



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Med Khider Biskra

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

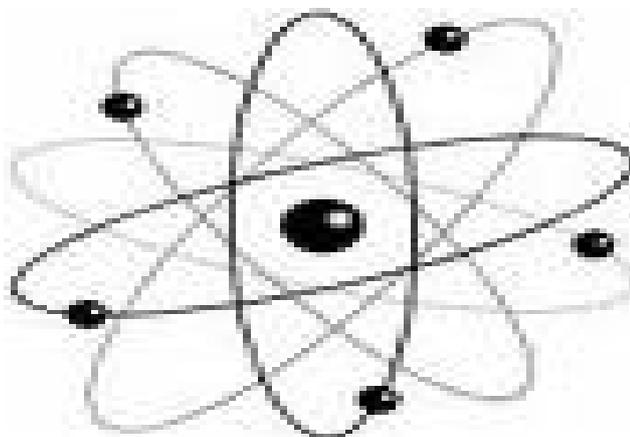


Département des Sciences de la Matière

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux



Mémoire de fin d'étude en Master

Intitulé :

Effet de l'addition de Zr sur la structure de la solution solide

$Ba_{0.9}Mg_{0.1}TiO_3$

Présenté par :

Bouarrougouene Imane

Devant le jury :

Mme.Sriti Fatma Zohra

MCA

Président

Mme.Abdessalam Noura

MCA

Rapporteur

Mme.Houhou Salima

MAA

Examineur

2017-2018

Remerciements

Tout d'abord, je remercie ALLAH tout puissant de m'avoir donné la force et le courage pour réaliser ce travail.

*Ainsi, Je tiens également à exprimer nos vifs remerciements les plus sincères à mon encadreur **Mme. Abdessalem Nourra** maitre de confiance à l' université de Biskra Pour avoir d'abord proposé ce thème, pour son encouragement, son attention, sa patience et surtout ses orientation très avisées qui nous a aidé à poursuivre cette étude jusqu'à la dernière minute.*

*Je voulais également exprimer mes sincères remerciements à **Mme Sriti Fatma Zohra**. Maître de conférence à l'université de Biskra, de m'avoir fait l'honneur de présider le Jury de ce mémoire. J'exprime ma profonde et respectueuse gratitude à **Mme Houhou Salima**.*

Maître Assistant à l'université de Biskra, pour avoir participé avec intérêt à mon jury de mémoire en qualité d'examineur.

Je tiens à remercier mes parents, ma sœur et mes frères et mon fiancé pour les conseils et les encouragements qu'ils m'ont toujours prodigués ainsi que pour leur soutien tant moral que financier.

J'associe à ce remerciement l'ensemble de personnel de laboratoire de chimie, pour l' aide matériel et moyens qu' ils ont mis à ma disposition, pour mener à bien ce travail de recherche.

Enfin je remercie toutes personnes qui ont de près ou de loin contribué à ce résultat.

Dédicace

Je Tien a dédié ce modeste travail à les plus chères pour moi : Mon père et Ma Chère Mère Allah yarhameha ; pour leur sacrifice leurs endurance, et leurs souffrances pour moi et qui m'ont encouragé à chaque étape de ma vie pour atteindre ce niveau.

À Mes frères : Tarek, Sofiane, Djamel, Walid, Hakim, Abdo.

À Ma sœur : Samia

À Mon Fiancé : Zakaria

Pour leur encouragement et leur affection.

À mes amies : Fadoua, Abir, Nour, Hana, Wissam, Rokaya, Belkis, Rania et Solaf.

Bouarrougouene Imane

Table des Matières

Table des Figures

Liste des Tableaux

Introduction Générale	1
Bibliographie	2
Chapitre I. Généralités	3
I Introduction	3
II La piézoélectricité	3
II.1 Définition.	3
III Description de la structure pérovskite ABO₃	4
IV Condition de stabilité de la structure pérovskite	6
IV.1 Condition d'électroneutralité	6
IV.2 Condition Stœchiométrique	6
IV.3 Condition Géométrique	6
V Matières primaires de céramiques.	7
V.1 Carbonate de baryum BaCO₃	7
V.2 L'oxyde de zirconium ZrO₂	7
V.3 Le dioxyde de Titane TiO₂	7
V.4 L'oxyde de Magnésium MgO	8
VI Généralités sur les céramiques de type BZT	8
VI.1 Titanate de baryum BaTiO₃	8
VI.2 Zirconite de baryum BaZrO₃	9
VI.3 Zircon titanate de baryum Ba[Zr_x,Ti_{1-x}]O₃	10
VII Les effets néfastes du Plomb sur l'homme et l'environnement.	10
VIII Classification et applications des matériaux piézoélectriques	11

Bibliographie	12
Chapitre II. Techniques expérimentales	14
I Introduction.	14
II Synthèse (par voie solide)	14
II.1 Matière premières.	15
II.2 Mélange et broyage.	15
II.3 Calcination.	15
III Les méthodes de caractérisation	16
III.1 La diffraction des Rayons X sur Poudres.	16
III.1.1 Principe d'obtention des spectres.	17
III.1.2 L'appareillage.	18
III.1.3 L'identification des phases.	18
III.1.3.1 Méthode de recherche manuelle.	18
III.1.3.2 Méthode de recherche informatisée.	19
III.2 Spectrométrie Infrarouge FTIR (Fourier Transformed Infrared Spectroscopy)	19
III.3 Granulométrie laser.	21
III.3.1 Principe de fonctionnement	21
III.3.2 L'appareillage.	22
III.3.3 L'analyse des courbes granulométrique	23
Bibliographie	24
Chapitre III. Synthèse et caractérisation de la solution solide $\text{Ba}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{TiO}_3$	25
I Introduction.	25
II Synthèse de $\text{Ba}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{TiO}_3$	25
II.1 Produit de départ.	25
II.2 Les étapes de synthèse céramique.	26
II.2.1 Agitation.	26
II.2.2 Etuvage	26
II.2.3 Broyage	27

Table des Matières

II.2.4	Pressage.	27
II.2.5	Calcination	28
III	Analyse radio cristallographie.	30
III.1	Analyse par diffraction des rayons X.	30
III.1.1	Caractérisation de Ba_{0,9}Mg_{0,1}TiO₃	30
III.1.2	Effet du zirconium sur la structure de BMT.	33
III.2	Analyse granulométries.	36
III.3	Analyse par infrarouge FTIR	38
	Bibliographie	40
	Conclusion Générale	41

Table des Figures

I.1 Effet direct on applique une force, on recueille une tension.	4
I.2 Effet inverse on applique une tension, on recueille une déformation.	4
I.3 Maille cubique de pérovskite idéale.	5
I.4 Représentations du réseau tridimensionnel d'octaédriques.	5
I.5 Structure quadratique de TiO_2	8
I.6 Transitions de phases et structures des mailles cubique et quadratique dans $BaTiO_3$	9
II.1 Schéma des cycles de calcination.	16
II.2 Plan simple de DRX.	17
II.3 Diffractomètre BRUKER-AXS type D8 ADVANCE.	18
II.4 FTIR-8400s.	20
II.5 Schéma de granulométrie laser.	21
II.6 Distribution granulométrique des particules.	22
II.7 Granulométrie Laser Mastersizer 2000 Malvern.	22
III.1 Agitation à l'Agitateur magnétique.	26
III.2 Etuve.	26
III.3 Broyage au mortier en verre.	27
III.4 Outil de compactage.	27
III.5 Outil de calcination.	28
III.6 Les étapes de préparation et de caractérisation de la solution solide.	29
III.7 Diffractogramme de ZrO_2	30
III.8 Fiche ASTM de de $BaCO_3$	30
III.9 Diffractogramme de TiO_2	31
III.10 Fiche ASTM de BT ($BaTiO_3$).	31
III.11 Fiche ASTM de BZ ($BaZrO_3$).	31
III.12 Diffractogramme de la solution $Ba_{0.9}Mg_{0.1}TiO_3$ calciné pendent 4h et 6h à	

Table des Figures

1180°C..	32
III.13 Comparaison entre les diffractogramme de la solution $Ba_{0,9}Mg_{0,1}TiO_3$ et la solution $Ba_{0,9}Mg_{0,1}(Ti_{0,95}Zr_{0,05})O_3$ calciné pendent4h et 6h à 1180°C	34
III.14 Comparaison les pics entre [56-57] pour la solution $Ba_{0,9}Mg_{0,1}TiO_3$ et la solution $Ba_{0,9}Mg_{0,1}(Ti_{0,95}Zr_{0,05})O_3$ Calciné pendent 4h et 6h à1180°C.	35
III.15 Zoom de pic dans l'intervalle [37.5°,39.5°].	35
III.16 Distribution granulométrique des particules de la composition $Ba_{0,9}Mg_{0,1}TiO_3$ calciné à 4h.	36
III.17 Distribution granulométrique des particules de la composition $Ba_{0,9}Mg_{0,1}(Ti_{0,95}Zr_{0,05})O_3$ calciné à4h	36
III.18 Distribution granulométrique des particules de la composition $Ba_{0,9}Mg_{0,1}TiO_3$ calciné a 6h	37
III.19 Distribution granulométrique des particules de la composition $Ba_{0,9}Mg_{0,1}(Ti_{0,95}Zr_{0,05})O_3$ calciné à 6h	37
III.20 Les spectres d'infrarouge de la composition $Ba_{0,9}Mg_{0,1}TiO_3$ des deux Echantillons.	38
III.21 Les spectres d'infrarouges de la composition $Ba_{0,9}Mg_{0,1}(Ti_{0,95}Zr_{0,05})O_3$ des deux échantillons.	38

Liste des Tableaux

I.1 Applications des matériaux piézoélectriques.	11
II.1 Les caractéristiques des produits de départ.	25

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

Les matériaux ferroélectriques de type pérovskite sont très étudiés en raison de leur structure relativement simple et la possibilité de modifier leurs caractéristiques physiques par des substitutions ioniques sur les différents sites structuraux de la structure ABO_3 .

Les $Pb (Zr,Ti)O_3$ (PZT) sont actuellement les matériaux piézoélectriques les plus performants. Ils sont incorporés dans beaucoup d'équipements électriques et électroniques tels que les transducteurs ultrasonores pour l'imagerie médicale ou des contrôles non destructifs, le sonar et les capteurs de pression en raison de leurs larges gammes de propriétés piézoélectriques. En revanche, le plomb contenu dans ces matériaux est dangereux et nocif. Les déchets liés à ces équipements électriques et électroniques augmentent chaque année. L'élimination de telles substances dangereuses contenues dans ces déchets devient une préoccupation majeure [1]. Ainsi, en 2002, l'Union Européenne publie une directive, nommée RoHS, visant à limiter l'utilisation de différents éléments (dont le Plomb) en électronique et en microélectronique [2]. Les dispositifs piézoélectriques intégrant des matériaux à base de plomb sont encore autorisés dans l'EU, mais seront interdits dès qu'un candidat susceptible de jouer le même rôle que les PZT est trouvé.

Le titanate de baryum est un matériau diélectrique avec des propriétés ferroélectriques intéressantes. Ceci est traduit par sa valeur élevée de la constante diélectrique ($\epsilon_r=9500$). L'utilisation de cette valeur élevée de la permittivité est d'un grand intérêt dans le domaine de la fabrication des condensateurs [3]. La découverte de la ferroélectricité dans $BaTiO_3$ et son utilisation en tant que condensateur céramique à haute constante diélectrique a stimulé beaucoup de recherches dans le domaine des sciences des matériaux et a ouvert la voie à énormément de découvertes aussi intéressantes que variées sur les matériaux pérovskites.

L'objectif de ce travail est la synthèse de la solution solide $Ba_{0.9}Mg_{0.1}TiO_3$ à fin d'obtenir des matériaux piézoélectriques exempts de plomb susceptibles de remplacer avantageusement les céramiques PZT dans certaines applications particulières. On s'intéressera aussi à l'étude de l'effet de la substitution de cation Ti^{4+} par une petite quantité de Zr^{4+} .

Ce travail est divisé en trois chapitres :

- Le premier chapitre rappelle quelques généralités sur la structure pérovskite et les matériaux correspondants à ce type de structure ainsi qu'aux les applications courantes des céramiques.
- Le deuxième chapitre présentera le procédé de synthèses des poudres, ainsi que les différentes techniques expérimentales utilisées pour l'identification de ces poudres.
- Le troisième chapitre consiste à la présentation des étapes de travail expérimental. Ainsi que la caractérisation des échantillons par, les rayons X spectroscopie infrarouge, et granulométrie laser.
- Enfin une conclusion générale de ce travail qui rassemble le résumé des résultats obtenus.

Bibliographie

[1] **Micka BAH**, Synthèse et propriétés fonctionnelles de céramiques et monocristaux piézoélectriques sans plomb (K,Na)NbO₃, Thèse de doctorat, université François – Rabelais de Tours, 2014.

[2] **Marie BOUSQUET**, Croissance, caractérisations et étude des propriétés physiques de films minces du matériau ferroélectrique Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO₃, Thèse de doctorat, université de Limoges (2010).

[3] **Mme Meyar Meriem**, Etude du système chimique BaTiO-SrF-LiF: synthèse et caractérisation, Mémoire de Magister, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (2005).

Chapitre I

GÉNÉRALITÉS

I. Introduction

Jusqu'à la première moitié du XX^{ème} siècle, la céramique était définie comme l'art de fabriquer des poteries. La céramique peut maintenant être définie comme l'art de fabriquer des objets inorganiques, non métalliques en mettant dans leur processus d'élaboration un traitement thermique à haute température.

Les applications des céramiques sont très variées en raison de leurs caractéristiques : dureté, rigidité, résistance à chaleur et aux solvants chimiques, fragilité [1].

L'intérêt porté aux oxydes de structure pérovskite ABO_3 , depuis de nombreuses années, résulte dans la facilité de changer la nature des cations A et B présentes dans la structure. Les modifications de ces éléments entraînent un changement des propriétés et /ou de la structure de ces matériaux.

Dans ce chapitre, sont présentées les généralités sur la structure pérovskite et ces conditions de stabilité, la piézoélectricité, les céramiques de type BZT, ainsi que les importantes propriétés qui apparaissent dans les matériaux piézoélectrique.

II. La piézoélectricité

II.1 Définition

En 1880, Jaques et Pierre Curie ont montré que lorsque le quartz est soumis à une contrainte mécanique, il y a apparition de charges électriques à sa surface. Ils ont nommé ce phénomène " effet piézoélectrique direct "(Transformation d'énergie mécanique en énergie électrique).

Plus tard, ils ont vérifié qu'il y a une variation dans les dimensions de certains cristaux, quand on leur applique un champ électrique. C'est l'effet piézoélectrique inverse (transformation d'énergie électrique en énergie mécanique)[2].

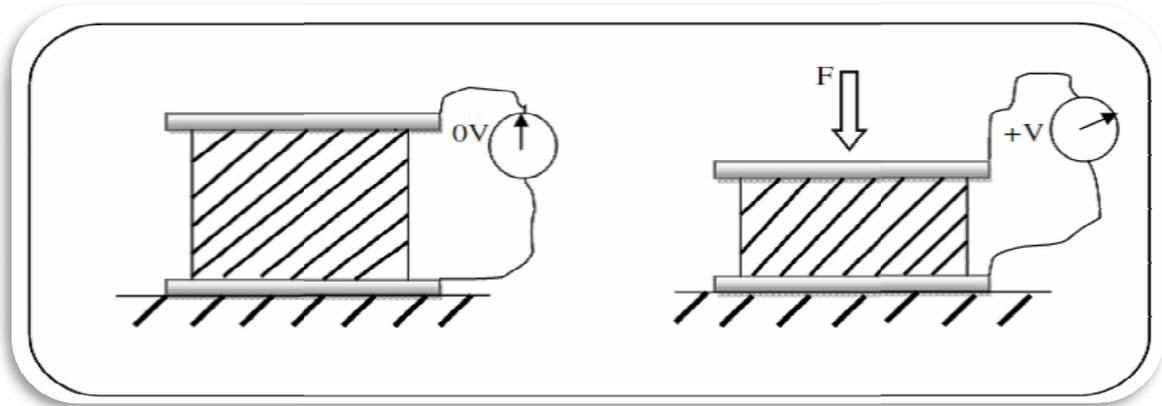


Figure I.1. Effet direct on applique une force, on recueille une tension.

L'effet réciproque, encore appelé effet inverse (Figure I.2), fait que l'application d'un champ électrique externe provoque une déformation mécanique du matériau.

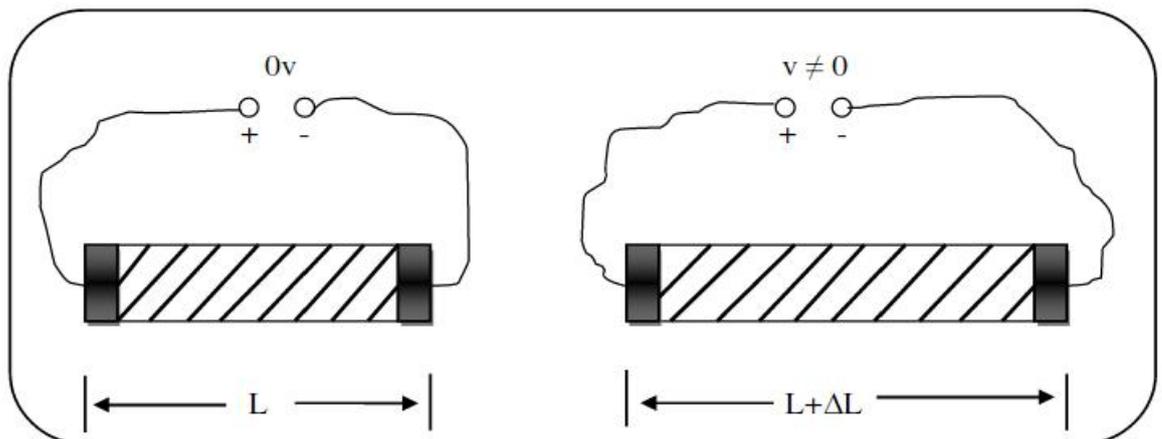


Figure I.2. Effet inverse on applique une tension, on recueille une déformation.

III. Description de la structure pérovskite ABO_3

La structure de type pérovskite ABO_3 cristallise dans la forme la plus simple où l'arrangement atomique peut être représenté par une maille cubique, dans ce cas les sommets du cube sont occupés par le cation A qu'est un cation bivalent de grand rayon de coordination 12, huit cations A forment la maille cubique. Les ions oxygène sont au centre de chaque face et forment un octaèdre au centre duquel se trouve le cation B qui a un rayon très faible, il est tétravalent et de coordination six [3, 4].

On peut également obtenir le même réseau par une répétition de structure cubique où les atomes **A** occupent le centre du cube, les atomes **B** les sommets et les atomes d'oxygènes le milieu des arêtes du cube (Figure I. 3). Dans ce système, l'ion A se trouve au centre d'un octaèdre d'oxygènes AO_6 . Ces derniers sont reliés entre eux par les sommets et forment un réseau tridimensionnel d'octaèdres AO_6 (Figure I.4) à l'ensemble des oxydes de formule générale ABO_3 présentant la même structure [5].

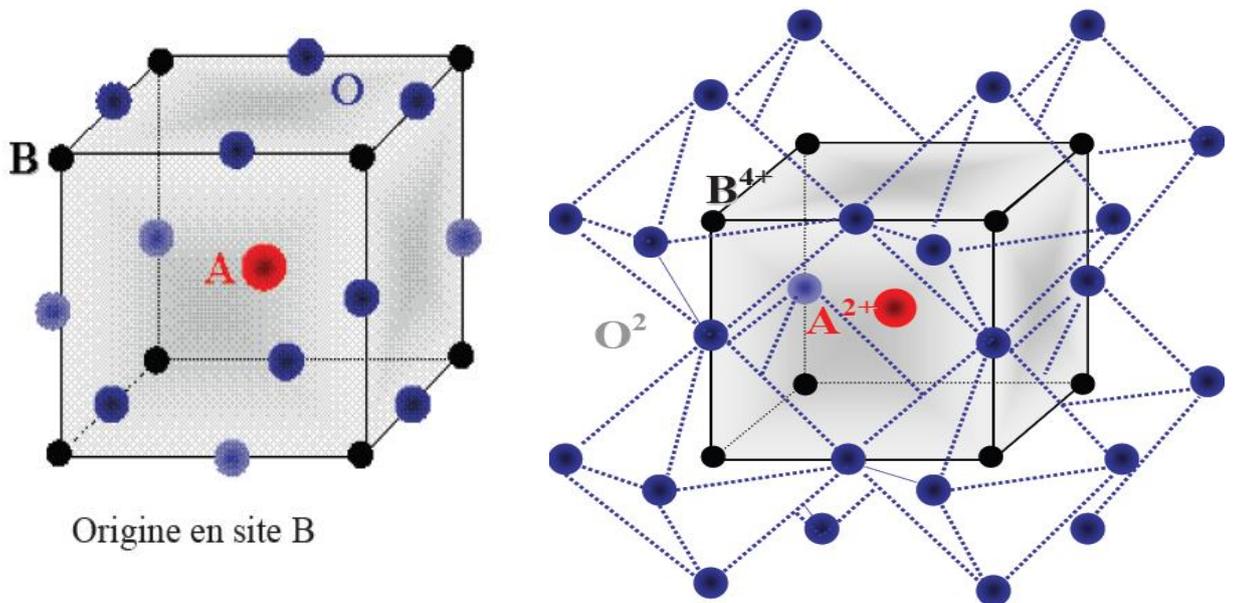


Figure I.3.Maille cubique de pérovskite idéale **Figure I. 4.**Représentations du réseau Tridimensionnel d'octaédriques

En répertorie les pérovskites en deux grandes familles :

- Les structures ABO_3 dont les sites **A** et **B** sont occupés par un seul type d'atome : elles constituent les **pérovskites simples** : $PbTiO_3$, $BaMnO_3$, $KNbO_3$, ...
- Celles dont l'un des deux sites **A** ou **B** est occupé par deux types d'atomes : elles constituent les **pérovskites complexes** : $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$, $PbMg_{0.33}Nb_{0.67}O_3$, ... [6].

IV. Condition de stabilité de la structure pérovskite

Pour qu'un composé de formule générale $(A_1A_2A_3\dots A_n)(B_1B_2B_3\dots B_m)O_3$, dont la plus simple est ABO_3 , possède la structure pérovskite, il doit satisfaire trois types de conditions :

IV.1. Condition d'électroneutralité

Soit le composé de structure pérovskite suivant :



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

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

Avec :

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

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

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

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

IV.2. Condition Stœchiométrique

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

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

IV.3. Condition Géométrique

La taille des cations A et B joue un rôle important pour qu'une maille pérovskite soit stable et pour l'existence des distorsions. Goldschmidt a défini un center dimensionnel, appelé facteur de tolérance t (facteurs Goldschmidt) qui tient compte de la taille des ions pour caractériser les différentes structures dérivées de la structure pérovskite comme [7].

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

Avec :

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

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

D'après Poix, la structure n'est possible que dans l'intervalle $0,8 \leq t \leq 1,08$, et ainsi le rayon ionique du cation A est toujours supérieur à celui du cation B.

La structure cubique idéale de la pérovskite est conservée pour une valeur de t comprise entre 1 et 0,95. Pour des valeurs de t comprises entre 0,77 et 0,95, plusieurs distorsions peuvent apparaître (quadratique, orthorhombique, rhomboédrique, ...).

V. Matières primaires de céramiques

V.1. Carbonate de baryum $BaCO_3$

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

V.2. L'oxyde de zirconium ZrO_2

Le dioxyde de zirconium ou oxyde de zirconium (IV), couramment appelée zircone, de couleur blanche, il présente une bonne dureté, une bonne résistance au choc thermique et à la corrosion, une conductivité thermique basse et un coefficient de frottement bas. Sa température de fusion est de 2715°C [8].

V.3. Le dioxyde de Titane TiO_2

C'est une poudre blanche au froid et jaune au chaud. Il présente un point de fusion à 2000°C

et un point d'ébullition à 3000°C. Le rutile TiO_2 est de structure quadratique et de paramètres $a=4.59 \text{ \AA}$ et $c= 2.96 \text{ \AA}$ (Figure I.5).

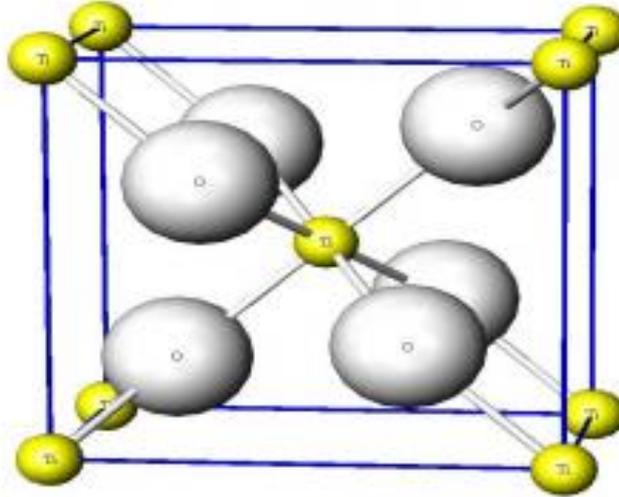


Figure I.5. Structure quadratique de TiO_2 .

Chaque atome de titane est entouré par six atomes d'oxygène aux sommets d'un octaèdre légèrement distordu et chaque atome d'oxygène est entouré par trois atomes de titanes disposés aux sommets d'un triangle équilatéral [9].

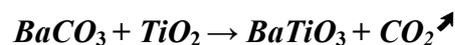
V.4.L'oxyde de Magnésium MgO

C'est une poudre blanche de propriétés réfractaire excellentes. Sa température de fusion est d'environ 1984 °C et sa masse volumique est de 3.58 kg/dm³[10].

VI. Généralités sur les céramiques de type BZT

VI.1. Titanate de baryum BaTiO₃

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



Le titanate de baryum est quadratique à température ambiante avec les paramètres de maille : $a=3,986 \text{ \AA}$ et $c=4,026 \text{ \AA}$. 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.

Le composé BaTiO_3 possède trois transitions de phase : cubique -quadratique, quadratique- orthorhombique et orthorhombique-rhomboédrique. Nous avons représenté sur la figure I.6 les transitions de phase successives du titanate de baryum. Les températures de transition sont respectivement 120°C , 5°C et -90°C .

Au-dessus de 120°C (température de Curie) et dans des conditions normales de pression, le titanate de baryum se présente sous la forme d'une maille pérovskite idéale de paramètre de maille $a = 0.4031 \text{ nm}$. Les ions oxygènes décrivent un octaèdre dont le centre est l'ion titane. Au-dessous de la température de Curie, la structure cristalline du matériau change pour devenir quadratique.

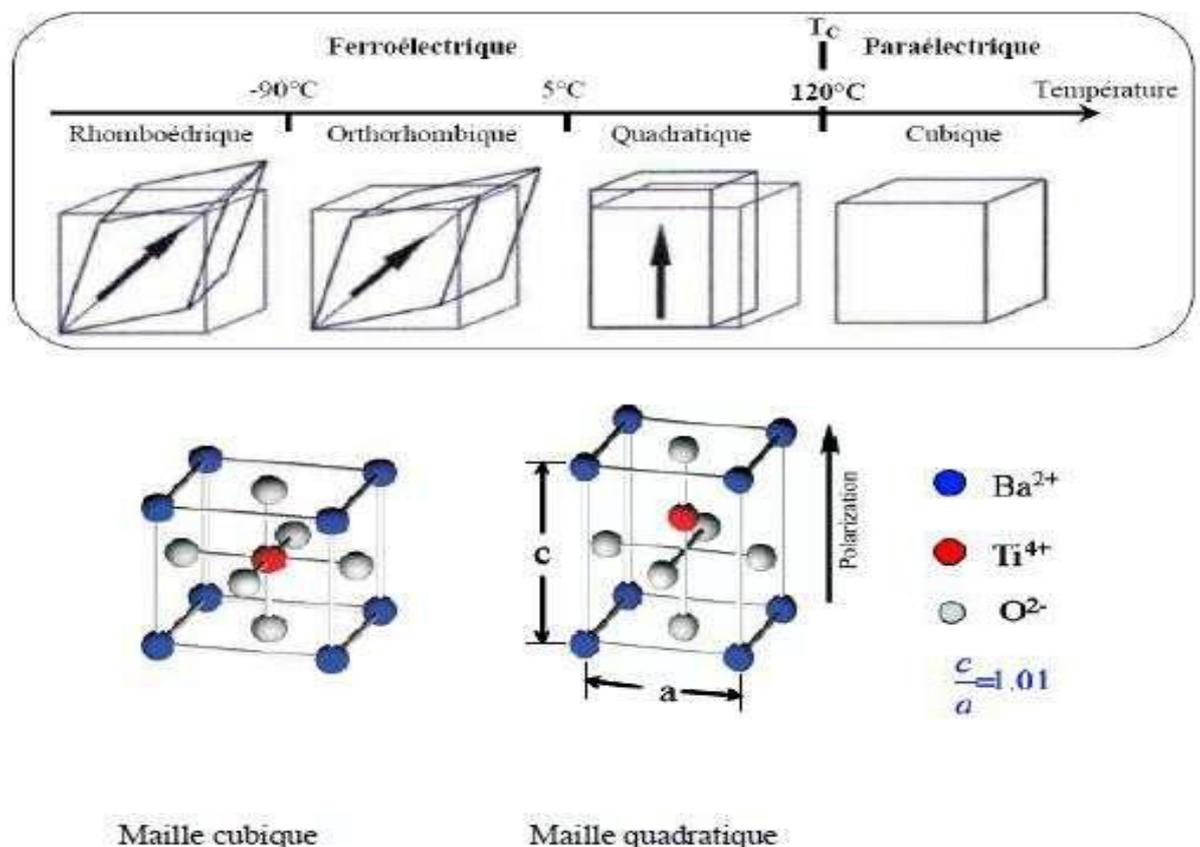


Figure I.6. Transitions de phases et structures des mailles cubique et quadratique dans BaTiO_3 .

VI.2.Zirconate de Baryum BaZrO_3

Le zirconate de baryum BaZrO_3 est préparé à partir de BaCO_3 et ZrO_2 selon le schéma réactionnel suivant :



Le zirconate de baryum BaZrO_3 , cristallise dans une phase pérovskite idéale (cubique) dans tout l'intervalle en température [2- 873K].

VI.3. Zircon titanate de baryum $\text{Ba}[\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x}]\text{O}_3$

Les poudres BZT ont été synthétisées à partir d'une réaction en phase solide des oxydes BaCO_3 , ZrO_2 et TiO_2 :



En 1958, Verbitskaia et al rapportent l'évolution de la structure de BZT en fonction de x, à température ambiante ils trouvent une structure quadratique pour $0.00 \leq x \leq 0.02$, orthorhombique pour $0.02 < x \leq 0.06$, rhomboédrique pour $0.06 < x \leq 0.20$, et cubique pour les valeurs de x supérieures à environ 0.20.

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

La toxicité du plomb est connue de longue date et ses effets délétères sur le développement humain ont été démontrés dans plusieurs domaines. Les découvertes récentes portent sur les effets du plomb aux basses doses et les effets de l'exposition prénatale. Les études ne mettent pas en évidence d'effet de seuil : le plomb semble être néfaste quel que soit le degré d'imprégnation de l'individu [11].

Les symptômes les plus courants dus à une intoxication au Plomb sont la fatigue ainsi que des douleurs abdominales, musculaires et articulaires [12]. Le Plomb a principalement trois impacts biochimiques sur le corps humain :- C'est un métal électropositif qui a une forte affinité avec les enzymes qui jouent un rôle dans la synthèse de l'hémoglobine; la conséquence directe est la diminution de la production de globules rouges.

- Le coefficient intellectuel est également dégradé lors de saturnisme. En effet, la bivalence du Plomb est semblable à celle du Calcium : l'ion Pb^{2+} empêche la phosphorylation oxydative au sein des mitochondries.

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

VIII. Classification et applications des matériaux piézoélectriques

Il est possible de distinguer trois grandes classes d'application des matériaux piézoélectriques selon qu'il s'agisse de l'effet piézoélectrique direct et/ou inverse qui est mis en jeu (**Tableau I.1**).

Tableau I.1. Applications des matériaux piézoélectriques.

Applications basées sur l'effet piézoélectrique direct	Applications basées sur l'effet piézoélectrique inverse	Applications basées sur les deux effets
Générateurs d'impulsion haute tension: - allumage des gaz, - briquets, - allumage des explosifs.	Transducteurs ultrasonores de puissance: - nettoyage ultrasonore, - perçage et soudage par ultrasons, - projecteur sonar en acoustique sous-marine	Transducteurs ultrasonores de faible puissance: - contrôle non destructif, - diagnostic médical, - lignes à retard.
Capteurs - microphones, hydrophones, - accéléromètres, - jauges de dureté, de contraintes, - télécommande.	Dispositifs de positionnement - contrôle des petits mouvements en mécanique, -actuateurs pour le positionnement des miroirs.	Filtres électromécaniques
	Moteurs piézoélectriques	Capteur sonar
	Imprimante jet d'encre	

Bibliographie

- [1] **L. Lecrivain, Sevre**, Techniques de l'ingénieur-Céramique : Généralités-A 7290.
- [2] **B. Guiffard**, thèse de doctora, Université de Lyon , (1999).
- [3] **Eric Boucher**, Elaboration et caractérisation de céramique PZT BI-Substituée et Modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique, Thèse doct, L'Institut national des Sciences Appliquées de Lyon, 2002.
- [4] **Abedlmadjid Benayad**, Matériaux, monocristallins à forte activité piézoélectrique, élaboration, caractérisation et application, Thèse doct, L'Institut national des Sciences Appliquées de Lyon, Année 2005.
- [5] **Thomas Schneider**, Élaboration, étude et analyse par spectroscopie m-lines de guide d'onde composites multicouches, Thèse doct, Année 2006.
- [6] **A. Aydi**, Elaboration et caractérisations diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule $M\text{SnO}_3\text{-NaNbO}_3$ (M= Ba, Ca), Thèse de Doctorat en physique, Univ. SFAX (Tunisie), 2005.
- [7] **Sadia KENNOURA**, Synthèses par technique sol-gel et caractérisation des compositions diélectrique de formulation $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_5\text{TiO}_3\text{-xBaTiO}_3$, Université Mouloud Mammeri, 2011.
- [8] **M. Doreir BENZEBEIRI**, Synthèse, étude structural et caractérisations des céramiques PZT de type pérovskite $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x[(\text{Zr}_{0.53}, \text{Ti}_{0.47})_{0.75}\text{Sb}_{0.25}] \text{O}_3$, Mémoire de magister Université Mentouri de Constantine, 2012.
- [9] **A. Wold and K. Dwight**, Solid State Chemistry : Synthesis, Structure, and Properties of Selected Oxides and Sulfides, Eds.1, (1996).

[10] **Aouragh Abdellatif**, Effet du rapport du Zr/Ti sur les propriétés piézoélectriques dans le système ternaire $Pb_{0.98}Sr_{0.02}[(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.06}(Mn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.06}(Zr_xTi_{1-x})_{0.88}]O_3$ avec Zr/Ti varie entre 0.53 et 0.48, Mémoire de Magistère, Ouargla, 2012.

[11] **Institut de veille sanitaire**, Intérêt d'une limitation des usages du plomb dans certains produits de consommation - Note technique.

[12] **Sébastien QUIGNON**, Synthèse et caractérisations de couches minces de matériaux piézoélectriques sans plomb, Thèse de doctorat Uni de Vlenciennes et du Hainaut – Cambresis, 2013.

Chapitre II

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

I. Introduction

La technique choisie pour former un solide ne dépend pas seulement de la composition, mais aussi de l'état sous lequel il doit être utilisé (la taille des grains, la porosité, l'état de surface, l'homogénéité, etc.)[1].

On fait appel à des méthodes telles que les techniques hydrothermales, la méthode du précurseur, la méthode céramique ou la méthode sol-gel. Ces méthodes présentent l'avantage d'opérer à des températures plus faibles que celles utilisées dans le cas de la méthode conventionnelle[2].

Notre composition (ou solution solide) est synthétisée par la méthode céramique(en présence des oxydes de départ PbO, ZrO₂, TiO₂, et MgO).

Dans ce chapitre, nous présentons la technique expérimentale utilisée pour l'élaboration et les principales méthodes d'analyse à l'état cristallin des matériaux piézoélectriques BZT.

II. Synthèse par voie solide (la méthode céramique)

L'élaboration par voie solide est un procédé facile à mettre en œuvre. C'est la méthode la plus directe pour la préparation des solutions solides de PZT. Ce procédé consiste à faire réagir à haute température un mélange pulvérulent d'oxydes et/ou de carbonates des espèces à introduire.

C'est le mode de préparation le plus classique, très utilisé dans l'industrie. Il consiste à faire un mélange de plusieurs oxydes solides à une température inférieure à leurs températures de fusion respectives de telle sorte que la réaction s'effectue à l'état solide[3].

La méthode céramique présente quelques inconvénients :

- * utilisation de hautes températures, donc pertes de beaucoup d'énergie,
- * lenteur des réactions à l'état solide, le temps de réaction se mesure en heures et le déroulement des réactions dépend largement du cycle thermique (vitesse d'échauffement et temps de maintien).
- * hétérogénéité du produit formé avec formation de phases parasites,
- * coût de revient élevé.

Pour éviter ces inconvénients et améliorer la qualité du produit synthétisé, il est important que les matériaux de départ soient bien broyés pour réduire la taille des particules et qu'ils soient

très bien mélangés pour avoir une surface de contact maximum et réduire la distance de diffusion des réactifs.

II.1. Matière premières

Elles sont constituées d'oxyde, 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 les difficultés 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 [4].

II.2. Mélange et broyage

Le mélange des oxydes, appelé aussi précurseurs, se fait en milieu acétonique dans un bécher, l'étape d'homogénéisation de la poudre du mélange est réalisée par l'intermédiaire d'un agitateur magnétique, cela pendant 24 heures, de temps. Puis, la pâte obtenue, est séchée à 100°C dans une étuve pendant deux heures, devenue poudre, elle est alors broyée dans un mortier en verre pendant six heures. Le broyage permet d'obtenir des particules fines, ce qui favorise la réaction suivant par diffusion solide /solide plus rapide. Il faut noter que le choix de l'acétone s'est basé sur le fait que celui-ci possède un point d'évaporation basse, ce qui facilite le séchage, et aussi car il ne réagit avec aucun produit du mélange [5].

II.3. Calcination

Cette étape est un traitement thermique qui a pour but de transformer un mélange des poudres en un matériau de composition et de structure cristalline bien définis, (la structure pérovskite). Cette opération se fait dans un four à régulation programmable permettant d'ajuster le principal paramètre du traitement, qui influence directement sur la formation de la phase recherchée, qui sont : la vitesse de montée en température, la température, la durée du palier thermique et la rampe de refroidissement (figure II.1).

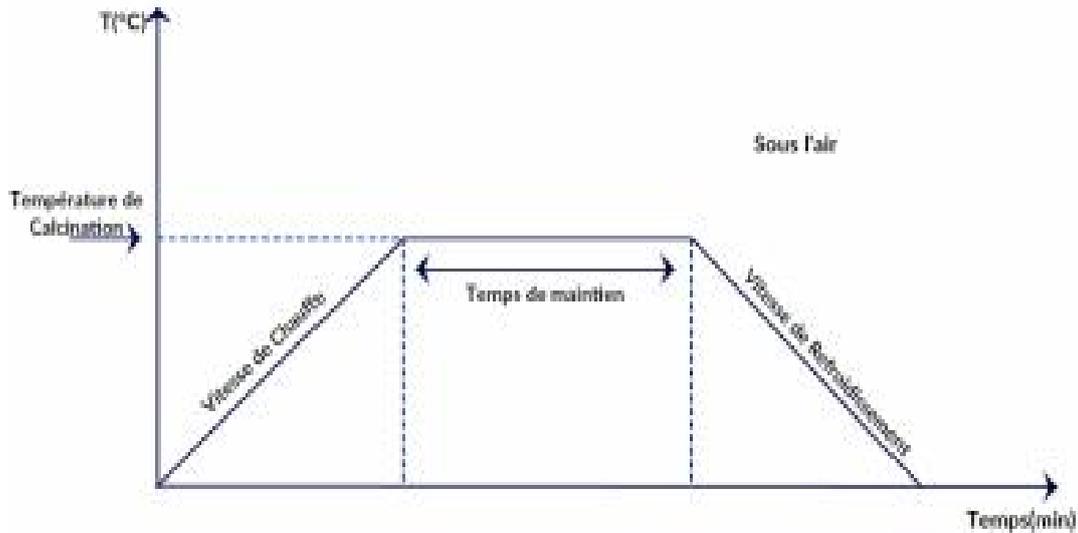


Figure II.1. Schéma des cycles de calcination.

III. Les méthodes de caractérisation

III.1. La Technique de Diffraction des Rayons X sur Poudres

La diffraction des **rayons X** par des échantillons polycristallins est probablement la technique de caractérisation la plus utilisée dans le domaine de la science des matériaux. La connaissance des propriétés structurales et microstructurales des échantillons pulvérulents ou polycristallins s'avèrent, en effet, nécessaire dans de nombreuses applications. C'est ainsi que la diffraction par les poudres joue un rôle primordial dans l'étude des propriétés physiques, mécaniques et chimiques des matériaux.

La diffractométrie de rayons X est une méthode couramment utilisée pour la caractérisation structurale des matériaux. Elle permet de déterminer la structure et la phase cristalline des matériaux étudiés, ainsi que la taille et l'orientation de leurs

Grains. Son principe repose sur la relation de Bragg :

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

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

θ : Angle de diffraction.

n: Nombre entier.

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X[6].

III.1.1. Principe d'obtention des spectres

La poudre, constituée d'une infinité de grains (cristallites), est bombardée par un faisceau de rayon X monochromatique de longueur d'onde connue produit grâce à une anticathode de cuivre. Le rayonnement émis est défini par un système de fentes (fente Soller) et de fenêtre située avant et après l'échantillon. Ce dernier est placé sur un porte échantillon qui tourne d'un mouvement uniforme autour d'un axe situé dans son plan (cercle goniométrique), permettant ainsi d'augmenter le nombre d'orientation possibles des plans réticulaires (hkl).

Les particules étant orientés au hasard, il y aura toujours une famille de plans donnant lieu à la fin à une diffraction, c'est-à-dire pour lesquels la relation de BRAGG est vérifiée.

Un détecteur mesure l'intensité de 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 (θ) l'angle mesuré par le déplacement de compteur sera donc (2θ) Un diaphragme à couteau permet d'éliminer l'effet parasite de faisceau incident dans les petits angles ($2\theta < 10^\circ$) rayon diffracté est transmis sous forme de signal qui est amplifié est enregistré sous forme d'un diagramme $I = f(2\theta)$.

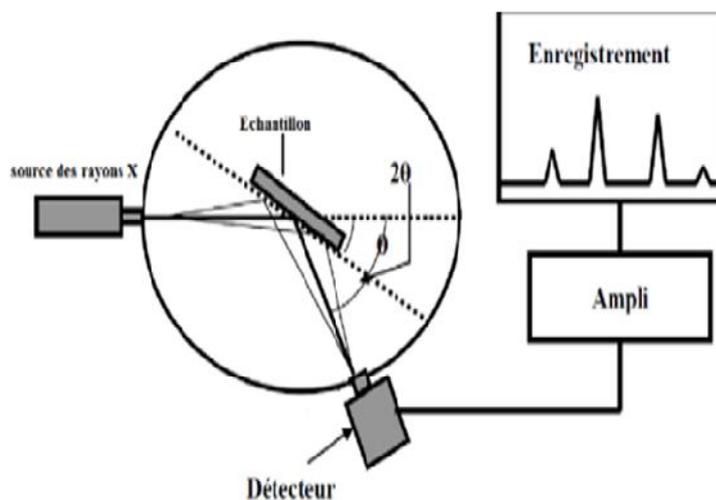


Figure II.2. Plan simple de DRX.

III.1.2. L'appareillage

L'appareil utilisé pour la diffraction des rayons X est un diffractomètre en poudre D8 Advanced bruker qui située dans le laboratoire de DRX et MEB à l'université Mohamed Khider Biskra en utilisant le rayonnement $K\alpha$ d'une anticathode en cuivre dont la longueur d'onde $\lambda=1.54056\text{\AA}$ et il fonctionne sous tension de 40 kV et un courant de 0.04A. Le profils des raies seront mesurés à l'aide d'un system automatique de comptage point par point avec un pas de 0.02° pendant un temps de comptage de 2 secondes sur un domine angulaire sur un domaine angulaire compris entre $10^\circ-90^\circ$.



Figure II.3. Diffractomètre BRUKER-AXS type D8 ADVANCE.

III.1.3. L'identification des phases

III.1.3.1. Méthode de recherche manuelle

La méthodes des poudres fournit une liste de valeurs mesurées (d_m, I_m). Cette liste est caractéristique d'une espèce cristalline : celle des d_m est spécifique du réseau, celle des I_m est spécifique de la structure. Le diagramme de poudre constituant ainsi l'empreinte digitale de l'espèce cristalline, on peut l'utilisé pour son identification si on dispose d'un fichier de diagrammes de toutes les espèces cristallines connues. Untel fichier a été constitué par L'ASTM. (American Society for Testing and Materials). Pour la recherche manuelle d'une espèce, on peut utiliser la méthode des trois raies, l'expérience ayant montré que dans la plupart des cas les trois

couples de nombres (d_1, I_1) , (d_2, I_2) , (d_3, I_3) qui correspondent aux trois raies les plus intenses suffisaient pour identifier la substance. Le fichier couvre actuellement plusieurs dizaines de milliers de substances, minérales et organiques et est constamment mis à jour. Dans sa version conventionnelle avec recherche manuelle ou mécanique des fiches, il comprend un répertoire et le fichier proprement dit[7].

III.1.3.2.Méthode de recherche informatisée

L'analyse des diagrammes de diffraction des poudres constitue un puissant moyen d'identification. Dès les années 1930, un fichier des données a été constitué (système de Hanawalt). Ce fichier a ensuite été repris vers 1940, puis développé par le groupement de l'«American Society for Testing and Materials» (A.S.T.M) et publié sous forme de volumes puis de fiches cartonnées et enfin de microfiches.

En 1970, la base donnée comportait environ 30 000 entrées et 44 000 en 1986. Une éorganisation internationale appelée «Joint Committee for Powder Diffraction Standards» (JCPDS) met à jour, distribue le fichier et des programmes informatiques d'exploitation. Le fichier est maintenant contenu sur un «CD-ROM» qui assure la compacité du stockage et un accès rapide et facile aux informations. Avec les outils informatiques actuels, il est très facile de comparer le spectre d'une poudre, enregistré avec un diffractomètre automatique, avec ceux de la base de données et d'identifier ainsi un composé ou un mélange de composés[8].

III.2.Le spectroscopie infra-rouge FTIR (Fourier transformeInfraredSpectroscopy)

La spectroscopie infrarouge est l'une des techniques spectroscopiques d'absorption, non destructives, les plus utilisées. Cette technique de caractérisation permet d'obtenir des informations sur les modes vibratoires de molécules, et, en particulier, sur la chimie des surfaces des catalyseurs hétérogènes.

Les spectres des poudres étudiés représentent soit leur absorbance, soit leur transmittance T_r , en fonction du nombre d'onde dans un domaine de 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} . La transmittance de chaque échantillon est définie comme étant le rapport entre l'intensité du rayonnement infrarouge ayant traversé l'échantillon I et l'intensité du rayonnement de référence I_0 , ainsi : $T_r = I / I_0$ [9].

Chapitre II : Techniques expérimentales

Les pastilles des poudres à analyser sont formées de 1% en masse du produit préalablement broyé et dispersé dans du KBr. Les pastilles ont été compactées sous une pression de 10 Tonnes par cm^2 (10 kbars) pendant 15 minutes, de façon à obtenir des pastilles translucides de 13 mm de diamètre. L'étalonnage de l'appareil est réalisé à l'aide d'une pastille de KBr pur, bien séchée au paravant dans une étuve à 150°C , car il est hygroscopique.

L'attribution des bandes aux différents modes de vibration se fait par comparaison avec celles citées dans la littérature. Tous les échantillons ont été analysés par spectrophotométrie infrarouge à transformée fourrier **FTIR-8400s** (Figure II.4), sur un spectromètre **PYE UMCAM PHILIPS**, dont l'étendue est située entre 4000 et 400 cm^{-1} . Tous les échantillons ont été conditionnés sous forme de dispersion dans une pastille de KBr (environ 1 mg d'échantillon et de 200 mg de KBr ont été employés pour la préparation des granules).



Figure II.4. FTIR-8400s.

III.3. Granulométrie laser

La granulométrie à laser est une technique créée dans les années 1970. La granulométrie a pour but la mesure de la taille des particules élémentaires qui constituent l'ensemble des grains de substance diverses, telles que sables poudre etc., et la définition des fréquences statistiques de différentes tailles de grains dans l'ensemble étudié.

III.3.1. Principe de fonctionnement

La granulométrie laser est une technique d'analyse basée sur la diffraction de lumière d'après la théorie :

- On considère des particules sphériques non poreuses.
- Diamètre des particules supérieur à la longueur d'onde.
- Les particules sont animées d'un mouvement aléatoire.
- Toutes les particules présentent une diffraction d'efficacité identique.

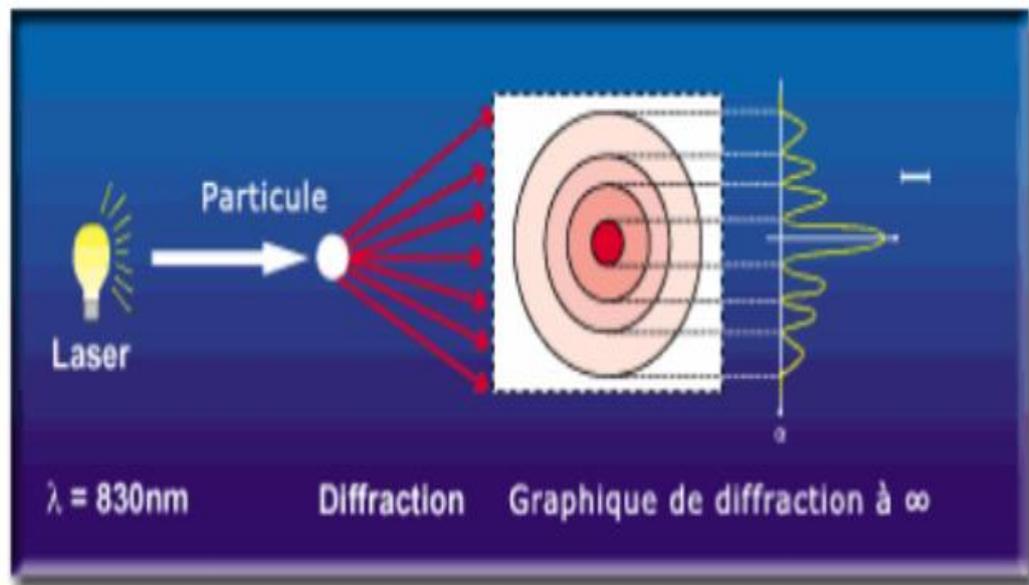


Figure II.5. Schéma de granulométrie laser.

Lorsqu'un faisceau laser éclaire une particule, on observe des franges de diffraction. Selon Fraunhofer, l'intensité du rayonnement diffracté et l'angle de diffraction sont en fonction de la taille des particules. Plus la particule est petite plus l'angle de diffraction est grand (Figure

II.5).Le résultat, illustré sous forme de courbe semi-logarithmique, est une distribution de particules en volume (figure II.6).

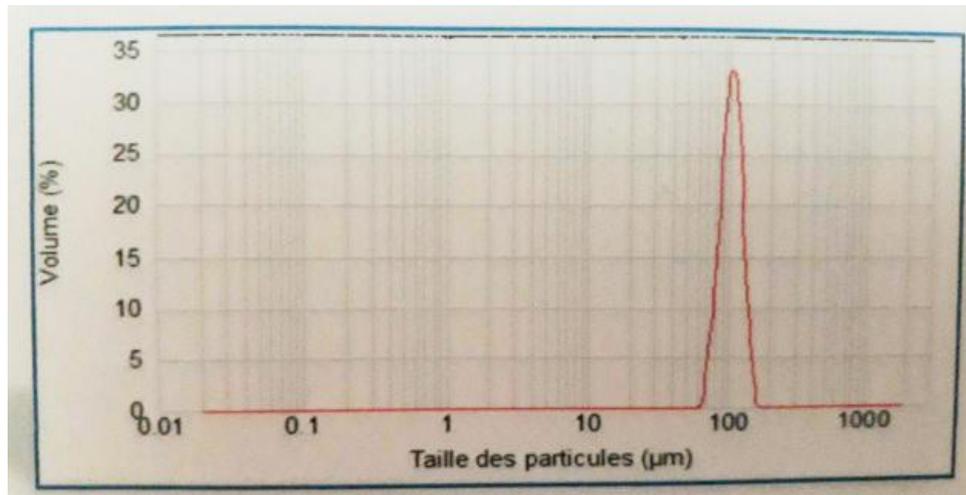


Figure II.6. Distribution granulométrique des particules.

III.3.2. L'appareillage

L'appareil utilisé est une granulométrie laser pour poudre de type Mastersizer 2000 Malvern qui peut mesurer des suspensions entre 0.02 à 2000 µm (Figure II.7).



Figure II.7. Granulométrie Laser Mastersizer 2000 Malvern.

III.3.3. L'analyse des courbes granulométrique

Pour analyser les échantillons par la granulométrie, il faut d'abord les diluer par l'eau comme l'eau provoque une diffraction, on la considère comme un bruit de fond donc dans une première étape, on mesure ce bruit seul et le comparer par les différentes diffractions. Un rayon laser traverse les particules créent la courbe qui donne la taille des grains et leur distribution volumique [10].

Bibliographie

[1] **Imane Redjimi et Rahma Boulanouar**, Synthèse de nouveaux matériaux de type PZT accordables pour applications industrielles, mémoire de master, Biskra (2013)

[2] **ABBA Malika**, Synthèse, caractérisation et étude Des propriétés Piézo-électriques des céramiques de type PZT: $Pb_{1-y} La_y [Zr_x Ti_z (Mo_{1/3} In_{2/3})^{1-(x+z)}]_{1-y/4} O_3$, thèse de doctorat, Biskra (2013).

[3] **KRIBAA Oum Keltoum**, Etude des caractéristiques microstructurales et électriques de la solution solide $Pb_{1-x-y} S_{mx} Nd_y [(Zr_{0.55}, Ti_{0.45})^{1-z}, z(Y_{2/3}, Mo_{1/3})^{1/2}, z(Y_{2/3}, Ni_{1/3})^{1/2}] O_3$ Dans le système quaternaire, thèse de doctorat, Biskra (2015).

[4] **A.AAydi** Elaboration et caractérisation diélectrique de céramiques ferroélectriques et ou relaxeur de formule $M SnO_3 - Na NbO_3$ (M=Ba, Ca), thèse doctorat, Université Bordeaux 1, (2005).

[5] **S. LAYADI**, Effet du dopage sur le mécanisme réactionnel de formation de la solution solide de type PZT, Mémoire de master Université Mohamed Khider-Biskra 2013.

[6] **Tayeb BROURI**, Élaboration et étude des propriétés électriques de couches minces et de nanofils de ZnO, thèse de doctorat, France (2011).

[7] **J.M. Haussonne**, Céramique pour l'électronique et l'électrotechnique, presses polytechniques et universitaires Romandes, (2002)

[8] **G. Cizeron**, le frittage sous son aspect physico-chimique, L'industrie céramique, Vol611(1968)47154.

[9] **R. Ran, X. Wu, D. Weng, J. Alloys Compd.** 414 (2006) 169.

[10] **Saouli Fatima**, Synthèse et caractérisation d'un matériau de structure pérovskite à base de Lanthane, Mémoire de master Université Mohamed Khider-Biskra 2012.

Chapitre III

**SYNTHÉSE ET CARACTÉRISATION DE LA
SOLUTION SOLIDE
 $\text{Ba}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{TiO}_3$**

I. Introduction

La synthèse de nos échantillons a été faite selon la méthode céramique, par voie solide, décrite dans le chapitre II. La formule chimique de nos échantillons que nous avons choisie pour cette étude est :Ba_{0.9}Mg_{0.1}TiO₃ abrégé dans ce mémoire par BMT. On va comparer les résultats obtenus avec celle de la solution solide Ba_{0.9}Mg_{0.1}(Ti_{0.95}Zr_{0.05}) O₃ qui a été préparé l'année passée pour voir l'effet de l'addition d'une petite quantité de zirconium.

Nous exposerons aussi dans ce chapitre :

- ✓ La caractérisation des phases par la diffraction des rayons X.
- ✓ L'analyse des composés par l'infrarouge FTIR.
- ✓ L'observation de la distribution des grains par granulométrie laser.

Conclure une discussion des résultats obtenus est exposée.

II. Synthèse de Ba_{0.9}Mg_{0.1}TiO₃

II.1. Produit de départ :

La synthèse des poudres est réalisée sous forme de poudres à l'état solide sont des carbonates de baryum BaCO₃ et les oxydes TiO₂ et MgO le tableau ci-dessous résume les caractéristiques des produits de départ.

Table II.1. Les caractéristiques des produits de départ.

Oxyde	Masse molaire (g/mol)	Degré de pureté(%)
MgO	40.3	98
BaCO ₃	197.4	99
TiO ₃	79.87	99

Les poudres (les oxydes) nécessaires à la synthèse d'un mélange environ 10g sont pesées suivant les quantités stœchiométriques prévues par l'équation de réaction, à l'aide d'une balance électronique de sensibilité d'ordre (1/1000) g.

II.2. Les étapes de synthèse céramique

II.2.1. Agitation

Le mélange est réalisé dans un bécher à l'aide d'un agitateur magnétique en présence d'acétone ($T_{éb}=56,05^{\circ}C$), pendant 24h, cette opération a pour but de favoriser l'homogénéité du mélange .Figure III.1.



Figure III.1. Agitation par agitateur magnétique.

Il faut noter que le choix de l'acétone s'est basé sur le fait que celui-ci possède un point d'évaporation bas, donc un séchage rapide [1] et ainsi qu'il ne réagit pas avec aucun produit du mélange.

II.2.2. Etuvage

Cette opération consiste à sécher le mélange obtenu à une température $100^{\circ}C$ pendant 1 heure jusqu'à l'évaporation d'acétone.



Figure III.2. Etuve.

II.2.3. Broyage

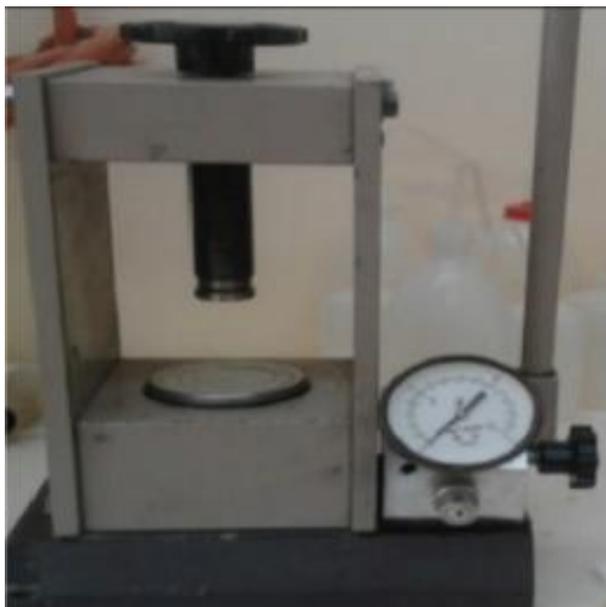
On fait le broyage dans un mortier en verre pendant six heures. Ceci permet d'obtenir des particules fines, ce qui favorise la formation de phase par diffusion solide /solide plus rapide.



Figure III.3. Broyage par mortier en verre.

II.2.4. Pressage

Pour faciliter les réactions à l'état solide, cette poudre est compactée sous forme de pastilles de masse de 2g à l'aide d'une presse manuelle à une pression de $300\text{Kg}/\text{cm}^2$ avec un



moule qui donne la forme cylindrique aux pastilles de diamètre fixe (13 mm) Figure III.4

Figure III.4. Outil de compactage.

II.2.5. Calcination

La poudre est calcinée à 1180°C dans un four (Nabertherm-D) programmable et sous une atmosphère ambiante (Figure III.5) avec une vitesse de montée de la température qui vaut de 2°/min jusqu'à une température maintenue constante pendant quatre heures pour le premier échantillon et six heures pour le deuxième. Le refroidissement des matériaux obtenus se fait lentement.



Figure III.5. Outil de calcination.

On résume le mode opératoire dans la figure III.6

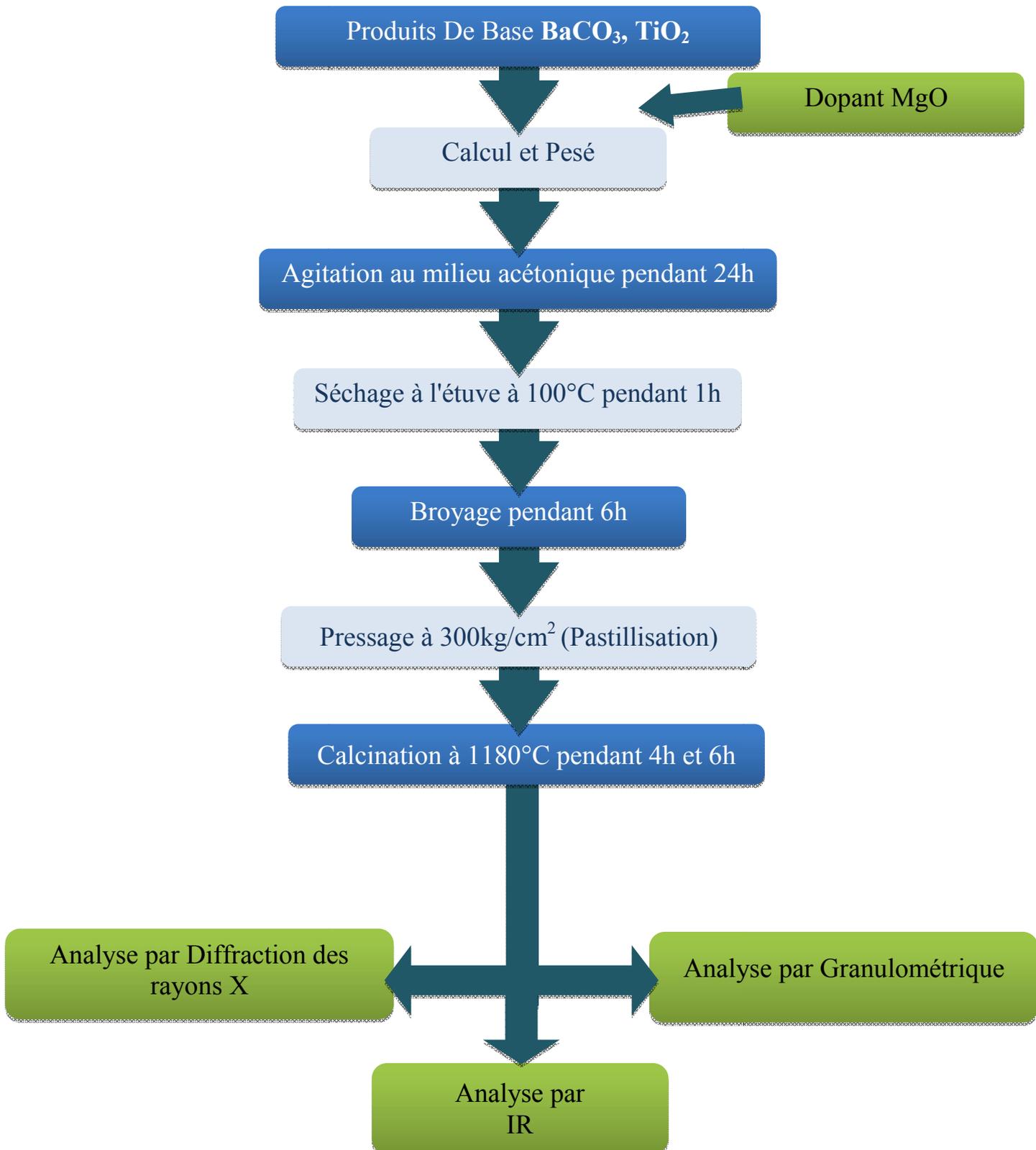


Figure III.6. Les étapes de préparation et de caractérisation de la solution solide.

III.3. Analyse par diffraction des rayons X

III.3.1. Caractérisation de $Ba_{0.9}Mg_{0.1}TiO_3$

On a procédé à l'identification par RX, les pics caractéristiques concernant les produits de base : ZrO_2 (Figure III.7), $BaCO_3$ (Figure III.8) et TiO_2 (Figure III.9), en plus les pics des produits suivants : $BaTiO_3$ (Figure III.10), $BaZrO_3$ (Figure III.11).

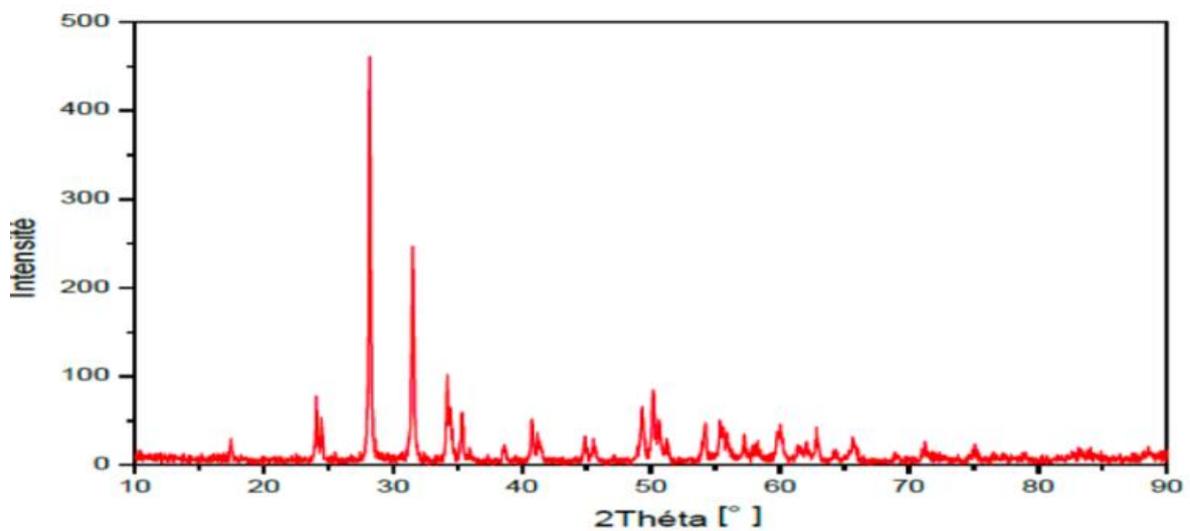
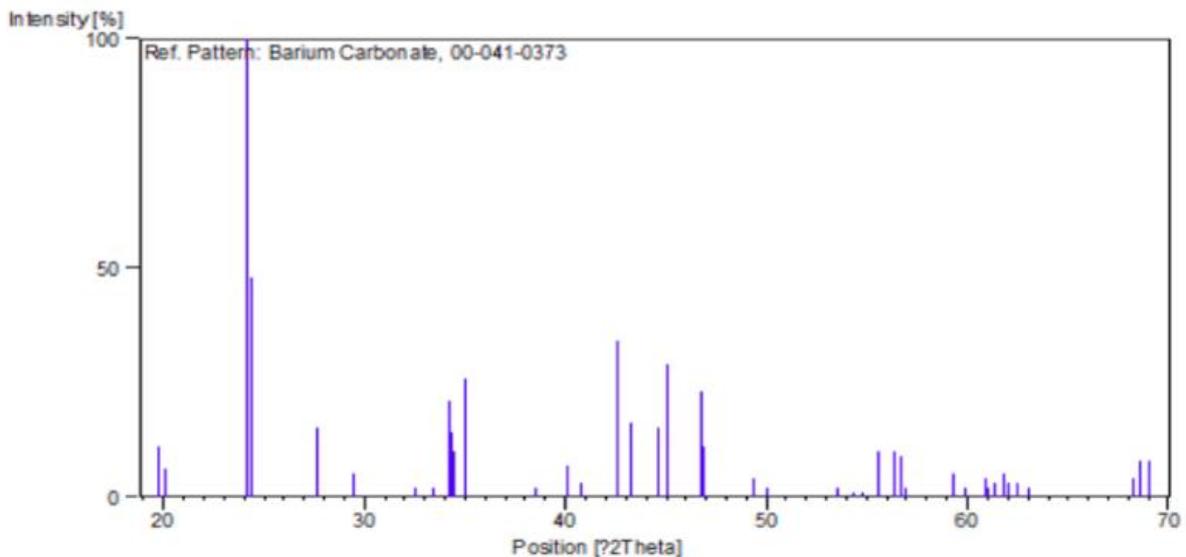


Figure III.7. Diffractogramme de ZrO_2 .



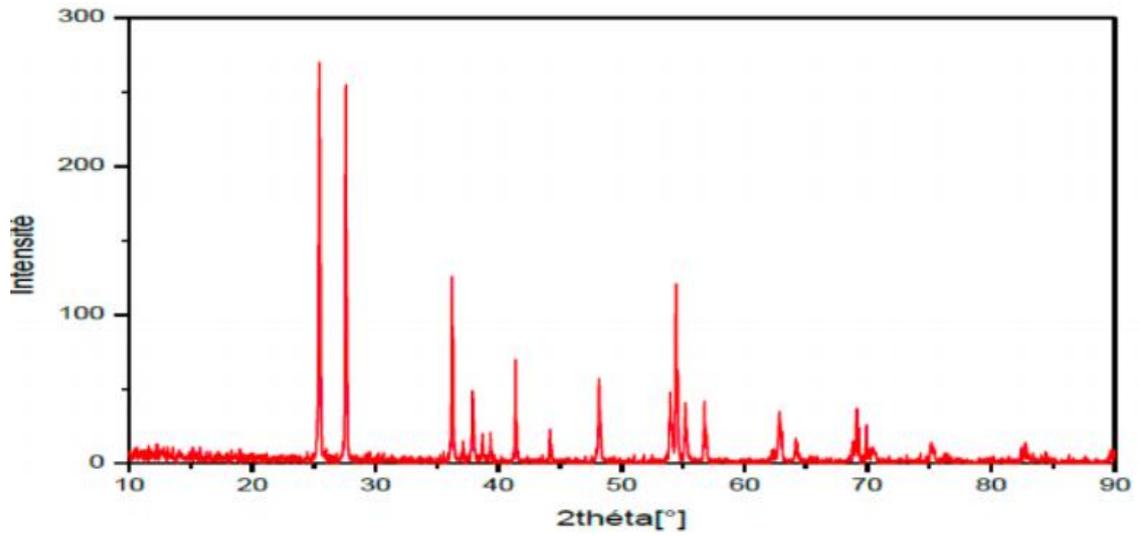


Figure III.8. Fiche ASTM de BaCO₃.

Figure III.9. Diffractogramme de TiO₂.

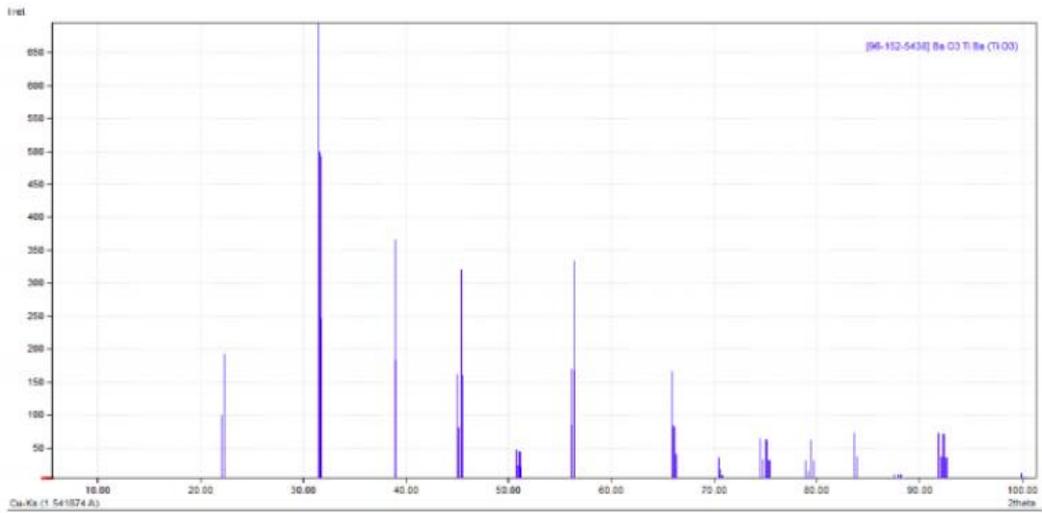


Figure.10. Fiche ASTM de BT (BaTiO₃).

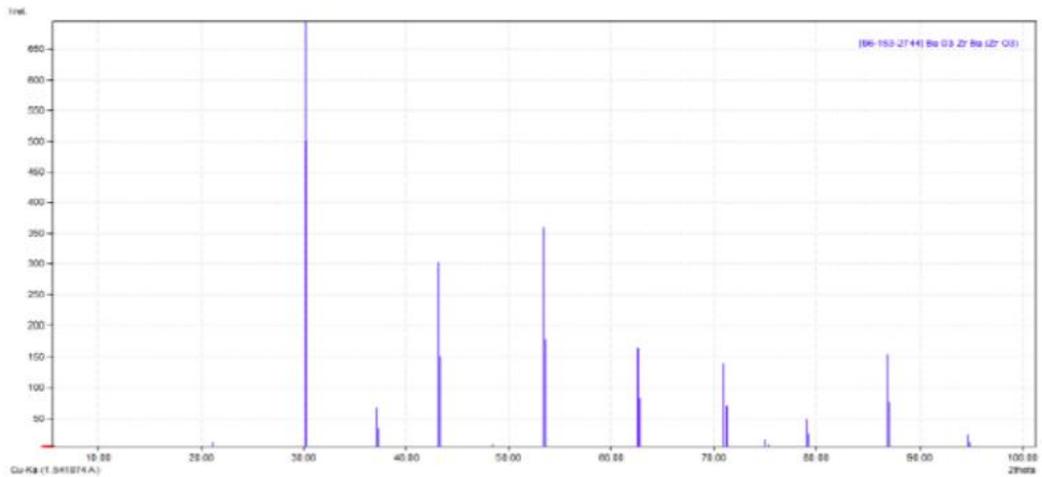
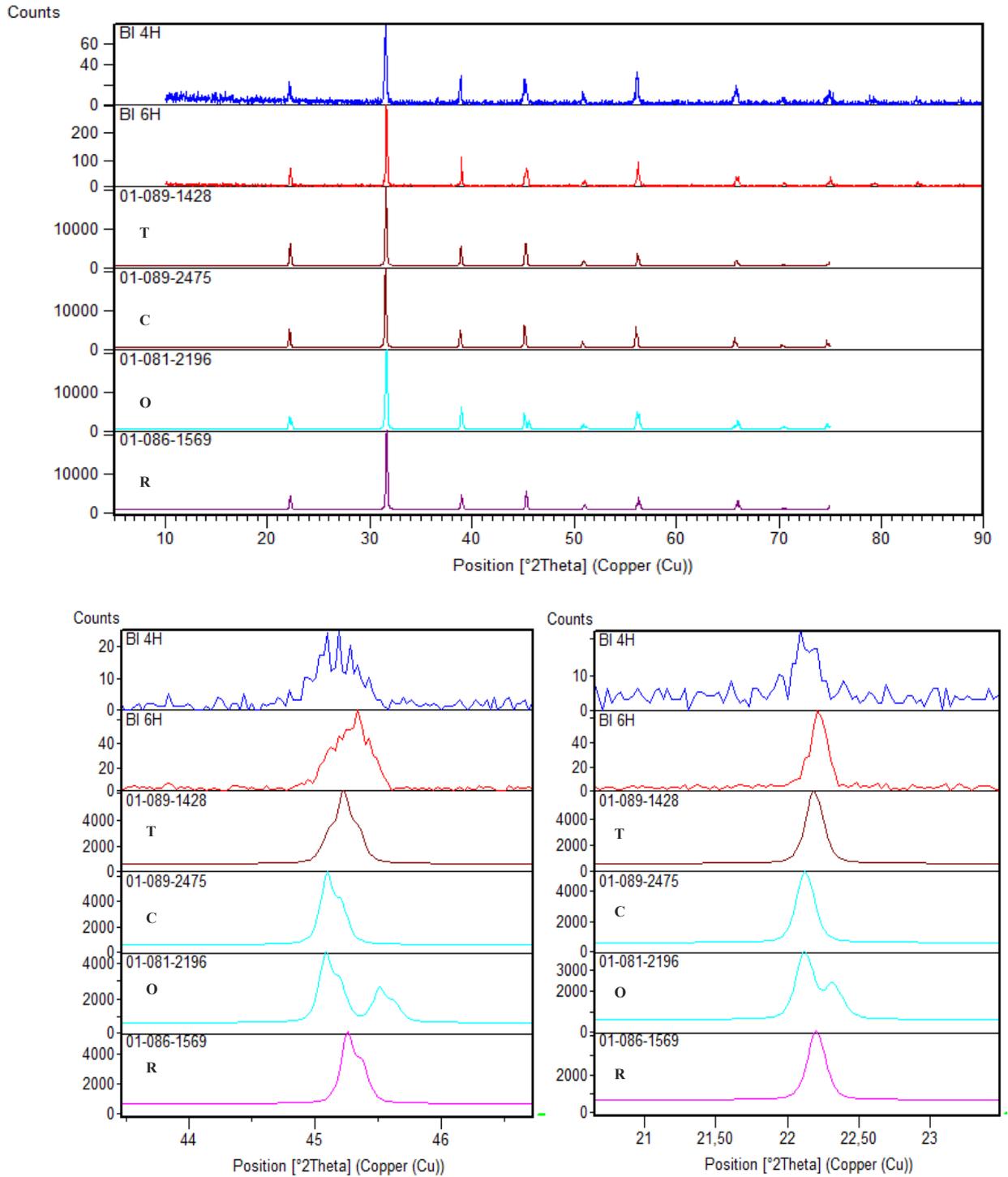


Figure III.11. Fiche ASTM de BZ ($BaZrO_3$).

La figure III.12 donne le spectre de rayon X de la phase BMT préparé par voie solide à $1180^{\circ}C$ pendant 4h et 6h.



(A) (B)

Figure III.12. Diffractogramme de la solution $Ba_{0.9}Mg_{0.1}TiO_3$ calciné à $1180^{\circ}C$ pendant

4h et 6h.

La comparaison entre les fiches ASTM N° (01-089-1428, 01-081-12196, 01-089-2475, 01-086-1569) de la pérovskite $BaTiO_3$ et les diagrammes de diffraction pour les deux échantillons, nous indique que tous les pics observés sont propres et caractéristiques de $BaTiO_3$, on arrive à conclure que la phase obtenue est pure.

L'analyse de ces spectres montre aussi la coexistence des deux phases orthorhombique et tétragonale pour temps de maintien 4h (figure A et B). Lorsque le temps de maintien augmente à 6h les pics caractéristiques de la phase orthorhombique disparaissent. Donc on a une transition vers la phase quadratique. .

III. 3.2. Effet du zirconium sur la structure de BMT

Les diffractogrammes de RX des composés $Ba_{0.9}Mg_{0.1}Ti_{1-x}Zr_xO_3$ obtenu à différentes concentrations ($x = 0 ; 0.05$) (la composition avec $x = 0,05$ a été réalisé l'année passée [2]) et qui sont élaboré par voie solide à $1180^\circ C$ pendant 4h et 6h sont présentés sur la figure III.13.

L'analyse de ces spectres montre que nos poudres cristallisent dans une phase de type pérovskite pur, sans présence de phase secondaire.

Pour $x=0.05$, on remarque bien la coexistent de la phase orthorhombique et la phase tétragonale pour les deux le temps de maintien (figure III.13 ,14).

Pour $x = 0$, et comme on a mentionné plus tôt pour le temps de maintien 4h on observe une coexistence entre les deux phases tétragonale et orthorhombique mais pour un temps de maintien 6h la structure devient tétragonale.La (figure III.13, 14)montre ces transitions.

On déduit d'après les résultats DRX que l'introduction de Zr influe sur la structure de BMT.

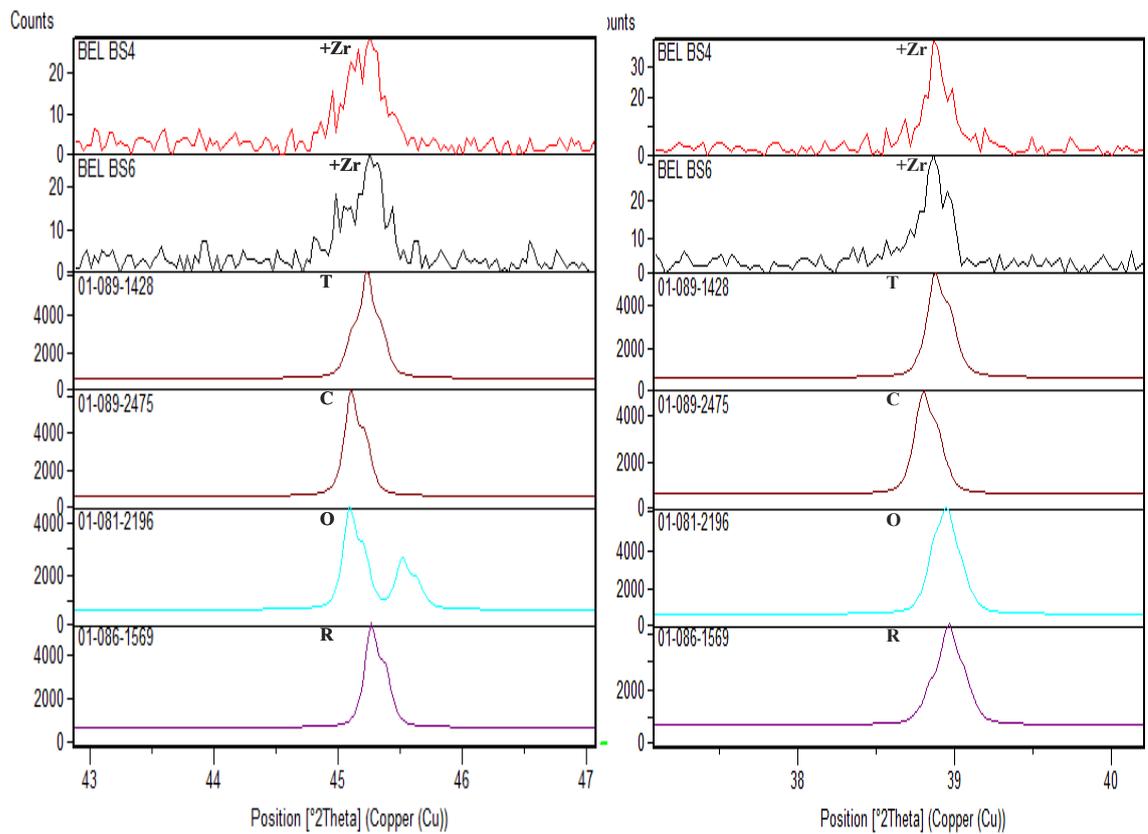
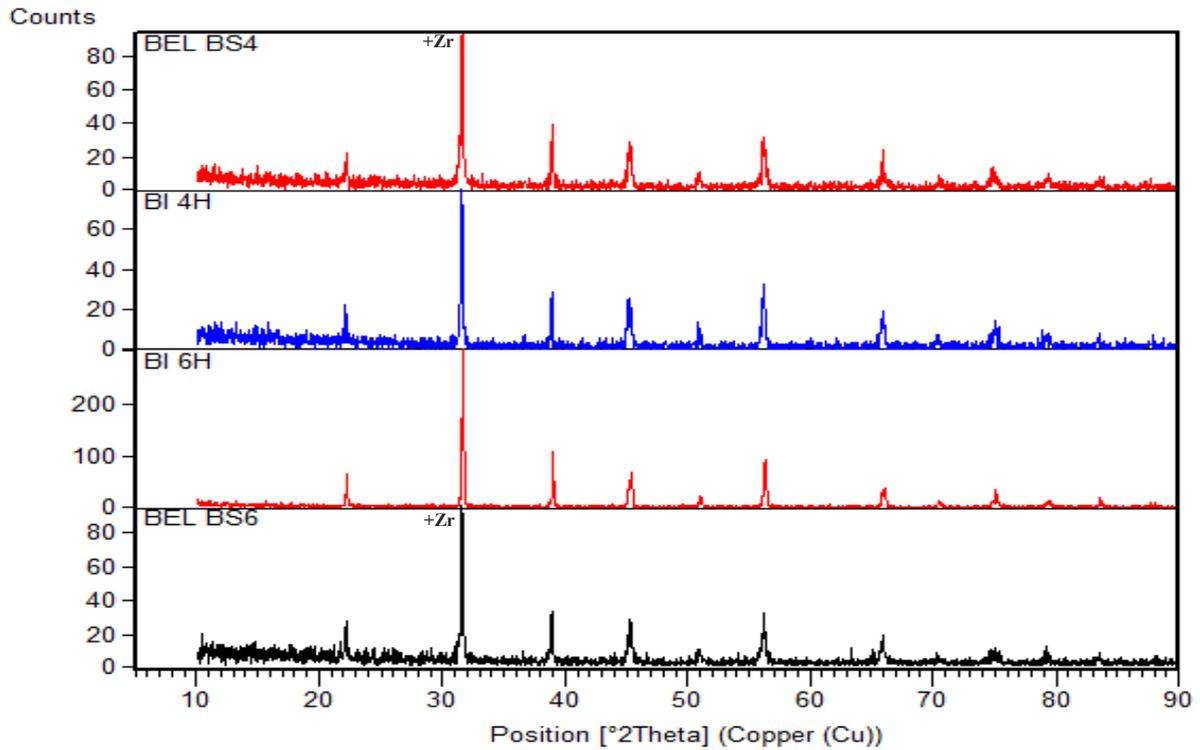


Figure III.13. Comparaison entre les diffractogramme de la solution $Ba_{0.9}Mg_{0.1}TiO_3$ et la solution $Ba_{0.9}Mg_{0.1}(Ti_{0.95}Zr_{0.05})O_3$ calciné pendant 4h et 6h à 1180°C.

+Zr

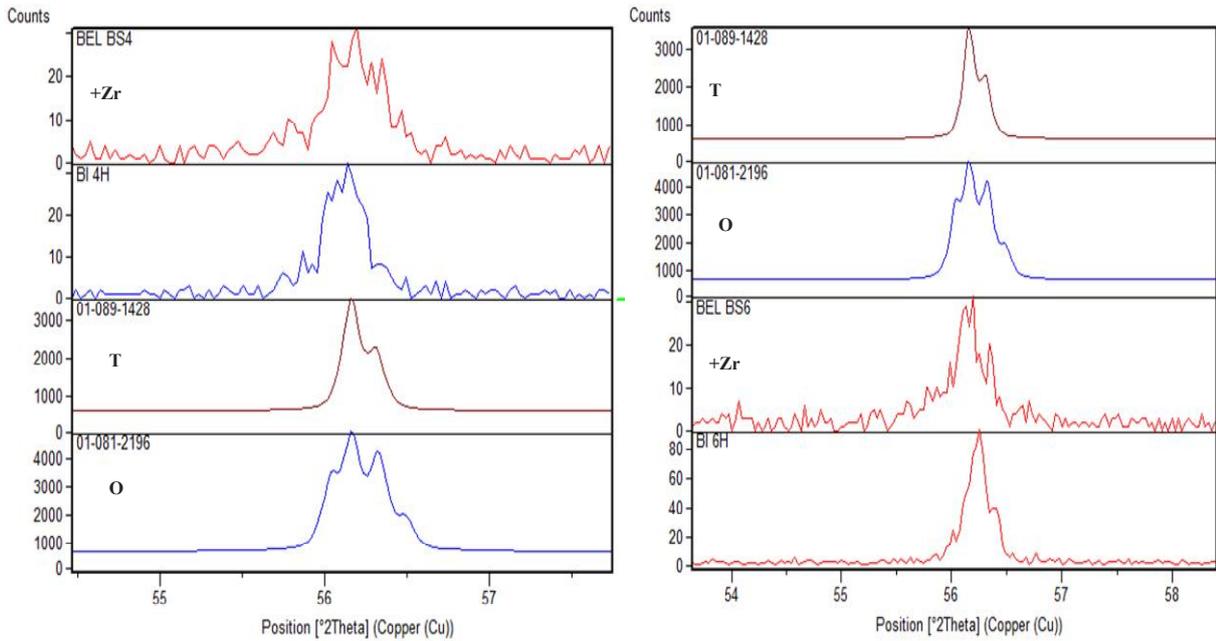


Figure III.14. Comparaison entre le pic situé entre $[56^{\circ}-57^{\circ}]$ pour la solution $Ba_{0.9}Mg_{0.1}TiO_3$ et celui de la solution $Ba_{0.9}Mg_{0.1}(Ti_{0.95}Zr_{0.05})O_3$ calciné à $1180^{\circ}C$ pendant 4h et 6h.

On constate aussi que l'introduction d'une petite quantité de zirconium $X=0.05$ n'agit pas sur la formation de la phase pur, par contre la figure III.15, montre que cette ajoute de Zr provoque le déplacement de la position du pic situé dans l'intervalle $[37.5^{\circ}, 39.5^{\circ}]$ vers les plus bas angles en raison du fait que le rayon ionique de Zr^{4+} ($0,72 \text{ \AA}$) est supérieur à celui de Ti^{4+} ($0,605 \text{ \AA}$), par conséquent, le remplacement de Ti^{4+} en Zr^{4+} pourrait augmenter le paramètre de maille de la céramique [3]. Ceux-ci indiquent l'incorporation de Zr dans le BMT.

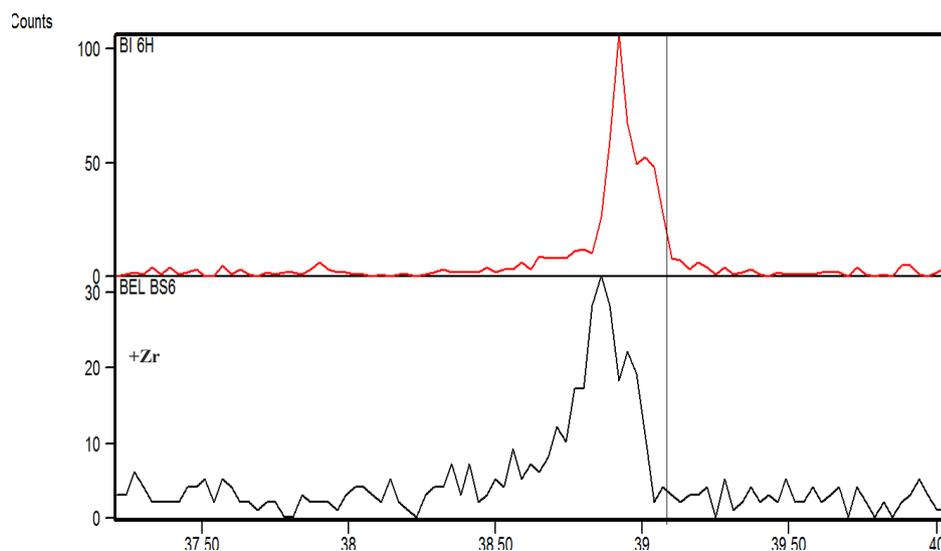


Figure III.15. Zoom de pic dans l'intervalle $[37.5^{\circ}, 39.5^{\circ}]$.

III.4. Analyse granulométriques

L'analyse granulométrique a été effectuée par l'appareil granulométrie à laser pour poudre Mastersizer 2000 Malven.

Les analyses granulométriques pour les deux échantillons sont données ci-dessous :

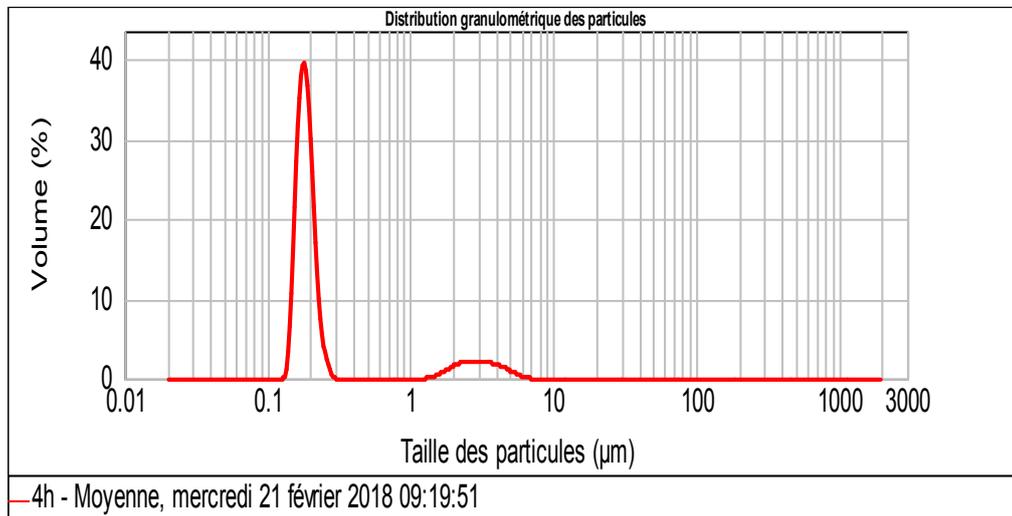


Figure III.16. Distribution granulométrique des particules de la composition $Ba_{0.9}Mg_{0.1}TiO_3$ calciné à $1180^{\circ}C$ pendant 4h.

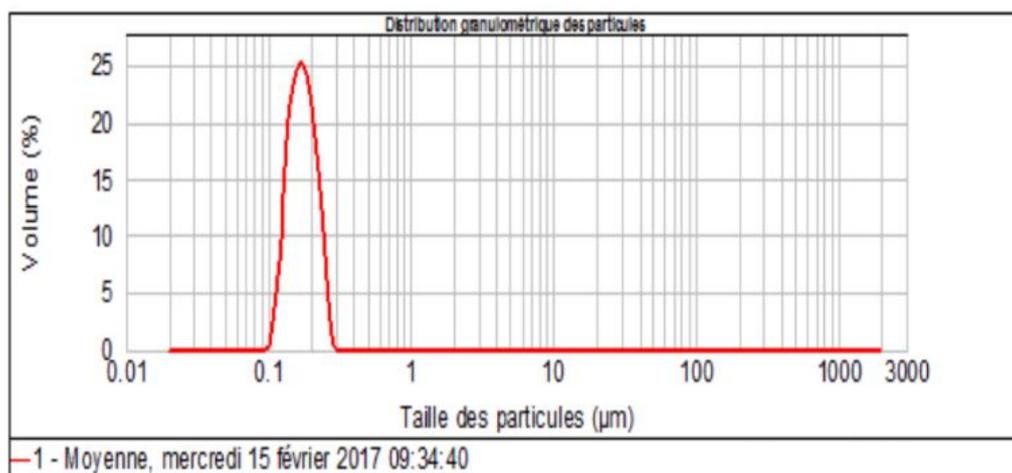


Figure III.17. Distribution granulométrique des particules de la composition $Ba_{0.9}Mg_{0.1}(Ti_{0.95}Zr_{0.05})O_3$ calciné à $1180^{\circ}C$ pendant 4h.

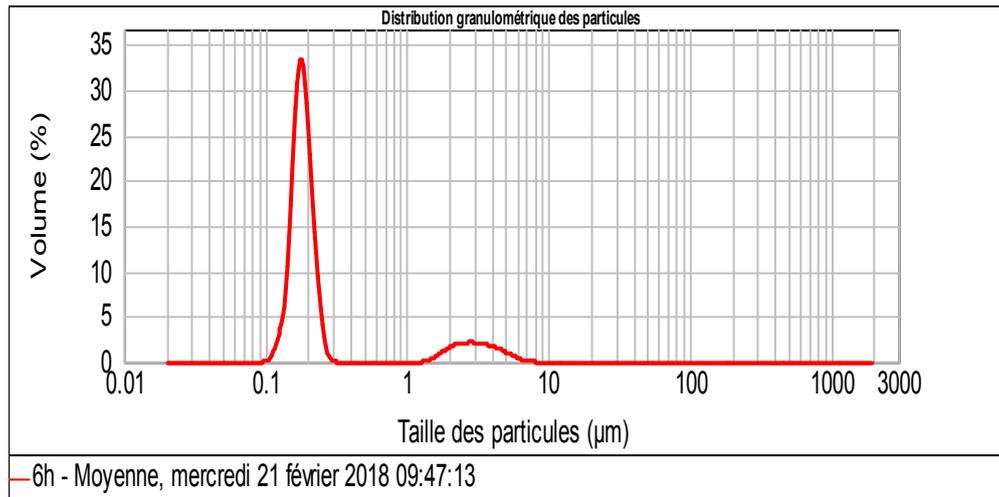


Figure III.18. Distribution granulométrique des particules de la composition $Ba_{0.9}Mg_{0.1}TiO_3$ calciné à $1180^{\circ}C$ pendant 6h.

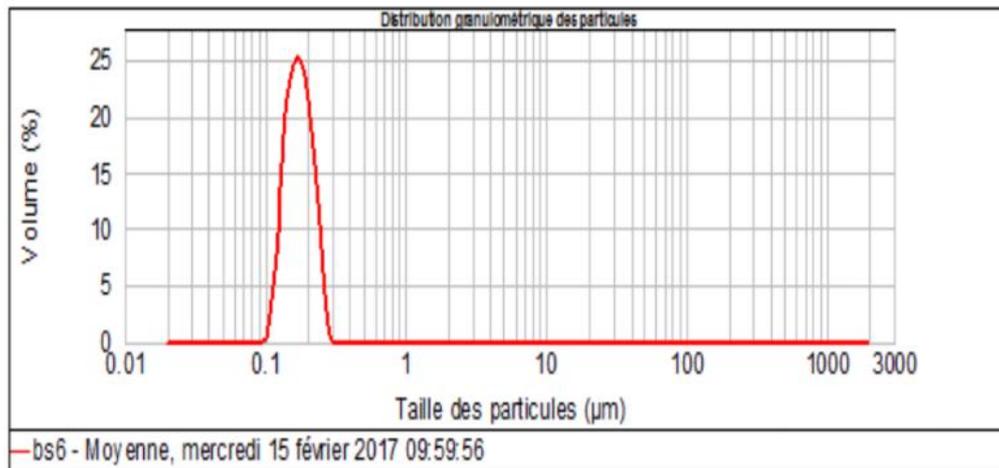


Figure III.19. Distribution granulométrique des particules de la composition $Ba_{0.9}Mg_{0.1}(Ti_{0.95}Zr_{0.05})O_3$ calciné à $1180^{\circ}C$ pendant 6h.

On remarque d'après ces figures (III. 16,17, 18, 19) que la composition $Ba_{0.9}Mg_{0.1}TiO_3$ présente une distribution bimodale (deux populations) pour les deux temps de maintien avec une distribution moyenne $0.187\mu m$ pour la composition calcinée pendant 4h et $0.186\mu m$ pour la composition calcinée pendant 6h. La composition $Ba_{0.9}Mg_{0.1}(Ti_{0.95}Zr_{0.05})O_3$ présente une distribution granulométrique étroite ($0.131-0.227\mu m$) et une répartition uni-modale en nombre de particule (une seule population) pour les deux temps de maintien. Le diamètre moyen des particules d (0.5) est le même $0.172\mu m$. Donc l'ajoute d'une petite quantité de zirconium diminue la taille moyenne des particules.

III.5. Analyse par infrarouge FTIR

L'analyse infrarouge FTIR est réalisé par l'appareille FTIR-8400S SHIMADZU les longueurs d'ondes étudiés dans cette appareille sont comprises entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} la technique de granulé de KBr a été utilisée.

Les échantillons calcinés à 1180°C , pendant 4h et 6h donnent les spectres suivants.

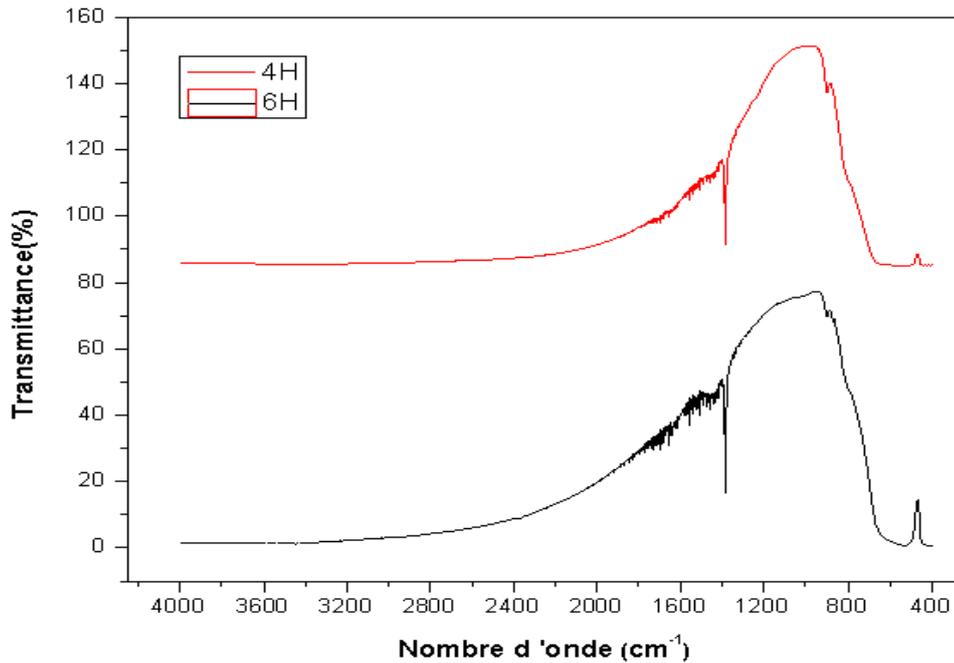


Figure III.20. Les spectres d'infrarouge de la composition $Ba_{0.9}Mg_{0.1}TiO_3$.

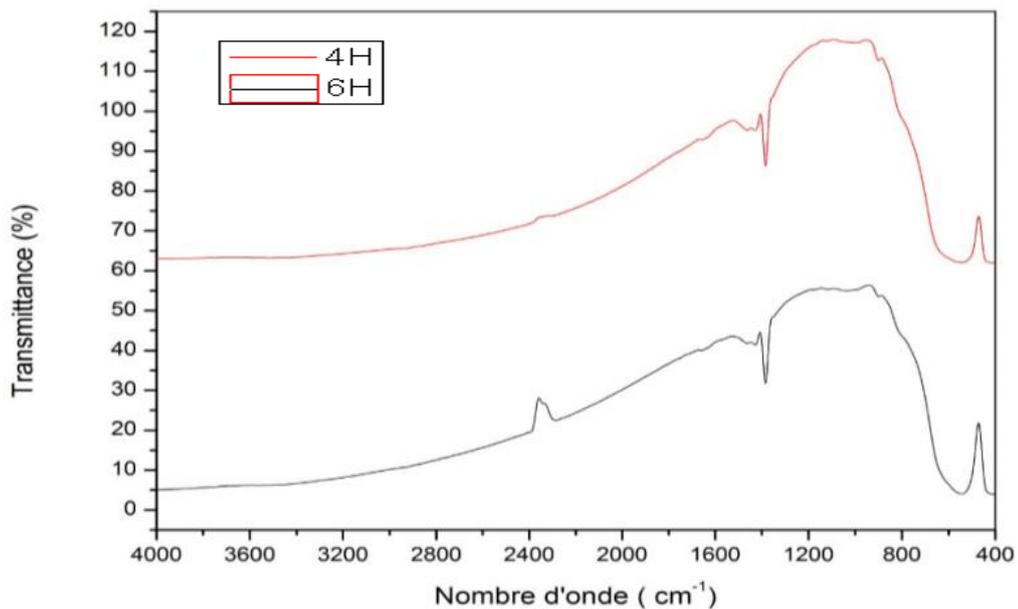


Figure III.21. Les spectres d'infrarouges de la composition $Ba_{0.9}Mg_{0.1}(Ti_{0.95}Zr_{0.05})O_3$.

Donc d'après ces figures, On remarque sur les spectres la présence des bandes d'absorption large à $(450-650\text{ cm}^{-1})$ ces bandes correspondent à la structure pérovskite. Ce qui confirme la formation et la stabilisation de la structure pérovskite à 1180 °C [4].

Bibliographie

- [1] **MenasraHayet**, Influence de la température de frittage sur les propriétés structurales, diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire : $Pb_{0.95} (La_{1-z}, Bi_z)_{0.05} [(Zr_{0.6}, Ti_{0.4})_{0.95} (Mn_{1/3}, Sb_{2/3})_{0.05}] O_3$, thèse de doctorat, Biskra (2015).
- [2] **Selma Benlamri**, Etude structurale de la solution solide $Ba_{0.9}Mg_{0.1} (Ti_{0.95}, Zr_{0.05}) O_3$, Mémoire master, Université de Biskra, 2017.
- [3] **LAHRAR EL Houcine**, Contribution à l'étude physico-chimique des matériaux céramiques de type pérovskite : $MZrO_3$ (M=Ba, Sr, Ca), BT et $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$, Mémoire de master, Université Sidi Mohammed Ben Abdellah, 2016.
- [4] **GINA PECCHI, CLAUDIA CAMPOS, OCTAVIO PENA, LUIS E. CADUS**, structurale, magniticatalytic properties of perovskite-type mixed oxides $LaMn_{1-y}Co_yO_3$ (y=0.0,0.1,0.3,0.5,0.7,0.9,1), J of Mol. Catal. A Chem. 282, P158-166, (2008).

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion Générale

Dans l'industrie de l'électronique comme en télécommunication (télévision, télégraphe, condensateurs, . . .) les céramiques constituent les matériaux les plus employés à cause de leurs propriétés piézoélectriques remarquables et leurs couts très bas. L'objectif que nous nous sommes fixé est l'élaboration des matériaux céramiques $Ba_{0.9}Mg_{0.1}TiO_3$ afin d'obtenir des matériaux piézoélectriques exempts de plomb susceptibles de remplacer le PZT et d'étudier l'effet de la substitution de cation Ti^{4+} par une petite quantité de Zr^{4+} .

Les poudres du composé étudié ont été réalisées par réaction à l'état solide de MgO , $BaCO_3$ et TiO_2 et les céramiques correspondantes sont obtenues par calcination à $1180^\circ C$, avec une vitesse de chauffage $2^\circ C/min$ et un temps de maintien 4h et 6h.

Différentes techniques d'analyse ont été utilisées pour cette étude telle que l'analyse par diffraction des rayons X (DRX), l'analyse IR et la granulométrie laser. Les analyses de DRX et IRFT confirment que le matériau obtenu est de structure pérovskite pure.

On déduit d'après les résultats DRX que l'introduction de Zr influe sur la structure de BMT. Lorsque la solution ne contient pas de zirconium on observe une coexistence entre les deux phases tétragonale et orthorhombique pour le temps de maintien 4h mais pour 6h la structure devient tétragonale. Avec l'addition d'une petite quantité de zirconium, on remarque la coexistence de la phase orthorhombique et la phase tétragonale pour les deux temps de maintien.

La granulométrie laser a révélé que la répartition des grains est bimodale en nombre de particule pour la composition qui ne contiennent pas de zirconium avec une distribution moyenne $0.187\mu m$ pour la composition calcinée pendant 4h et $0.186\mu m$ pour la composition calcinée pendant 6h. La composition $Ba_{0.9}Mg_{0.1}(Ti_{0.95}Zr_{0.05})O_3$ présente une distribution granulométrique étroite et une répartition uni-modale en nombre de particule pour les deux temps de maintien. Le diamètre moyen des particules $d(0.5)$ est le même $0.172\mu m$.

Donc l'ajoute d'une petite quantité de zirconium diminue la taille moyenne des particules et influe sur la structure de BMT.

Résumé

Dans l'industrie de l'électronique comme en télécommunication (télévision, télégraphe, condensateurs, . . .) les céramiques constituent les matériaux les plus employés à cause de leurs propriétés piézoélectriques remarquables et leurs couts très bas. L'objectif de notre travail est l'élaboration des matériaux céramiques $Ba_{0.9}Mg_{0.1}TiO_3$ et voir l'effet de la substitution de cation Ti^{4+} par une petite quantité de Zr^{4+} .

Les échantillons ont été préparés par voie solide à $1180^{\circ}C$ avec une vitesse de chauffage $2^{\circ}C/min$ et un temps de maintien 4h et 6h. Différentes techniques d'analyse ont été utilisées pour cette étude telle que l'analyse par diffraction des rayons X (DRX), l'analyse IR et la granulométrie laser. Les analyses de DRX et IRFT confirment que le matériau obtenu est de structure pérovskite pure. Lorsque la solution ne contient pas de zirconium on observe une coexistence entre les deux phases tétragonale et orthorhombique pour le temps de maintien 4h mais pour 6h la structure devient tétragonale. Avec l'addition d'une petite quantité de zirconium, on remarque la coexistence de la phase orthorhombique et la phase tétragonale pour les deux temps de maintien. Donc l'ajoute d'une petite quantité de zirconium influe sur la structure de BMT et aussi diminue la taille moyenne des particules.

Mots-clés : DRX, pérovskite, caractérisation structurale.

Abstract

In the electronics industry same as telecommunication (television, telegraph, capacitors, etc.), ceramics constitute the most widely used materials because of their remarkable piezoelectric properties and very low costs. The objective of our work is the elaboration of ceramic materials $Ba_{0.9}Mg_{0.1}TiO_3$ and see the effect of Ti^{4+} ion substitution by a small amount of Zr^{4+} .

The samples were prepared in solid form at $1180^{\circ}C$ with a heating rate of $2^{\circ}C/min$ and a holding time of 4h and 6h. Different analytical techniques were used for this study such as X-ray diffraction analysis (XRD), IR analysis and laser granulometry. The DRX and IRFT analyzes confirm that the material obtained is of pure perovskite structure. When the solution does not contain zirconium we observe a coexistence between both tetragonal and orthorhombic phases for the holding time 4h but for 6h the structure becomes tetragonal. With the addition of a small amount of zirconium, we notice the coexisting of the orthorhombic phase and the tetragonal phase for both the holding times. So adding a small amount of zirconium influences the BMT structure and also decreases the average particle size.

Keywords: DRX, perovskite, structural characterization.