



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

---

Présenté et soutenu par :  
**Hammouche Hanane & Tabrha Cirta**

Le : Samedi 26 juin 2021

# *Synthèse et étude structurale de la solution solide $(Na_{0,5}Bi_{0,5})_{1-x}Ba_xTiO_3$*

---

### Jury :

Pr.	Melkemi Nadjib	Prof.	Université Med Khider de Biskra	Président
Dr.	Abba Malika	MCA	Université Med Khider de Biskra	Rapporteur
Dr.	Sriti Fatima Zohra	MCA	Université Med Khider de Biskra	Examineur

## **Remerciement**

*Tout d'abord, Nous remercions **ALLAH** le tout puissant de Nous avoir donné la force et le courage pour réaliser ce modeste travail.*

*Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de Chimie de Département des Sciences de la Matière de l'Université de Biskra.*

*Toute notre gratitude à notre encadreur, Dr. Abba Malika avec qui nous avons eu l'honneur de travailler. Nous tenons la remercier vivement pour avoir assuré le bon déroulement de ce travail, malgré ses lourdes responsabilités, ainsi que pour ses conseils précieux. Nous la remercions aussi pour le temps qu'elle a passé à la lecture de notre manuscrit, avec les corrections et suggestions qui ont suivi...*

*Nous adressons également nos respectueux remerciements aux membres de jury de l'Université de Biskra, Pr. Melkemi Nadjib, pour nous avoir fait l'honneur de présider le Jury et Dr. Sriti Fatima Zohra, Maître de conférences (A) d'avoir examiné ce travail et participé au jury.*

*Nous tenons à remercier l'ensemble des techniciens du laboratoire : M<sup>me</sup>. Benmachiche Hayet, Chef service, Mr. Dekhili Mourad, M<sup>me</sup>. Bouzize Nadia et M<sup>me</sup>. Khefifa Soumia pour la qualité de leur travail, leur disponibilité et leur bonne humeur. Ce travail n'aurait jamais abouti sans leur aide et leurs connaissances.*

*Nous sommes très reconnaissantes à Mr. Gasmi Brahim, Ingénieur au laboratoire de recherche physique des couches minces et applications « LPCMA » de l'université de Biskra sous la direction du Pr. Challa Abdelwahed, pour la réalisation des analyses DRX et MEB.*

*Nous remercions aussi les membres du laboratoire de Physique Photonique et Nanomatériaux Multifonctionnels de l'Université de Biskra, qui ont de près ou de loin contribué à ce résultat.*

*Nous ne pouvons pas oublier de remercier M<sup>lle</sup> Hammouche Jannat, doctorante au sien du laboratoire de chimie moléculaire et environnement « LCMÉ » de Biskra pour son aide, et ses idées brillantes nous ont permis de trouver pas mal de solutions aux différents problèmes rencontrés.*

*Nous remercions vivement les nombreuses personnes qui nous ont aidé à l'aboutissement de ce travail en particulière ; Messaoui Mohamed Mouadh.*

*Tabrha Cirta.  
Hammouche Hanane.*

## *Dédicace*



*Je dédie ce modeste travail à ceux qui, quels que soient les termes embrassés, je n'arriverais jamais à leur exprimer mon amour sincère.*

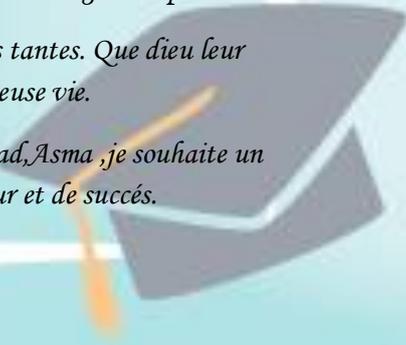
*A mes chers parents, pour leur amour inestimable, leurs sacrifices, leur confiance, leur soutien, leurs prières tout au long de mes études, et toutes les valeurs qu'ils ont su m'inculquer.*

*A mes chères frères et sœurs qui n'ont pas cessé de me conseiller, encourager et soutenir tout au long de mes études. Que dieu les protège et leurs offre la chance et le bonheur.*

*A la mémoire de mes défunts grand-mère et grands-pères.*

*A mon grand- mère, mes oncles et mes tantes. Que dieu leur donne une longue et joyeuse vie.*

*A mes collègues et amies Nafissa, Djihad, Asma ,je souhaite un avenir plein de joie, de bonheur et de succès.*



*Tabrha Cirta.*

## *Dédicace*



*Je dédie ce travail à mes parents, qui n'ont jamais cessé de m'encourager et de me soutenir.*

*Je les remercie infiniment d'être pour moi un exemple de persévérance, de foi en l'avenir, et d'ambition.*

*Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour vous.*

*Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être.*

*Ce travail est le fruit des sacrifices que vous avez consentis pour mon éducation et ma formation.*

*À ma grande mère, mami et papi,  
mes chères sœurs et frères,*

*Que Allahi vous garde et vous procure santé,  
bonheur et longue vie.*



*Hanane.*

## Résumé

Motivé par la grande croissance présentée dans la dernière décennie dans la recherche sur les céramiques piézoélectriques sans plomb et le fait que certains systèmes céramiques, tels que ceux à base de bismuth, ont déjà été identifiés comme des candidats prometteurs pour le remplacement du titanate de zirconate de plomb (PZT) dans ses applications technologiques, a été proposé comme objectif de ce travail, d'étudier l'influence de l'ajout de Ba sur les propriétés physico-chimiques du matériau, présentées par le système  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{(1-x)}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$  (NBT-xBT).

Les poudres du composé étudié ont été réalisées par réaction à l'état solide en utilisant les précurseurs  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  et  $\text{TiO}_2$ , ensuite les céramiques synthétisées sont frittées selon une procédure spécifique dans un milieu confiné pour éviter toute perte de sodium et de bismuth. Où il a été possible d'obtenir des compositions pour  $0,00 \leq x \leq 0,06$  avec des densités relatives supérieures à 94% et sans présence de phases parasites ou secondaires. L'analyse thermique différentielle (ATD) indique que la phase  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  pure a été obtenue à température supérieure à  $800^\circ\text{C}$ . La caractérisation structurale a été réalisée à l'aide de techniques de diffraction des rayons X (DRX) et de spectroscopie IR. Les aspects morphologiques et compositionnels des échantillons frittés ont été étudiés par microscopie électronique à balayage (MEB). Le caractère optique des compositions étudiées a été obtenu par la caractérisation de UV-visible.

**Mots clés** : piézoélectriques, céramique, NBT-xBT, ATD, DRX, MEB, IR, UV-visible.

## *Abstract*

Motivated by the great growth presented in the last decade in the research on lead-free piezoelectric ceramics and the fact that some ceramic systems, such as those based on bismuth, have already been identified as promising candidates for the replacement of lead zirconate titanate (PZT) in its technological applications, it was proposed as the objective of this work, to study the influence of the addition of Ba on the physico-chemical properties of the material, presented by the system  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{(1-x)}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$  (NBT-xBT).

The powders of the studied compound were made by solid state reaction with the precursors  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiO}_2$  and the corresponding ceramics are then sintered by a specific procedure in a confined environment to avoid any loss of sodium and bismuth. Where it was possible to obtain compositions for  $0,00 \leq x \leq 0,06$  with relative densities higher than 94% and without the presence of parasites or secondary phases. Differential thermal analysis (DTA) indicate that the pure  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  phase was obtained at temperatures above  $800^\circ\text{C}$ . Structural characterisation was carried out using X-ray diffraction (XRD) and IR spectroscopy techniques. The morphological and compositional aspects of the sintered samples were studied by scanning electron microscopy (SEM). The optical character of the studied compositions was obtained by UV-visible characterization.

**Key words** : piezoelectric, ceramics, NBT-xBT, DTA, XRD, IR, UV-visible.

## Sommaire

### Liste des figures

### Liste des tableaux

### Liste des organigrammes

### Introduction générale .....2

### Références bibliographiques.....4

## Chapitre I : Généralités sur les composés de type NBT

### I.1. Introduction.....6

### I.2. Généralités sur la structure pérovskite .....6

#### I.2.1. Historique .....6

#### I.2.2. Description de la structure pérovskite.....7

#### I.2.3. Conditions de stabilité de la structure pérovskite .....8

##### I.2.3.1. Ionicité des liaisons .....9

##### I.2.3.2. Facteur de tolérance de Goldschmidt (t).....9

##### I.2.3.3. L'électro-neutralité de la structure .....10

### I.3. Les matériaux diélectriques ..... 11

### I.4. Propriétés polaires et groupes ponctuels ..... 11

#### I.4.1. La piézoélectricité.....12

##### I.4.1.1. Historique.....12

##### I.4.1.2. Définition .....13

##### I.4.1.3. La piézoélectricité et la symétrie .....13

##### I.4.1.4. Domaines d'utilisation des matériaux piézoélectriques .....14

#### I.4.2. La pyroélectricité ..... 15

#### I.4.3. La ferroélectricité.....15

##### I.4.3.1. Historique.....15

##### I.4.3.2. Définition .....16

##### I.4.3.3. Polarisation d'un matériau ferroélectrique : Domaines ferroélectriques et Cycle d'hystérésis .....16

##### I.4.3.4. La transition de phase et le point de Curie ferroélectrique $T_c$ .....18

##### I.4.3.5. Applications des ferroélectriques .....19

### I.5. Les matériaux pérovskites piézoélectriques à base de plomb.....20

#### I.5.1. Toxicité du plomb et législation .....20

### I.6. Les matériaux piézoélectriques sans plomb .....21

I.6.1. Le titanate de baryum $BaTiO_3$ .....	22
I.6.1.1. Aspects structuraux .....	22
I.6.1.2. Transformation des phases.....	23
I.6.2. Le titanate de sodium et de bismuth $Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ (NBT) .....	23
I.6.2.1. Aspects structuraux .....	24
I.6.2.2. La chaîne des transitions de phases trouvées dans NBT .....	25
I.6.2.3. Propriétés physiques (diélectriques, pyroélectriques et ferroélectriques) de NBT .....	26
I.6.2.4. Avantages et inconvénients de NBT .....	26
I.6.2.5. Solutions solides formées par dopage en sites A de NBT .....	27
I.6.3. Système binaire $(1-x)NBT-xBT$ .....	27
Références bibliographiques .....	29

## **Chapitre II : Méthodes de synthèse et de caractérisation**

II.1. Introduction .....	35
II.2. Méthodes de préparation .....	35
II.2.1. Synthèse par voie solide (céramique) .....	35
II.2.1.1. Les matières premières .....	36
II.2.1.2. Le mélange et le broyage.....	36
II.2.1.3. Le chamottage ou la calcination.....	37
II.2.1.4. Le broyage de la chamotte.....	37
II.2.1.5. La mise en forme et le frittage .....	37
II.2.1.5.1. La mise en forme .....	37
II.2.1.5.2. Le frittage .....	38
II.2.2. Les paramètres influençant la réaction .....	40
II.2.3. Les avantages et inconvénients de la voie solide .....	40
II.2.3.1. Les avantages.....	40
II.2.3.2. Les limites.....	40
II.3. Les méthodes de caractérisation des solides .....	41
II.3.1. Analyse thermique .....	41
II.3.1.1. L'analyse thermique différentielle (ATD).....	41
II.3.1.2. L'analyse thermique thermogravimétrique (ATG).....	41
II.3.1.3. L'appareillage .....	42
II.3.2. Analyses de la morphologie et la microstructure .....	42
II.3.2.1. Mesure de la densité (d) .....	42

II.3.2.2. Mesure de la porosité (P).....	43
II.3.2.3. Microscopie électronique à Balayage (MEB).....	43
II.3.2.3.1. Principe de Microscopie Electronique à Balayage (MEB) .....	44
II.3.2.3.2. L'appareillage.....	44
II.3.3. La diffraction des rayons X.....	45
II.3.3.1. Principe de DRX .....	46
II.3.3.2. Analyse d'un diagramme de diffraction X sur poudre.....	48
II.3.3.3. Appareillage.....	48
II.3.4. Spectroscopie infrarouge (IR) à Transformée de Fourier .....	49
II.3.4.1. Principe de la spectroscopie infrarouge.....	50
II.3.4.2. L'analyse des spectres infrarouges.....	50
II.3.4.3. Appareillage.....	51
II.3.5. La spectroscopie UV-visible .....	52
II.3.5.1. Principe d'UV-visible.....	52
II.3.5.2. Appareillage.....	54
Références bibliographiques.....	55
<b>Chapitre III : Synthèse et étude structurale de la solution solide <math>(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{(1-x)}\text{Ba}_x\text{TiO}_3</math></b>	
III.1. Introduction .....	60
III.2. Méthode de synthèse.....	60
III.2.1. Produits de départ.....	60
III.2.2. Synthèse par la méthode céramique .....	60
III.3. Résultats et discussions.....	64
III.3.1. Caractérisation par ATD.....	64
III.3.2. Caractérisation de la structure des phases par DRX .....	64
III.3.2.1. Evolution des paramètres de maille en fonction de la composition .....	66
III.3.3. Caractérisation morphologique des composés NBT-xBT .....	69
III.3.3.1. Masse volumique $\rho$ (ou Densité) et Porosité.....	69
III.3.3.2. Caractérisation par MEB .....	70
III.3.4. Caractérisation des phases par FTIR.....	72
III.3.5. Caractérisation de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{(1-x)}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ par spectroscopie UV-visible : estimation des largeurs de bande interdite $E_g$ .....	73
Références bibliographiques.....	75
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>78</b>

Liste des figures

<b>N°</b>	<b>Figure</b>	<b>Page</b>
<b>I.1</b>	<i>Structure pérovskite cubique représentée par 8 mailles (a) vue de côté, (b) vue de biais, (c) positions atomiques (les rayons ioniques ne sont pas à l'échelle pour plus de lisibilité).</i>	<b>7</b>
<b>I.2</b>	<i>Représentation de la structure pérovskite <math>ABO_3</math> (la petite taille des sphères représentant les atomes d'oxygène est choisie de façon à laisser visible l'ensemble des ions).</i>	<b>8</b>
<b>I.3</b>	<i>Les distances qui lient le paramètre de maille de la pérovskite cubique <math>ABO_3</math> aux rayons ioniques.</i>	<b>9</b>
<b>I.4</b>	<i>Quelques matériaux piézoélectriques.</i>	<b>12</b>
<b>I.5</b>	<i>Schémas représentatifs de l'effet piézoélectrique direct (a), et l'effet inverse (b).</i>	<b>13</b>
<b>I.6</b>	<i>Schémas représentatifs d'une contrainte sur (a) un système centrosymétrique, et (b) un système non-centrosymétrique, créant une polarisation.</i>	<b>14</b>
<b>I.7</b>	<i>Schéma des vecteurs Polarisation dans les domaines ferroélectriques (parois de domaine en bleu fin) d'une céramique ferroélectrique polycristalline (joints de grain en bleu gras).</i>	<b>17</b>
<b>I.8</b>	<i>(Gauche) Céramique non polarisée. (Centre) Polarisation sous champ électrique continu et réarrangement des domaines. (Droite) Echantillon polarisé (présence d'une polarisation rémanente <math>P_r</math>).</i>	<b>17</b>
<b>I.9</b>	<i>Cycle d'hystérésis schématique d'un matériau ferroélectrique montrant l'évolution de la polarisation <math>P</math> en fonction du champ électrique <math>E</math> appliqué, pour une température <math>T &lt; T_c</math>. Les petits schémas représentent l'évolution de la structuration en domaines ferroélectriques du matériau.</i>	<b>18</b>
<b>I.10</b>	<i>Transition de phase d'un matériau typique sous l'effet de la température : (a) Polarisation spontanée en fonction de la température pour un cristal de <math>BaTiO_3</math> d'après MERZ (1953), (b) constante diélectrique en fonction de la température.</i>	<b>19</b>
<b>I.11</b>	<i>Maille unitaire tétragonale de <math>BaTiO_3</math> avec un axe <math>c</math> long et deux axes <math>a</math> plus courts.</i>	<b>22</b>
<b>I.12</b>	<i>Transitions de phases successives de <math>BaTiO_3</math>.</i>	<b>23</b>

<b>I.13</b>	<i>Structure pérovskite pseudo-cubique de NBT (les ions oxygènes ne sont pas représentés pour des raisons de clarté et leurs positions correspondent aux sommets des octaèdres entourant les ions <math>Ti^{4+}</math>).</i>	<b>24</b>
<b>I.14</b>	<i>Structure cristalline de NBT (a) <math>R_{3c}</math> rhomboédrique ; et (b) des phases <math>C_c</math> monocliniques.</i>	<b>25</b>
<b>I.15</b>	<i>Schéma des différentes transitions de phase dans NBT.</i>	<b>25</b>
<b>I.16</b>	<i>Schéma traduisant la relation entre les températures des transitions de phases de NBT obtenues à partir des propriétés structurales et des propriétés diélectriques.</i>	<b>26</b>
<b>II.1</b>	<i>Illustration et image de la presse uniaxiale à froid utilisée pour le compactage de la poudre.</i>	<b>38</b>
<b>II.2</b>	<i>Réactions physico-chimiques au sein du matériau.</i>	<b>39</b>
<b>II.3</b>	<i>Les différents stades du frittage.</i>	<b>40</b>
<b>II.4</b>	<i>Appareil Linseis STA PT-1600.</i>	<b>42</b>
<b>II.5</b>	<i>Balance électrique couplée à l'instrument basé sur la technique de poussée d'Archimède.</i>	<b>43</b>
<b>II.6</b>	<i>Microscopie Electronique à Balayage MEB de type TESCAN VEGA3.</i>	<b>45</b>
<b>II.7</b>	<i>Pulvérisateur cathodique.</i>	<b>45</b>
<b>II.8</b>	<i>Diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl).</i>	<b>47</b>
<b>II.9</b>	<i>Le principe du diffractomètre à poudre.</i>	<b>48</b>
<b>II.10</b>	<i>Diffractomètre Miniflex 600 en configuration (Bragg-Brentano) dite « <math>\theta-\theta</math> ».</i>	<b>49</b>
<b>II.11</b>	<i>Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier</i>	<b>50</b>
<b>II.12</b>	<i>(a) La vibration de valence. (b) La vibration de déformation angulaire.</i>	<b>51</b>
<b>II.13</b>	<i>Spectromètre pour solide de type Perkin Elmer FTIR.</i>	<b>51</b>
<b>II.14</b>	<i>Le principe de spectrophotomètre.</i>	<b>52</b>
<b>II.15</b>	<i>Niveau d'énergie lors d'excitation électronique.</i>	<b>53</b>
<b>II.16</b>	<i>Pied à coulisse électronique.</i>	<b>54</b>
<b>II.17</b>	<i>Spectromètre UV-visible de type Perkin Elmer Lambda 35.</i>	<b>54</b>
<b>III.1</b>	<i>Les principales étapes de synthèse des céramiques.</i>	<b>63</b>
<b>III.2</b>	<i>Courbe ATD pour les précurseurs de NBT.</i>	<b>64</b>

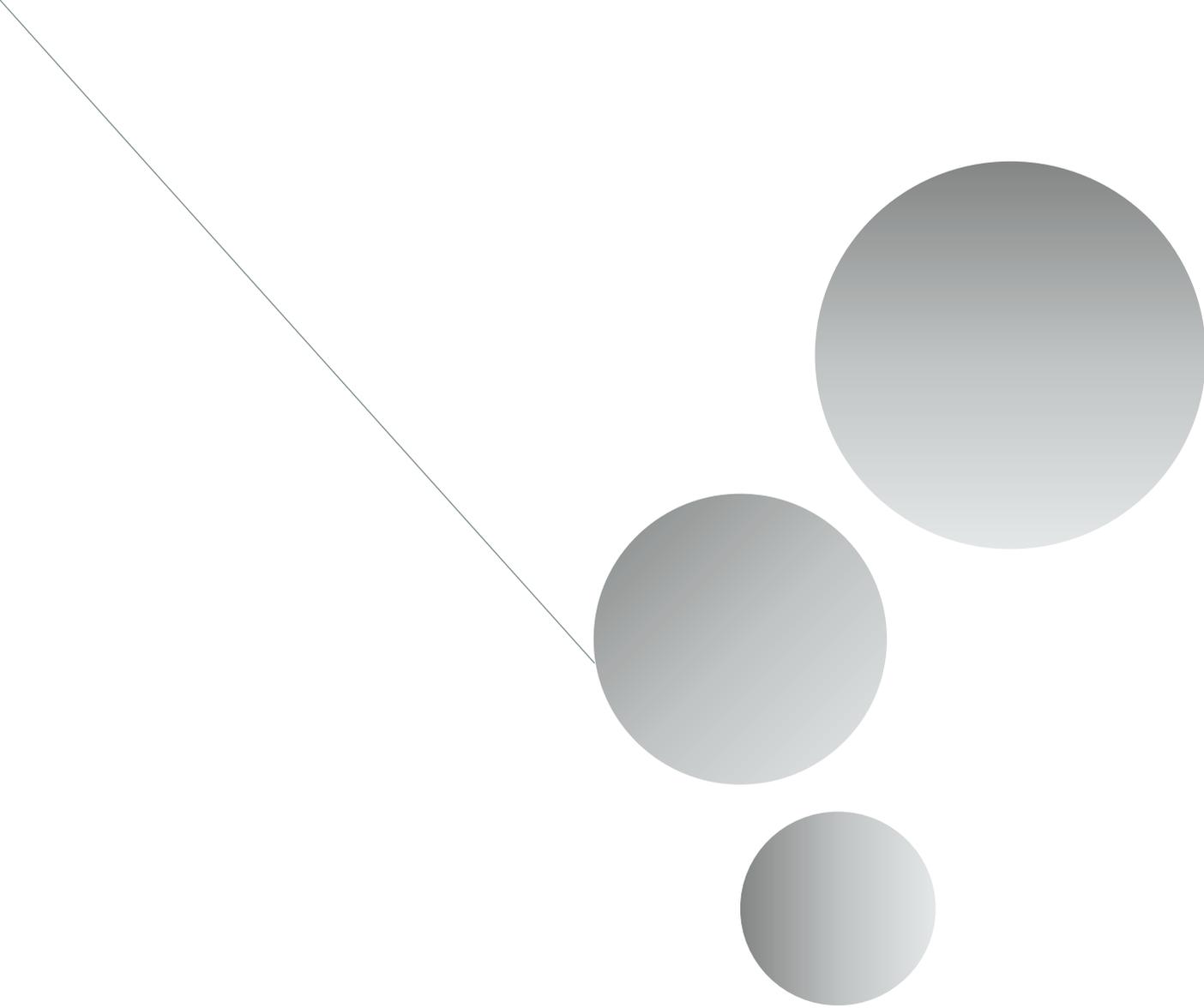
- III.3** *Diffractogrammes des rayons X de céramiques  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{(1-x)}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$  avec différents taux de dopage en ions  $\text{Ba}^{2+}$ .* **65**
- III.4** *Diagramme de diffraction des rayons X des céramiques  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{(1-x)}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$  réduit à un angle de diffraction de 46 à 47,5°.* **66**
- III.5** *Évolution des paramètres de maille et du rapport de distorsion en fonction de taux de dopage en baryum (Ba %).* **68**
- III.6** *Evolution des volumes de maille en fonction du taux en  $\text{Ba}^{2+}$  des compositions frittées à 1150°C.* **69**
- III.7** *Evolution de la densité expérimentale en fonction du taux de  $\text{Ba}^{2+}$  des compositions frittées à 1150°C.* **70**
- III.8** *Micrographies MEB des céramiques  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{(1-x)}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$  avec  $x = 0,00$  (a), 0,02 (b), 0,04 (c) et 0,06 (d).* **71**
- III.9** *(a) Spectres FTIR des céramiques  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{(1-x)}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ , (b) extension à  $\nu$  de 700 à 400 $\text{cm}^{-1}$ .* **73**
- III.10** *Energie de bande interdite estimée du  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{(1-x)}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.06$ ).* **74**

**Liste des tableaux**

<b>N°</b>	<b>Tableau</b>	<b>Page</b>
<b>I.1</b>	<i>Différentes déformations structurales en fonctions de la valeur de tolérance de Goldschmidt (t).</i>	<b>10</b>
<b>I.2</b>	<i>Applications des matériaux piézoélectriques.</i>	<b>15</b>
<b>I.3</b>	<i>Applications possibles pour un matériau ferroélectrique en fonction des caractéristiques recherchées.</i>	<b>20</b>
<b>I.4</b>	<i>Symptômes et conséquences classés par degrés de gravité d'une intoxication au Plomb.</i>	<b>21</b>
<b>III.1</b>	<i>Caractéristiques des précurseurs de synthèse.</i>	<b>60</b>
<b>III.2</b>	<i>Formule chimique, désignation et masses molaires des différentes compositions.</i>	<b>61</b>
<b>III.3</b>	<i>Les masses nécessaires des oxydes pour les différentes compositions.</i>	<b>62</b>
<b>III.4</b>	<i>Les paramètres des mailles tétraogonales et leurs volumes.</i>	<b>67</b>
<b>III.5</b>	<i>Résumé des valeurs des masses volumiques (expérimentales et théoriques), de la compacité et de la porosité des différents échantillons frittés à 1150°C.</i>	<b>69</b>
<b>III.6</b>	<i>Paramètres microstructuraux des céramiques <math>(Na_{0.5}Bi_{0.5})_{(1-x)}Ba_xTiO_3</math>.</i>	<b>72</b>

***Liste des Organigrammes***

<b><i>N°</i></b>	<b><i>Organigramme</i></b>	<b><i>Page</i></b>
<b><i>I.1</i></b>	<b><i>Différentes classes cristallines.</i></b>	<b><i>12</i></b>
<b><i>II.1</i></b>	<b><i>Principales étapes de fabrication d'une céramique.</i></b>	<b><i>36</i></b>



# *Introduction générale*

## *Introduction générale*

Depuis des années, de nombreux travaux de recherche ont été consacrés à l'étude des matériaux de structure pérovskite  $ABO_3$ , cette famille d'oxydes est probablement la famille d'oxydes la mieux étudiée. L'intérêt pour les composés appartenant à cette famille de structures cristallines découle de la grande et toujours surprenante variété de propriétés présentées et de la flexibilité permettant de s'adapter à presque tous les éléments du système périodique. Un tel matériau peut contenir à la fois différents cations en sites A (par exemple  $Ba^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ , ...) et en sites B (par exemple  $Ti^{4+}$ ,  $Nb^{5+}$ , ...) ce sont la nature et les proportions de ces cations qui gouvernent les propriétés du matériau. De tels matériaux peuvent même assurer plusieurs fonctions, quelquefois simultanément ; on les qualifie alors de matériaux multifonctionnels. On cherche aujourd'hui à intégrer ces matériaux multifonctionnels dans divers domaines : microélectroniques, militaires (sonars), médical, nanotechnologies, ... [1, 2]

À l'heure actuelle, les céramiques à base de titanate et de zirconate de plomb (PZT) sont les matériaux piézoélectriques les plus largement utilisés en raison de leurs propriétés électriques supérieures, faciles à mettre en œuvre selon des procédés céramiques classiques (synthèse de la solution solide par voie solide, frittage conventionnel) et connaissent de très nombreuses applications. Cependant, le PZT contient de l'oxyde de plomb, qui pollue l'environnement et est nocif pour le corps humain. Par conséquent, ces vingt dernières années, les céramiques sans plomb ont été largement étudiées en réponse aux législations des systèmes RoHS (restriction d'utilisation de certaines substances dangereuses) et DEEE (déchets d'équipements électriques et électroniques) dans l'Union européenne et dans de nombreux autres pays [3].

Parmi les compositions émergentes, susceptibles de présenter des propriétés presque équivalentes de celles de PZT, le titanate de bismuth et de sodium ( $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ ) (NBT). Il est considéré comme un matériau sans plomb prometteur. Le NBT est un matériau céramique de type pérovskite découvert par Smolenskii et al. en 1960 [4], présent des propriétés ferroélectriques élevées et des propriétés diélectriques intéressantes et des fortes valeurs de la permittivité à la température ambiante [5].

Des études pour améliorer les performances du NBT et le rendre plus adaptative à diverses applications, ont montré que le BNT forme des solutions solide avec d'autres composés de structure pérovskite, par le biais de substitution sur le site A.

Entre ces compositions, le  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{(1-x)}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$  (NBT-xBT) qui a attiré l'attention de nombreux chercheurs en raison de ces bonnes propriétés et de ces diverses applications dans les domaines industriels tels que la fabrication d'appareils électroniques et de capteurs [6].

Les céramiques peuvent être élaborées par plusieurs méthodes selon que leur fusion est congruente ou non-congruente. La méthode céramique utilisée dans le présent travail permet d'obtenir des pastilles de taille importante (taille du moule utilisé).

L'objectif principal de notre projet de fin d'étude est d'élaborer des nouvelles céramiques piézoélectrique et ferroélectrique de structure pérovskite, par voie solide classique, des solutions homogènes, continues,  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{(1-x)}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$  pour  $x = 0, 2, 4$  et  $6\%$ . Ensuite, nous nous sommes attachés à la caractérisation physico-chimique (ATD, DRX, MEB, FTIR, UV-visible) sur les matériaux finaux obtenus.

Le manuscrit, outre la présente introduction et la conclusion générale, est divisé en trois chapitres :

Le premier chapitre présentera une étude bibliographique, rassemble des généralités sur la structure pérovskite et des notions fondamentales sur les propriétés physiques des céramiques (piézoélectricité, ferroélectricité, ...) et leurs applications. Il est suivi par une synthèse de la littérature relative aux composés  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$  et  $\text{BaTiO}_3$ .

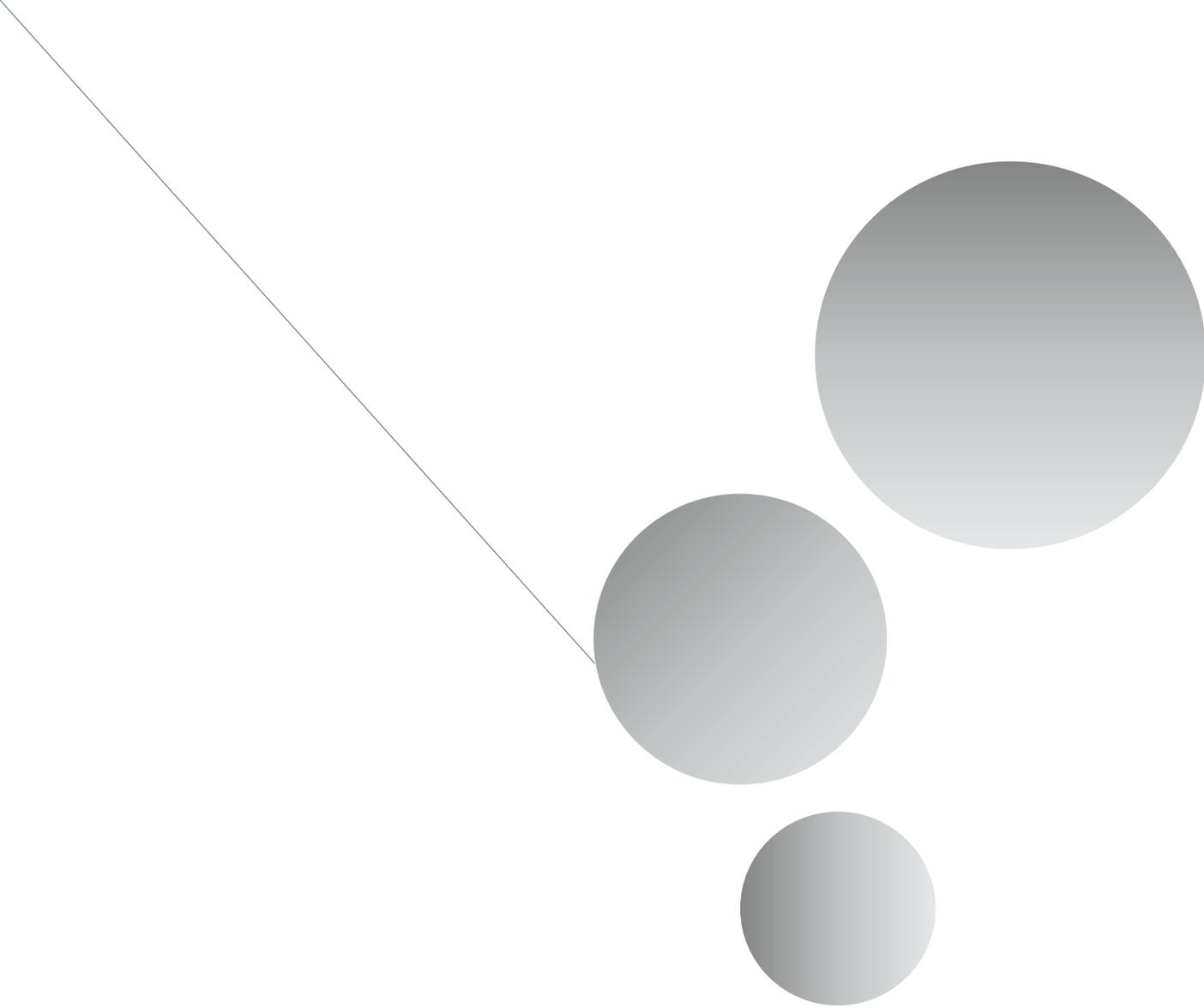
Le deuxième chapitre décrit, tout d'abord, le procédé de synthèse des poudres et mis en forme, puis présente les différentes techniques expérimentales de caractérisation utilisées dans cette étude : Analyse thermique (ATD-ATG), Diffraction des rayons X (DRX), Microscopie électronique à balayage (MEB), Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), l'UV-visible.

Le dernier chapitre sera consacré à la présentation des résultats expérimentaux de la synthèse et aussi à une discussion détaillée de l'ensemble de nos résultats.

Pour terminer, dans la conclusion nous résumons l'essentiel de notre travail, présentons les résultats de nos échantillons et proposons des perspectives pour de possibles développements de ce système.

**Références bibliographique**

- [1] Roukos, R. (2015). Transitions de phases dans des oxydes complexes de structure pérovskite : cas du système  $(1-x) \text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3-x\text{CaTiO}_3$  (Doctoral dissertation, Université de Bourgogne).
- [2] Johnsson, M., & Lemmens, P. (2007). Crystallography and chemistry of perovskites. Handbook of magnetism and advanced magnetic materials.
- [3] Jo, W., Schaab, S., Sapper, E., Schmitt, LA, Kleebe, HJ, Bell, AJ et Rödel, J. (2011). Sur l'identité de phase et son évolution thermique du  $\text{TiO}_3$  sans plomb  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})$ -6 mol%  $\text{BaTiO}_3$ . Journal of Applied Physics, 110 (7), 074106.
- [4] Smolenskii, G. A., Afranovskaya, V.A. Isupv. A.I., Kainik, N.N. (1961). Journal of Solid State Phys. 11-2651.
- [5] Ladjici, H. (2011). Étude, élaboration et caractérisation de céramiques piézoélectriques. Diss. Thèse doctorat, Université Mentouri Canstantine.
- [6] Balakt, AM, Shaw, CP et Zhang, Q. (2017). La diminution de la température de dépolarisation et l'amélioration des propriétés pyroélectriques par dopage du Ta dans du Céramique sans plomb  $0.94\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3$ . Céramique Internationale, 43 (4), 3726-3733



# *Chapitre I*

*Généralités sur les composés de  
type NBT*

## I.1. Introduction

Ce premier chapitre est un résumé bibliographique des notions essentielles à connaître pour aborder ce travail ; il est divisé en trois parties.

La première a pour objectif de décrire d'une manière détaillée la structure pérovskite, correspondant à des composés chimiques répondant à la formule générale  $ABO_3$ , ainsi que des généralités sur les matériaux diélectriques, la piézoélectricité, la pyroélectricité, la ferroélectricité et leurs applications.

La deuxième partie traite brièvement les matériaux qui contiennent du plomb et se concentre sur leur toxicité.

La dernière partie regroupe des informations basiques sur les matériaux qui peuvent devenir un jour des alternatives aux PZT.

Les céramiques étudiées au cours de ce chapitre : le titanate de sodium et de bismuth  $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$  (NBT) et le titanate de baryum  $BaTiO_3$  (BT) et la solution solide du système  $(Na_{0.5}Bi_{0.5})_{(1-x)}Ba_xTiO_3$ .

## I.2. Généralités sur la structure pérovskite

### I.2.1. Historique

Les pérovskites forment l'une des plus vieilles familles de cristaux décrites par la cristallographie. Leur nom provient d'un minéral naturel : le titanate de calcium ( $CaTiO_3$ ) identifié pour la première fois en 1839 par le géologue Gustav Rose qu'il a nommé en l'honneur d'un grand minéralogiste russe, le comte **Lev Alexeïevich Perovski** [1, 2].

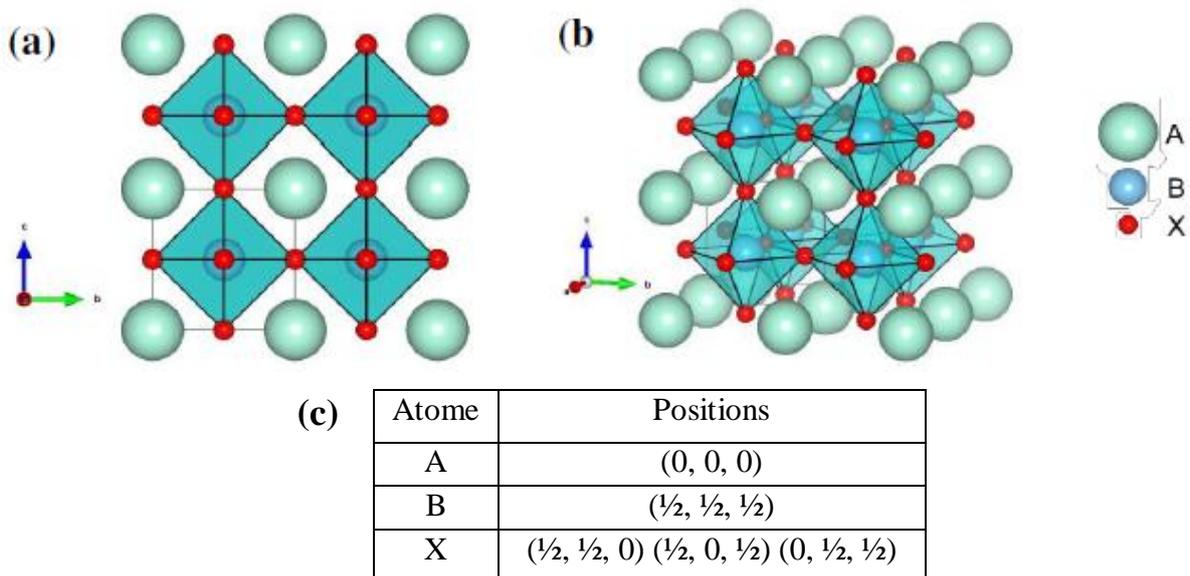
Les premières pérovskites synthétisées ont été produites par Goldschmidt (1926) de l'Université d'Oslo (Norvège), ce qui a conduit à l'emploi du terme pérovskite comme une description d'une classe de composés qui partagent la même formule générale que  $CaTiO_3$  [3] de formule générale «  $ABO_3$  ».

De nos jours, la structure type pérovskite, occupe une place très majoritaire dans les systèmes ternaires connus sous la composition  $ABX_3$ , cela est dû non seulement à son occurrence large, mais également à une série de propriétés intéressantes et utiles liées à ce type structural [4].

Depuis, ce terme structural a été étendu à toute une famille de composés, pouvant être identifiés à partir de la formule générale  $ABX_3$ , pour laquelle A est un alcalin, un alcalino-terreux ou une terre rare, B un métal de transition et X représente l'oxygène, le soufre, un hydrure ou un halogène [5], d'où les oxydes sont les plus abondants [3].

### I.2.2. Description de la structure pérovskite

La structure des pérovskites cubiques normales ( $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{KZnF}_3$ ...) peut être décrite comme un assemblage d'octaèdres  $\text{BX}_6$  liés par leurs sommets, chaque X appartenant à deux octaèdres. Les ions A occupent les lacunes séparant les octaèdres. On obtient ainsi un assemblage tridimensionnel d'octaèdres (schématisés en bleu dans la **Figure I.1**) 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 X. Si les dimensions relatives des octaèdres et des ions A sont incompatibles avec cette configuration, on observe des distorsions de cette structure type (rotation(s) des octaèdres autour d'un, deux ou trois axes ; déformation des octaèdres...) qui se traduisent par un abaissement de la symétrie [6, 7].



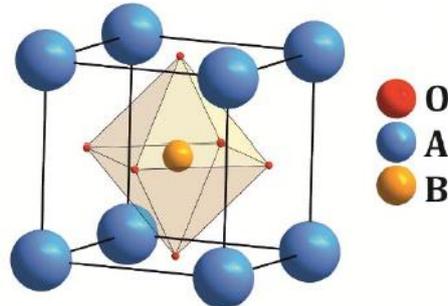
**Figure I.1** : Structure pérovskite cubique représentée par 8 mailles (a) vue de côté, (b) vue de biais, (c) positions atomiques (les rayons ioniques ne sont pas à l'échelle pour plus de lisibilité) [8].

Les pérovskites présentant une structure idéale cubique centro-symétrique cristallisent dans le groupe d'espace  $\text{P}_{m\bar{3}m}$ , avec un paramètre de maille  $a_p \approx 4 \text{ \AA}$  [9]. C'est, en particulier, le titanate de strontium,  $\text{SrTiO}_3$ , qui présente cette structure type, pratiquement dans tout son domaine de stabilité.

La structure pérovskite  $\text{ABO}_3$  se présente sous la forme d'un arrangement compact des cations A et B (leurs valences, au sein du même matériau, soit égale à +6) constituant un réseau cubique centré et les anions  $\text{O}^{2-}$  sont en forme cubique face centré.

Les cations A ont un grand rayon (entre 1,2 – 1,6 Å), une faible valence varie de +1 à +3 avec un nombre de coordination 12 (ex :  $\text{Ba}^{+2}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{K}^+$ ...), B représentent les cations de rayon plus faible (de l'ordre de 0,6 à 0,7 Å), de charge plus élevée de +3 à +6, avec

un nombre de coordination 6 (ex :  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ...). De son côté, l'ion oxygène possède, dans cette structure cristalline, un nombre de coordination 6 dont 4 cations du type A et 2 du type B. La structure cristalline est illustrée dans la **Figure I.2** [10, 11].



**Figure I.2** : Représentation de la structure pérovskite  $\text{ABO}_3$  (la petite taille des sphères représentant les atomes d'oxygène est choisie de façon à laisser visible l'ensemble des ions) [12].

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

- ✓ **Les pérovskites simples**, dont les sites A et B sont respectivement occupés par un seul type d'atomes :  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{KNbO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ ...
- ✓ **Les pérovskites complexes**, dont l'un des deux sites A et B sont occupés par deux ou plusieurs types d'atomes :  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  (BNT),  $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  (KBT),  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{1/3}\text{O}_3$  (PMN). Les deux sites A et B pouvant aussi être substitués simultanément :  $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$  (PLZT) [10].

### I.2.3. Conditions de stabilité de la structure pérovskite

L'existence et la stabilité structurale de la pérovskite sont admises pour la quasi-totalité des éléments de la classification périodique et ne sont limitées que par des considérations stériques [5]. Lors de la sélection des différents ions pour la substitution dans ces composés de structure pérovskite, l'accent doit être mis sur la taille de l'élément B dans  $\text{ABO}_3$  qui doit être suffisante pour former avec les oxygènes des octaèdres dont l'arrangement définit le squelette de la structure. La taille de l'élément A devient un facteur prépondérant, car les distorsions qu'elle entraîne au sein du squelette fait basculer la structure d'un groupe d'espace à un autre [13, 14].

En effet, trois facteurs influent essentiellement sur la stabilité de la structure pérovskite : l'ionicité des liaisons anion-cation, le facteur de tolérance  $t$  introduit par V. M. Goldschmidt et l'électroneutralité [11].

### I.2.3.1. Ionicité des liaisons

La différence d'électronégativité entre les ions d'une structure pérovskite  $ABO_3$  permet d'avoir un aperçu de la stabilité de la structure [15]. Les structures pérovskites seront d'autant plus stables thermiquement que le caractère ionique des liaisons cation-anion sera prononcé. L'ionicité des liaisons données par l'échelle de Pauling peut se calculer par la formule suivante:

$$\bar{\chi} = \frac{\chi_{A-O} + \chi_{B-O}}{2}$$

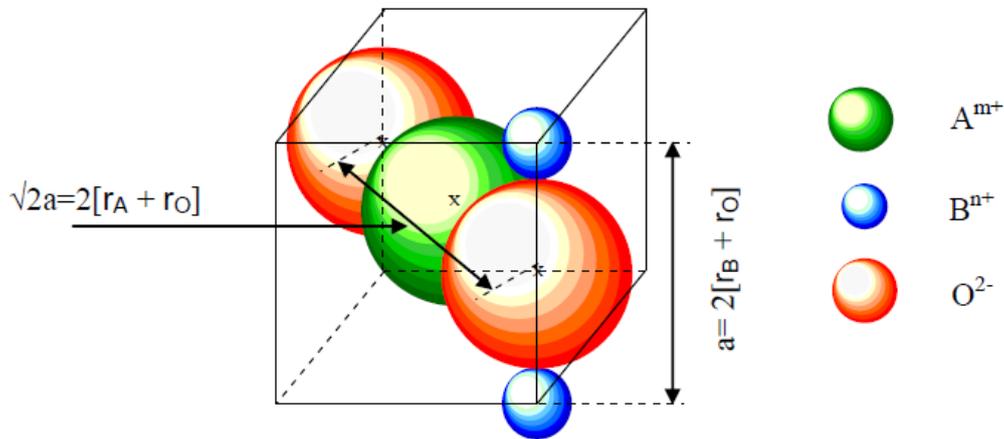
Où  $\chi_{A-O}$  et  $\chi_{B-O}$  sont les différences d'électronégativité entre les cations A et B et les oxygènes associés.

### I.2.3.2. Facteur de tolérance de Goldschmidt (t)

Dans la structure idéale, où les atomes se touchent les uns les autres, la distance B-O est égale à  $\frac{a}{2}$  (a est le paramètre de la maille cubique), tandis que la distance A-O est égale à  $\frac{a}{\sqrt{2}}$ . Cette relation est souvent caractérisée par l'égalité suivant [16] :

$$a = \sqrt{2}(r_A + r_O) = 2(r_B + r_O)$$

La relation est décrite par les deux expressions présentées dans la **Figure I.3**. Le rapport des deux expressions est le facteur de tolérance t (ou facteur de Goldschmidt, le fondateur de la science de la chimie des cristaux) pour les pérovskites, devrait évidemment être 1 dans le cas idéal.



**Figure I.3 :** Les distances qui lient le paramètre de maille de la pérovskite cubique  $ABO_3$  aux rayons ioniques [3].

**Le facteur de Goldschmidt** [17], permet de quantifier et d'expliquer d'une manière globale la compacité, la liberté de mouvement des cations A et B, l'existence des distorsions dans la structure pérovskite ainsi que la stabilité de la structure cristalline pour différentes valeurs relatives des rayons ioniques. Ce facteur de tolérance (t) est exprimé par la relation suivante [10,11] :

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2} (r_B + r_O)}$$

Où  $r_A$ ,  $r_B$  et  $r_O$  sont les rayons ioniques des cations de site A, de site B et de l'ion  $O^{2-}$  respectivement selon SHANNON et C.T. PREWITT [18].

En fonction du facteur de tolérance, les matériaux de la famille des pérovskites cristallisent dans des structures distinctes qui influencent fortement la propriété de polarisation [19]. J. B. phillip et al. [20] ont résumés l'évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance comme suit :

**Tableau I.1** : Différentes déformations structurales en fonctions de la valeur de tolérance de Goldschmidt ( $t$ ).

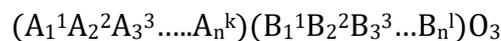
		0,75 < t < 1,06			
		pérovskite			
t < 0,75		plus ou moins déformé			t > 1,06
Ilménite	0,75 < t < 0,95	0,96 < t < 0,99	0,99 < t < 1,06	Hexagonal (BaTiO <sub>3</sub> , NaNbO <sub>3</sub> )	
	distorsion Orthorhombique (CaTiO <sub>3</sub> , GdFeO <sub>3</sub> )	distorsion Rhomboédrique (Na <sub>0,5</sub> Bi <sub>0,5</sub> TiO <sub>3</sub> , BiFeO <sub>3</sub> )	Cubique (SrTiO <sub>3</sub> , BaZrO <sub>3</sub> ...)		

Si  $t$  est compris entre 0.75 et 1.06, la structure pérovskite est stable et cela est d'autant plus lorsque  $t$  est proche de 1 [10].

- Si  $t = 1$ , tous les ions sont en contact, l'empilement est parfait.
- Si  $t < 1$ , l'ion A dispose d'un espace plus grand pour se mouvoir.
- Si  $t > 1$ , l'ion B peut se déplacer dans la maille.

### I.2.3.3. L'électro-neutralité de la structure

Soit le composé de structure pérovskite suivant :



Où ( $k$  et  $l$ ) indiquent les catégories des cations A et B correspondant. La charge des cations nécessite la somme +6 pour neutralisé la charge des trois oxygènes selon l'équation suivante [21]:

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

Où  $X_{A_i}$ : 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.3. Les matériaux diélectriques

Les oxydes à structure pérovskite sont majoritairement des matériaux diélectriques sont classiquement assimilés aux matériaux isolants [9], ils ne contiennent pas de charges électriques susceptibles de se déplacer de façon macroscopique. Autrement dit, ils ne permettent pas le passage du courant électrique, ces derniers sont caractérisés par une résistivité extrêmement élevée supérieure à  $10^{10} \Omega.m$ . On compte parmi ces matériaux, le verre, de nombreux polymères et les céramiques [22].

Un matériau est dit diélectrique lorsque celui-ci se polarise quand il est placé dans un champ électrique, c'est-à-dire, qu'il se comporte comme une collection des dipôles élémentaires qui s'orientent suivant le sens du champ électrique. A La différence d'un ferroélectrique, le diélectrique parfait voit sa polarisation s'annuler lorsqu'il n'y a plus de champ électrique [23].

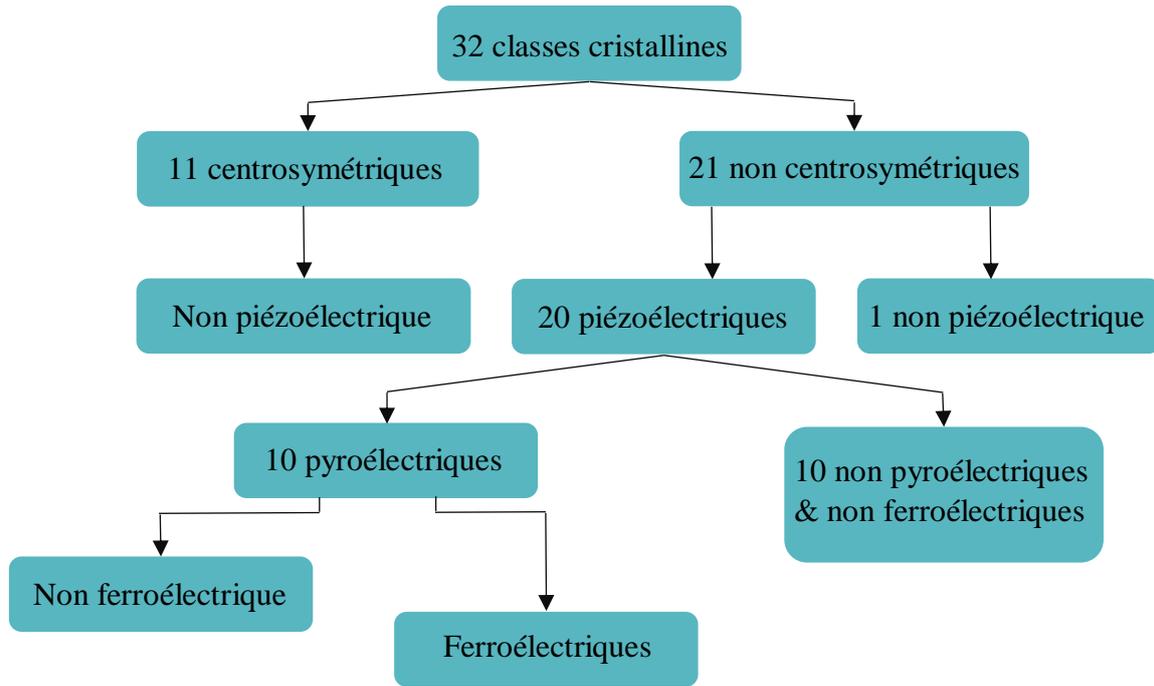
Les matériaux diélectriques sont généralement caractérisés par leur permittivité relative ( $\epsilon_r$ ) et leurs pertes diélectriques ( $\tan \delta$ ). Un bon diélectrique possède une forte permittivité et de faibles pertes diélectriques [24].

Les matériaux diélectriques sont classés en différentes catégories selon qu'ils sont uniquement polarisables par un champ électrique ou par d'autres contraintes, on distingue les matériaux piézoélectriques, les matériaux pyroélectriques et les matériaux ferroélectriques [22].

### I.4. Propriétés polaires et groupes ponctuels

Les propriétés polaires des matériaux sont directement liées à leur structure cristalline et donc à leur groupe d'espace. Suivant leur symétrie, ils pourront ainsi présenter différents comportements tels que la piézoélectricité, la pyroélectricité ou la ferroélectricité. Les relations entre le groupe ponctuel et les propriétés sont présentées dans l'**Organigramme I.1**.

Parmi les 32 classes cristallines existantes, 11 sont centrosymétriques, c'est-à-dire qu'elles possèdent un centre de symétrie. Dans ce cas, le matériau ne présente pas de piézoélectricité. Les 21 autres groupes ponctuels sont non-centrosymétriques mais seuls 20 de ces groupes sont piézoélectriques. Parmi ces 20 groupes ponctuels, 10 possèdent une polarisation spontanée avec un axe polaire unique et correspondent à des cristaux polaires, ce sont les pyroélectriques. Une de leurs caractéristiques essentielles est que la polarisation spontanée varie avec la température et seuls certains de ces composés présenteront des propriétés ferroélectriques [9, 25].



*Organigramme I.1 : Différentes classes cristallines.*

## I.4.1. La piézoélectricité

### I.4.1.1. Historique

L'effet piézoélectrique direct fut signalé pour la première fois par L'abbé René Just HAÜY en 1817. Le préfixe grec « piezo » signifie en effet : serrer ou presser [26, 27].

En 1880, Pierre et Jacques CURIE publièrent la première démonstration expérimentale montrant qu'il existait un lien entre le phénomène de piézoélectricité et la structure cristalline de certains matériaux (tourmaline, quartz, topaze...) [28] (Figure I.4). Leur expérience consistait en une mesure des charges surfaciques apparaissant sur certains cristaux lorsqu'ils étaient soumis à des contraintes mécaniques. Les frères Curie n'ont, cependant, pas prédit que pour les cristaux piézoélectriques (qui produisent de l'électricité s'ils sont soumis à des contraintes mécaniques), il existe un effet réciproque. L'effet piézoélectrique inverse, fut mathématiquement déduit de l'effet piézoélectrique direct grâce aux principes fondamentaux de la thermodynamique par LIPPMANN en 1881 [26]. Ce phénomène a été vérifié et confirmé expérimentalement la même année par les frères Curie [27].

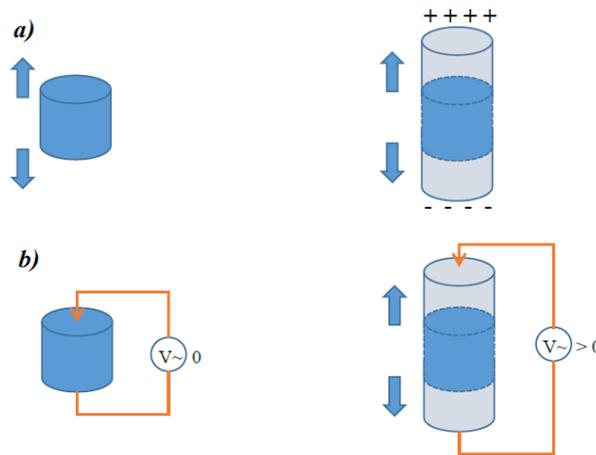


*Figure I.4 : Quelques matériaux piézoélectriques [29].*

### I.4.1.2. Définition

L'effet piézoélectrique est la propriété que présentent certains cristaux ou céramiques (corps polycristallins composés de microcristaux d'orientations aléatoires) anisotropes de se polariser électriquement sous l'action d'une contrainte mécanique, engendrant l'apparition de charges électriques à la surface du matériau (effet direct), et de se déformer lorsqu'ils sont soumis à un champ électrique (effet inverse) [26].

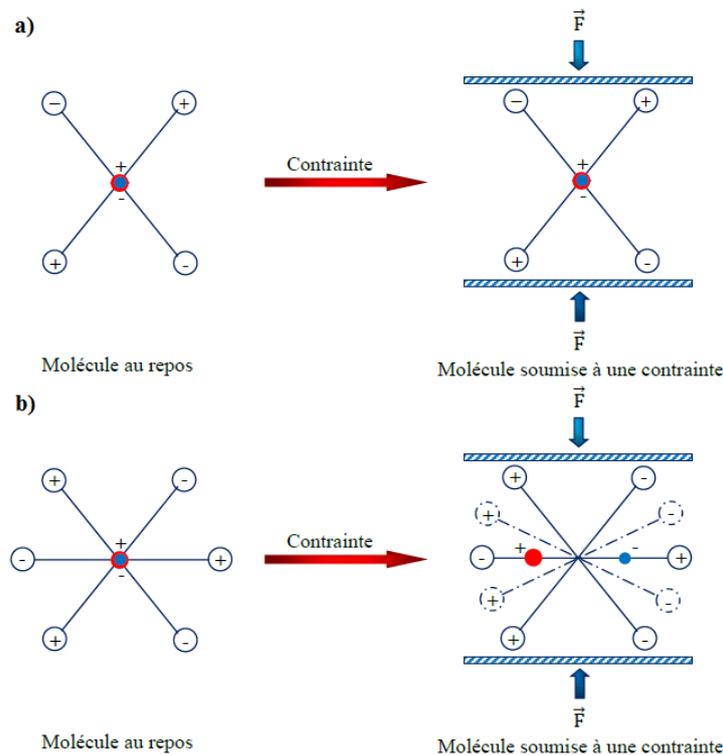
La piézoélectricité donc est un phénomène de couplage entre énergie élastique et énergie électrique (relation entre deux variables : électrique et mécanique et vice-versa) [30].



*Figure I.5 : Schémas représentatifs de l'effet piézoélectrique direct (a), et l'effet inverse (b) [25].*

### I.4.1.3. La piézoélectricité et la symétrie

L'effet piézoélectrique ne peut s'observer que dans un certain nombre de cristaux non conducteurs dans lesquels existe une anisotropie qui privilégie un axe d'apparition des charges, l'axe de polarisation [31]. Parmi les 20 classes piézoélectriques (**Organigramme I.1**), il y a 10 classes possédant un axe polaire unique en absence de contrainte et 10 classes sans cet axe (comme le Quartz). Dans ce cas, les dipôles s'orientent dans différentes directions de sorte que leur résultante est nulle. Sous l'application d'une contrainte mécanique, une direction est favorisée, ce qui fait apparaître une polarisation nette et l'effet piézoélectrique. A l'échelle atomique, la piézoélectricité peut se manifester par une polarisation de la maille. A l'échelle de la maille, elle résulte de la création de dipôles internes par séparation du centre de gravité des charges négatives et positives suite aux déformations sous l'action des contraintes [25].



**Figure 1.6 :** Schémas représentatifs d'une contrainte sur (a) un système centrosymétrique, et (b) un système non-centrosymétrique, créant une polarisation [32].

#### I.4.1.4. Domaines d'utilisation des matériaux piézoélectriques

Les applications utilisant des matériaux piézoélectriques sont nombreuses. L'exploitation de l'effet direct, de l'effet indirect ou des deux permet une large diversité d'application. Le **Tableau I.2** présente plusieurs applications des matériaux piézoélectriques en fonction de la propriété utilisée.

La plupart des applications listées dans le **Tableau I.2** font appel aux matériaux piézoélectriques sous formes de céramiques (synthèse facile par voie solide, bonnes propriétés piézoélectriques), de monocristaux (synthèse difficile, coût élevé mais de très bonnes propriétés piézoélectriques), de polymères (synthèse facile mais couplage électromécanique faible) et de composites (céramiques découpées et noyées dans des résines).

Il est également possible d'utiliser les matériaux piézoélectriques sous forme de couches minces.

**Tableau I.2 : Applications des matériaux piézoélectriques [33].**

Applications basées sur l'effet direct	Applications basées sur l'effet inverse	Applications basées sur les deux effets
Microphone	Haut-parleur	Transducteur d'ultrasons
Hydrophone	Buzzer	pour diagnostique
Capteur de choc	Transducteur sonar	médical
Accéléromètres	Nébulisateur	CND par ultrason
Bouton poussoir	Nettoyage par ultra-son	Détecteur de proximité
Allumage	Moteurs ultrasonores	ou de présence
Capteur de pressions ou de contraintes	Relais	Mesure de distance ou de débits
	Micropositionnement	Gyroscope
	Ajustement laser	Filtre fréquentiels
	Imprimante à jet d'encre	Lignes à retard
	Dispositifs acousto-optiques	Transformateur piézoélectrique
	Pompe piézoélectrique	
	Bistouri piézoélectrique	

### I.4.2. La pyroélectricité

L'effet pyroélectrique a été nommé par David Brewster [34], le préfixe «pyro» provient du grec « pyr », qui veut dire « feu » [35]. C'est le développement des charges électriques sur les surfaces des certains cristaux non-centrosymétriques [36], ces cristaux constituent une sous classe des matériaux piézoélectriques (il y a 10 classes parmi les matériaux piézoélectriques qui sont pyroélectriques).

Structuralement, en l'absence d'un champ électrique ou d'une contrainte extérieure cette propriété se traduit par un axe polaire dans la maille, selon lequel est dirigée la polarisation spontanée (notée  $P_s$ ) du matériau. Cette propriété disparaît à une température de transition de phase appelée point de Curie. Au-delà de cette température, l'ordre polaire n'existe plus et le comportement du matériau est donc de type paraélectrique [9].

### I.4.3. La ferroélectricité

#### I.4.3.1. Historique

La ferroélectricité a été découverte par J. Valasek en 1920 dans le sel de Seignette [37]. Initialement appelé "seignettoélectricité" en référence au premier cristal ferroélectrique, Müller proposa, par analogie avec le ferromagnétisme, l'appellation de "ferroélectrique" [38]. Durant les années 1952, H. Megaw publia pour la première fois les origines structurales des phénomènes de la ferroélectricité [39].

Depuis ces vingt dernières années, de nouvelles percées ont été réalisées dans la compréhension de ces matériaux ferroélectriques tant du point de vue fondamental qu'appliqué. On connaît actuellement un très grand nombre de matériaux ferroélectriques (~1000), notamment à structure pérovskite  $ABO_3$  [40].

#### I.4.3.2. Définition

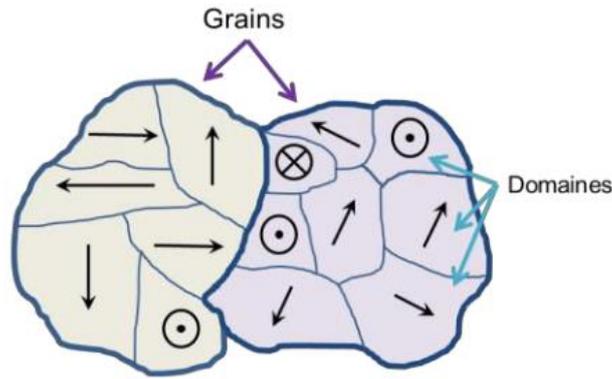
Les cristaux ferroélectriques forment un sous-groupe des cristaux pyroélectriques comme est montré dans l'**Organigramme I.1** et un cas particulier des matériaux diélectriques pouvant être représentée par un cycle d'hystérésis représente l'évolution de la polarisation  $P$  du matériau en fonction du champ électrique appliqué  $E$ .

La propriété qui définit ces matériaux est la polarisation électrique spontanée  $P_s$  (moment dipolaire par unité de volume). Cette polarisation peut être réorientée sous l'application d'un champ électrique externe. La polarisation rémanente  $P_r$  est stable dans la nouvelle direction en l'absence de champ. L'apparition de la polarisation dans les matériaux ferroélectriques est due au fait que les barycentres des charges positives et négatives ne coïncident pas [25].

Toutes propriétés électriques de ces matériaux sont très sensibles à la température. La ferroélectricité disparaît au-delà d'une température appelée « température de Curie ferroélectrique ».

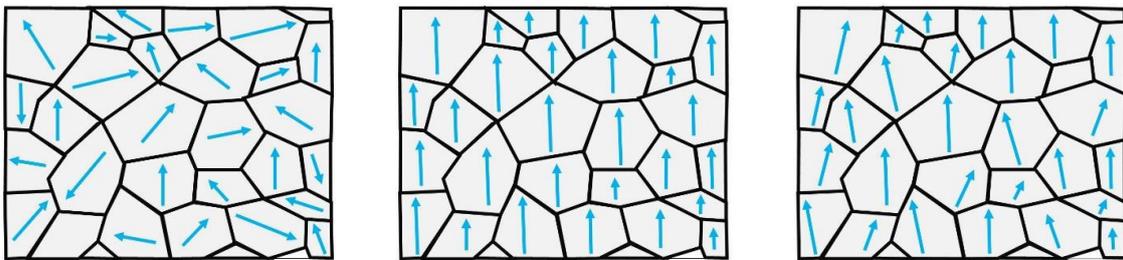
#### I.4.3.3. Polarisation d'un matériau ferroélectrique : Domaines ferroélectriques et Cycle d'hystérésis

Un cristal ferroélectrique est composé de grains et de joints de grains. Chaque grain est divisé en domaines. Dans un domaine, les dipôles électriques sont orientés dans la même direction. Chaque domaine possède un vecteur de polarisation différent au domaine adjacent. Cette divergence est régie par la symétrie cristalline et chaque domaine est séparé des autres par une frontière appelée « mur de domaine » [41]. La polarisation résultante du cristal représente la somme géométrique des vecteurs de polarisations des différents domaines.



**Figure I.7 :** Schéma des vecteurs Polarisation dans les domaines ferroélectriques (parois de domaine en bleu fin) d'une céramique ferroélectrique polycristalline (joints de grain en bleu gras) [8].

Les polarisations spontanées des différents domaines sont orientées au hasard après frittage et le matériau n'a macroscopiquement aucun moment dipolaire électrique. Pour que le matériau possède un moment dipolaire rémanent, il faut orienter ses domaines dans une direction donnée. On doit donc soumettre le matériau ferroélectrique à un champ électrique intense qui aligne préférentiellement dans sa direction la polarisation des domaines. Les murs de domaines vont alors se déplacer, certains domaines vont croître en volume et d'autres disparaître avec l'augmentation du champ [23]. Sur la **Figure I.8** est représentée l'évolution des orientations des domaines ferroélectriques lors de la polarisation de la céramique ferroélectrique.

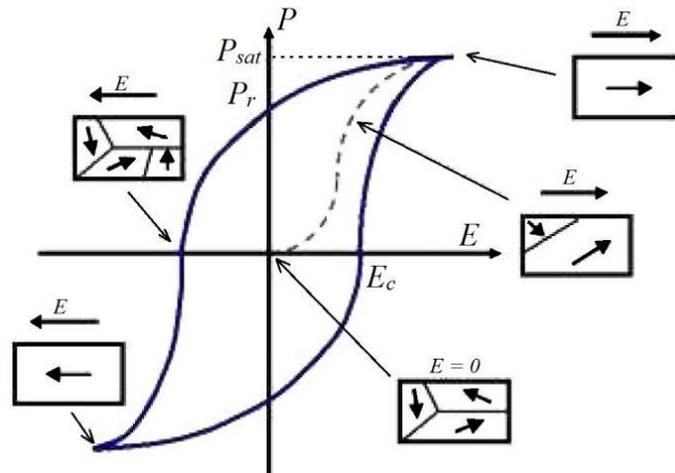


**Figure I.8 :** (Gauche) Céramique non polarisée. (Centre) Polarisation sous champ électrique continu et réarrangement des domaines. (Droite) Echantillon polarisé (présence d'une polarisation rémanente  $P_r$ ) [35].

Dans un matériau ferroélectrique, l'évolution de la polarisation en fonction du champ n'est pas linéaire, mais apparaît sous forme d'un cycle d'hystérésis qui se représente par une courbe  $\mathbf{P} = \mathbf{f}(\mathbf{E})$  (**Figure I.9**). Où  $\mathbf{P}(\text{C/m}^2)$  représente la polarisation moyenne de l'ensemble des domaines et  $\mathbf{E}(\text{V/m})$  est le champ extérieur appliqué au matériau ferroélectrique [42].

Lorsqu'on applique un faible champ, la courbe démarre de l'origine mais avec seulement une variation très faible en fonction du champ appliqué, plus le champ augmente,

plus le nombre de domaines orientés dans la même direction que le champ augmente, et plus la polarisation croît jusqu'à la saturation ( $P_s$ ). Lorsque le champ décroît, la polarisation diminue et même lorsque le champ s'annule, le cristal conserve une polarisation appelée polarisation rémanente ( $P_r$ ). La polarisation va s'annuler lorsque le champ  $E$ , appliqué dans la direction opposée, atteint une certaine valeur nommée champ coercitif ( $E_c$ ) [23]. L'aire du cycle correspond à l'énergie dissipée par déplacement des parois de domaines.



**Figure I.9 :** Cycle d'hystérésis schématisé d'un matériau ferroélectrique montrant l'évolution de la polarisation  $P$  en fonction du champ électrique  $E$  appliqué, pour une température  $T < T_c$ . Les petits schémas représentent l'évolution de la structuration en domaines ferroélectriques du matériau [25].

#### I.4.3.4. La transition de phase et le point de Curie ferroélectrique $T_c$

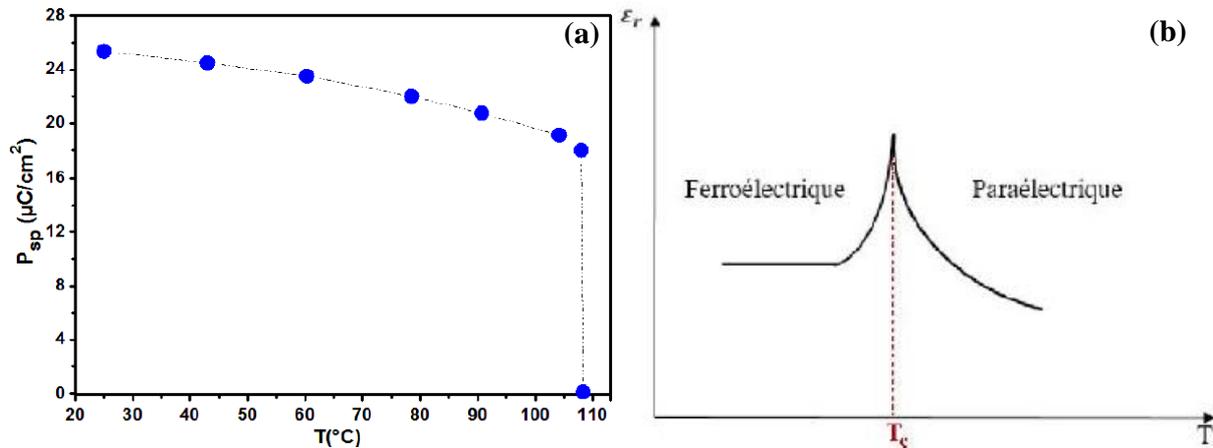
Une transition de phase dans un matériau correspond à la fois à un changement de l'état électrique (polaire non-polaire) et au passage d'une structure cristalline vers une autre ; on distingue alors deux variétés polymorphiques du matériau [32, 43].

Dans le cas des matériaux de structure pérovskite, des transitions peuvent se produire entre des états ferroélectriques ou non, de symétries différentes et à des températures caractéristiques. En particulier, en élevant la température, on peut passer d'un état ferroélectrique à un état paraélectrique (passage d'une symétrie basse (non-centrosymétrique) à une symétrie plus élevée (centrosymétrique)).

Cette transition se produit au voisinage d'une température critique, appelée température de Curie ( $T_c$ ), au cours de laquelle la polarisation spontanée décroît puis devient nulle au-delà de  $T_c$  (**Figure I.10(a)**).

Lors de cette transition, au cours de laquelle le matériau passe de l'état ferroélectrique ( $T < T_c$ ) vers un état paraélectrique ( $T > T_c$ ) (**Figure I.10(b)**), la constante diélectrique passe

par un maximum, en général très prononcé et par une perte totale de toutes les propriétés ferroélectriques [24].



**Figure I.10 :** Transition de phase d'un matériau typique sous l'effet de la température :  
 (a) Polarisation spontanée en fonction de la température pour un cristal de  $\text{BaTiO}_3$  d'après MERZ (1953) [44], (b) constante diélectrique en fonction de la température [24].

Au point de Curie, la permittivité diélectrique relative  $\epsilon_r$  ( $\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$ ) atteint une valeur maximale. Au-delà de la température de Curie,  $\epsilon_r$  suit la loi de Curie [21] :

$$\epsilon_r = \frac{C}{T - T_0}$$

Avec C : constante de Curie

T : température absolue (K)

$T_0$  : température de Curie-Weiss (K)

#### I.4.3.5. Applications des ferroélectriques

Les matériaux ferroélectriques présentent une grande variété de propriétés liées à la piézoélectricité, pyroélectricité et ferroélectricité, pouvant être mises à profit dans diverses applications et différents domaines tels que la microélectronique, l'optique ou la micromécanique. Dans le **Tableau I.3** sont résumées différentes propriétés et applications possibles des matériaux ferroélectriques [12].

**Tableau I.3 :** Applications possibles pour un matériau ferroélectrique en fonction des caractéristiques recherchées [45].

Commandes extérieures	Caractéristiques et propriétés physiques recherchées	Applications
	Grande permittivité	Condensateurs de fortes capacités ou couches minces
Contrainte mécanique	Piézoélectricité directe	Capteurs de mouvement
Champ électrique	Piézoélectricité inverse	Micromoteurs
Température	Pyroélectricité et sensibilité aux températures	Thermomètres DéTECTEURS infrarouges ... Microélectronique
Champ électrique	Ferroélectricité : cycle d'hystérésis et polarisation rémanente	Mémoires (FeRAM© : Ferroelectric Random Access Memory)
Champ électrique	Accordabilité de permittivité	Condensateurs accordables Filtres et résonateurs dans la gamme des hyperfréquences

## I.5. Les matériaux pérovskites piézoélectriques à base de plomb

Il existe notamment une large classe de composés du type  $PbBB'O_3$  (noté PBB') caractérisés par une très forte valeur de leur constante diélectrique dans une large gamme de température. Les zircono-titanates du plomb de structure pérovskite  $Pb(Zr_x Ti_{1-x})O_3$  dites PZT, ont été élaborés dès 1952 par le groupe de chercheurs Takeda, G. Shirane et Suzuki à l'université de technologie Tokyo-Japon, mais leurs excellentes propriétés piézoélectriques et coefficient de couplage électromécaniques ont été mise en évidence par **Jaffe, Roth et Marzullo** [46].

Ces solutions solides sont obtenues à partir du titanate de plomb  $PbTiO_3$  et du zirconate de plomb  $PbZrO_3$  (le site A est occupé par Pb et le site B par Zr et Ti). La structure cristallographique des PZT est dépendante de la fraction molaire de  $PbTiO_3$  ainsi que de la température. Dans les proportions 52% de  $PbZrO_3$  / 48% de  $PbTiO_3$ , les propriétés sont optimales [40, 41].

### I.5.1. Toxicité du plomb et législation

Le succès du PZT, entraîne de façon indirecte l'augmentation de la présence de plomb dans l'environnement de manière incontrôlée, principalement sous forme d'oxyde de plomb et de zircono-titanates de plomb. L'évaporation d'oxyde de plomb a lieu lors de la synthèse des

composés par les techniques de dépôts, en particulier lors des cycles de cristallisation en température. Du plomb peut également être rejeté dans l'environnement lors de l'usinage des composants et, au moment du recyclage et l'élimination des déchets. En 2003, l'union européenne a voulu classer le PZT comme substance dangereuse dans sa législation. Cela oblige à proposer l'utilisation des matériaux piézoélectriques alternatifs sans plomb [47]. La version la plus récente concernant cette réglementation est la directive 2011/65/EU qui a pris effet le 2 janvier 2013. L'utilisation de certains matériaux dangereux dans les dispositifs électroniques et les équipements électriques est restreinte dans l'UE [41].

Les effets nocifs du plomb sur la santé sont corrélés à l'importance de l'imprégnation dans l'organisme. Toutefois, il est aujourd'hui établi que le plomb est toxique pour les enfants, les femmes enceintes et les adultes, même à de faibles concentrations [48]. Les symptômes les plus courants dus à une intoxication au Plomb (également appelé saturnisme) sont la fatigue ainsi que des douleurs abdominales, musculaires et articulaires. Le **Tableau I.4** récapitule les symptômes et signes d'intoxication au Plomb en fonction de leur gravité.

**Tableau I.4 :** Symptômes et conséquences classés par degrés de gravité d'une intoxication au Plomb [33].

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

## I.6. Les matériaux piézoélectriques sans plomb

Des recherches intensives ont été réalisées ces dernières années pour développer de nouveaux matériaux sans plomb possédant des propriétés comparables à celles de PZT. L'ensemble de ces considérations a donc entraîné un effort de recherche important dans le domaine des matériaux piézoélectriques sans plomb depuis les années 2000. Actuellement, quatre familles de matériaux type pérovskite sont considérées comme des candidats potentiels à la substitution des PZT [35] :

- ✓ Les niobates d'alcalins tels que  $(K,Na)NbO_3$ ,
- ✓ Le titanate de baryum  $BaTiO_3$  (BT) et les solutions dérivées de  $BaTiO_3$  telles que  $(Ba,Ca)(Ti,Zr)O_3$  (BCTZ),
- ✓ Les titanates de bismuth et d'alcalin  $(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$  (NBT),  $(K_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$  (KBT) et les solutions solides dérivées telles que NBT-BT ou KBT-BT,
- ✓ La ferrite de bismuth  $BiFeO_3$  (BF) et ses dérivés et solutions solides avec le titanate de baryum (BT-BF).

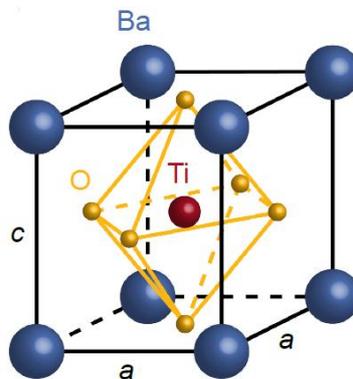
### I.6.1. Le titanate de baryum $BaTiO_3$

Le titanate de baryum est un composé très intéressant car possédant une structure pérovskite simple qui facilite de nombreux calculs et interprétations théoriques. D'un point de vue pratique, c'est un composé chimiquement et mécaniquement stable qui présente des propriétés ferroélectriques, piézoélectriques et diélectriques dans un large domaine de température incluant la température ambiante [47]. Le  $BaTiO_3$  est considéré historiquement comme le tout premier oxyde ferroélectrique et piézoélectrique ayant une structure pérovskite découverte. Ce matériau a été étudié de façon intensive depuis les années 1940 [41]. Il est relativement simple à élaborer et peut être préparé sous forme de monocristaux ou de céramiques.

#### I.6.1.1. Aspects structuraux

Comme mentionné précédemment, l'origine de la plupart des propriétés fonctionnelles réside dans la structure cristalline de  $BaTiO_3$ , qui est décrite dans le groupe d'espace tétragonale non-centrosymétrique (polaire)  $P_{4mm}$  à température ambiante avec les paramètres de maille :  $a = 3,984 \text{ \AA}$  et  $c = 4,038 \text{ \AA}$ .

Cette structure dérive de la phase cubique par de légères déformations au niveau des octaèdres  $TiO_6$ . Ces déformations sont dues aux déplacements des atomes Ti.



**Figure I.11** : Maille unitaire tétragonale de  $BaTiO_3$  avec un axe  $c$  long et deux axes  $a$  plus courts [49].

### I.6.1.2. Transformation des phases

En fonction de la température et à la pression atmosphérique normale, le titanate de baryum peut apparaître dans quatre états cristallins différents, tous dérivés de la structure pérovskite (voir **Figure I.12**). Au-dessus d'environ 120°C, BaTiO<sub>3</sub> adopte la structure pérovskite idéale (groupe d'espace  $P_{m\bar{3}m}$ , cubique centrosymétrique, paraélectrique (non polaire)), alors qu'en dessous de cette température, appelée température de Curie, les trois états cristallins de BaTiO<sub>3</sub> ne sont plus centrosymétriques. Grâce à cette particularité notamment, le BaTiO<sub>3</sub> présente alors l'intéressante propriété d'être ferroélectrique. Ce fait et les conséquences sur les propriétés diélectriques de la transition entre les états ferroélectrique et paraélectrique au voisinage de la température de Curie sont à l'origine de nombreuses applications du BaTiO<sub>3</sub>. En particulier, lors de la transition, la constante diélectrique moyenne atteint des valeurs très élevées, d'où son utilisation dans les condensateurs céramiques et les transducteurs [50].

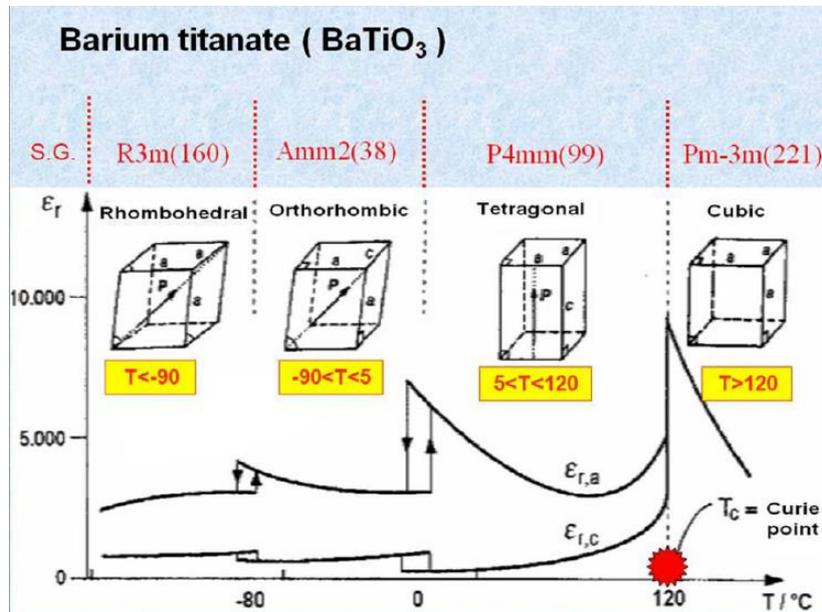


Figure I.12 : Transitions de phases successives de BaTiO<sub>3</sub>.

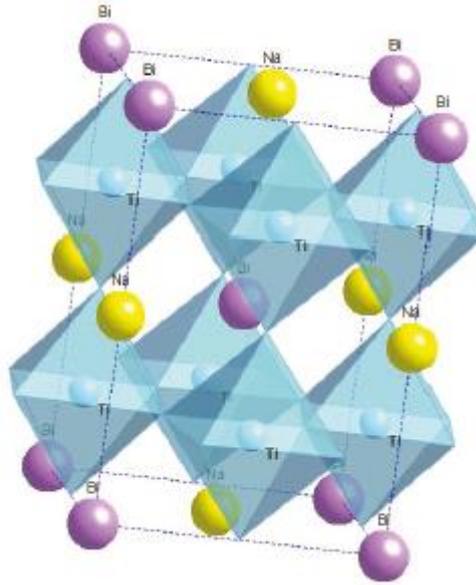
### I.6.2. Le titanate de sodium et de bismuth Na<sub>0,5</sub>Bi<sub>0,5</sub>TiO<sub>3</sub> (NBT)

Au milieu du vingtième siècle, de nombreux matériaux piézoélectriques ont été découverts. Et c'est en 1960 que Smolenski découvrit le (Na<sub>0,5</sub>Bi<sub>0,5</sub>)TiO<sub>3</sub> (NBT). Ce composé cristallise dans une structure pérovskite de type ABO<sub>3</sub> dans laquelle, le site A est occupé de manière aléatoire par le sodium et le bismuth, tandis que le titane est en site B. Contrairement au PZT, il n'est pas issu d'une solution solide. La différence de valence entre le bismuth et le sodium, respectivement +3 et +1 ainsi que le principe d'électronneutralité d'une molécule expliquent le fait que le NBT n'existe que dans une seule composition (Na<sub>0,5</sub>Bi<sub>0,5</sub>)TiO<sub>3</sub> [33].

### I.6.2.1. Aspects structuraux

Ces dernières années en raison des normes environnementales, NBT a connu un grand intérêt. Comme nous allons le voir dans les paragraphes suivants, NBT constitue une bonne alternative au remplacement des matériaux à base de plomb.

A température ambiante, la maille de  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$  a d'abord été décrite comme rhomboédrique, de groupe d'espace  $R_{3m}$ , puis  $R_{3c}$  après l'étude d'un monocristal par diffraction des neutrons. Les paramètres de la maille multiple hexagonale ont été déterminés par Thomas et Jones en 2002 comme étant :  $a_H = 5,4887 \text{ \AA}$  et  $c_H = 13,5048 \text{ \AA}$ , soit une maille pseudo-cubique très peu déformée :  $a_{pc} \approx 3,8869 \text{ \AA}$  et  $\alpha = 89,8^\circ$  [9].

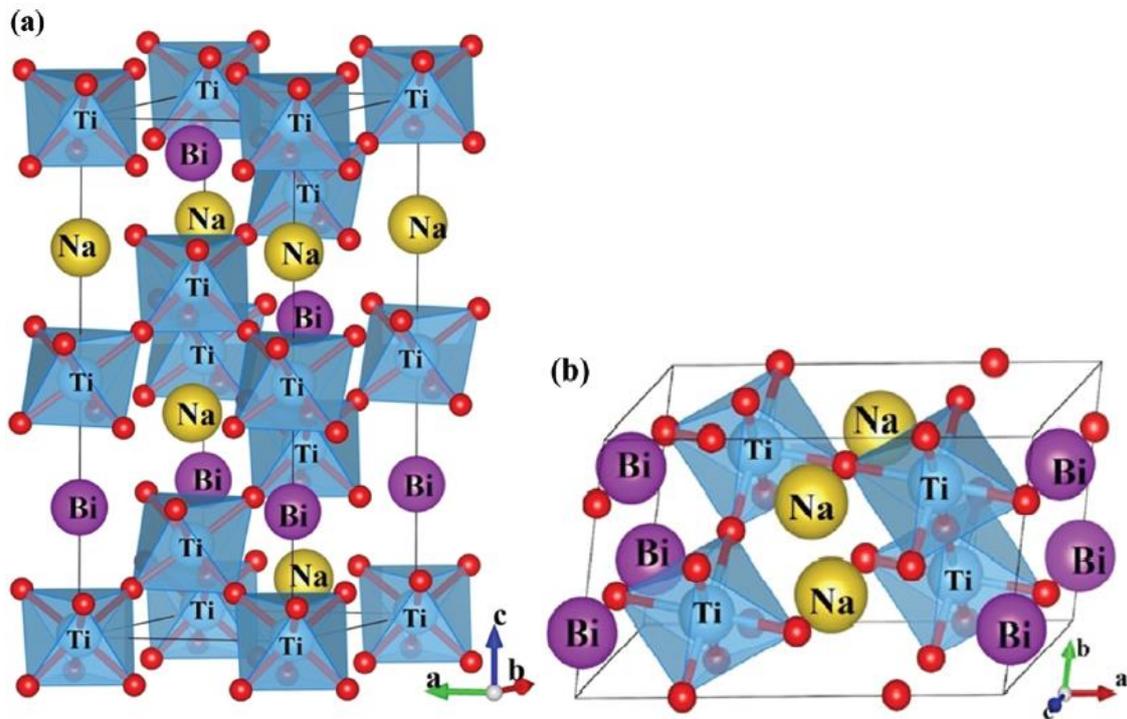


**Figure I.13** : Structure pérovskite pseudo-cubique de NBT (les ions oxygènes ne sont pas représentés pour des raisons de clarté et leurs positions correspondent aux sommets des octaèdres entourant les ions  $\text{Ti}^{4+}$ ).

Depuis les années 2010, une remise en cause de la structure cristalline de NBT a été proposée. Toutefois, le meilleur affinement est obtenu par Gorfman et al., avec une structure monoclinique de groupe d'espace ( $C_c$ ).

On voit donc que, malgré de nombreuses études poussées sur NBT, des aspects importants de sa structure cristalline demeurent encore imprécis. Effectivement, il existe des controverses sur tous les aspects de la structure atomique locale, y compris l'ordre Bi/Na en sites A, sur la nature et la longueur de cohérence des rotations des octaèdres ainsi que sur les déplacements des cations.

Il faut, cependant, dire que les deux structures,  $R_{3c}$  et  $C_c$ , sont assez voisines ; ce sont elles qui sont toujours utilisées pour décrire la structure de NBT (monocristallin ou polycristallin) à l'ambiante [11].



**Figure I.14 :** Structure cristalline de NBT (a)  $R_{3c}$  rhomboédrique ; et (b) des phases  $C_c$  monocliniques [51].

### I.6.2.2. La chaîne des transitions de phases trouvées dans NBT

Les travaux portant sur l'étude en température de NBT s'accordent à montrer qu'au moins deux transitions de phase s'opèrent dans ce composé. Il existe donc trois variétés polymorphiques de NBT : une rhomboédrique (R), une tétragonale (T) et une cubique (C) (**Figure I.15**). La transition  $C \rightarrow T$  s'étale sur une quarantaine de degrés ; c'est du même ordre de grandeur que pour les transitions de phase rencontrées dans les PZT et s'explique alors, de la même façon, par une distribution des énergies de liaison liée au désordre cationique présent dans ces composés. Cette transition est marquée par l'apparition de domaines ferroélastiques. En revanche, la transition  $T \rightarrow R$  est beaucoup plus étalée en température et elle est jusqu'alors encore mal comprise. La **Figure I.15** schématise les gammes de températures sur lesquelles les différentes variétés polymorphiques de NBT sont observées [52].



**Figure I.15 :** Schéma des différentes transitions de phase dans NBT.

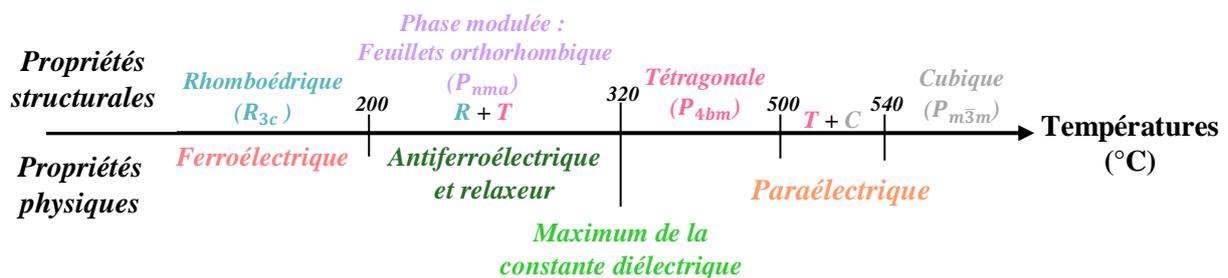
### I.6.2.3. Propriétés physiques (diélectriques, pyroélectriques et ferroélectriques) de NBT

À température ambiante, NBT est ferroélectrique et possède les propriétés suivantes : une polarisation rémanente  $P_r = 38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  associé à un champ coercitif  $E_c = 73 \text{ kV}/\text{cm}$ . À noter que le champ coercitif mesuré sur monocristal est plus faible (28 kV/cm). Sa température de Curie est  $T_c = 320^\circ\text{C}$  [53] (dans ce cas, la température de Curie ne correspond pas à une transition structurale mais à la température du maximum de la permittivité diélectrique) et sa température de dépolarisation  $T_d$ , correspondant à l'apparition d'une variété antiferroélectrique, est d'environ  $220^\circ\text{C}$ .

En qualité de ferroélectrique, NBT possède également de bonnes propriétés piézoélectriques :  $d_{33} = 78 \text{ pC}/\text{N}$ ,  $d_{31} = 15 \text{ pC}/\text{N}$ ,  $d_{15} = 87 \text{ pC}/\text{N}$ ,  $k_{33} = 0,47$ .

Enfin, ses propriétés diélectriques sont les suivantes :  $\epsilon_r \sim 500$  et  $\tan \delta = 0,04 - 0,05$  pour une fréquence  $F = 100 \text{ kHz}$  [54, 55].

En fonction de la température, NBT présente plusieurs transitions de phase et par conséquent, ses propriétés changent. La **Figure I.16** présente un résumé de toutes les informations trouvées récemment, traduisant la relation entre propriétés structurales et propriétés physiques.



**Figure I.16 :** Schéma traduisant la relation entre les températures des transitions de phases de NBT obtenues à partir des propriétés structurales et des propriétés diélectriques.

### I.6.2.4. Avantages et inconvénients de NBT

Le NBT qui possède de nombreuses propriétés intéressantes et considéré comme l'un des matériaux ferroélectriques majeurs :

- ✓ Le NBT peut former des solutions solides avec d'autres pérovskites. La modification de la composition chimique de ces solutions solides permet de jouer sur les propriétés physiques (diminuer la conductivité, réduire le champ coercitif, augmenter la constance piézoélectrique...) ; c'est par exemple le cas du système NBT-BT.
- ✓ Il apparaît dans les diagrammes une zone appelée MPB (zone de transformation morphotropique).

- ✓ D'après la bibliographie, des phases paraélectriques, antiferroélectriques et ferroélectriques existent à différentes températures.
- ✓ Dans les systèmes ferroélectriques à base du plomb, l'ion  $\text{Pb}^{2+}$  est responsable de la forte polarisation en raison des paires d'électrons libres de la couche de valence 6s. Il est à noter que  $\text{Bi}^{3+}$  a une configuration électronique similaire à celle de  $\text{Pb}^{2+}$  (isoélectronique) dans NBT [11].

En dépit de bonnes propriétés ferroélectriques et piézoélectriques, le point faible de NBT réside dans l'existence de fuites diélectriques importantes, expliquant les problèmes généralement rencontrés lors du processus de polarisation. Les forts courants de fuite observés résultent d'un problème dans sa stœchiométrie, eu égard à la forte volatilité de certains éléments présents (Na et Bi) et donc de la création de lacunes d'oxygènes, qui fixent (ancrent) les parois de domaines.

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

#### **I.6.2.5. Solutions solides formées par dopage en sites A de NBT**

Dans le but de pallier ces problèmes (stœchiométrie et courants de fuites), mais également d'améliorer les propriétés piézoélectriques, NBT a été modifié par formation de solutions solides. En effet, la présence d'une symétrie rhomboédrique en dessous de la température de Curie suggère la possibilité d'obtenir une frontière morphotropique par formation de solution solide avec un autre composé ferroélectrique de structure tétragonale (analogie avec le système PZT).

Les solutions solides les plus connues sont :  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$  (NBT-BT),  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  (NBT-KBT),  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-BiFeO}_3$  (NBT-BF),  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-NaNbO}_3$  (NBT-NN),  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3$  (NBT-ST),  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-PbTiO}_3$  (NBT-PT), etc.

Notons enfin que les propriétés NBT et ses dérivés ont déjà été mises à profit dans diverses applications de type transducteurs médicaux à ultrasons, filtres micro-onde et actionneur cymbale [40].

#### **I.6.3. Système binaire (1-x)NBT-xBT**

Le système  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{(1-x)}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$  est une des solutions solides à base de NBT les plus couramment étudiés en « lead-free » matériaux. Les composés extrêmes, NBT et BT, sont respectivement de symétrie rhomboédrique et tétragonale. Ces deux composés forment des solutions solides, séparées par un domaine biphasé en raison de la différence de symétrie. Celui-ci peut être assimilé comme dans le cas des céramiques PZT à une zone de transformation

morphotropique (MPB : Morphotropic Phase Boundary). Les compositions intermédiaires en deçà de la zone de transformation morphotropique présentent une structure rhomboédrique à température ambiante. Au-delà, elles sont tétraogonales. La zone morphotropique de solution solide  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{(1-x)}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$  se situe dans le diagramme de phase à  $x = 0,06-0,07$  et différentes études ont montré que les propriétés électriques étaient augmentées pour cette composition.

L'intérêt de la zone morphotropique a été mis en évidence par Jaffe et al. dans le cadre de l'étude des propriétés piézoélectriques en fonction de la composition chimique  $x$  du PZT. C'est dans cette zone qu'une activité piézoélectrique maximale est observée [10, 33].

**Références bibliographiques**

- [1] Meriche, I., Laloui, N., & Merabet, S. E. (2020). Etude par simulation du rendement de pulvérisation d'un matériau Pérovskite ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ) par bombardement  $\text{Ne}^+$  (Doctoral dissertation, Université de Jijel).
- [2] Adaïka, K. (2015). Synthèse et caractérisation physicochimique des oxydes  $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$  (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra).
- [3] Mahboub, M. S. (2012). Synthèse, caractérisation par diffraction X et spectroscopie Raman des composés  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5-\delta}$  ( $\delta = 0, 0.5$ ). Diss. Thèse doctorat, Université Mentouri Canstantine.
- [4] Kamel, R. (2008). Synthèse, caractérisation et propriétés catalytiques des oxydes  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$  ( $\text{M} = \text{Sr}$  et  $\text{Ce}$ ). Diss. Thèse doctorat, Université Mentouri Canstantine.
- [5] Bayart, A. (2014). Synthèse, caractérisations structurales et propriétés d'oxydes multifonctionnels  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  ( $\text{A} =$  lanthanide ;  $\text{B} = \text{Ti}, \text{Zr}$ ) sous forme massive et en couches minces (Doctoral dissertation, Artois).
- [6] Rousseau, J. J., & Gibaud, A. (2007). Cristallographie géométrique et radiocristallographie. Paris: Dunod.
- [7] Sakri, A. (2015). Etude du système :  $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})\text{O}_3 - x\text{Pb}_{0.98}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.48}, \text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$  Stabilité de la structure pérovskite et propriétés électromécaniques (Doctoral dissertation, Faculté des sciences et de la technologie UMK Biskra).
- [8] Marlec, F. (2018). Nouveaux matériaux pérovskites ferroélectriques : céramiques et couches minces issues de la solution solide  $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{100-x}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$  (Doctoral dissertation, Université Rennes 1).
- [9] Lelievre, J. (2017). Nouveaux matériaux sans plomb à base de bismuth : vers des composés de type  $(\text{A}, \text{A}')(\text{B}) \text{O}_3$  et  $(\text{A}, \text{A}')(\text{B}, \text{B}') \text{O}_3$  (Doctoral dissertation, Université de Limoges).
- [10] Lidjici, H. (2011). Étude, élaboration et caractérisation de céramiques piézoélectriques. Diss. Thèse doctorat, Université Mentouri Canstantine.
- [11] Roukos, R. (2015). Transitions de phases dans des oxydes complexes de structure pérovskite : cas du système  $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3 - x\text{CaTiO}_3$  (Doctoral dissertation, Université de Bourgogne).
- [12] Waroquet, A. (2015). Couches-minces dans le système K-Nb-O : croissance épitaxiale et nanostructuration par PLD de phases pérovskite, TTB et lamellaires (Doctoral dissertation, Université Rennes 1).

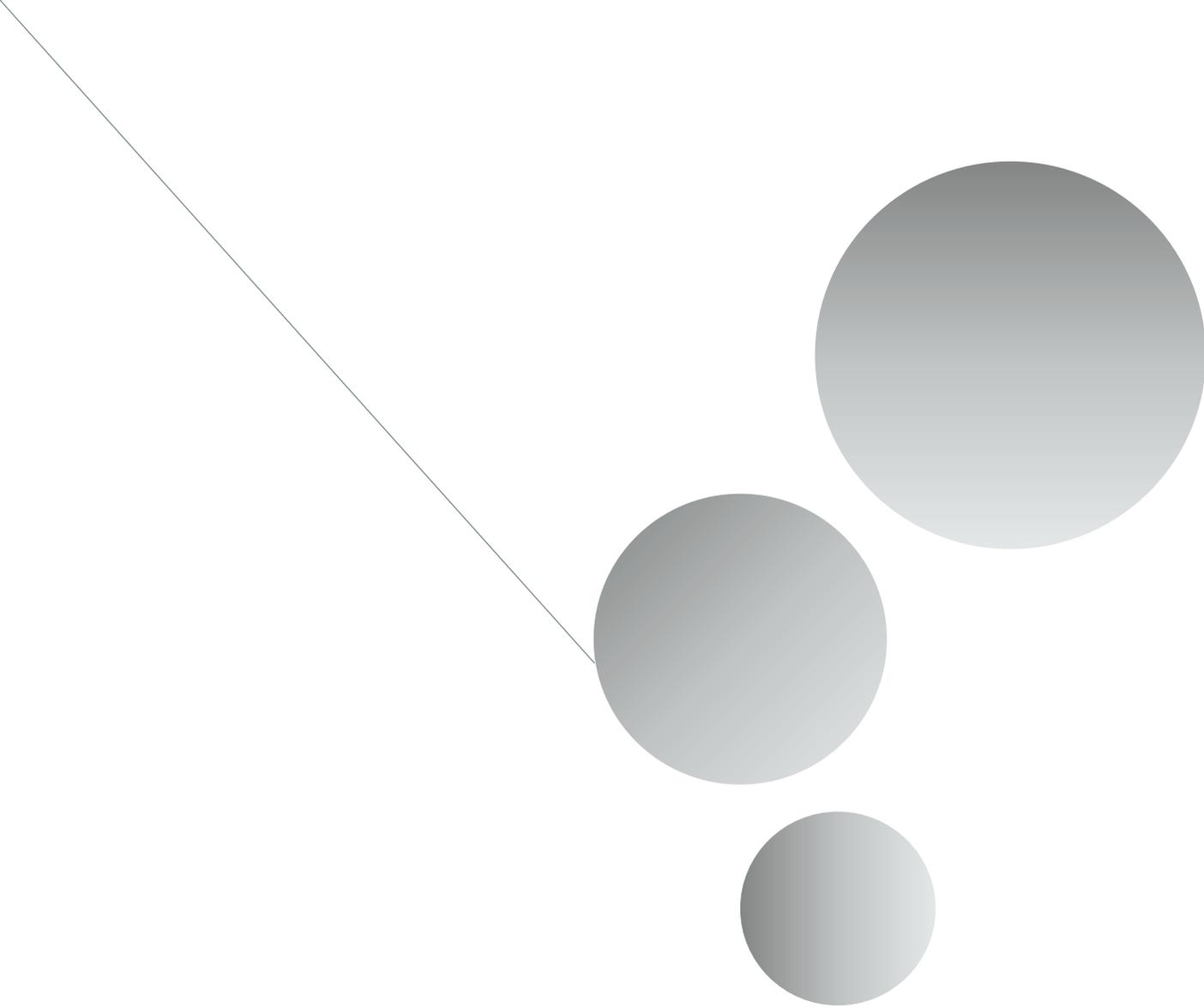
- [13] Pradhani, N., Mahapatra, P. K., & Choudhary, R. N. P. (2021). Structural, Impedance, and Leakage Current Characteristics of Stannum Modified  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  Ceramic. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 31(2), 591-598.
- [14] Mokrane, S. (2020). Etude des propriétés physiques des matériaux Pérovskites (Doctoral dissertation, université Sidi Bel Abbas).
- [15] Pauling, L. (1967). *The chemical bond*. Cornell University Press Ithaca, vol. 152.
- [16] Tyunina, M., Pacherova, O., Peräntie, J., Savinov, M., Jelinek, M., Jantunen, H., & Dejneka, A. (2019). Perovskite ferroelectric tuned by thermal strain. *Scientific reports*, 9(1), 1-7.
- [17] Beskow, G. (1924). VM Goldschmidt : Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. *Geologiska Föreningen i Stockholm Förhandlingar*, 46(6-7), 738-743.
- [18] Shannon, R. T., & Prewitt, C. T. (1969). Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Crystallographica Section B : Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 25(5), 925-946.
- [19] Pradhani, N., Mahapatra, P. K., & Choudhary, R. N. P. (2021). Structural, Impedance, and Leakage Current Characteristics of Stannum Modified  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  Ceramic. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 31(2), 591-598.
- [20] Philipp, J. B., Majewski, P., Alff, L., Erb, A., Gross, R., Graf, T., & Sarma, D. D. (2003). Structural and doping effects in the half-metallic double perovskite  $\text{A}_2\text{CrWO}_6$  (A= Sr, Ba, and Ca). *Physical Review B*, 68(14), 144431.
- [21] Abba, M. (2013). Synthèse, caractérisation et étude Des propriétés Piézo-électriques des céramiques de type PZT :  $\text{Pb}_{1-y}\text{La}_y [\text{Zr}_x \text{Ti}_z (\text{Mo}_{1/3} \text{In}_{2/3})_{1-(x+z)}]_{1-y/4} \text{O}_3$  (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra).
- [22] Elias, N. (2018). Caractérisation de la composition  $\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$  synthétisée par voie sol-gel et son application comme capteur d'humidité (Doctoral dissertation, UMMTO).
- [23] Ben Amor, L. (2005). Détermination des propriétés diélectriques et piézo-électriques des céramiques :  $\text{XPbZrO}_3\text{-YPbTiO}_3\text{-ZPb} (\text{Fe}_{1/5}, \text{Ni}_{1/5}, \text{Nb}_{3/5}) \text{O}_3$ .
- [24] Necira, Z. (2018). Étude de système quaternaire  $\text{xPbZrO}_3\text{-yPbTiO}_3\text{-zPb} (\text{Mg}_{1/3}, \text{Nb}_{2/3})_{1/2}\text{O}_3\text{-zPb} (\text{Ni}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{1/2}\text{O}_3$  près de la frontière morphotropique de phase (FPM) (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra).

- [25] Jaber, N. (2015). Etude des films minces de BiFeO<sub>3</sub> dopé Ga déposés par ablation laser combinatoire : caractérisation structurales, piézoélectriques et ferroélectriques (Doctoral dissertation, Tours).
- [26] Vloebergh, C. (2010). Modélisation et optimisation d'actionneurs piézoélectriques linéaires à onde progressive. Presses univ. de Louvain.
- [27] Brissaud, M. (2007). Matériaux piézoélectriques : caractérisation, modélisation et vibration. PPUR presses polytechniques.
- [28] Curie, J., & Curie, P. (1880). Développement par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémiedres à faces inclinées. Bulletin de minéralogie, 3(4), 90-93.
- [29] Monta, C., Trichaud, P., et Mercier, J. L. (2010). Terre et Céramique. MJC l'Escale - 13400 Aubagne – France.
- [30] Millon, C. (2003). Contribution à l'étude de procédés de réalisation de structures métal/PZT/métal sur silicium pour microsystèmes piézoélectriques (Doctoral dissertation, Lyon, INSA).
- [31] Courjon, D., & Bainier, C. (2001). Le champ proche optique : Théorie et applications. Springer Science & Business Media.
- [32] Bah, M. (2014). Synthèse et propriétés fonctionnelles de céramiques et monocristaux piézoélectriques sans plomb (K, Na) NbO<sub>3</sub> (Doctoral dissertation, Tours).
- [33] Quignon, S. (2013). Synthèse et caractérisations de couches minces de matériaux piézoélectriques sans plomb (Doctoral dissertation, Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambresis).
- [34] Brewster, S. D. (1824). Observations on the pyro-electricity of minerals. William Blackwood.
- [35] Prato, A. (2019). Elaboration de matériaux piézoélectriques sans plomb pour applications ultrasonores (Doctoral dissertation, Université de Limoges).
- [36] Glusker, J. P., Lewis, M., & Rossi, M. (1994). Crystal structure analysis for chemists and biologists (Vol. 16). John Wiley & Sons.
- [37] Valasek, J. (1921). Piezo-electric and allied phenomena in Rochelle salt. Physical review, 17(4), 475.
- [38] Mueller, H. (1935). Properties of Rochelle salt. Physical Review, 47(2), 175.
- [39] Megaw, H. D. (1952). Origin of ferroelectricity in barium titanate and other perovskite-type crystals. Acta Crystallographica, 5(6), 739-749.

- [40] Bousquet, M. (2010). Croissance, caractérisations et étude des propriétés physiques de films minces du matériau ferroélectrique  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  (Doctoral dissertation, Limoges).
- [41] Orlik, K. (2019). Nouvelles céramiques piézoélectriques sans plomb pour des applications sonar ou de contrôle non destructif (Doctoral dissertation, Université Polytechnique Hauts-de-France).
- [42] Benayad, A. (2005). Matériaux monocristallins à forte activité piézoélectrique : élaboration, caractérisation et application. INSA de Lyon.
- [43] Dorcet, V. (2008). Etude de la relation entre structure et propriétés des pérovskites pseudo-cubiques du système  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-BiFeO}_3$  (Doctoral dissertation, Limoges).
- [44] Merz, W. J. (1953). Double Hysteresis Loop of  $\text{BaTiO}_3$  at the Curie Point. *Physical Review*, 91(3), 513.
- [45] Le Febvrier, A. (2012). Couches minces et multicouches d'oxydes ferroélectrique (KTN) et diélectrique (BZN) pour applications en hyperfréquences (Doctoral dissertation, Université Rennes 1).
- [46] Jaffe, B., Roth, R. S., & Marzullo, S. (1954). Piezoelectric properties of lead zirconate-lead titanate solid-solution ceramics. *Journal of Applied Physics*, 25(6), 809-810.
- [47] Wague, B. (2018). Matériaux sans plomb micro structurés pour la récupération d'énergie (Doctoral dissertation, Université de Lyon).
- [48] Sedki, A. (2018). Saturnisme : intoxication au Plomb. *SMETox Journal*, 1(1), 06-09.
- [49] Abel, S. (2014). Electro-optic photonic devices based on epitaxial barium titanate thin films on silicon (Doctoral dissertation, Université de Grenoble).
- [50] Nièpce, J. C., & Pizzagalli, L. (2008). Structure and phase transitions in nanocrystals. In *Nanomaterials and Nanochemistry* (pp. 35-54). Springer, Berlin, Heidelberg.
- [51] Rao, B. N., Datta, R., Chandrashekar, S. S., Mishra, D. K., Sathe, V., Senyshyn, A., & Ranjan, R. (2013). Local structural disorder and its influence on the average global structure and polar properties in  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ . *Physical Review B*, 88(22), 224103.
- [52] Kennour, S. (2011). Synthèse par technique sol-gel et caractérisation de compositions diélectriques de formulation  $(1-x)\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-xBaTiO}_3$  (Doctoral dissertation, UMMTO).
- [53] Sundari, S. S., Kumar, B., & Dhanasekaran, R. (2013, May). Structural, dielectric, piezoelectric and ferroelectric characterization of NBT-BT lead-free piezoelectric

ceramics. In IOP Conference Series : Materials Science and Engineering (Vol. 43, No. 1, p. 012010). IOP Publishing.

- [54] Hiruma, Y., Nagata, H., & Takenaka, T. (2009). Thermal depoling process and piezoelectric properties of bismuth sodium titanate ceramics. *Journal of applied physics*, 105(8), 084112.
- [55] Nagata, H., Shinya, T., Hiruma, Y., Takenaka, T., Sakaguchi, I., & Haneda, H. (2004). Developments in dielectric materials and electronic devices. *Ceramic Transactions*, 167, 213-221.



# *Chapitre II*

*Méthodes de synthèse et de  
caractérisation*

## II.1. Introduction

La chimie du solide offre divers modes de préparation des oxydes mixtes (spinelles, pérovskites, pyrochlore, ...). Les propriétés de ces derniers dépendent du mode et des conditions de préparation ainsi que de la température de synthèse, le but étant aussi d'augmenter leurs surfaces spécifiques, ce qui leur confère une activité catalytique plus élevée par effet géométrique. Différentes méthodes sont connues pour la synthèse des oxydes mixtes, comme la voie sol-gel, la méthode de co-précipitation, synthèse par voie solide, ...etc.

Ce chapitre est consacré en premier lieu à la description de la méthode de préparation : céramique, en deuxième lieu aux différentes techniques de caractérisation.

## II.2. Méthodes de préparation

La préparation de poudre est une étape importante pour la mise en œuvre d'une céramique massive. Il existe différents procédés de fabrications des poudres peuvent être classés en deux catégories. Elles dépendent du mode et des conditions de préparation ainsi que de la température de synthèse.

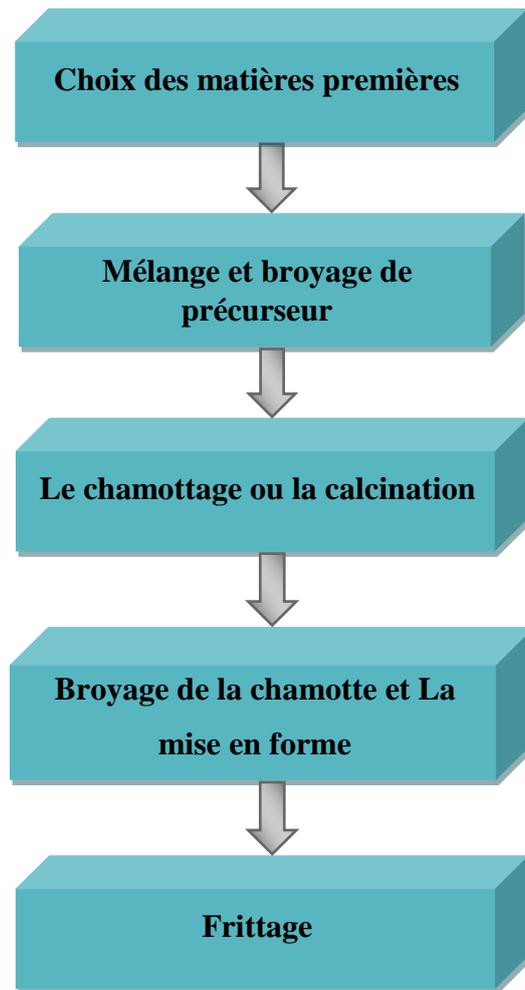
- ✓ Les procédés par voie solide.
- ✓ Les procédés par voie liquide ou chimique.

### II.2.1. Synthèse par voie solide (céramique)

La synthèse des oxydes (pérovskites) par réaction à l'état solide est l'une des méthodes les plus utilisées dans la chimie du solide. Les réactifs, des oxydes et/ou des carbonates sous forme des poudres, sont pesés en quantités stœchiométriques et mélangés soigneusement par broyage dans un mortier. La granulométrie des particules joue un rôle très important sur la vitesse de la réaction et sur l'homogénéité du composé obtenu, car la diffusion à l'état solide est lente. On peut compenser ceci en faisant des broyages intermédiaires.

L'obtention d'un mélange homogène composé des particules à faible taille facilitera ensuite la cinétique de la réaction. La poudre est ensuite soumise à des traitements thermiques successifs jusqu'à l'obtention d'une seule phase. La température est inférieure à sa température de fusion être tenue avoisine, en général 1000°C. Une telle réaction se produit d'abord à l'interface entre les grains des solides, puis se poursuit par diffusion des réactifs du cœur vers l'interface réactionnelle. L'élévation de la température accélère ce processus de diffusion à travers le solide. Cette diffusion est souvent l'étape limitante [1, 2].

La fabrication des céramiques fait intervenir de nombreuses étapes qui peuvent être regroupée en cinq blocs sur l'organigramme suivant :



*Organigramme II.1 : Principales étapes de fabrication d'une céramique.*

### II.2.1.1. 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 l'ordre du 1  $\mu\text{m}$ ), 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 [3].

### II.2.1.2. Le mélange et le broyage

Il s'agit d'une des phases essentielles du cycle de fabrication d'une céramique. C'est également au cours de cette opération que l'on obtient une répartition uniforme des précurseurs. Les poudres sont pesées suivant les quantités stœchiométriques prévues par l'équation de réaction [4]. Puis mélangées, généralement, dans un milieu acétonique.

Le broyage permet d'obtenir des particules fines, ce qui favorise la réaction par diffusion solide /solide. 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 ne réagit avec aucun produit du mélange [5].

### **II.2.1.3. Le chamottage ou la calcination**

Cette opération a pour but de transformer un mélange de poudres en un matériau de composition et de structure cristalline bien définis, dans ce but, les matériaux sont soumis à un cycle thermique. Le 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 (ou des) palier(s) thermique(s), la rampe de refroidissement ainsi que la composition de l'atmosphère du four [6].

Au cours de cette réaction il y a dégagement de dioxyde de carbone et éventuellement d'un peu de vapeur d'eau [7].

### **II.2.1.4. Le broyage de la chamotte**

Après le traitement thermique, le matériau alors appelé chamotte est broyé afin de réduire la taille des agglomérats, d'homogénéiser la poudre et augmenter sa réactivité. La chamotte est broyée à sec dans un mortier. La taille des particules diminue avec la durée de broyage pour atteindre une taille de l'ordre de nanomètres [8].

Ce broyage est réalisé dans des conditions identiques au premier broyage.

### **II.2.1.5. La mise en forme et le frittage**

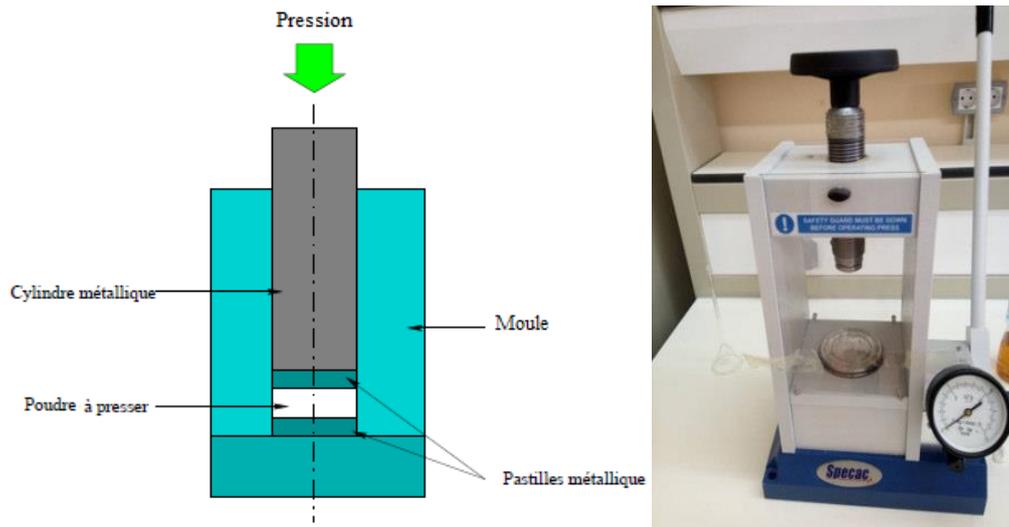
Après élaboration du matériau sous forme de poudre des petits grains, et pour l'obtenir sous forme de céramique massive, il faut passer par deux étapes principales : La mise en forme et le frittage.

#### **II.2.1.5.1. La mise en forme**

Après l'élaboration et la calcination de la poudre crue, l'étape qui suit est le compactage ou la mise en forme. En effet, avant la phase de frittage, il est nécessaire de compacter la poudre, pour augmenter la densité de la céramique. Le compactage a donc pour rôle de donner la forme désirée à la céramique et d'éliminer les pores intergranulaires de la poudre initiale.

La méthode de pressage uni-axiale à froid correspond à la technique la plus utilisée, car les outils nécessaires, pour la mise en application, sont extrêmement simples et économiques. Dans cette méthode, il suffit d'introduire la poudre, fortement broyée, dans un moule (cylindrique) en acier inoxydable, qu'on place dans une presse hydraulique à axe de pression vertical pour engendrer l'effort de pressage. Cet effort est appliqué suivant un seul

axe qui est celui de la presse (**Figure II.1**). Les pastilles obtenues présentent généralement des défauts (fissures, éclatements, ...), et les plastifiants organiques comme l'alcool polyvinyle (APV) sont souvent utilisés pour y remédier. L'APV est un liant pouvant favoriser le glissement des grains les uns par rapport aux autres, homogénéiser la pression lors de cette mise en forme, et augmenter la tenue en crue de la pastille et de limiter les problèmes d'adhérence sur les parois du moule. Il est en général incorporé dans la poudre en petite quantité, sa combustion entraînant une certaine porosité [9, 10].



**Figure II.1** : Illustration et image de la presse uniaxiale à froid utilisée pour le compactage de la poudre.

#### II.2.1.5.2. Le frittage

Le frittage (sintering en anglais) est une étape essentielle dans l'élaboration des matériaux céramiques ou métalliques qui permet de passer d'un matériau pulvérulent à un solide massif [11].

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 [12].

Les deux types de frittage les plus utilisés sont :

- ✓ **Frittage en phase solide (conventionnel)** : lorsqu'il n'y a pas fusion, ce sont alors uniquement les défauts ponctuels qui interviennent.
- ✓ **Frittage en phase liquide** : lorsqu'une partie de la matière atteint la fusion, on a alors des phénomènes de viscosité et de mouillabilité qui entrent en jeu.

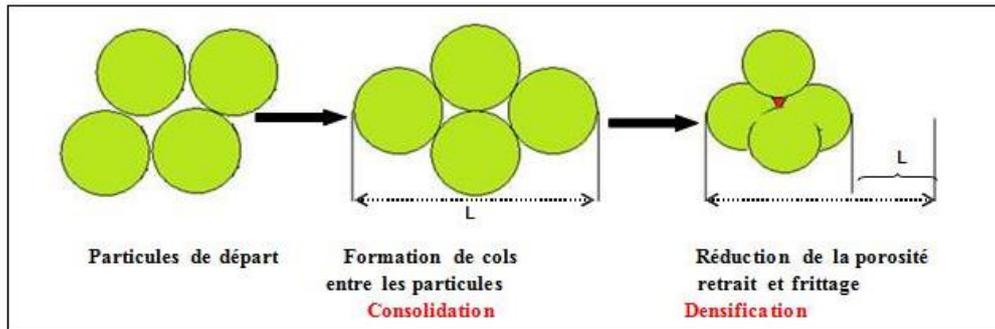


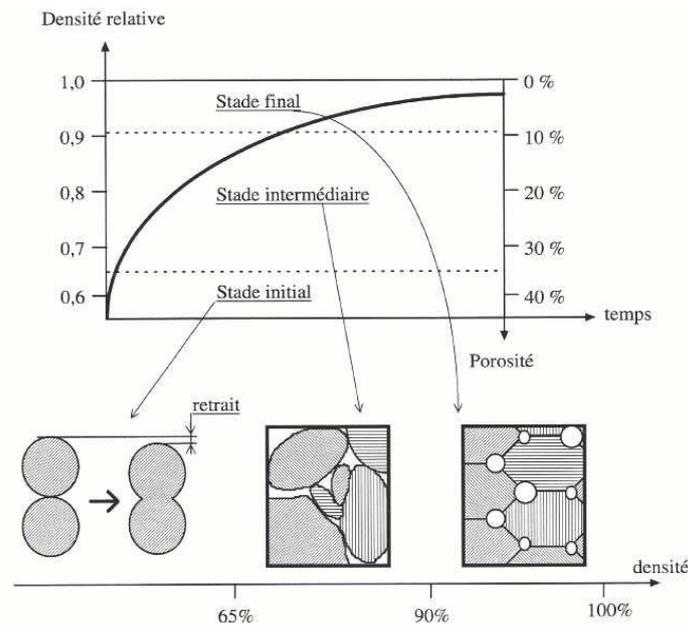
Figure II.2 : Réactions physico-chimiques au sein du matériau.

#### II.2.1.5.2.1. Différents types de frittage

D'un point de vue technologique, on distingue : le frittage naturel, réalisé sans application d'une contrainte mécanique, et le frittage sous charge, effectué en appliquant une pression extérieure au cours du chauffage. Le frittage naturel présente l'avantage de la simplicité tandis que celui sous charge est particulièrement utilisé pour les matériaux difficiles à densifier ou pour obtenir des céramiques exemptes de porosité.

D'un point de vue physico-chimique, on distingue le frittage en phase solide, le frittage en présence d'une phase liquide et le frittage par flux visqueux. Les différentes techniques de mise en forme des poudres de céramique, permettent d'obtenir un échantillon compact possédant une densité relative allant de 40 à 60% de la densité théorique. Le frittage a alors pour but de faire croître les liaisons entre les grains, consolidant ainsi le matériau. Trois étapes, dont chacune recouvre partiellement la suivante, peuvent être distinguées afin de décrire l'évolution du matériau (**Figure II.3**).

- ✓ **Stade initial** : pour une densité relative inférieure à 65% ( $Dr < 65\%$ ) de la densité théorique, des liaisons (joints de grains) se forment, créant une certaine tenue mécanique. Les grains ne sont plus séparés, édifiant un squelette traversé de pores ouverts sur l'extérieur (porosité ouverte).
- ✓ **Stade intermédiaire** : pour  $65\% < Dr < 92\%$ , les pores ouverts diminuent de volume, jusqu'à se scinder en de nombreux pores fermés (porosité fermée).
- ✓ **Stade final** : pour  $92\% < Dr < 100\%$ , les pores étant isolés dans la matrice, cette dernière étape consiste à éliminer la porosité fermée [13].



**Figure II.3 :** Les différents stades du frittage.

## II.2.2. Les paramètres influençant la réaction

Les paramètres influençant la réaction sont [14] :

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

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

### II.2.3.1. Les avantages

L'avantage de cette technique est qu'elle est assez facile et rapide à mettre en œuvre, car elle ne nécessite aucune préparation antérieure des précurseurs et est très économique. Cette méthode est largement utilisée dans l'industrie et au laboratoire.

### II.2.3.2. Les limites

En dépit d'une utilisation très répandue, cette méthode simple présente cependant plusieurs inconvénients [15, 16] :

- ✓ Faible vitesse des réactions de diffusion à l'état solide qui dépend du cycle thermique utilisé (vitesse de chauffage et temps de recuit).

- ✓ Mise en jeu de hautes températures qui nécessitent l'apport de grandes quantités d'énergie.
- ✓ Hétérogénéité de composition dans le produit final.
- ✓ Nécessité de broyage.

### **II.3. Les méthodes de caractérisation des solides**

Lorsque les céramiques ou les cristaux sont synthétisés, il est nécessaire de les caractériser pour s'assurer de leurs structures (caractérisations structurales) et pour déterminer leurs propriétés physiques (caractérisations physiques). Dans cette partie, nous présenterons les principales techniques de caractérisations des céramiques que nous avons utilisées.

#### **II.3.1. Analyse thermique**

L'analyse thermique permet d'étudier, en fonction du temps ou de la température, le comportement thermique de tout matériau minéral ou organique, subissant des modifications de composition ou de structure, quand celui-ci est soumis à un régime en température, sous atmosphère contrôlée. Généralement les appareils comportent deux méthodes thermiques couplée à savoir l'analyse thermique différentielle (ATD) et l'analyse thermogravimétrique (ATG).

##### **II.3.1.1. L'analyse thermique différentielle (ATD)**

L'analyse thermique différentielle (ATD) est une méthode utilisée pour déterminer les températures correspondantes à des modifications du matériau en fonction du traitement thermique. Elle consiste à mesurer la différence de température entre un échantillon ( $T_e$ ) et une référence ( $T_r$ ) (matériau inerte thermiquement) en fonction du temps ou de la température, lorsqu'ils sont soumis à une variation programmée de température, sous atmosphère contrôlée. D'une manière générale, les transitions de phase et l'évaporation de solvants se traduisent par des pics endothermiques. Par contre, la cristallisation, l'oxydation et certaines réactions de décomposition se caractérisent par des pics exothermiques [17].

##### **II.3.1.2. L'analyse thermique thermogravimétrique (ATG)**

L'analyse thermogravimétrique (ATG) ou thermogravimétrie (TG) consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon soumis à un régime de température, et renseigne sur le transfert de matière entre l'échantillon et son environnement. Elle est utile pour l'étude des réactions qui se font avec volatilisation de certains constituants ou combinaison avec une phase gazeuse.

Sa mise en œuvre est également simple et les informations données sont très souvent complémentaires de celles de l'ATD. C'est pour cette raison que le développement de montages ATD-ATG couplés s'est accru ces dernières années [18].

### II.3.1.3. L'appareillage

Le dispositif d'analyse thermique utilisé dans ce travail est de type Appareil TG : Appareil Linseis STA PT-1600. L'échantillon ainsi que la référence sont placés dans des nacelles en platine ou en alumine reliées au fléau d'une balance de précision. Un thermocouple mesure la différence de température entre les nacelles. Les mesures ont été réalisées sous air entre la température ambiante et 1000°C. La quantité d'échantillon étudié est de l'ordre de 50 mg.



*Figure II.4 : Appareil Linseis STA PT-1600.*

## II.3.2. Analyses de la morphologie et la microstructure

### II.3.2.1. Mesure de la densité (d)

La densité des céramiques est définie comme la masse par unité de volume. La qualité du matériau augmente avec l'augmentation de la densité et celle-ci augmente avec l'augmentation de la température de frittage [19]. Les propriétés structurales et physiques d'une céramique sont liées à sa densité.

Les mesures de la densité de nos échantillons solides, sous forme pastille, ont été réalisées de deux méthodes : mesures directes à l'aide d'une balance électrique couplée à l'instrument basé sur la technique de poussée d'Archimède, de type OHAUS EXPLORER (Figure II.5).



*Figure II.5 : Balance électrique couplée à l'instrument basé sur la technique de poussée d'Archimède.*

### II.3.2.2. Mesure de la porosité (P)

L'intérêt de l'étude de la porosité en fonction de la température est multiple, le plus important c'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 [20].

La porosité est calculée comme suit :

$$P = 1 - D_r \quad \text{et} \quad D_r = \frac{\rho_{\text{exp}}}{\rho_{\text{th}}}$$

$D_r$  : la densité relative ou compacité C.

$\rho_{\text{exp}}$  : densité expérimentale de la composition ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ).

$\rho_{\text{th}}$  : densité théorique de la composition ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ).

La densité théorique du matériau est obtenue à partir des résultats de la diffraction des rayons X fournissant les paramètres de maille.

$$\rho_{\text{th}} = \frac{M Z}{V N_A}$$

Où M : masse molaire de l'échantillon.

Z : nombre d'unités formulaires par maille.

$N_A$  : nombre d'Avogadro.

V : volume de la maille.

### II.3.2.3. Microscopie électronique à Balayage (MEB)

La Microscopie Electronique à Balayage MEB (ou Scanning Electron Microscopy SEM) est une technique d'observation de la topographie des surfaces. Elle apporte des

informations sur la structure et la texture d'un échantillon mais aussi sur la taille et la forme des grains élémentaires ou agglomérats après le frittage et d'évaluer qualitativement la présence de porosité dans les phases cristallines selon le grossissement choisi.

#### II.3.2.3.1. Principe de Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution, de la surface d'un échantillon.

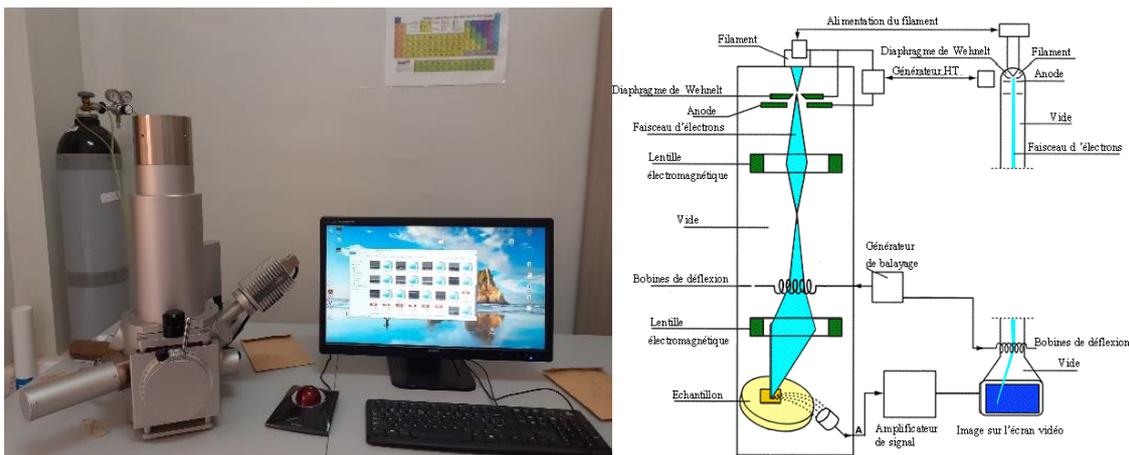
Le principe de fonctionnement est le suivant : dans une enceinte sous vide, un faisceau d'électrons accélérés par un champ électrique et focalisés à l'aide des lentilles magnétiques balaye la surface de l'échantillon qui, en réponse, remet, des électrons secondaires, rétrodiffusés, Auger et des rayons X, (**Figure II.6**). De, par leurs faibles énergies (environ 50 eV), les électrons secondaires (SE) sont émis dans les couches superficielles proches de la surface. Ils peuvent être facilement déviés avec une faible différence de potentiel et recueillis par les détecteurs pour former une image topographique de la surface de l'échantillon (la forme, la taille des grains et la microporosité des céramiques) dans une large gamme de grossissements.

Les électrons rétrodiffusés (BSE) sont des électrons résultant de l'interaction quasi-élastique des électrons du faisceau primaire avec les noyaux des atomes de l'échantillon et qui sont réémis dans une direction proche de leur direction d'origine. Ils possèdent une énergie relativement élevée et beaucoup plus importante que celle des électrons secondaires (jusqu' à 30 keV). Ce type d'électrons est généralement sensible au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon. En effet, les zones formées d'atomes lourds ont la particularité de réémettre plus d'électrons que celles formées d'atomes légers et apparaissent ainsi plus brillantes [21]. On parle donc, de contraste chimique ou de numéro atomique. Ainsi, les électrons rétrodiffusés peuvent fournir des images permettant une analyse chimique qualitative d'un échantillon (homogénéité chimique).

Un couplage MEB-microanalyse (EDX) permet d'effectuer des analyses élémentaires par détection des raies caractéristiques X des éléments en présence. Il permet des analyses ponctuelles avec une résolution spatiale de l'ordre de  $1 \mu\text{m}^3$  [14].

#### II.3.2.3.2. L'appareillage

Le microscope électronique à balayage utilisé dans ce travail est un appareil de type TESCAN VEGA3 qui se trouve au sein du laboratoire de physique des couches minces et applications « Ipcma » (**Figure II.6**).



**Figure II.6 :** Microscopie Electronique à Balayage MEB de type TESCAN VEGA3.

En raison du caractère semi-conducteur de nos céramiques, l'observation à l'aide du MEB a nécessité la métallisation préalable des échantillons (pastilles) par une fine couche d'argent à l'aide d'un pulvérisateur cathodique, qui assure l'évacuation des charges suite au bombardement de l'échantillon par le faisceau primaire d'électrons. Cette technique permet d'obtenir une meilleure résolution de l'image.



**Figure II.7 :** Pulvérisateur cathodique.

### II.3.3. La diffraction des rayons X

Les premières expériences de diffraction des rayons X réalisées en 1912 par W. Friedrich et P. Knipping selon les idées de M. von Laue, puis les travaux de W. et L. Bragg sont venus confirmer la justesse du postulat de Bravais. Les mesures de diffraction ont apporté la preuve expérimentale directe de la nature ordonnée et périodique de l'arrangement cristallin [22].

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode de caractérisation qui est maintenant bien connue et très courante. Deux types d'échantillons sont le plus souvent analysés par cette méthode : les monocristaux et les échantillons de poudre polycristallins. Certains l'utilisent toutefois sur d'autres types d'échantillons tels que les cristaux liquides les solutions colloïdales et même sur les phases amorphes, mais dans ces cas particuliers,

l'information obtenue est différente et la qualité du patron acquis doit être exceptionnelle pour pouvoir l'utiliser [23].

A l'aide de cette technique on peut obtenir des informations Structurales (symétrie cristalline, paramètres de maille, distribution des atomes au sein de la maille élémentaire), texturales (dimensions des cristallites, tensions internes du réseau) et de composition (qualitatives et quantitatives, en comparant la position et l'intensité des raies de diffraction obtenues) [24].

### II.3.3.1. Le principe de DRX

Chaque cristal possède une unité chimique qui se répète régulièrement selon un système de trois axes formant ainsi des mailles. Ces mailles ont des longueurs d'arêtes et des angles qui leur sont propres. On peut donc identifier les solides cristallins selon leurs mailles. On peut aussi associer à un cristal plusieurs familles de plans (hkl), appelés réticulaires. Ces plans sont caractérisés par leur orientation, leur distance interréticulaire  $d_{hkl}$ , la densité des points dans chacun d'eux et le nombre de plans équivalents [25].

La poudre, constituée d'une infinité de grains (cristallites), est bombardée par un faisceau de rayon X monochromatique de longueur d'onde connue ( $0.1 < \lambda < 10$  nm). Ce rayonnement, qui est produit grâce à une anticathode de cuivre, pénètre le cristal, il ya absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques (hkl) (**Figure II.8**) qui sont en phases vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté. La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par la loi de Bragg [26].

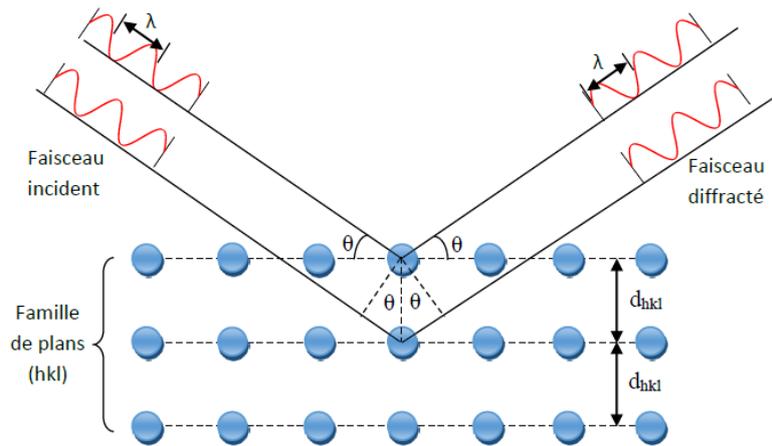
$$2 d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl} = n \cdot \lambda$$

Où  $d_{hkl}$  : la distance inter-réticulaire.

$\lambda$  : la longueur d'onde de l'anticathode utilisée.

$\theta$  : l'angle de diffraction.

n : l'ordre de la réflexion.



**Figure II.8 :** Diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl).

Donc, cette technique de base à toute étude cristallographique repose sur les deux faits suivants :

- ✓ Structure périodique du cristal.
- ✓ Nature électromagnétique des rayons X.

En fait, l'échantillon est placé au centre d'un dispositif rotatif et tourne lui-même d'un mouvement uniforme autour de l'axe situé dans son plan (cercle goniométrique). Le faisceau incident qui se diffracte sur la structure cristalline du matériau vérifie la loi de Bragg [27]. Le cercle goniométrique mesure l'intensité du rayonnement X diffracté sur le matériau.

L'enregistrement réalisé est la courbe de l'intensité des rayons X diffractés en fonction des angles de diffraction.

Un détecteur mesure l'intensité du rayonnement (X) diffracté dans certaines directions. Il tourne autour du même axe mais à une vitesse double de celle de l'échantillon. Pour un angle d'incidence ( $\theta$ ), l'angle mesuré par le déplacement du compteur sera donc ( $2\theta$ ). Le rayon diffracté est transmis sous forme de signal qui est amplifié et enregistré sous forme d'un diagramme  $I = f(2\theta)$  (Figure II.9) [28].

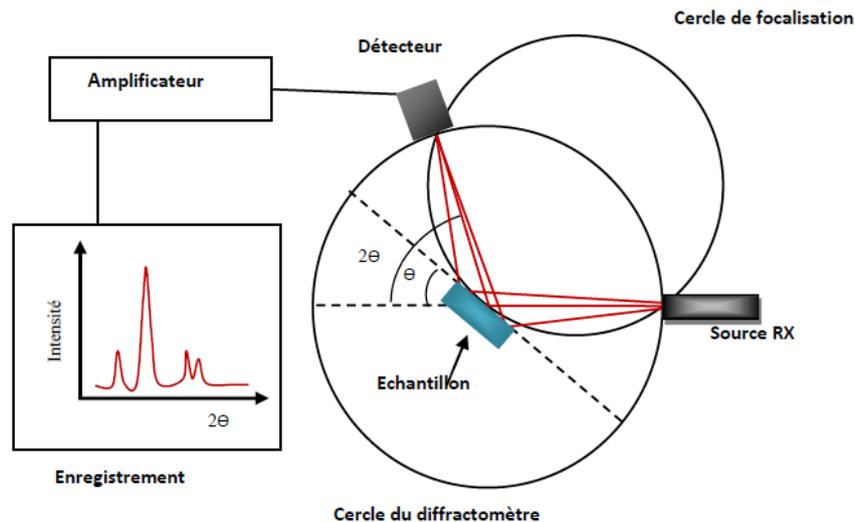


Figure II.9 : Le principe du diffractomètre à poudre.

### II.3.3.2. Analyse d'un diagramme de diffraction X sur poudre

Les expériences de diffractions des rayons X fournissent une liste de pics (ou raies) de diffractions ; chaque pic correspond à une famille de plan réticulaire d'indice (hkl).

L'identification de la phase et de ses paramètres de maille est ensuite réalisée par comparaison avec les bases de données existantes sur les matériaux (fiches ASTM : American Society for Testing Materials).

Une analyse soignée des diffractogrammes permet d'accéder à diverses caractéristiques d'un matériau cristallisé [29] :

- ✓ **La position** : la détermination des positions des raies permet l'identification de la phase cristalline et le calcul de ses paramètres de maille.
- ✓ **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.
- ✓ **Intensité relative** : la détermination des intensités relatives des raies permet de remonter à la position des différents atomes dans la maille cristalline.

### II.3.3.3. Appareillage

L'analyse par diffraction des rayons X est réalisée par un diffractomètre de poudres du type (MiniFlex600 Rigaku), au sein du laboratoire de physique des couches minces et applications « Ipcma » de l'université de Biskra (Figure II.10).



**Figure II.10 :** Diffractomètre Miniflex 600 en configuration (Bragg-Brentano) dite «  $\theta$ - $\theta$  ».

### II.3.4. Spectroscopie infrarouge (IR) à Transformée de Fourier

L'étude des phénomènes d'absorption en infrarouge dans les solides inorganiques, permet d'identifier certains groupements ainsi donne des informations structurales à partir de leurs propriétés vibrationnelles.

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infra Red Spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon analysé. Dans les cramiques de structure pérovskite, l'étude des spectres d'absorption en infrarouge permet d'identifier les bondes B-O et O-B-O de la structure  $ABO_3$  [30, 31], confirmant ainsi la formation de la phase pérovskite recherchée. La grandeur physique placée en ordonnée de ces spectres infrarouges peut être soit la transmission :  $T = I / I_0$ , soit l'absorbance :  $A = -\log(T)$ , où  $I_0$  et  $I$  représentent respectivement les intensités incidente et transmise par l'échantillon.

La région infrarouge se divise en trois parties :

- ✓ **L'IR lointain**, compris entre 10 et 400  $\text{cm}^{-1}$  pour l'étude plus spécifique des rotations moléculaires.
- ✓ **Le moyen IR**, compris entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  pour l'observation des niveaux vibrationnels de la molécule.
- ✓ **Le proche IR**, compris entre 4000 et 12500  $\text{cm}^{-1}$  communément utilisé pour l'observation de certaines transitions électroniques.

Chacune de ses trois parties nécessite l'usage de sources, systèmes de détection et diviseurs de faisceaux spécifiques [32].

Le domaine infrarouge entre 4000 et 400 $\text{cm}^{-1}$  correspond au domaine de vibration des molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. La position des bondes

d'absorption dépend en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leurs masses. Alors pour un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier ce matériau [33].

### II.3.4.1. Principe de la spectroscopie infrarouge

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. (Figure II.11) décrit le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

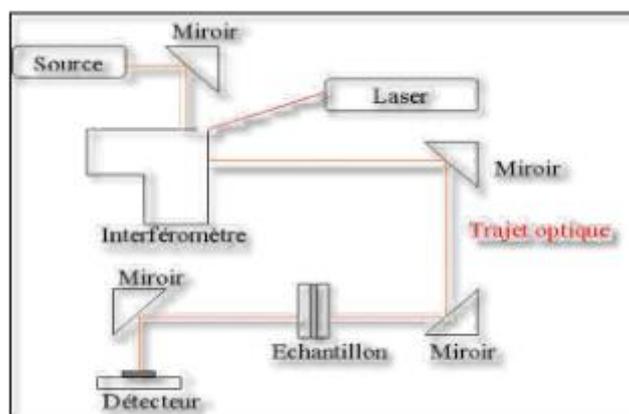


Figure II.11 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

Le faisceau infrarouge, provenant de la source, est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique. Le signal du détecteur apparaît comme un interferogramme, c'est à dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir [34].

### II.3.4.2. L'analyse des spectres infrarouges

Les échantillons à analyser se présentent sous forme de pastille, on fait l'analyse à l'aide d'un spectromètre à Transformée de Fourier.

Des modes de vibrations spécifiques et caractéristiques des liaisons chimiques seront effectuées par le rayonnement infrarouge. Le rayonnement incident pénètre la pastille, alors

on aura une transmission par l'échantillon, ce phénomène conduit à identifier les espèces chimiques [35]. Les modes de vibrations rencontrés sont :

- ✓ **Vibration de valence ou d'élongation (Figure II.12.a)** : vibrations entre deux atomes donnés, au cours desquelles la distance interatomique varie selon l'axe de la liaison [36].
- ✓ **Vibration de déformation angulaire (Figure II.12.b)** : vibrations au cours desquelles l'angle formé par deux liaisons contiguës varie. On distingue : les vibrations de déformation dans le plan symétrique (rocking) et asymétrique (en ciseaux), les vibrations de déformation hors du plan symétrique (en balancement) et asymétrique (twisting) [37].

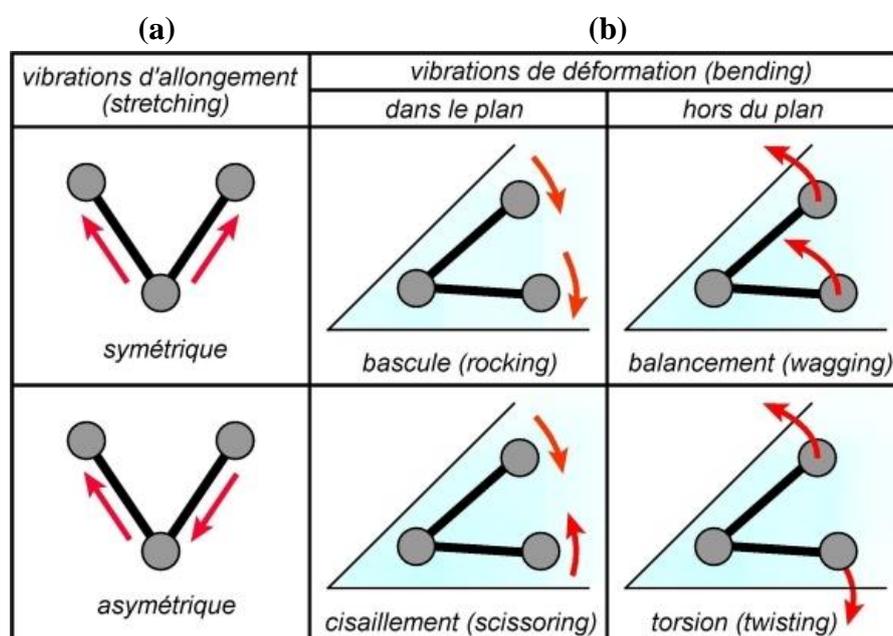


Figure II.12 : (a) La vibration de valence. (b) La vibration de déformation angulaire.

### II.3.4.3. Appareillage

L'appareil utilisé est un Spectromètre FTIR de type Perkin Elmer dans le domaine de longueurs d'ondes compris entre  $4000-400\text{cm}^{-1}$  (Figure II.13).



Figure II.13 : Spectromètre pour solide de type Perkin Elmer FTIR.

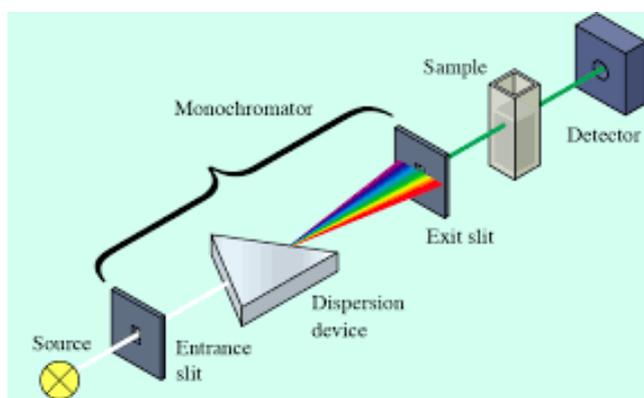
### II.3.5. La spectroscopie UV-visible

La spectrophotométrie UV-visible est une technique analytique fondée sur l'étude du changement de l'intensité de la lumière traversant une solution colorée, dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (200 nm – 400 nm), du visible (400 nm – 800 nm) pour pouvoir déterminer les concentrations des substances absorbante [38]. Le résultat correspond à des spectres d'émission ou d'absorption [39], qui ressemble à des courbes de variation d'absorption en fonction de la longueur d'ondes. Ces spectres sont obtenus par un spectrophotomètre à une lumière sensiblement monochromatique, où le chromophore est le site dont la structure de l'élément à étudier possède l'aptitude à absorber les photons UV ou visible. Il est caractérisé par la longueur d'onde la plus absorbée ( $\lambda_{\max}$ ), et l'aptitude la plus importante à absorber les photons à cette longueur d'onde ( $\xi_{\max}$ ) [40].

#### II.3.5.1. Principe d'UV-visible

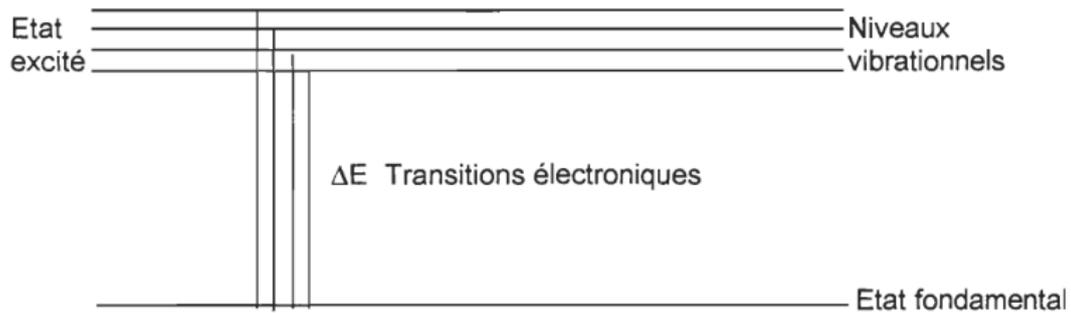
Un spectrophotomètre UV-visible (**Figure II.14**) est constitué schématiquement [41] :

- ✓ D'une source lumineuse.
- ✓ D'une cellule de mesure.
- ✓ D'un sélecteur de longueur d'onde ou monochromateur.
- ✓ D'un système de mesure de l'intensité lumineuse ou détecteur.
- ✓ D'un dispositif d'affichage et de traitement du signal.



**Figure II.14** : Le principe de spectrophotomètre.

Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules [42]. La spectrométrie d'absorption UV-visible repose sur la transition d'électrons de valence qui a passé d'un état fondamental ( $\sigma$ ,  $p$  ou  $\pi$ ) à un état excité (anti liante  $\sigma^*$  ou  $\pi^*$ ) après absorption d'un photon dans l'UV-visible. Cette transition s'accompagne de changements de niveaux rotationnels et vibrationnels. Elle requiert une énergie assez forte qui correspond aux longueurs d'onde UV-visible [43].



**Figure II.15 :** Niveau d'énergie lors d'excitation électronique.

Lors d'une telle transition électronique, l'énergie absorbée dépend de la différence d'énergie entre les deux états, donc de la longueur d'onde de cette transition selon la relation de Bohr [44] :

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu$$

Avec  $\Delta E$  : différence d'énergie (J).

$h$  : constante de Planck  $6,62 \cdot 10^{-34}$  J s.

$c$  : vitesse de la lumière  $3 \cdot 10^8$  m/s.

$\lambda$  : longueur d'onde (m).

$\nu$  : fréquence ( $s^{-1}$ ).

#### ✓ Estimation de la valeur de bande interdite

La bande interdite optique ( $E_g$ ) est un paramètre important pour décrire les matériaux semi-conducteurs. La bande interdite optique des céramiques a été calculée sur la base de leurs spectres de transmittance, pour comprendre leurs transitions induites optiquement. Le principe suivant à cette technique est qu'un photon d'énergie supérieure à l'énergie de bande interdite sera absorbé.

$$\alpha = \frac{1}{e} \ln \frac{1}{T}$$

Où  $\alpha$  : est le coefficient d'absorbance ( $cm^{-1}$ )

$e$  : est l'épaisseur de l'échantillon (cm)

$T$  : est la transmittance optique.

Le coefficient d'absorption en fonction de l'énergie photonique dans la transition directe autorisée peut être exprimé par la loi de Tauc :  $(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g)$

La valeur  $n$  dépend du type de transition. La transition est considérée comme directe dans le  $(Na_{0.5}Bi_{0.5})_{(1-x)}Ba_xTiO_3$  ( $n = 2$ ) :  $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_{gd})$  [45, 46].

Où  $A$  : est un constant

$E_{gd}$  : est la bande interdite d'énergie directe (eV)

$h\nu$  : est l'énergie photonique de la lumière incidente (eV).

Des mesures géométriques (épaisseur) sur chaque pastille par un pied à coulisse électronique ont été faites pour calculer les valeurs du coefficient d'absorbance (**Figure II.16**).



*Figure II.16 : Pied à coulisse électronique.*

### II.3.5.2. Appareillage

Les analyses pour nos échantillons, en solide, ont été réalisées sur un spectromètre UV-visible de type Perkin Elmer Lambda 35 dans le domaine de longueurs d'ondes compris entre 1100-200 nm (**Figure II.17**).



*Figure II.17 : Spectromètre UV-visible de type Perkin Elmer Lambda 35.*

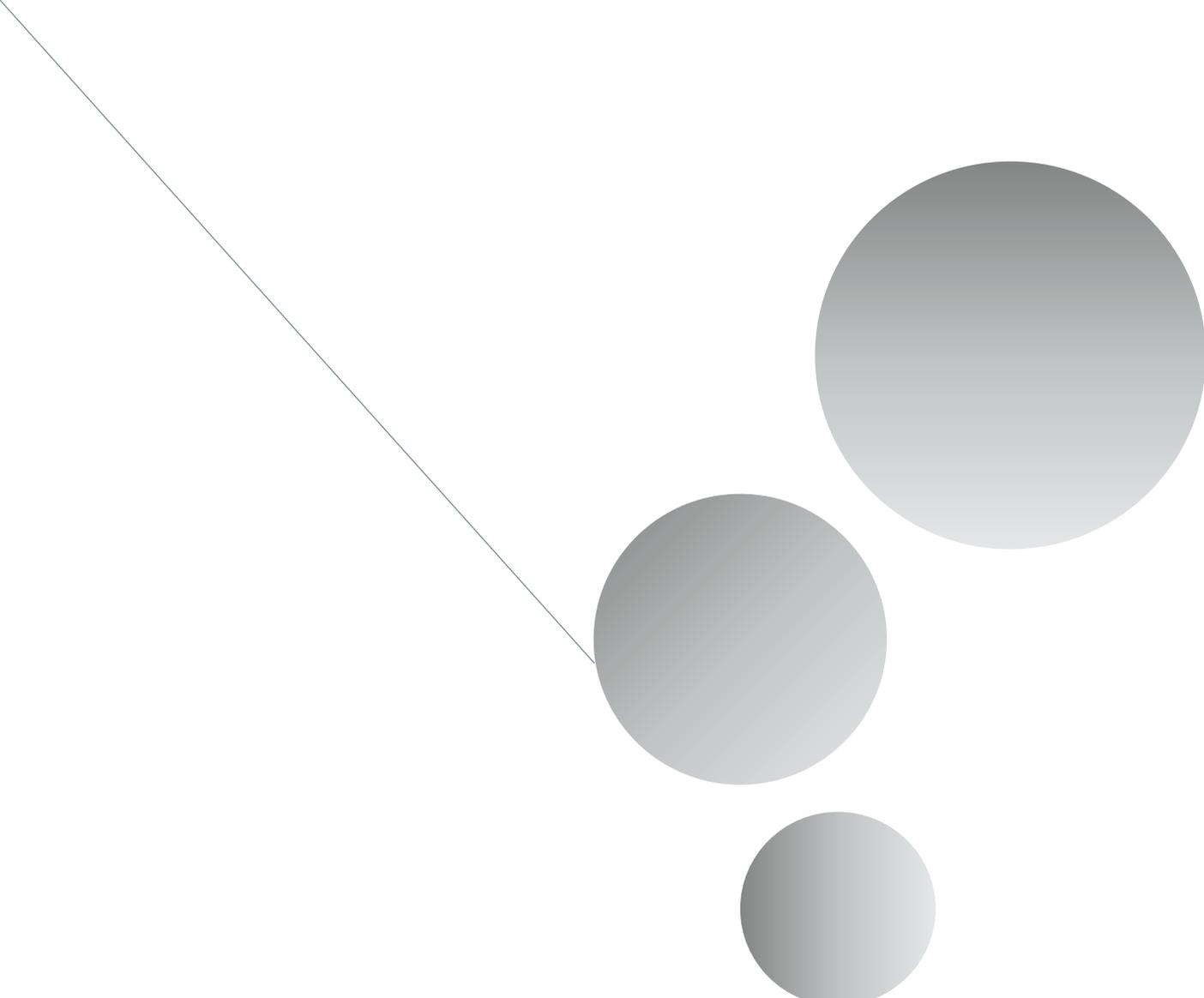
**Références bibliographiques**

- [1] Murillo, A. G. (2002). Elaboration, propriétés structurales, optiques et spectroscopiques de films sol-gel scintillants de  $Gd_2O_3$  et  $Lu_2O_3$  dopés  $Eu^{3+}$  (Doctoral dissertation, PhD Thesis, Claude Bernard Lyon I University, Lyon).
- [2] Benchikhi, M. (2012). Élaboration par chimie douce et caractérisations de semi-conducteurs nanométriques à base de sulfures (de type  $CuInS_2$ ) et d'oxydes (de type  $CuMoO_4$ ) (Doctoral dissertation, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier).
- [3] Aydi, A. (2005). Elaboration et caractérisations diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule  $M\text{SnO}_3\text{-NaNbO}_3$  ( $M = \text{Ba}, \text{Ca}$ ) (Doctoral dissertation, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I).
- [4] Benaïcha, A. (2018). Synthèse et propriétés des oxydes  $LaFe_{1-x}Cu_xO_3$  (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra).
- [5] Kahoul, F. (2013). Elaboration et caractérisation de céramiques PZT dopé et détermination de la frontière morphotropique (Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra).
- [6] Mostaghaci, H., & Brook, R. J. (1985). Kinetics of hot-pressing of  $BaTiO_3$  ceramics. *British ceramic. Transactions and journal*, 84(6), 203-206.
- [7] Domenichini, B., & Caillot, T. (2003). Sintering of  $Fe_2NiO_4$  with an internal binder: a way to obtain a very dense material. *Acta materialia*, 51(16), 4815-4821.
- [8] Fadil, F. (2012). Synthèse et caractérisation des matériaux PT : Mg et LN : Mg/Ho en vue de fabrication de fibres cristallines (Doctoral dissertation, Université de Lorraine).
- [9] Boucher, E. (2002). Elaboration et caractérisation de céramiques PZT bi-substituées et modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique (Doctoral dissertation, Lyon, INSA).
- [10] Guiffard, B. (1999). Elaboration et caractérisation de céramiques ferroélectriques de type PZT fluorure (Doctoral dissertation, Lyon, INSA).
- [11] Ndayishimiye, A. (2017). Sur un nouveau procédé de frittage de céramiques à basse température : le frittage hydrothermal. Développement et approche mécanistique (Doctoral dissertation, Université de Bordeaux).
- [12] Aklouche, N. (2009). Préparation et étude des composés corierite et anorthite.
- [13] Kitouni, S. (2013). Impact des additions en petites et grandes proportions sur les

- propriétés physiques de la porcelaine.
- [14] Abdellah, M. B. (2012). Synthèse, caractérisation et propriétés électriques d'oxydes mixtes dans les systèmes Sr-Ca-Bi-O et Sr-Sn-Ti-O (Doctoral dissertation, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran).
- [15] L. Smart, E. Moore, Masson Paris, (1997).
- [16] Boudaren, C. (2002). Thèse de doctorat d'état, Université de Constantine.
- [17] Lebid, M. (2012). Etude de l'influence des conditions de synthèses sur les propriétés physicochimiques du système  $\text{LaFeO}_3$  (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra).
- [18] Guinebertière, R. (2002). Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins. Hermès.
- [19] Boutarfaia, A. (2000). Études de la région de coexistence dans les solutions solides de zirconate-titanate de plomb : études de diffraction des rayons X. *Ceramics International*, 26 (6), 583-587.
- [20] Meklid, A. (2018). Elaboration, caractérisation et étude des propriétés diélectriques et électromécaniques d'un nouveau matériau de céramique de type Zirconate-Titanate de plomb (PZT) (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra).
- [21] Kennedy, BJ, Howard, CJ et Chakoumakos, Colombie-Britannique (1999). Transitions de phase dans la pérovskite à des températures élevées – une étude de diffraction des neutrons sur poudre. *Journal de physique : matière condensée*, 11 (6), 1479.
- [22] Rousseau, J. J., & Gibaud, A. (2007). *Cristallographie géométrique et radiocristallographie*. Paris : Dunod.
- [23] Martin, J. (2012). Développement d'une méthode d'analyse quantitative du quartz dans différentes matrices par diffraction des rayons X combinée à la méthode Rietveld.
- [24] Chadli, I. (2017). Synthèse et caractérisation des sels précurseurs Par la méthode sol gel (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra).
- [25] Fodil, H. (2016). Etude physicochimique des oxydes mixtes  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$  (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra).
- [26] Guymont, M. (2003). *Structure de la matière : atomes, liaisons chimiques et cristallographie*. Belin.

- [27] Choudar, F. Synthèse et caractérisation structurale des composés de structure de la fossite  $\text{AMO}_2$ .
- [28] Necira, Z. (2018). Étude de système quaternaire  $x\text{PbZrO}_3-y\text{PbTiO}_3-z\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}, \text{Nb}_{2/3})_{1/2}\text{O}_3-z\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{1/2}\text{O}_3$  près de la frontière morphotropique de phase (FPM) (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra).
- [29] Berti, G., Delhez, R., Norval, S., Peplinski, B., Tolle, E. et Verollet, J. (2004). Standardisation des méthodes de diffraction des rayons X sur poudre. Dans *Materials Science Forum* (Vol. 443, pp. 31-34). Trans Tech Publications Ltd.
- [30] Enfin, JT (1957). Études d'absorption infrarouge sur le titanate de baryum et les matériaux associés. *Examen physique*, 105 (6), 1740.
- [31] Zak, AK et Majid, WA (2010). Caractérisation et analyse d'élargissement des pics de rayons X dans des nanoparticules de PZT préparées par la méthode sol-gel modifiée. *Ceramics International*, 36 (6), 1905-1910.
- [32] Makhloufi, R. (2017). Synthèse et caractérisation de nouveaux verres à base d'oxysulfure d'antimoine (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra)
- [33] Madoui, N. (2017). Synthèse et caractérisation d'oxydes par précipitation des sels précurseurs (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra).
- [34] Guidoum, M. & Abid, M. (2019). Synthèse et caractérisation des composés de structure Ruddlesden-Popper ( $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ ), Université Mohamed Khider-Biskra.
- [35] Saouli, F. (2011). Synthèse et caractérisation d'un matériau de structure pérovskite à base de lathane, Université Mohamed Khider de Biskra.
- [36] Bonardet, J. L., & Fraissard, J. (2003). *L'indispensable en liaisons chimiques*. Editions Bréal.
- [37] Skrabal, PM. (2012). *Spectroscopie : Une description intégrale interdisciplinaire de la spectroscopie de l'UV à la RMN*. vdfHochschulverlag AG.
- [38] Yahiaoui, N. (2012). Etude de l'absorption des composés phénologiques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif (Doctoral dissertation, Tizi Ouzou).
- [39] Ramdani, S., & Soltana, F. (2003). Mémoire ingénieur « Détermination simultanée de l'aluminium et du fer par spectrophotométrie dérivée à l'aide de la méthode Zero Crossing », Université A. M Bejaia.

- [40] Meyer, R., Denier, C. (1996). Spectroscopie pratique dans le domaine du visible et de l'ultraviolet, Université Paul Sabatier - 31000 Toulouse, 784 (895 – 908).
- [41] Chebil, L. (2006). Acylation des flavonoïdes par les lipases de *Candida antarctica* et *Pseudomonas cepacia* : études cinétique, structurale et conformationnelle (Doctoral dissertation, Institut National Polytechnique de Lorraine).
- [42] Naffrechoux, E. (1990). Application des propriétés d'absorption ultraviolette des eaux et des effluents à la réalisation d'une station de mesure de la pollution (Doctoral dissertation, Chambéry).
- [43] Gratien, A. (2008). Spectroscopie ultraviolet-visible et infrarouge de molécules clés atmosphériques (Doctoral dissertation, Université Paris-Est).
- [44] Parenteau, M. (1997). Application de l'absorptiométrie UV multi-longueurs d'onde au dosage des détergents anioniques dans les eaux naturelles et résiduares (Doctoral dissertation, Université du Québec à Trois-Rivières).
- [45] Rached, A., Wederni, MA, Belkahla, A., Dhahri, J., Khirouni, K., Alaya, S., & Martín-Palma, RJ (2020). Effet du dopage sur les propriétés physico-chimiques des céramiques BaTiO<sub>3</sub>. *Physica B : Matière condensée*, 596, 412343.
- [46] He, C., Deng, C., Wang, J., Gu, X., Wu, T., Zhu, K., & Liu, Y. (2016). Transmission optique dépendante de l'orientation du cristal et bande interdite de monocristaux Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub>. *Physica B : Matière condensée*, 483, 44-47.



# *Chapitre III*

*Synthèse et étude structurale de  
la solution solide  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{(1-x)}$*

*$\text{Ba}_x\text{TiO}_3$*

### III.1. Introduction

Ce chapitre présente nos travaux réalisés dans le développement d'une nouvelle famille de matériaux de la famille Titanate de Bismuth et de Sodium (BNT). La diminution et/ou l'augmentation de certaines propriétés physiques des céramiques  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{(1-x)}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$  dépend de teneur en ions  $\text{Ba}^{2+}$ . Ces propriétés dépendent également de sa microstructure, c'est-à-dire de la morphologie, de la nature de la phase formée et de la structure cristalline des cristaux.

Dans ce chapitre, nous commencerons par le procédé céramique que nous avons adopté pour la préparation de nos céramiques  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{(1-x)}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$  et nous présenterons et interpréterons les résultats obtenus à partir des caractérisations par : ATD, DRX, MEB, IR, UV-visible.

### III.2. Méthode de synthèse

#### III.2.1. Produits de départ

Les échantillons ont été élaborés à partir des poudres commerciales, dont le nom, la formule chimique, la masse molaire, la pureté et la provenance sont rassemblées dans le **Tableau III.1**.

*Tableau III.1 : Caractéristiques des précurseurs de synthèse.*

Nom du composé		Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	La Pureté (%)	Etat physique	Fournisseur
Produits de base	Carbonate de sodium	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	105,99	99,8	Poudre blanche	BIOCHEM Chemopharma
	Dioxyde de titane	$\text{TiO}_2$	79,87	99,5	Poudre blanche	BIOCHEM Chemopharma
	Oxyde de bismuth (III)	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	465,96	99	Poudre jaune	Riedel-de Haën
Dopant	Carbonate de baryum	$\text{BaCO}_3$	197,34	99	Poudre blanche	BIOCHEM Chemopharma

#### III.2.2. Synthèse par la méthode céramique

Les échantillons  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{(1-x)}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$  (avec  $x = 0, 2, 4$  et  $6\%$ ) abrégée dans le texte comme suit NBT-xBT, ont été préparés selon la voie solide sous air. Le **Tableau III.2**

présente les différentes compositions choisies pour cette étude ainsi que leurs masses molaires.

**Tableau III.2 :** Formule chimique, désignation et masses molaires des différentes compositions.

Composition	X%	Formule chimique	Désignation	Masse Molaire (g/mole)
NBT pure	0	$(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$	NBT	211,849
NBT dopée	2	$(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{0,98}\text{Ba}_{0,02}\text{TiO}_3$	NBT-2BT	212,2758
	4	$(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{0,96}\text{Ba}_{0,04}\text{TiO}_3$	NBT-4BT	212,7027
	6	$(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{0,94}\text{Ba}_{0,06}\text{TiO}_3$	NBT-6BT	213,1295

Les précurseurs  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  et  $\text{BaCO}_3$  (**Tableau III.1**) ont été utilisés comme matières premières, pesés avec précision selon les proportions stœchiométriques, puis mélangés dans l'acétone. Le mélange a été bien broyé pendant 4h, à l'aide d'un pilon et d'un mortier en verre.

La mise en forme des échantillons a été faite sous pression uni-axiale d'une poudre de 2g pour former des pastilles de diamètre 13mm et d'épaisseur ~3mm sous  $3000\text{Kg/cm}^2$  de pression, puis ils ont été calcinés à  $900^\circ\text{C}$  dans des creusets d'alumine pendant 4h dans un four programmable avec une vitesse de chauffage de  $2^\circ\text{C/min}$ .

Après traitement thermique, la chamotte est rebroyée pendant 4h, dans un mortier en verre. Ensuite, la poudre est compactée sous forme de pastilles d'une masse de 1g de diamètre 13mm et d'épaisseur ~2mm à l'aide d'une presse manuelle à une pression de  $3000\text{Kg/cm}^2$  puis fritté à  $1150^\circ\text{C}$  dans des creusets d'alumine pendant 4h dans un four programmable avec une vitesse de chauffage de  $2^\circ\text{C/min}$ . La synthèse de nos compositions se fait selon la réaction suivante :



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

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{(1-x)}{4} \times M(\text{Na}_2\text{CO}_3) \times \frac{10}{M_{\text{matrice}}} \times \frac{100}{\% \text{Na}_2\text{CO}_3}$$

$$m_{\text{Bi}_2\text{O}_3} = \frac{(1-x)}{4} \times M(\text{Bi}_2\text{O}_3) \times \frac{10}{M_{\text{matrice}}} \times \frac{100}{\% \text{Bi}_2\text{O}_3}$$

$$m_{\text{BaCO}_3} = x \times M(\text{BaCO}_3) \times \frac{10}{M_{\text{matrice}}} \times \frac{100}{\% \text{BaCO}_3}$$

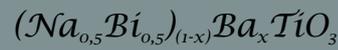
$$m_{\text{TiO}_2} = M(\text{TiO}_2) \times \frac{10}{M_{\text{matrice}}} \times \frac{100}{\% \text{TiO}_2}$$

Le **Tableau III.3** Résume les masses nécessaires des oxydes pour les différentes compositions.

**Tableau III.3 :** Les masses nécessaires des oxydes pour les différentes compositions.

Matrice	X%	m (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	m (TiO <sub>2</sub> )	m (Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	m (BaCO <sub>3</sub> )
1	0	1,25328	3,80822	5,52636	0
2	2	1,225744	3,800564	5,404943	0,187806
3	4	1,19832	3,792936	5,284012	0,374858
4	6	1,171005	3,78534	5,163567	0,561161

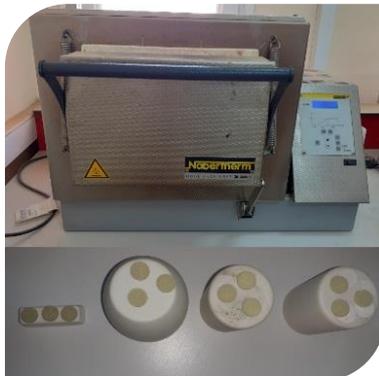
Les différentes étapes de la méthode de synthèse des échantillons par voie solide sont résumées dans la **Figure III.1**.



**1. Mélange des précurseurs des quatre compositions**



**9. Produits final**



**8. Frittage à 1150°C (4h)**

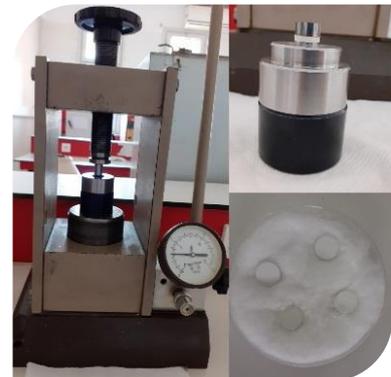


**6. Mise en forme par pressage (3000 Kg/cm<sup>2</sup>)**

*Méthode céramique*



**2. Broyage en milieu acétonique (4h)**



**3. Mise en forme par pressage (3000 Kg/cm<sup>2</sup>)**



**5. Rebroyage (4h)**



**4. Calcination à 900°C (4h)**

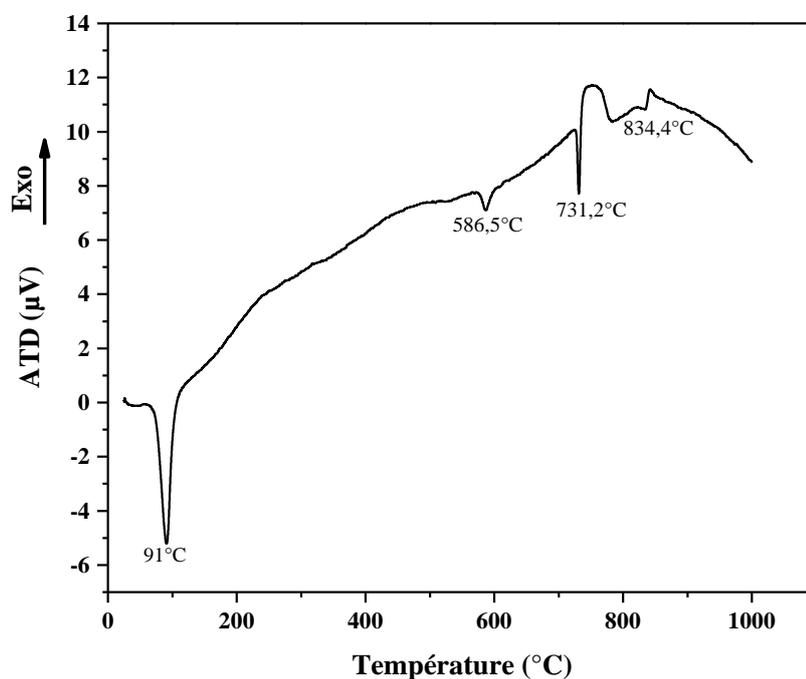
Figure III.1 : Les principales étapes de synthèse des céramiques.

### III.3. Résultats et discussions

#### III.3.1. Caractérisation par ATD

Nous avons suivi la formation de la phase NBT par l'analyse thermique différentielle ATD sous air, de l'ambiante jusqu'à 1000 °C avec une vitesse de chauffe de 5 °C/min. La quantité de matière analysée est d'environ 50 mg.

L'analyse ATD a été réalisée sur des poudres mixtes non calcinées pour obtenir un comportement thermique afin de définir l'intervalle de température de calcination. Le NBT pur ( $x = 0,00$ ) a été choisi pour cette analyse. La courbe ATD du mélange de poudres  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  -  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  -  $\text{TiO}_2$  étudiées est présentée sur la **Figure III.2** Quatre pics endothermiques à 91, 586.5, 731.2 et 834.4 °C sont observés. D'après la littérature le premier pic endothermique peut être attribué à l'évaporation de  $\text{H}_2\text{O}$ , le deuxième pic correspond à la décarbonation de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Le troisième pic résulte de la fusion de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Le dernier pic est attribué à la formation de  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  par des réactions de combinaison de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  et  $\text{TiO}_2$  [1, 2, 3, 4].



*Figure III.2 : Courbe ATD pour les précurseurs de NBT.*

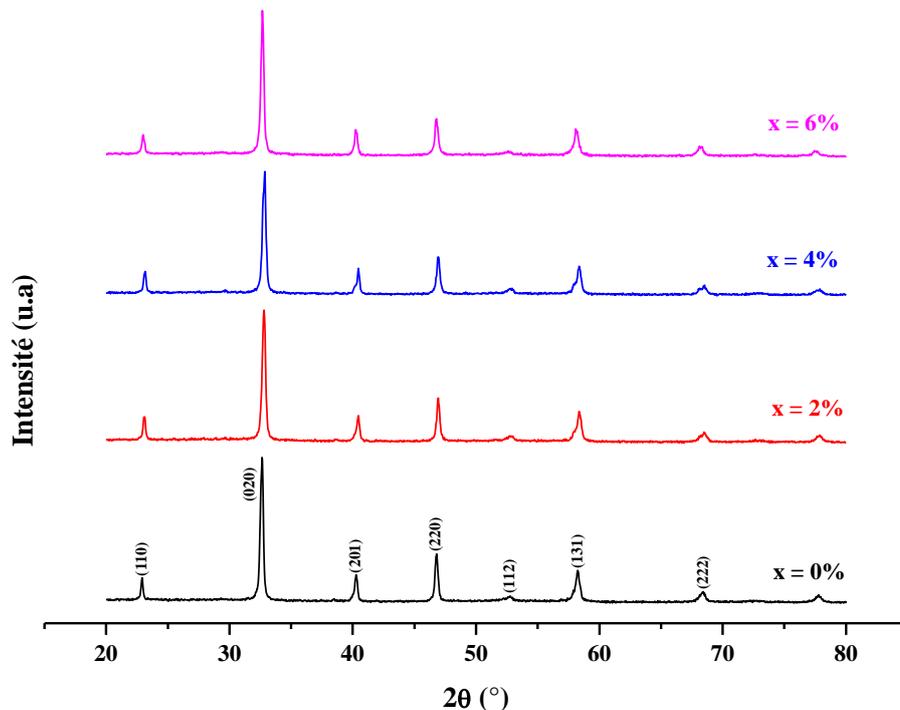
#### III.3.2. Caractérisation de la structure des phases par DRX

Les céramiques obtenues (frittés à 1150°C pendant 4h) ont été finement broyées et soumises à des mesures de diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre de poudres de

type (MiniFlex600 RigaKu) avec rayonnement  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,54187 \text{ \AA}$ ) à température ambiante dans la plage de  $20^\circ$  à  $80^\circ$  de  $2\theta$  avec un pas de  $0,03^\circ/\text{s}$  et avec un temps d'acquisition de 15 minutes pour confirmer la formation de phase.

Les diffractogrammes des quatre compositions ont été traités à l'aide du programme X'Pert HighScore. L'indexation des pics est faite par comparaison avec les pics d'une maille tétragonale isotype de  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  de groupe d'espace  $\text{P}_{4\text{bm}}$  présentée dans le fichier ICSD (98-028-0984) (voir **Annexe 1 et 2**).

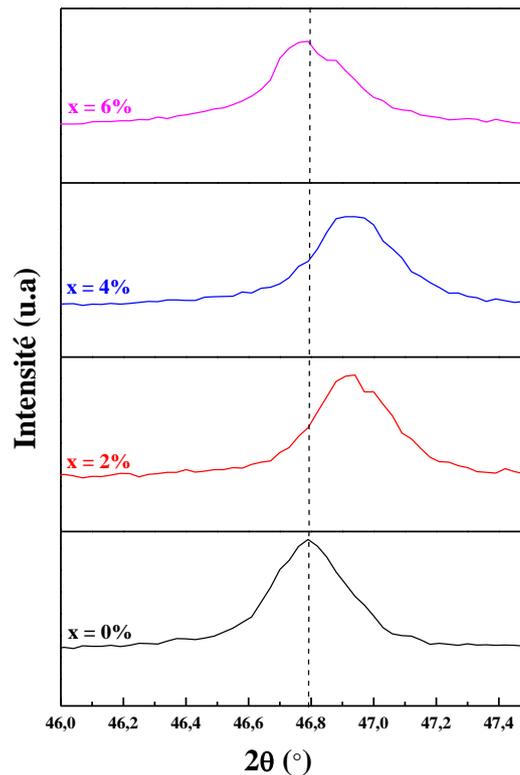
La **Figure III.3** présente les diffractogrammes des échantillons  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{(1-x)}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$  (avec  $x = 0, 2, 4$  et  $6\%$ ) préparés par la méthode céramique.



**Figure III.3 :** Diffractogrammes des rayons X de céramiques  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{(1-x)}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$  avec différents taux de dopage en ions  $\text{Ba}^{2+}$ .

D'après les diffractogrammes des rayons X, on remarque que toutes les compositions ont une phase pérovskite pure et aucune phase secondaire n'est observée, ce qui implique que  $\text{Ba}^{+2}$  a diffusé dans le réseau hôte de NBT pour former une solution solide homogène. Ces résultats indiquent que la méthode céramique utilisée dans ce travail est efficace pour préparer nos céramiques avec une seule phase [5].

D'après la littérature, on pense que le pic unique (220) est considéré comme le pic caractéristique du NBT tétragonale [6]. Les pics zoomés (220) (**Figure III.4**) montrent que les pics (220) des compositions ( $x = 2$  et  $4\%$ ) se déplacent légèrement vers des angles plus grands puis décaler vers des angles inférieurs dans la composition ( $x = 6\%$ ), ce qui peut s'expliquer par les défauts d'oxygène provoqués par la substitution aléatoire d'ions dopants [7].



**Figure III.4 :** Diagramme de diffraction des rayons X des céramiques  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{(1-x)}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$  réduit à un angle de diffraction de 46 à 47,5°.

### III.3.2.1. Evolution des paramètres de maille en fonction de la composition

Certainement, les paramètres de maille du système NBT sont les premiers à être influencés par le nouveau dopage. Cependant, une stabilité de la structure pérovskite du système étudié est nécessaire après chaque nouveau dopage pour ne pas dégrader les propriétés physiques du matériau.

L'influence d'incorporation du  $\text{Ba}^{2+}$  en site A du système NBT a été étudiée par le calcul des paramètres de maille tétragonale ( $a = b \neq c$  et  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ) et le volume pour les différentes compositions  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{(1-x)}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ . Ce calcul est fait à l'aide du logiciel X'Pert HighScore sur les résultats de DRX et ont été affinées en utilisant un programme de raffinement des paramètres de la maille (CELREF V3) (voir **Annexe 3**).

Le **Tableau III.4** montre les constantes de réseau des solutions solides avec différentes teneurs en  $\text{Ba}^{2+}$ .

**Tableau III.4** : Les paramètres des mailles tétraogonales et leurs volumes.

Composition	Structure cristalline	Paramètre de maille (Å)		$c_T/a_T$	Volume (Å <sup>3</sup> )
		a = b	c		
$(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$	Tétraogonale	5,4872	3,8758	0,7063	116,70
$(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{0,98}\text{Ba}_{0,02}\text{TiO}_3$		5,4671	3,8809	0,7098	116,00
$(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{0,96}\text{Ba}_{0,04}\text{TiO}_3$		5,4622	3,9239	0,7183	117,07
$(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{0,94}\text{Ba}_{0,06}\text{TiO}_3$		5,4917	3,8936	0,7089	117,43

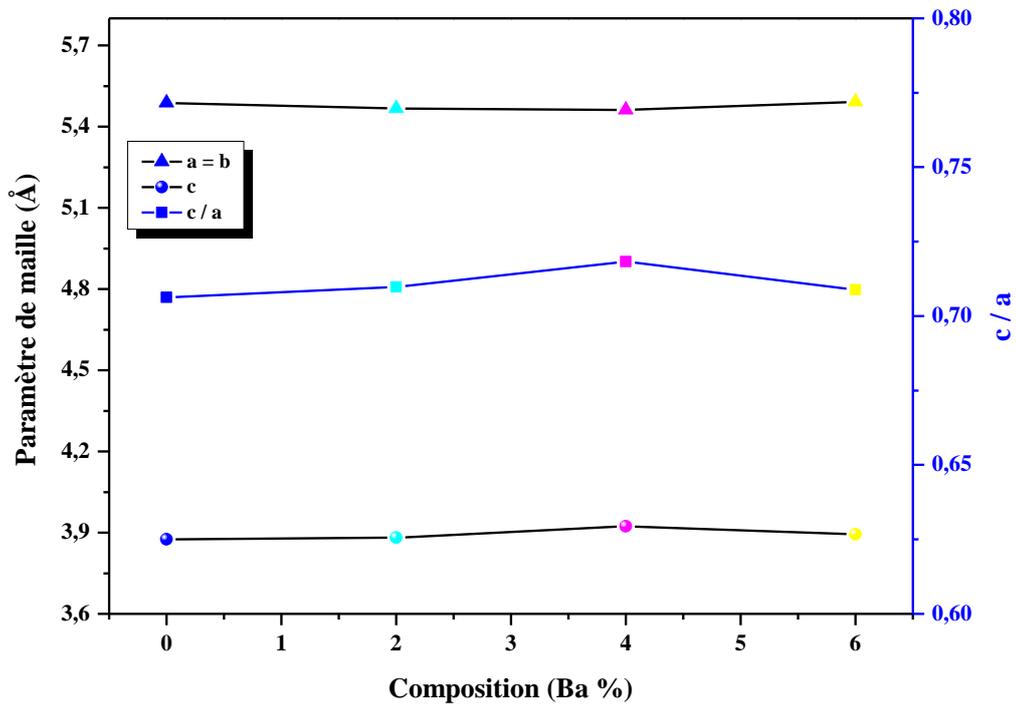
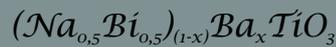
La considération des données du tableau au-dessus montre clairement que l'incorporation de  $\text{Ba}^{2+}$  sur le site A ( $\text{Na}^+$  ou  $\text{Bi}^{3+}$ ) est effective vu aux changements opérés sur les valeurs des paramètres de maille. Où l'on remarque un léger changement dans les paramètres de maille (a = b, c) et le rapport de distorsion.

La valeur c/a augmente avec l'ajout de  $\text{Ba}^{2+}$  et atteinte sa valeur maximale pour x = 0,04, puis diminue pour x = 0,06.

Le rapport de distorsion est hors de nos attentes, il est probable que Ba occupe le site A du NBT en considérant le rayon ionique, par comparaison du rayon de  $\text{Ba}^{2+}$  avec  $\text{Bi}^{3+}$  et  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  peut entrer dans le site  $\text{Na}^+$  du NBT selon les règles de Hume-Rothery, mais il n'est pas facile d'entrer dans le site  $\text{Bi}^{3+}$  car la différence de rayon entre le Ba et le site Bi ionique du NBT est supérieur à 15 %.

Ces caractéristiques indiquent que la tétraogonalité de la solution solide pourrait être amélioré lorsque la teneur en  $\text{Ba}^{2+}$  est d'environ 4% [1].

La **Figure III.5** représente l'évolution des paramètres de maille, du rapport des constantes de réseau (c/a) en fonction du taux de  $\text{Ba}^{2+}$ .

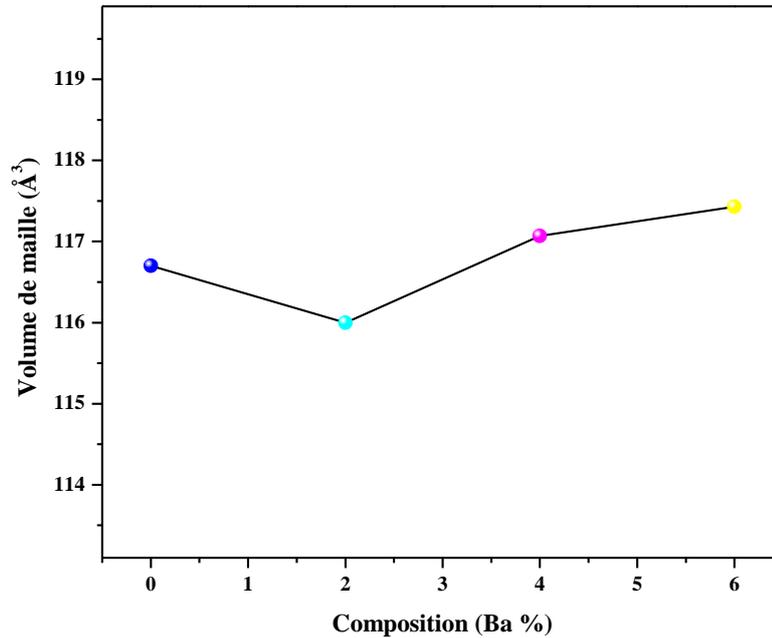


**Figure III.5 :** Évolution des paramètres de maille et du rapport de distorsion en fonction de taux de dopage en baryum (Ba %).

Le volume de la maille augmente (après une légère diminution pour  $x = 2\%$ ) avec l'augmentation de taux de baryum ( $x$ ). Ceci est en accord avec l'augmentation des rayons ioniques, avec la substitution de  $\text{Ba}^{2+}$  en site A.

D'après le rayon effectif de Shannon,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  et  $\text{Ba}^{2+}$  avec un nombre de coordination de douze ont des rayons de 1,39, 1,30 et 1,61 Å respectivement [8], ce qui explique l'expansion du volume en raison de remplacement des ions de faible taille ( $\text{Na}^+$  et  $\text{Bi}^{3+}$ ) en site A par l'ion  $\text{Ba}^{2+}$  de rayon plus grand [9].

La **Figure III.6** représente l'évolution des volumes en fonction du taux de  $\text{Ba}^{2+}$ .



**Figure III.6 :** Evolution des volumes de maille en fonction du taux en  $\text{Ba}^{2+}$  des compositions frittées à  $1150^\circ\text{C}$ .

### III.3.3. Caractérisation morphologique des composés NBT-xBT

#### III.3.3.1. Masse volumique $\rho$ (ou Densité) et Porosité

Les mesures de la masse volumique sont effectuées sur des échantillons sous forme de pastilles, frittées à  $1150^\circ\text{C}$ . La masse volumique ou la densité, la compacité et la porosité des nouveaux composés synthétisés de  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{(1-x)}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$  sont résumés dans le **Tableau III.5**.

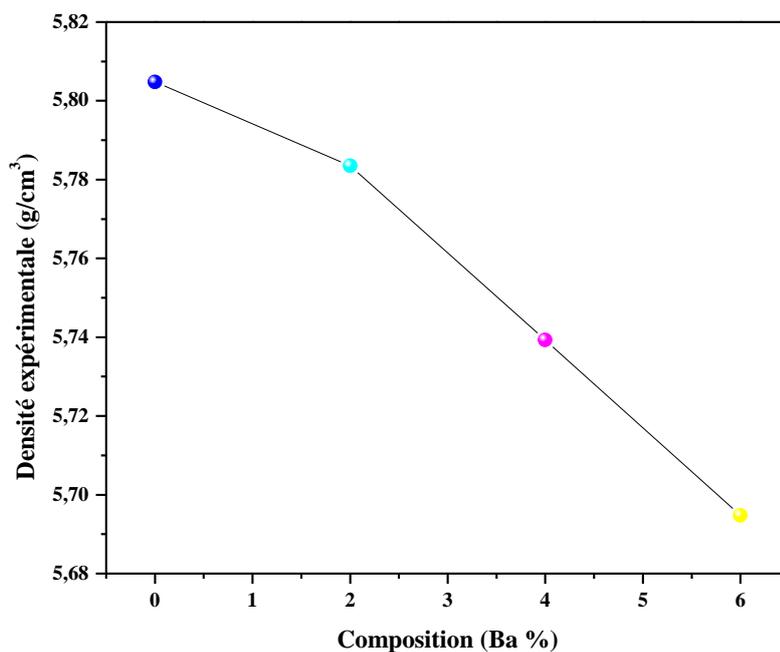
**Tableau III.5 :** Résumé des valeurs des masses volumiques (expérimentales et théoriques), de la compacité et de la porosité des différents échantillons frittés à  $1150^\circ\text{C}$ .

Composition	Masse volumique exp. $\rho_{\text{exp}}$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Masse volumique thé. $\rho_{\text{th}}$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Compacité (densité relative) $C = D_r$ (%)	Porosité (%)
$(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$	5,8048	6,0289	96,28	3,72
$(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{0,98}\text{Ba}_{0,02}\text{TiO}_3$	5,7835	6,0775	95,16	4,84
$(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{0,96}\text{Ba}_{0,04}\text{TiO}_3$	5,7393	6,0341	95,11	4,89
$(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{0,94}\text{Ba}_{0,06}\text{TiO}_3$	5,6948	6,0277	94,47	5,53

A partir de ce tableau, on remarque que les résultats obtenus en mesurant la densité expérimentale directement à partir de la méthode d'Archimède et la densité théorique qui a été calculée à partir du raffinement des graphiques DRX sont très proches.

L'effet du taux d'incorporation de  $\text{Ba}^{2+}$  sur les quatre compositions est évident. La densité diminue lorsque la concentration de  $\text{Ba}^{2+}$  augmente, ce qui entraîne une augmentation de la porosité. Il en résulte une diminution de la compacité du composé, Cela peut s'expliquer par les rayons ioniques de  $\text{Na}^+$  ( $r_{\text{Na}^+} = 1,39 \text{ \AA}$ ), et  $\text{Bi}^{3+}$  ( $r_{\text{Bi}^{3+}} = 1,30 \text{ \AA}$ ) sont plus petits que celui de  $\text{Ba}^{2+}$  ( $r_{\text{Ba}^{2+}} = 1,61 \text{ \AA}$ ) induisant une déformation du réseau lorsqu'il pénètre dans le site A du réseau hôte. Ce qui indique que l'ion  $\text{Ba}^{2+}$  est entièrement diffusé dans le système NBT. Ces résultats sont cohérents avec celle de DRX et d'étude trouvée dans la littérature [10].

La variation de la densité expérimentale en fonction du taux de  $\text{Ba}^{2+}$  pour les différentes compositions frittées est illustrée sur la **Figure III.7**.



**Figure III.7** : Evolution de la densité expérimentale en fonction du taux de  $\text{Ba}^{2+}$  des compositions frittées à  $1150^\circ\text{C}$ .

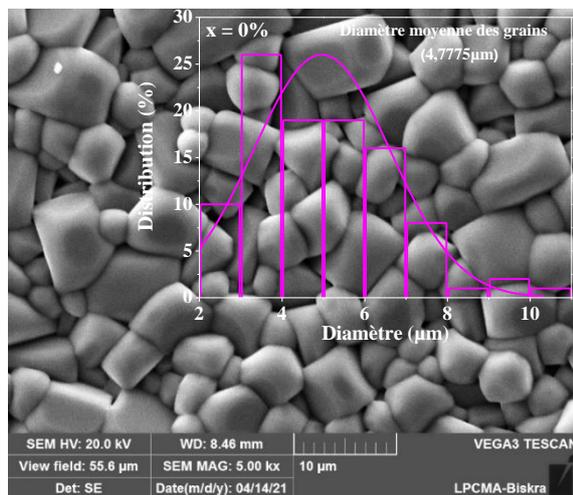
### III.3.3.2. Caractérisation par MEB

La **Figure III.8** montre des micrographies électroniques à balayage des compositions  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{(1-x)}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$  avec  $0 \leq x \leq 0,06$  frittées à  $1150^\circ\text{C}$  pendant 4h. L'analyse effectuée a révélé une distribution granulaire aléatoire avec différentes tailles de grains, ceux-ci

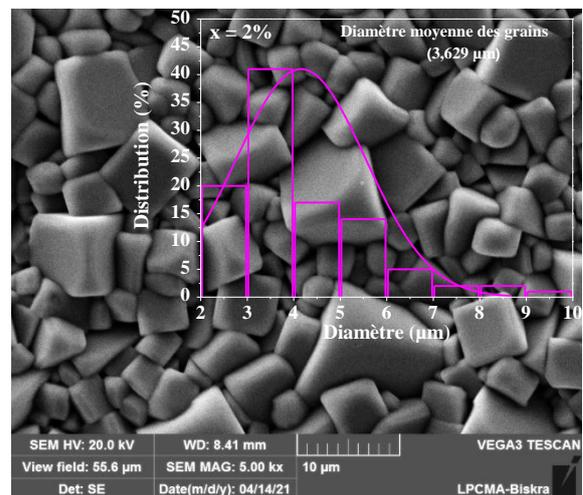
présentent une géométrie régulière avec une structure compacte pour chaque composition. Une légère porosité est observée et consiste en des petits pores intergranulaires.

La céramique NBT pure ( $x = 0$ ) présente une granulométrie moyenne assez importante. En augmentant  $x$ , on remarque que la taille moyenne des grains diminue et que la distribution devient plus homogène.

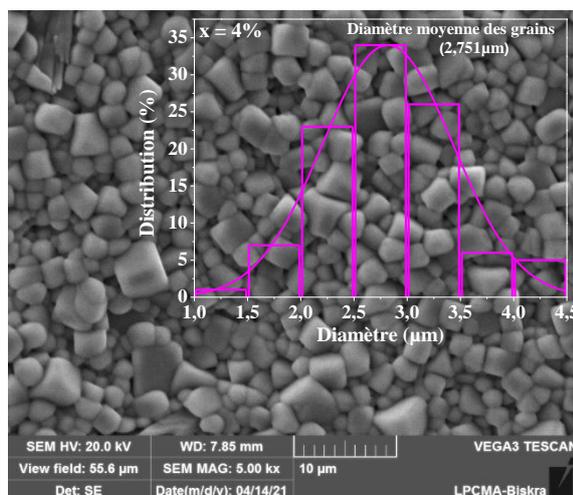
La granulométrie plus petite est due à la formation de lacunes de cations sur le site A comme  $\text{Na}^+$  ou  $\text{Bi}^{3+}$  qui peuvent être les deux pendant le processus de frittage, ils peuvent retarder le mouvement des joints de grains et donc dégrader le transport de masse. En conséquence, la croissance des grains est évidemment inhibée et conduit à des grains plus petits avec plus de joints de grains. Lorsque la teneur en  $\text{Ba}^{2+}$  augmente, l'ion  $\text{Ba}^{2+}$  pénètre dans le site A du réseau hôte NBT [11, 12, 13, 14].



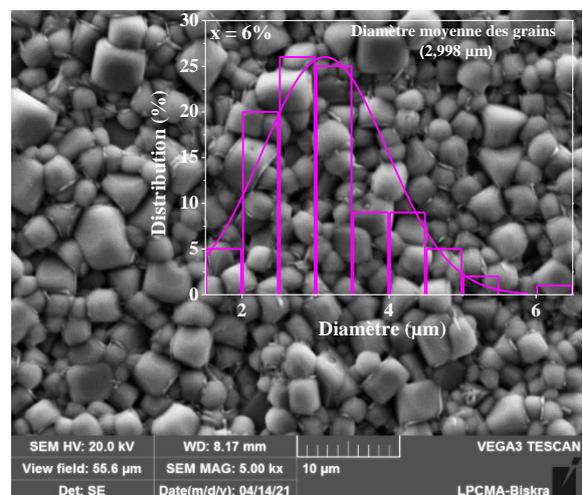
(a)



(b)



(c)



(d)

**Figure III.8 :** Micrographies MEB des céramiques  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{(1-x)}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$  avec  $x = 0,00$  (a), 0,02 (b), 0,04 (c) et 0,06 (d).

La Diamètre moyenne des grains et la densité expérimentale ( $\rho_{\text{exp}}$ ) des céramiques  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{(1-x)}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$  sont indiquées dans le **Tableau III.6**, ( $\rho_{\text{exp}}$ ) diminue avec l'augmentation de la teneur en  $\text{Ba}^{2+}$  ce qui peut être dû au fait que l'ion  $\text{Ba}^{2+}$  agit comme inhibiteur de la croissance des grains.

**Tableau III.6 :** Paramètres microstructuraux des céramiques  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{(1-x)}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ .

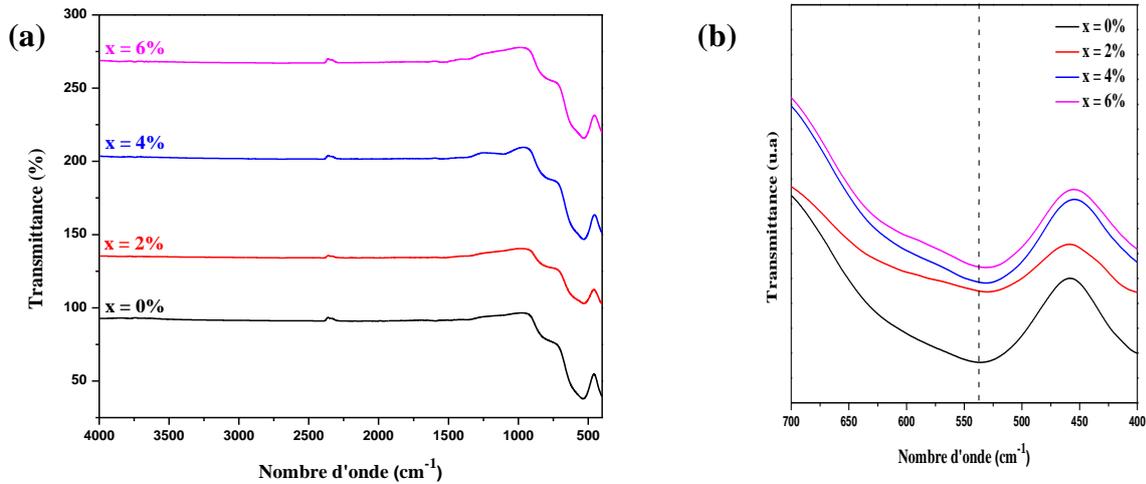
$(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{(1-x)}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$	Diamètre moyenne des grains ( $\mu\text{m}$ )	Densité expérimentale ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
x = 0.00	4,7775	5,8048
x = 0.02	3,6290	5,7835
x = 0.04	2,7510	5,7393
x = 0.06	2,9980	5,6948

### III.3.4. Caractérisation des phases par FTIR

Les spectres FTIR de tous les échantillons de poudres NBT (pure et dopées au  $\text{Ba}^{2+}$ ) frittés à  $1150^\circ\text{C}$  enregistrés dans la région de nombre d'onde  $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$  à température ambiante sont présentés dans la **Figure III.9(a)**.

Les échantillons ont un modèle de vibration identique, montrant une bande de forte intensité de vibration asymétrique (entre  $400$  et  $600\text{ cm}^{-1}$ ). La bande asymétrique est attribuée à la vibration d'élongation des groupes octaédriques  $\text{BO}_6$ , c'est-à-dire  $\text{TiO}_6$  dans la structure pérovskite, générant un changement dans la longueur des liaisons  $\text{Ti-O}$  le long de l'axe  $c$  et confirment la formation de composé NBT. Un léger décalage de la bande de vibration vers la direction du nombre d'onde inférieur avec l'augmentation de la concentration de  $\text{Ba}^{2+}$  a été observé ( $\nu \sim 536\text{ cm}^{-1}$  à  $x = 0\%$  et  $\nu \sim 531\text{ cm}^{-1}$  à  $x = 2, 4$  et  $6\%$ ) (**Figure III.9(b)**).

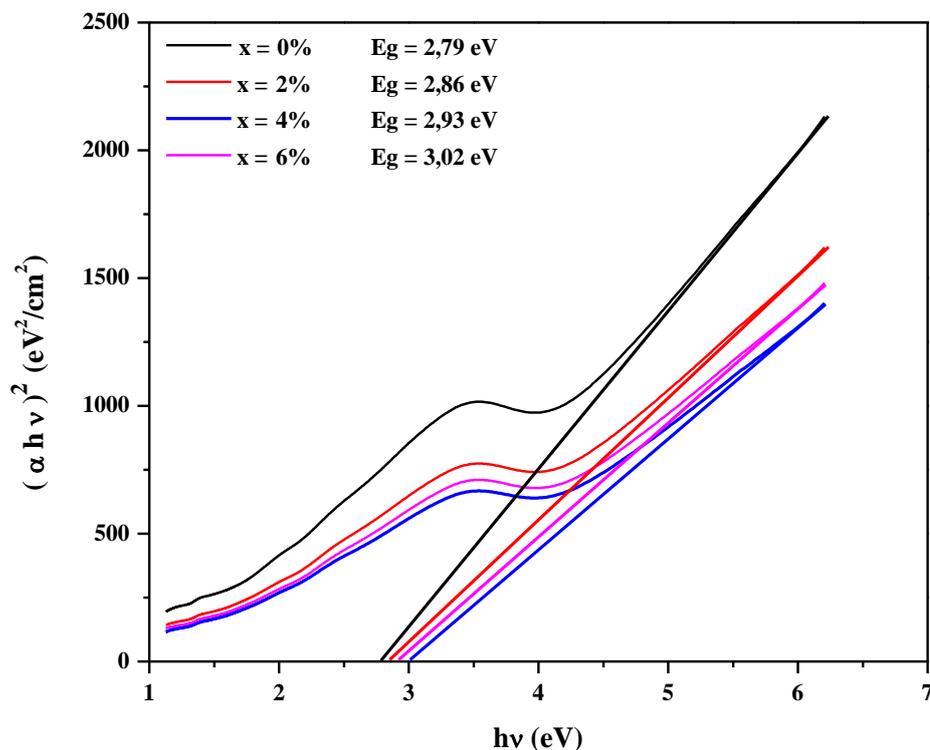
Ceci peut être attribué au fait que la masse atomique de  $\text{Ba}^{2+}$  ( $M_{\text{Ba}}$ ) est de  $137,33\text{ g/mol}$  se situe entre les masses atomiques de  $\text{Na}^+$  ( $M_{\text{Na}} = 22,99\text{ g/mol}$ ) et  $\text{Bi}^{3+}$  ( $M_{\text{Bi}} = 208,98\text{ g/mol}$ ). Le mélange d'ions  $\text{Ba}^{2+}$  au NBT, qui provoque une distorsion considérable dans la structure cristalline et à son tour il peut changer la constante de force déplaçant la bande vibrationnelle vers le nombre d'onde inférieur [15, 16].



**Figure III.9 :** (a) Spectres FTIR des céramiques  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{(1-x)}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ , (b) extension à  $\nu$  de 700 à  $400\text{cm}^{-1}$ .

### III.3.5. Caractérisation de $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{(1-x)}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ par spectroscopie UV-visible : estimation des largeurs de bande interdite $E_g$

Les courbes de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  pour les cristaux  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{(1-x)}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$  sont tracées sur la **Figure III.10**. Les tracés dans la région d'absorption élevée présentent un comportement linéaire distinct. Les bandes interdites d'énergie ont été déterminées en extrapolant la partie linéaire des courbes sur l'axe d'énergie photonique. Pour les cristaux  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{(1-x)}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ , les valeurs des bandes interdites directes  $E_{gd}$  augmentent avec la teneur en  $\text{Ba}^{2+}$ .



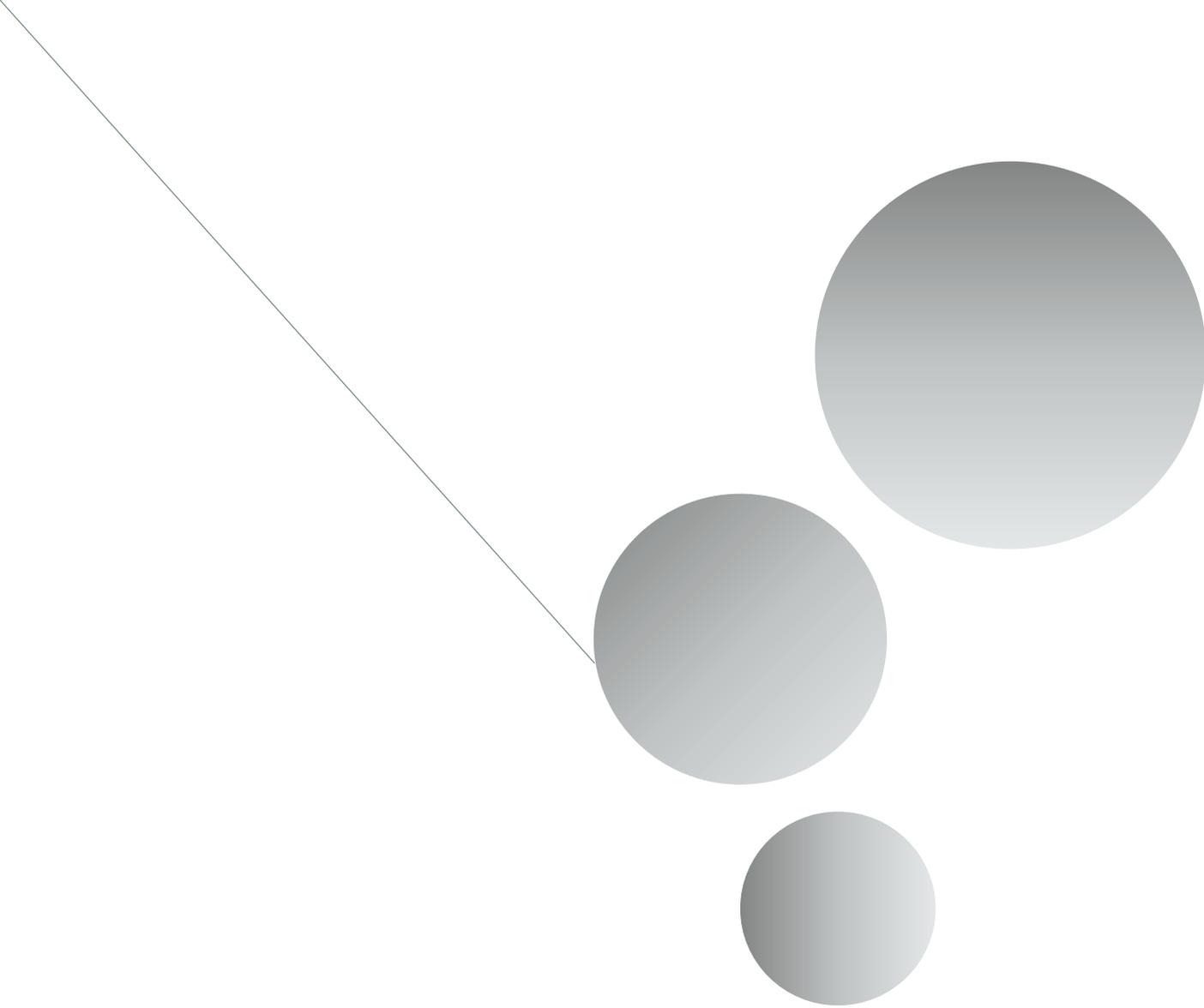
**Figure III.10 :** Energie de bande interdite estimée du  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{(1-x)}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0,06$ ).

Dans les théories de la dynamique des réseaux, les propriétés optiques des composés pérovskites de type  $(\text{A}_1\text{A}_2)\text{BO}_3$  sont principalement déterminées par la structure des unités oxygène-octaédriques  $\text{BO}_6$ . Les unités oxygène-octaédriques  $\text{BO}_6$  régissent les bandes de valence supérieure et les bandes de conduction inférieures. L'orbitale 3d de Ti et l'orbitale 2p de l'anion O associée à chaque octaèdre sont les principaux contributeurs aux bandes d'énergie associées aux propriétés optiques. Les cations du site A contribuent aux bandes de conduction plus hautes. Ces bandes ont de faibles effets sur les propriétés optiques. Par conséquent, les monocristaux  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{(1-x)}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$  avec des compositions différentes devraient avoir des bords d'absorption optique similaires avec de légères différences dues aux différents cations du site A (y compris  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  et  $\text{Ba}^{2+}$ ). La ligne tangente indique une bande interdite de 2,79 eV pour le NBT ce qui est en bien accord avec les rapports précédents. Récemment, Ramana., Luo et al. ont mesuré la bande interdite des céramiques NBT pures. Sa valeur est comprise entre 2,65 ~ 2,93 eV, ce qui est un peu inférieur à celui des monocristaux  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{(1-x)}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$  [17, 18, 19].

**Références bibliographiques**

- [1] Yoon, M. S., Khansur, N. H., & Ur, S. C. (2010). The effect of pre-milling/pre-synthesis process and excess Ba on the microstructure and dielectric/piezoelectric properties of nano-sized  $0.94[(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3]-0.06[\text{Ba}_{(1+x)}\text{TiO}_3]$ . *Ceramics International*, 36(4), 1265-1275.
- [2] Laoratanakul, P., Yimnirun, R., & Wongsanmai, S. (2011). Phase formation and dielectric properties of bismuth sodium titanate–potassium sodium niobate ceramics. *Current Applied Physics*, 11(3), S161-S166.
- [3] Sundari, S. S., Kumar, B., & Dhanasekaran, R. (2013, May). Structural, dielectric, piezoelectric and ferroelectric characterization of NBT–BT lead-free piezoelectric ceramics. *In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (Vol. 43, No. 1, p. 012010)*. IOP Publishing.
- [4] Ge, W., Liu, H., Zhao, X., Pan, X., He, T., Lin, D., & Luo, H. (2008). Growth and characterization of  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ – $\text{BaTiO}_3$  lead-free piezoelectric crystal by the TSSG method. *Journal of alloys and compounds*, 456(1-2), 503-507.
- [5] Sundari, S. S., Kumar, B., & Dhanasekaran, R. (2013). Synthesis, dielectric and relaxation behavior of lead free NBT–BT ceramics. *Ceramics International*, 39(1), 555-561.
- [6] Li, Q., Wang, H., Fan, H., Long, C., & Liu, X. (2014). Ferroelectric, electromechanical, and dielectric properties of  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{0,94}\text{-Ba}_{0,06}\text{TiO}_3$  co-doped  $\text{MnO}_2$  and  $\text{La}_2\text{O}_3$  lead-free ceramics. *Journal of Materials Science*, 49(1), 211-217.
- [7] Sun, Y., Zhao, Y., Xu, J., Yang, L., Zhou, C., Rao, G., & Wang, H. (2020). Phase Transition, Large Strain and Energy Storage in Ferroelectric  $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$ – $\text{BaTiO}_3$  Ceramics Tailored by  $(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})^{4+}$  Complex Ions. *Journal of Electronic Materials*, 49(2), 1131-1141.
- [8] Shannon, R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta crystallographica section A : crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography*, 32(5), 751-767.
- [9] Zhang, L., Pu, Y., Chen, M., Wei, T., Keipper, W., Shi, R., ... & Peng, X. (2020). High energy-storage density under low electric fields and improved optical transparency in novel sodium bismuth titanate-based lead-free ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 40(1), 71-77.

- [10] Swain, S., Kar, SK et Kumar, P. (2015). Etudes diélectriques, optiques, piézoélectriques et ferroélectriques de céramiques NBT-BT à proximité de MPB. *Céramique Internationale*, 41 (9), 10710-10717.
- [11] Diaz, JCCA (2014). Influência da adição de BaTiO<sub>3</sub> nas propriedades estruturais, elétricas e anelásticas de cerâmicas piezoelétricas de Bi<sub>0,5</sub>Na<sub>0,5</sub>TiO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub>.
- [12] Lidjici, C., Hobar, F., Rguiti, M., Trelcat, JF, Courtois, C., & Leriche, A. (2011). Effet de la condition de polissage sur les propriétés piézoélectriques de 0.935(Bi<sub>0,5</sub>Na<sub>0,5</sub>)TiO<sub>3</sub>-0.065BaTiO<sub>3</sub> ceramics.
- [13] Chaouchi, A., Kennour, S., d'Astorg, S., Rguiti, M., Courtois, C., Marinel, S., & Aliouat, M. (2011). Caractérisation de la céramique sans plomb (1-x)Na<sub>0,5</sub>Bi<sub>0,5</sub>TiO<sub>3</sub>-xBaTiO<sub>3</sub> synthétisée par technique Sol-gel. *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (37), 9138-9143.
- [14] Kanuru, SR, Baskar, K., & Dhanasekaran, R. (2016). Synthèse, propriétés structurelles, morphologiques et électriques des céramiques NBT-BT pour applications piézoélectriques. *Céramique Internationale*, 42 (5), 6054-6064.
- [15] Xu, Q., Chen, S., Chen, W., Wu, S., Lee, J., Zhou, J., ... & Li, Y. (2004). Structure, propriétés piézoélectriques et propriétés ferroélectriques du système (Na<sub>0,5</sub>Bi<sub>0,5</sub>)<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>. *Journal des alliages et composés*, 381 (1-2), 221-225.
- [16] Devi, CS, Kumar, GS et Prasad, G. (2013). Contrôle de la transition de phase ferroélectrique dans les céramiques à base de nanoparticules NBT-BT. *Science et génie des matériaux : B*, 178 (5), 283-292.
- [17] Ramana, E. V., Mahajan, A., Graça, M. P. F., Srinivas, A., & Valente, M. A. (2014). Ferroelectric and magnetic properties of magnetoelectric (Na<sub>0,5</sub>Bi<sub>0,5</sub>)TiO<sub>3</sub>-BiFeO<sub>3</sub> synthesized by acetic acid assisted sol-gel method. *Journal of the European Ceramic Society*, 34(16), 4201-4211.
- [18] Huang, Y., Luo, L., Wang, J., Zuo, Q., Yao, Y., & Li, W. (2015). The down-conversion and up-conversion photoluminescence properties of Na<sub>0,5</sub>Bi<sub>0,5</sub>TiO<sub>3</sub> : Yb<sup>3+</sup>/Pr<sup>3+</sup> ceramics. *Journal of Applied Physics*, 118(4), 044101.
- [19] He, C., Deng, C., Wang, J., Gu, X., Wu, T., Zhu, K., & Liu, Y. (2016). Transmission optique dépendante de l'orientation du cristal et bande interdite de monocristaux Na<sub>0,5</sub>Bi<sub>0,5</sub>TiO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub>. *Physica B : Matière condensée*, 483, 44-47.



*Conclusion générale*

## Conclusion générale

Pour résoudre les problèmes liés à la toxicité du plomb des recherches intensives ont été réalisées ces dernières années pour développer de nouveaux matériaux sans plomb (les solutions solides à base de titanate de baryum, de titanate de sodium et de bismuth, etc...) possédant des propriétés comparables à celles du matériau de référence utilisé jusqu'à présent, le PZT.

Au cours de ce travail nous avons mené une étude sur ces nouveaux matériaux sans plomb, qui se cristallisent dans la structure pérovskite. Cette étude a été plus précisément orientée vers la substitution du plomb par un pseudo-ion alcalin/bismuth, c'est le cas de  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$ .

Dans le but de comprendre l'influence des taux de baryum sur le développement des structures et microstructures de la simple pérovskite  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$  et de la série des pérovskites, de formule  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{(1-x)}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$  ( $x = 0, 2, 4$  et  $6\%$ ). Nous nous sommes intéressés à la synthèse des céramiques par méthode conventionnelles, leurs mise en forme et à leurs caractérisations.

La synthèse de nos composés est basée sur la réaction à l'état solide obéissant à le processus de calcination et frittage à partir de mélanges de poudres constitués de carbonates et d'oxydes ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ) chauffé à  $900$  et  $1150^\circ\text{C}$  respectivement pendant  $4\text{h}$ . Pour la caractérisation physico-chimique des monocristaux BNT-xBT, nous avons utilisé les techniques suivantes : ATD, DRX, MEB, IR, UV-visible.

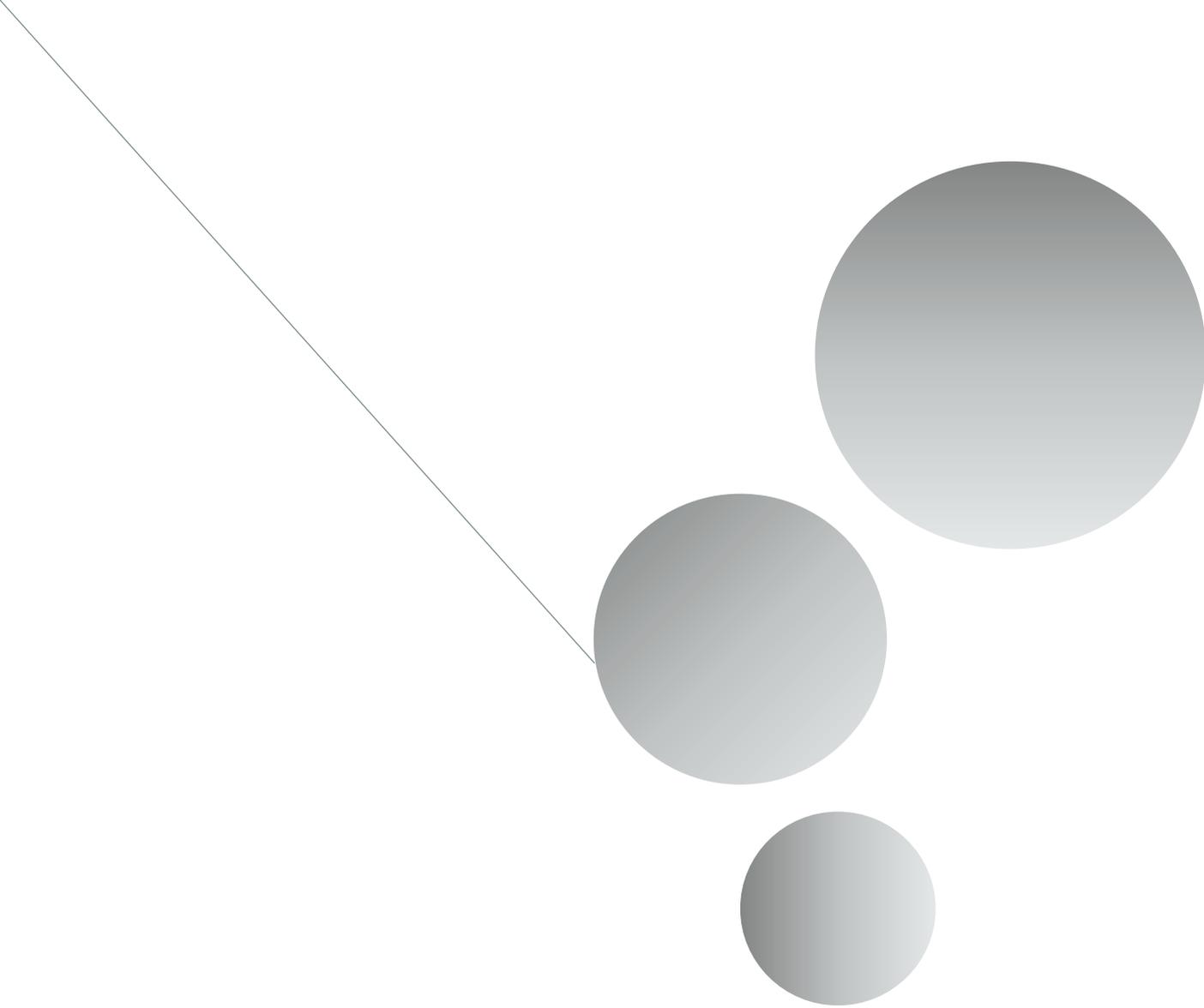
Les différents résultats obtenus nous ont permis d'arriver aux conclusions suivantes :

- ✓ L'analyse thermique différentielle (ATD), nous a permis d'identifier les différentes transformations qui ont lieu au cours d'un cycle de chauffage et la température de calcination correspondante de la formation de la phase pérovskite qui commence à partir de  $834,4^\circ\text{C}$  dans le domaine de température étudié (de la température ambiante jusqu'à  $1000^\circ\text{C}$ ).
- ✓ L'étude par diffraction des rayons X, nous a montré la formation d'une phase pérovskite pur avec une structure tétragonale de groupe spatial  $\text{P}_{4\text{bm}}$  sans aucune trace des phases secondaires dans toutes les compositions préparées.
- ✓ La substitution des ions  $(\text{Na}^+/\text{Bi}^{3+})$  par des ions  $\text{Ba}^{2+}$  en site A provoque l'augmentation du volume de la maille et la diminution de la densité expérimentale. Cela peut

s'expliquer par les rayons ioniques de  $\text{Na}^+$  ( $r_{\text{Na}^+} = 1,39 \text{ \AA}$ ), et  $\text{Bi}^{3+}$  ( $r_{\text{Bi}^{3+}} = 1,30 \text{ \AA}$ ) sont plus petits que celui de  $\text{Ba}^{2+}$  ( $r_{\text{Ba}^{2+}} = 1,61 \text{ \AA}$ ).

- ✓ L'analyse morphologique réalisée par MEB a révélé une distribution granulaire avec différentes tailles de grains. Des changements ont été observés à la fois dans la taille et la forme des grains avec l'augmentation de Ba. La taille moyenne des grains diminue et la distribution devient plus homogène avec une petite porosité intergranulaires et pas de poudre synthétisée résiduelle sur les grains qui rendent la microstructure plus compacte.
- ✓ Les spectres infrarouges relatifs à  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{(1-x)}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$  ( $x = 0, 2, 4$  et  $6\%$ ) réalisés indiquent que la bande observée entre  $531\text{-}536 \text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'élongation de la liaison Ti–O des octaèdres  $\text{TiO}_6$  déformés.
- ✓ La bande interdite optique de toutes les céramiques s'est avérée être entre  $2,79\text{-}3,02 \text{ eV}$ , ce qui suggère différents cations du site A (y compris  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  et  $\text{Ba}^{2+}$ ) ont de faibles effets sur les propriétés optiques. Par conséquent, les monocristaux NBT-xBT avec des compositions différentes ont des bords d'absorption optique similaires avec de légères différences. Il peut être utilisé dans les dispositifs électroniques de puissance.

En perspectives à ce PFE et suite aux contraintes inévitables qui nous n'avons pas permis de réaliser la complète série de synthèse ( $x = 0 ; 2 ; 4 ; 6 ; 8 ; 10\%$ ), celle-ci permet de chercher le domaine de la phase morphotropique dans le système BNT-BT. L'étude des propriétés physiques pour toutes les compositions du système étudié pré de la phase morphotropique. On peut aussi enrichir ce travail par une étude approfondie en utilisant d'autres méthodes de caractérisation : EDS, MET, BET, Raman, PLS et XPS... etc.



# *Annexes*

*Annexe 1***Name and formula**

Reference code: 98-028-0984

Compound name: Sodium Bismuth Titanate (0.5/0.5/1)  
Common name: Sodium Bismuth Titanate (0.5/0.5/1)

Chemical formula:  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{O}_3\text{Ti}_1$

**Crystallographic parameters**

Crystal system: Tetragonal  
Space group: P 4 b m  
Space group number: 100

a (Å): 5,5180  
b (Å): 5,5180  
c (Å): 3,9070  
Alpha (°): 90,0000  
Beta (°): 90,0000  
Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 5,91  
Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 118,96  
Z: 2,00

RIR: 5,41

**Subfiles and quality**

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

**Comments**

Creation Date: 01/04/2003  
Modification Date: 30/12/1899  
Original ICSD space group: P4BM  
Structure type: NaBi(TiO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Temperature factors available  
Temperature in Kelvin: 673. Rietveld profile refinement applied  
The structure has been assigned a PDF number (calculated powder diffraction data): 01-070-9851.  
Neutron diffraction (powder)

Structure type: NaBi(TiO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>  
Recording date: 4/1/2003  
ANX formula: ABX<sub>3</sub>  
Z: 2  
Calculated density: 5.91  
R value: 0.044  
Pearson code: tP10  
Wyckoff code: c b a<sub>2</sub>  
Structure TIDY: TRANS Origin 0 0 .51000

Publication title: Investigation of the structure and phase transitions in the novel A-site substituted distorted perovskite compound Na<sub>0.5</sub> Bi<sub>0.5</sub> Ti O<sub>3</sub>

ICSD collection code: 280984

Structure: NaBi(TiO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

Chemical Name: Sodium Bismuth Titanate (0.5/0.5/1)

Second Chemical Formula: (Na<sub>0.5</sub> Bi<sub>0.5</sub>) (Ti O<sub>3</sub>)

## References

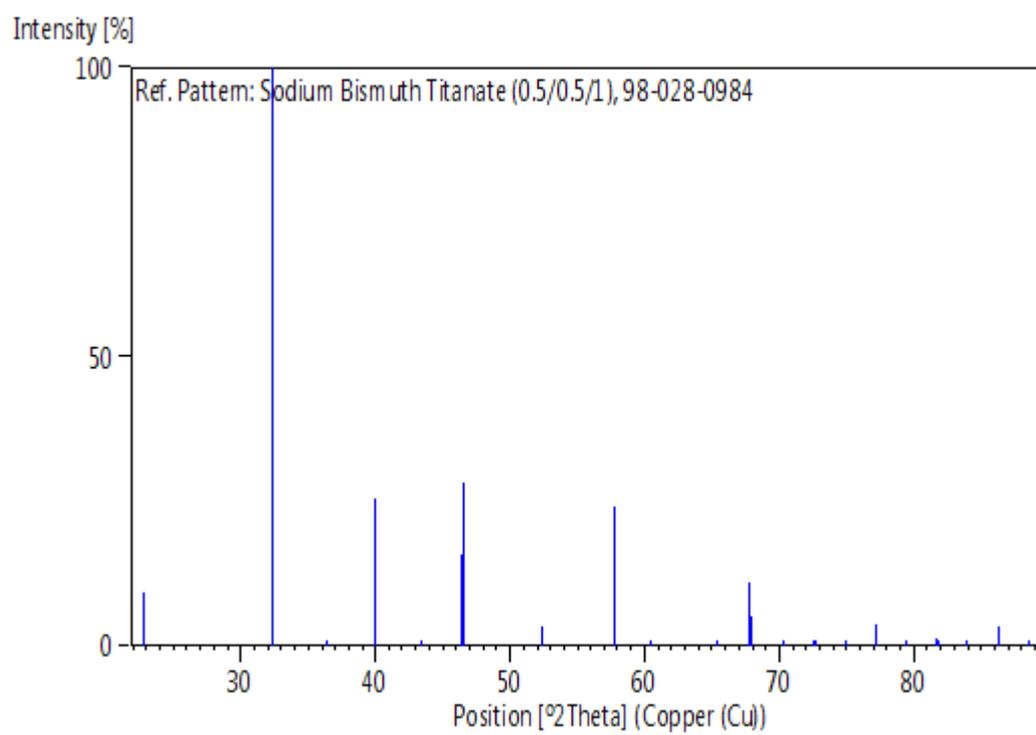
Structure: Thomas, P.A.; Jones, G.O., *Acta Crystallographica B* (39,1983-), **58**, 168 - 178, (2002)

## Peak list

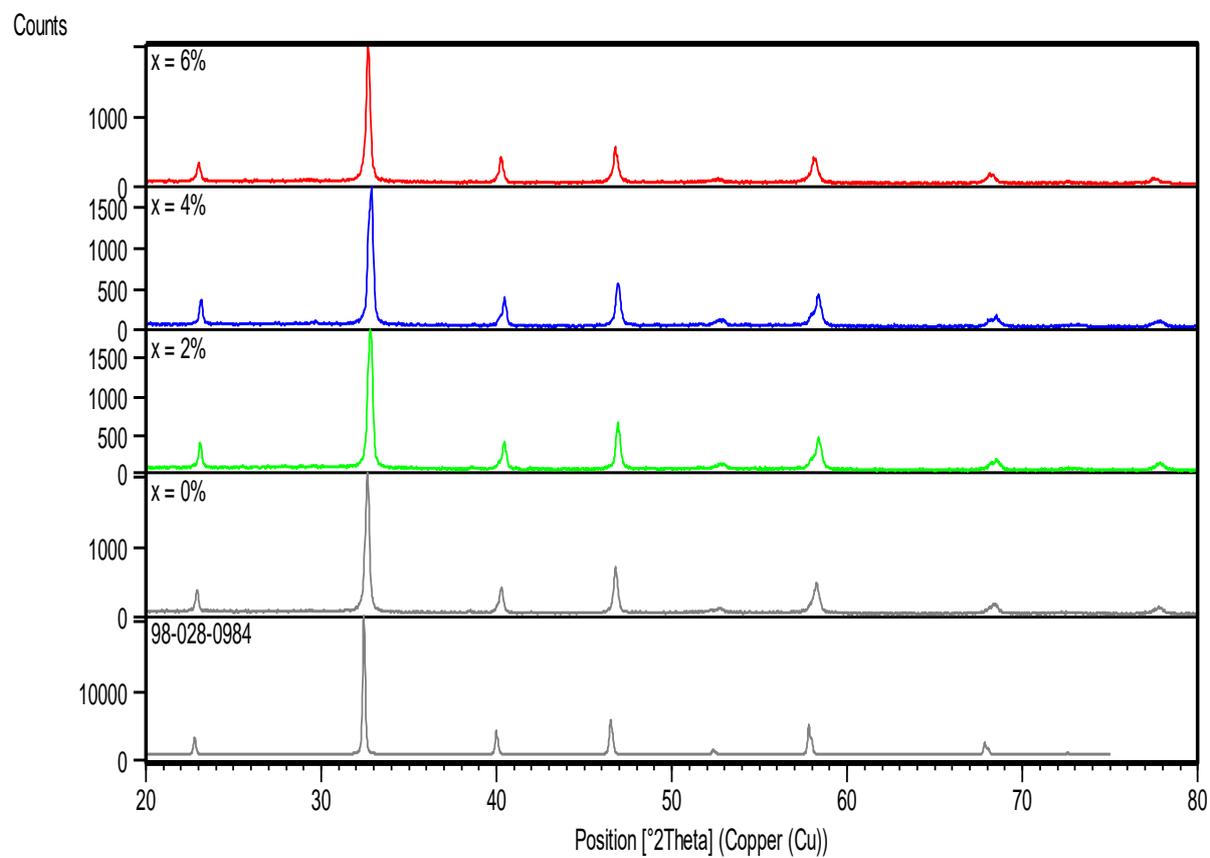
No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	0	1	3,90700	22,742	7,5
2	1	1	0	3,90182	22,772	9,2
3	1	1	1	2,76083	32,402	100,0
4	0	2	0	2,75900	32,424	47,3
5	1	2	0	2,46772	36,378	0,3
6	0	2	1	2,25371	39,972	25,4
7	1	2	1	2,08640	43,333	0,3
8	0	0	2	1,95350	46,447	15,9
9	2	2	0	1,95091	46,512	28,4
10	1	1	2	1,74680	52,333	3,5
11	2	2	1	1,74541	52,377	1,1
12	1	3	0	1,74494	52,392	0,5
13	0	2	2	1,59432	57,783	13,3
14	1	3	1	1,59326	57,825	24,0
15	1	2	2	1,53167	60,386	0,0
16	2	3	0	1,53042	60,441	0,0
17	2	3	1	1,42499	65,444	0,0
18	2	2	2	1,38042	67,838	11,0
19	0	4	0	1,37950	67,889	5,0
20	1	4	0	1,33831	70,280	0,1
21	0	0	3	1,30233	72,524	0,4
22	1	3	2	1,30137	72,586	1,1
23	0	4	1	1,30080	72,623	0,1
24	3	3	0	1,30061	72,635	0,0
25	1	4	1	1,26609	74,949	0,1
26	1	1	3	1,23534	77,152	3,8
27	3	3	1	1,23403	77,249	2,9
28	2	4	0	1,23386	77,262	2,7
29	2	3	2	1,20474	79,493	0,0
30	0	2	3	1,17772	81,697	1,3
31	2	4	1	1,17658	81,793	0,7
32	1	2	3	1,15178	83,948	0,0
33	0	4	2	1,12686	86,249	3,4
34	1	4	2	1,10407	88,484	0,0
35	3	4	0	1,10360	88,532	0,0

## Structure

No.	Name	Elem.	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	O1	O	0,22900	0,72900	0,50500	2,7888	1,0000	4c
2	O2	O	0,00000	0,00000	0,00000	3,8420	1,0000	2a
3	TI1	Ti	0,00000	0,00000	0,49000	1,1117	1,0000	2a
4	BI1	Bi	0,50000	0,00000	0,03500	4,6869	0,5000	2b
5	NA1	Na	0,50000	0,00000	0,03500	3,7181	0,5000	2b

**Stick Pattern**

## Annexe 2



## Annexe 3

CELREF Version 3.



Final values :

Zero	Lambda	a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
0.000	1.54190	5.4872	5.4872	3.8758	90.00	90.00	90.00	116.70
0.0000	0.00000	0.0020	0.0000	0.0006	0.000	0.000	0.000	0.046

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
1	1	0	22.9275	22.9275	22.9213	0.0062
0	2	0	32.6443	32.6443	32.6395	0.0048
2	0	1	40.2928	40.2928	40.2752	0.0176
2	2	0	46.8111	46.8111	46.8303	-0.0192
1	1	2	52.8044	52.8044	52.8063	-0.0019
1	3	1	58.2715	58.2715	58.2597	0.0118
2	2	2	68.4229	68.4229	68.4303	-0.0074

Sqrt (Sum (2Th O-C)\*\*2) / (Nref-Npar) ) : 0.0137

Sqrt (Sum (2Th O-C)\*\*2) / Nref ) : 0.0116



Final values :

Zero	Lambda	a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
0.000	1.54190	5.4671	5.4671	3.8809	90.00	90.00	90.00	116.00
0.0000	0.00000	0.0149	0.0000	0.0022	0.000	0.000	0.000	0.324

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
1	1	0	23.1092	23.1092	23.0068	0.1024
0	2	0	32.8112	32.8112	32.7630	0.0482
2	0	1	40.4601	40.4601	40.3601	0.1000
0	0	2	46.9473	46.9473	46.8199	0.1274
2	2	0	47.0321	47.0321	47.0130	0.0191
1	1	2	52.7449	52.7449	52.7890	-0.0441
2	0	2	58.4091	58.4091	58.3176	0.0915
1	3	1	58.5173	58.5173	58.4418	0.0755
2	2	2	68.3363	68.3363	68.5231	-0.1868
0	4	0	68.5545	68.5545	68.6745	-0.1200

Sqrt (Sum (2Th O-C)\*\*2) / (Nref-Npar) ) : 0.1144

Sqrt (Sum (2Th O-C)\*\*2) / Nref ) : 0.1023



Final values :

Zero	Lambda	a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
0.000	1.54190	5.4622	5.4622	3.9239	90.00	90.00	90.00	117.07
0.0000	0.00000	0.0199	0.0000	0.0090	0.000	0.000	0.000	0.504

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
1	1	0	23.1561	23.1561	23.0277	0.1284
0	2	0	32.8364	32.8364	32.7931	0.0433
2	0	1	40.4782	40.4782	40.2326	0.2456
2	2	0	46.9532	46.9532	47.0575	-0.1043
2	2	1	52.8044	52.8044	52.8387	-0.0343
2	0	2	57.9327	57.9327	57.8716	0.0611
1	3	1	58.3933	58.3933	58.3737	0.0196
2	2	2	68.1032	68.1032	68.1332	-0.0300
0	4	0	68.5492	68.5492	68.7445	-0.1953

Sqrt (Sum (2Th O-C) \*\*2) / (Nref-Npar) ) : 0.1383

Sqrt (Sum (2Th O-C) \*\*2) /Nref ) : 0.1220



Final values :

Zero	Lambda	a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
0.000	1.54190	5.4917	5.4917	3.8936	90.00	90.00	90.00	117.43
0	0	1	0	1	0	0	0	

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
1	1	0	23.0255	23.0255	22.9025	0.1230
0	2	0	32.6937	32.6937	32.6122	0.0815
2	0	1	40.2834	40.2834	40.1885	0.0949
2	2	0	46.8108	46.8108	46.7900	0.0208
1	1	2	52.6259	52.6259	52.5894	0.0365
2	0	2	58.1007	58.1007	58.0829	0.0178
1	3	1	58.1602	58.1602	58.1679	-0.0077
2	2	2	68.1577	68.1577	68.2209	-0.0632
0	4	0	68.3363	68.3363	68.3245	0.0118

Sqrt (Sum (2Th O-C) \*\*2) / (Nref-Npar) ) : 0.0728

Sqrt (Sum (2Th O-C) \*\*2) /Nref ) : 0.0642