



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

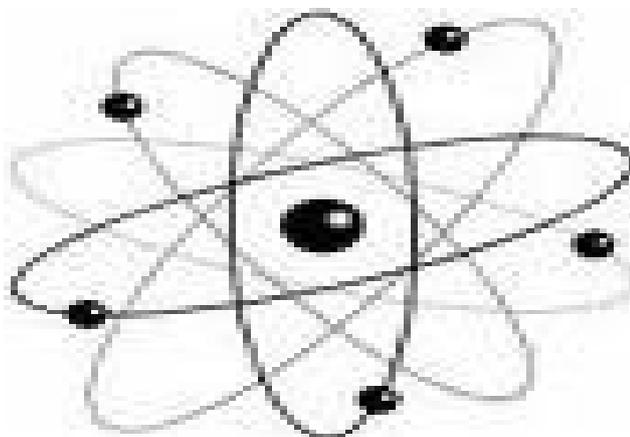


Département des Sciences de la Matière

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux



*Mémoire de fin d'étude en Master*

*Intitulé :*

**Elaboration et caractérisation des céramiques piézoélectriques**

*Présenté par :*

HADDOUF Karima

*Devant le jury :*

Mme. Abba Malika

MCA

*Président*

Mme. Bounab Karima

MCB

*Rapporteur*

Mme. Djoudi Lynda

MCB

*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. Bounab. Karima Maître de conférence à l'université de Biskra, Pour avoir d'abord proposé ce thème, pour son encouragement, son attention, sa patience et surtout ses 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. Abba. Malika 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. Djoudi. Lynda Maître de conférence à l'université de Biskra, pour avoir participé avec intérêt à mon jury de mémoire en qualité d'examineur.*

*Merci à Mr. B.Gasmi, ingénieur à l'université Mohamed Khider Biskra pour la réalisation des diffractogrammes des rayons X et les photos de MEB.*

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

*Dans ces dernières lignes je tiens à remercier mes chers amis Mima et Selma pour les beaux souvenirs les belles moments qui on a passé ensemble.*

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

## Dédicace

*Je Tien a dédier ce modeste travail à les plus chères pour moi : Mon père, ma mère et mon Grand-Mère ; 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.*

*Mes frères : Hakim et Salah Eddine ; pour leur encouragement et leur affection.*

*A mes amis les plus proches comme des sœurs : Selma et Mima*

*Je dédie spécialement ce travaille à Mes amis :lamia, Fati, Kheira, saliha, najat, rokia, chahra, marwa, fatiha.*

*A mes tantes et à mes oncles, et chaque cousins et cousines.*

*A nos amis et ma promotion de 2<sup>ème</sup> master chimie des matériaux et tous ceux qui me connaissent.*

*Je leur dis tous «Merci»  
Karima Haddouf*

# Table des matières

<b>Table Des Matières</b>	<b>iii</b>
<b>Table Des Figures</b>	<b>vi</b>
<b>Liste des Tableaux</b>	<b>viii</b>
<b>Introduction Générale</b>	<b>1</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>2</b>
<b>I Généralités</b>	<b>3</b>
I Introduction . . . . .	4
II Les céramiques . . . . .	4
III Propriétés générales des céramiques . . . . .	4
III.1 La microstructure . . . . .	5
III.2 Liaison chimique . . . . .	5
IV Propriétés physiques des céramiques . . . . .	6
IV.1 La piézoélectricité . . . . .	6
IV.1.1 Symétrie et piézoélectricité . . . . .	7
IV.2 La ferroélectricités . . . . .	7
IV.3 La diélectricités . . . . .	7
V Les matériaux piézoélectriques . . . . .	8
VI Description de la structure pérovskite . . . . .	8
VII Condition de stabilité de la structure pérovskite . . . . .	10
VII.1 Condition d'électro neutralité . . . . .	10
VII.2 Condition Stœchiométrique . . . . .	10
VII.3 Condition Géométrique . . . . .	11
VIII Le titanate de bismuth et de sodium $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT) . . . . .	11

IX	Classification des dopants . . . . .	12
X	Matières premières des céramiques piézoélectriques . . . . .	13
X.1	Le dioxyde de Titane <b>TiO<sub>2</sub></b> . . . . .	13
X.2	Trioxyde d'Antimoine <b>Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> . . . . .	13
X.3	Oxyde de Zirconium <b>ZrO<sub>2</sub></b> . . . . .	13
X.4	L'oxyde de bismuth <b>Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> . . . . .	13
X.5	L'oxyde de nickel NiO . . . . .	13
X.6	Carbonate de sodium <b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b> . . . . .	14
XI	Applications des matériaux piézoélectriques . . . . .	14
<b>Bibliographie</b>		<b>15</b>
<b>II Techniques expérimentales</b>		<b>18</b>
I	Introduction . . . . .	19
II	La méthode céramique . . . . .	19
II.1	Les matières premières . . . . .	20
II.2	Mélange et Broyage . . . . .	20
II.3	Calcination . . . . .	20
II.4	Rebroyage . . . . .	21
II.5	La mise en forme et le frittage . . . . .	21
III	Les méthodes de caractérisation . . . . .	23
III.1	La diffraction des Rayons X . . . . .	23
III.1.1	L'appareillage . . . . .	25
IV	Spectrométrie Infrarouge FTIR (Fourier Transformed Infrared Spectroscopy) . . . . .	25
V	Granulométrie laser . . . . .	26
V.1	Principe de fonctionnement . . . . .	26
V.2	L'appareillage . . . . .	27
V.3	L'analyse des courbes granulométriques . . . . .	28
VI	Analyse par MEB . . . . .	28
VI.1	Principe d'obtention des micrographes . . . . .	28
VII	Mesure de la densité . . . . .	29
VIII	Mesure de la porosité . . . . .	30
<b>Bibliographie</b>		<b>31</b>
<b>III Etude structurale d'une solution solide (Na<sub>0.5</sub> Bi<sub>0.5</sub>)[(Ti<sub>0.8</sub> Zr<sub>0.2</sub>)<sub>1-x</sub> (Ni<sub>1/3</sub>, Sb<sub>2/3</sub>)<sub>x</sub> ] O<sub>3</sub></b>		
I	Introduction . . . . .	34
II	Synthèse . . . . .	34

II.1	les produits de départ . . . . .	34
II.2	Préparation des échantillons . . . . .	36
III	Résultats et discussions . . . . .	39
III.1	Caractérisation des poudres BNT Calcinées . . . . .	39
III.2	Caractérisation des poudres BNT frittées . . . . .	41
III.3	Evolution des paramètres de maille en fonction de la composition . . . . .	42
III.4	Caractérisation de la morphologie des céramiques NBTZSN . . . . .	42
	III.4.1 La densité . . . . .	42
	III.4.2 La porosité . . . . .	44
III.5	Analyse granulométrique . . . . .	45
	III.5.1 Analyse granulométrique après la calcination à 900°C . . . . .	45
III.6	Microscopie électronique à balayage (MEB) . . . . .	46
III.7	Analyse par infrarouge FTIR . . . . .	48
 <b>Bibliographie</b>		 <b>49</b>
 <b>Conclusion Générale</b>		 <b>50</b>
 <b>Annexe</b>		 <b>52</b>

## Table des figures

I.1	Microstructure typique des céramiques. . . . .	5
I.2	Effet direct on applique une force, on recueille une tension. . . . .	6
I.3	Effet inverse on applique une tension, on recueille une déformation. . . . .	6
I.4	Représentation de l'apparition de la piézoélectricité . . . . .	7
I.5	Maille élémentaire de la structure pérovskite $ABO_3$ . . . . .	9
I.6	Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres. . . . .	9
I.7	Schéma des transitions de phase du BNT [23]. . . . .	12
II.1	Schéma des cycles de calcination. . . . .	21
II.2	Illustration et image de la presse uni axiale à froid utilisée pour le compactage de la poudre. . . . .	22
II.3	Représentation schématiques du processus de fabrication de la céramique. . . . .	22
II.4	Réactions physico-chimiques au sein du matériau. . . . .	23
II.5	Plan simple de DRX. . . . .	24
II.6	Diffractomètre BRUKER-AXS type D8 ADVANCE. . . . .	25
II.7	Vue générale de spectromètre infrarouge. . . . .	26
II.8	Schéma de granulométrie laser. . . . .	27
II.9	granulomètre laser Malvern Mastersizer 2000/3000. . . . .	27
II.10	Le microscope électronique à balayage de type TESCAN (VEG A3). . . . .	28
II.11	Schéma du MEB. . . . .	29
III.1	Les étapes de préparation et de caractérisation de la solution solide. . . . .	35
III.2	Balance électronique. . . . .	36
III.3	Mélange et Broyage des échantillons dans un mortier. . . . .	37
III.4	séchage à l'étuve. . . . .	37
III.5	Poudre Calcinée dans un four programmable. . . . .	38
III.6	Cycle thermique de calcination. . . . .	38

III.7	(a) : La presse utilisée pour la préparation des pastilles, (b) : Les échantillons sous forme Pastilles avant le frittage. . . . .	39
III.8	(a) : Dispositif de frittage, (b) : Les échantillons après le frittage. . . . .	39
III.9	Diffractogramme de la composition X=0.05 calcinée à 900°C. . . . .	40
III.10	Diffractogramme de la composition X=0.1 calcinée à 900°C. . . . .	40
III.11	Diffractogramme de la composition X=0.05 frittée à 1200°C. . . . .	41
III.12	Diffractogramme de la composition X=0.1 frittée à 1200°C. . . . .	42
III.13	Evolution de la densité en fonction de température de frittage. . . . .	43
III.14	Evolution de la densité en fonction de composition. . . . .	44
III.15	Evolution de la porosité en fonction de la température de frittage. . . . .	44
III.16	Evolution de la porosité en fonction de la composition. . . . .	45
III.17	Distribution granulométrique des particules d'échantillon calciné pour X=0.05. . . . .	46
III.18	Distribution granulométrique des particules d'échantillon calciné pour X=0.1. . . . .	46
III.19	Les photographies des composition dopées par (Ni, Sb) à la température de frittage 1200°C pour les deux compositions ((a) pour x=0.05, (b) pour x=0.1) . . . . .	47
III.20	Spectre d'absorption IR pour les différentes compositions frittées à 1200°C . . . . .	48

## Liste des tableaux

III.1	Les caractéristiques des produits de départ . . . . .	34
III.2	Les paramètres de maille pour les deux échantillons . . . . .	42
III.3	La taille moyenne des grains . . . . .	47

# Introduction Générale

Les céramiques piézoélectriques PZT sont des matériaux inorganiques élaborés à haute température par une technologie particulière appelée technologie céramique[1].

Depuis un demi-siècle, une activité de recherche importante a été dédiée aux matériaux à structure de type pérovskite  $ABO_3$  présentant des propriétés ferroélectriques et piézoélectriques, en vue d'applications dans les dispositifs électromécaniques ou ultrasonores. Dans ce domaine, la majorité des travaux concerne des pérovskites à base de plomb. A titre d'exemple, parmi les composés ferroélectriques, les solutions solides  $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$  (**PZT**) constituent les matériaux de référence en ce qui concerne les propriétés piézoélectriques. Toutefois, la mise en place des nouvelles normes visant à éliminer tout composé à base de plomb dans la mise en œuvre des matériaux fonctionnels ouvre aujourd'hui des voies de recherche vers l'étude de composés alternatifs présentant des propriétés équivalentes[2].

Par conséquent, et pour de raisons à la fois de santé humaine et d'environnement les matériaux ferroélectrique exempts de plomb ont attiré l'attention de plusieurs groupes de recherche durant ces vingt dernières années. Parmi les composés émergents, susceptibles de présenter des propriétés adéquates figurent principalement les phases d'Aurivillius ( $Bi_4Ti_3O_{12}$ ,  $Bi_7Ti_4NbO_3$ , ...) les niobates d'alcalins (Li/Na/K) $NbO_3$  et de titanate de bismuth et d'alcalin (Na/K)  $Bi_{0.5}TiO_3$ [3].

L'objectif de ce travail est l'étude de l'effet de variation du taux de dopage sur la céramique **NBZT**.

Ce mémoire compose de trois chapitres :

- Le Chapitre 1 est un état de l'art qui présente tout d'abord des généralités sur les céramique, leurs propriétés et on a donné une description de la structure pérovstike.
- Le chapitre 2 présente le procédé utilisé pour élaborer la poudre de type BNT, et les méthodes d'analyses ; diffraction des rayons X et la granulométrie laser, IR et MEB.
- Le chapitre 3 consiste à la présentation des étapes de travail expérimental. Ainsi que la caractérisation des échantillons par diffraction des rayons X et granulométrie laser, IR et MEB.

Enfin, on termine par une conclusion générale qui résume les résultats de notre travail.

## Bibliographie

- [1] **F.J.M.HAUSSONE.** Technique de l'ingénieur, traiter électronique E1820 «céramique pour composants électroniques», Paris(1996).
- [2] **L. Hamza.** Étude, élaboration et caractérisation des céramiques piézoélectriques, Thèse de doctorat, Constantine (2011).
- [3] **S.Malika.** L'effet de dopage d'éléments sur les propriétés diélectriques et piézoélectrique de la composition  $(Na_{0.5}Bi_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO_3$  synthétisé par technique sol- gel, mémoire de magistère, Constantine (2012)

Chapitre **I**

## Généralités

## I Introduction

La céramique (du grec *keramikos*, « argile cuite ») est le premier matériau que l'homme ait fabriqué par transformation de matières premières. Il distingue deux types de matériaux :

- ✓ les céramiques traditionnelles (silico-alumineux), qui sont issues de matières Premières naturelles (argile, kaolin, quartz) et généralement mises en œuvre par coulée (barbotine).
- ✓ les céramiques techniques (associations métal-métalloïde), obtenues le plus souvent

Nous nous intéresserons à ce deuxième type qui doit son apparition aux céramistes sollicités pour développer de nouveaux matériaux très fiables, très performants et nécessitant l'utilisation de nouvelles technologies. Ces céramiques mettent à profit leurs propriétés électriques, isolantes, magnétiques, optiques, supraconductrices, thermiques, thermomécaniques...etc[1, 2].

Dans ce chapitre nous présenterons des définitions générales sur les diélectriques, les Céramiques et les importantes propriétés qui apparaissent dans ces matériaux de structure pérovskite.

## II Les céramiques

Le terme céramique échelonne souvent des objets rustiques comme les argiles, les briques et les tuiles mais il signifie plus généralement un solide qui n'est ni un métal ni un polymère. Une céramique est un matériau solide de synthèse qui nécessite souvent des traitements thermiques pour son élaboration. La plupart des céramiques modernes sont préparées à partir de poudres consolidées (mises en forme) et densifiées par un traitement thermique frittage). La plupart des céramiques sont des matériaux poly cristallins, c'est-dire comportant un grand nombre de microcristaux bien ordonnés (grains) reliés entre eux par des joints de grains [2].

## III Propriétés générales des céramiques

Les céramiques sont des matériaux inorganiques, non métalliques obtenues suite à la mise en forme d'une poudre et un traitement thermique à haute température. Elles sont très dures et très rigides (supportent bien des tensions très élevées), elles résistent à la chaleur, à l'usure, aux agents chimiques et à la corrosion. Leur principal inconvénient est la fragilité (se casse facilement sous une sollicitation).

Ces propriétés générales découlent de la nature de leurs liaisons chimiques, de leur état cristallin et de leur microstructure.

### III.1 La microstructure

Les céramiques cristallines forment des microstructures poly cristallines de structure complexe de grains et de joints de grains (figure I.1) [3]. Chaque grain est un monocristal Plus ou moins parfait.

La structure des joints de grains est plus complexe car les interactions électrostatiques entre les ions apportent des contraintes d'équilibre. En conséquence une fraction de porosité est fréquemment rencontrée dans les céramiques.

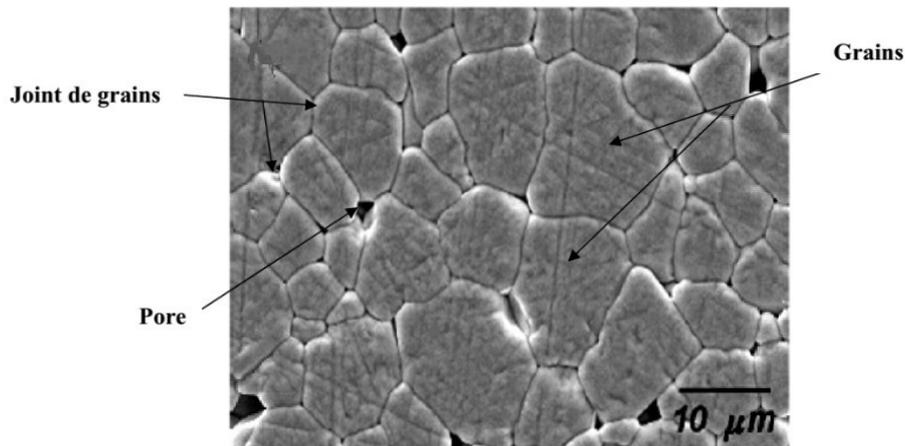


Figure I.1. Microstructure typique des céramiques.

### III.2 Liaison chimique

La cohésion entre les éléments constituant ces céramiques est assurée par des liaisons fortes, covalentes et/ou ioniques [4, 5], forment ainsi des composés hétéro polaires (réseaux d'anions et de cations). Le caractère iono-covalent de ces liaisons explique clairement les propriétés physiques et chimiques des matériaux céramiques. Les propriétés générales qui découlent de ces liaisons sont :

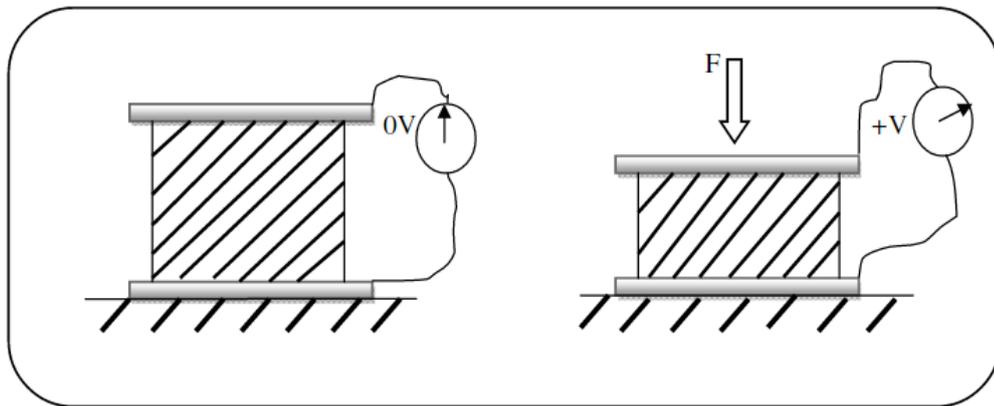
- \* Les liaisons ioniques et covalentes impliquent une bande de valence remplie et une bande de conduction entièrement vide. Ceci permet d'expliquer la mauvaise conductivité de l'électricité et de la chaleur par les céramiques. Donc on les utilise comme diélectriques et comme isolants thermiques.
- \* Les liaisons ioniques et covalentes sont des liaisons particulièrement stable et forte, ce qui rend les températures de fusion des céramiques très élevées. Donc on les utilise largement comme matériaux réfractaires.

## IV Propriétés physiques des céramiques

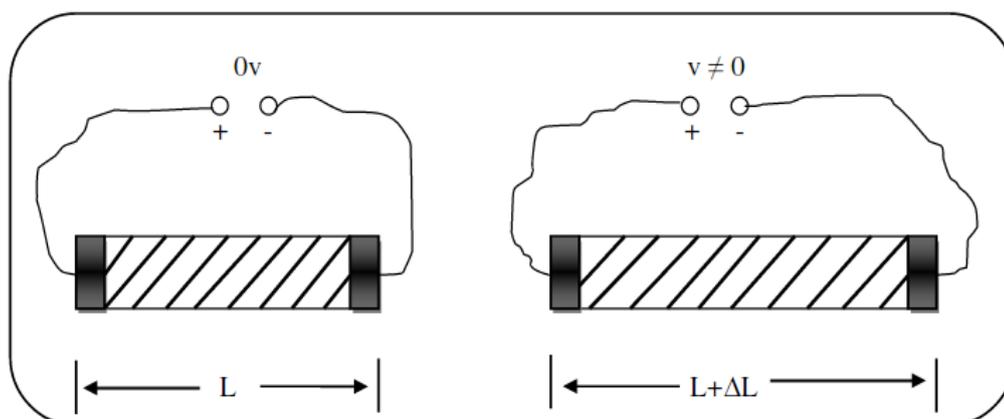
### IV.1 La piézoélectricité

On appelle piézoélectricité, la propriété que possèdent certains matériaux (cristaux, céramiques, polymères ou composites) à pouvoir transformer une énergie électrique en une énergie mécanique. La charge électrique est proportionnelle à la contrainte mécanique imposée : c'est l'effet piézoélectrique direct (Figure I.2), l'effet réciproque, encore appelé effet inverse (Figure I.3), fait que l'application d'un champ électrique externe provoque une déformation mécanique du matériau. Ce sont les frères Curie qui ont observé et expliqué l'effet direct en 1880 [6]. Mais c'est Lippmann qui suggéra théoriquement l'effet inverse qui fut confirmé expérimentalement par les frères Curie.

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



**Figure I.2.** Effet direct on applique une force, on recueille une tension.



**Figure I.3.** Effet inverse on applique une tension, on recueille une déformation.

### IV.1.1 Symétrie et piézoélectricité

Dans les solides cristallins, la piézoélectricité est directement liée à la symétrie des Cristaux et se manifeste par une polarisation de la maille. Ce moment dipolaire est crée par séparation du centre de gravité des charges positives et de celui des charges négatives suite aux déformations sous l'action de contrainte. Les propriétés de symétrie des cristaux ont une importance fondamentale pour l'existence ou non de la piézoélectricité. Tout corps présentant un centre de symétrie ne peut pas être piézoélectrique alors que les cristaux ne possédant pas de centre de symétrie peuvent l'être (figure I.4)[7].

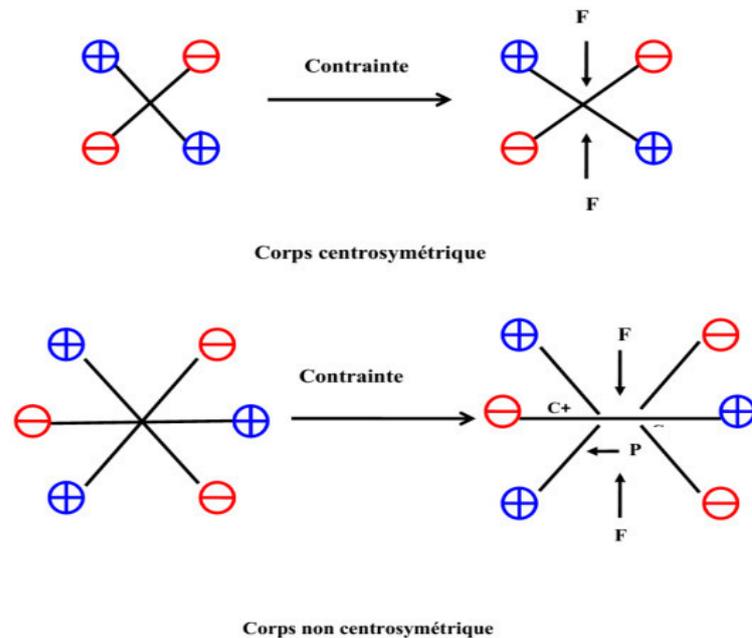


Figure I.4. Représentation de l'apparition de la piézoélectricité .

## IV.2 La ferroélectricité

Les matériaux ferroélectriques forment un sous-groupe des matériaux pyroélectriques qui ont la particularité de pouvoir se polariser selon deux axes ou plus, pour lesquels l'axe polaire, est le support d'un dipôle permanent et mobile dans le réseau cristallin et ce, sous l'influence d'un champ électrique extérieur [8, 9].

## IV.3 La diélectricités

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 de dipôles élémentaires qui s'orientent suivant le sens du champ électrique [10].

A la différence d'un ferroélectrique, diélectrique parfait voit sa polarisation s'annuler lorsqu'il n'y a plus de champ électrique

## V Les matériaux piézoélectriques

Parmi les différents types de matériaux piézoélectriques, on peut distinguer[11] :

- **Les céramiques** : ce sont le plus souvent des solutions binaires ou ternaires Possédant une structure pérovskite déformée. Les premiers matériaux piézoélectriques de synthèse à base de titanate de baryum sont apparus après 1945. Les titano-zirconates de plomb (PZT) ont été élaborés dès 1954 et se sont répandus très rapidement car leurs propriétés supplantent de loin celles de toutes les autres familles de composés.
- **Les cristaux** : nous citerons seulement le quartz et certains cristaux à base de bismuth et de lithium (comme le niobate de lithium et le tantale de lithium) découverts en 1949. Ces matériaux sont très stables mais ont de faibles coefficients piézoélectriques. Il est actuellement possible de fabriquer de nombreux monocristaux de même composition que les céramiques citées précédemment mais les techniques mises en jeu sont délicates et coûteuses.
- **Les polymères** : découverts en 1969, les films polymères semi-cristallins de type poly fluorure de vinilydène PVDF présentent des propriétés piézoélectriques lorsqu'ils sont étirés sous un champ électrique. Les premières applications comme filtres à ondes de surface sont apparues au début des années 80.
- **Les composites** : ce sont des céramiques massives découpées et noyées dans des résines.

## VI Description de la structure pérovskite

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

On désigne sous la dénomination générique de pérovskite un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique  $ABO_3$  [12]. La maille prototype contient une seule molécule  $ABO_3$  Avec :

- A, un cation de grand rayon ionique (ex : **Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K, . . .**) avec douze anions d'oxygène comme proches voisins (coordinance égal à 12).
- B, un cation de rayon ionique plus faible (ex : **Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta, . . .**), de valence plus grande entourée par six anions d'oxygène comme proches voisins (coordinance égale à 6).

- est l'ion d'oxygène, possédant dans cette structure six proches voisins (4 cations du type A et 2 du type B).

La structure pérovskite idéale [13] présente une maille cubique simple où :

- les atomes A occupent les sommets des cubes.
- les atomes B occupent les centres des cubes.
- les atomes d'oxygène O occupent les faces des cubes. (Figure I.5).

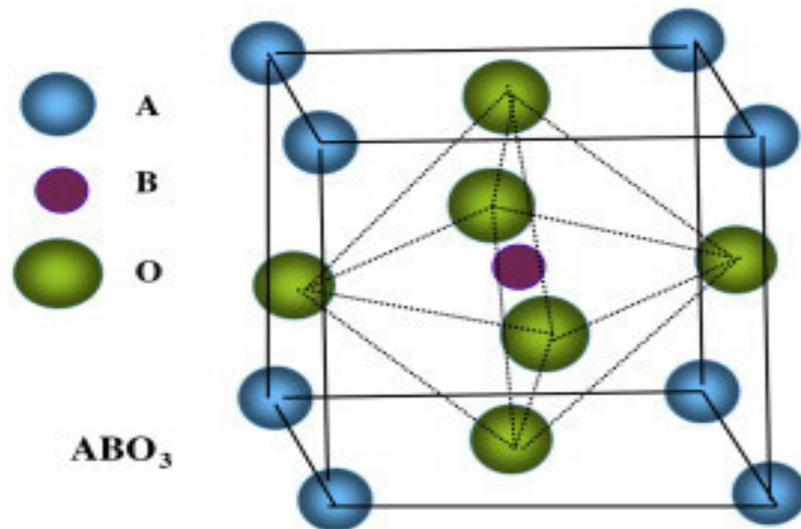


Figure I.5. Maille élémentaire de la structure pérovskite  $ABO_3$ .

On peut également obtenir le même réseau par une répétition de structure cubique où les atomes A occupent le centre du cube, les atomes B les sommets et les atomes d'oxygènes le milieu des arêtes du cube (Figure I.6) [14].

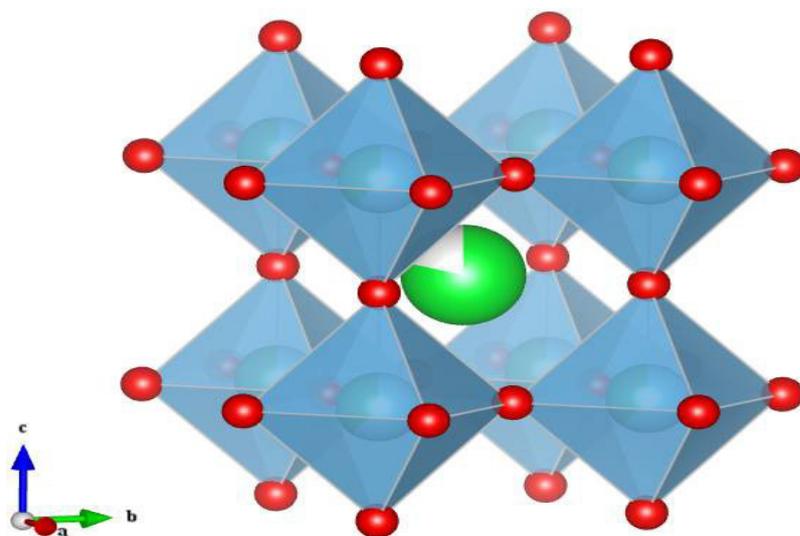


Figure I.6. Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres.

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

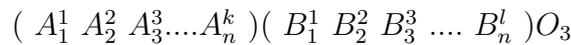
- Les pérovskites simples, dont les sites A et B sont respectivement occupés par un seul type d'atomes :  $BaTiO_3$ ,  $KNbO_3$ ,  $PbTiO_3$ ... etc.
- Les pérovskites complexes, dont l'un des deux sites A et B sont occupés par deux Types d'atomes :  $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (BNT),  $PbMg_{1/3}Nb_{1/3}O_3$ (PMN),  $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (KBT). Les deux sites A et B pouvant aussi être substitués simultanément :  $(Pb_{1-x}Ca_x)(Zr_yTi_{1-y})O_3$  (PCZT) .

## VII 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 [15] :

### VII.1 Condition d'électro neutralité

Soit le composé de structure pérovskite suivant :



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

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

Avec :

- $X_{A_i}$  : La fraction de moles au cation  $A_i$  .
- $X_{B_j}$  : La fraction de moles au cation  $B_j$  .
- $n_{A_i}$  : Nombre de valence de cation  $A_i$  .
- $n_{B_j}$  : Nombre de valence de cation  $B_j$  .

### VII.2 Condition Stœchiométrique

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

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

### VII.3 Condition Géométrique

Des déformations ont pu être parfois observées dans la structure de type pérovskite en effet la nature de cette structure dépend de la taille respective des cations A et B et de l'anion. Par exemple, lorsque le rayon ionique du gros cation est inférieur à celui de l'anion, la structure se déforme afin de diminuer la coordination de ce cation et par la même, stabiliser une phase déformée [16]. Donc la stabilité de la pérovskite déformée dépend d'un facteur de tolérance attribué à Goldschmidt :

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

Avec :

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

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

Il est avantageux que les cations A et B soient en contact avec les anions  $O^{-2}$  pour former une structure stable. Donc, la structure est d'autant plus stable que le facteur t se rapproche de l'unité, en plus lorsque  $t > 1$  la phase ferroélectrique sera stable par contre si  $t < 1$  se anti ferroélectrique devient la plus stable [17]. Le rayon de l'ion B dans l'intervalle de  $0.6 - 0.7 \text{ \AA}$ , semble être une condition favorable pour produire la ferroélectricité

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

En 1960, Smolensk et al découvrent le composé  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT) qui de par sa structure, est rattaché à la famille des pérovskites doublement substituées en site A par deux cations de valence différente. Le BNT est rhomboédrique et ferroélectrique (donc piézoélectrique) à température ambiante [18, 19, 20, 21]. Les titanates de bismuth et de sodium (BNT) présentent par ailleurs différentes variétés polymorphiques en fonction de la température. Sa structure a été établie avec certitude (diffraction de neutrons en température) par Thomas et Jones [22]. Le BNT présente en fonction de la température une symétrie :

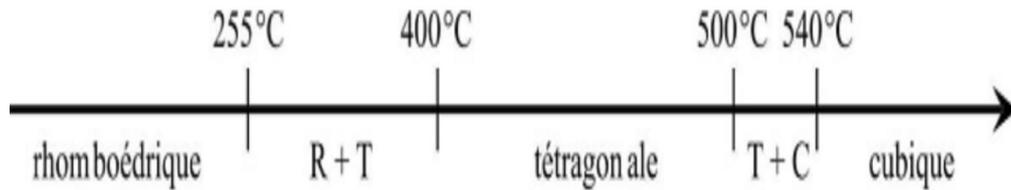


Figure I.7. Schéma des transitions de phase du BNT [23].

## IX Classification des dopants

En chimie du solide, on peut procéder à des dopages ou des substitutions atomiques dans les matériaux afin de modifier leurs propriétés (physiques, chimiques, électriques, optiques...). Suivant leur rayon ionique et leur valence, les dopants sont généralement classés en trois catégories [24].

- a) Dopants de valence égale à celle de l'ion substitué (dopants isovalents) L'utilisation des dopants isovalents comme  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  en sites- A et  $Ce^{4+}$  en sites- B de la pérovskite Néanmoins, il est à noter que ces dopants augmentent le caractère ionique de la maille, ce qui se traduit par une diminution du point de Curie et une augmentation de la permittivité Diélectrique.
- b) Les dopants de valence inférieure à celle de l'ion substitué (dopants accepteurs) On peut citer  $K^+$  et  $Na^+$  en site A et  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $In^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$  en site B de la structure pérovskite. Ces dopants provoquent :
  - (a) **une augmentation** :
    - du champ coercitif,
    - du facteur de qualité mécanique,
    - de la conductivité
  - (b) **Et une diminution** :
    - de la permittivité,
    - des pertes diélectriques,
    - des coefficients de couplage.
- c) Les dopants de valence supérieure à celle de l'ion substitué inférieure (dopants donneurs) On peut citer  $La^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Sb^{3+}$  en site A, ainsi que  $Nb^{5+}$ ,  $Sb^{5+}$  et  $W^{6+}$  en site B. Les dopants donneurs entraînent généralement
  - (a) **une augmentation** :
    - de la permittivité,

- des pertes diélectriques,
  - des coefficients de couplage.
- (b) **Et une diminution :**
- du champ coercitif,
  - du facteur de qualité mécanique,
  - de la conductivité,
  - du point de Curie.

## X Matières premières des céramiques piézoélectriques

### X.1 Le dioxyde de Titane $TiO_2$

C'est une poudre amorphe et blanche à froid. Il possède une température de fusion de  $2000^\circ C$ . Le rutile  $TiO_2$  est de structure quadratique et de paramètre  $a = 4.59\text{\AA}$  et  $c = 2.96\text{\AA}$  [25].

### X.2 Trioxyde d'Antimoine $Sb_2O_3$

C'est une poudre blanche qui se transforme en  $Sb_2O_5$  en présence d'atmosphère d'oxygène. Sa température de fusion est d'environ  $656^\circ C$  [26, 27].

### X.3 Oxyde de Zirconium $ZrO_2$

Zircone de couleur blanche, il présente une bonne dureté, une bonne résistance au choc thermique et à la corrosion, une conductivité thermique basse et un coefficient de frottement bas. Sa température de fusion est de  $2715^\circ C$  [28].

### X.4 L'oxyde de bismuth $Bi_2O_3$

Le bismuth est une poudre blanche, cristalline et fragile avec une teinte rosâtre. Présente un point de fusion à  $271^\circ C$  et un point de d'ébullition à  $1420^\circ C$ . Pureté 99%, masse atomique  $208,9804\text{ g.mol}^{-1}$ .

### X.5 L'oxyde de nickel $NiO$

Est un solide vert avec une structure de roche sellée, il est formé par chauffage de l'hydroxyde, carbonate, l'oxalate et ou le nitrate de nickel(II).

Il est insoluble dans l'eau mais se dissout facilement en acide. sa température de fusion est très élevée.

## X.6 Carbonate de sodium $\text{Na}_2\text{CO}_3$

C'est une poudre blanche et la masse molaire de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  est égale à  $105.9884 \pm 0.0017 \text{ g.mol}^{-1}$  et de point de fusion à  $851^\circ\text{C}$  et la masse volumique de  $2500 \text{ g/cm}^3$ .

## XI Applications des matériaux piézoélectriques

Les applications des céramiques piézoélectriques sont nombreuses, on les classe en six catégories [29] :

- Emetteurs et récepteurs piézocéramiques pour les applications hydro- et aéro-acoustiques tels que sonars ou détecteurs de niveau.
- Transducteurs pour appareils à ultrasons à usage médical (détartreurs dentaires, bistouris et inhalateurs) ou industriel (nettoyage, perçage, soudage).
- Actionneurs piézoélectriques pour les systèmes d'injection de carburant, l'amortissement des vibrations et autres applications.
- Générateurs d'impulsion haute tension, ils sont très répandus pour les allume gaz, les briquets et la mise à feu des explosifs.
- Les capteurs comme les microphones, les hydrophones, télécommande et les accéléromètres.
- Dispositifs de positionnement comme les actionneurs pour le positionnement des miroirs et le contrôle des petits mouvements en mécanique.

# Bibliographie

- [1] **L. Hamza**, Étude, élaboration et caractérisation des céramiques piézoélectriques, Thèse de doctorat, Constantine (2011).
- [2] **E. Boucher**, Elaboration et caractérisation de céramiques PZT bi-substituées et Modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique, Thèse de doctorat, Lyon (2002).
- [3] **L. Jin**, Broadband Dielectric Response in Hard and Soft PZT : Understanding Softening and Hardening Mechanisms, Lausanne (2011).
- [4] **D.D.POLLOCK**, physical properties of materials for engineers, CRC Press, boca Raton, (Florida), (1982) .
- [5] **J.M.DORLOT, J.P.BAILON, J.MASOUNAVE**, des matériaux, 2em édition, Montréal P 386, (1995).
- [6] **F.J. Shackelford, H. Robert and S. Doremu**, Ceramic and Glass Materials Structure, Properties and Processing, Publisher : Springer, (2008), 209.
- [7] **Z. YANG, R. ZHANG, L. YANG and Y. CHANG**, Effects of  $Cr_2O_3$  doping on the electrical properties and the temperature stabilities of PNW-PMN-PZT ceramics, Mater. Resea. Bulletin, Vol 42, No12, p 2156 – 2162, (2007).
- [8] **J. M. Haussonne**. Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique. Presses Polytechniques et universitaires, romandes. (2002) P 35-37.
- [9] **A. BENAYAD**, Matériaux monocristallins à forte activité piézoélectrique : élaboration, caractérisation et application, thèse doctorat, Institut National des Sciences appliquées de Lyon, (2005).
- [10] **D. KOBOR**, Synthèse, dopage et caractérisation de monocristaux ferroélectriques type PZN-PT par la méthode du flux, thèse doctorat, Institut National des Sciences appliquées de Lyon, (2005).
- [11] **T. RICHTER, C. SCHUH, E. SUVACI and R. MOOS**, Single crystal growth in PMNPT and PMN-PZT, J. Mater. Sci, Vol 44, p1757 – 1763, (2009).

- [12] **Teresa. Oh, M-H. Kim.** Phase relation and dielectric properties in  $(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{1-x}Ba_xTiO_3$  lead-free ceramics. *Mat.Sci.Eng B*, 132, 239, (2006).
- [13] **Sébastien Quignon**, Synthèse et caractérisations de couches minces de matériaux piézoélectriques sans plomb, Thèse de doctorat, Université de valenciennes et du hainaut Cambrésis ,2013.
- [14] **Marie BOUSQUET**, Croissance, caractérisations et étude des propriétés physiques de films minces du matériau ferroélectrique  $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ , thèse doctorat, université de limoges(2010)
- [15] **N. Abdessalam**, Étude des Propriétés diélectriques et piézoélectriques de la solution solide :  $Pb[Zr_{0.45}Ti_{0.45}(Zn_{1/3}, Sb_{2/3})_{0.1}]O_3$ , Thèse de doctorat, Université de Biskra, (2006).
- [16] **N. Bettahar, F.Hamzaoui**, Cristallographie cours et exercice, Edition Elbayan, Alger, (2001). P 185.
- [17] **H. ET A.Rebbah**, Cristalochimie de quelques structures de l'état solide, Office des publications universitaires, 1, Place Centrale de Ben Aknoun (Alger), Novembre 1988. P36.
- [18] **J. Kwapulinski, I. Jankowska, Sumara, J. Suchanicz, and K. Roleder.** Dielectric and structural relaxation phenomena in NBT single crystal. *Phase transitions*, 57, 173-182 (1996)
- [19] **J. Suchanicz.** Behaviour of  $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$  ceramics in the AC electric field. *Ferroelectrics*, 209 :p561-568, (1998).
- [20] **J. Suchanicz, A. Moiak and Cz. Kus.** Dependence of the electric permittivity of the sample thickness of NBT : the manifestation of no linearity in the region of diffuse phase transition. *Ferroelectrics* vol. 177, p.201 - 206, (1996).
- [21] **J. Suchanicz.** Time evolution of the phase transition in NBT. *Ferroelectrics*, vol.200, p.319 - 325, (1997).
- [22] **G.O. Jones and P.A. Thomas.** Investigations of the structure and phase transitions in the novel A-site substituted distorted perovskite compound NBT. *Acta Crystallographic a Structural Science*, ISSN 0108-7681, (2001).
- [23] **Jones, G.O. and P.A. Thomas**, « Investigation of the structure and phase transitions on the novel A-site substituted distorted perovskite compound  $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$  », *Acta Crystallographic*, (2002), B58 : p. 168-178
- [24] **W. Qiu, H. Hoon Hng.** Effects of dopants on the microstructure and properties of PZT ceramics. *Materials chemistry and physics* 75 (2002) 151-156.
- [25] **O. Babushkin, T. Lindback, J. C. Luc and J. Leblais**, Reaction Sequence in the Formation of Perovskite  $Pb(ZrO_{0.48}Ti_{0.52})O_3^{3-}Pb(Nb_{2/3}Ni_{1/3})O_3$  Solid Solution : Dynamic Heat-Treatment, *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 18, (1998), 737.

- [26] **P.CURIE, J.CURIE**, développement par compression de l'électricité polaire dans les Cristaux hémihédres à face inclinés, Tome 91. C.R.Acad. Sci.Paris, P294, (1880).
- [27] **C.MILLION, C**, contributions à l'étude de procédés de réalisation de structures métal/PZT/métal sur silicium pour microsystèmes piézoélectriques, thèse doctorat, Université de Lyon (2003).
- [28] **M. Doreir BENZEBEIRI**, « Synthèse, étude structural et caractérisations des céramiques PZT de type pérovskite  $Pb_{1-x}Ca_x[(Zr_{0.53}, Ti_{0.47})_{0.75}Sb_{0.25}]O_3$  » Mémoire de Magister Université Mentouri de Constantine 2012.
- [29] **J. M. HAUSSONNE**. Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique. Presse Polytechniques et universitaires romandes, 2002.

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]. La préparation des poudres est une étape importante des procédés de mise en forme. L'objectif est d'obtenir une poudre qui permet, d'une part, l'obtention de la microstructure recherchée, généralement dense et homogène, pendant la mise en forme et d'autre part, qui assure une densification satisfaisante au frittage [2].

Il existe deux grandes voies de fabrication des céramiques [3] :

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

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

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

## II La méthode céramique

Dans sa forme la plus simple, la méthode céramique consiste à chauffer le mélange de plusieurs solides (produits de départ) pour les faire réagir et former ainsi le produit désiré. Cette méthode est largement utilisée dans l'industrie et au laboratoire [4]. La méthode céramique est caractérisée par le fait que les solides ne sont pas portés à leur température de fusion et les réactions s'effectuent à l'état solide. Une telle réaction ne se produit qu'à l'interface entre les grains des solides. L'élévation de la température accélère la réaction car la diffusion à travers le solide s'effectue plus rapidement qu'à température ordinaire.

En dépit d'une utilisation très répandue, la simple méthode céramique présente plusieurs inconvénients [4, 5] :

- Elle met en jeu de hautes températures qui nécessitent de grandes quantités d'énergie.
- La lenteur des réactions à l'état solide : le temps de réaction se mesure en heures, et le déroulement des réactions dépend largement du cycle thermique (vitesse d'échauffement et le temps de maintien).
- L'hétérogénéité de composition du produit final obtenu : souvent, connue sous le nom de fluctuation de composition ou la composition du produit final diffère de la composition voulue (stoechiométrie des réactifs).

Afin d'éviter ces inconvénients et synthétiser un produit avec la composition désirée (dépourvu de fluctuation de composition), il est donc important que les matériaux de départ soient

bien broyés pour réduire la taille des particules et qu'ils soient très bien mélangés pour avoir une surface de contact maximale et réduire la distance de diffusion des réactifs, et souvent, le mélange réactionnel est prélevé après une calcination préliminaire et rebroyé à nouveau pour renouveler les surfaces en contact et ainsi accélérer la réaction.

## II.1 Les matières premières

Elles sont constituées d'oxydes, de carbonates, de nitrates, etc. Une poudre idéale peut être décrite comme étant formée de grains de petite taille, de forme régulière, avec une répartition de taille très étroite. Le problème principal concernant les matières premières de base, qui sont sous forme de poudres, est la difficulté d'évaluer les paramètres fondamentaux traduisant la réactivité du matériau, l'histoire thermique du matériau joue ainsi un rôle très important [6].

## II.2 Mélange et Broyage

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

## II.3 Calcination

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

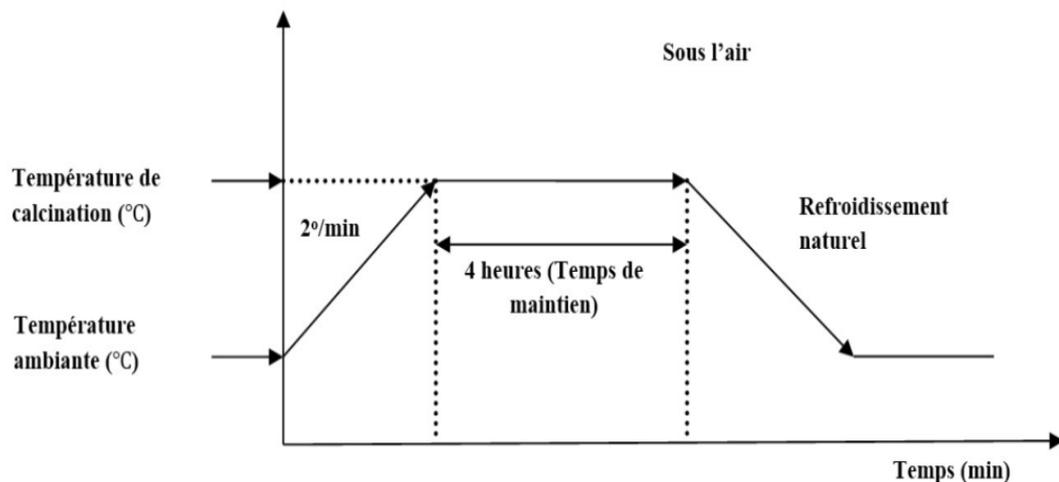


Figure II.1. Schéma des cycles de calcination.

## II.4 Rebroyage

Après le traitement thermique, la poudre est rebroyée afin de réduire la taille des grains, de l'homogénéiser et d'augmenter sa réactivité. La poudre est alors soumise à un traitement thermique à haute température, afin d'obtenir les phases recherchées [7].

## II.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

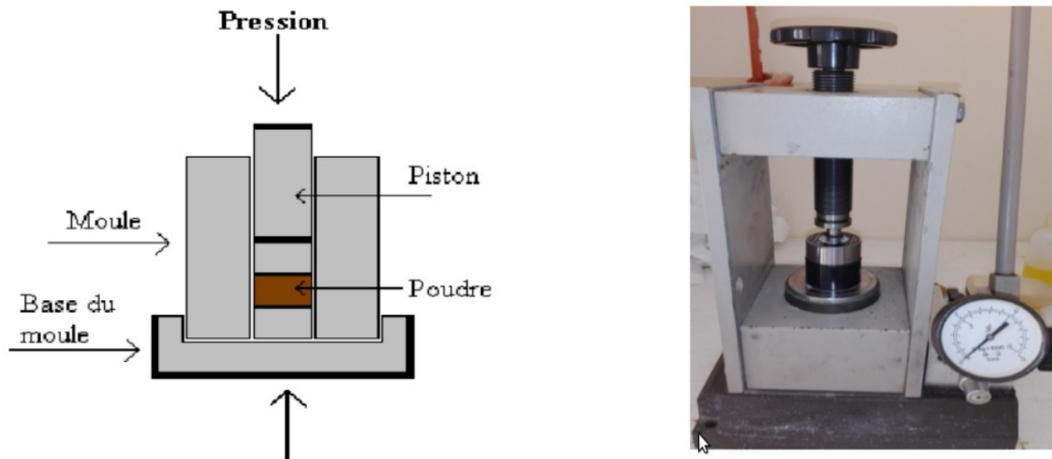
### - La mise en forme

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 inter-granulaires de la poudre initiale [6, 8, 9].

Pour cette présente étude, nous avons utilisé la méthode de pressage uni-axiale à froid qui correspond à la technique la plus utilisée, car les outils nécessaires, pour la mise en application, sont extrêmement simples et économiques. Dans cette méthode, il suffit d'introduire la poudre, fortement broyée, dans un moule (cylindrique) en acier inoxydable, qu'on place dans une presse hydraulique à axe de pression vertical pour engendrer l'effort de pressage. Cet effort est appliqué suivant un seul axe qui est celui de la presse (figure II.2).

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,

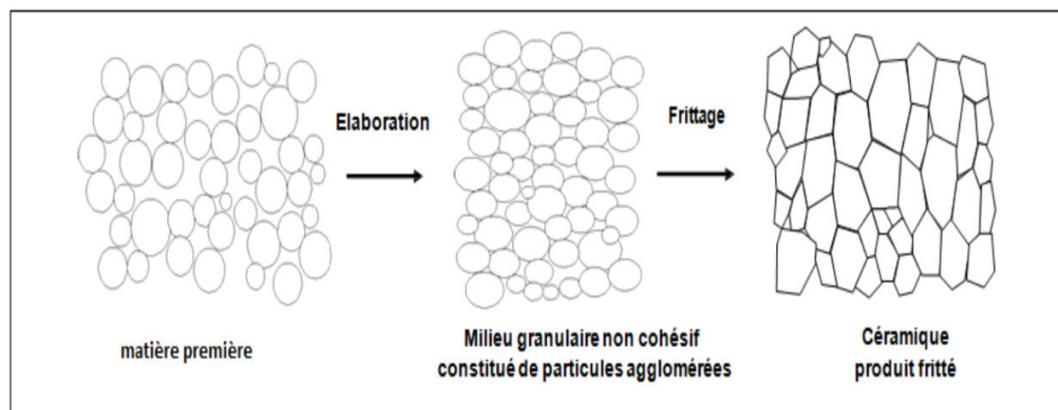
homogénéiser la pression lors de cette mise en forme, et augmenter la tenue en crue de la pastille. Il est en général incorporé dans la poudre en petite quantité, sa combustion entraînant une certaine porosité [6, 9].



**Figure II.2.** Illustration et image de la presse uni axiale à froid utilisée pour le compactage de la poudre.

### - Le frittage

Le frittage est l'ultime étape du cycle d'élaboration du matériau céramique. Il peut être défini comme la consolidation par action de la chaleur d'une agglomération granulaire plus ou moins compacte, avec ou sans fusion d'un ou plusieurs de ses constituants comme le montre la figure II.3 [9, 10]. Ces transferts de la matière auront donc tendance à faire converger les surfaces entre les grains qui sont en tension, soit depuis la surface des grains, soit depuis le joint de grains [6].



**Figure II.3.** Représentation schématisques du processus de fabrication de la céramique.

Dans le frittage, on distingue trois étapes principales qui se produisent pendant la montée

en température et le palier de frittage. A basse température, dans un premier temps il se produit un réarrangement des particules favorisées par des contraintes internes en présence d'une phase liquide qui se collent entre elles en développant des zones de raccordement. A plus haute température, il y a densification et élimination des porosités inter-granulaires. Par suite, les grains grossissent et les porosités fermées sont progressivement éliminées. Dans les deux dernières phases du frittage, on constate une prédominance des phénomènes de diffusion en volume et aux joints de grain [6].

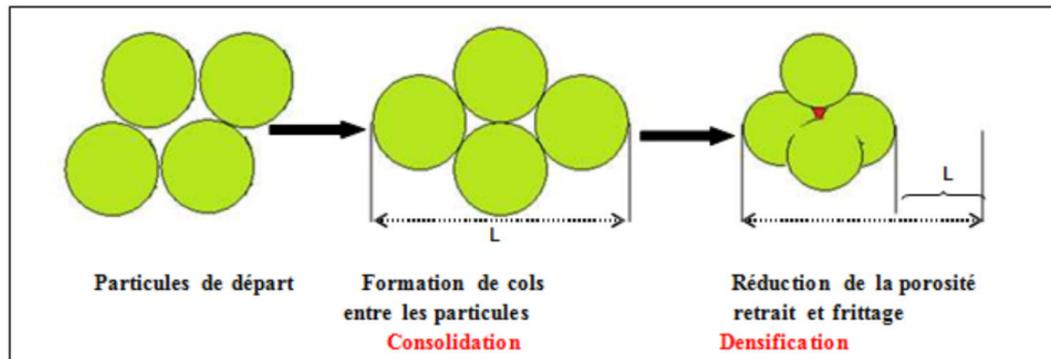


Figure II.4. Réactions physico-chimiques au sein du matériau.

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

Finalement concernant cette phase de frittage dans la préparation de la céramique, les différents paramètres influençant la qualité de la céramique doivent être optimisés. Ces paramètres sont la granulométrie de la poudre de départ, les additifs, l'état d'agglomération, la pression de compactage, le cycle de température (vitesse de montée, température et durée du palier), et l'atmosphère du frittage [11].

### III Les méthodes de caractérisation

#### III.1 La diffraction des Rayons X

Cette analyse permet d'obtenir un certain nombre d'information sur les caractéristiques structurales telles que les phases en présence, leur proportion et leur structure cristalline. Le

terme poudre signifie simplement que le faisceau incident tombe sur un ensemble de cristallites, orientées aléatoirement, suffisamment nombreuses pour que toutes les orientations soient réalisées. L'échantillon est plan, son plan de référence passe par l'axe du diffractomètre et peut tourner autour de cet axe à une vitesse angulaire constante et réglable  $\omega$ . La fente (F) d'entrée d'un compteur se déplace sur le cercle (c) à une vitesse  $2\omega$ .

Les mouvements sont réglés de telle façon que si l'angle d'incidence du faisceau sur l'échantillon est nul, la source (S), l'axe (C) et la fente (F) se trouvent rigoureusement dans le plan de référence SCP du diffractomètre, lorsque l'échantillon se présente sous l'angle d'incidence  $\omega$ , la fente du détecteur se trouve donc en position  $2\theta$  [12, 13]. Lorsque l'angle d'incidence  $\theta$  correspond à un angle de Bragg pour la longueur d'onde fixée, on enregistre un pic de diffraction dont on mesure l'intensité. La méthode de poudre fournit une série de couples  $(\theta, I)$ , la longueur d'onde étant connue, on peut donc convertir directement l'angle  $\theta$  en distance inter réticulaire [14] par la formule suivante :

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

$\lambda$  : Longueur d'onde du faisceau de rayons X incident.

$n$  : Nombre entier.

$\theta$  : Angle de diffraction.

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

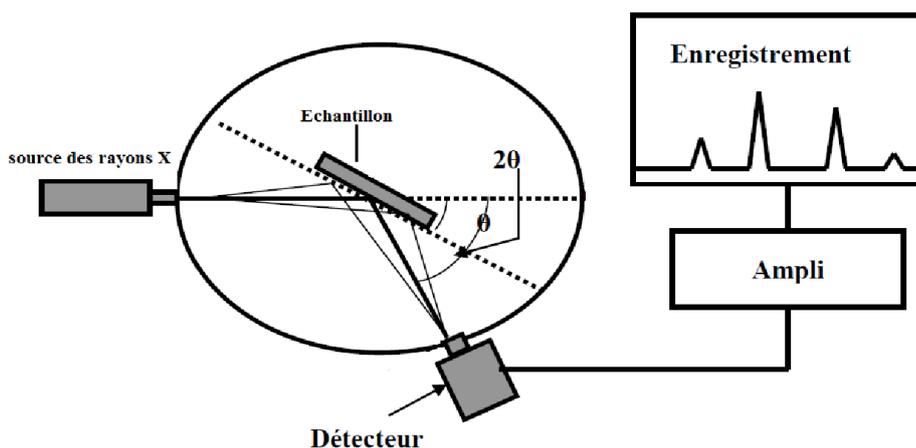


Figure II.5. Plan simple de DRX.

Dans la Figure II.5, Le rayon diffracté est transmis sous forme de signal qui est amplifié et enregistré sous Forme d'un diagramme  $I = f(2\theta)$ .

### III.1.1 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 profiles des raies seront mesurés à l'aide d'un system automatique de comptage point par point avec un pas de  $0.02^\circ$  pendant un temps de comptage de 2 secondes sur un domine angulaire sur un domaine angulaire compris entre  $10^\circ$ - $90^\circ$ .



**Figure II.6.** Diffractomètre BRUKER-AXS type D8 ADVANCE.

## IV Spectrométrie Infrarouge FTIR (Fourier Transformed Infrared Spectroscopy)

La spectrométrie IR est une technique de caractérisation q'étude des phénomènes d'absorption en infrarouge dans les solides inorganiques, permet d'identifier certains groupements ainsi donne des informations structurales à partir de leurs propriétés vibrationnelles. En effet, le rayonnement infrarouge excite des modes de vibration (déformation, élongation) spécifiques et caractéristiques des liaisons chimiques, la comparaison entre le rayonnement incident et celui transmis par l'échantillon permet de déterminer les espèces chimiques qu'il contient[15].



**Figure II.7.** Vue générale de spectromètre infrarouge.

## V 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 statistique des différentes taille de grains dans l'ensemble étudié.

### V.1 Principe de fonctionnement

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

- 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.

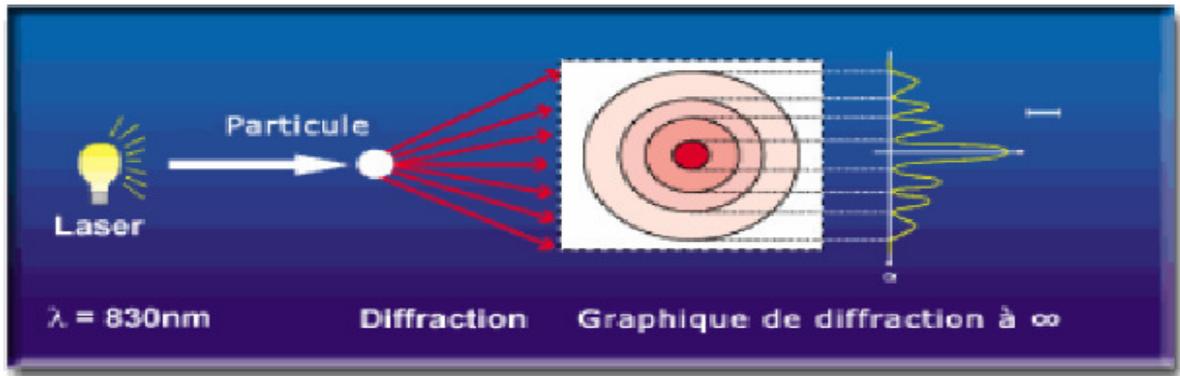


Figure II.8. Schéma de granulométrie laser.

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.8)

## V.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  $\mu\text{m}$  ( Figure II.9).



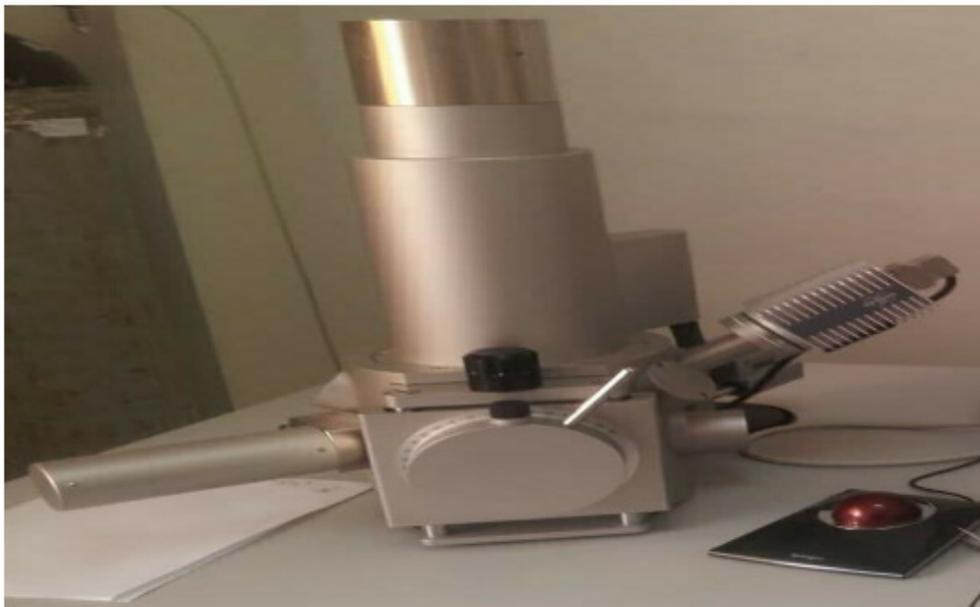
Figure II.9. granulomètre laser Malvern Mastersizer 2000/3000.

### V.3 L'analyse des courbes granulométriques

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 [16].

## VI Analyse par MEB

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



**Figure II.10.** Le microscope électronique à balayage de type TESCAN (VEG A3).

### VI.1 Principe d'obtention des micrographes

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

de ce point dépend de l'intensité du signal détecté, et sa position sur l'écran correspond à celle du point frappé par le faisceau d'électrons [17, 18] (Figure II.11).

La figure II.11 est une coupe schématique d'un microscope électronique à balayage. L'ensemble des éléments permettant d'obtenir un faisceau d'électrons focalisé au niveau de l'échantillon constitue la colonne électronique [19].

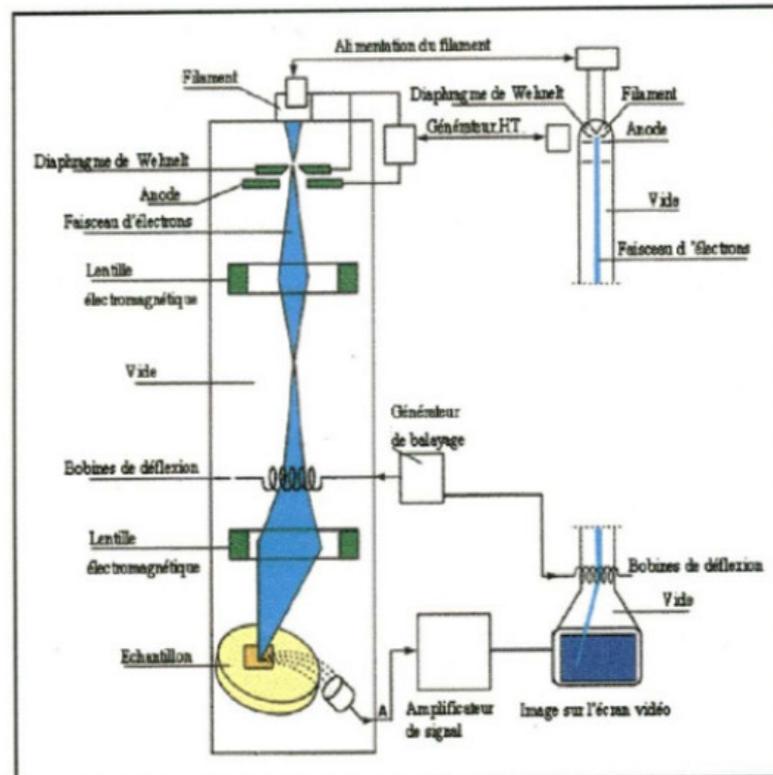


Figure II.11. Schéma du MEB.

## VII Mesure de la densité

L'étude de la densité est nécessaire afin d'optimiser la température de frittage optimale. La qualité du matériau augmente avec l'augmentation de la densité et celle-ci augmente avec l'augmentation de la température de frittage [20]. La température optimale de frittage est déterminée à partir du diagramme de la densité en fonction de la température,  $p = f(T)$ . La densité maximale correspond au produit de meilleure qualité. La densité des pastilles frittées est déterminée à partir des mesures géométriques (diamètre et épaisseur) sur chaque pastille frittée à différentes températures (1100 °C, 1150 °C et 1200 °C), à l'aide d'une pied à coulisse.

La densité ( $d$ ) est calculée par la formule :

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

Où

$m$  : Masse du pastille (g).

$\theta$  : Diamètre du pastille (cm).

$e$  : Epaisseur du pastille (cm).

## VIII Mesure de la porosité

Les propriétés mécaniques des céramiques sont influencées par la porosité, donc l'intérêt de l'étude de la porosité c'est d'aboutir à des échantillons de céramiques moins poreux, présentant des bonnes propriétés mécaniques.

La porosité est calculée comme suit :

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

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

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

---

# Bibliographie

- [1] **L. Smart et E. Moore**. Introduction à la chimie du solide, 107, Masson, Paris, (1997).
- [2] **P. Boch**, Matériau et processus céramiques, 143, Hermès science Europe LTD, (2001).
- [3] **B. Guiffard**, Thèse de doctorat. Lyon (1999).
- [4] **B. V. HIREMATH, A. I. KINGON and J. V. BIGGERS**, Reaction sequence in the formation Lead Zirconate-Lead Titanate solid solution, J. Am. Ceram. Soc. 66, p 790-793, (1983).
- [5] **T. OHNO, M. TAKAHASHI and N. TSUBOUCHI**, Perovskite formation process in  $Pb(Ti, Zr)O_3$  Ceramics containing  $SiO_2$ , Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, Vol 20, No5, p154 – 160, (1973).
- [6] **B. Guiffard**, Elaboration et caractérisation des céramiques ferroélectriques de type PZT fluorés, Thèse doct, INSA de Lyon (1999).
- [7] **Abdehadi aydi**, « Elaboration et caractérisation diélectriques de céramique ferroélectrique et/ou relaxeur de formule  $SnO_3 - NaNbO_3$  (M=Ba, Ca), de doctorat, université Bordeaux 1, (2005).
- [8] **A. Elmsbahi**, Elaboration par voie sol-gel et Etude Physico-chimique et diélectrique de  $PbTiO_3$  Dopé au calcium et au lanthane. Thèse doct, Université Sidi Mohamed Ben Abdellah Fès (2006).
- [9] **G. Shirane, R. Nathans, O. Steinsvoll and H.A.**, Alperin. Phys. Rev. Lett 15 (1965)
- [10] **E. C. Subbarao**, Ferroelectrics, Vol 5, p. 267 (1973).
- [11] **J. Vasalek**, Phys. Rev, Vol 17, p. 475 (1921).
- [12] **L. Ben Amors**, Détermination des propriétés diélectriques et piélectriques des céramiques :  $xPbZrO_{3-y}PbTiO_{3-z}Pb(Fe_{1/5}, Ni_{1/5}, Nb_{3/5})O_3$ , Thèse de Magister. Université de Biskra(2005).
- [13] **J. P. Eberhart**, Analyse structurale et chimique des matériaux, Dunod, Paris, (1997).

- [14] **J. L. Martin and A. George**, Caractérisation expérimentale des matériaux II, presses polytechniques et universitaires Romandes, (1998)
- [15] **L. E. Depero, L. Sangaletti, F. Parmigiani, E. Giulotto and L. Rollandi**, Structural modeling based on the oxygen sublattice features in the Perovskite family, Material Research Society Symposium -Proceedings, Vol 453, (1997)461-466.
- [16] **Saouli Fatima**, Synthèse et caractérisation d'un matériau de structure pérovskite à base de Lanthane. Mémoire de master Université Mohamed Khider-Biskra 2012.
- [17] **J. P. Eberhart**, Analyse structurale et chimique des matériaux, Dunod (Paris- France), 1997
- [18] **J. Lynch**, Analyse Physico-Chimique des catalyseurs industriels : Manuel pratique de caractérisation (Cambridge), 2001, pp.133- 136
- [19] **Z. NECIRA**, Etude structurale et physique des céramiques à base d'oxyde de type PZT, Thèse de Magister, Université de Biskra (2005).
- [20] **R. Makhloof**, Thèse de Magister, Université de Biskra(2000).

Etude structurale d'une solution solide



## I Introduction

Après la présentation des méthodes principales d'élaboration et de caractérisation des Céramiques dans le chapitre précédent. Dans ce chapitre nous exposerons les protocoles expérimentaux de synthèse de la phase pérovskite et aux caractérisations structurales de la solution solide ( $Na_{0.5}Bi_{0.5}$ )[ $(Ti_{0.8}Zr_{0.2})_{1-x}(Ni_{1/3}, Sb_{2/3})_x$ ] $O_3$  par l'intermédiaire de diffraction des rayons X, l'infrarouge FTIR , MEB et la granulométrie laser.

Les mesures des propriétés piézoélectrique des matériaux céramique de type BZNT demandent une préparation spéciale qui permet d'obtenir des échantillons denses, homogènes, dépourvus de cassures et présentant des faces bien lisses. Plusieurs paramètres peuvent intervenir sur la modification des séquences réactionnelles, on citera les plus importants :

- La nature des produits de départ [1, 2].
- Les caractéristiques des produits de départ (Morphologie, taille des grains et leur distribution, Structure)[3].
- Les conditions de traitement thermique (Vitesse d'échauffement, Temps de maintien).
- L'addition des différents dopants [4, 5, 6].

## II Synthèse

### II.1 les produits de départ

On a utilisée la méthode céramique (synthèse par voie solide) pour préparer la solution solide ( $Na_{0.5}Bi_{0.5}$ )[ $(Ti_{0.8}Zr_{0.2})_{1-x}(Ni_{1/3}, Sb_{2/3})_x$ ] $O_3$  Dans notre étude les céramiques de type BNT ont été synthétisées à partir d'un mélange d'oxydes. Les composés de départ sont des produits commerciaux :  $Na_2CO_3$  ,  $Bi_2O_3$ ,  $TiO_2$  ,  $ZrO_2$ ,  $NiO$ ,  $Sb_2O_3$  . Le tableau ce dessous résume les caractéristiques des produits de départ.

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

Produits de départ	Degré de Pureté (%)	Masse molaire (g/mole)	Les ions
$Na_2CO_3$	99.8	105.99	$Na^+$
$Bi_2O_3$	99	465.95	$Bi^{3+}$
$TiO_2$	98.0	79.88	$Ti^{4+}$
$ZrO_2$	99.9	123.22	$Zr^{4+}$
$NiO$	99	74.71	$Ni^{2+}$
$Sb_2O_3$	97	291.41	$Sb^{3+}$

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

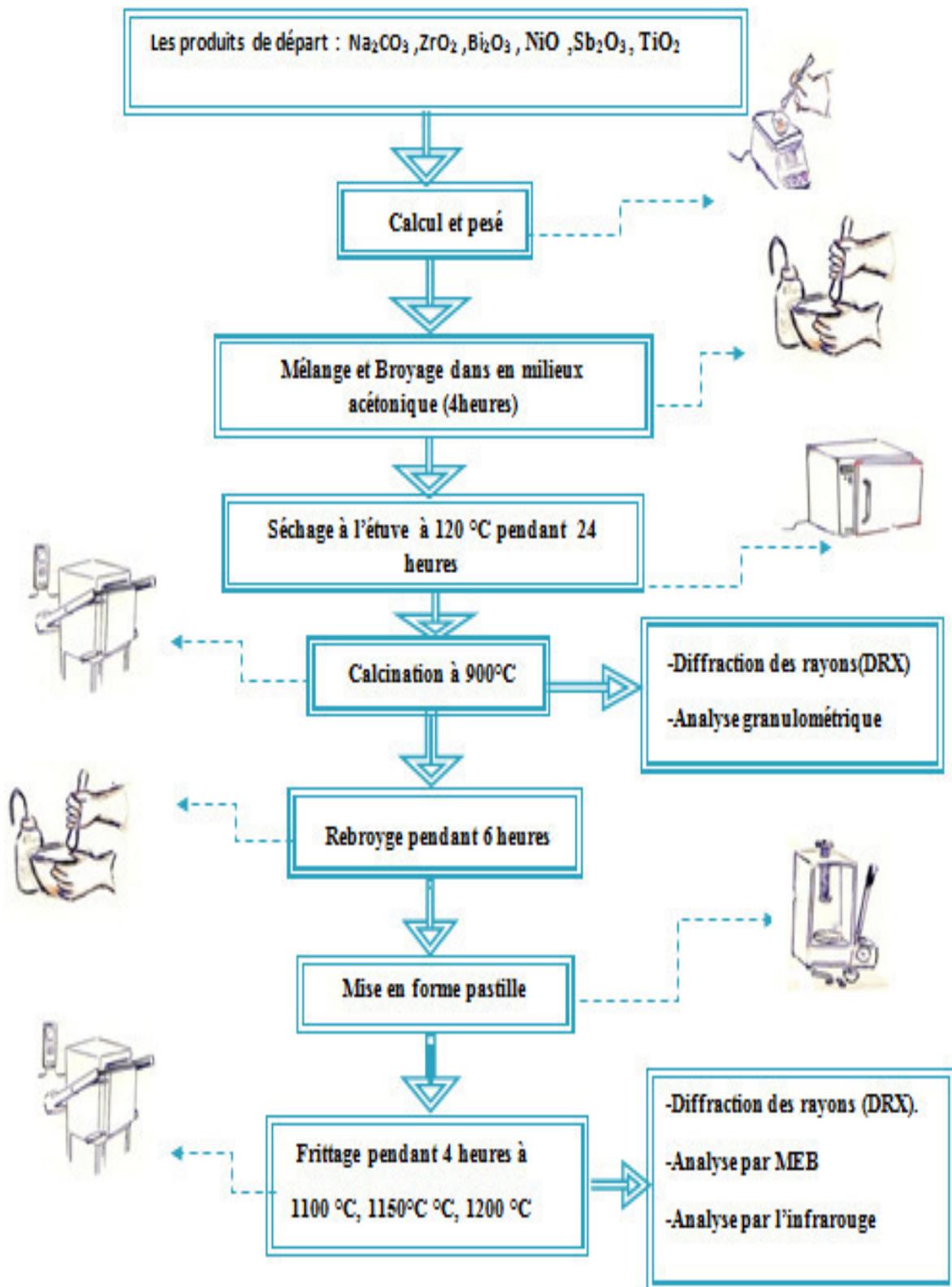


Figure III.1. Les étapes de préparation et de caractérisation de la solution solide.

## II.2 Préparation des échantillons

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

- **mélange :**

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



**Figure III.2.** Balance électronique.

En suite le mélange des Oxydes appelés aussi précurseurs est broyé en milieu acétonique dans un mortier en porcelaine pendant six heures de temps (Figure III.3). Cette opération a pour but de favoriser l'homogénéité du mélange pour obtenir une poudre de granulométrie la plus fine possible. Le choix de l'acétone est basé sur son point d'évaporation basse, ce qui facilite le séchage, et assure qu'il ne réagit pas avec aucun produit du mélange.



**Figure III.3.** Mélange et Broyage des échantillons dans un mortier.

Cette poudre est en suite placée dans une étuve à 120°C durant 24 h afin d'éliminer l'acétone (Figure III.4).



**Figure III.4.** séchage à l'étuve.

■ **Calcination :**

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

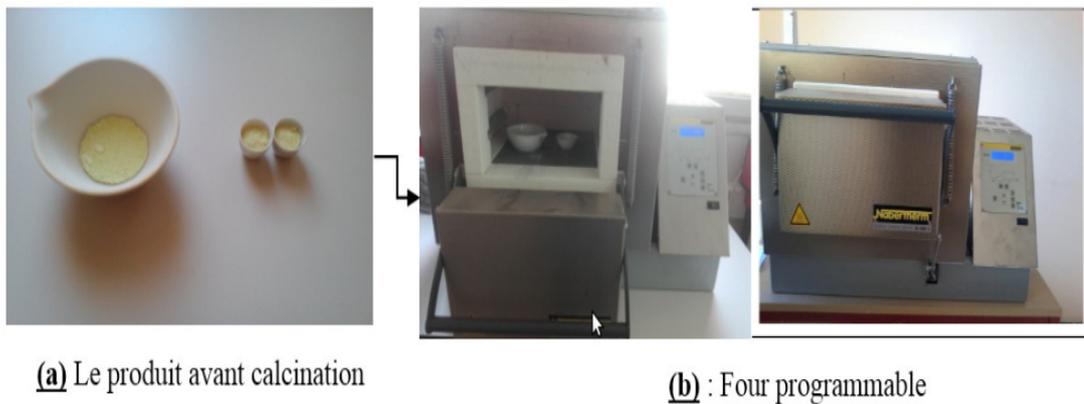


Figure III.5. Poudre Calcinée dans un four programmable.

On note que le cycle thermique de calcination de la solution solide broyée est mentionné dans la (Figure III.6) suivante.

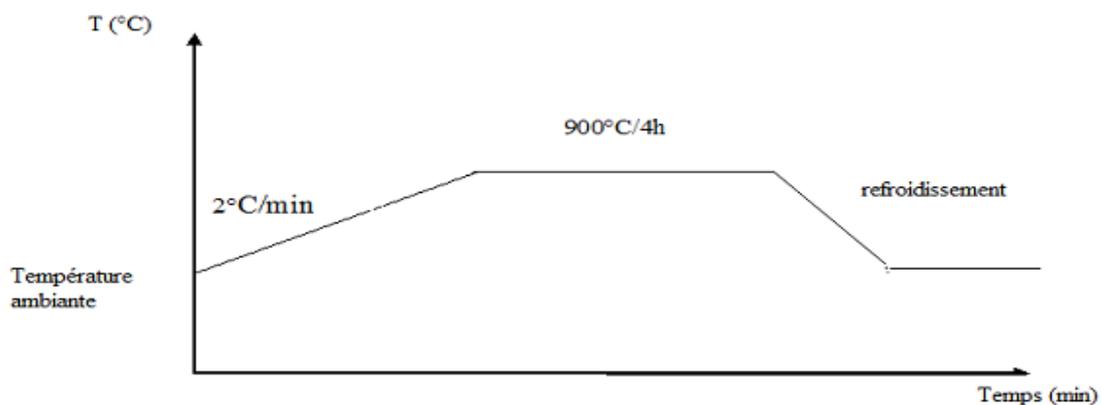


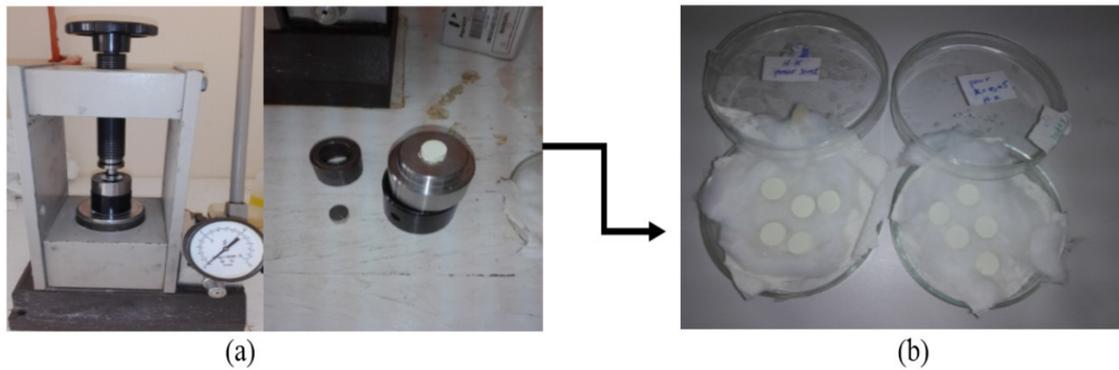
Figure III.6. Cycle thermique de calcination.

■ **Rebroyage :**

Ce broyage est réalisé dans les mêmes conditions de premier broyage, la seule différence est pendant 6 heures.

■ **Mise en forme :**

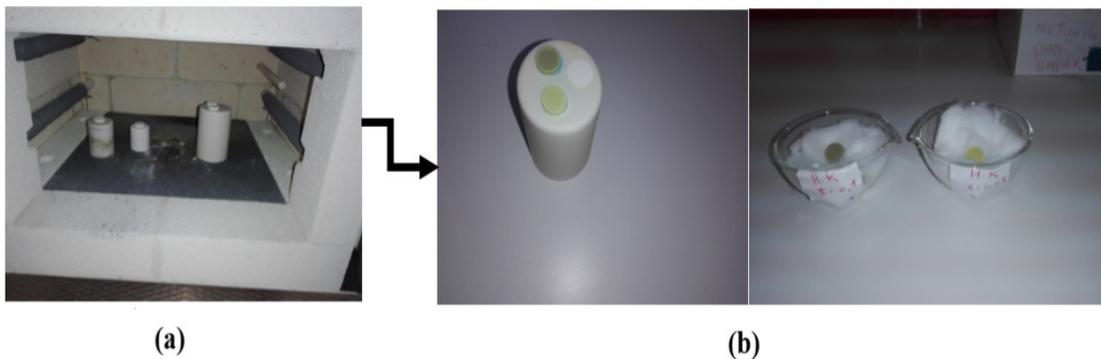
La mise en forme a été réalisée par pressage uni-axial (figure III.7) de nos poudres ayant une masse de 1.5 g pour former des pastilles. Le cycle de pressage se résume en une montée contrôlée en pression jusqu'à  $3000\text{kg}/\text{cm}^2$



**Figure III.7.** (a) : La presse utilisée pour la préparation des pastilles, (b) : Les échantillons sous forme Pastilles avant le frittage.

- **Frittage** : Nos céramiques sont frittées dans un creuset en alumine à différentes températures 1100°C, 1150°C, 1200°C, par frittage naturel sous air.

Une montée en température à une vitesse de 2°/min jusqu'à la température définie, suivi d'un palier de 4 heures, puis descente jusqu'à l'ambiante.



**Figure III.8.** (a) : Dispositif de frittage, (b) : Les échantillons après le frittage.

## III Résultats et discussions

### III.1 Caractérisation des poudres BNT Calcinées

Les résultats de la diffraction des rayons X pour deux compositions calcinées à 900 °C, sont illustrés dans les Figure III.9 III.10 On observe qu'on ne trouve pas une grande différence entre les deux spectres et que phase présente dans les deux compositions est la phase pérovskite avec l'apparition d'un pic très faible qui correspond à Bismithe titanate oxyde ( $Bi_4Ti_3O_{12}$ ) de fiche ASTM 01-089-7503 d'après le logiciel X'Pert highScor.

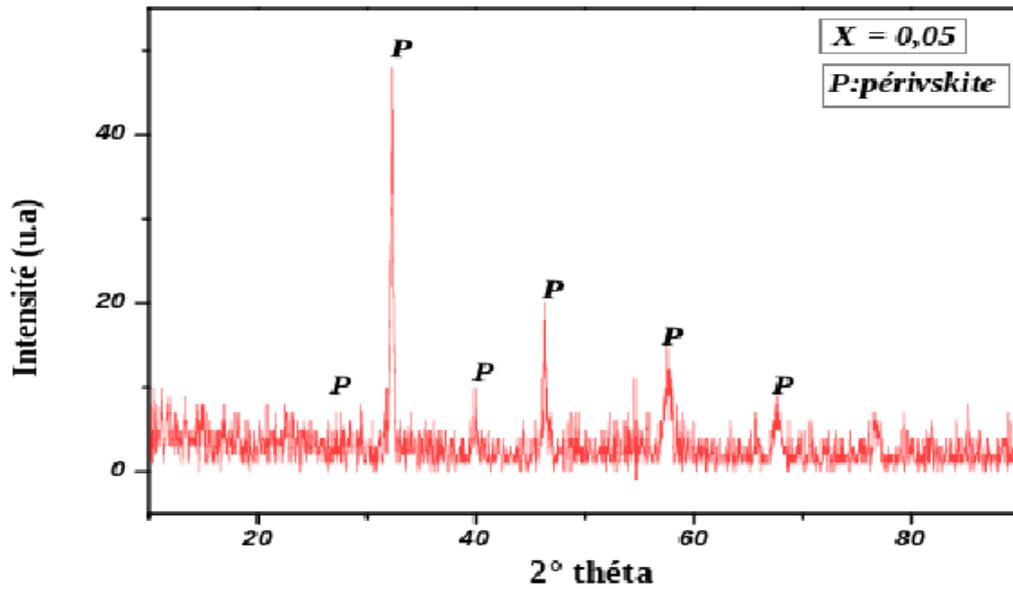


Figure III.9. Diffractogramme de la composition X=0.05 calcinée à 900°C.

On remarque sur le spectre de l'échantillon N°1 la présence de beaucoup de bruits de fonds et cela peut être dû à un temps d'enregistrement très court.

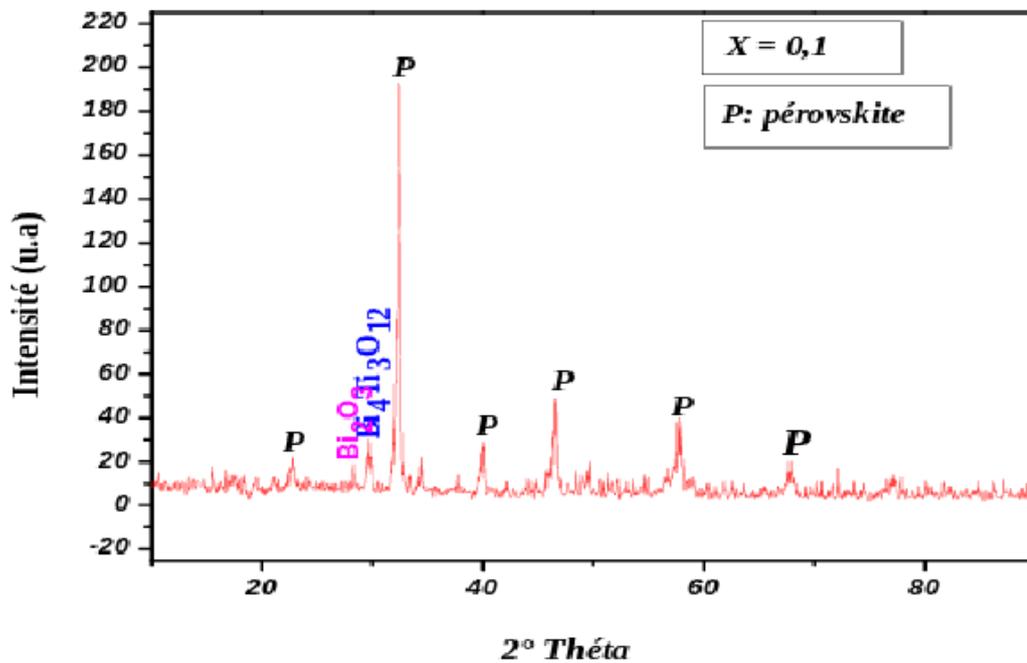


Figure III.10. Diffractogramme de la composition X=0.1 calcinée à 900°C.

### III.2 Caractérisation des poudres BNT frittées

Les résultats des rayons X concernant les deux échantillons frittés à 1200°C sont illustrés Sur la figure suivante III.11, III.12. Dans les intervalles angulaires  $2\theta$  : [21-22], [44-46] et [56-57] on observe les pics correspondants à la phase pérovskite et elles sont aussi d'une symétrie tétragonale. La présence de la phase secondaire très faible qui correspond à Bismithe titanate oxyde ( $Bi_4Ti_3O_{12}$ ) de fiche ASTM 01-089-7503 et et un pic négligeable de l'oxyde  $Bi_2O_3$  de fiche ASTM 00-052-1007 d'après le l'ogiciel X'Pert hisghScor

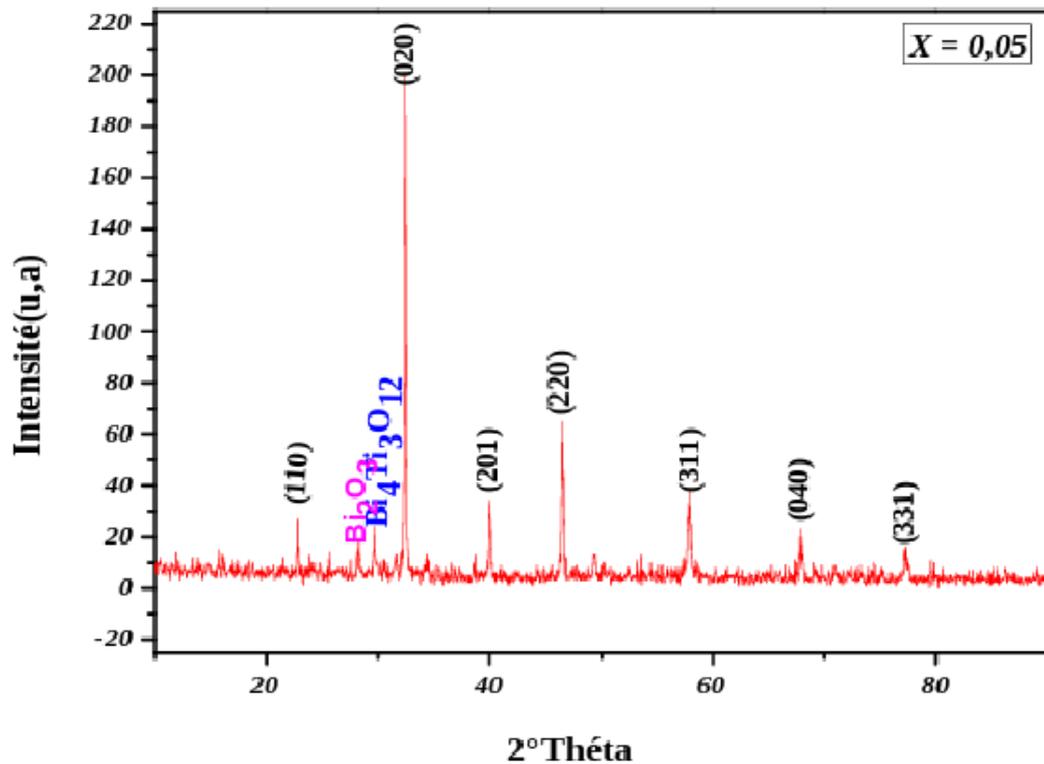


Figure III.11. Diffractogramme de la composition X=0.05 frittée à 1200°C.

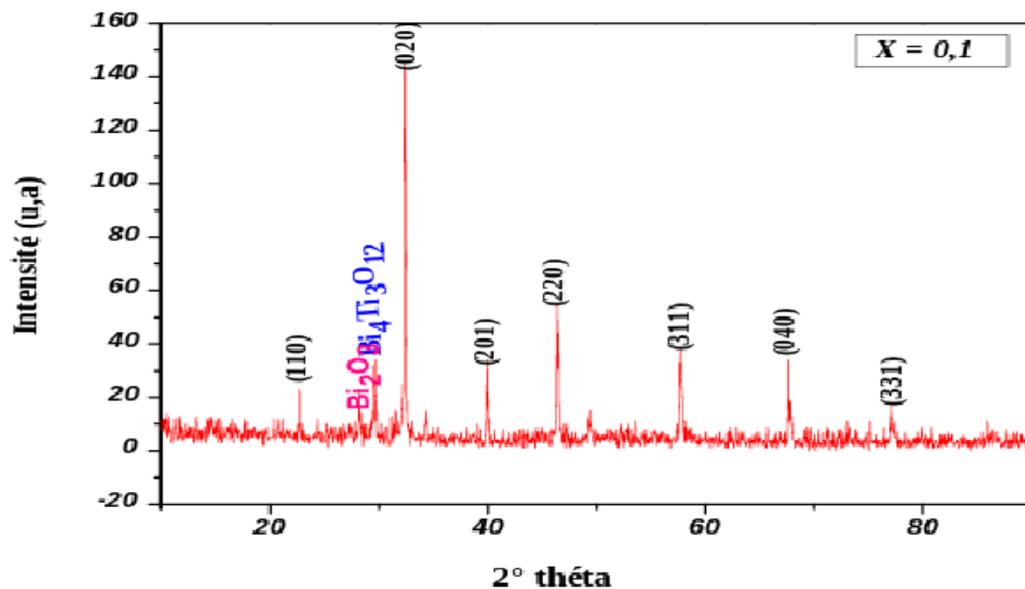


Figure III.12. Diffractogramme de la composition X=0.1 frittée à 1200°C.

### III.3 Evolution des paramètres de maille en fonction de la composition

Dans la phase tétragonale on sait que  $\alpha = \beta = \lambda$  et  $a = b \neq c$  selon le logiciel celrf nous pouvons calculer les paramètres de maille.

Le tableau ci-dessous résume ces paramètres, et le volume pour chaque échantillon.

TABLE III.2: Les paramètres de maille pour les deux échantillons

X	Système Tétragonale			
	a = b	c	$\alpha = \beta = \gamma(^{\circ})$	Volume de maille( $\text{\AA}^3$ )
0.05	5.5139	3.9233	90	119.28
0.1	5.5287	3.9131	90	116.26

### III.4 Caractérisation de la morphologique des céramiques NBTZSN

#### III.4.1 La densité

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

a) **Variation de la densité en fonction de la température de frittage :**

La figure III.13 montre l'évolution de la densité des échantillons en fonction de la température de frittage, il est clair d'après cette figure que la densité des échantillons est maximale à une température de frittage égale à 1200°C.

La croissance de la densité signifie qu'on a une structure compacte cela veut dire un volume de maille plus petit et une décroissance du nombre et de dimension des pores.

A noter que la détermination de la température de frittage optimale est gouvernée par plusieurs facteurs comme : les dopants, la vitesse de frittage.

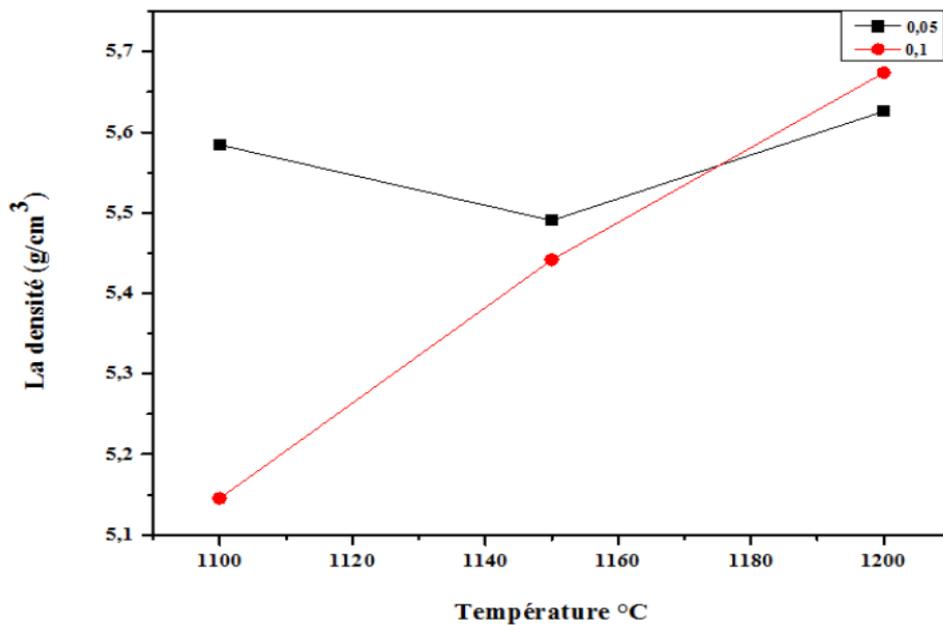


Figure III.13. Evolution de la densité en fonction de température de frittage.

b) **Variation de la densité en fonction de la composition x :**

La figure III.14 montre l'évolution de la densité des échantillons en fonction de la composition pour la température de frittage optimale, il est clair d'après cette figure que la densité des échantillons est maximale pour la composition  $x=0.1$

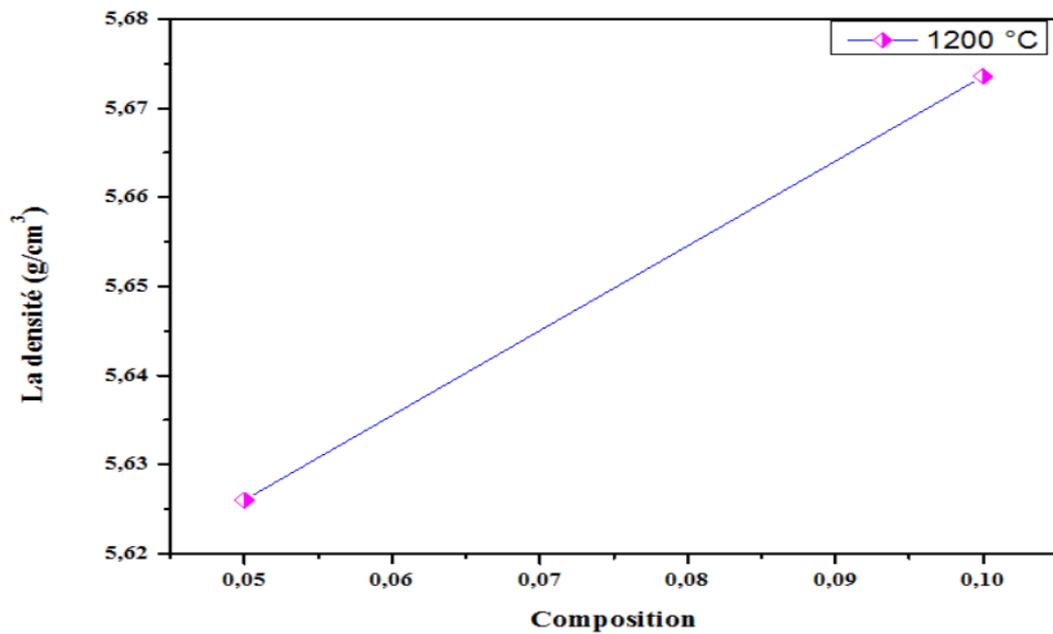


Figure III.14. Evolution de la densité en fonction de composition.

### III.4.2 La porosité

#### a) Variation de la porosité en fonction de la température de frittage

Le suivi de la variation de la porosité en fonction de la température de frittage pour tous les échantillons est rapporté sur la courbe de la Figure III.15

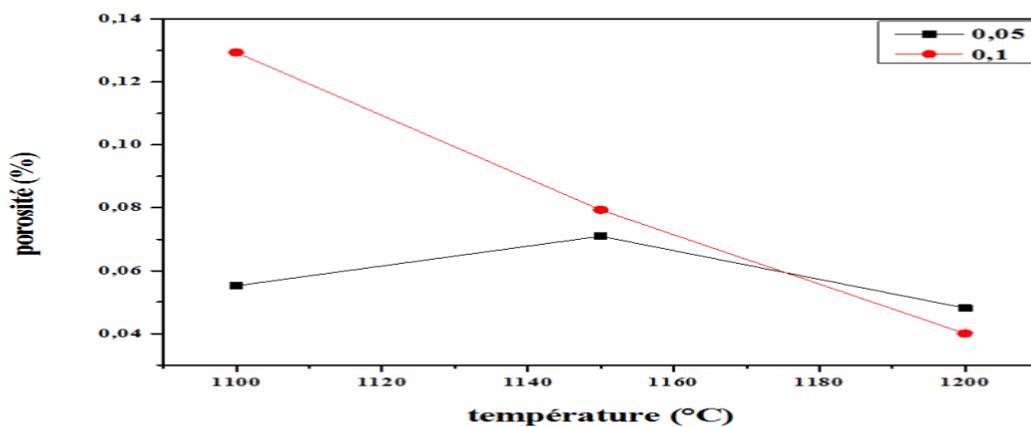


Figure III.15. Evolution de la porosité en fonction de la température de frittage.

#### b) Variation de la porosité en fonction de compositions

Le suivi de la variation de la porosité en fonction de compositions pour tous les échantillons est rapporté sur la courbe de la Figure III.16.

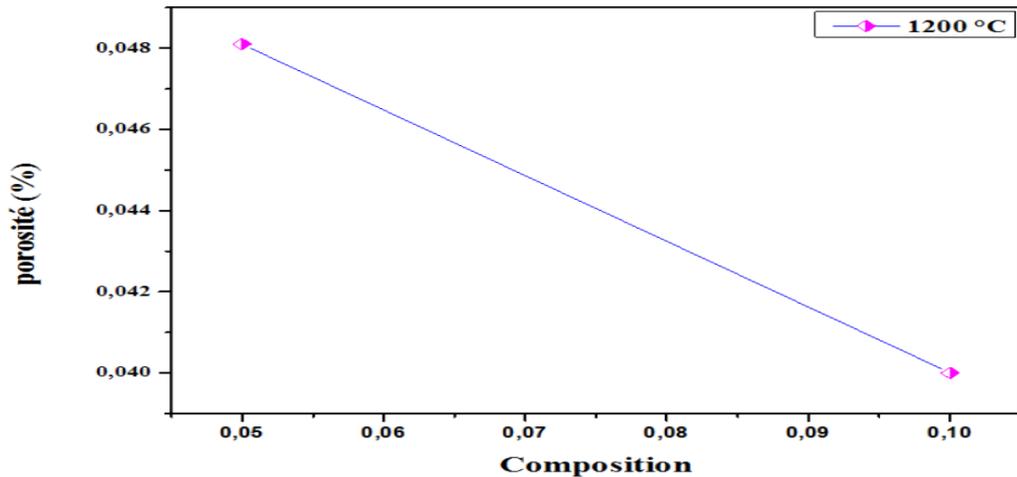


Figure III.16. Evolution de la porosité en fonction de la composition.

Nous constatons que l'allure de la courbe de la porosité est l'inverse de celle de la densité. La porosité diminue lorsque la concentration de x augmente jusqu'à atteindre une valeur minimale.

### III.5 Analyse granulométrique

Les mesures granulométriques sont effectuées en voie liquide. La poudre est mise en suspension dans 600 ml d'eau en ajoutant d'hexamétaphosphate de sodium (dispersant) et est dispersée par ultrasons pendant 15 minutes. L'analyse granulométrique des poudres de BNT pour les différentes compositions après calcination à la température 900 °C et après frittage à la température 1200 °C sont donnée ci dessous :

#### III.5.1 Analyse granulométrique après la calcination à 900°C

a) Echa N°1 pour X=0.05

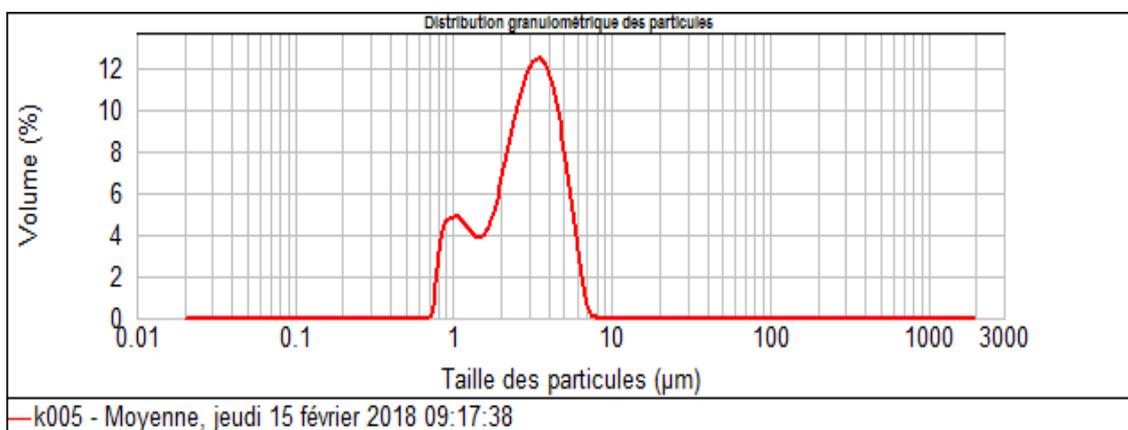


Figure III.17. Distribution granulométrique des particules d'échantillon calciné pour X=0.05.

b) Echa N°2 Pour X=0.1

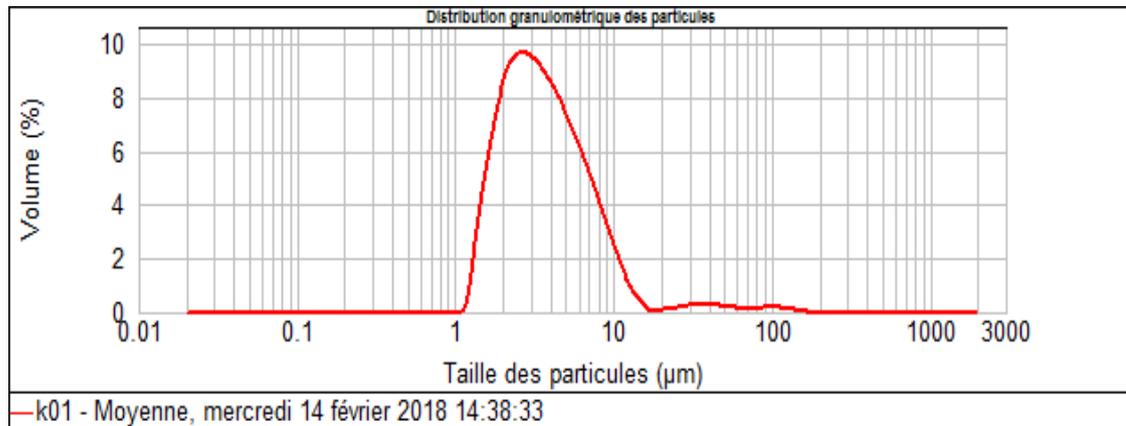


Figure III.18. Distribution granulométrique des particules d'échantillon calciné pour X=0.1.

Les figures III.17 et III.18 présentent la variation de la taille moyenne des particules pour les deux composés. On remarque d'après cette figure la première observation sur l'allure de courbe granulométrique pour la composition N°1 présentent deux populations qui se confondent. L'intervalle granulométrique de ces poudres se situe entre 0.9 et environ 10µm. par contre l'échantillon N°2 présentent une seule population entre l'intervalle granulométrique de ces poudres se situe entre 1µm et environ 10µm qui peut être expliquée par l'homogénéité et l'uniformité des grains réarrangés à haute température.

TABLE III.3: La taille moyenne des grains

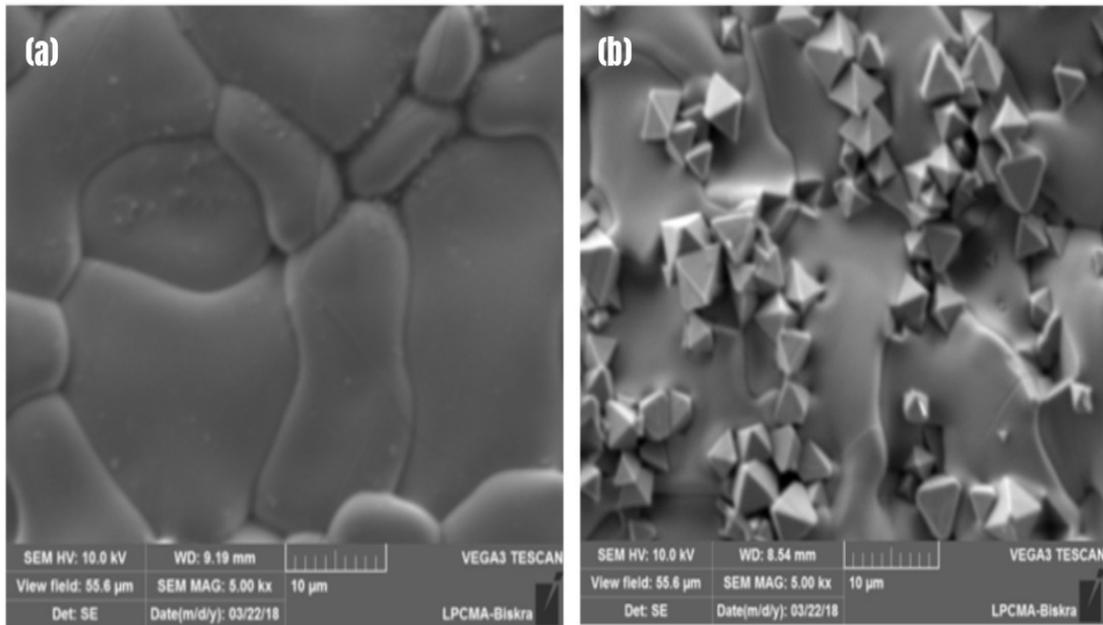
Température °C	Echantillon	Taille moyenne de particule d(0.5) (µm)
900°C	N°1	2.915 µm
	N°2	3.430 µm

### III.6 Microscopie électronique à balayage (MEB)

■ Taille des grains

La microscopie électronique à balayage apporte des informations sur la forme et la taille des grains. Cette technique permet d'estimer la distribution granulométrique, la taille moyenne des grains après frittage et d'évaluer qualitativement la présence ou l'absence de porosité. La figure III.19 présente les photographies prises par le microscope électronique à balayage (MEB) pour les compositions dopée par (Ni, Sb) à la température de frittage 1200°C.

A première vue, les échantillons présentent deux phases. La phase pérovskite et la phase pyrochlore qui sont identifiables par leur forme pyramidale [7]. La taille moyenne des grains démunie avec l'augmentation de la composition de ( $15.99 \mu m$ ) pour la composition avec  $x=0.05$  et de ( $13.58 \mu m$ ) pour  $x=0.1$  pour former une solution plus dense (taille moyenne plus grande et distribution granulométrique plus large) et donc non poreuse.



**Figure III.19.** Les photographies des composition dopées par (Ni, Sb) à la température de frittage  $1200^{\circ}C$  pour les deux compositions ((a) pour  $x=0.05$ , (b) pour  $x=0.1$ )

### III.7 Analyse par infrarouge FTIR

L'étude des phénomènes d'absorption en infrarouge permet d'identifier certains groupements et la température de formation de la solution solide BNT.

L'analyse de la poudre qui a été conditionné sous forme de pastille de KBr (environ 1 mg d'échantillon et de 200 mg de KBr) traité de température ambiante les longueurs d'ondes étudiées dans cette appareil sont comprises entre  $4000 \text{ cm}^{-1}$  et  $500 \text{ cm}^{-1}$ .

Les échantillons de la solution solide qui frittée à température  $1200^{\circ}C$ , pendant 4h donnent les spectres suivants :

- On observe une bande aux alentours de  $3435 \text{ cm}^{-1}$  peut être attribué à la bande de vibration de l'eau (O-H) l'intensité de cette bande est démunie avec l'augmentation de la température de frittage.
- La présence de la bande d'absorption à  $1392 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée à des espèces de surface carbonatées, présentés à la surface de la pastille . L'origine de cette contamination est

probablement la pollution en hydrocarbures de l'atmosphère.

- Il y avait deux autres bandes d'absorption distinctes à  $544\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_2$ ),  $618\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ) observées. Ces bandes d'absorption ressemblent aux observations FTIR rapportées des céramiques PZT. Dans les structures pérovskites, l'octaèdre  $TiO_6$  est responsable de deux modes de vibration distincts : l'un à  $544\text{ cm}^{-1}$  attribué à la vibration de flexion et l'autre à  $618\text{ cm}^{-1}$  dû à l'étirement des octaèdres.

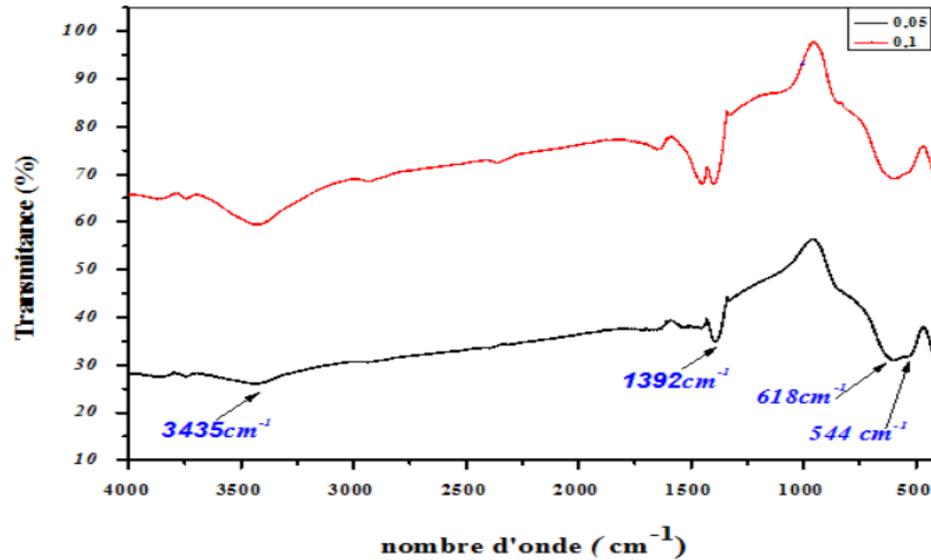


Figure III.20. Spectre d'absorption IR pour les différentes compositions frittées à  $1200^\circ\text{C}$

---

# Bibliographie

- [1] **B. V. Hiremath, A. I. Kingon, J. V. Biggers**, Réaction sequence in the formation of lead zirconate -lead titanate solid solution : role of raw materials, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 66, N° 11, 1983.
- [2] **S. Venkataramani and J.V. Biggers**, Reactivity of zirconia in calcining of lead zirconate lead titanate compositions prepared from mixed oxides. Ceramic bulletin. Vol. 59, N° 4, 1980.
- [3] **A. I. Kingon, Pj. Terblanché and J. B. Clark**, Effect of reactant dispersion on formation of PZT solid solutions, ceramics international, Vol. 8, N° 3, 1982 .
- [4] **A. Boutarfaia**, étude de la ligne de transition de phase de la céramique de type Zirconate-Titanate de Plomb notée PZT dans le système : $xPbZrO_{3-y}PbTiO_{3-z}Pb(Fe_{0.2}Ni_{0.2}Sb_{0.6})O_3$  ,Thèse de Magister, Constantine (1992).
- [5] **C. Boudaren**,  $xPbZrO_{3-y}PbTiO_{3-z}Pb(Fe_{0.2}Ni_{0.2}Ta_{0.6})O_3$ , Thèse de Magister, Constantine(1992).
- [6] **C. benhamideche**, Synthèse et étude de la coexistence des phases tétraonalerohmbohédrade de la solution de Zirconate-Titanate de Plomb par diffraction des Rayons X, Thèse de Magister, Constantine (1998).
- [7] **M. Ghasemifard , S. M. Hosseini , M.M. Bagheri-Mohagheghi, N. Shahtahmasbi**,Structure comparison of PMN-PT and PMN-PZT nanocrystal prepared by gel-combustion method at optimized temperatures, Physica E41(2009)1701-1706

## 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 piézo-électriques remarquables et leurs couts très bas. Il s'agit ici, d'élaborer des matériaux céramiques  $(Na_{0.5}Bi_{0.5})[(Ti_{0.8}Zr_{0.2})_{1-x}(Ni_{1/3}, Sb_{2/3})_x]O_3$  afin d'obtenir des matériaux piézoélectriques exempts de plomb susceptibles de remplacer le PZT. Les poudres du composé étudié ont été réalisées par réaction à l'état solide de  $ZrO_2$ ;  $Sb_2O_3$ ;  $NiO$ ,  $Na_2CO_3$ ;  $Bi_2O_3$ ;  $TiO_2$ .

Un traitement thermique a été appliqué sur ces compositions à température de calcination **900°C**, avec une vitesse de chauffage **2°C/min** et un temps de maintien **4h**.

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

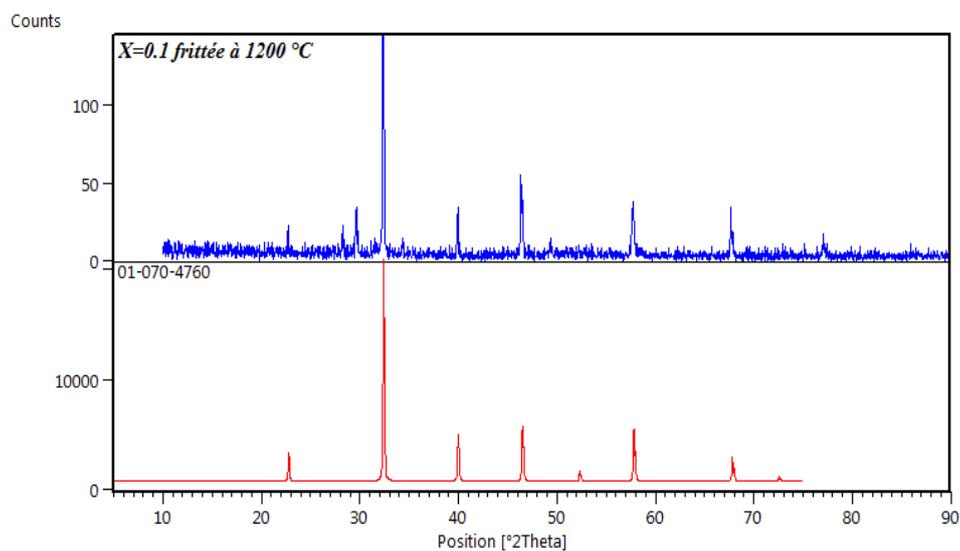
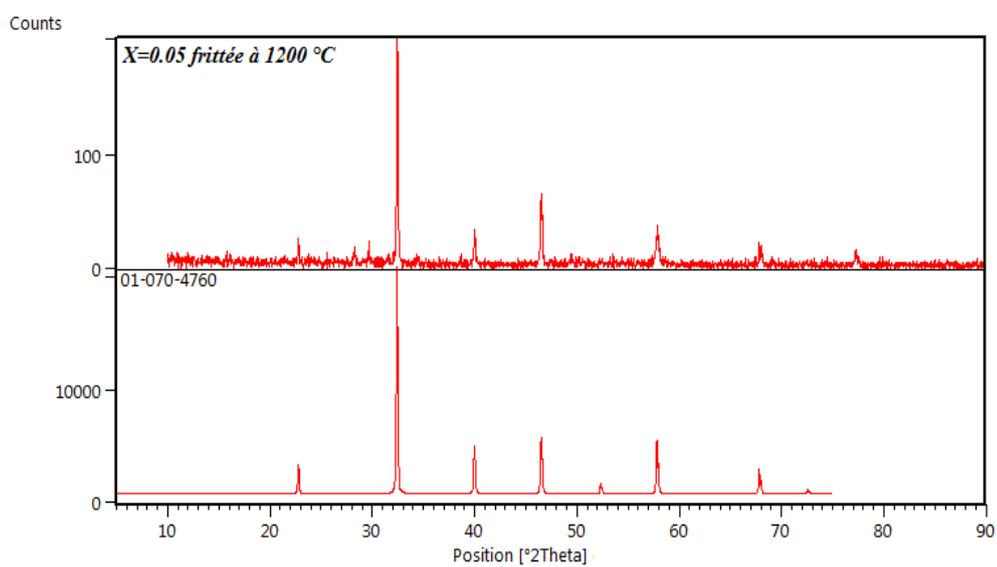
La synthèse de la solution solide constitue l'objectif du troisième chapitre. On a élaboré et on a caractérisé des nouveaux matériaux .

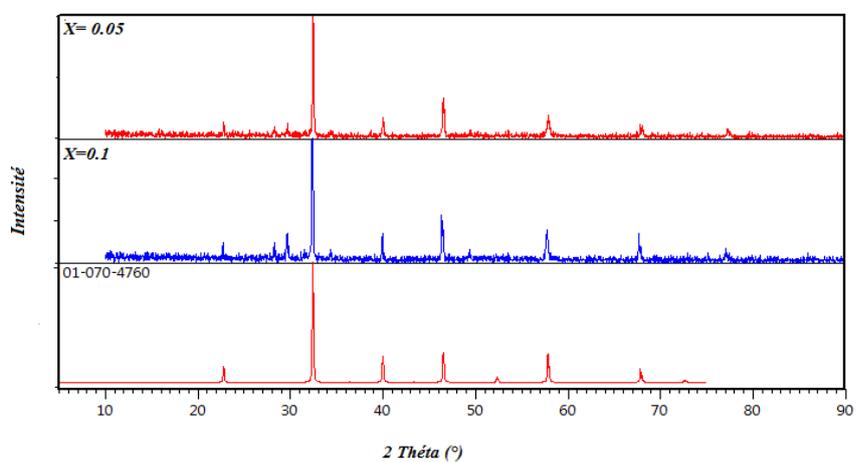
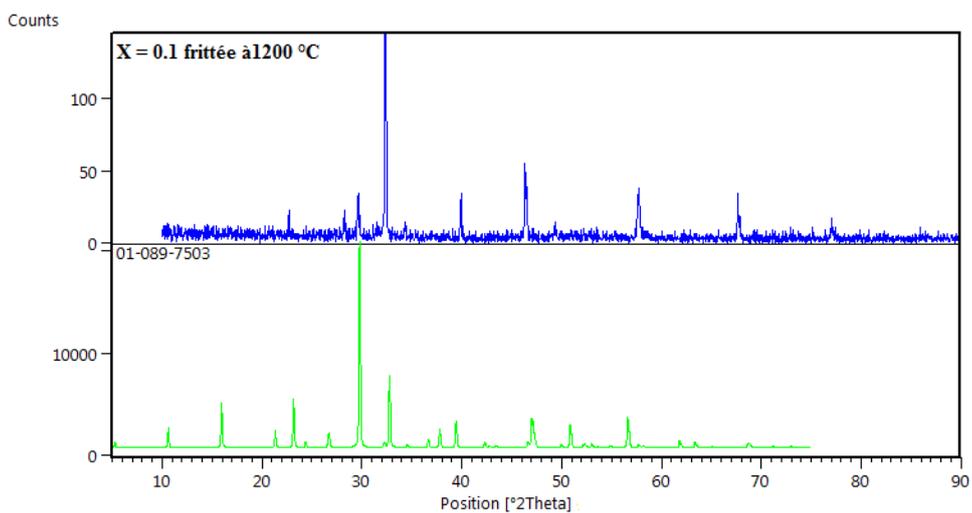
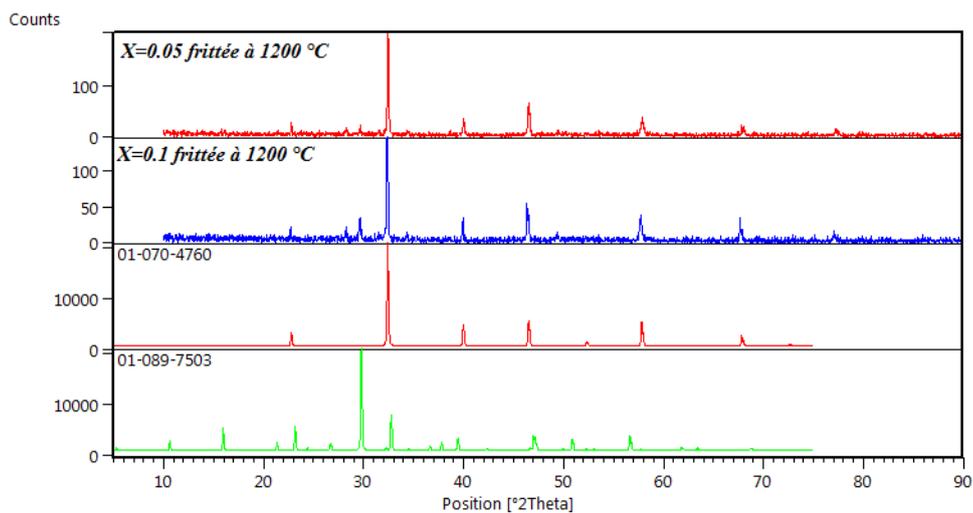
Les résultats obtenus peuvent être résumés comme suit :

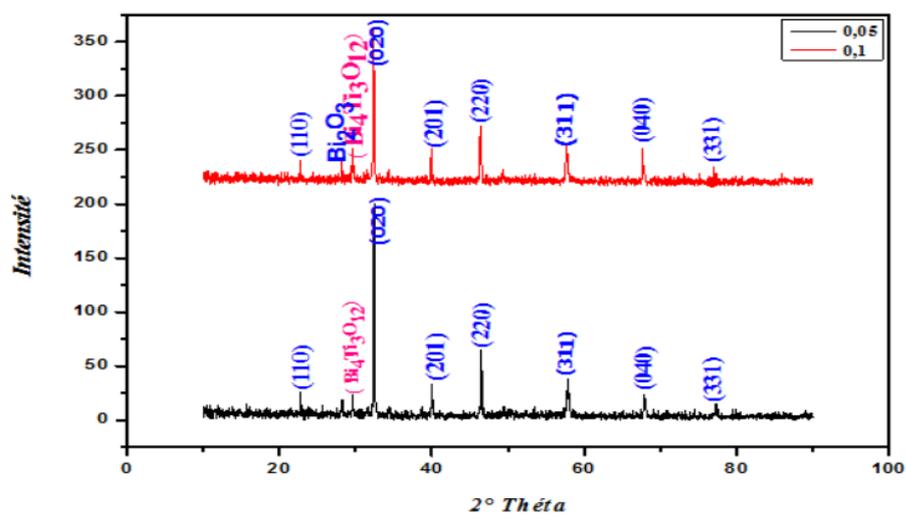
- Les échantillons frittés à la température de **1100°C** ,**1150°C** ,**1200°C** présente une densité proche de densité théorique.
- Nous avons montré à partir des diagrammes **DRX** la coexistence de phase tétragonale pour l'ensemble de l' échantillons frittés à **1200°C**.
- L'effet de la température de frittage sur la densité et la porosité a été étudié a fin d'atteindre la température de frittage optimale. Cette température est 1200°C correspond à la valeur maximale de la densité **5.7g/cm<sup>3</sup>** , donc la valeur minimale de la porosité correspond aussi au produit de meilleure qualité.
- L'analyse granulométrique des poudres NBZT pour les différentes compositions calcinée à 900 °C montre que ces composition présentent une distribution granulométrique et une répartition bimodale en nombre de particule (deux population) ainsi les diamètres moyens des particules (d (0.5)) est 2.15 µm pour écha N°1 et 3.430 µm pour écha N°2.

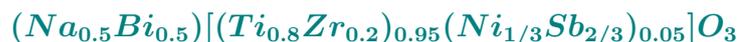
- De point de vue morphologique et structural les compositions dopée par 5% présentent une taille moyenne des grains plus grande, on peut dire que le dopage par le Ni et le Sb favorise la décroissance de la taille des grains.
- L'analyse infrarouge (IR) pour les différentes compositions frittées à **1200°C** montre la présence d'une bande de vibration à  $544\text{cm}^{-1}$  et  $618\text{cm}^{-1}$  caractéristique de la liaison métal-oxygène de la structure pérovskite.

## Annexe









■ **X=0.05**

Final values : (Standard errors on 2nd line)

Zero	Lambda	a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
0.000	1.54180	5.5139	5.5139	3.9233	90.00	90.00	90.00	119.28
0.0000	0.00000	0.0038	0.0000	0.0039	0.000	0.000	0.000	0.146

H	K	L	2Th (obs)	2Th_obs-shift	2Th (Calc)	diff
1	1	0	22.8122	22.8122	22.8073	0.0049
0	2	0	32.4644	32.4644	32.4748	-0.0104
2	0	1	40.0356	40.0356	39.9676	0.0680
2	2	0	46.5596	46.5596	46.5868	-0.0272
3	1	1	57.9060	57.9060	57.8696	0.0364
0	4	0	67.9662	67.9662	68.0060	-0.0398
3	3	1	77.2768	77.2768	77.3436	-0.0668
0	4	2	86.2248	86.2248	86.2370	-0.0122

Sqrt(Sum(2Th O-C)\*\*2)/(Nref-Npar) : 0.0466

Sqrt(Sum(2Th O-C)\*\*2)/Nref ) : 0.0403



■ **X=0.1**

Final values : (Standard errors on 2nd line)

Zero	Lambda	a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
0.000	1.54180	5.5246	5.5246	3.8092	90.00	90.00	90.00	116.26
0.0000	0.00000	0.0204	0.0000	0.0007	0.000	0.000	0.000	0.429

H	K	L	2Th (obs)	2Th_obs-shift	2Th (Calc)	diff
1	1	0	22.7076	22.7076	22.7629	-0.0553
0	2	0	32.3916	32.3916	32.4106	-0.0190
0	0	3	74.7540	74.7540	74.7659	-0.0119
1	4	1	75.1891	75.1891	75.1639	0.0252

$\text{Sqrt} (\text{Sum} (2\text{Th O-C} **2) / (\text{Nref-Npar})) : 0.0458$

$\text{Sqrt} (\text{Sum}(2\text{Th O-C})**2)/\text{Nref} ) : 0.0324$

## Résumé

Durant ces vingt dernières années, une activité de recherche très importante a été dédiée à l'étude de composés céramiques piézoélectriques sans plomb, susceptibles de remplacer les céramiques PZT dans certaines applications particulières en électronique. L'objectif de cette étude est l'élaboration et la caractérisation structurale de céramiques exempt de plomb de type  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})[(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})_{1-x}(\text{Ni}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_x]\text{O}_3$ .

Les échantillons choisis pour cette étude ont été préparés par la méthode de synthèse par voie solide. Un traitement thermique de frittage a été appliqué sur ces compositions à différentes températures (1100°C, 1200 °C, 1150°C) successivement dans le but d'optimiser la température de frittage optimale ou la densité des échantillons est maximale.

Différentes techniques d'analyse ont été utilisées pour cette étude telle que l'analyse par diffraction des rayons X (DRX), l'analyse IR, la granulométrie laser et MEB. Les analyses de DRX et IRFT confirment que le matériau obtenu est de structure pérovskite et la composition dopée par  $x=0.1$  est la plus dense.

*Mots Clés : NBTZ, DRX, Pérovskite, Caractérisation structurale.*

## Abstract

During the last twenty years, a very important research activity has been dedicated to the study of lead free piezoelectric ceramic compounds, which could replace PZT ceramics in certain electronic applications. The objective of this study is the development and structural characterization of lead-free ceramics of  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})[(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})_{1-x}(\text{Ni}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_x]\text{O}_3$  type.

The samples selected for this study were prepared by the solid-way synthesis method. A thermal sintering treatment has been applied to these compositions at different temperatures (1100 °C, 1200 °C, 1150 °C) successively in order to optimise the optimum sintering temperature where the sample density is maximal.

Different analytical techniques were used for this study, such as X-ray diffraction analysis (XRD), IR analysis, laser particle size analysis and MEB particle size. The analyses of XRD and IRFT confirm that the material obtained is of perovskite structure and the composition doped by  $x = 0.1$  is the densest.

*KeyWords : NBTZ, DRX, Perovskite, Structural characterization.*