

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Mohamed Khider de Biskra

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

Département des Sciences de la Matière

# MÉMOIRE DE MASTER

Sciences de la Matière

Filière Chimie

Spécialité Chimie des Matériaux

---

Présenté et soutenu par :

**Gougui Ahlam et Djellabia Amira**

Le : Juillet 2021

## Caractérisation physicochimique d'un matériau de type pérovskite

---

**Jury :**

<b>Dr</b>	<b>Bounab Karima</b>	<b>MCA</b>	<b>Université Med Khider Biskra</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>Dr</b>	<b>Djail Kamal</b>	<b>MAA</b>	<b>Université Med Khider Biskra</b>	<b>Examinateur</b>
<b>Dr</b>	<b>Houhou Salima</b>	<b>MAA</b>	<b>Université Med Khider Biskra</b>	<b>Président</b>

Année universitaire : 2020/2021

# remerciements

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

*Ainsi, nous tenons également à exprimer nos sincères remerciements à notre encadreur, Mme **Bounab Karima**, maître de conférences à l'Université de Biskra, pour avoir accepté notre encadrement, nos sages orientations, nos conseils, notre patience et nos conseils qui nous ont aidés à poursuivre cette étude jusqu'au dernière minute.*

*Nous adressons également un salut de respect et d'appréciation et un grand merci à tous les professeurs de discussion qui ont consacré le temps pour nous d'examiner cette thèse et pour leurs efforts.*

*Nous rendons également hommage et respect à tous les professeurs de chimie des matériaux de l'Université de Biskra.*

*Nous n'oublions pas non plus d'adresser nos remerciements et notre gratitude au monsieur qui a analysé nos échantillons (**DRX et MEB**).*

*Et nous ne pouvons pas oublier de rendre hommage à tous nos collègues de la classe Master 2 de 2021.*

# Dédicace

*Je dédie les de mes efforts pour faire ce modeste travail:  
à ma raison d'être, mes chers parents :*

*Pour mon lien, ma force et les ailes de mon cher père "Gougui Laïche".*

*A l'amour suprême, à mon étreinte chaleureuse, au refuge de ma mère.*

*Aux coins de la maison et mes bras forts mes frères.*

*Aux fleurs et au basilic de la maison, mes sœurs et les épouses de mes frères .Et à qui ma chère grande mère est décédée, et à tout ceux qui appartiennent à une famille\* GOUGUI\*.*

*A mes compagnes et à celles qui partagent la douceur et l'amertume de la vie universitaire : "Inès, Chifa, Oulaya, Maria, Salima, Mariem, Khaoula, Samah, Lamisse, Hind...".*

*A un compagnon de lutter pour accomplir cette recherche \*Djellabia Amira\*.*

*Et à tous les amis et copines en particulier : Malak, CH, Safa.*

*Et mes amis en lot de 2021, Le département de la science des matériaux en particulier.*

*Je dédie mon travail et le fruit de mes efforts à tous ceux qui m'ont appris une lettre qui est devenue une dent de foudre qui ouvre la voie devant moi.*

*Gougui Ahlam*

# Dédicace

*A moi qui m'a apporté sa force, son soutien et son soutien, financièrement et moralement, jusqu'à ce que je devienne un oud vert, mon père.*

*Pour moi la raison de mon existence, mon monde, ma vie ma mère.*

*Pour à mon lien mes frères et les beautés de la maison mes sœurs mebarka et aida et aux bourgeons de l'innocence Ilina, Arige, Darin, Nour han, sohaib, wael, mohsin.*

*Oui se tenait à coté de moi et ma donné de l'amour Sakhrail ,Dalila.*

*Aux copines de la bien-aimée et aux compagnons du voyage académique Amina, Romaiissa , samiha ,....*

*A un compagnon de lutter pour accomplir cette recherche \*Gougui Ahlam\*.*

*Et mes amis en lot de 2021, Le département de la science des matériaux en particulier.*

*Je dédie mon travail et le fruit de mes efforts à tous ceux qui m'ont appris une lettre qui est devenue une dent de foudre qui ouvre la voie devant moi.*

*Djellabia Amira*

# Sommaire

**Sommaire**

**Liste des figures**

**Liste des tableaux**

**Liste des abréviations**

**Introduction générale**

Introduction générale.....01  
Références bibliographiques .....03

**Chapitre I : Étude bibliographique**

I.1.Introduction.....05  
I.2. Définition de céramique.....05  
I.3. Propriétés générales des céramiques.....05  
I.3.1. Liaisons chimiques .....05  
I.3.2. Microstructure .....06  
I.4. Propriétés physiques des céramiques.....06  
I.4.1. La piézoélectricité .....06  
I.4.2. Symétrie et piézoélectricité .....07  
I.4.3. La pyroélectricité.....08  
I.4.4. La ferroélectricité .....08  
I.4.5. La diélectricité.....09  
I.5. Description de la structure pérovskite .....09  
I.5.1. Les pérovskites simples.....10

I.5.2. Les pérovskites complexes.....	10
I.6. Condition de stabilité de la structure pérovskite.....	10
I.6.1. Condition d'électroneutralité.....	11
I.6.2. Condition géométrique.....	11
I.6.3. Condition stœchiométrique .....	12
I.7. Classification des dopants.....	12
I.7.1. Les composés (Bi, Na/K) TiO <sub>3</sub> .....	13
I.7.2. Evolution de la symétrie cristalline de BNT avec la température.....	13
I.7.3. Influence de la stœchiométrie sur la structure et les propriétés de BNT.....	14
I.7.4. Avantages et inconvénients de BNT.....	14
I.8. Applications des matériaux BNT.....	14
Références bibliographiques.....	15

## **Chapitre II : Techniques Expérimentales**

II.1. Introduction.....	18
II.2. La méthode céramique.....	18
II.2.1. Les matières premières.....	19
II.2.2. Mélange et broyage.....	20
II.2.3. Calcination.....	20
II.2.4. Rebroyage.....	21
II.2.5. La mise en forme et le frittage.....	21
II.3. Les méthodes de caractérisation.....	24

II.3.1. La diffraction des Rayons X.....	24
II.3.2. L'appareillage.....	26
II.4. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	26
II.5. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	27
II.5.1. Principe.....	28
II.5.2. Appareillage.....	28
II.6. Mesure de la densité (d).....	29
II.7. Logiciels utilisés.....	29
Références bibliographiques.....	31

### **Chapitre III: Résultats et Discussions**

III.1. Introduction.....	34
III.2. Synthèse.....	34
III.2.1. Les produits de départ.....	34
III.2.2. Préparation des échantillons.....	36
III.2.2.1. Mélange et broyage.....	36
III.2.2.2. Calcination.....	37
III.2.2.3. Rebroyage.....	38
III.2.2.4. Mise en forme.....	38
III.2.2.5. Frittage.....	39
III.3. Résultats et discussions.....	39
III.3.1. Caractérisation des poudres BNT frittées .....	39
III.4. Evolution des paramètres de maille en fonction de la composition.....	41

III.5. Caractérisation de la morphologie des céramiques BLNTZN.....	42
III.5.1. La densité.....	42
III.5.2. Analyse des phases par IR .....	42
III.5.3. Caractérisation microstructurale par MEB .....	44
Références bibliographiques.....	46

### **Conclusion générale**

Conclusion générale.....	48
--------------------------	----

### **Annexe**

Annexe.....	50
-------------	----

## Liste des figures

<b>Figure I.1 :</b> Microstructure typique d'une surface céramique polie qui illustre les grains monocristallins, joint de grains et pores.....	06
<b>Figure I.2 :</b> Représentation de l'effet direct et inverse de la piézoélectricité.....	07
<b>Figure I.3 :</b> Représentation de l'apparition de la piézoélectricité.....	08
<b>Figure I.4 :</b> Maille élémentaire de la structure pérovskite $ABO_3$ .....	10
<b>Figure I.5 :</b> Structure pérovskite prototype cubique du BNT.....	10
<b>Figure I.6 :</b> Schéma des différentes transitions de phase rencontrées pour BNT avec l'augmentation de la température.....	13
<b>Figure II.7 :</b> Organigramme de l'élaboration d'une céramique.....	19
<b>Figure II.8 :</b> Mortier utilisé pour le broyage.....	20
<b>Figure II.9 :</b> Schéma des cycles de calcination.....	20
<b>Figure II.10 :</b> Illustration et image de la presse unie axiale à froid utilisée pour le compactage de la poudre.....	22
<b>Figure II.11 :</b> Représentation schématiques du processus de fabrication de la céramique.....	22
<b>Figure. II. 12:</b> Dispositif de frittage.....	23
<b>Figure II.13 :</b> Réactions physico-chimiques au sein du matériau.....	23
<b>Figure II.14 :</b> Plan simple de DRX.....	25
<b>Figure II.15 :</b> Diffractomètre de type Miniflex600.....	26
<b>Figure II.16:</b> Spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier FTIR-Shimadgu 8400S.....	27
<b>Figure II.17 :</b> Le microscope électronique à balayage de type TESCAN (VEG A3).....	28
<b>Figure III.18 :</b> Les étapes de préparation et de caractérisation de la solution solide.....	36

<b>Figure III.19:</b> Balance électronique.....	37
<b>Figure III.20 :</b> Mélange et Broyage des échantillons dans un mortier.....	37
<b>Figure21 :</b> Outil de calcination.....	38
<b>Figure III.22 :</b> Cycle thermique de calcination.....	38
<b>Figure III.23 :</b> L'échantillon avant et après le frittage.....	39
<b>Figure III.24 :</b> Diffractogramme de la composition X <sub>0</sub> frittée à 1100 °C.....	40
<b>Figure III.25 :</b> Diffractogramme de la composition X <sub>1</sub> frittée à 1100 °C.....	40
<b>Figure III.26 :</b> Diffractogramme de la composition X <sub>2</sub> frittée à 1100 °C.....	41
<b>Figure III.27 :</b> Evolution de la densité en fonction des Echantillons.....	42
<b>Figure III.28 :</b> Spectre d'absorption IR pour les différentes compositions <b>BLNTZN</b> frittée à 1100°C.....	44
<b>Figure III.29 :</b> Les photographies des composés de X <sub>0</sub> à X <sub>2</sub> frittées à <b>1100°C</b> .....	45

## Liste des Tableaux

**Tableau III.1 :** Les caractéristiques des produits de départ.....34

**Tableau III.2:** Les paramètres de maille pour les deux échantillons.....41

## Liste des abréviations

- PZT** Zircono-Titanate de Plomb Pb ( $Zr_xTi_{1-x}O_3$ ).
- BNT** Titanate de bismuth et de sodium  $Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$
- µm** Micromètre.
- d** La densité.
- θ** Diamètre.
- e** Epaisseur.
- IR** Infrarouge.
- MEB** Microscopie électronique à balayage.
- FTIR** Spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier.
- DRX** Diffractométrie des rayons X.
- a, b, c** Dimensions de la maille.
- Å** Angstrum.

# Introduction Générale

# Introduction générale

---

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

Parmi les éléments visés figure notamment le plomb dont la toxicité n'est plus à démontrer. Cette situation a conduit plusieurs laboratoires à travers le monde à entreprendre ces dernières années des recherches poussées de nouvelles solutions solides sans plomb de structure pérovskite (dans la plupart des cas) ayant des propriétés diélectriques et piézoélectriques comparables à celles de PZT. Parmi les systèmes étudiés, on trouve particulièrement les pérovskites complexes à base de  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$  et  $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$  lesquelles ont été identifiées comme des pistes prometteuses pour la conception des piézoélectriques sans plomb de haute performance électromécanique [3].

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

Des études antérieures ont montré que le BNT forme des solutions solide avec d'autres composés de structure pérovskite, par le biais de substitution sur le site A [2].

# Introduction générale

---

L'objectif de ce travail est la caractérisation physicochimique d'un matériau de type pérovskite.

Ce mémoire compose de trois chapitres :

- ✚ **Le premier chapitre**, est consacré à des généralités sur les céramique, leurs propriétés structurales et physiques, particulièrement les céramiques piézoélectriques sans plomb de type BNT.
- ✚ **Le deuxième chapitre**, présente le procédé utilisé pour élaborer la poudre de type BLNTZN, et les méthodes d'analyses : diffraction des rayons X, le microscope électronique à balayage (MEB) et spectroscopie Infrarouge (IR).
- ✚ **Le troisième chapitre**, donne les étapes de travail expérimental, la synthèse par voie solide et étude structurale et morphologique de la solution solide BLNTZN au moyen des différentes techniques de caractérisations signalées au chapitre précédent.

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

## Introduction générale

---

### Références bibliographiques :

[1] **I. Dahoui, N. Mebarki**, Effet de dopage par le potassium(K) sur un matériau céramique sans plomb, Thèse de Master, Université de Biskra, (2019-2020).

[2] **H. Lidjici**, étude, élaboration et caractérisation de céramiques piézoélectriques, Thèse de Doctorat en sciences, Electronique, Université Mentouri-Constantine, (2011).

[3] **Z. Chabira, S .Zeid**, Effet de dopage par le Samarium (sm) sur les propriétés structurales et morphologique dans un matériau de type BNT dopé, Thèse de Master, Université de Biskra, (26Juin 2019).

# Chapitre I :

# Étude bibliographique

# Chapitre I : Étude bibliographique

---

## I.1. Introduction :

Dans ce chapitre nous commençons d'abord par rappeler la définition de céramique et généralités sur la piézoélectricité (définition et application), la pyroélectricité, la ferroélectricité et détaille l'évolution des propriétés physiques dans les solutions solides de structure pérovskite sans plomb, dont le titanate de sodium et de bismuth  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  [1].

## I.2. Définition de céramique :

Une définition très générale d'une céramique pourrait être la suivante : une céramique est un matériau inorganique polycristallin, présentant une structure complexe de grains et joints de grains [2].

Le terme céramique échelonné souvent des objets rustiques comme les argiles, les briques et les tuiles mais le terme céramique signifie plus généralement un solide qui n'est ni un métal ni un polymère. Une céramique est un matériau solide de synthèse qui nécessite souvent des traitements thermiques pour son élaboration. La plupart des céramiques modernes sont préparées à partir des poudres consolidées (mise en forme) et sont densifiées par un traitement thermique (le frittage).

La plupart des céramiques sont des matériaux polycristallins, c'est à dire comportant un grand nombre de microcristaux bien ordonnés (grains) reliés par des zones appelées (joints de grains) comme illustré en (figure I.1) [3].

## I.3. Propriétés générales des céramiques :

Les céramiques sont des matériaux inorganiques, non métalliques obtenu 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 principale inconvénient est la fragilité (se casse facilement sous une sollicitation).

Les propriétés générales des céramiques découlent des propriétés de leurs liaisons chimiques, de leur état (cristallin ou amorphe) et de leur microstructure [1].

### I.3.1. Liaisons chimiques :

Les éléments qui entrent dans la composition des céramiques sont liés entre eux par des liaisons fortes, covalentes ou ioniques, et forment des composés hétéropolaires (anion et cation).

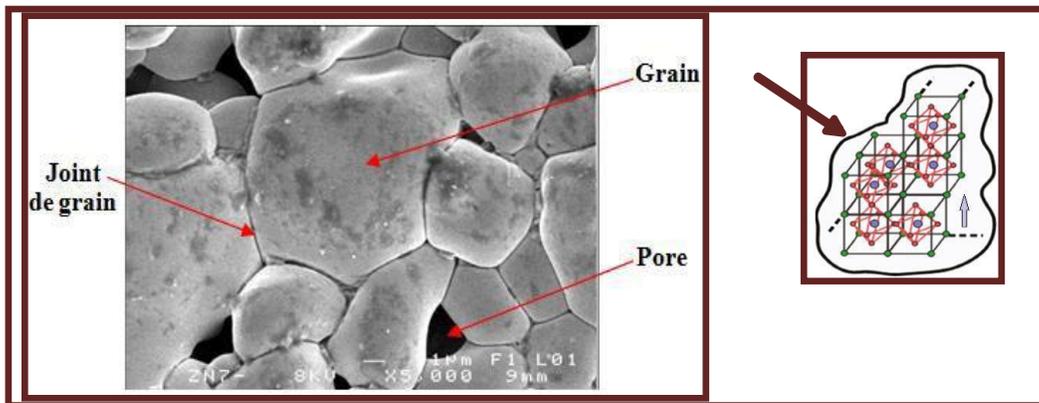
# Chapitre I : Étude bibliographique

Les propriétés générales qui découlent de ces liaisons sont :

- Mauvaise conductivité de l'électricité et de la chaleur par les céramiques. Donc on les utilise comme diélectriques et comme isolants thermiques.
- Les céramiques ont des températures de fusion très élevée due à la forte stabilité des liaisons ioniques et covalentes. Donc on les utilise largement comme matériaux réfractaires.

## I.3.2 .La microstructure :

Les céramiques cristallines forment des microstructures polycristallines de structure complexe de grains et de joints de grains (**figure I.1**). 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 [4].



**Figure I.1 :** Microstructure typique d'une surface céramique polie qui illustre les grains monocristallins, joint de grains et pores.

## I.4. Propriétés physiques des céramiques :

### I.4.1. La piézoélectricité :

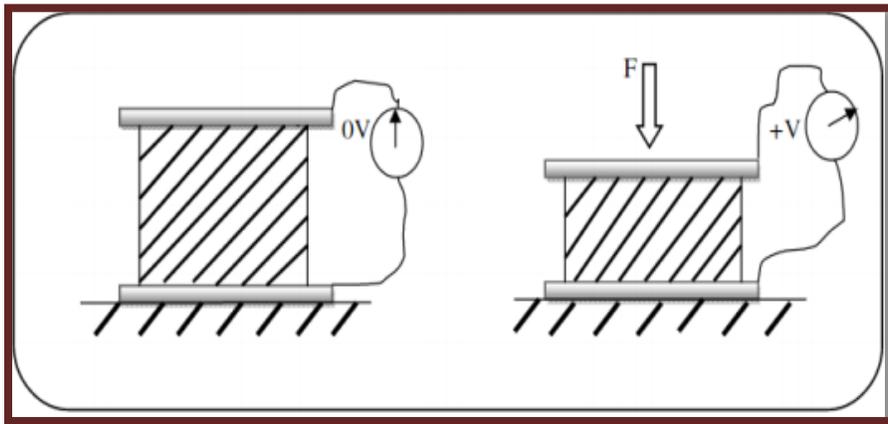
La piézoélectricité est la propriété que présentent certains corps de se charger électriquement lorsqu'ils sont soumis à une contrainte mécanique. Ce comportement, spontané dans plusieurs cristaux naturels ou synthétiques tels que le quartz ou le sel de signet, est du à la structure cristalline : une action mécanique provoque l'apparition d'un dipôle électrique dans chaque maille cristalline du matériau par déplacement des centres des charges positives et négatives [1].

# Chapitre I : Étude bibliographique

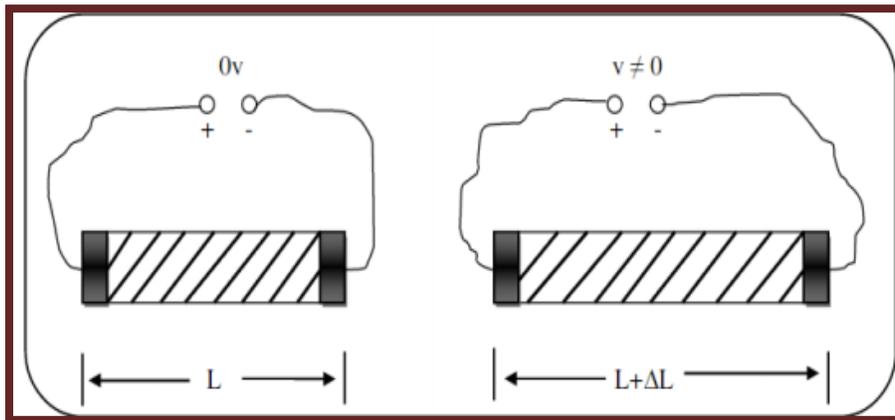
L'équilibre électrostatique se trouvant rompu, une polarisation apparaît : c'est l'effet piézoélectrique direct. Il existe corrélativement un effet inverse [6,7], un champ électrique provoquant une déformation mécanique du matériau.

La piézoélectricité ne peut se manifester, ni pour des corps conducteurs, ni pour des corps à haut degré de symétrie et on a démontré que l'absence de centre de symétrie dans la maille élémentaire étant nécessaire à l'apparition de ce phénomène.

Ce phénomène a donné lieu à diverses applications selon que l'on privilégie l'effet direct ou inverse [1].



Effet direct on applique une force, on recueille une tension.



Effet inverse on applique une tension, on recueille une déformation.

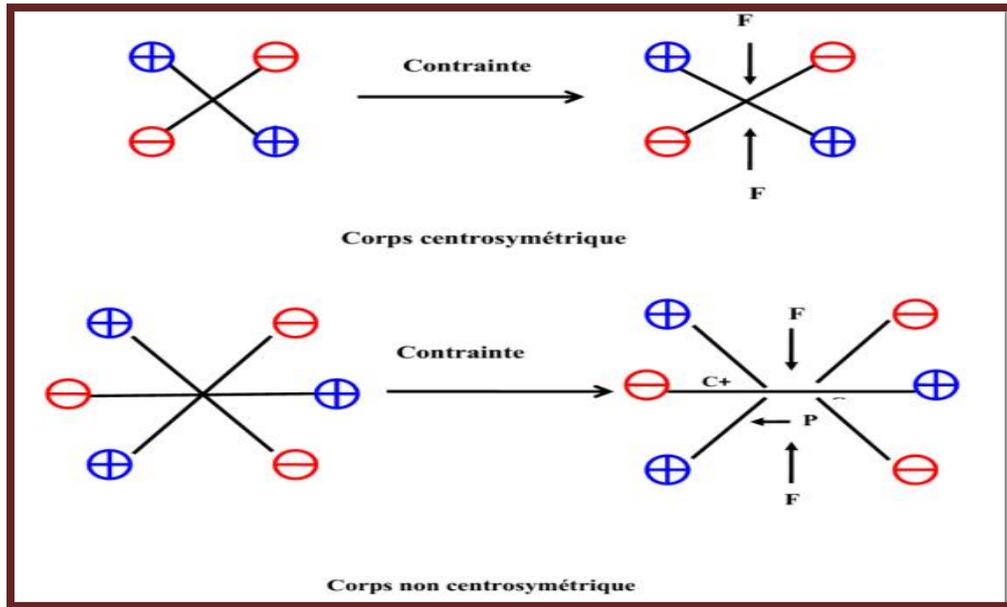
**Figure I.2 :** Représentation de l'effet direct et inverse de la piézoélectricité.

## I.4.2. 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

# Chapitre I : Étude bibliographique

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.3**) [4].



**Figure I.3** : Représentation de l'apparition de la piézoélectricité.

### I.4.3. La pyroélectricité :

La pyroélectricité est par définition la relaxation de charges électriques due à la variation thermique au sein du matériau. Les matériaux pyroélectriques constituent une sous classe des matériaux piézoélectriques. Cette classe est polaire c'est à dire que ces matériaux manifestent une polarisation spontanée en l'absence d'un champ électrique externe appliqué. Cette polarisation varie avec la température [1].

### I.4.4. La ferroélectricités :

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].

A l'origine, le choix du terme ferroélectricité par Muller en 1935 a pour but de rappeler l'analogie entre le comportement hystérétique de la polarisation électrique macroscopique en

## Chapitre I : Étude bibliographique

---

fonction du champ électrique appliqué et celle de l'aimantation en fonction du champ magnétique dans les substances ferromagnétiques [1].

Le champ coercitif EC est le champ électrique externe nécessaire pour la réorientation des dipôles du matériau ferroélectrique et sa direction d'application définit le nouvel axe de polarisation. La polarisation rémanente est la valeur de la polarisation à champ nul.

### I.4.5. 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.

### I.5. 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 ( $\text{CaTiO}_3$ ) identifié par le minéralogiste russe L. A. Pérovski [4].

On désigne sous la dénomination générique de pérovskite un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique  $\text{ABO}_3$  [11]. La maille prototype contient une seule molécule  $\text{ABO}_3$  Avec :

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

La structure pérovskite idéale 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**).

# Chapitre I : Étude bibliographique

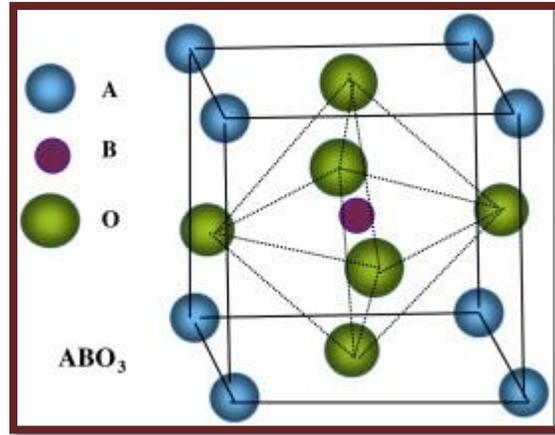


Figure I.4 : Maille élémentaire de la structure pérovskite  $ABO_3$ .

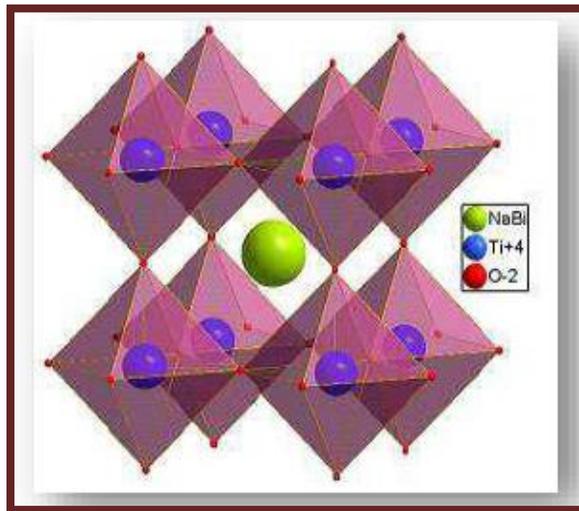


Figure I.5 : Structure pérovskite prototype cubique du BNT.

## I.5.1. Les pérovskites simples :

Ce sont les structures  $ABO_3$  dont les sites A et B sont occupés respectivement par un seul type de cation ( $BaTiO_3$ ,  $KNbO_3$ ,  $NaTaO_3$ ,  $PbTiO_3$ ,  $CaTiO_3$ , ...).

## I.5.2. Les pérovskites complexes :

Ce sont les structures  $ABO_3$  dont l'un des sites A ou B est occupé par différents types de cations ( $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ ,  $PbSc_{1/3}Ta_{1/2}O_3$ ,  $Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$ , ...) [12].

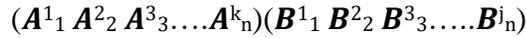
## I.6. Condition de stabilité de la structure pérovskite :

Pour qu'un composé de formule générale  $(A_1 A_2 A_3 \dots A_n) (B_1 B_2 B_3 \dots B_m) O_3$ , dont la plus simple est  $ABO_3$ , possède la structure pérovskite, il doit satisfaire trois types de conditions:

# Chapitre I : Étude bibliographique

## I.6.1. Condition d'électro neutralité : [13]

Soit le composé de structure pérovskite suivant :



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

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

Avec :

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

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

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

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

## I.6.2. 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 [12]. Donc la stabilité de la pérovskite déformée dépend d'un facteur de tolérance attribué à Goldschmidt :

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

Avec :

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

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

Il est avantageux que les cations A et B soient en contact avec les anions O 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 [13]. Le rayon de l'ion B dans l'intervalle de 0.6 – 0.7 Å, semble être une condition favorable pour produire la ferroélectricité.

# Chapitre I : Étude bibliographique

---

## I.6.3. Condition stœchiométrique :

$$\sum_{i=1}^k X_{Ai}=1 \text{ Avec } 0 \leq X_{Ai} \leq 1$$
$$\sum_{j=1}^l X_{Bj}=1 \text{ Avec } 0 \leq X_{Bj} \leq 1$$

## I.7. 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 [14].

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.

# Chapitre I : Étude bibliographique

## I.7.1. Les composés (Bi, Na/K) TiO<sub>3</sub> :

En 1960, Smolensk et al découvrent le composé Na<sub>0,5</sub>Bi<sub>0,5</sub>TiO<sub>3</sub> (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 [4].

Les céramiques de (Bi<sub>0,5</sub> Na<sub>0,5</sub>) TiO<sub>3</sub> appelées BNT sont très difficiles à polariser du fait de leurs très forts champs coercitifs et de leur conductivité non négligeable mais ces céramiques ont des propriétés piézoélectriques intéressantes par rapport à d'autres familles de sans plomb ( $d_{33} = 125$  PC/N,  $k_{33} = 40\%$ ,  $k_p = 15\%$ ,  $k_t = 58\%$  et  $\epsilon_r = 500$ ). Un autre inconvénient non négligeable du bismuth est sa température de vaporisation qui est de 1574°C et qui de ce fait impose une température de densification inférieure, de l'ordre de 1200°C [1].

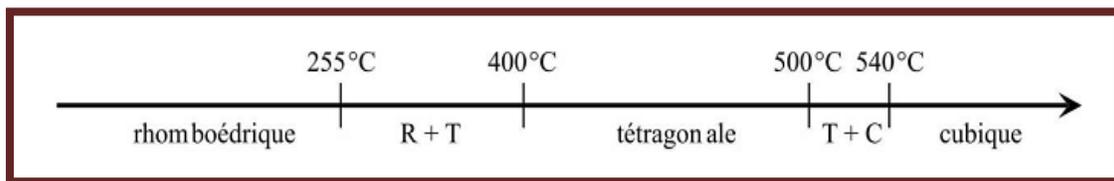
La solution solide de BNT-BKT montre une transition de phase d'une structure rhomboédrique (BNT) vers une structure quadratique (BKT) autour de 16 à 20% de potassium. Les propriétés piézoélectriques semblent être à leur maximum autour de cette transition de phase avec un coefficient de couplage planaire  $k_p$  de 31%, un coefficient de couplage épaisseur  $k_t$  de 42%, une permittivité diélectrique de 1030 et une constante de charge transverse  $d_{31}$  de 46,9 PC/N pour une composition en potassium de 16% [15].

La substitution de BNT dans BaTiO<sub>3</sub> (de même avec BKT) augmente la température de Curie de BT, ce qui permet de favoriser la polarisation par rapport au BNT pur. Les propriétés piézoélectriques sont maximales autour d'une transition de phase à 6% BNT.

## I.7.2. Evolution de la symétrie cristalline de BNT avec la température :

Les travaux portant sur l'étude en température de BNT s'accordent à montrer qu'il existe des transitions de phases complexes au sein de BNT. Ses trois variétés polymorphiques à pression atmosphérique sont donc : une variété rhomboédrique (R) d'après les travaux les plus récents, une tétragonale (T) et une cubique (C).

La Figure I.6 rassemble les gammes de température sur lesquelles les différentes variétés polymorphiques de BNT sont observées.



# Chapitre I : Étude bibliographique

---

**Figure I.6 :** Schéma des différentes transitions de phase rencontrées pour BNT avec l'augmentation de la température.

## **I.7.3. Influence de la stœchiométrie sur la structure et les propriétés de BNT :**

Un problème intrinsèque à ce composé concerne le contrôle rigoureux de sa stœchiométrie, eu égard à la volatilité de certains éléments présents (Na et Bi). L'une des solutions utilisées consiste, lors de sa synthèse à l'état solide, à diminuer le taux de titane d'environ 1% pour compenser les pertes en sodium et bismuth résultant de la synthèse [16].

## **I.7.4. Avantages et inconvénients de BNT :**

En dépit de bonnes propriétés ferroélectriques et piézoélectriques, le principal inconvénient de BNT réside dans l'existence de fuites diélectriques importantes, expliquant les problèmes généralement rencontrés lors du processus de polarisation du matériau. Forts courants de fuite observés peuvent en effet résulter de la vaporisation du bismuth et donc de la création de lacunes d'oxygènes, qui conduisent à l'ancrage des parois de domaines ferroélectriques [17,18].

Afin de pallier ce problème, deux solutions sont envisagées : jouer sur la composition du site A [19], doper et/ou former des solutions solides [20].

## **I.8. Applications des matériaux BNT :**

Les applications des céramiques BNT sont nombreuses: [21]

- ✚ capteurs
- ✚ Microphones
- ✚ Accéléromètres
- ✚ Hydrophones
- ✚ Récupération d'énergie
- ✚ Capteurs
- ✚ Haut parleur
- ✚ Sonar
- ✚ Actionneurs
- ✚ Moteurs
- ✚ Horloge, filtrage en électronique
- ✚ Capteurs fonctionnalisés
- ✚ Ultrasons Médecine & industrie...

# Chapitre I : Étude bibliographique

---

## Références bibliographiques :

- [1] **Z. Chabira, S. Zeid**, Effet de dopage par le Samarium (sm) sur les propriétés structurales et morphologique dans un matériau de type BNT dopé, Thèse de Master, Université de Biskra, (26 Juin 2019).
- [2] **F. Kahoul**, Et caractérisations diélectriques de céramiques PZT dopé et détermination de la frontière morphologique (FMP), Thèse de Doctorat, Université de Biskra, (2013).
- [3] Les céramiques industrielles applications industrielles et développements potentiels dans les Alpes-Maritimes, Rapport. (Octobre 1999).
- [4] **K. Haddouf**, Etude structurale d'une solution solide  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}) [(\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,2})_{1-x} (\text{Ni}, \text{Sb})_x] \text{O}_3$ , Thèse de Master, Université de Biskra, (2017\_2018)
- [5] **F. J. Shackelford, H. Robert and S. Doremu**, Ceramic and Glass Materials Structure, Properties and Processing, Publisher: Springer, p 209 (2008).
- [6] **L. Smart et E. Moore**, Introduction de la chimie du solide, Masson, Paris, (1997).
- [7] **M. Reyne**, Les matériaux Nouveaux, Paris, (1990).
- [8] **J. M. Haussonne**, Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique. Presse Polytechniques et universitaires romandes, (2002).
- [9] **A. Benayad**, Matériaux monocristallins à forte activité piézoélectrique : élaboration, caractérisation et application, Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences appliquées de Lyon, (2005).
- [10] **B. Jaffe, R. S. Roth, and S. Marzullo**, J. Apple. Phys. 25.809 (1954).
- [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] **N. Bettahar, F. Hamzaoui**, Cristallographie cours et exercice, Edition Elbayan, Alger. P 185, (2001).
- [13] **H. ET A. Rebbah**, Cristallographie de quelques structures de l'état solide, Office des publications universitaires, 1, Place Centrale de Ben Aknoun (Alger).P36, (Novembre 1988).
- [14] **W. Qiu, H. Hoon Hng**. Effects of dopants on the microstructure and properties of PZT ceramics. Materials chemistry and physics 75,151-156, (2002).
- [15] **A. Sasaki, T. Chiba, Y. Mamiya, and E. Otsuki**, Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, 38(9B):5564–5567, (1999).

## Chapitre I : Étude bibliographique

---

- [16] **V. Dorcet**, Etude de la relation entre structure et propriétés des pérovskites pseudo cubiques du système  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3\text{--BiFeO}_3$ , Université de Limoges,( 2008).
- [17] **H. Nagata, T. Shinya, Y. Hiruma, T. Takenaka**, Piezoelectric properties of bismuth sodium titanate ceramics, *Ceramic Transitions*.167.213–221, (2004).
- [18] **Z. H. Zhou, J. M. Xue, W. Z. Li, J. Wang, H. Zhu, J. M. Miao**, Leakage current and charge carriers in  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$  thin film, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 38.642–648,(2005).
- [19] **T. Takenaka, H. Nagata, Y. Hiruma**, Phase Transition Temperatures and Piezoelectric Properties of  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ -and  $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ -Based Bismuth Perovskite Lead-Free Ferroelectric Ceramics, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*. 56,1595–1612,(2009).
- [20] **H. Yan, D. Xiao, P. Yu, J. Zhu, D. Lin, G. Li**, The dependence of the piezoelectric properties on the differences of the A-site and B-site ions for  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Na}_x)\text{TiO}_3$ -based ceramics, *Materials & Design*. 26,474–478, (2005).
- [21] [gf-ceramique.fr/emplois-et-formations/offres-de-these](http://gf-ceramique.fr/emplois-et-formations/offres-de-these).

Chapitre II :

Techniques Expérimentales

# Chapitre II : Techniques Expérimentales

---

## II.1. 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...). 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 [1].

Il existe deux grandes voies de fabrication des céramiques [2] :

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

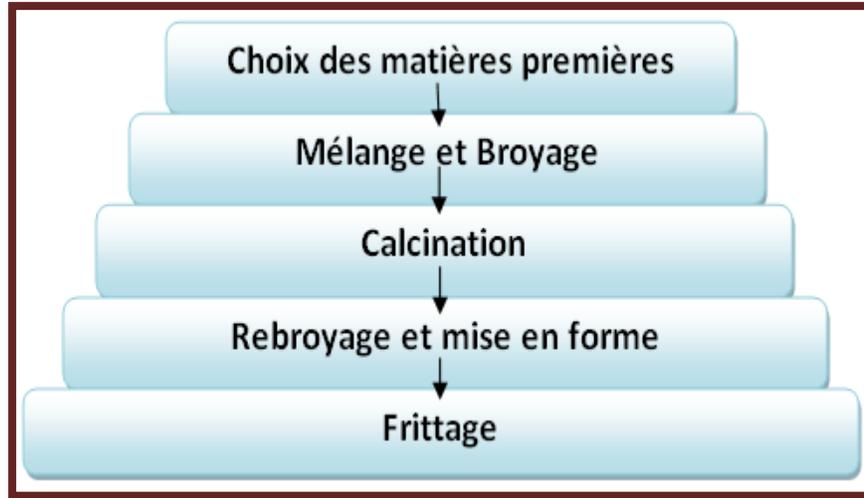
Nous nous intéressons, ici, à la méthode céramique la plus utilisée au laboratoire et à l'industrie à cause de sa simplicité et son faible coût de revient.

Ce chapitre, décrit en suite les principales techniques expérimentales de caractérisation à savoir ; la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB) [3].

## II.2. La méthode céramique :

Dans sa forme la plus simple, la méthode céramique consiste à chauffer le mélange de plusieurs solides (produits de départ) pour les faire réagir et former ainsi le produit désiré. Les réactifs, des oxydes et/ou des carbonates sous forme des poudres, sont pesés en quantités stœchiométriques et mélangés soigneusement par broyage dans un mortier [4]. Cette méthode est largement utilisée dans l'industrie et au laboratoire [5]. 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.

## Chapitre II : Techniques Expérimentales



**Figure II.7 :** Organigramme de l'élaboration d'une céramique.

L'obtention d'un mélange homogène composé des particules à faible taille facilitera ensuite la cinétique de la réaction. La poudre est ensuite soumise à des traitements thermiques successifs jusqu'à l'obtention d'une seule phase. la température retenue avoisine, en général 1000°C. En dépit d'une utilisation très répandue, L'avantage de cette technique est qu'elle assez facile et rapide à mettre en œuvre, car elle ne nécessite aucune préparation antérieure des précurseurs mais elle présente cependant plusieurs inconvénients [6]. Les différentes étapes de cette méthode données c'est dessous:

### II.2.1. Les matières premières :

Elles sont constituées d'oxydes, de carbonates, de nitrates, etc. Une poudre idéale peut être décrite comme étant formée de grains de petite taille, de forme régulière, avec une répartition de taille très étroite. Le problème principal concernant les matières premières de base, qui sont sous forme de poudres, est la difficulté d'évaluer les paramètres fondamentaux traduisant la réactivité du matériau, l'histoire thermique du matériau joue ainsi un rôle très important [7].

## Chapitre II : Techniques Expérimentales

### II.2.2. 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 porcelaine pendant plusieurs minutes [2].



Figure II.8 : Mortier utilisé pour le broyage.

### II.2.3. Calcination :

Cette opération a pour but de transformer un mélange de poudres en un matériau de composition et de structure cristalline bien définis, dans ce but, les matériaux sont soumis à un cycle thermique. La calcination se fait dans des fours à régulation programmables permettant d'ajuster les principaux paramètres du traitement qui sont la vitesse de montée en température, la température, la durée du (ou des) palier(s) thermique(s), la rampe de refroidissement ainsi que la composition de l'atmosphère du four [2].

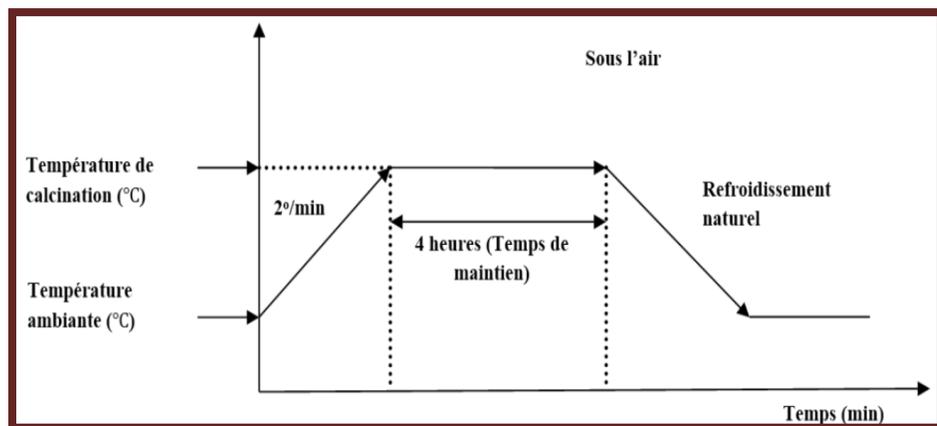


Figure II.9 : Schéma des cycles de calcination.

## Chapitre II : Techniques Expérimentales

---

### II.2.4. Rebroyage :

Après le traitement thermique, la poudre est rebroyée afin de réduire la taille des grains, de l'homogénéiser et d'augmenter sa réactivité. La poudre est alors soumise à un traitement thermique à haute température, afin d'obtenir les phases recherchées [8].

### II.2.5. La mise en forme et le frittage :

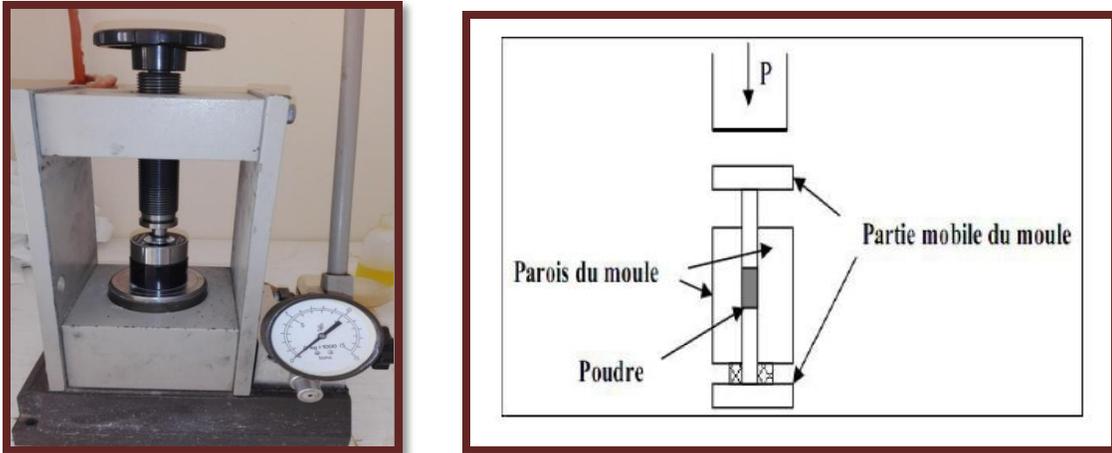
Après élaboration du matériau sous forme de poudre des petits grains, et pour l'obtenir sous forme de céramique massive, il faut passer par deux étapes principales : La mise en forme et le frittage.

#### - 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 [9, 10, 11]. 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.10**).

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 [9, 11].

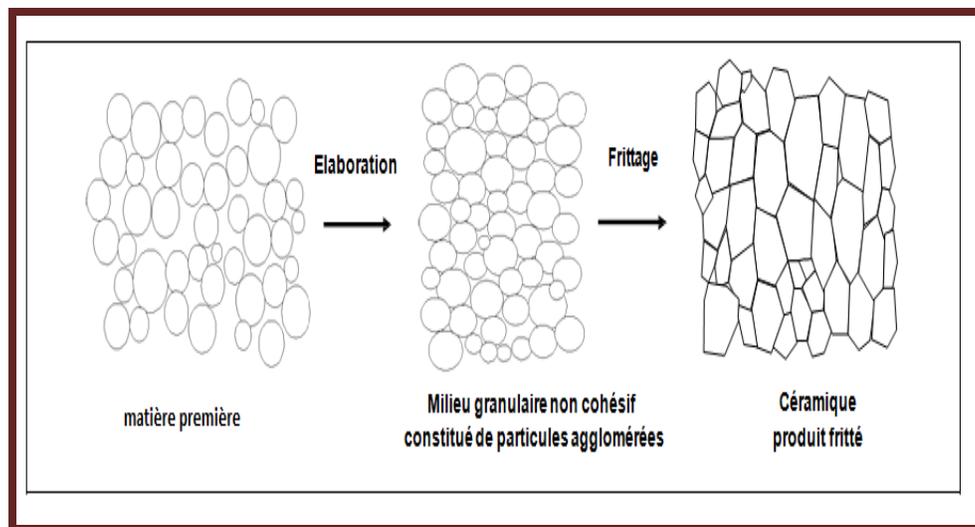
## Chapitre II : Techniques Expérimentales



**Figure II.10 :** Illustration et image de la presse unie 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.11**) [11,12]. 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 [9].



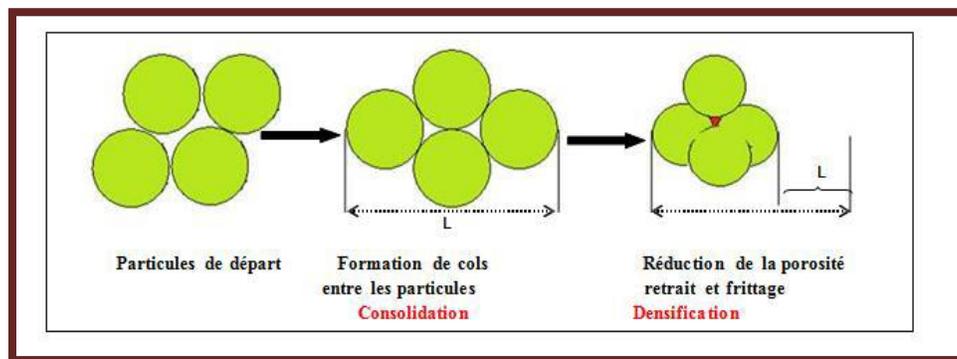
**Figure II.11 :** Représentation schématiques du processus de fabrication de la céramique.

## Chapitre II : Techniques Expérimentales

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 [9].



**Figure. II. 12:** Dispositif de frittage.



**Figure II.13 :** Réactions physico-chimiques au sein du matériau.

## Chapitre II : Techniques Expérimentales

---

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 [13].

### II.3. Les méthodes de caractérisation :

#### II.3.1. La diffraction des Rayons X :

Cette analyse permet d'obtenir un certain nombre d'information sur les caractéristiques structurales telles que les phases en présence, leur proportion et leur structure cristalline. Le terme poudre signifie simplement que le faisceau incident tombe sur un ensemble de cristallites, orientées aléatoirement, suffisamment nombreuses pour que toutes les orientations soient réalisées. L'échantillon est plan, son plan de référence passe par l'axe du diffractomètre et peut tourner autour de cet axe à une vitesse angulaire constante et réglable. 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, la fente du détecteur se trouve donc en position  $2\theta$  [14, 15]. 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.

## Chapitre II : Techniques Expérimentales

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 [16] par la formule suivante:

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

$\lambda$  : 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

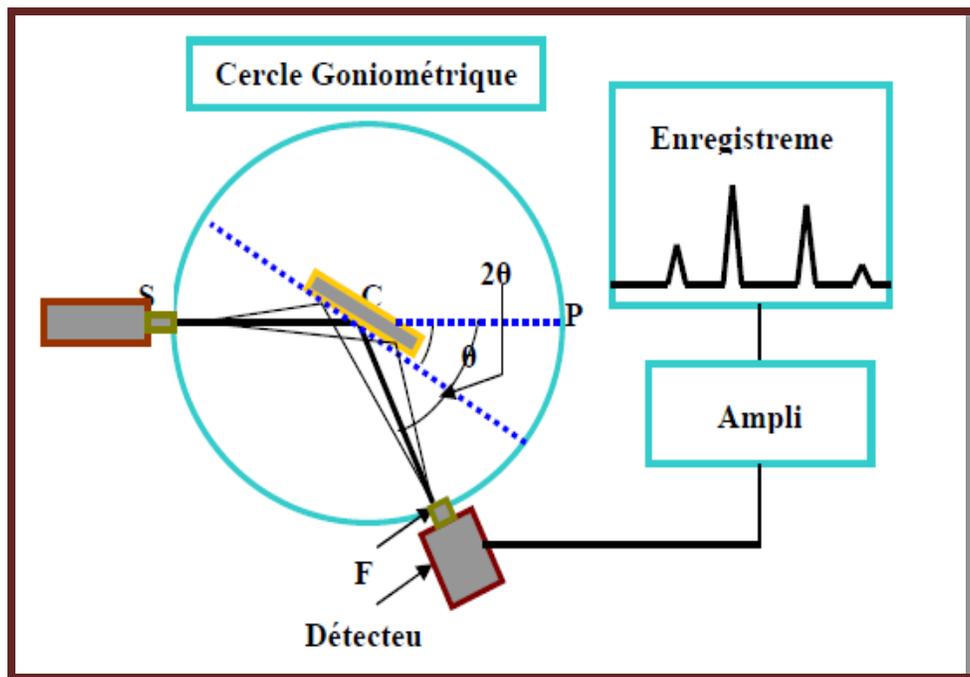


Figure II.14 : Plan simple de DRX.

Dans la figure II.14, Le rayon diffracté est transmis sous forme de signal qui est amplifié et enregistré sous Forme d'un diagramme  $I = f(2\theta)$ .

## Chapitre II : Techniques Expérimentales

### II.3.2. L'appareillage :

L'appareil utilisé pour la diffraction des rayons X est un diffractomètre en poudre de type Miniflex600 qui est située dans le laboratoire de physique des couches minces à l'université Mohamed Khider Biskra en utilisant le rayonnement K d'une anticathode en cuivre dont la longueur d'onde est  $\lambda=1.54056\text{\AA}$  et il fonctionne sous tension de 40 kV et un courant de 0.04A. Les profils des raies seront mesurés à l'aide d'un système automatique de comptage point par point avec un pas de  $0.02^\circ$  pendant un temps de comptage de 2 secondes sur un domaine angulaire sur un domaine angulaire compris entre  $10^\circ$ - $90^\circ$  [7].

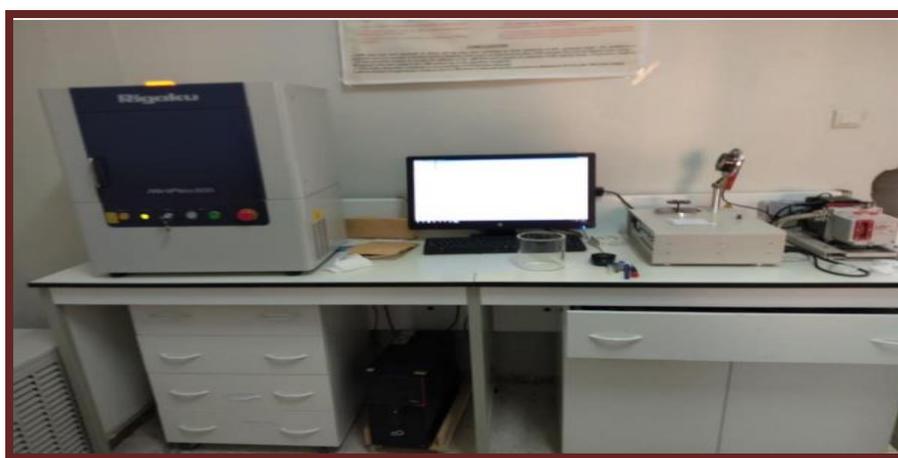


Figure II.15 : Diffractomètre de type Miniflex600.

### II.4. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

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  $Tr$ , en fonction du nombre d'onde dans un domaine de  $400\text{ cm}^{-1}$  à  $4000\text{ cm}^{-1}$ . 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 :

$$Tr = I / I_0$$

## 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  $\text{cm}^2$  (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 auparavant dans une étuve à  $150^\circ\text{C}$ , 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.16**), sur un spectromètre PYE UMCAM PHILIPS, dont l'étendue est située entre  $4000$  et  $400\text{ cm}^{-1}$ . 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) [17].



**Figure II.16:** Spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier FTIR-Shimadgu 8400S.

### II.5. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) :

Par l'analyse microstructurale d'un échantillon, on comprend la nature des phases en présence, leurs morphologies, la densité, la taille des grains et les arrangements des défauts qui sont presque toujours présents dans les phases cristallines [18].

## Chapitre II : Techniques Expérimentales

---

### II.5.1. Principe :

Le fonctionnement du microscope électronique à balayage est fondé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction des différents types de radiations émises électrons avec l'échantillon illustre les différents types de radiations émises lors de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec la matière.

### II.5.2. Appareillage :

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.17**).



**Figure II.17** : Le microscope électronique à balayage de type TESCAN (VEG A3).

## Chapitre II : Techniques Expérimentales

---

### II.6. Mesure de la densité (d) :

La densité des céramiques est définie comme la masse par unité de volume. La qualité du matériau augmente avec l'augmentation de la densité et celle-ci augmente avec l'augmentation de la température de frittage [18]. Les propriétés structurales et physiques d'une céramique sont liées à sa densité. Afin d'optimiser la température de frittage pour les échantillons choisis dans cette étude, des mesures de densité sont réalisées à partir des mesures géométriques (diamètre et épaisseur) sur chaque pastille pour les trois échantillons frittés à 1100°C. Ces mesures sont faites par un palmer électronique [19].

La densité (d) est calculée par la formule :

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

Où

**m** : Masse de la pastille (g).

**θ** : Diamètre de la pastille (cm).

**e** : Epaisseur de la pastille (cm).

### II.7. Logiciels utilisés :

➤ **Origine pro :**

C'est un outil complet d'analyse de données et de mise en forme graphique fournissant tout un éventail de fonctionnalités (analyse de pics, ajustement de courbes, statistiques...) permettant de satisfaire aux exigences de qualité et aux besoins spécifiques de la communauté scientifique (chercheurs, ingénieurs, techniciens...). Il existe sous deux versions, Origin Standard, offrant les fonctionnalités essentielles, et Origin Pro [20].

## Chapitre II : Techniques Expérimentales

---

➤ **Highscore plus :**

C'est l'outil idéal pour l'analyse des cristaux car il est utilisé pour la mesure quantitative ou le traitement d'échantillon [21].

➤ **Image J :**

Est un logiciel libre multiplateforme d'analyse et de traitement d'images, inspiré à l'origine du logiciel NIH Image pour Macintosh [22].

➤ **Celref :**

C'est un programme de notification qui améliore la cellule graphique de l'unité car il contient des options atomiques et autres [23].

## Chapitre II : Techniques Expérimentales

---

### Références bibliographiques :

- [1] **L. Smart et E. Moore**, Introduction à la chimie du solide, 107, Masson, Paris, (1997).
- [2] **Z. Chabira, S. Zeid**, Effet de dopage par le Samarium (sm) sur les propriétés structurales et morphologique dans un matériau de type BNT dopé, Thèse de Master, Université de Biskra, (26Juin 2019).
- [3] **B. Guiffard**, Thèse de Doctorat. Lyon (1999).
- [4] **I. Dahoui, N. Mebarki** Effet de dopage par le potassium(K) sur un matériau céramique sans plomb, Thèse de Master, Université de Biskra, (2019-2020).
- [5] **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).
- [6] **F. Benabdallah**, Evolution des propriétés diélectriques, ferroélectriques et électromécaniques dans le système pseudo-binaire  $(1-x)\text{BaTi}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_{3-x}\text{Ba}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{TiO}_3$  /Corrélations structures et propriétés, Thèse de Doctorat, l'université bordeaux 1université de Sfax – Tunisie.
- [7] **K. Haddouf**, Etude structurale d'une solution solide  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})[(\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,2})_{1-x}(\text{Ni}, \text{Sb})_x]\text{O}_3$ , Thèse de Master, Université de Biskra, (2017\_2018).
- [8] **A. Aydi**, Elaboration et caractérisation diélectriques de céramique ferroélectrique et/ou relaxeur de formule  $\text{SnO}^{3-} \text{NaNbO}_3$  (M=Ba, Ca), Thèse de Doctorat, université Bordeaux 1, (2005).
- [9] **B. Guiffard**, Elaboration et caractérisation des céramiques ferroélectriques de type PZT fluorés, Thèse de Doctorat, INSA de Lyon (1999).
- [10] **A. Elmsbahi**, Elaboration par voie sol-gel et Etude Physico-chimique et diélectrique de  $\text{PbTiO}_3$  Dopé au calcium et au lanthane. Thèse de Doctorat, Université Sidi Mohamed Ben Abdellah Fès, (2006).
- [11] **G. Shirane, R. Nathans, O. Steinsvoll and H.A. Alperin**, Phys. Rev. Lett 15 (1965).
- [12] **E. C. Subbarao**, Ferroelectrics, Vol 5, p. 267 (1973).
- [13] **J. Vasalek**, Phys. Rev, Vol 17, p. 475 (1921).
- [14] **L. Ben Amor**, Détermination des propriétés diélectriques et piélectriques des céramiques :  $x\text{PbZrO}_{3-y}\text{PbTiO}_{3-z}\text{Pb}(\text{Fe}_{1/5}, \text{Ni}_{1/5}, \text{Nb}_{3/5})\text{O}_3$ , Thèse de Magister. Université de Biskra ,(2005).
- [15] **J. P. Eberhart**, Analyse structurale et chimique des matériaux, Dunod, Paris, (1997).

## Chapitre II : Techniques Expérimentales

---

[16] **J. L. Martin and A. George**, Caractérisation expérimentale des matériaux II, presses polytechniques et universitaires Romandes, (1998).

[17] **K. Adaika**, Synthèse et caractérisation physicochimiques des oxydes la  $\text{Cr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ , Thèse de Doctorat, Université de Biskra ,(2015).

[18] **A. Boutarfaia** , Ceram. Inter, 26, p. 583, (2000).

[19] **A. Meklid**, Elaboration, caractérisation et étude des propriétés diélectriques et électromécaniques d'un nouveau matériau de céramique de type Zirconate Titanate de plomb (PZT), Thèse de Doctorat, Université de Biskra, (2018).

[20] <https://ritme.com/fr/logiciels/origin/#:~:text=Origin%2C%20le%20logiciel%20d'analyse%20et%20de%20visualisation%20de%20donn%C3%A9es%20exp%C3%A9rimentales&text=Origin%20Pro%20propose%20les%20m%C3%AAs,signal%20et%20manipulation%20d'image.>

[21] <https://www.malvernpanalytical.com/fr/products/category/software/x-ray-diffraction/software/highscore-with-plus-option>

[22] <https://www.projet-plume.org/fiche/imagej>

[23] [http://ccp14.cryst.bbk.ac.uk/tutorial/lmgp/celref\\_peak\\_to\\_hkl.html](http://ccp14.cryst.bbk.ac.uk/tutorial/lmgp/celref_peak_to_hkl.html)

# Chapitre III :

# Résultats et Discussions

## Chapitre III : Résultats et Discussions

### III.1. Introduction :

Dans ce chapitre nous exposerons les protocoles expérimentaux de synthèse de la solution solide ( $\text{Bi}_{0.5-x}\text{La}_x\text{Na}_{0.5}$ )  $[\text{Ti}_{0.9}(\text{Zn}_{\frac{1}{3}}\text{Nb}_{\frac{2}{3}})_{0.1}]\text{O}_3$  abrégé BLNTZN et les différents résultats des mesures structurales et morphologiques.

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].

### III.2. Synthèse :

#### III.2.1. Les produits de départ :

On a utilisé la méthode céramique (synthèse par voie solide) pour préparer la solution solide ( $(\text{Bi}_{0.5-x}\text{La}_x, \text{Na}_{0.5}) [\text{Ti}_{0.9}(\text{Zn}_{\frac{1}{3}}\text{Nb}_{\frac{2}{3}})_{0.1}]\text{O}_3$ ) . Dans notre étude les céramiques de type **BNT** ont été synthétisées à partir d'un mélange d'oxydes et de carbonate. Les composés de départ sont des produits commerciaux :  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Le tableau ce dessous résume les caractéristiques des produits de départ.

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

Produits de départ	Degré de Pureté (%)	Masse molaire (g/mole)	Les ions
$\text{Bi}_2\text{O}_3$	99	465,95	$\text{Bi}^{3+}$
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	99,5	105,99	$\text{Na}^+$
$\text{La}_2\text{O}_3$	99	325,8090	$\text{La}^{3+}$

## Chapitre III : Résultats et Discussions

<b>TiO<sub>2</sub></b>	99	79,8650	Ti <sup>4+</sup>
<b>ZnO</b>	99,5	81,3800	Zn <sup>2+</sup>
<b>Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	99,99	265,8090	Nb <sup>5+</sup>

La fabrication des céramiques se fait en plusieurs étapes comme en peut voir sur l'organigramme de la **figure III.18**.

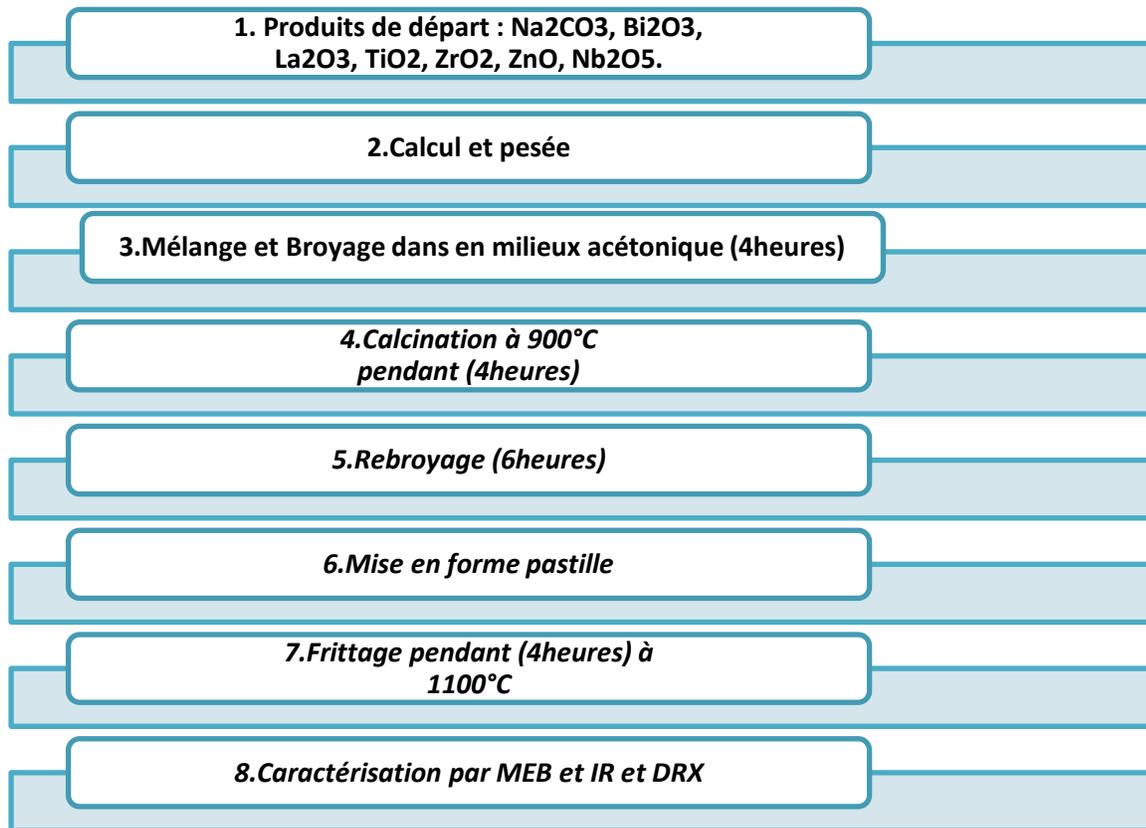




Figure III.18 : Les étapes de préparation et de caractérisation de la solution solide.

### III.2.2. Préparation des échantillons :

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

#### III.2.2.1. Mélange et broyage :

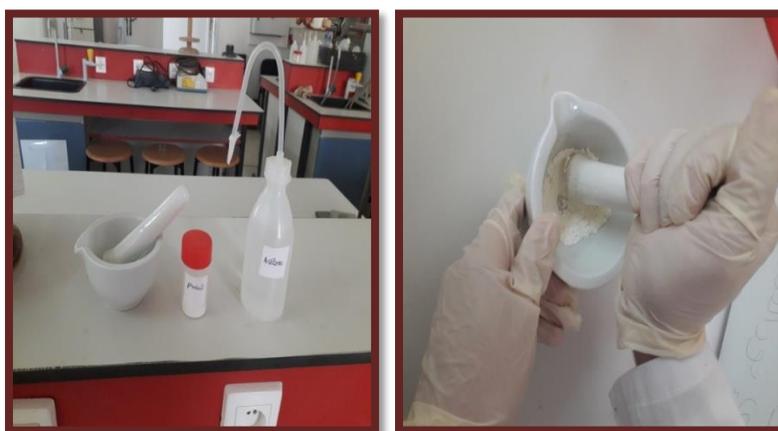
Les oxydes et les carbonates nécessaires à la synthèse d'un mélange sont pesés suivant les quantités stœchiométriques, à l'aide d'une balance électronique (figure III.19).

## Chapitre III : Résultats et Discussions



**Figure III.19:** Balance électronique.

En suite le mélange des oxydes appelés aussi précurseurs est broyé en milieu acétonique dans un mortier en porcelaine pendant 4 heures de temps (**Figure III.20**). 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.20 :** Mélange et Broyage des échantillons dans un mortier.

### III.2.2.2. Calcination :

La poudre est calcinée à  $900^{\circ}\text{C}$  pendant 4 heures dans un four (N-Abbertherm-D) programmable et sous une atmosphère ambiante (**figure III.21**) avec une vitesse de montée de la température qui vaut de  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$  jusqu'à une température maintenue constante pendant quatre heures. Le refroidissement des matériaux obtenus se fait lentement.

## Chapitre III : Résultats et Discussions



Figure III.21 : Outil de calcination.

Le cycle thermique de calcination de la solution solide broyée est mentionné dans la (figure III.22) suivante :

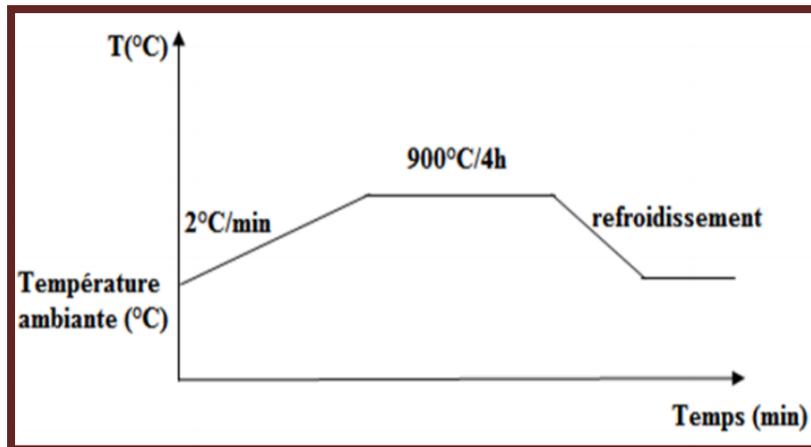


Figure III.22 : Cycle thermique de calcination.

### III.2.2.3. Rebroyage :

Après, on effectue à nouveau un broyage pendant 6 heures. Le rebroyage a pour but la réduction des agglomérats formés lors de la calcination, l'homogénéisation de la poudre et l'augmentation de sa réactivité.

### III.2.2.4. Mise en forme :

Elle permet la formation d'un disque de la céramique étudiée au moyen d'un moule et d'une presse. Après le rebroyage la poudre obtenue est compactée sous forme de pastilles.

## Chapitre III : Résultats et Discussions

### III.2.2.5. Frittage :

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



**Figure III.23** : L'échantillon avant et après le frittage.

### III.3. Résultats et discussions :

#### III.3.1. Caractérisation des poudres BNT frittées :

Les résultats des rayons X concernant les trois échantillons frittés à **1100°C** sont illustrés sur les figures **III.24**, **III.25**, **III.26**. Dans les intervalles angulaires **2θ** : **[22-23]**, **[40-41]** et **[46-48]** on observe les pics correspondants à la phase pérovskite et elles sont aussi d'une symétrie cubique pour les deux compositions ( $X_0$  et  $X_2$ ) et une symétrie tétragonale pour ( $X_1$ ). La présence de la phase secondaire très faible qui correspond à Bismithe titanate oxyde ( $Bi_2 Ti_2 O_7$ ) de fiche **ASTM 98-009-9437** d'après le logiciel highScore plus.

## Chapitre III : Résultats et Discussions

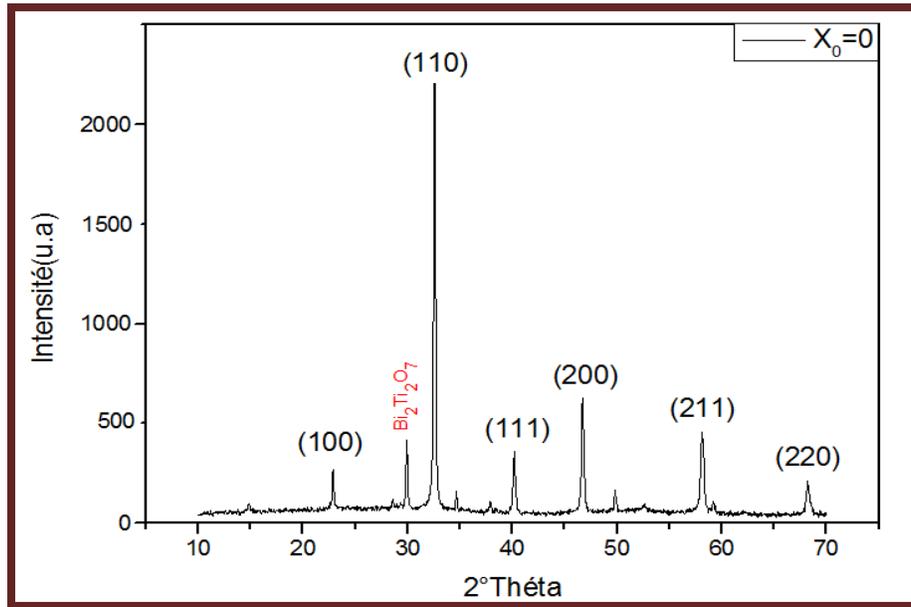


Figure III.24 : Diffractogramme de la composition  $X_0$  frittée à 1100 °C.

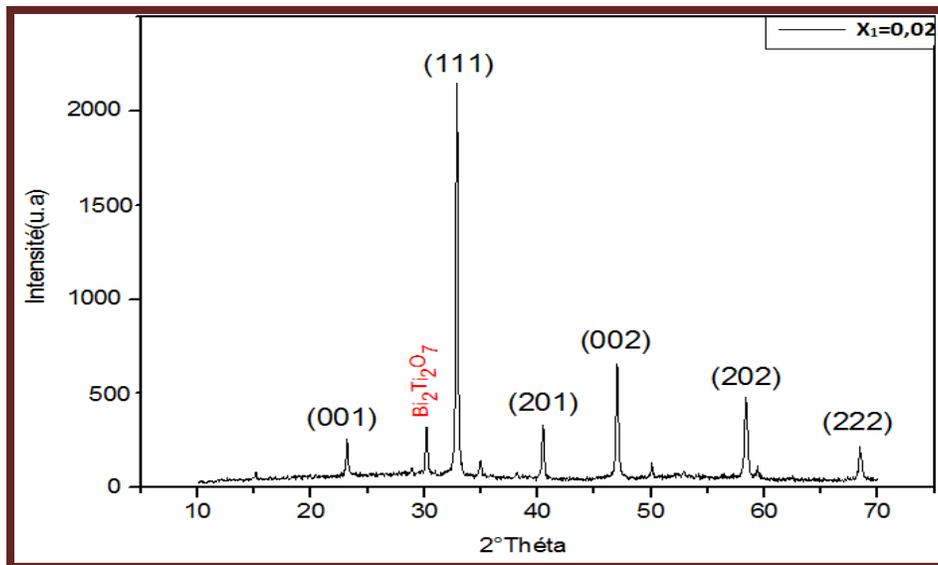
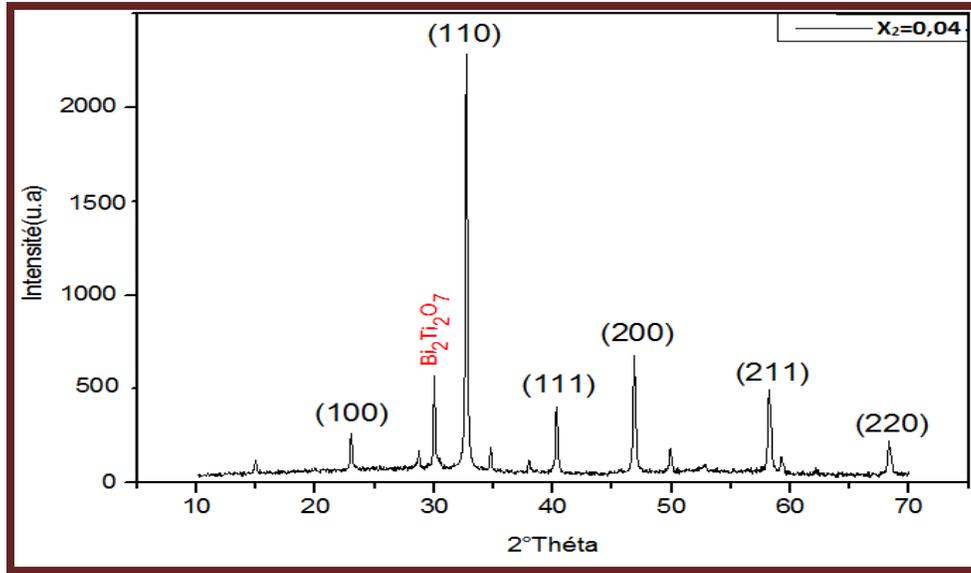


Figure III.25 : Diffractogramme de la composition  $X_1$  frittée à 1100 °C

## Chapitre III : Résultats et Discussions



**Figure III.26 :** Diffractogramme de la composition X<sub>2</sub> frittée à 1100 °C.

### III.4. Evolution des paramètres de maille en fonction de la composition :

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

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

**Tableau III.2:** Les paramètres de maille pour les trois échantillons.

X	Système Tétragonale et le Système Cubique			
	a = b	C	$\alpha = \beta = \lambda(^{\circ})$	Volume de maille(A <sup>3</sup> )
<b>0</b>	3.8872	3.8872	90	58,74
<b>1</b>	5.4276	4.1675	90	122,77
<b>2</b>	3.8786	3.8786	90	58,35

## Chapitre III : Résultats et Discussions

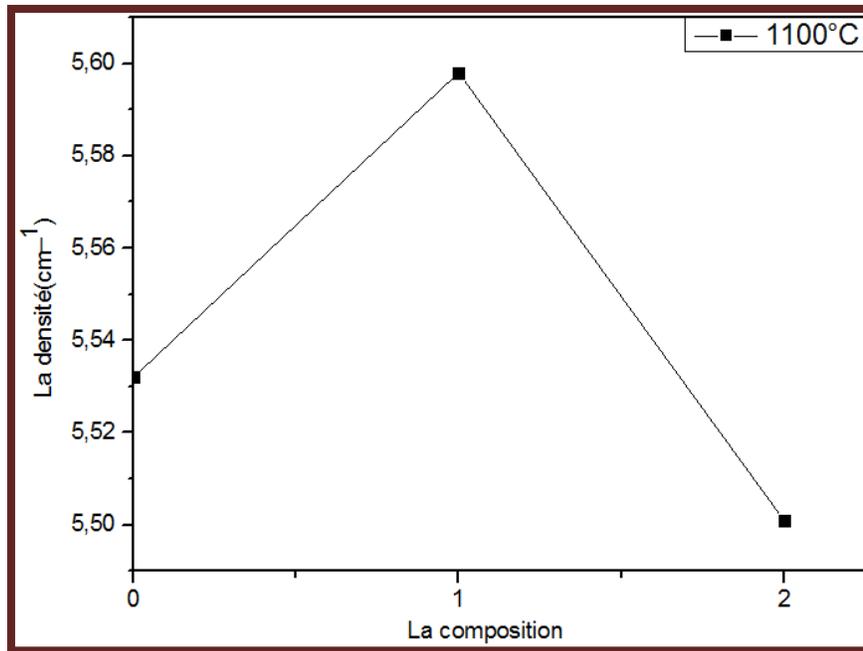
### III.5. Caractérisation de la morphologie des céramiques BLNTZN :

#### III.5.1. La densité :

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

#### ✚ Variation de la densité en fonction de la température de frittage :

La variation de la densité des échantillons en fonction de la composition pour la température de frittage  $1100^{\circ}\text{C}$  est illustrée sur la **figure III.27**.



**Figure III.27** : Evolution de la densité en fonction des Echantillons.

Il est clair d'après cette figure que la densité augmente de  $X_0$  à  $X_1$ , mais de  $X_1$  à  $X_2$  la densité diminue avec l'augmentation de la composition, donc la densité des échantillons est maximale ( $5.598\text{ g/cm}^3$ ) pour la composition  $X_1$ .

#### III.5.2. Analyse des phases par IR :

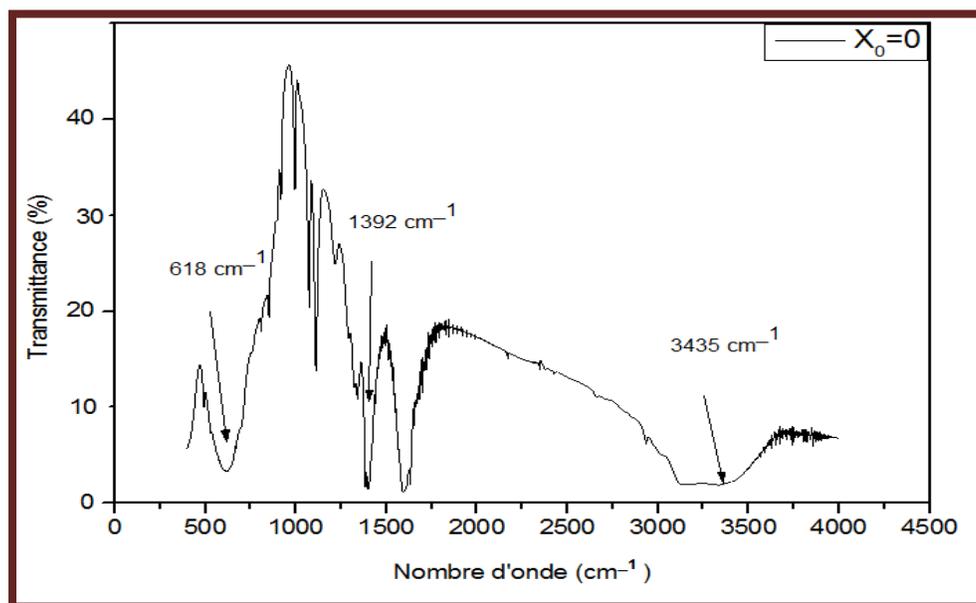
L'étude des phénomènes d'absorption en infrarouge permet d'identifier certains groupements dans la solution solide **BNT**.

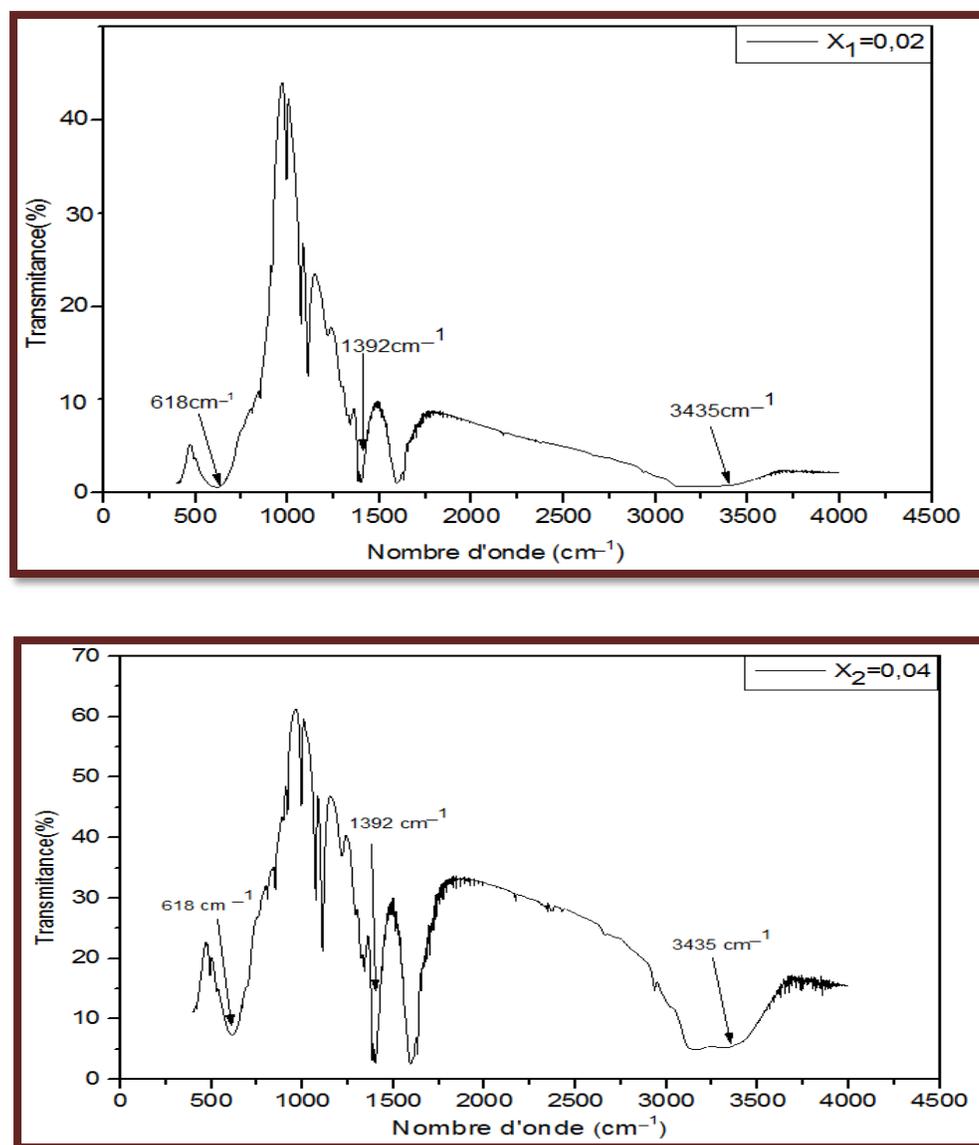
## Chapitre III : Résultats et Discussions

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 à la 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  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , pendant **4h** donnent les spectres suivants :

- ✚ On observe une bande d'absorption située à  $3435\text{ cm}^{-1}$ . peut être attribué à la bande de vibration de l'eau (**O-H**).
- ✚ 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.
- ✚ La dernière band d'absorption située à  $618\text{ cm}^{-1}$  est caractéristique de la liaison métal-oxygène (**M-O**), La présence de cette bande confirme la formation de la phase pérovskite dans les trois échantillons.





**Figure III.28 :** Spectres d'absorptions IR pour les différentes compositions BLNTZN frittée à  $1100^\circ\text{C}$ .

### III.5.3. caractérisation microstructurale par MEB :

#### ✚ Taille des grains :

La microscopie électronique à balayage apporte des informations sur la forme et la taille des grains. La **figure III.29** présente les photographies prises par le microscope électronique à balayage (MEB) pour les compositions dopée par (La) à la température de frittage  $1100^\circ\text{C}$ . A première vue, les échantillons semblent homogènes. La taille moyenne des grains diminue avec

## Chapitre III : Résultats et Discussions

l'augmentation de la composition de  $0,801 \mu\text{m}$  pour l'échantillon  $X_0$ ,  $0,645 \mu\text{m}$  pour  $X_1$  et de  $0,461 \mu\text{m}$  pour  $X_2$ .

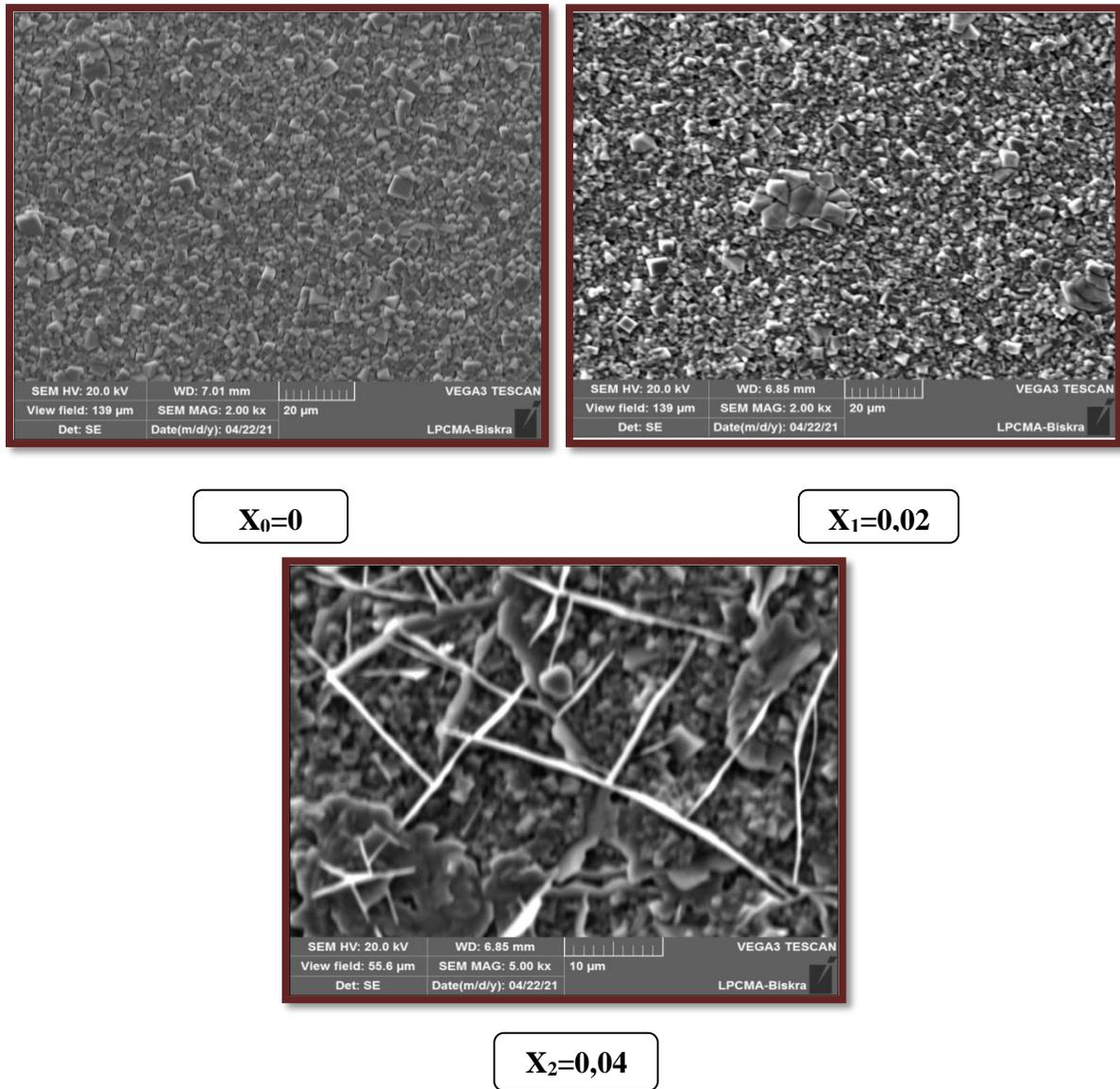


Figure III.29 : Les photographies des composés de  $X_0$  à  $X_2$  frittées à  $1100^\circ\text{C}$ .

## Chapitre III : Résultats et Discussions

---

### Références bibliographiques:

- [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 et 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**, Etude de la ligne de transition de phase de la céramique de type Zirconate-Titanate de Plomb notée PZT dans le système:  $x\text{PbZrO}_3$   $y\text{PbTiO}_3$   $z\text{Pb}(\text{Fe}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Sb}_{0,6})\text{O}_3$ , Thèse de Magister, Constantine(1992).
- [5] **C. Boudaren**,  $x\text{PbZrO}_3$   $y\text{PbTiO}_3$   $z\text{Pb}(\text{Fe}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Sb}_{0,6})\text{O}_3$ , Thèse de Magister, Constantine(1992).
- [6] **C. Benhamideche**, Synthèse et étude de la coexistence des phases tétraonale rhomboédrale de la solution de Zirconate-Titanate de Plomb par diffraction des Rayons X, Thèse de Magister, Constantine(1998).

# Conclusion Générale

## Conclusion Générale

---

### Conclusion Générale :

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

Au cours de cette étude, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et la caractérisation des céramiques de type NLBTZN dopée avec Lanthane (La). Les poudres du composé étudié ont été réalisées par réaction à l'état solide.

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

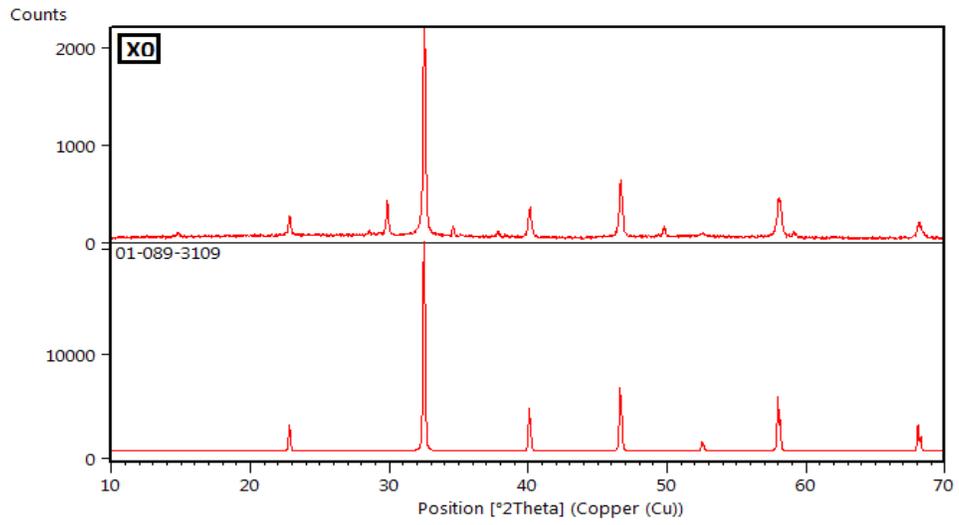
Les résultats obtenus peuvent être résumés comme suit :

- ✚ Nous avons montré à partir des diagrammes DRX l'existence de la phase pérovskite avec la symétrie tétragonale pour  $X_1$  et cubique pour  $X_0$  et  $X_2$  et la présence du phase secondaire très faible pour l'ensemble des échantillons frittés à **1100°C**.
- ✚ Pour l'effet de la composition sur la densité, la composition avec  $X_1$  correspond à la valeur maximale de la densité **5.598 g/cm<sup>3</sup>**, donc l'échantillon est plus dense et de meilleure qualité.
- ✚ De point de vue morphologique le dopage par lanthane favorise la décroissance de la taille des grains.
- ✚ L'analyse infrarouge (IR) pour les différentes compositions frittées à **1100°C** montre la présence d'une bande de vibration à **618 cm<sup>-1</sup>** caractéristique de la liaison métal-oxygène de la structure pérovskite.
- ✚ L'étude morphologique, par MEB, a montré que La taille moyenne des grains diminue avec l'augmentation de la composition.

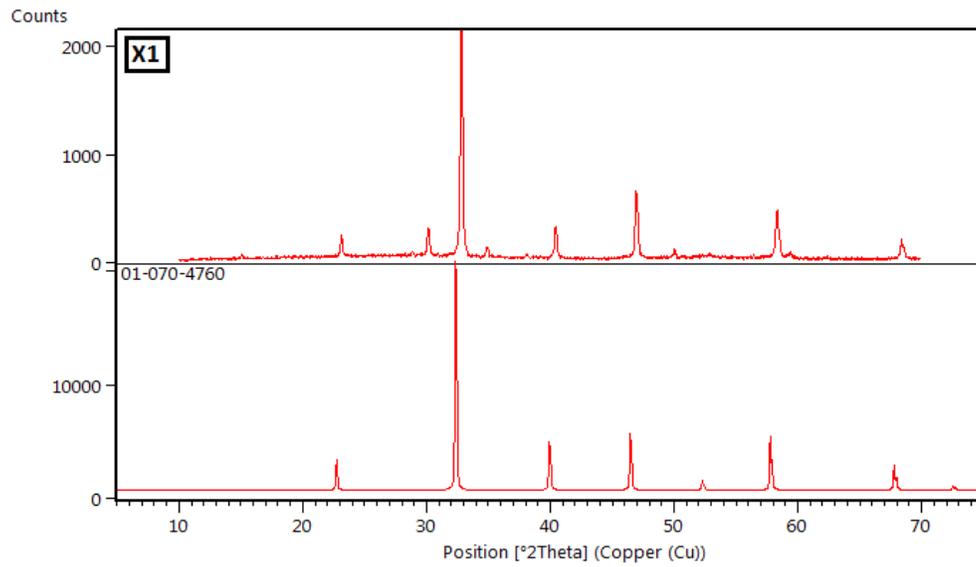
Annexe

# Annexe

$X_0=0$

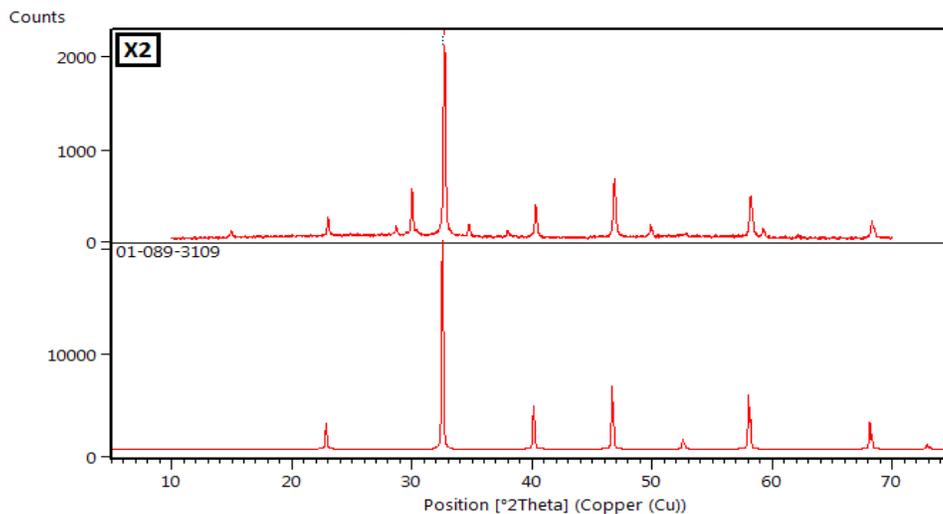


$X_1=0,02$

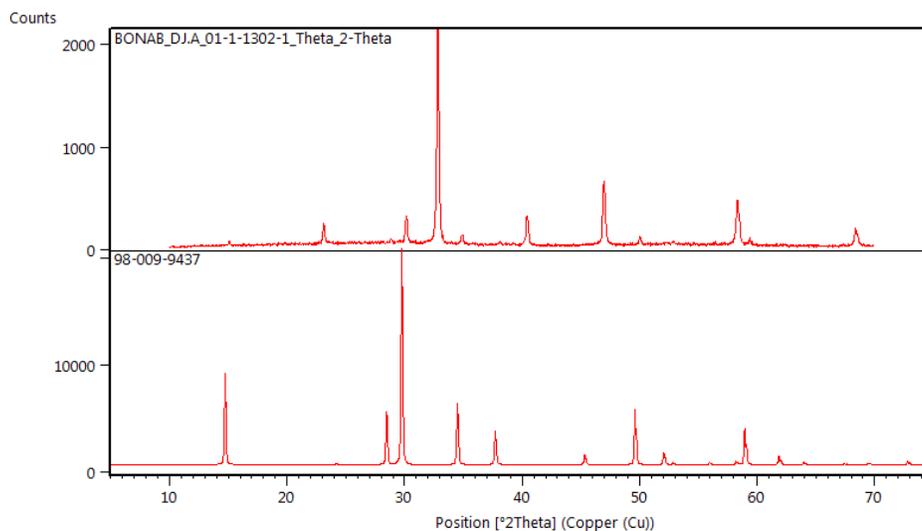


# Annexe

$X_2=0,04$



Spectre référence pour les trois compositions ( $X_0, X_1$  et  $X_2$ )



$X_0=0$

## Name and formula

Reference code: 01-089-3109

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

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

## Annexe

---

### Crystallographic parameters

Crystal system:	Cubic
Space group:	Pm-3m
Space group number:	221
a (Å):	3,8900
b (Å):	3,8900
c (Å):	3,8900
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000

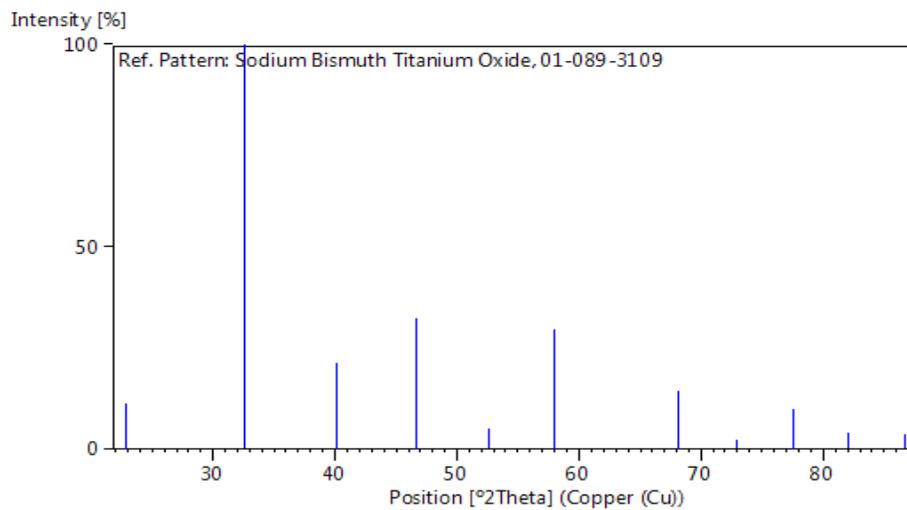
Calculated density (g/cm <sup>3</sup> ):	5,98
Volume of cell (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ):	58,86
Z:	1,00

### Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	3,89000	22,842	11,4
2	1	1	0	2,75065	32,526	100,0
3	1	1	1	2,24589	40,117	21,4
4	2	0	0	1,94500	46,662	32,5
5	2	1	0	1,73966	52,564	5,2
6	2	1	1	1,58809	58,031	29,5
7	2	2	0	1,37532	68,124	14,5
8	2	2	1	1,29667	72,891	2,3
9	3	1	0	1,23013	77,540	9,9
10	3	1	1	1,17288	82,106	4,1
11	2	2	2	1,12295	86,622	3

# Annexe

## Stick Pattern



**X<sub>1</sub>=0,02**

## Name and formula

Reference code: 01-070-4760

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

Empirical formula: Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>Ti  
Chemical formula: ( Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub> ) ( TiO<sub>3</sub> )

## Crystallographic parameters

Crystal system: Tetragonal  
Space group: P4bm  
Space group number: 100

a (Å): 5,5190  
b (Å): 5,5190  
c (Å): 3,9080  
Alpha (°): 90,0000  
Beta (°): 90,0000  
Gamma (°): 90,0000

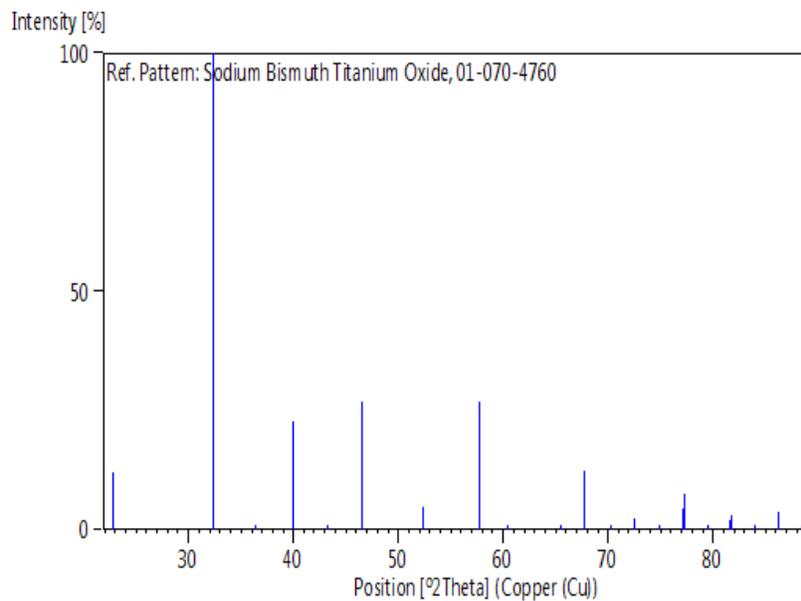
Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 5,91  
Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 119,04  
Z: 2,00

# Annexe

## Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	0	1	3,90252	22,768	11,9
2	1	1	1	2,76143	32,395	100,0
3	2	1	0	2,46817	36,371	0,2
4	2	0	1	2,25417	39,964	22,6
5	2	1	1	2,08682	43,323	0,2
6	0	0	2	1,95126	46,503	27,0
7	1	1	2	1,74722	52,319	4,7
8	2	0	2	1,59357	57,813	27,0
9	2	1	2	1,53202	60,371	0,1
10	3	2	1	1,42527	65,430	0,1
11	2	2	2	1,38072	67,821	12,4
12	4	1	0	1,33855	70,266	0,1
13	3	1	2	1,30165	72,568	2,2
14	4	1	1	1,26633	74,932	0,1
15	1	1	3	1,23564	77,130	4,4
16	3	3	1	1,23409	77,245	7,6
17	3	2	2	1,20499	79,473	0,1
18	2	0	3	1,17801	81,672	2,1
19	4	2	1	1,17680	81,774	3,1
20	2	1	3	1,15205	83,923	0,1
21	4	0	2	1,12709	86,226	3,9
22	4	1	2	1,10430	88,461	0,1

## Stick Pattern



## Annexe

$X_2=0,04$

### Name and formula

Reference code: 01-089-3109

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

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

### Crystallographic parameters

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

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

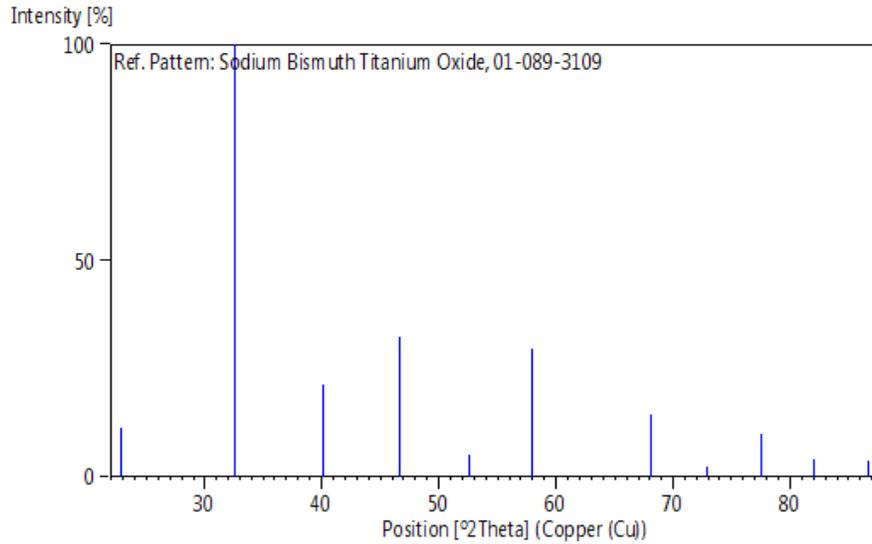
Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 5,98  
Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 58,86  
Z: 1,00

### Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	3,89000	22,842	11,4
2	1	1	0	2,75065	32,526	100,0
3	1	1	1	2,24589	40,117	21,4
4	2	0	0	1,94500	46,662	32,5
5	2	1	0	1,73966	52,564	5,2
6	2	1	1	1,58809	58,031	29,5
7	2	2	0	1,37532	68,124	14,5
8	2	2	1	1,29667	72,891	2,3
9	3	1	0	1,23013	77,540	9,9
10	3	1	1	1,17288	82,106	4,1
11	2	2	2	1,12295	86,622	3,8

# Annexe

## Stick Pattern



$X_0=0$

Initial values		: (Refinement keys on 2nd line)						
Zero	Lambda	a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
0.000	1.54190	3.8869	3.8869	3.8869	90.00	90.00	90.00	58.72
0	0	1	0	0	0	0	0	
H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.		
0	0	1	22.8877	22.8877	22.8805	0.0072		
0	1	1	32.5881	32.5881	32.5805	0.0076		
1	1	1	40.1947	40.1947	40.1860	0.0087		
0	0	2	46.7390	46.7390	46.7430	-0.0040		
1	1	2	58.1517	58.1517	58.1358	0.0159		
2	0	2	68.2316	68.2316	68.2509	-0.0193		
Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/(Nref-Npar) : 0.0129 Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/Nref : 0.0117								
Final values		: (Standard errors on 2nd line)						
Zero	Lambda	a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
0.0000	1.54190	3.8872	3.8872	3.8872	90.00	90.00	90.00	58.74
0.0000	0.00000	0.0012	0.0000	0.0000	0.000	0.000	0.000	0.019
H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.		
0	0	1	22.8877	22.8877	22.8789	0.0088		
0	1	1	32.5881	32.5881	32.5782	0.0099		
1	1	1	40.1947	40.1947	40.1831	0.0116		
0	0	2	46.7390	46.7390	46.7396	-0.0006		
1	1	2	58.1517	58.1517	58.1314	0.0203		
2	0	2	68.2316	68.2316	68.2455	-0.0139		
Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/(Nref-Npar) : 0.0135 Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/Nref : 0.0124								

## Annexe

### X<sub>1</sub>=0,02

```

Initial values      : (Refinement keys on 2nd line)
-----
Zero  Lambda      :      a      b      c      alpha  beta  gamma  volume
 0.000 1.54190    : 5.4369  5.4369  4.1617  90.00  90.00  90.00  123.02
 0      0          : 1      0      1      0      0      0
-----
H     K     L     2Th(obs) 2Th_obs-shift 2Th(Calc)  diff.
 1     1     0     23.1951  23.1951  23.1365  0.0586
 0     2     0     32.8879  32.8879  32.9503  -0.0624
 1     2     2     58.4018  58.4018  58.3727  0.0291

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/(Nref-Npar)) : 0.0904
Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/Nref         ) : 0.0522

Final values      : (Standard errors on 2nd line)
-----
Zero  Lambda      :      a      b      c      alpha  beta  gamma  volume
 0.000 1.54190    : 5.4276  5.4276  4.1675  90.00  90.00  90.00  122.77
 0.0000 0.000000  : 0.0585  0.0000  0.0130  0.000  0.000  0.000  1.376
-----
H     K     L     2Th(obs) 2Th_obs-shift 2Th(Calc)  diff.
 1     1     0     23.1951  23.1951  23.1767  0.0184
 0     2     0     32.8879  32.8879  33.0084  -0.1205
 1     2     2     58.4018  58.4018  58.3677  0.0341

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/(Nref-Npar)) : 0.1265
Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/Nref         ) : 0.0731

```

### X<sub>2</sub>=0,04

```

Initial values      : (Refinement keys on 2nd line)
-----
Zero  Lambda      :      a      b      c      alpha  beta  gamma  volume
 0.000 1.54190    : 3.8783  3.8783  3.8783  90.00  90.00  90.00  58.33
 0      0          : 1      0      0      0      0      0
-----
H     K     L     2Th(obs) 2Th_obs-shift 2Th(Calc)  diff.
 0     1     1     32.7328  32.7328  32.6547  0.0781
 1     1     1     40.3345  40.3345  40.2790  0.0555
 0     0     2     46.8860  46.8860  46.8528  0.0332
 1     1     2     58.2603  58.2603  58.2771  -0.0168
 2     0     2     68.3618  68.3618  68.4231  -0.0613

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/(Nref-Npar)) : 0.0598
Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/Nref         ) : 0.0535

Final values      : (Standard errors on 2nd line)
-----
Zero  Lambda      :      a      b      c      alpha  beta  gamma  volume
 0.000 1.54190    : 3.8786  3.8786  3.8786  90.00  90.00  90.00  58.35
 0.0000 0.000000  : 0.0055  0.0000  0.0000  0.000  0.000  0.000  0.082
-----
H     K     L     2Th(obs) 2Th_obs-shift 2Th(Calc)  diff.
 0     1     1     32.7328  32.7328  32.6519  0.0809
 1     1     1     40.3345  40.3345  40.2754  0.0591
 0     0     2     46.8860  46.8860  46.8487  0.0373
 1     1     2     58.2603  58.2603  58.2717  -0.0114
 2     0     2     68.3618  68.3618  68.4166  -0.0548

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/(Nref-Npar)) : 0.0603
Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/Nref         ) : 0.0540

```

## Annexe

---

### Les paramètres d'échantillons:

	Diamètre (mm)	Epaisseur (mm)	La Masse (g)
X <sub>0</sub>	<b>11,076</b>	<b>2,268</b>	<b>1,2088</b>
X <sub>1</sub>	<b>11,013</b>	<b>2,258</b>	<b>1,2036</b>
X <sub>2</sub>	<b>10,970</b>	<b>2,313</b>	<b>1,2026</b>

La taille moyenne des grains (µm)	
X <sub>0</sub>	<b>0,801</b>
X <sub>1</sub>	<b>0,645</b>
X <sub>2</sub>	<b>0,461</b>

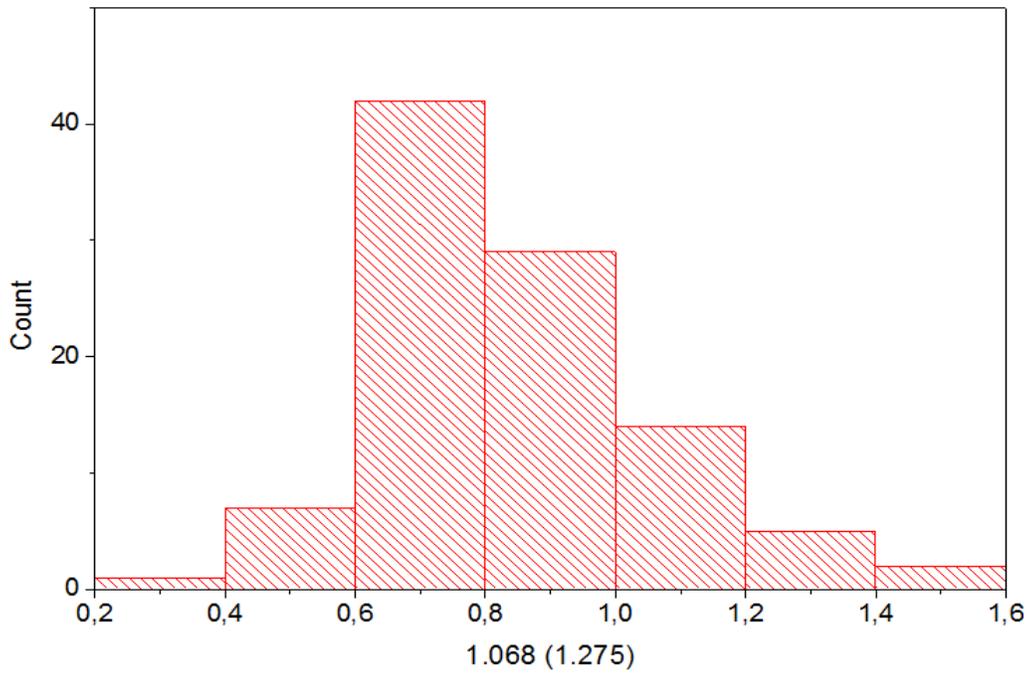
Ecart quadratique moyen	
X <sub>0</sub>	<b>0.0124</b>
X <sub>1</sub>	<b>0.0731</b>
X <sub>2</sub>	<b>0.0540</b>

## Annexe

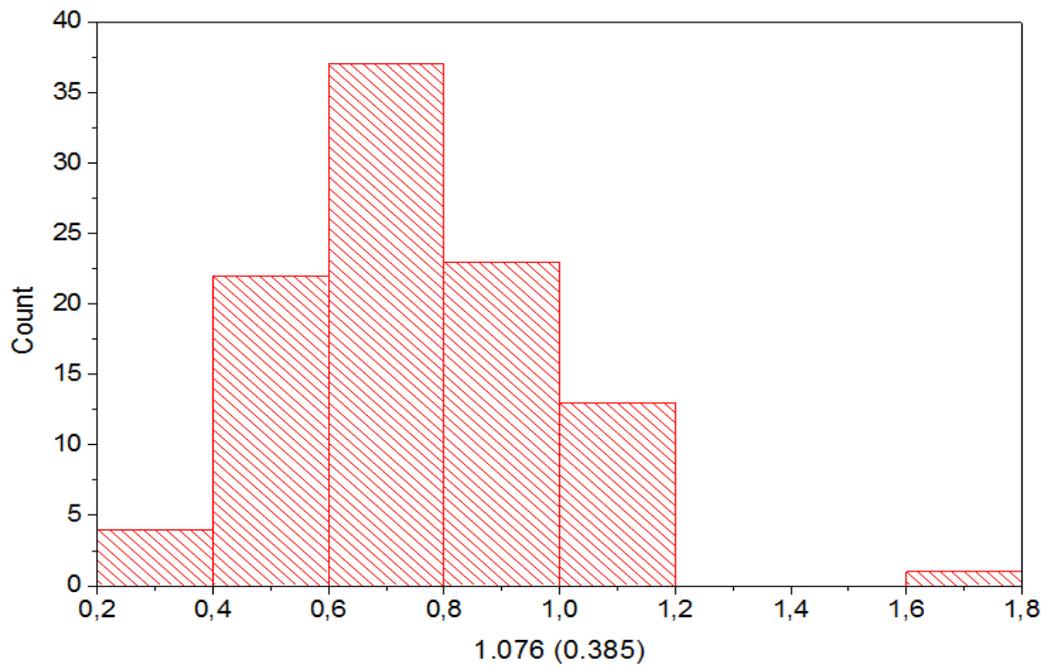
---

Les histogrammes pour chaque échantillon :

$X_0=0$



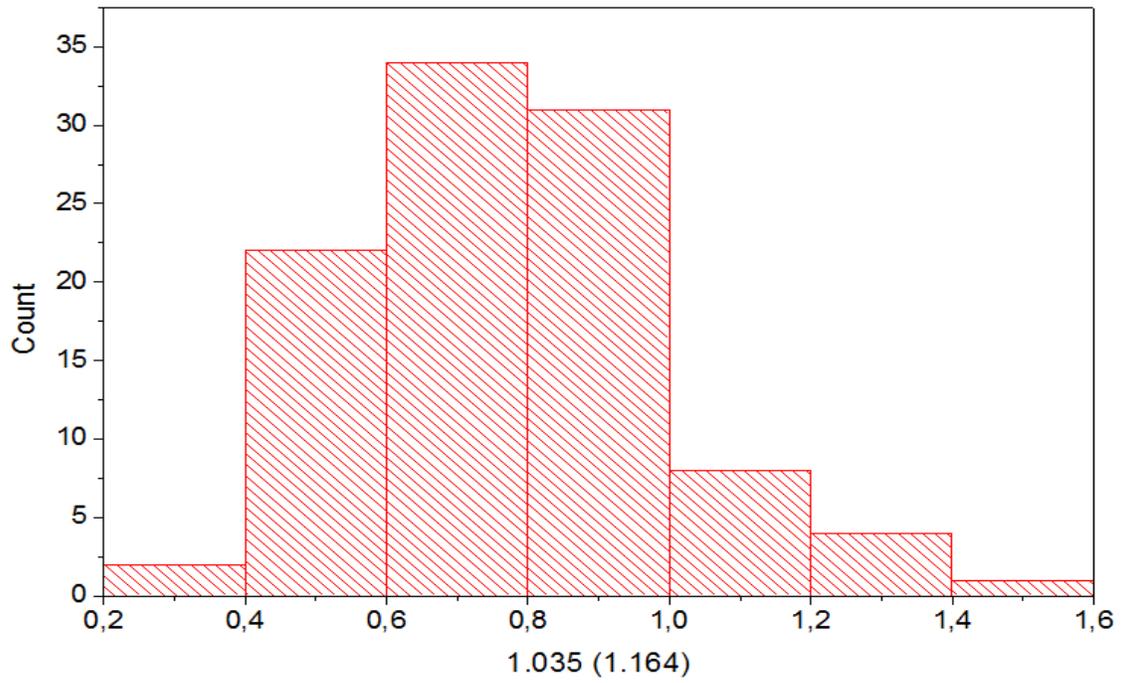
$X_1=0,02$



# Annexe

---

$X_2=0,04$



# Résumé

# Résumé

---

## *Résumé :*

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

L'objectif principal de ce travail repose sur l'étude de l'effet de dopage par lanthane (**La**) sur les propriétés structurales et morphologiques dans un matériau de type **BNT** dopée et de structure pérovskite  $ABO_3$ ,  $(Bi_{0.5-x}La_xNa_{0.5})[Ti_{0.9}(Zn_{\frac{1}{3}}Nb_{\frac{2}{3}})_{0.1}]O_3$  abrégé **BLNTZN**. Les échantillons choisis pour cette étude ont été préparés par la méthode de synthèse par voie solide. Calcinées à la température **900°C** et frittées à **1100°C**. Les techniques de caractérisation qui ont été utilisées pour l'étude structurale et morphologique de notre matériau sont **DRX**, **MEB** et **IR**.

L'analyse par diffraction aux rayons **X** a montré que le composé (**X<sub>1</sub>**) cristallisé dans la phase pérovskite est de structure tétragonale et l'autre composition (**X<sub>0</sub>** et **X<sub>2</sub>**) cristallisent dans la phase pérovskite est de structure cubique. La composition avec **X<sub>1</sub>** correspond à la valeur maximale de la densité. L'analyse infrarouge (**IR**) montre la présence d'une bande de vibration en **618 cm<sup>-1</sup>** caractéristique de la liaison métal-oxygène, pour l'étude morphologique des compositions par **MEB** montre que la taille moyenne des grains augmentent avec l'augmentation de la composition.

**Mots clés : Pérovskite, DRX, Frittage, Piézoélectrique.**

## *Abstract:*

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

The main objective of this work is based on the study of the effect of doping by lanthanum (**La**) on structural and morphological properties in a material of doped **BNT** type and perovskite structure  $ABO_3$ ,  $(Bi_{0.5-x}La_xNa_{0.5})[Ti_{0.9}(Zn_{\frac{1}{3}}Nb_{\frac{2}{3}})_{0.1}]O_3$  abbreviated **BLNTZN**. The samples selected for this study were prepared by the solid synthesis method. Calcinated at **900°C** and sintered at **1100°C**. The characterization techniques that have been used for the structural and morphological study of our material are **XRD**, **SEM** and **IR**.

X-ray diffraction analysis showed that the compound (**X<sub>1</sub>**) crystallized in the perovskite phase with tetragonal in structure and the other compositions (**X<sub>0</sub>** and **X<sub>2</sub>**) crystallized in the perovskite phase with cubic in structure. The composition with **X<sub>1</sub>** corresponds to the maximum value of the density. Infrared

## Résumé

---

**(IR)** analysis shows the presence of a vibration band in **618 cm<sup>-1</sup>** characteristic of the metal-oxygen bond, for the morphological study of the compositions by **SEM** shows that the average grain size increases with the increase of the composition.

**Key words: Perovskite, XRD, Sintering, Piezoelectric.**