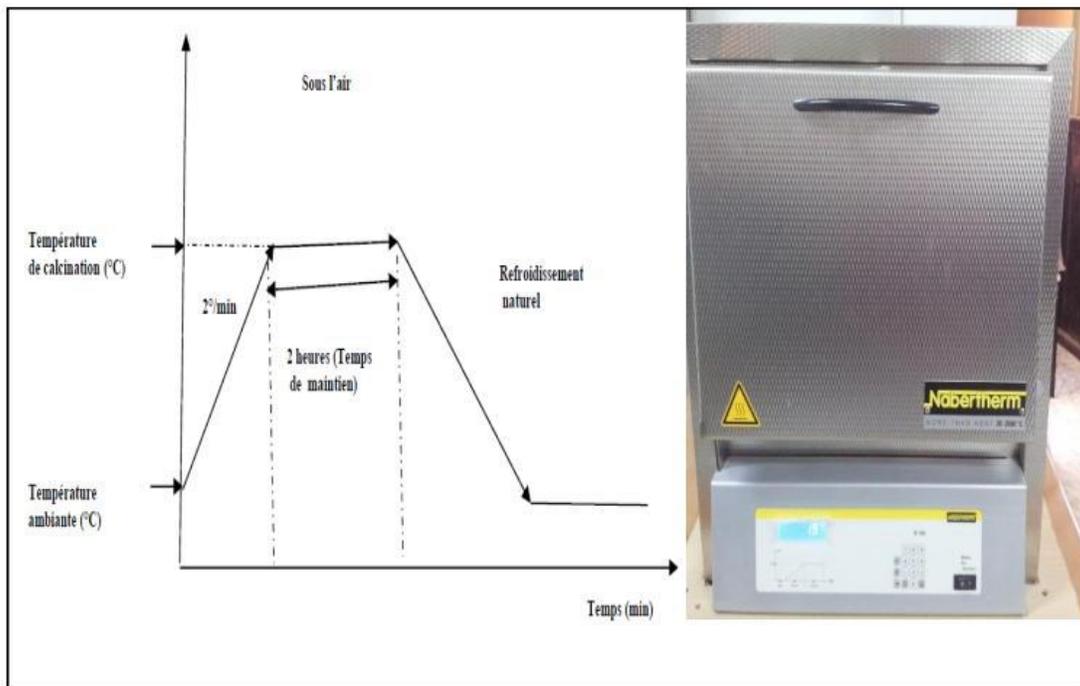


Figure II.3: Cycle thermique de calcination.

II.2.4. Rebroyage

Après le traitement thermique, la poudre est rebroyée afin de réduire la taille des grains, de l'homogénéiser et d'augmenter sa réactivité. La poudre est alors soumise à un traitement thermique à haute température, afin d'obtenir les phases recherchées (6).

II.2.5. Mise en forme

La mise en forme des échantillons est faite sous pression uniaxiale de la poudre de 1,1g de poids à 3500Kg/cm^2 en utilisant une presse hydrostatique (figure II.3), les échantillons prennent alors des formes cylindriques de diamètre fixe (13 mm) et d'épaisseur variable selon la force appliquée.

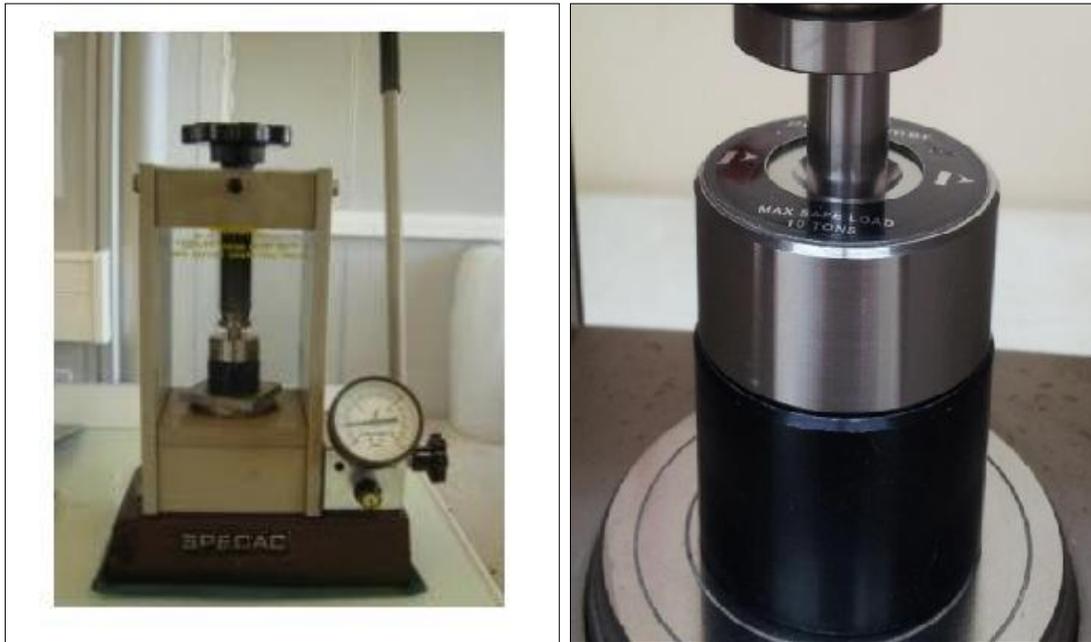


Figure II.4: La presse hydrostatique utilisée pour la préparation des pastilles.

II.2.6. Frittage

Ce traitement thermique a pour but de terminer la formation de la phase cristalline et de permettre la densification de la céramique. Cette opération consiste à chauffer le matériau à haute température mais au-dessous de la température de fusion. Il s'agit de faire croître des liaisons entre les grains, ce qui se traduit par une consolidation et une diminution du volume (5). Le phénomène de frittage conduit, grâce à des phénomènes de diffusion, à la consolidation et à la densification d'un compact granulaire sous l'effet d'un traitement thermique. Au cours de ce processus, les mécanismes engagés tendent à diminuer l'enthalpie libre du système. Cette diminution se traduit essentiellement par une réduction de l'énergie de surface (surface libre des

particules puis surface des pores). De ce fait, le frittage résulte d'abord en la formation de zones de raccordement (appelées ponts ou cous) entre les particules, puis en la disparition progressive de la porosité résiduelle (7). Le frittage représente la dernière et importante étape de l'élaboration de la céramique. Dans l'industrie, le but pratique du frittage est l'obtention, à la température la plus basse possible d'un matériau polycristallin ayant des dimensions géométriques et une microstructure contrôlées (8).

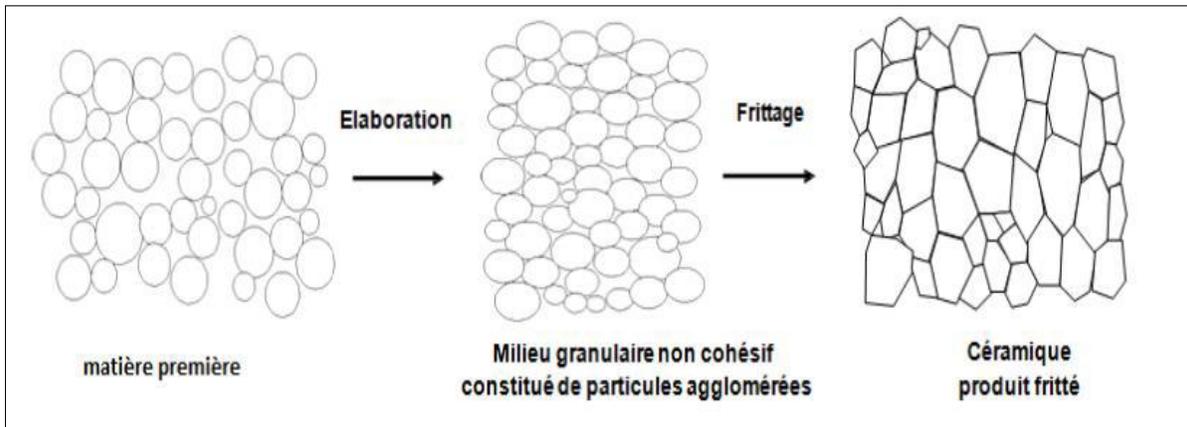


Figure II. 5: Représentation schématiques du processus de fabrication de la céramique.

II.3. Les méthodes de caractérisation

II.3.1. La diffraction des Rayons X

Cette analyse permet d'obtenir un certain nombre d'information sur les caractéristiques structurales telles que les phases en présence, leur proportion et leur structure cristalline. Le terme poudre signifie simplement que le faisceau incident tombe sur un ensemble de cristallites, orientées aléatoirement, suffisamment nombreuses pour que toutes les orientations soient réalisées. L'échantillon est plan, son plan de référence passe par l'axe du diffractomètre et peut tourner autour de cet axe à une vitesse angulaire constante et réglable ω . La fente (F) d'entrée d'un compteur se déplace sur le cercle (c) à une vitesse 2ω . Les mouvements sont réglés de telle façon que si l'angle d'incidence du faisceau sur l'échantillon est nul, la source (S), l'axe (C) et la fente (F) se trouvent rigoureusement 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 2θ (9), (10) . Lorsque l'angle d'incidence θ correspond à un angle de Bragg pour la longueur d'onde fixée, on enregistre un pic de diffraction dont on mesure l'intensité. La méthode de poudre fournit une série de couples (θ, I) , la longueur d'onde étant connue, on peut donc convertir directement l'angle θ en distance inter réticulaire (11) par la formule suivante :

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

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

n : Nombre entier.

θ : Angle de diffraction.

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

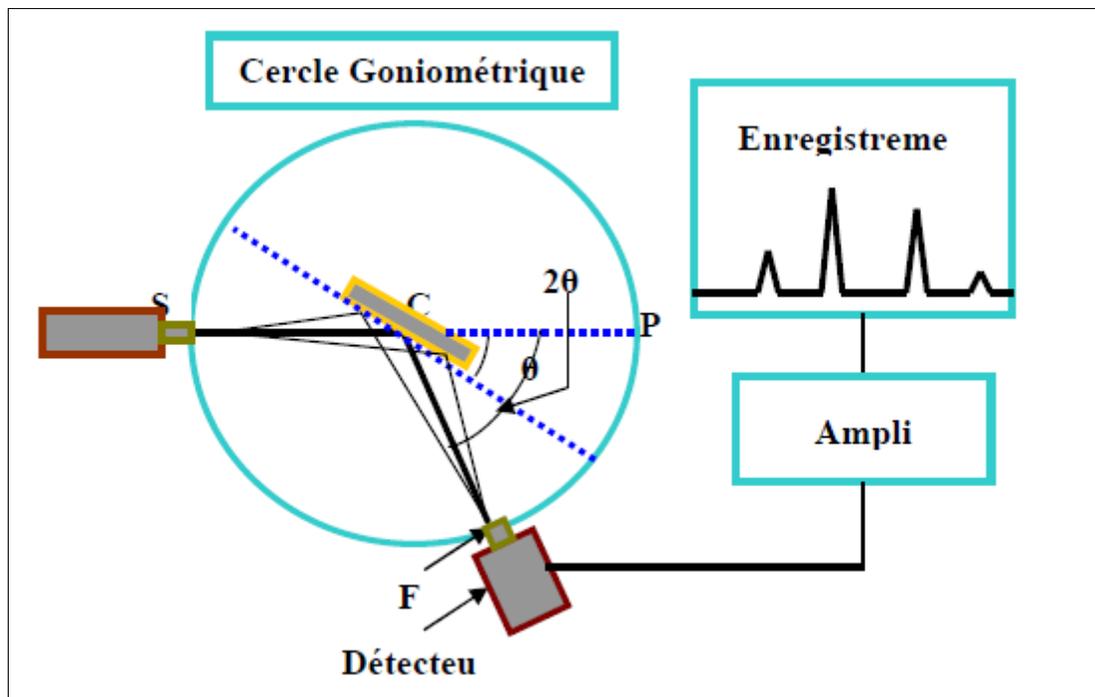


Figure II. 6: Plan simple de DRX.

Dans la figure II.6, Le rayon diffracté est transmis sous forme de signal qui est amplifié et enregistré sous Forme d'un diagramme $I = f(2\theta)$.

II.3.1.1. L'appareillage

L'appareil utilisé pour la diffraction des rayons X est un diffractomètre en poudre de type Miniflex600 qui est située dans le laboratoire de physique des couches minces à l'université Mohamed Khider Biskra en utilisant le rayonnement $K\alpha$ d'une anticathode en cuivre dont la longueur d'onde $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ et il fonctionne sous tension de 40 kV et un courant de 0.04A. Les profils des raies seront mesurés à l'aide d'un système automatique de comptage point par point avec un pas de 0.02° pendant un temps de comptage de 2 secondes sur un domaine angulaire compris entre $10^\circ - 90^\circ$.



Figure II.7: Diffractomètre de type Miniflex600.

II.3.2. Spectrométrie Infrarouge FTIR (Fourier Transformed Infrared Spectroscopy)

La spectrométrie IR est une technique de caractérisation qui étudie des phénomènes d'absorption en infrarouge dans les solides inorganiques, permet d'identifier certains groupements ainsi donne des informations structurales à partir de leurs propriétés vibrationnelles. En effet, le rayonnement infrarouge excite des modes de vibration (déformation, élongation) spécifiques et caractéristiques des liaisons chimiques, la comparaison entre le rayonnement

incident et celui transmis par l'échantillon permet de déterminer les espèces chimiques qu'il contient (12).



Figure II.8: Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier FTIR.

II.3.3. Analyse par MEB

Les micrographies de nos échantillons sont réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type TESCAN (VEG A3) du laboratoire des rayons X de l'université de Biskra. Il est piloté par un ordinateur grâce à un logiciel d'exploitation. Ces analyses ont pour but d'étudier la morphologie de nos échantillons à la température de calcination et frittage.

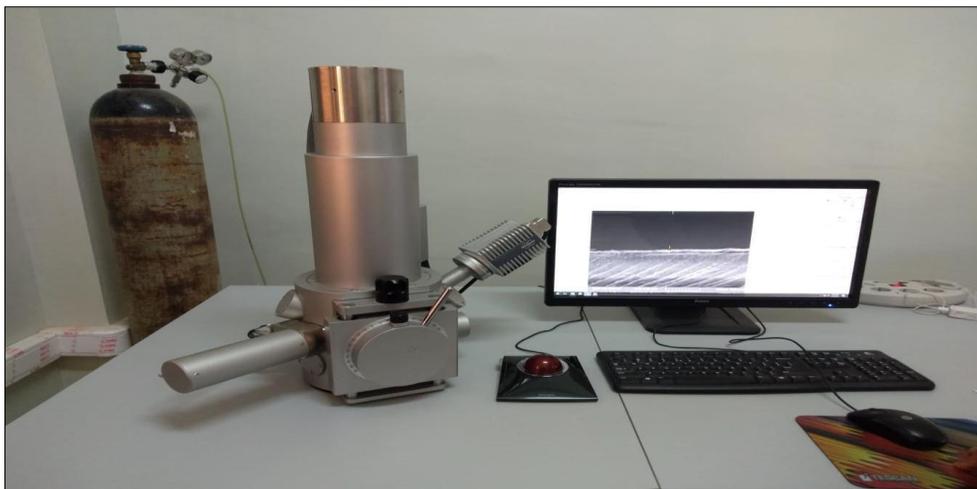


Figure II.9: Le microscope électronique à balayage de type TESCAN (VEG A3).

II.3.3.1. Principe d'obtention des micrographes

L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir une image topologique ou chimique de l'échantillon. C'est une technique basée sur la détection des électrons secondaires récoltés par bombardement de l'échantillon. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon, et les électrons réfléchis sont collectés par un détecteur, le signal ainsi obtenu est transformé en un point lumineux sur l'écran d'un tube à rayons cathodiques, la brillance de ce point dépend de l'intensité du signal détecté, et sa position sur l'écran correspond à celle du point frappé par le faisceau d'électrons (13) (14) (**figure II.11**). La figure II.11 est une coupe schématique d'un microscope électronique à balayage. L'ensemble des éléments permettant d'obtenir un faisceau d'électrons focalisé au niveau de l'échantillon constitue la colonne électronique (15).

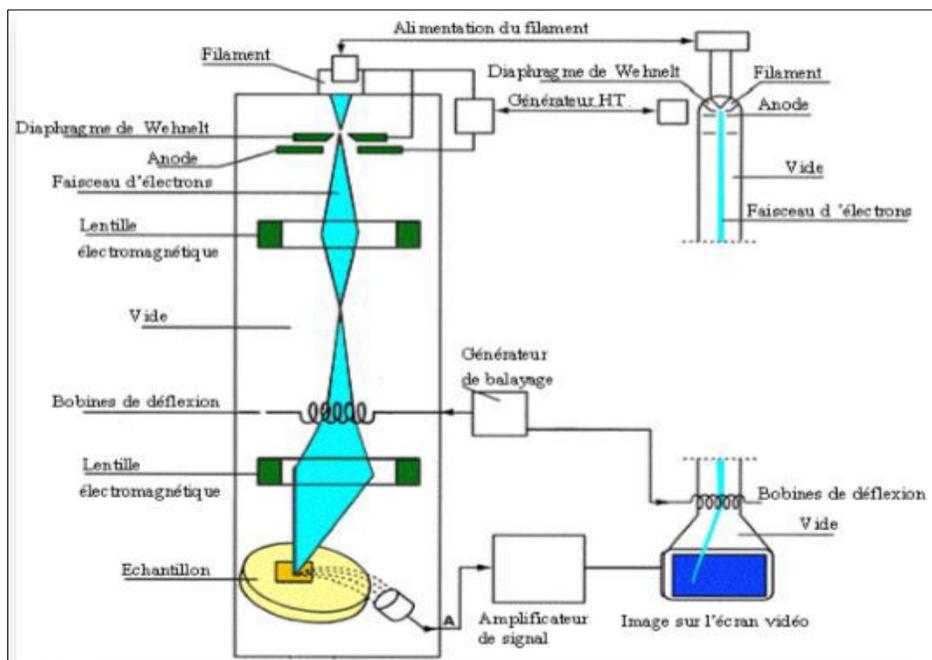


Figure II.10: Schéma du MEB.

II.3.4. Mesure de la densité

L'étude de la densité est nécessaire afin d'optimiser la température de frittage optimale. La qualité du matériau augmente avec l'augmentation de la densité et celle-ci augmente avec l'augmentation de la température de frittage (16). La température optimale de frittage est

déterminée à partir du diagramme de la densité en fonction de la température, $d = f(T)$. La densité maximale correspond au produit de meilleure qualité. La densité des pastilles frittées est déterminée à partir des mesures géométriques (diamètre et épaisseur) sur chaque pastille frittée à températures 1150°C, à l'aide d'un pied à coulisse. La densité (d) est calculée par la formule:

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

Où

m : Masse du pastille (g).

θ : Diamètre du pastille (cm).

e : Epaisseur du pastille (cm).



Figure II.11: Palmer électronique (Personnelle).

Bibliographie

1. **Bounab, K.** Elaboration, caractérisation et étude des propriétés diélectriques d'une solution solide de type PZT. Thèse de doctorat ,Univ. biskra, Algérie , 2015.
2. **Hiremath .B. V, Kingon. A. I. and Biggers .J. V.** Reaction sequence in the formation Lead Zirconate-Lead Titanate solid solution. J. Am. Ceram. Soc66 , p. 790-793,1983.
3. **Ohno .T, Takahashi .M and Tsubouchi. N.** Perovskite formation process in Pb(Ti, Zr)O₃ Ceramics containing SiO₂. Vol 20, No5 : Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, p. 154 – 160,1973.
4. **Guiffard, B.** Elaboration et caractérisation des céramiques ferroélectriques de type PZT fluorés. INSA de Lyon : Thèse doct, 1999.
5. **Kahoul, F.** Elaboration et caractérisation de céramiques PZT dopé et détermination de la frontière morphotropique (FMP) . Biskra, Algérie : thèse de doctorat, Université Mohamed khider, 2013.
6. **Aydi, A.** Elaboration et caractérisation diélectriques de céramique ferroélectrique et/ou relaxeur de formule SnO₃- NaNbO₃ (M=Ba, Ca). de doctorat, université Bordeaux 1 , 2005.
7. **Bravo, A.C.** Elaboration de céramiques transparentes de Yb:Sc₂O₃ pour applications Claser. France : thèse de doctorat, Université de Limoges, 2008.
8. **Abba, M.** Synthèse, caractérisation et étude Des propriétés Piézo-électriques des céramiques de type PZT: Pb_{1-y}La_y [Zr_xTi_z (Mo_{1/3} In_{2/3})_{1-(x+z)}]_{1-y/4} O₃. Université Mohamed Khider, Biskra, Algérie : thèse de doctorat, 2013.
9. **Ben amor, L.** Détermination des propriétés diélectriques et piélectriques des céramiques : xPbZrO_{3-y}PbTiO_{3-z} Pb(Fe_{1/5},Ni_{1/5},Nb_{3/5})O₃. Université de Biskra : Thèse de Magister, 2005.
10. **Eberhart, J. P.** Analyse structurale et chimique des matériaux. Dunod, Paris , 1997.
11. **George, J. L. Martin and A.** Caractérisation expérimentale des matériaux II. presses polytechniques et universitaires Romandes , 1998.

Bibliographie

12. **Depero .L. E, Sangaletti .L, Parmigiani. F, Giulotto .E and Rollandi. L.** Structural modeling based on the oxyg en sublattice features in the Perovskite family, Material Research Society Symposium -Proceedings. p. 461-466,1997.
13. **Khachane, M.** Étude des matériaux ferroélectriques céramiques et couches minces à base deniobates alcalino-terreux) et multicouches ferroélectriques-catalytiques pour capteur de gaz. Toulon : thèse de doctorat, 2007.
14. **Lynch, J.** Analyse Physico-Chimique des catalyseurs industriels : Manuel pratique de caractérisation. Cambridge , p. 133- 136,2001.
15. **Necira, Z.** Etude structurale et physique des céramiques à base d'oxyde de type PZT. Université de Biskra : Thèse de Magister, 2005.
16. **Makhloufi, R.** Thèse de Magister. Université de Biskra, 2000.

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

III.1. Introduction

Après la présentation des méthodes principales d'élaboration et de caractérisation des Céramiques dans le chapitre précédent. Dans ce chapitre nous exposerons les protocoles expérimentaux de synthèse de la phase pérovskite de la solution solide ($\text{Bi}_{0.5-x}\text{Gd}_x, \text{Na}_{0.5}$)

$[\text{Ti}_{0.9}(\text{Zn}_{1/3}, \text{Nb}_{2/3})_{0.1}] \text{O}_3$ et les différents résultats des mesures structurales et morphologiques obtenus par diffraction des rayons x, le microscope électronique à balayage et spectroscopie Infrarouge.

III.2. Synthèse

III.2.1. Les produits de départ

On a utilisé la méthode céramique (synthèse par voie solide) pour préparer la solution solide ($\text{Bi}_{0.5-x}\text{Gd}_x, \text{Na}_{0.5}$) $[\text{Ti}_{0.9}(\text{Zn}_{1/3}, \text{Nb}_{2/3})_{0.1}] \text{O}_3$ Dans notre étude les céramiques de type BNT ont été synthétisées à partir d'un mélange d'oxydes et de carbonate . Les composés de départ sont des produits commerciaux : Bi_2O_3 , Na_2CO_3 , TiO_2 , ZnO , Nb_2O_5 , Gd_2O_3 . Le tableau ce dessous résume les caractéristiques des produits de départ.

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

Produits de départ	Degré de Pureté (%)	Masse molaire (g/mole)	Les ions
Bi_2O_3	99	465.96	Bi^{3+}
Na_2CO_3	99.8	105.98	Na^+
TiO_2	99	79.88	Ti^{4+}
ZnO	99	81.38	Zn^{2+}
Nb_2O_5	99.5	233.81	Nb^{5+}
Gd_2O_3	99	362.50	Gd^{3+}

La fabrication des céramiques se fait en plusieurs étapes comme en peut voir sur l'organigramme de **la figure III.1**

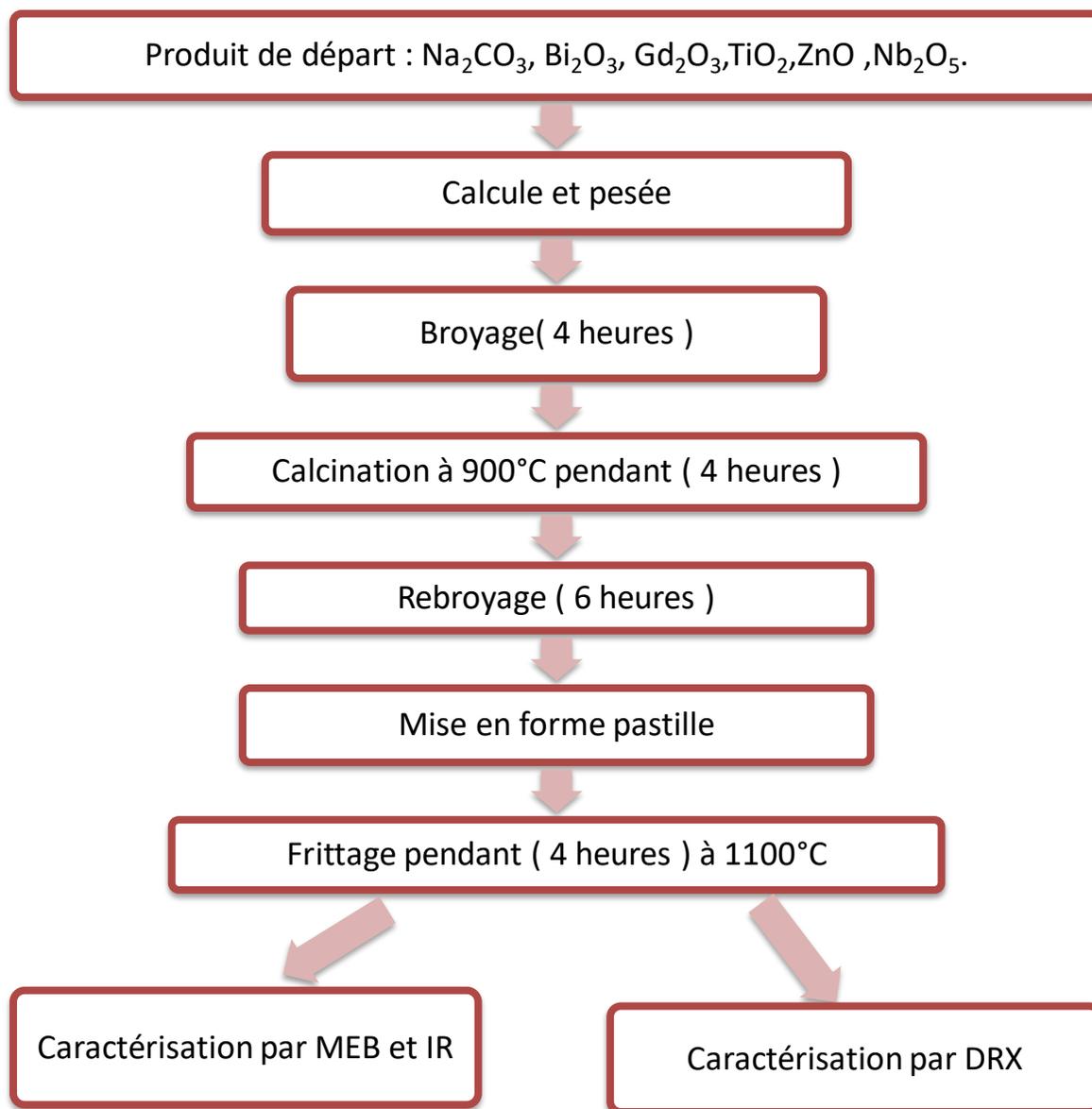


Figure III.1: Les étapes de préparation et de caractérisation de la solution solide.

III.2.2. Préparation des échantillons

Les poudres ont été élaborées par voie solide. Ce procédé présente l'avantage d'être facile à mettre en œuvre et peu coûteux. Il consiste à faire réagir, à haute température, un mélange d'oxyde des éléments du matériau à élaborer. Cette technique se fait en 5 étapes principales :

III.2.2.1. Mélange et broyage

Les oxydes et les carbonates nécessaires à la synthèse d'un mélange d'environ 10g sont pesés suivant les quantités stœchiométriques, prévues par l'équation de réaction, à l'aide d'une balance électronique.

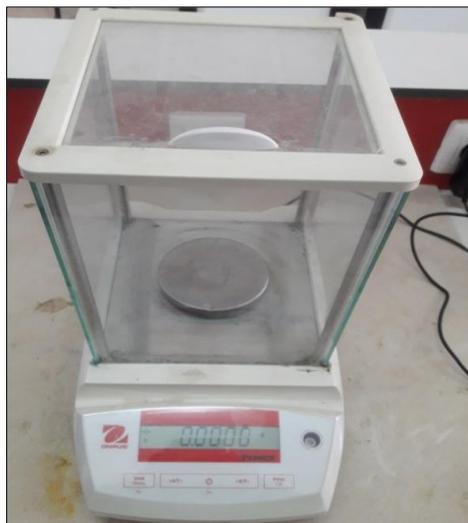


Figure III.2: Balance électronique (Personnelle).

En suite le précurseur est broyé dans un mortier en porcelaine pendant six heures de temps (**figure III.3**). Cette opération a pour but de favoriser l'homogénéité du mélange pour obtenir une poudre de granulométrie la plus fine possible.



Figure III.3: Mélange et broyage des échantillons dans un mortier.

III.2.2.2. Calcination

La poudre est calcinée à 900°C pendant 4 heures dans un four (N-Abbertherm-D) programmable et sous une atmosphère ambiante (**figure III.5**) avec une vitesse de montée de la température qui vaut de 2°C/min jusqu'à une température maintenue constante pendant quatre heures. Le refroidissement des matériaux obtenus se fait lentement.



Figure III.4: le four programmable.

III.2.2.3. Rebroyage

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



(a) Avant le rebroyage . (b) après le rebroyage.

Figure III.5: l'effet de rebroyage.

III.2.2.4. Mise en forme

La mise en forme a été réalisée par pressage uni axiale (Figure III.5) de nos poudres ayant une masse de 1.2g pour former des pastilles. Le cycle de pressage se résume en une montée contrôlée en pression jusqu'à 3000kg/ cm².



Figure III.6: la presse utilisée pour la préparation des pastilles.

III.2.2.5. Frittage

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

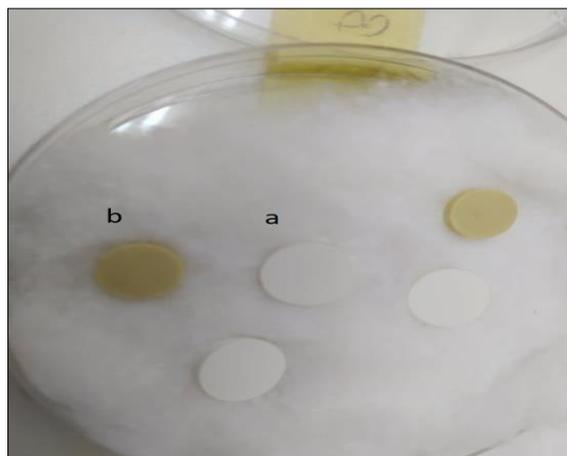


Figure III.7: (a) pastille avant le frittage. (b) pastilles après le frittage.

III.3. Résultats et discussions

III.3.1. Etude morphologique des céramiques

III.3.1.1. La densité

La densité des échantillons est étudiée en fonction de la composition $d=f(X)$. Cette étude a pour but de déterminer la densité maximale à la température de frittage 1100 °C.

❖ Evolution de la densité en fonction de la composition X :

La variation de la densité des échantillons en fonction de la composition pour la température de frittage 1100°C est illustrée sur la figure III.8.

Il est clair d'après cette figure la densité augmente, avec l'augmentation de la composition.

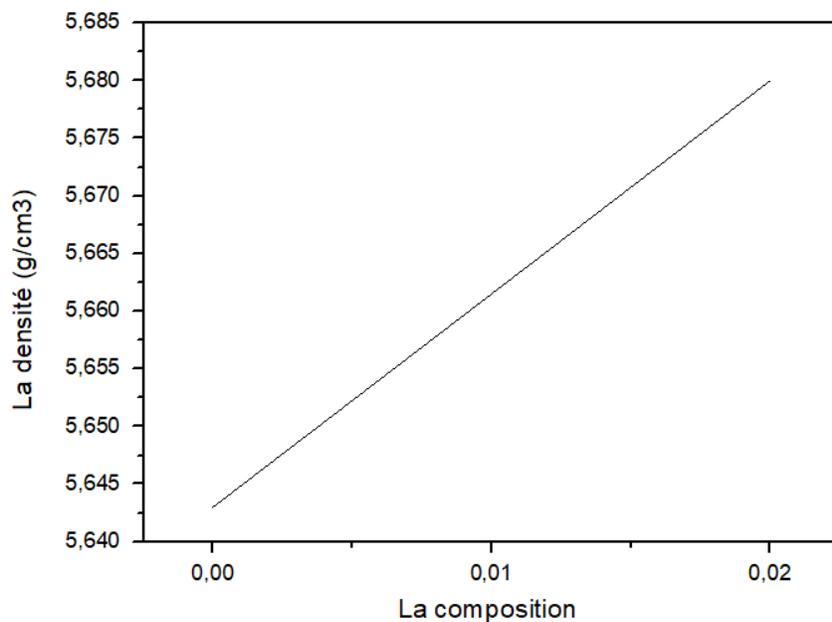


Figure III.8: Evolution de la densité en fonction de la composition.

III.3.1. 2 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

❖ Taille des grains

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.

La figure III.9 présente les photographies prises par le microscope électronique à balayage (MEB) pour les compositions dopées par (Gd) à la température de frittage 1100°C.

A première vue, les échantillons semblent homogènes. La taille moyenne des grains diminue avec l'augmentation de la composition de 1.243 μm pour la céramique avec $X_1=0,00$, à 1.055 μm pour $X_2=0.02$.

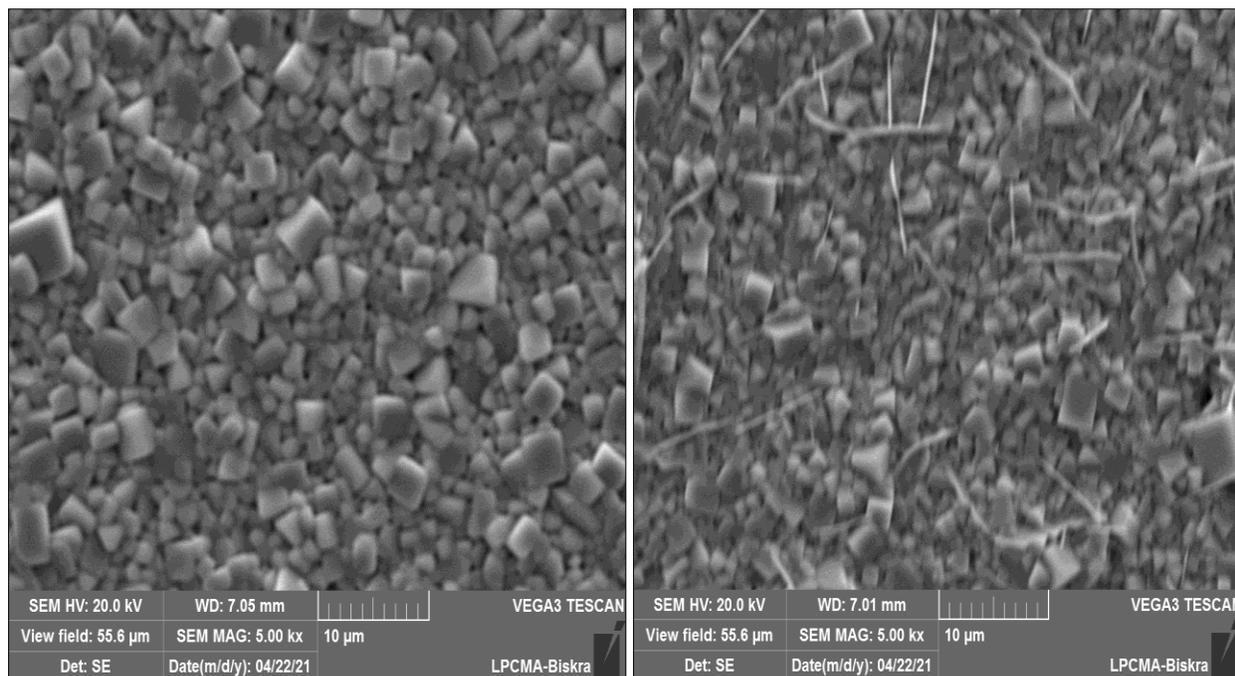
La composition x_1 .La composition x_2 .

Figure III.9: Les photographies des compositions dopée par (Gd) à la température de frittage 1100°C ($X_1=0$, $X_2=0.02$).

III.3.2. Etude structurale des céramiques

III.3.2.1 Analyse des phases par IR

L'échantillon a analysée a été conditionné sous forme de dispersion dans une pastille de KBr (environ 1 mg d'échantillon et de 200 mg de KBr). Traité de température ambiante les longueurs d'ondes étudiées dans cette appareil sont comprises entre 4000 cm^{-1} et 500 cm^{-1} .

La figure III.9, présente le spectre d'absorption infrarouge de la poudre frittée à 1100°C, pendant 4h ($X=0$; 0.02).

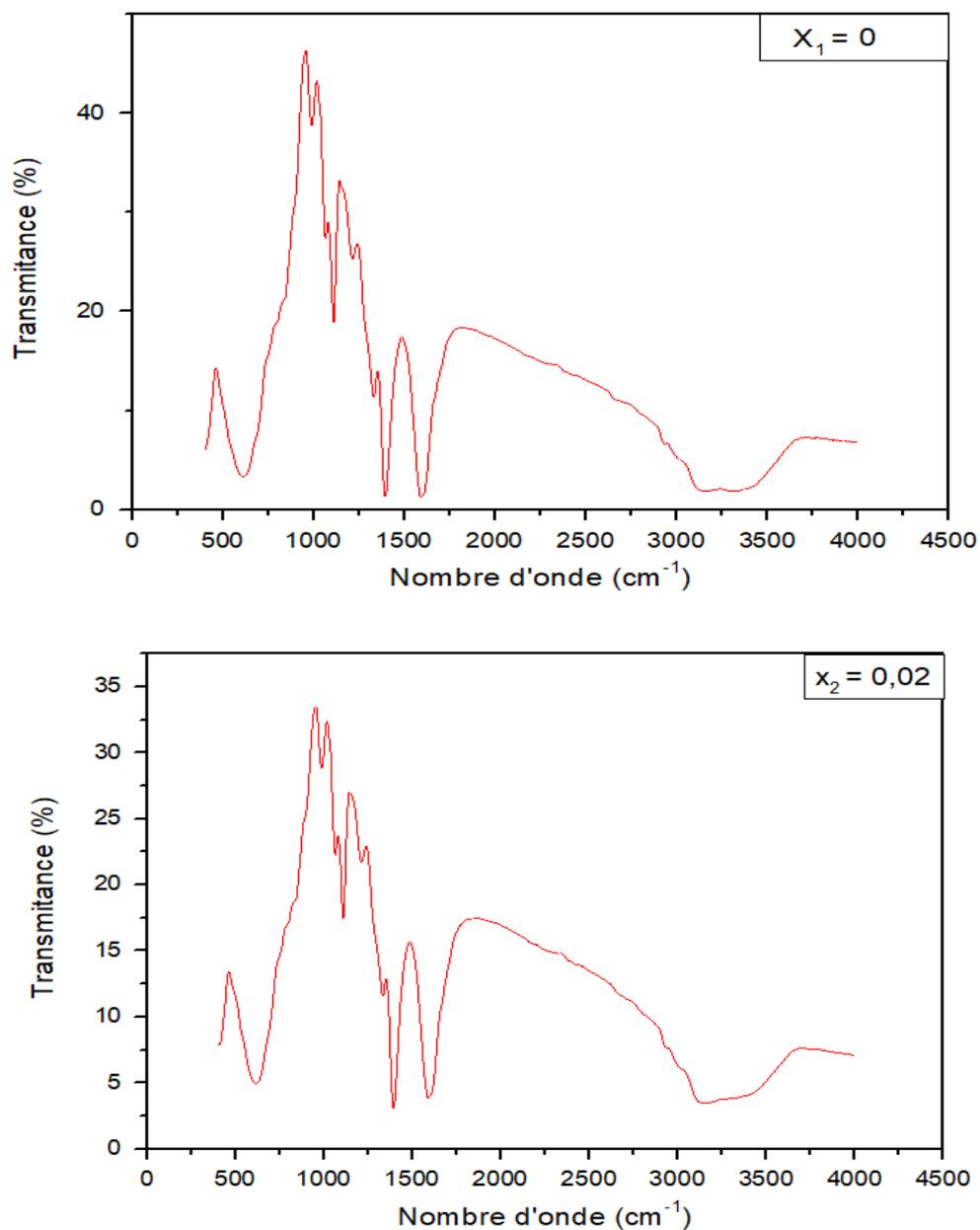


Figure III.10: Spectre d'absorption IR pour les différentes compositions NGBTZN frittée à 1100°C.

Dans les spectres on remarque l'existence des bandes de vibration qui sont :

- ❖ Une bande d'absorption entre $[460 \text{ cm}^{-1} - 680 \text{ cm}^{-1}]$ qui est caractéristiques à la vibration de la liaison métal-oxygène pour la structure pérovskite (1).
- ❖ La présence de la bande d'absorption à 1400 cm^{-1} est attribuée à des espèces de surface carbonatées, présentés à la surface de la pastille. L'origine de cette contamination est probablement la pollution en hydrocarbures de l'atmosphère.
- ❖ On observe une bande aux alentours entre $[2800 \text{ cm}^{-1} - 3600 \text{ cm}^{-1}]$ peut être attribué à la bande de vibration de l'eau (O-H) (2).

III.3.2.2 Caractérisation des poudres NGBTZN frittées par DRX

L'indexation de la plupart des raies de ces compositions de fait sur la base des paramètres d'une maille cubique et monoclinique isotope de $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (**Figure III.11 III.12**).

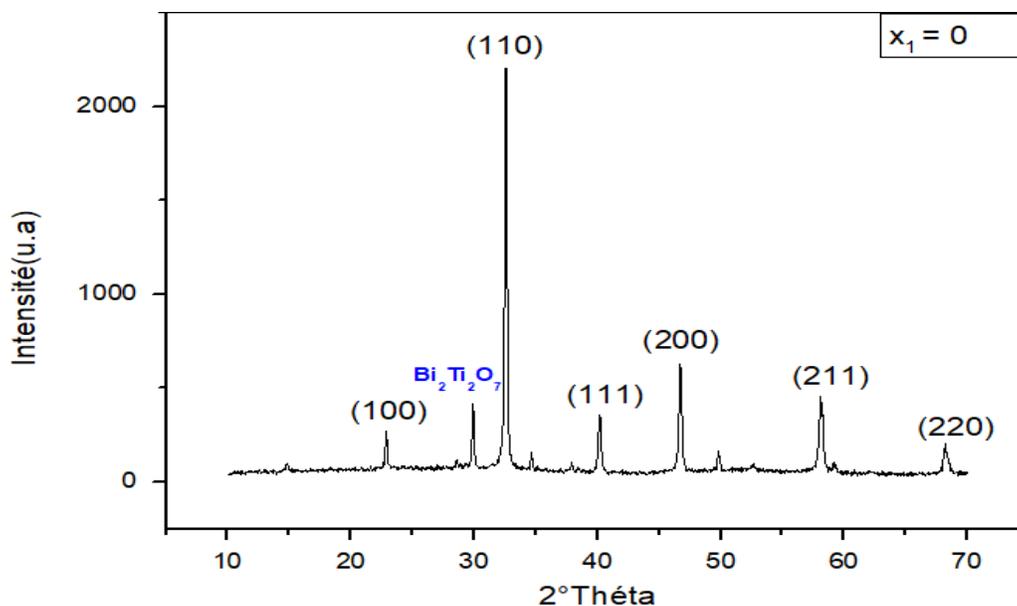


Figure III.11: Diffractogramme de l'échantillon $X_1=0$ frittée à 1100°C .

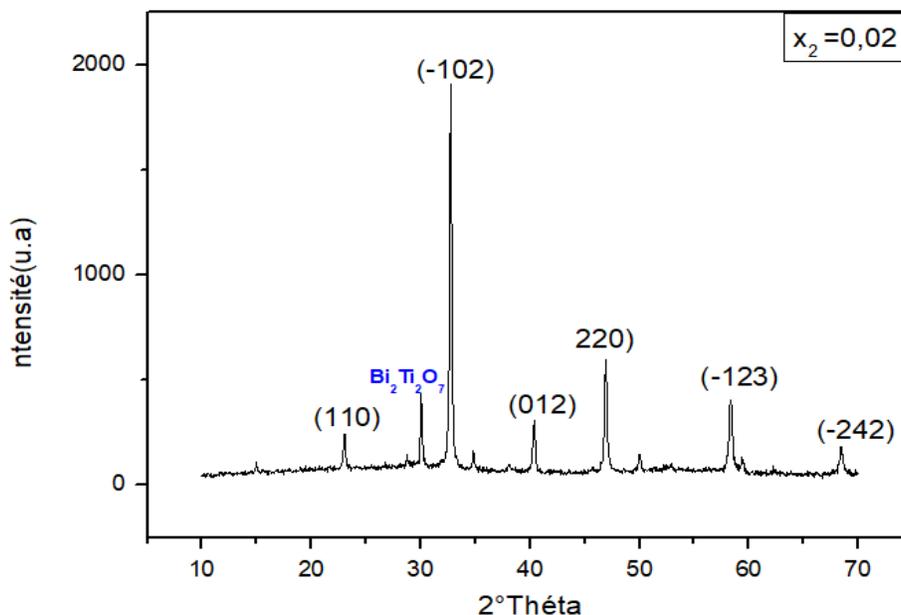


Figure III.12: Diffractogramme de l'échantillon $X_2=0.02$ frittée à 1100°C .

Dans les intervalles angulaires 2θ : [21-22] et [40-46] on observe les pics correspondants à la phase pérovskite et elles sont aussi d'une symétrie cubique pour la 1^{er} composition de fiche ASTM (01-089-3109) et monoclinique pour la 2^{ème} composition de fiche ASTM (00-046-0001). La présence d'une phases secondaire très faible qui correspond à l'oxyde $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ dans les deux compositions de fiche ASTM (98-009-9437) d'après le logiciel X'Pert highScor.

III.3.2.3. Evolution des paramètres de maille en fonction de la composition

Dans la phase cubique on sait que ($a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), et dans la phase monoclinique on sait que ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$ et $\beta = 120^\circ$) selon le logiciel celref nous pouvons calculer les paramètres de maille et les volumes.

- Les tableaux ci-dessous résument ces paramètres, et le volume pour chaque échantillon.

Tableau III.2: Les paramètres de la maille cubique et leur volume.

X	Système cubique		
	$a = b = c$ (Å)	$\alpha = \beta = \gamma$ (°)	Volume de maille (Å ³)
0	3.8869	90	58.72

Tableau III.3: Les paramètres de la maille monoclinique et leur volume.

X	Système monoclinique					
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha = \gamma$ (°)	β (°)	Volume de maille (Å ³)
0.02	5.553	6.675	5.523	90	120	176.22

Bibliographie

1. **Doreir .B.** synthès, étude structural et caractérisation des céramiques PZT de type pérovskite $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x[(\text{Zr}_{0.33}\text{TiO}_{0.43})_{0.75}\text{Sb}_{0.25}]\text{O}_3$ Mémoire de magister. Université de Constantine , 2012.
2. **Zhang .M, Wang .X. D, Wang. F. M, Vilanirho. I. M., Li .W. C.** Preparation and ferroelectric properties of PZT fibers. ceramics international , 31(2), P. 281-286,2005.

Conclusion générale

Conclusion générale

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

Au cours de cette étude, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et la caractérisation des céramiques de type NGBTZN dopée avec le gadolinium.

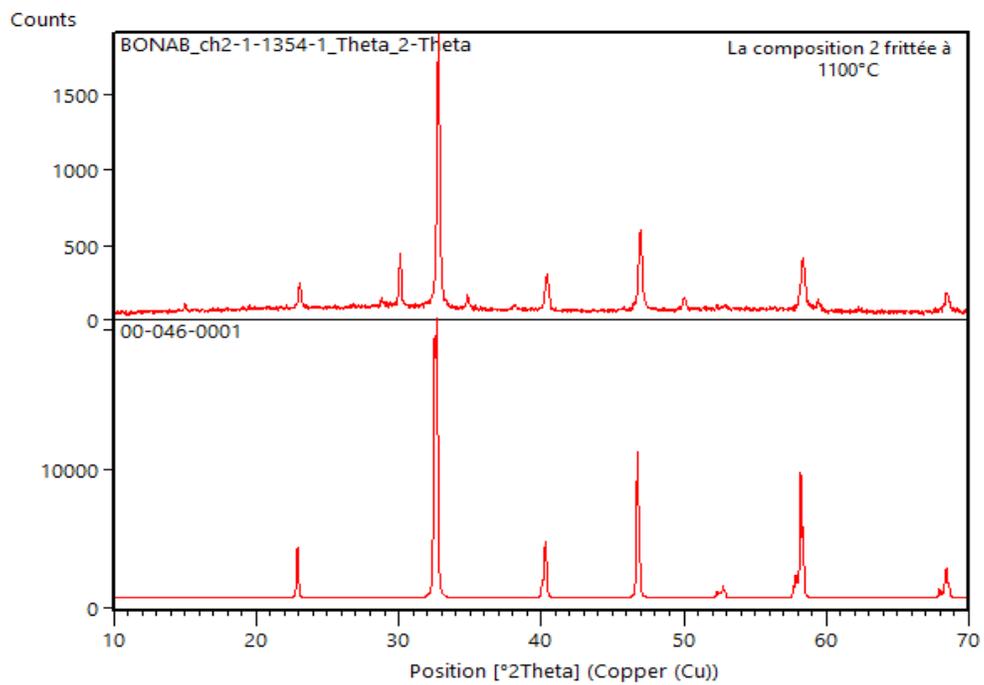
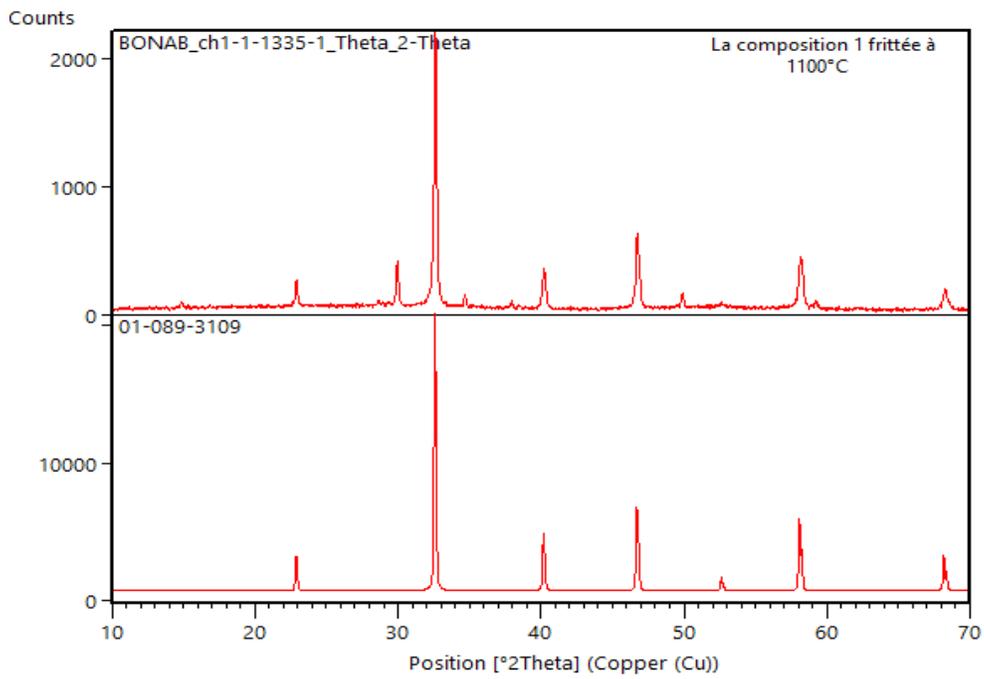
La synthèse des poudres des compositions étudiées a été réalisée par la méthode céramique leur étude a été menée par diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge transformée de fourrier (IR, TF), et la microscopie électronique à balayage (MEB).

Les résultats obtenus peuvent être résumés comme suit :

- ❖ L'effet de la composition sur la densité, la composition avec $X_2=0.02$ correspond à la valeur maximale de la densité 5.680 g/cm^3 , donc l'échantillon est plus dense.
- ❖ De point de vue morphologique le dopage par le gadolinium favorise la décroissance de la taille des grains.
- ❖ L'analyse infrarouge (IR) pour les différentes compositions frittées à 1100°C montre la présence d'une bande de vibration entre $[460\text{cm}^{-1} - 680\text{cm}^{-1}]$ caractéristique de la liaison métal-oxygène de la structure pérovskite.
- ❖ Nous avons montré à partir des diagrammes DRX l'existence de phase pérovskite avec la symétrie cubique pour la 1^{er} composition et monoclinique pour la 2^{ème} composition avec la présence d'une phase secondaire très faible pour l'ensemble des échantillons frittés à 1100°C .

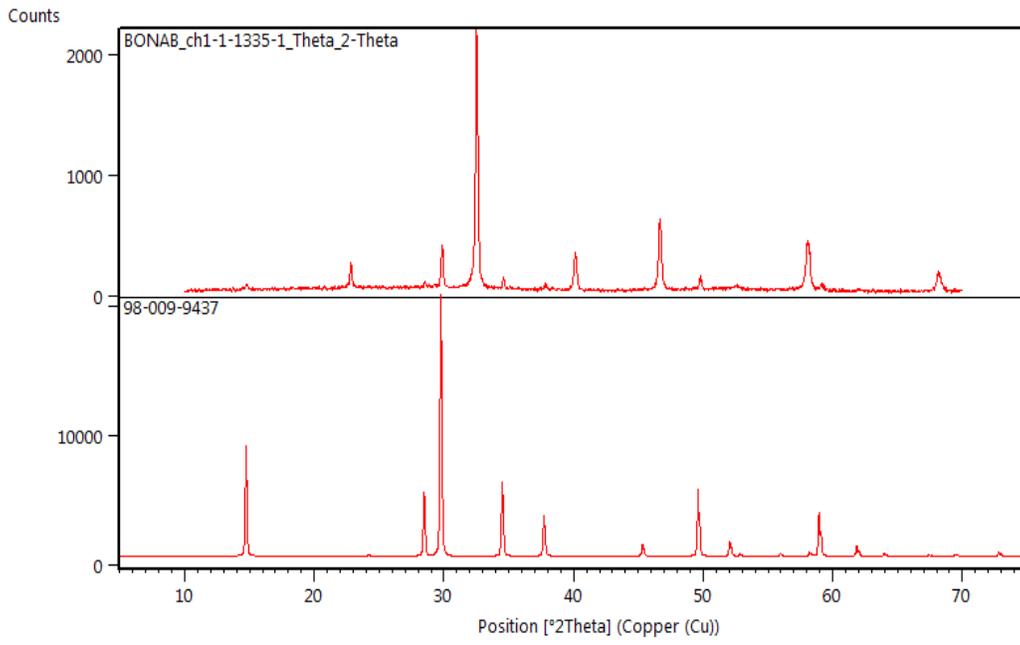
Annexe

Annexe

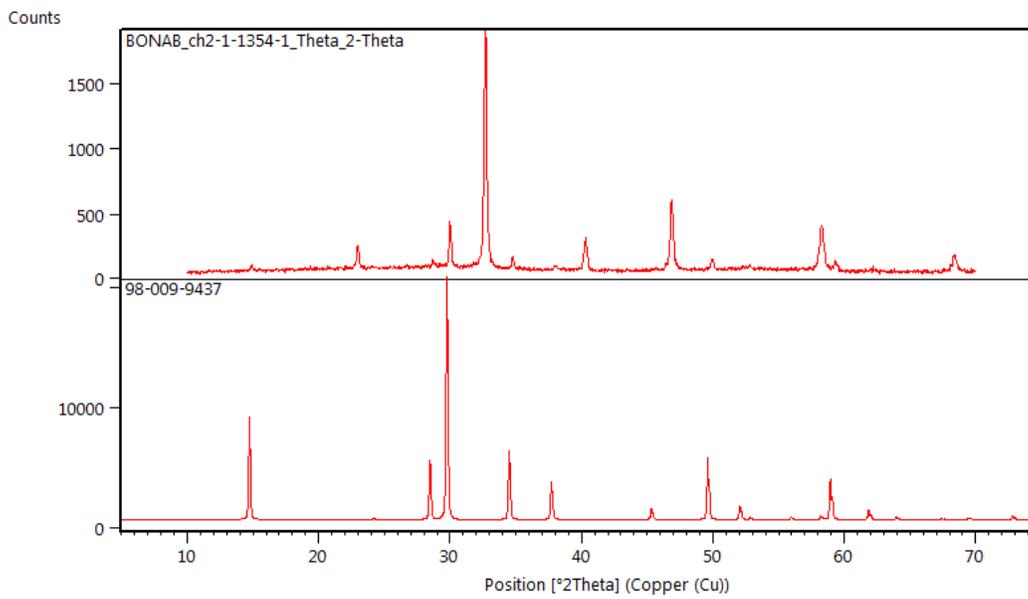


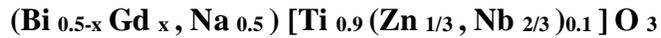
Les phases secondaires

$X_1=0$



$X_2=0.02$



X₁=0

Final values : (Standard errors on 2nd line)

Zero	Lambda	a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
0.000	1.54190	3.8869	3.8869	3.8869	90.00	90.00	90.00	58.72
0.0000	0.00000	0.0008	0.0000	0.0000	0.000	0.000	0.000	0.013

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
---	---	---	----------	---------------	-----------	-------

0	0	1	22.8877	22.8877	22.8806	0.0071
0	1	1	32.5881	32.5881	32.5807	0.0074
1	1	1	40.1947	40.1947	40.1863	0.0084
0	0	2	46.7390	46.7390	46.7434	-0.0044
2	1	1	58.1517	58.1517	58.1363	0.0154
2	0	2	68.2316	68.2316	68.2514	-0.0198

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/(Nref-Npar) : 0.0128

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/Nref : 0.0117

$X_1=0$

Name and formula

Reference code: 3109-089-01

Compound name: Sodium Bismuth Titanium Oxide
ICSD name: Sodium Bismuth Titanium Oxide

Empirical formula: $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{O}_3\text{Ti}$
Chemical formula: $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$

Crystallographic parameters

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

a(?): 3,8900
b(?): 3,8900
c(?): 3,8900
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm³): 5,98
Volume of cell (10⁶ pm³): 58,86
Z: 1,00

RIR: 9,38

Subfiles and quality

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

Comments

ICSD collection code: 043769
 Creation Date: 1970/01/01
 Modification Date: 1970/01/01
 ICSD Collection Code: 043769
 Test from ICSD: No R value given
 Test from ICSD: At least one TF missing. Physical-chemical investigation of the formation of complex ferroelectrics with perovskite structure. c b a (PM3-M). ABX3 .

References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12 ++*
 Structure: *Agranovskaya, A.I. „Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz(1960) ,1275 ,24 ,.*

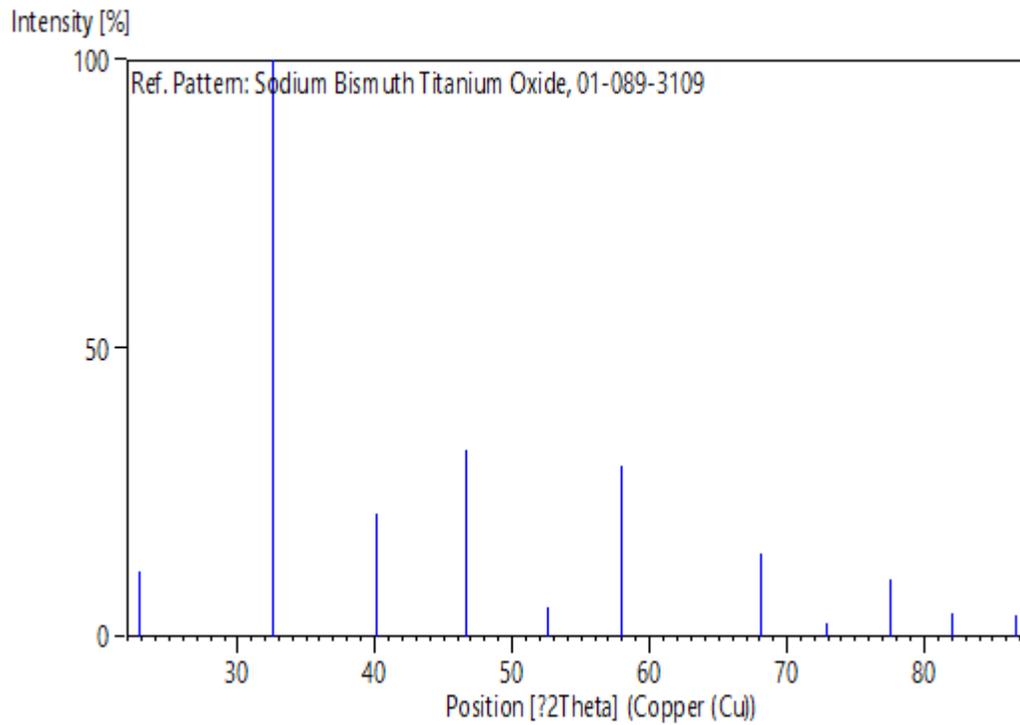
Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I	[%]
11,4	22,842	3,89000	0	0	1	1	
100,0	32,526	2,75065	0	1	1	2	
21,4	40,117	2,24589	1	1	1	3	
32,5	46,662	1,94500	0	0	2	4	
5,2	52,564	1,73966	0	1	2	5	
29,5	58,031	1,58809	1	1	2	6	
14,5	68,124	1,37532	0	2	2	7	

Annexe

2,3	72,891	1,29667	1	2	2	8
9,9	77,540	1,23013	0	1	3	9
4,1	82,106	1,17288	1	1	3	10
3,8	86,622	1,12295	2	2	2	11

Stick Pattern



Résumé

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

L'objectif principal de ce travail repose sur l'étude de l'effet de dopage par le gadolinium (Gd) sur les propriétés structurales et morphologiques dans un matériau de type BNT dopée et de structure pérovskite ABO_3 , $(Bi_{0.5-x}Gd_x, Na_{0.5}) [Ti_{0.9}(Zn_{1/3}, Nb_{2/3})_{0.1}] O_3$ abrégé NGBTZN avec $x=0$, $x=0.02$. Les échantillons choisis pour cette étude ont été préparés par la méthode céramique. Calcinées à la température $900^\circ C$ et frittées à $1100^\circ C$. Les techniques de caractérisation qui ont été utilisées pour l'étude structurale et morphologique de notre matériau sont DRX, MEB et IR.

L'analyse par diffraction aux rayons X a montré que les compositions cristallisent dans la phase pérovskite et de structure cubique pour la première composition et monoclinique pour la deuxième composition. La composition avec $X_2=0.02$ correspond à la valeur maximale de la densité 5.680 g/cm^3 . L'analyse infrarouge (IR) montre la présence d'une bande de vibration entre $[460 \text{ cm}^{-1} - 680 \text{ cm}^{-1}]$ caractéristique de la liaison métal-oxygène, pour la microscopie électronique à balayage la taille moyenne des grains diminue avec l'augmentation de la composition.

Mots clés : DRX, IR, méthode céramique, NGBTZN, BNT.

Abstract

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

The main objective of this work is based on the study of the doping effect by gadolinium (Gd) on the structural and morphological properties in a doped BNT type material with perovskite structure ABO_3 , $(Bi_{0.5-x}Gd_x, Na_{0.5}) [Ti_{0.9}(Zn_{1/3}, Nb_{2/3})_{0.1}] O_3$ abbreviated NGBTZN with $x = 0.00$, $x = 0.02$. The samples chosen for this study were prepared by the ceramic method. Calcinated at $900^\circ C$ and sintered at $1100^\circ C$. The

characterization techniques that have been used for the structural and morphological study of our material are XRD, SEM and IR.

The X-ray diffraction analysis showed that the compositions crystallize in the perovskite and cubic structure phase for the first composition and monoclinic for the second composition. The composition with $X_2=0.02$ corresponds to the maximum value of density 5.680 g/cm^3 . Infrared (IR) analysis shows the presence of a vibration band between $[460 \text{ cm}^{-1} - 680 \text{ cm}^{-1}]$ characteristic of the metal-oxygen bond, for scanning electron microscopy the average grain size decreases with the increase in composition.

Keys words: DRX, IR, céramic method, NGBTZN, BNT.