REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université 20 aout 1955- Skikda
Faculté des Sciences
Département de Chimie

Mémoire de MASTER

Filière : chimie -Spécialité : Chimie des Matériaux

Synthèse caractérisation de la céramique ($Bi_{0.5}$ $Na_{0.5}$ TiO_3) dopée

Présenté par :

Melle : Yasmine
Boudjema

Le 07/07/2026

Devant le jury

C. Benhamideche	Professeur	Univ. De Skikda	Présidente
Y. Bouaoud	MCB	Univ. De Skikda	Encadreur
N. Naili	MCB	Univ. De Skikda	Examinatrice

Année Universitaire : 2025/2026

Remerciement

Tout d'abord, je tient à remercier **Dieu** le tout puissant, de m'avoir permis d'arriver à ce niveau d'études et aussi pour m'avoir donné beaucoup de patience et de courage.

Je tiens à adresser mes sincères remerciements à notre encadrant, le **Dr. Y. Bouacud,** pour ses précieuses orientations, sa patience exemplaire et sa générosité intellectuelle, qui ont été pour moi les meilleurs guides tout au long de ce parcours.

Et je vous remercie **Pr. C. Benhamidche**, pour son soutien indéfectible et ses conseils avisés, qui ont grandement contribué à l'aboutissement de ce travail dans les meilleures conditions.

Je tient à remercier l'examinatrice le **Dr. N.Naili** pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant de juger ce travail.

je tiens également à remercier les membres du Département de chimie de l'Université 20 Août 1955 – Skikda et L'Unité de Recherche Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale de l'Université des frères Mentouri Constantine 1, pour avoir mis à ma disposition tous les moyens nécessaires à la réalisation de ce travail et tous les professeurs qui m'ont enseigné pendant la période d'étude.

Je tiens également à remercier le chef de dépaetement, **Dr H.Ayadi** pour m'avoir mis à disposition les conditions et les outils de travail appropriés, ainsi que pour son précieux soutien.

Enfin, je tiens à exprimer ma profonde gratitude à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail. Ce modeste projet, fruit de plusieurs mois d'efforts et de persévérance, marque la fin d'un parcours académique, mais également le début d'une nouvelle étape pleine de promesses. Qu'il soit le reflet de ma reconnaissance envers ceux qui m'ont soutenues, encadrées et inspirées. À vous tous, nous dédions ce travail avec respect et considération.

Dédicaces

باسم ا الرحمان الرحيم

قال تعالى:

يرفعَ الله الذين آمنوا منكم والذين أوتوا العلم درجات

À ceux qui m'ont soutenu sans limites et m'ont donné sans rien attendre en retour, ***mon père****.*

À mon ange pure et ma force après Dieu, mon premier et éternel soutien, ***ma mère***

A ma ***grand-mère****- que Dieu ait pitié d'elle -qui mon pilier, tes prières m'accompagnent toujours.*

À mes Sœurs Amanie, Amel, Sondous ,Kholoude et Meriem, et à mon frère Khaled tu as été ma force silencieuse, mon refugié dans les moments de doute et mes complices dans les éclats de rire.

Merci pour votre amour, votre patience et votre présence constante.

A mon amie, mon soutien et mon compagnon à travers mes blessures et les jours difficiles ; merci pour chaque parole bienveillante qui m'a aidé à rester fort. **Malek Hadil**

Je vous dédie cet humble travail et que Dieu nous en fasse bénéficier, à moi et à vous.



Sommaire



SOMMAIRE

Introduction générale……1

Chapitre I Revue bibliographique sur les composées mixte de type ABO_3.

I. 1. Introduction……3

I. 2. Classification structurale ……3

I. 2. 1. Les spinelles……3

I. 2. 2. Les pyrochlores……...4

I. 2. 3. Les pérovskites ……...……4

I. 2. 3. 1. Définition ……...5

I. 2. 3. 1. a. Les pérovskites simples……..5

I. 2. 3. 1. b. Les pérovskites complexes……5

I. 2. 3. 2. Structure de la pérovskite ……..6

I. 2. 3. 2. a. Critère de stabilité de la structure pérovskite……..7

I. 2. 3. 3. Effet de la substitution sur la structurale pérovskite……11

I. 2. 3. 4. Calcul de la densité……12

I. 2. 3. 5. Propriétés physiques des pérovskites……..14

I. 2. 3. 5. a. Propriétés optiques……15

I. 2. 3. 5. b. Semi-conductivité ……15

I. 2. 3. 5. c. Propriétés électriques……..16

I. 2. 3. 5. d. Propriétés photocatalytique ……...16

I. 2. 3. 5. e. Propriétés catalytiques …… 17

I. 2. 3. 6. Méthodes de préparation des oxydes mixtes ……17

I. 2. 3. 5. a. Synthèse par voie solide……18

I. 2. 3. 5. b. Synthèse par voie liquide ……19

I. 3. Le titanate de bismuth et de sodium ……20

I. 3. 1. Evolution de la structure en fonction de la température ……21

I. 3. 2. Propriétés ……..…21

I. 3. 3. Applications……..22

I. 4. Conclusion ……...23

Préambule

I. Diffraction des rayons X - Méthode des poudres ……...24

I. 1. Introduction……..24

I. 2. Appareillage ……24

I. 3. Principe……25

II. Analyse thermogravimétrique (ATG) ……...26

II. 1. Dispositif expérimental ……26

II. 2. Fonctionnement……...27

II. 3. Analyse……..…...28

II. 4. Applications……28

III. La spectroscopie UV-Visible……..28

III. 1. L'énergie de gap……29

Chapitre II Synthèse, Caractérisation et étude des propriété optique de la NBT doper.

II. 1. Introduction……30

II. 2. Processus d'évolution de nos échantillons……..30

II. 2. 1. Calculs et pesées……..30

II. 2. 2. Vérification des produits de départ……..30

II. 2. 3. Mélange des précurseurs……..34

II. 2. 4. Broyage mécanique ……34

II. 2. 5 Tamisage ……34

II. 2. 6. Pastillage ……34
II. 2.7. Calcination ……...34
II. 2. 8. Calcul de la densité ……34
II. 2. 9 Le deuxième broyage……35
II. 2. 10 Pastillage ……35
II. 2. 11. le frittage ……..35
II. 3 Analyses et discussions ……37
II. 3. 1. Analyse de diffraction des rayons x de la phase pure……37
II. 3. 2. Analyse comparative des diffractogrammes de la phase NBT pur et des phases dopées à 1%, 3%, 5% et 7% par (La, Mo) ……...39
II. 3. 3. Calcul des paramètres de maille du NBT pur et dopés ……..……43
II .3. 4. Propriétés optiques de la phase NBT pur et dopé (La, Mo)……...43
II .3 .4. a. Analyse spectroscopie d'absorption UV-Visible ……43
II .3 .4. b. Détermination du Gap Optique par la Méthode de Tauc ……44
II .3 .4. c. Discussion ……47
II .4. Conclusion ……..47
Conclusion générale
Référence
Résumé

Liste des figures

Chapitre I Revue bibliographique sur les composées mixte de type ABO_3.

Figure (I. 1). Structure idéale du spinelle ……..…3
Figure (I.2) structure idéale de pyrochlores ……..3
Figure (I.3). Structure idéale de la pérovskite ……...3
Figure (I.4). Représentation de la structure pérovskite cubique idéale de type ABO_3...6
Figure (I.5) Maille cubique de pérovskite simple ABO3……...7
Figure (I. 6) : Structure pérovskite représente les site A, B et O ……..8
Figure (I.7) : Relation entre les différentes mailles de la pérovskite ……9
Figure (I.8) : Déformations possibles et représentation des axes de polarisation des phases quadratique et rhomboédrique de la structure pérovskite……10
Figure (I.9) : Schéma des bandes d'un semi-conducteur ……11
Figure (I.9) Structure pérovskite de NBT ;(b) réseau tridimensionnel formé par les octaèdres BO6 ……20
Figure (I.11) Représentation de différente de phase de NBT ……..21

Préambule

Figure 1 : Schéma du fonctionnement d'un diffractomètre pour poudre ……25
Figure (2) : Diffractogramme de la $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$……...25
Figure (3) : Présentation schématique d'un dispositif d'analyse thermogravimétrique……26

Chapitre II …

Figure (II, 1) : Spectre de DRX et fichier (JCPDS-ICDD) de Nitrate de Bismuth (III) penta hydraté ……..31

Figure (II, 3) : Spectre de DRX et fichier (JCPDS-ICDD) de Nitrate de Sodium …..32
Figure (II, 3) : Spectre de DRX et fichier (JCPDS-ICDD) de l'oxyde de titanium….33
Figure (II. 4) : Organigramme de préparation de la phase (Bi0.5 Na0.5 TiO3)……...36
Figure (II. 5) : Diffractogrammes des deux compositions calcinées (a) et frittées(b).37
Figure (II. 6) : Diffractogrammes du mélange des précurseurs ……..38
Figure (II. 7) : Structure cristalline de la NBT de type pérovskite cubique ……39
Figure (II. 8) : Diffractogrammes de la phase NBT pur et des phases dopées à 1%,
3%, 5% et 7% par (La, Mo) …….41
Figure (II. 9) : Spectres d'absorption UV-Visible du NBT pur et doper …….42
Figure (II. 10) : Spectre d'absorption UV-Visible du NBT pur et dopé individuels ...43
Figure (II. 11) : Courbes de Tauc pour les échantillons NBT pur ……..45
Figure (II. 12) : Courbes de Tauc pour les échantillons NBT pur et dopés …….46

Liste des tableaux

Tableau (II,1) : Propriétés physico-chimiques du nitrate de bismuth (III) penta hydraté……..31

Tableau (II, 2) : Propriétés physico-chimiques de Nitrate de Sodium…….32

Tableau (II, 3) : Propriétés physico-chimiques de l'oxyde de titanium (II……...33

Tableau (II. 4) : Paramètres de maille du NBT pur et dopé …….42

Tableau (II. 5) : Évolution de la bande de gap indirect Eg du NBT en fonction du taux de dopage (La, Mo)……..46

Liste d'abréviation

Symbole	Abréviation
Bi	Bismuth
Na	Sodium
TI	Titanium
O	Oxygène
La	Lanthane
Mo	Molybdène
DRX	Diffraction des rayons X
n	L'ordre de la diffraction
λ	La longueur d'onde
d	La distance entre deux plans réticulaires
Θ	L'angle d'incidence des rayons X.
C	Carbone
ρ	La masse volumique
m	La masse
v	Le volume
d	Diamètre
h	L'épaisseur
UV	Ultraviolette
Vis	Visible
A	L'absorbance
I	L'intensité
Eg	L'énergie de gap
ATG	Analyse Thermogravimétrique
N	Azote
NBT	$Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$
W	Pourcentage massique

d	La densité
r	Rayon ionique
ϭ	Ionicité
PZT	Pb $(Zr_{1-x}Ti)$ O_3
d	La taille des graine
ASTM	American Society For Testing and Materials
ICDD	International Centre for diffraction Data



Introduction générale



CONCLUSION GENERALE

Étant donné que la conception rationnelle de nouveaux matériaux ferroélectriques connaît actuellement un essor considérable, l'objectif de ce mémoire était avant tout d'apporter une contribution à ce domaine. Spécialement, ceux décrivant l'évolution des propriétés d'intéraction optiques considérables. Dans ce contexte et dans le cadre d'une thématique inspirant la mise au point de nouveaux matériaux, ce travail de recherche est consacré à l'étude des corrélations entre les modifications structurales et les propriétés optiques du matériau ferroélectrique Na0.5Bi0.5TiO3 (NBT) induites par un dopage judicieux en Lanthane et en Molybdène. Pour conclure, nous pouvons rappeler les principaux résultats relatifs au terme de ce mémoire, consacré à un travail de bibliographie, d'élaboration et de caractérisation. Dans lequel, les résultats obtenus ont confirmé la réussite de notre contribution. En effet :

Les analyses de diffraction des rayons X ont confirmé le maintien de la phase pérovskite hôte nettement cristalline sur toute la gamme d'échantillons étudiée (1%, 3%, 5% et 7%).

L'étude a permis de situer précisément la limite de solubilité solide des dopants entre 3% et 5%, au-delà de laquelle des traces de phases secondaires d'oxydes commencent à précipiter dans la matrice.

Sur le plan optique, la spectroscopie UV-Visible combinée aux tracés de Tauc a mis en évidence la nature indirecte de la transition électronique de ces composés et a démontré une ingénierie efficace de la bande interdite. L'introduction du dopage a provoqué un effet de *redshift* remarquable, abaissant l'énergie de gap de 3,16 eV (NBT pur) jusqu'à un minimum de 2,80 eV pour l'échantillon dopé à 7%. Phénomène directement gouverné par la création de niveaux d'énergie intermédiaires induits par les orbitales du Molybdène et par la présence d'états localisés de queues de bande d'Urbach aux fortes concentrations.

Bien que restant préliminaire et incomplète, cette étude a conduit à un certain nombre de résultats non négligeables. L'ensemble de ces résultats originaux valide l'intérêt du dopage (La, Mo) comme clé performant pour moduler d'une manière les propriétés optoélectroniques du NBT. La diminution contrôlée de sa bande interdite ouvre des perspectives d'application particulièrement prometteuses dans le domaine des dispositifs photovoltaïques, des capteurs optiques ou encore de la photocatalyse activée sous rayonnement visible.

Ces conclusions, ouvrent des perspectives de développement du sujet pour la période à venir et conservent l'approche que l'on pourra avoir du mécanisme de la réaction dans ce type de composés.

Ainsi, au cours de ce travail, nous avons cherché à franchir le chemin qui sépare la recherche fondamentale de l'application, en espérant de percer sur la mise au point de ce type de composés notamment, dans le domaine industriel.

Chapitre I : Revue bibliographie sur les composés mixtes de type pérovskite (ABO_3)

33Généralités sur les oxydes mixtes

I. 1. Introduction

Les oxydes mixtes sont des phases solides homogènes ternaires comportant plusieurs types de cations métalliques d'états d'oxydation différents. Les cations se combinent avec les ions oxydes O^{-2} pour donner des structures cristallographiques bien définies. Les méthodes de préparations, la nature chimique des cations ainsi que la composition chimique de ces oxydes sont d'une importance fondamentale. Où, les cations entraînent la variation des propriétés physiques telles que la structure cristallographique, la conductivité électrique et la surface spécifique, induisant ainsi des modifications importantes du comportement électrochimique de ces matériaux [5]

I. 2. Classification structurale

Structuralement, les oxydes sont classés en trois grandes familles : Les pérovskites, les spinelles et les pyrochlores.

I. 2. 1. Les spinelles : Famille des composés de formule AB_2O_4 où A et B sont généralement des éléments appartenant aux métaux de transition. Il existe des spinelles formés par des cations A^{+2} et B^{+3} (Co_3O_4) et des spinelles formés par des cations A^{+4} et B^{+2}. Exemple : L'oxyde mixte d'aluminate de magnésium ($MgAl_2O_4$).

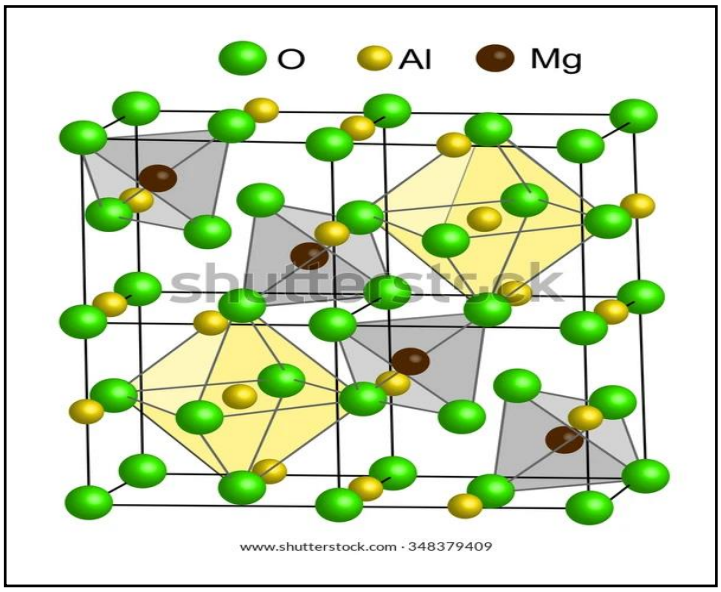


Figure (I. 1). Structure idéale du spinelle [6]

I. 2. 2. Les pyrochlores : Famille des composés de formule $A_2B_2O_7$ où A est un cation au degré d'oxydation (+3) est B au degré d'oxydation (+4). Exemples : L'oxyde de bismuth et de ruthénium ($Bi_2Ru_2O_7$) et le zirconate de lanthane ($La_2Zr_2O_7$). [7]

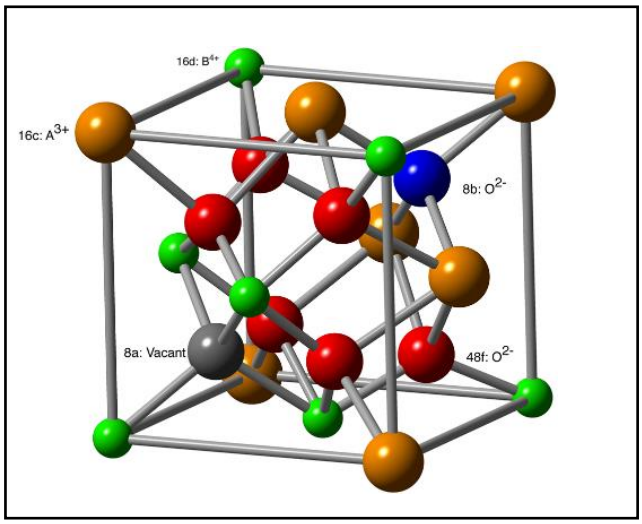


Figure (I.2) structure idéale de pyrochlores [8]

I. 2. 3. Les pérovskites : Famille des composés de formule ABO_3. Où A est un gros cation, souvent un alcalin ou un alcalino-terreux, occupant les sommets de la maille et B est un cation plus petit, souvent un métal de transition occupant les faces de la maille, cependant l'oxygène occupe le centre, figure (I.3).

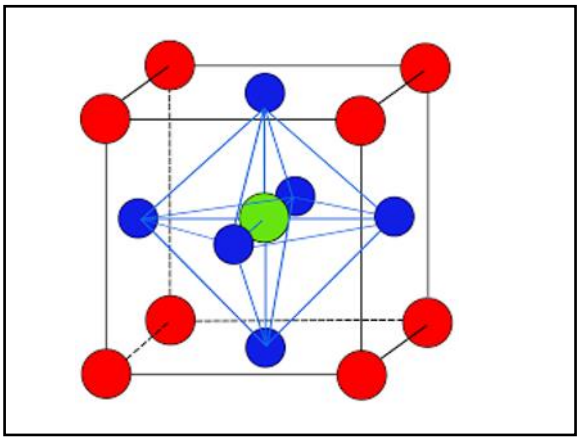


Figure (I.3). Structure idéale de la pérovskite [9]

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons à la famille des pérovskites, vu leurs remarquables propriétés physiques comme la ferroélectricité, la piézoélectricité, la supraconductivité ou la conductivité mixte. Ils sont couramment utilisés dans les piles à combustible, les condensateurs et les cellules solaires photovoltaïques.

I. 2. 3. 1. Définition

Découverte pour la première fois en 1839, la pérovskite tire son nom du minéralogiste russe Lev Alexeievith Perovski. Elle désigne originellement le titanate de calcium ($CaTiO_3$), minéral naturel qui a donné son nom à la famille (la pérovskite naturelle) où, la structure se caractérise par une forme cubique spécifique notée ABO_3. Par extension, ce nom s'est étendu à une vaste famille de matériaux (céramiques et cristaux) qui partagent une structure cristalline similaire. Par conséquent, On désigne sous la dénomination générique de pérovskite un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement par la formule chimique ABO_3. Ils peuvent être considérés comme la combinaison de deux oxydes : Un oxyde d'un élément à caractère ionique (le cation A) et un oxyde d'élément de transition à caractère plus covalent (le cation B). Également, les structures pérovskites permettent d'accueillir sur le même site A ou bien B plusieurs différents cations [10]. Par suite, on peut distinguer deux types de pérovskites :

I. 2. 3. 1. a. Les pérovskites simples

Ce sont les structures dont les sites A et B sont occupés respectivement par un seul type de cation ($BaTiO_3$, KNO_3, $PbTiO_3$, $CaTiO_3$, $BaMnO_3$ …).[11]

I. 2. 3. 1. b. Les pérovskites complexes

Ce sont les structures dont l'un des sites A ou B est occupé par différents types de cations ($PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$, $PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$, $Na_{1/2}Bi_{2/3}TiO_3$, $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$, $PbCo_{0.25}Mn_{0.75}O_3$) [12,13]. On peut trouver également des structures dans lesquelles les deux types de sites A et B sont occupés simultanément par plusieurs cations comme $(Pb_{1-x}\ La_{\ x})\ (Zr_yTi_{1-y})\ O_3$.

Pour former un oxyde de structure pérovskite, le couple (A^{m+}, B^{n+}) donné doit satisfaire à un certain nombre de spécifications. La somme des nombres d'oxydation **m** et **n** des cations doit être égale à +6 pour que la charge du composé soit globalement nulle [14]. Sa maille contient une seule molécule ABO_3 avec :

- A, un cation de grand rayon ionique situé entre 1,2 et 1,6 A°, sa valence varie de +1 à +3. (Ex : Bi, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K, …) avec douze anions d'oxygène comme proches voisins (coordinance égale à 12).

- B, un cation de rayon ionique plus faible de l'ordre de 0,6 à 0,7 A° et de valence plus grande de +3 à +6 (ex : Ti, Sn, W, Zn, Nb, Ta, …), entourée par six anions d'oxygène comme proches voisins (coordinance 6).[14]
- O, est l'ion oxygène, possédant dans cette structure six proches voisins (4 cations du type A et 2 du type B).

Pour les systèmes simples d'oxyde ABO_3, la classification suivante peut être faite, sur la base des valences cationiques : [15]

[1 + 5] = AI BV O3, exemple : $KTaO_3$

[2 + 4] = AII BIV O3, exemple : $CaMnO_3$

[3 + 3] = AIII BIII O3, exemple : $LaCoO_3$

Seuls ces trois types couvrent une gamme étendue des composés. Cependant, un grand nombre d'autres possibilités ne se présentent que si nous considérons des structures de cation mixte de type : $A_{1-x}A'_xBO_3$, AB_1-$xB'xO_3$, A_1-$xA'xB_1$-$yB'yO_3$, $A_2BB'O_9$...etc.

I. 2. 3. 2. Structure de la pérovskite

La structure de la pérovskite idéale est décrite par une maille cubique avec le groupe d'espace Pm3m. C'est une structure tridimensionnelle qui se présente sous la forme d'un empilement relativement compact qui interdit quasiment la formation de compositions interstitielles, décrite comme un réseau d'octaèdres (BO_6) reliés entre eux par les sommets. Dans laquelle, le centre de chaque octaèdre constitue le site B et le centre de chaque cuboctaèdre constitue le site A où,

- Les cations A occupent les sommets des cubes.
- Les cations B occupent les centres des cubes. Et
- Les atomes d'oxygène occupent les centres des faces, figure (I.4).

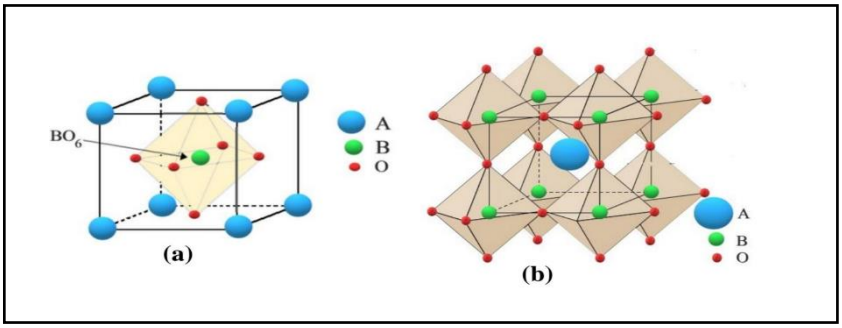


Figure (I.4). Représentation de la structure pérovskite cubique idéale de type ABO_3[16]

I. 2. 3. 2. a. Critère de stabilité de la structure pérovskite

Suivant le type de cations A et B impliqués, la symétrie cubique de la structure pérovskite prototype peut-être abaissée. En effet, dans le réseau cristallin de la structure idéale, les ions sont tangents entre eux. Les octaèdres (BO_6) sont alors parfaitement alignés et forment un réseau tridimensionnel non déformé de symétrie cubique. La stabilité de cette structure idéale dépend des rayons ioniques respectifs, des cations et des anions ainsi que de la différence d'électronégativité entre les cations et les anions.

- **Ionicité des liaisons anions-cations**

La différence d'électronégativité entre les différents ions joue un rôle primordial sur la stabilité de la structure pérovskite. Le caractère ionique de cette structure peut être déterminé à partir de la différence d'électronégativité moyenne, d'après l'échelle de Pauling [17] : $\boldsymbol{\delta = (\chi_{A\text{-}O} + \chi_{B\text{-}O}) / 2}$

Où : $\chi_{A\text{-}O}$ et $\chi_{B\text{-}O}$ représentent les différences d'électronégativité entre A et O, d'une part et B et O, d'autre part.

- **Facteur de tolérance de Goldschmidt (t)**

Le facteur de Goldschmidt appelé facteur de tolérance "t" est un facteur géométrique quantitatif. Il permet de définir la stabilité ainsi la nature de la structure et est défini par la relation suivante :

$$\mathbf{t = \frac{(rA + rO)}{\sqrt{2}(rB + rO)}}$$

où rA, rB et rO sont les rayons ioniques respectifs des cations A (en coordinance 12) et B (en coordinance 6) et de l'ion oxygène dans une structure prototype cubique.

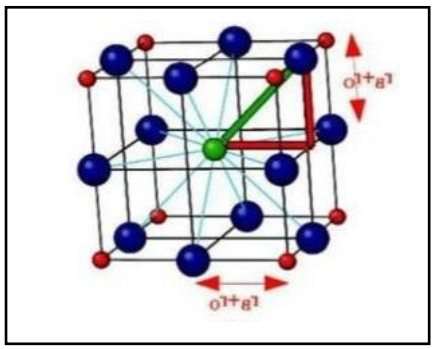


Figure (I.5) Maille cubique de pérovskite simple ABO3. [18]

Ce facteur est égal à 1, pour une structure décrite sous la forme d'un empilement de sphères rigides et dans le cas de la structure prototype idéale, les cations et les anions sont tangents entres eux [19], figure (I. 6).

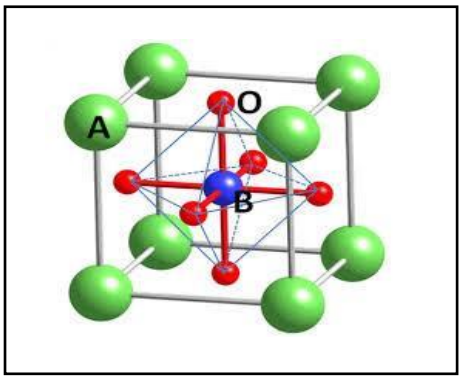


Figure (I. 6) : Structure pérovskite représente les site A, B et O

Tout écart à cette égalité implique une déformation de la structure et selon la valeur de t, on observe des modifications structurales plus ou moins importantes par rapport à la structure prototype cubique.

Expérimentalement, la structure pérovskite est stable pour $0,88 < t < 1,05$ ce qui permet une grande variété de substitutions sur les sites A et B et par conséquent l'existence d'un grand nombre de composés de cette structure.

- Si $t > 1$, le cation A rempli intégralement la cavité cuboctaèdrique et le cation est plus petit que la cavité octaédrique. Dans ce cas, ce dernier se déplace hors du centre de sa cavité, suivant un des axes de symétrie principaux pour réduire certaines distances B-O et diminuer la coordinence de B.

- Si $t < 1$, le cation B rempli intégralement la cavité octaédrique et le cation A est plus petit que la cavité cuboctaèdrique. Il en résulte généralement une déformation de cette dernière par la rotation des octaèdres, permettant de minimiser les distances A-O et d'abaisser la coordinence de A, le cation peut se déplacer hors du centre de sa cavité.

Dans ces deux cas, la symétrie de la maille est abaissée et une déformation de celle-ci est observée sous l'effet de la température ou bien de certaines contraintes.

- **Effet de la température ou de la contrainte sur la structure pérovskite**

Dans des limites très larges, la flexibilité de la structure particulière permet de faire varier les propriétés structurales et par suite les propriétés physiques. Comme les distorsions structurales résultant de la rotation des octaèdres (BO6) entrainant une baisse de la symétrie et l'apparition de défauts structuraux [20]. Cependant, ils présentent généralement de légères distorsions, ce qui leur donne des structures de symétrie inférieure, tels que les symétries : Orthorhombique, tétragonal, rhomboédrique et trigonal. Ces distorsions et ces changements sont gouvernés par plusieurs facteurs comme, la température, la pression, la composition chimique et dans quelques cas le champ électrique.

En général, lorsque la température augmente, les structures pérovskites subissent des séries de transitions allant progressivement vers les structures à symétrie supérieure jusqu'à atteindre la structure cubique qui est expérimentalement accessible.

Le plus souvent, on trouve des formes distordues, dans lesquelles la symétrie est aussi abaissée par la rotation des octaèdres (BO_6). Les mailles présentent alors de légères déformations de type : Quadratique, rhomboédrique ou orthorhombique dues à une très faible modification des paramètres de la maille cubique. La figure (I.7) ci-dessous représente la relation entre les différentes mailles après modification.

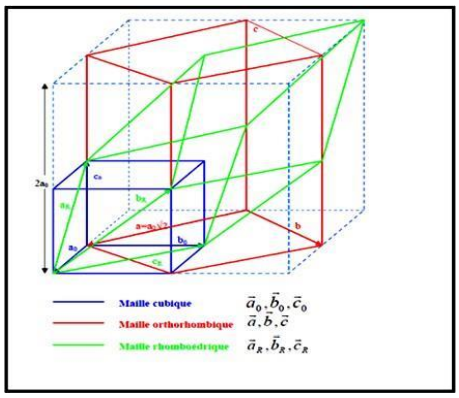


Figure (I.7) : Relation entre les différentes mailles de la pérovskite [21]

Les déformations de la structure idéale suivant divers axes sont obtenues par l'étirement du cube, soit en appliquant un champ électrique élevé [22] ou en augmentant la température [23].

- Pour la phase quadratique, la déformation suivant l'axe z de la maille cubique, induit une polarisation spontanée dans la même direction. Comme il existe six axes équivalents dans la structure cubique, l'axe polaire peut être suivant les six directions, c'est-à-dire la déformation se fait en étirant le cube suivant les six faces.

- Pour la phase rhomboédrique, les distorsions suivant les trois axes de la structure induisant une polarisation spontanée suivant les diagonales joignant deux sommets opposés, il existe donc huit directions possibles de polarisation spontanée, c'est-à-dire la déformation se fait en étirant le cube suivant les grandes diagonales.

- Pour la phase orthorhombique, les distorsions s'effectuent suivant les diagonales, où la maille s'étire le long de la diagonale, induisant une polarisation orientée strictement le long de l'axe c.

Dans les trois cas, les angles formés sont de :

- - 90° et 180° pour la phase quadratique.
- - 71°, 109° et 180° pour la phase rhomboédrique.
- 150° et 160° pour la phase orthorhombique.

Où, la phase quadratique résulte d'un déplacement des atomes de types B selon la direction [001] qui devient l'axe polaire, la phase rhomboédrique est obtenue par un déplacement des différents atomes de type B selon la direction [111] qui devient l'axe polaire. [24,25]

Cependant, la phase orthorhombique est obtenue par un déplacement anti-polaire ou polaire des cations couplés à une distorsion du réseau (rotation des octaèdres), figure (I.8) [24,25]

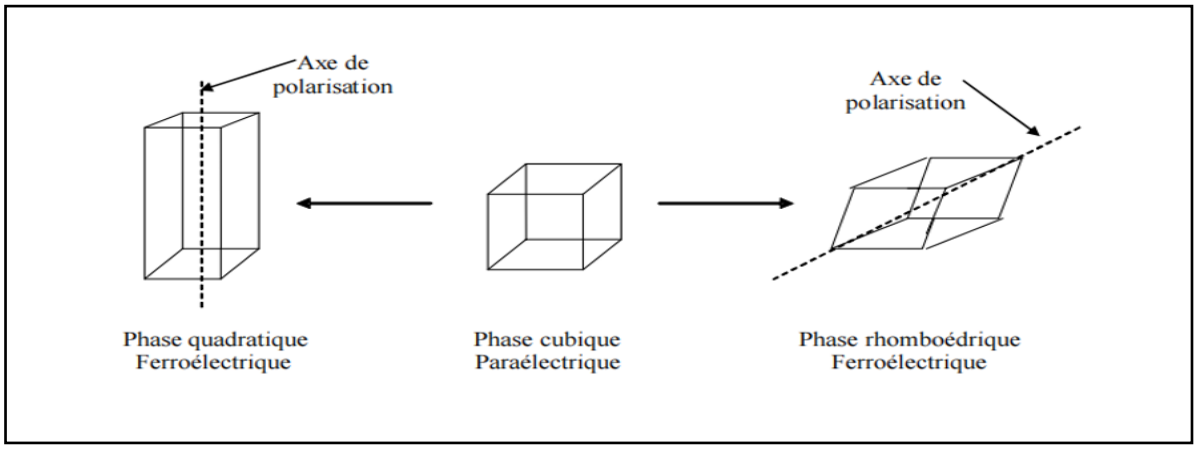


Figure (I.8) : Déformations possibles et représentation des axes de polarisation des phases quadratique et rhomboédrique de la structure pérovskite

I. 2. 3. 3. Effet de la substitution sur la structurale pérovskite

Une grande diversité de cations ou une combinaison de cations peuvent être substituée sur les sites A et B de la structure pérovskite et selon la nature de ces cations. Ces substitutions modifient considérablement le comportement et les caractéristiques structurales de cette phase. Ils sont appelés dopants et sont convenablement choisis selon les critères d'iso encombrement et d'iso valence (rayon ionique du dopant voisin de celui de l'ion substitué). [26] Suivant leurs rayons atomiques et leurs valences, les dopants sont généralement classés en trois catégories [27,28]

❖ Les dopants isovalents :

Ce sont les dopants qui ont une valence égale à celle de l'ion substitué, exemple Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+} en site A et Ce^{4+} en site B de la pérovskite. 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 du PZT à température ambiante.

❖ Les dopants accepteurs :

Ce sont les dopants qui ont une valence inférieure à celle de l'ion substitué, par exemple, on peut citer K^+ et Na^+ en site A et $Fe^{2+}Fe^{3+}$ et $Ni^{2+/3+}$ en site B. Généralement, les dopants accepteurs entraînent un vieillissement des propriétés du matériau et donc la présence d'un champ interne. Ils provoquent une augmentation

- Du facteur de qualité mécanique.
- Champ coercitif.
- De la conductivité électrique.

Et une diminution :

- De la permittivité,
- des pertes diélectriques,
- des coefficients de couplage et
- de la taille des grains de la céramique.

Les matériaux dopés avec des accepteurs sont dits durs, car ils se dépolarisent difficilement sous l'action d'une contrainte. [26]

➢ Les dopants donneurs :

Ce sont les dopants qui ont une valence supérieure à celle de l'ion substitué, comme La^{3+} en site A ou Nb^{5+} et W^{6+} en site B Les dopants donneurs entraînent généralement une augmentation :

- De la permittivité,
- Des pertes diélectriques,
- Des coefficients de couplage et
- De la compliance élastique.

On observe également une diminution :

- Du facteur de qualité mécanique,
- Du champ coercitif,
- De la conductivité et
- Du point de Curie.

Les matériaux dopés avec des donneurs ne sont pas ou peu affectés par le vieillissement. Ils sont dits « doux » car ils sont facilement dépolarisables et ils entraînent des effets opposés à ceux induits par les dopants accepteurs.[26] Enfin, il est aussi possible de doper une céramique avec plusieurs substituants donneurs et/ou accepteurs. L'influence globale du dosage sur les propriétés du matériau dépend alors de la concentration et de la valence de chaque substituant.

I. 2. 3. 4. Calcul de la densité

- **Densité de pycnomètre**

La densité des céramiques est mesurée par un pycnomètre à l'hélium. La densité expérimentale (ρ_{exp}) des pastilles frittées est donnée par la relation suivante :

$$\boldsymbol{\rho_{exp} = m / v_{pyc}}$$

avec :

m : la masse de la pastille

$\mathbf{v_{pyc}}$: le volume de la pastille donné par le pycnomètre à l'hélium.

La densité théorique ($\rho_{théo}$) des céramiques du système NBT-dopant est donnée par la relation suivante [88] :

$$\boldsymbol{\rho_{théo} = D = (W_1 + W_2) / (W_1/D_1 + W_2/D_2)}$$

avec :

W1 : le pourcentage massique de la composition NBT dans le mélange

W2 : le pourcentage massique de la dopant dans le mélange

D1 : la densité de la composition NBT (D1 = 5.987 g/cm3

D2 : la densité de la composition doper

Le taux de densification appelé aussi la densité relative donne des informations sur l'état de densification du matériau après le frittage, elle est égale au rapport de la densité expérimentale sur la densité théorique :

$$\rho_{rel} = \rho_{exp} / \rho_{théo}$$

avec :

ρ_{rel} : densité relative ou taux de densification

- **Densité d'Archimède**

Afin de calculer la densité apparente, le processus de mesure de densité nécessite un densimètre numérique. Ce dernier, pris en compte à la fois le poids des échantillons à l'air et le poids des échantillons dans l'eau. Ce calcul s'effectue à l'aide de l'équation suivante [31] :

$$\rho m = \frac{A}{A-B}(\rho l - d) + d$$

Où:

- ρ_m est la densité de l'échantillon,
- ρ_l est la densité de l'eau,
- **d** est la densité de l'air (environ 0,001 g/cm³) et
- **A** est le poids de l'échantillon dans l'air, et B est le poids de l'échantillon dans l'eau.

Sachant que, l'approche d'Archimède fonctionne bien pour les échantillons ayant une densité supérieure à 92 %, mais elle peut ne pas fonctionner pour les échantillons ayant une densité plus faible.

Notant que, les mesures expérimentales de la densité de tous les échantillons s'effectuent sur la balance « OHAUS Adventurer », Photo (I.1).

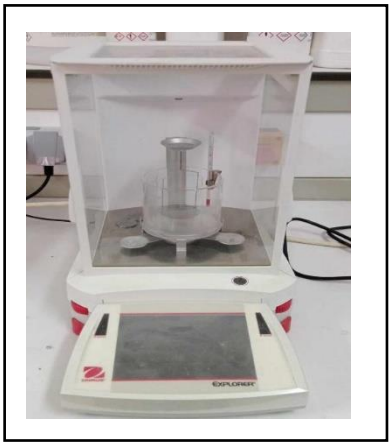


Photo (I.1): Density instrument (OHAUS Adventurer Balance)

➢ Densité théorique

La densité théorique (ρt) se détermine à l'aide de l'équation [32] :

$$\rho t = \frac{n\,A}{V\,n}$$

n : Le nombre d'atomes contenus dans la maille élémentaire,

A : la masse moléculaire de la composition (g/mol),

V : le volume de la maille élémentaire (cm^3) et

N : la constante d'Avogadro (mol^{-1}).

➢ Densité relative

La densité relative désignée par (ρr) se calcule par l'équation [32] :

$$Pr = P_m/P_t \times 100$$

I. 2. 3. 5. Propriétés physiques des pérovskites

D'une façon générale, les matériaux sont aujourd'hui au cœur d'innovations technologiques majeures, vu leurs propriétés remarquables comme les propriétés optiques, électroniques, magnétiques, piézoélectriques …etc. De même, ces matériaux sont connus par leurs remarquables propriétés physiques comme la ferroélectricité, la piézoélectricité, la supraconductivité ou la conductivité mixte et sont couramment utilisés dans les piles à combustible, les condensateurs et les cellules solaires photovoltaïques [14/33] Le titanate de baryum ($BaTiO_3$), matériau ferroélectrique et piézoélectrique de référence utilisé pour fabriquer des condensateurs en céramique.

- Le titanate de strontium ($SrTiO_3$), très utilisé comme substrat pour la croissance de couches minces et dans l'électronique de pointe.
- La ferrite de bismuth ($BiFeO_3$), ayant une capacité unique à interconnecter l'électricité et le magnétisme au sein d'un même matériau à température ambiante
- et le manganite de lanthane ($LaMnO_3$), utilisé pour ses propriétés magnétiques et comme matériau de cathode pour les piles à combustible à oxyde solide (SOFC).

Grâce à des substitutions par d'autres éléments en sites A ou en sites B, en fonction de l'application souhaitée, ces matériaux donnent naissance à une variété étonnante de propriétés, telles que :

I. 2. 3. 5. a. Propriétés optiques

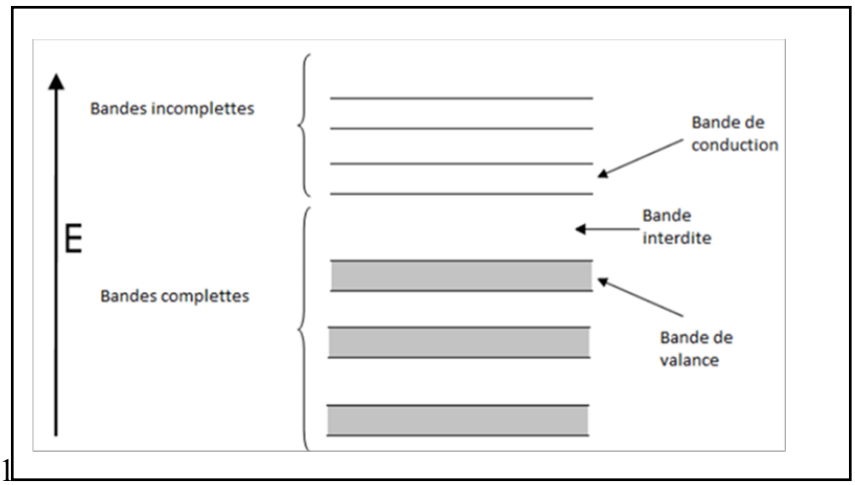
Les propriétés optiques définissent la manière dont un matériau interagi avec la lumière. Elles sont fondamentales pour de multiples applications. Notamment, les pérovskites ont fourni une classe très spéciale de matériaux avec d'excellentes propriétés optiques et de photoluminescence exceptionnels. Leurs propriétés optiques se distinguent par un fort coefficient d'absorption, un gap ajustable, une longue durée de vie des porteurs et des effets excitoniques marqués.

Les principales propriétés optiques qui font l'objet de nombreuses recherches incluent :

- L'absorption intense dans le visible
- Un gap direct et accordable
- Excitons fortement liés
- Haute tolérance aux défauts
- Transparence et semi transparence.

I. 2. 3. 5. b. Semi-conductivité

Pareillement, les oxydes mixtes des métaux de transition sont susceptibles de présenter des propriétés Semi-conductrices [34]. La figure (I.9) représente le schéma des bandes d'un semi-conducteur.



2021

Figure (I.9) : Schéma des bandes d'un semi-conducteur.

Ce diagramme comprend une bande de valence et une bande de conduction séparée par un espace d'énergie représentant la bande interdite (gap) entre les niveaux supérieur et inferieur des deux bandes. L'occupation par les électrons de ces bandes et l'énergie de (gap) définira le comportement du solide : isolant, métal ou semi-conducteur.

I. 2. 3. 5. c. Propriétés électriques

Les pérovskites jouent un rôle important dans l'électronique moderne. Elles sont utilisées dans les mémoires (conduction électronique et ionique), les manomètres (piézo-électrique), les amplificateurs (électronique ultra-rapide). Les condensateurs, les appareils à micro-ondes et train à sustentation magnétique (supraconductivité). Elles sont supraconductrices à des températures relativement élevées, elles transforment la pression mécanique ou la chaleur en électricité (piézoélectricité), accélèrent les réactions chimiques (catalyseurs) et changent soudainement leur résistance électrique lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique (magnétorésistance) [35] Les matériaux ferroélectriques sont très largement exploités en microélectronique en raison de leurs propriétés diélectriques qui peuvent être ajustée avec la composition chimique ou encore de la mise en forme du matériau. Ils sont utilisés pour la réalisation de divers composants : filtres, condensateurs…etc.

I. 2. 3. 5. d. Propriétés photocatalytique

Les oxydes pérovskites parmi les nombreux matériaux photocatalytiques qui se sont révélés très prometteurs et efficaces comme photocatalyseurs sous irradiation de

la lumière visible, à cause de leurs structures cristallines et des propriétés électroniques. En outre, la distorsion de réseau dans les composés pérovskites influe fortement sur la séparation des porteurs de charge photogénèrés. Plusieurs travaux de recherches ont été menés sur les matériaux de pérovskites tels que les titanates [36,37], les tantalates, les pérovskites à base de vanadium et de niobium [38,39], et les ferrites [40] ont montré une excellente activité photocatalytique sous irradiation UV-Vis.

I. 2. 3. 5. e. Propriétés catalytiques

Les propriétés catalytiques des pérovskites permettent un domaine d'utilisation très large en catalyse hétérogène [41], notamment, comme des électro catalyseurs dans les piles à combustibles [42]. Plusieurs études électrochimiques concernant l'évolution et la réduction de l'oxygène sur des électrodes à base de ces oxydes ont été effectuées en milieu aqueux alcalin [43,44].41 Elles ont révélé un comportement électro catalytique très important vis-à-vis de dégagement et de la réduction de l'oxygène moléculaire à température ambiante. Notons que, ces travaux ont signalé que l'activité catalytique des pérovskites est liée principalement à la méthode de synthèse, la composition du matériau d'électrode et aux propriétés électriques du métal de transition dans ces oxydes.

I. 2. 3. 6. Méthodes de préparation des oxydes mixtes

La chimie du solide offre diverses méthodes de préparation des oxydes mixtes. Les propriétés de ces derniers dépendent du mode et des conditions de préparation ainsi que de la température de synthèse, le but étant d'obtenir des poudres ultrafines pour leur utilisation dans de nombreux domaines d'application, ce qui a poussé les chercheurs à développer de nombreuses méthodes de synthèse que l'on peut classer en trois catégories : La synthèse mécanique, la synthèse physique et la synthèse chimique.

En ce qui concerne la synthèse chimique, il existe différentes techniques de préparation des poudres qui peuvent être séparées en deux catégories selon que la synthèse s'effectue par voie solide ou par voie liquide (sol-gel, coprécipitation, hydrothermale).

I. 2. 3. 5. a. Synthèse par voie solide

Cette dernière, est l'une des méthodes les plus utilisées dans la chimie du solide. Son procédé est simple à mettre en œuvre et très utilisé.

Il consiste à faire réagir à haute température un mélange d'oxydes et/ou de nitrates ou bien d'oxydes et/ou de carbonates, sous forme des poudres qui sont préalablement pesés en quantités stœchiométriques et mélangés soigneusement par broyage dans un broyeur. L'obtention d'un mélange homogène composé de particules à faible taille facilitera la cinétique de la réaction. La poudre est ensuite soumise à des traitements thermiques successifs ou bien est calcinée à des températures élevées, puis broyée jusqu'à l'obtention d'une seule phase. La température retenue au voisinage de 1000°C. L'avantage de cette technique est qu'elle est assez facile et rapide à mettre en œuvre, car elle ne nécessite aucune préparation antérieure des précurseurs. La granulométrie des particules joue un rôle très important sur la vitesse de la réaction et sur l'homogénéité du composé obtenu, car la diffusion à l'état solide est lente. On peut compenser ceci en faisant des broyages intermédiaires [45]. Les étapes de préparation sont comme suit :

1. **Matières premières**

Elles sont constituées d'oxydes, de nitrates ou de carbonates. Dans cette étape, les précurseurs répartis uniformément sont calculées ensuite, pesées suivant les quantités stœchiométriques prévues par l'équation de réaction.

2. **Mélangeage et broyage**

Il s'agit d'une des phases essentielles du cycle de fabrication d'un solide à structure pérovskite. C'est également au cours de cette opération que l'on obtient une répartition uniforme des précurseurs. Les poudres sont mélangées et broyées.

3. **Calcination**

Dans ce but, les matériaux sont soumis à un cycle thermique, éventuellement sous atmosphère contrôlée, au cours duquel ils vont réagir et former la phase recherchée, par des phénomènes de diffusion en phase solide. Au cours de cette réaction, il y a dégagement de dioxyde de nitrate ou de dioxyde de carbone ou de dioxyde d'oxygène et éventuellement d'un peu de vapeur d'eau.

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 [46].

I. 2. 3. 5. b. Synthèse par voie liquide

Les procédés par voie liquide permettent l'obtention de poudres à répartition chimique homogène, formées de grains de faible taille et ayant une distribution granulométrique étroite. Parmi les procédés les plus courants on peut citer : la synthèse sol-gel, la synthèse par coprécipitation et la synthèse par voie hydrothermale [47, 48].

- **Synthèse par le procédé (Sol-gel)**

Le procédé sol-gel ou « chimie douce » est une technique de synthèse par voie liquide qui permet d'élaborer des matériaux solides (verres, céramiques, nanoparticules) [49]. Le procédé commence par une solution liquide appelé « Sol », suspension colloïdale de particules. Ensuite, il implique une transition de la solution liquide vers une phase solide dite « Gel », état solide structuré obtenu après polymérisation inorganique, à partir de monomères organométalliques liquides. Ces molécules s'hydrolysent en présence d'eau et se polymérisent par condensation pour former une matière solide [50].

Synthèse par Coprécipitation

Cette technique est la plus utilisée pour la préparation des oxydes mixtes. Elle consiste à préparer une solution liquide homogène des différentes espèces et à provoquer leur insolubilité par effet d'ions communs. Le précipité est séparé de la phase aqueuse par filtration, séché puis décomposé thermiquement en oxyde mixte. La poudre des précurseurs peut être constituée d'hydroxydes, d'oxalates et / ou de dioxydes [51, 52]. Son principe repose sur la coprécipitation en milieu basique d'espèces solubles dans l'eau.

- **Synthèse hydrothermale**

Cette méthode est utilisée pour élaborer des matériaux très divers et pour la réalisation des dépôts. Le principe de cette technique consiste à introduire les précurseurs solides, tels que les oxydes ou les hydroxydes et un solvant dans un autoclave [53]. L'échantillon est chauffé à une température comprise entre 100 et 350°C et une pression interne pouvant atteindre 150 bars (15Mpa). La poudre est donc obtenue sans traitement de calcination, ni broyage. Par rapport aux méthodes classiques de dépôt (pulvérisation, voie solide, …).

I. 3. Le titanate de bismuth et de sodium

En raison de leurs propriétés électromécaniques géantes, les céramiques de type zirco-titanate de plomb de formule générale PbZr1-xTixO_3 notés (PZT) ont été étudiées de manière intensive et massivement utilisées dans de nombreuses applications industrielles (transducteurs, capteurs, moteurs à ultrasons).

Vue la toxicité du plomb et grâce à la configuration électronique du bismuth similaire à celle du plomb, les recherches sont poussées à entreprendre de nouvelles phases sans plomb de structure pérovskite ayant des propriétés diélectriques et piézoélectriques comparables. Ce qui a initié les chercheurs à étudier et à tenter d'exploiter de nouvelles phases à base de bismuth comme un remplaçant potentiel.

Parmi les systèmes étudiés, on trouve particulièrement le titane de bismuth et de sodium ($Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3$) noté (BNT) qui a été identifié pour la conception des piézoélectriques sans plomb de haute performance électromécanique.[54]

Découvrit en 1960 par Smolenski, le titanate de bismuth et de sodium ($Ba_{0,5}Na_{0,5}TiO_3$) [55] est un oxyde mixte qui cristallise dans une structure pérovskite idéale, dans laquelle le site A est doublement occupé par les deux cations Na^+ et Bi^{3+} de valences différentes. Tandis que, le titane (Ti^{4+}) occupe le centre du cube (site B) et les anions oxygène (O) sont situés au centre des faces formant des octaèdres reliés entre eux par leurs sommets.[56] Figure (I.10).

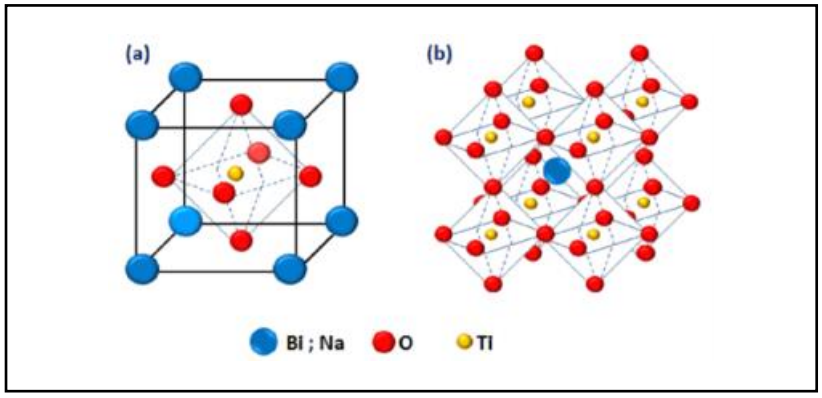


Figure (I.10) Structure pérovskite de NBT ;(b) réseau tridimensionnel formé par les octaèdres BO6[57]

I. 3. 1. Evolution de la structure en fonction de la température

Le BNT a fait l'objet d'un grand nombre de travaux en raison de la séquence particulière de transition de phase en fonction de la température qu'elle présente. [58,59] Ces derniers, ont montré que le NBT peut présenter trois variétés polymorphiques : La variété rhomboédrique (R3c), la variété tétragonale (P4bm) et la variété cubique (Pm3m), figure (I.10).

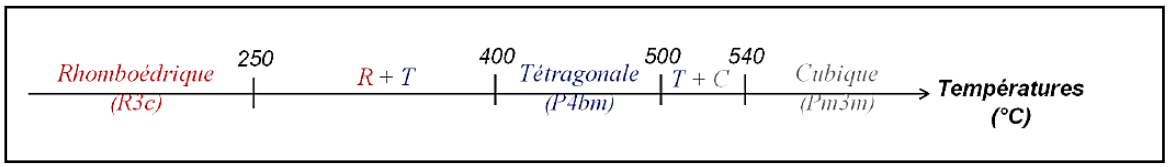


Figure (I.11) Représentation de différente de phase de NBT [60]

À l'aide de la diffraction des neutrons sur poudre, des études réalisées par (Jones et al) ont montré que la phase est purement rhomboédrique jusqu'à 255 C°. Une région de phase mixte (rhomboédrique/tétragonale) a été aperçu entre 300 et 320 C°. La gamme de température de la région de phase mixte est indéterminée en raison des données incomplètes. De 400 à 500 C°, une phase tétragonale pure a été identifiée. Enfin, une seconde région mixte (tétragonale/cubique) a été observée entre 500 et 540 C°. Au-delà de la température de 540 C° la structure devient cubique **[61].** Notant que, ces transitions sont nécessairement accompagnées par certaines propriétés, comme les propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques .

I. 3. 2. Propriétés

Le titanate de bismuth et de sodium possède de nombreuses propriétés intéressantes. Il est considéré comme l'un des matériaux ferroélectriques majeurs, dont le champ coercitif mesuré sur une céramique est compris entre 6 et 7,5 KV/mm [62, 63]. Grâce à des mesures du courant pyroélectrique, plusieurs auteurs [64,65] ont montré que le NBT est ferroélectrique jusqu'à 200°C à 230°C. Au-delà, il se comporte comme un matériau antiferroélectrique. Toutefois, les études par diffraction des rayons X [66] et des neutrons [67] n'ont jamais mis en évidence un doublement des paramètres de maille, caractéristique des matériaux antiferroélectriques.

En qualité de matériau ferroélectrique, il possède également des propriétés piézoélectriques détectées au-dessus de 230°C [68], attestant de la présence d'une phase

non centrosymétrique. Sous l'action d'un champ électrique fort, un système où plusieurs phases coexisteraient (rhomboédrique et tétragonale).

A température ambiante, il fait partie des composés pyroélectriques (polaires) où il cristallise dans le système rhomboédrique avec le groupe d'espace de (R3c). Sa polarisation spontanée est de l'ordre de 38µC/cm2 [69], un champ coercitif assez élevés de 70-80 KV/cm et un coefficient piézoélectrique d_{33} se situant entre 60 et 90 pC/N. Également, les phases paraélectriques, antiferroélectriques et ferroélectriques existent à différentes températures.

De même, il se distingue par une forte permittivité relative (constante diélectrique) et une température de curie plus élevée de 320°C. [70] La mesure de la permittivité en fonction de la température apporte également beaucoup d'informations sur l'existence et la température des transitions de phase dans les matériaux ferroélectriques. Notant que, 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.

I. 3. 3. Applications

Aujourd'hui, les matériaux diélectriques de type BNT sont présents dans un très grand nombre d'applications : Moteurs et générateurs, condensateurs performants, composites avancés, …etc. Les principales applications des matériaux ferroélectriques sont : Dispositifs hyperfréquences, mémoires non volatiles, dispositifs ultrasonique…etc. Cependant, les matériaux piézoélectriques sont présents dans d'autres applications : Capteurs, actuateurs, transducteurs …etc. Ces derniers, couvrent un très grand nombre de domaines d'activités : La télécommunication, l'optique non nucléaire, les microsystèmes à la microélectronique en passant par la médecine et l'industrie nucléaire ou aéronautique.

I. 4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons essayé de présenter d'une manière générale, les axes majeurs des matériaux de type pérovskite de type ABO3, ayant une grande importance scientifique et technologique en raison de la diversité de leurs structures et de leurs propriétés. Une étude approfondie de la structure des pérovskites a mis en

évidence l'influence des paramètres cristallographiques, des substitutions et des facteurs de stabilité comme le facteur de tolérance sur les propriétés physiques des matériaux. Les propriétés remarquables telles que la ferroélectricité, la piézoélectricité, la supraconductivité, la conductivité mixte, les propriétés optiques et catalytiques ouvrent la voie à de nombreuses applications dans des domaines variés comme l'électronique, l'énergie, capteurs catalyse …etc. Enfin, nous pouvons conclure que, les différentes méthodes de synthèse jouent un rôle déterminant dans l'obtention de matériaux aux propriétés optimisées. L'exemple du titanate de bismuth et de sodium illustre parfaitement l'intérêt de ces matériaux pour le développement de solutions alternatives sans plomb, répondant ainsi à des enjeux environnementaux et technologiques actuels.



Préambule



Techniques de caractérisation

I. Diffraction des rayons X - Méthode des poudres

I. 1. Introduction

La méthode de diffraction des rayons X par les échantillons pulvérulents ou polycristallins est une méthode très puissante pour l'investigation dans le domaine de la science des matériaux. Elle repose sur la diffraction des rayons X par les plans réticulaires des cristallites constitutifs de l'échantillon à analyser, donnant un diagramme de diffraction unique (diffractogramme ou spectre de diffraction) pour chaque phase cristalline qui constitue une empreinte caractéristique de la structure des échantillons analysés.

L'analyse de ce diagramme permet d'identifier et caractériser les phases cristallines présentes dans la substance analysée, d'évaluer leur degré de cristallinité et de mettre en évidence la morphologie des cristallites qui les constituent. Également, elle offre la possibilité d'établir leur composition chimique et permet de vérifier l'état d'avancement de la réaction et de la pureté de la substance analysée.

I. 2. Appareillage

Le diffractomètre poudre est un équipement entièrement automatisé comprenant :

- Une source de rayons X.
- Un porte-échantillon pour la poudre.
- Un goniomètre qui fait varier l'angle d'incidence et de détection des rayons X.
- Un détecteur des rayons X.
- Des logiciels d'analyse de données pour l'identification de phases et l'affinement des paramètres de maille [71].

Il permet l'enregistrement quantitatif des spectres de diffraction I(θ) des échantillons. Son système mécanique est conçu pour que l'échantillon tourne dans le trajet du faisceau des rayons X collimaté selon un angle, alors que le détecteur qui est monté sur un bras pour collecter les rayonnements diffractés se déplace le long du cercle goniométrique en se tournant avec un angle de 2θ figure (1).

Notant que, cet appareillage est piloté à l'aide d'un PC fonctionnant sous le système Linux. Son détecteur est un capteur CCD de haute sensibilité mesurant sur une zone active de 62 mm^2 et avec des distances poudre - détecteur pouvant être réduites.

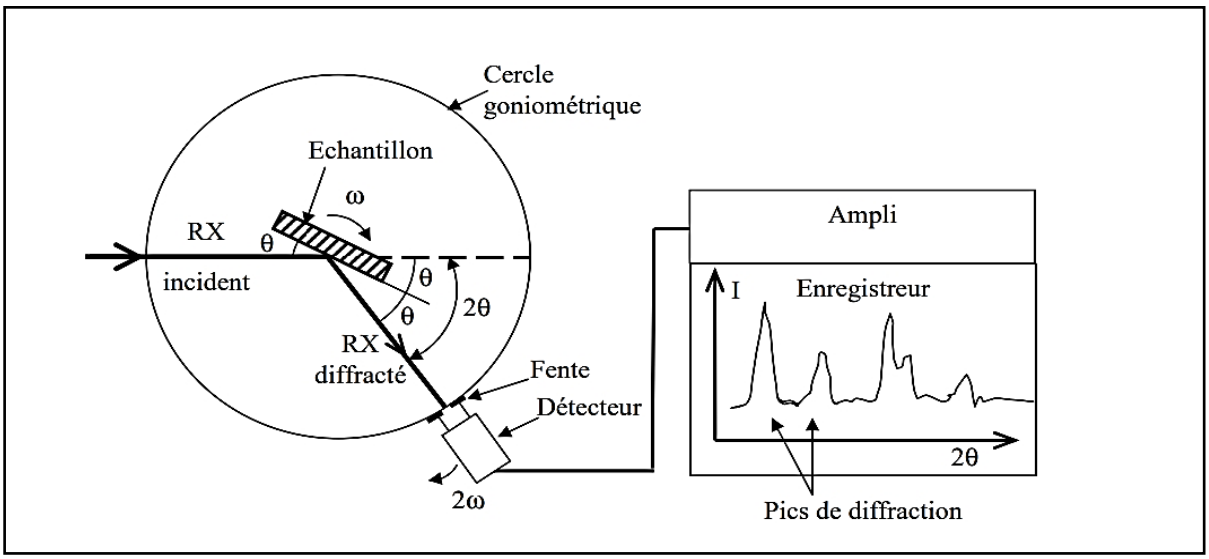


Figure 1 : Schéma du fonctionnement d'un diffractomètre pour poudre

I. 3. Principe

La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec les rayons X et à analyser l'intensité des rayons X diffusée selon l'orientation dans l'espace suivant la loi de Bragg. Ces rayons X diffusés s'interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maximas dans certaines directions, on parle alors de phénomène de « diffraction ». Ces intensités détectées en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau et observées sous forme de pics de diffraction forment le diffractogramme qui est lui est même obtenu à partir des données collectées par le détecteur, figure (2).

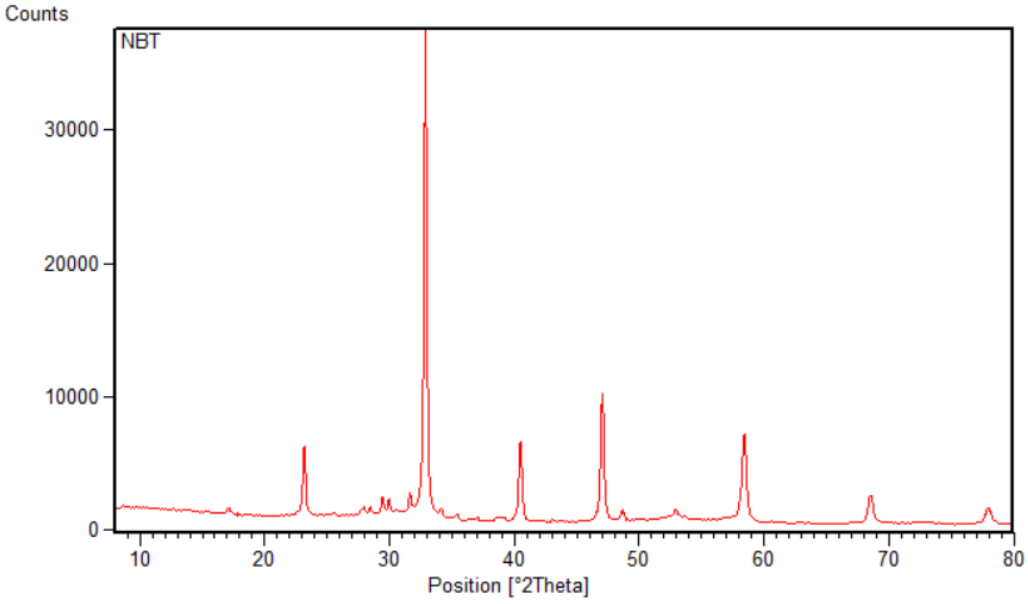


Figure (2) : Diffractogramme de la $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$

L'identification des phases peut être effectuée en comparant les diagrammes de diffraction obtenus à partir d'échantillons inconnus aux diagrammes des bases de données de référence. La base de données des composés la plus complète est gérée par l'ICDD (International Center of Diffraction Data). Les forces relatives des diagrammes de différentes phases dans un mélange composé de plusieurs phases sont utilisées pour déterminer la composition complète d'un échantillon [72].

II. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) ou thermogravimétrie est une technique d'analyse thermique qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps, pour une température ou un profil de température donné **[73]**.

Elle a pour objectif la caractérisation des matériaux par mesure directe de leur masse en fonction de la température et (où) du temps. Elle peut être appliquée à tout type d'échantillon qui subit une variation de masse au cours du temps sous l'effet de la température dans une atmosphère donnée, pour un profil de température donné **[74]**.

II. 1. Dispositif expérimental

L'appareil se compose typiquement d'une enceinte étanche permettant de maîtriser l'atmosphère de l'échantillon, d'un four permettant de gérer la température, d'une balance de précision placée dans le four à température programmé pour augmenter la température linéairement en fonction du temps, d'un thermocouple pour mesurer la température, d'un module de pesée (microbalance) et d'un ordinateur permettant de piloter l'ensemble et d'enregistrer les données. De plus, l'appareil se dispose d'un système de refroidissement, habituellement à circulation d'eau, afin de limiter les parties chaudes **[75]**. figure (3)

Notant que, Les mesures s'effectuent à l'aide d'une thermo-balance qui comporte trois parties fondamentales :

- La balance pour la pesée.
- Le four pour gérer la température.
- Le dispositif d'enregistrement.

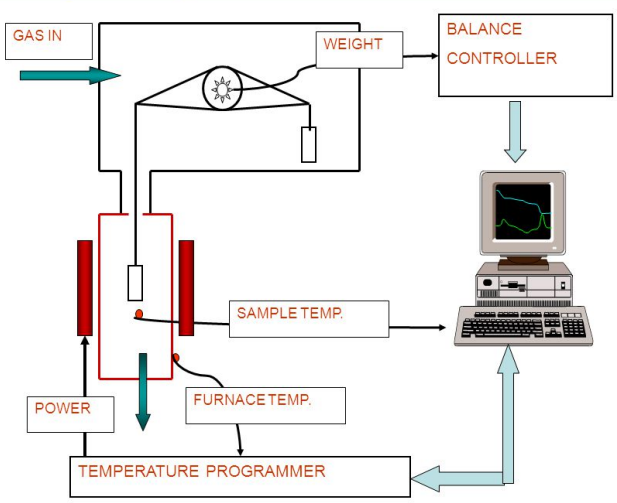


Figure (3) : Présentation schématique d'un dispositif d'analyse thermogravimétrique [76]

II. 2. Fonctionnement

Dans l'analyse thermogravimétrique (ATG), un échantillon est continuellement pesé pendant le chauffage, lorsqu'une atmosphère de gaz inerte passe dessus.

De nombreux solides subissent des réactions qui dégagent des sous-produits gazeux. En ATG, ces sous-produits gazeux sont éliminés et les modifications de la masse restante de l'échantillon sont enregistrées. Trois variantes sont couramment utilisées :

- **L'ATG dynamique :** La température continue à augmenter avec le temps et la mesure de la masse est enregistrée. Cela permet une identification simultanée de la quantité de gaz éliminée et de la température à laquelle elle se produit.
- **L'ATG statique :** La température est maintenue constante lorsque la masse est mesuré. Cela peut être utilisé pour obtenir plus d'informations sur une décomposition qui se produit à une certaine température ou pour étudier la capacité d'un matériau qui résiste à une température donnée.
- **L'ATG quasistatique :** L'échantillon est chauffé à plusieurs intervalles de température et maintenu à ces intervalles pendant un certain temps, souvent jusqu'à ce que la masse se stabilise. C'est idéal pour étudier les substances connues pour se décomposer de différentes manières à différentes températures et mieux caractériser la manière dont elles se décomposent. Si l'atmosphère réactive utilisée est corrosive, on peut ajouter une « sur-enceinte », en général en silice, afin de réduire encore le risque de reflux de l'atmosphère réactive dans le module de pesée [72]

II. 3. Analyse

L'ATG permet de déterminer les pertes de masse que subit un échantillon au cours de

son chauffage. Dans la quelle on enregistre les variations de la masse d'un échantillon d'une substance en fonction de la température ou du temps. Les résultats sont présentés sous forme de courbe thermogravimétrique (courbe ATG) qui représente les variations de masse en fonction de la température ou du temps ou bien sous forme d'une courbe thermogravimétrique dérivée [9].

II. 4. Applications

On peut distinguer quatre types d'applications particulièrement importantes de la thermogravimétrie [77]

1. La détermination de la pureté et de la stabilité thermique des étalons primaires et secondaires.
2. La recherche des bonnes températures de séchage et des formes chimiques les mieux adaptées à la pesée des précipités en gravimétrie.
3. Les applications directes à des problèmes d'analyse (analyse automatique).
4. La détermination de la composition d'alliage et de mélanges.
5. La connaissance de la pureté de certains corps.
6. La connaissance de la composition de mélanges binaires [78].

III. La spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie d'absorption (UV-visible) est une méthode analytique polyvalente utilisée pour mesurer l'absorbance de la lumière dans les régions ultraviolette et visible **[79]** Elle est basée sur la propriété de la matière et plus particulièrement certains matériaux. Elle mesure l'interaction entre la lumière (dans les domaines ultraviolet et visible) et la matière par l'absorption de certaines longueurs d'ondes du spectre (UV-Visible) où, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules.

Généralement elle fournit peu de renseignements sur la structure chimique d'un matériau mais, elle nous renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon tel que la transmission et l'absorption de la lumière, le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, le gap optique et l'indice de réfraction. Elle peut aussi nous renseigner dans certains cas sur l'épaisseur de l'échantillon.

Pour un solide, elle est basée sur l'absorption des photons par les électrons de la bande de valence. Si l'énergie du photon ($E = h\nu$) est supérieure ou égale à l'énergie du gap notée Eg, un électron peut passer de la bande de valence à la bande de conduction. L'étude de l'absorption en fonction de la longueur d'onde permet de remonter au gap.

III. 1. L'énergie de gap

L'énergie de gap est la quantité d'énergie nécessaire à un électron pour passer de la bande de valence à la bande de conduction lorsque celui-ci est soumis à une excitation **[80].**

La bande interdite d'un semi-conducteur correspond à l'énergie minimale entraînant le phénomène d'absorption de photon. Elle est déterminée graphiquement à partir de la courbe $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ donnée par l'équation de Tauc.

$$(\alpha h\nu)^m = A(h\nu - Eg)$$

Où :

A est une constante (reflétant le degré de désordre de la structure solide).

Eg est le gap optique exprimé en eV.

hν est l'énergie photonique en eV.

m = 2 pour un gap direct et **m= 1/2** dans le cas d'une transition indirecte [81].



Chapitre II



II. 1. Introduction

L'investigation de la phase céramique $Bi_{0.5}$ $Na_{0.5}TiO_3$ désignée par l'acronyme (NBT) et de structure de type pérovskite (ABO_3) a été entreprise dans le cadre de l'étude de l'effet de la substitution partielle du bismuth par le lanthane et le titane par le molybdène, afin d'apercevoir son incidence sur la géométrie de la phase et sur ses propriétés optiques. Et ce, pour comprendre sa réactivité envers les différentes phases. Pour y parvenir, nous avons choisi la méthode de synthèse par voie solide. Cette méthode a été très concluante, la phase a été obtenue ensuite, dopée à différents pourcentages massiques. Tous les échantillons ont été analysés par diffraction des rayons X pour la caractérisation structurale et par la spectroscopie ultra-violette (UV-visible) pour la caractérisation optique.

II. 2. Processus d'évolution de nos échantillons

II. 2. 1. Calculs et pesées

Après avoir répartie uniformément nos précurseurs, nous avons procédé aux calculs des quantités nécessaires : Le nitrate de sodium ($NaNO_3$), le nitrate de bismuth (III) penthydraté (BiN_3O_9, $5H_2O$) et l'oxyde de titane (TiO_2). Toutes les mesures ont été effectuées sur une balance précise, suivant les quantités stœchiométriques prévues par l'équation de réaction suivante :

$$0.5NaNO_3+0.5(BiN_3O_9,\ 5H_2O)+TiO_2 \longrightarrow (Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3)+2NO_2\uparrow+2.5H_2O+0.5O_2\uparrow$$

II. 2. 2. Vérification des produits de départ

En utilisant le fichier PDF (POWDER DIFFRACTION FILE), nous avons procédé à la vérification de nos produits de départ par rapport aux fichiers de diffraction de poudre et en utilisant la base des données (PDF –2003), les produits sont ensuite justifiés par la méthode de l'expert High score basée sur la comparaison des spectres de diffraction des rayons X avec leurs fichiers ASTM (American Society For Testing and Materials). Il en est de même pour les propriétés physico-chimiques de nos produits. Ces dernières, sont consignées dans les tableaux : (II, 2), (II, 3) et (II, 4) ci-dessous, suivis par leurs diffractogrammes et accompagnés par leurs fichiers (ASTM).

➢ Le nitrate de bismuth (III) pentahydraté

Bismuth nitrate penta ydrate (III)	
Formule brute : $BiN_3O_9.5H_2O$ **Masse molaire 485,11**g/mol **Apparence** : Poudre et cristaux Blanc **T° fusion :**30 °C (86 °F) **T° d'ébullition :**75 - 80 °C (167 - 176 °F) **Solubilité** : insoluble dans l'eau, peu soluble dans les acides **Densité :**2.837 g/cm3 **Impérities :** ≤0.005% insolubles, <100 ppm total métallique impérities **Structure cristalline** Triclinique **Magnétisme :** Diamagnétique **Toxicité** : Faible toxique (danger).	

Tableau (II. 1) : Propriétés physico-chimiques du nitrate de bismuth (III) pentahydraté

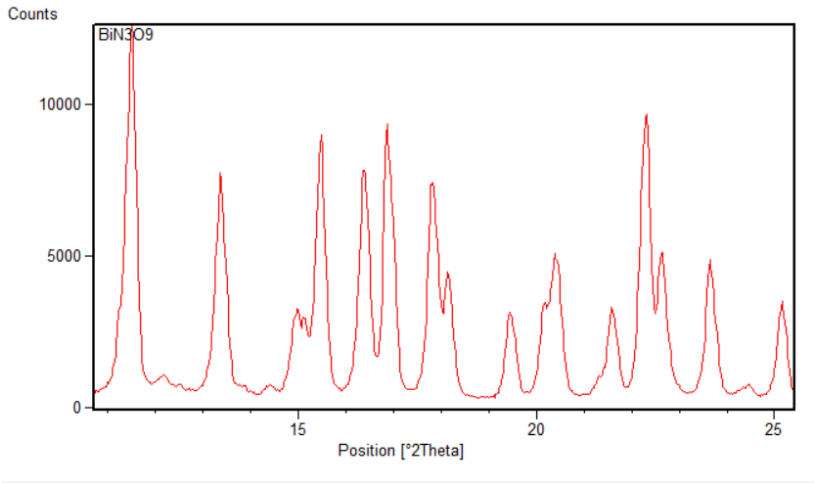


Figure (II. 1) : Spectre de DRX et fichier (JCPDS-ICDD) de Nitrate de Bismuth (III) pentahydrate

➢ Le Nitrate de Sodium

Tableau (II. 2) : Propriétés physico-chimiques de Nitrate de Sodium

Nitrate de Sodium	
Formule brute : $NaNO_3$ **Masse molaire : 84,9947** g/mol **Apparence** : Poudre et cristaux Blanc **T° fusion :**308 °C (586 °F ; 581 K) **T° d'ébullition :**380 °C (716 °F ; 653 K) **Solubilité** : peu soluble dans l'eau, soluble dans les alcools, très soluble dans ammoniac hydrazine. **Densité :**2.257 g/cm^3 **Dureté : (1,5-2)** sur l'échelle de Mohs **Structure cristalline** : Trigonal et Rhombohèdrale. **Magnétisme :** Diamagnétique **Toxicité** : Non toxique.	

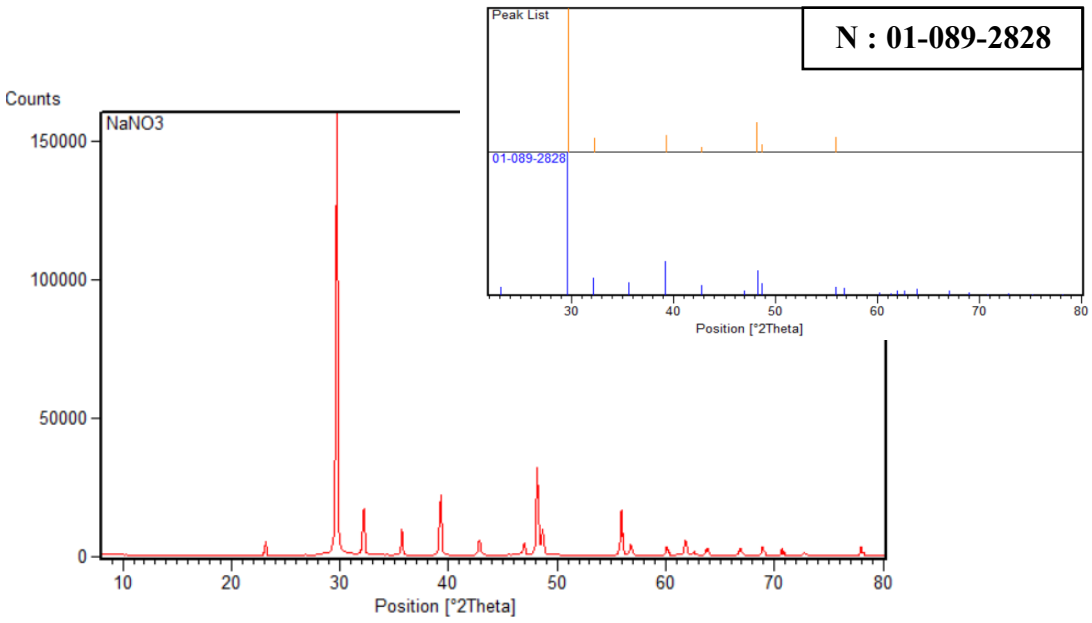


Figure (II. 2) : Spectre de DRX et fichier (JCPDS-ICDD) de Nitrate de Sodium

➢ Oxyde de Titanium (II)

Tableau (II. 3) : Propriétés physico-chimiques de l'oxyde de titanium (II)

L'oxyde de titanium (II) **Formule brute** : TiO_2 **Masse molaire : 79,87** g/mol **Apparence** : Poudre et cristaux Blanc **T° fusion :**1,843 °C (3,349 °F ; 2,116 K) **T° d'ébullition :**2,972 °C (5,382 F ; 3,245 K) **Solubilité** : insoluble dans l'eau, les acides et les bases. **Densité:**4.23 g/cm^3(rutile),3.78 g/cm^3 (anatase), 3,99 g·cm^{-3}(Brookite). **Dureté : 5,5 - 6,5** sur l'échelle de Mohs **Structure cristalline** : Le dioxyde de titane cristallise sous **trois formes polymorphes principales : Anatase (**Quadratique (tétragonal)**), Rutile** Quadratique (tétragonal)**et Brookite (**Orthorhombique) **Magnétisme :** Diamagnétique **Toxicité** : Non toxique.	

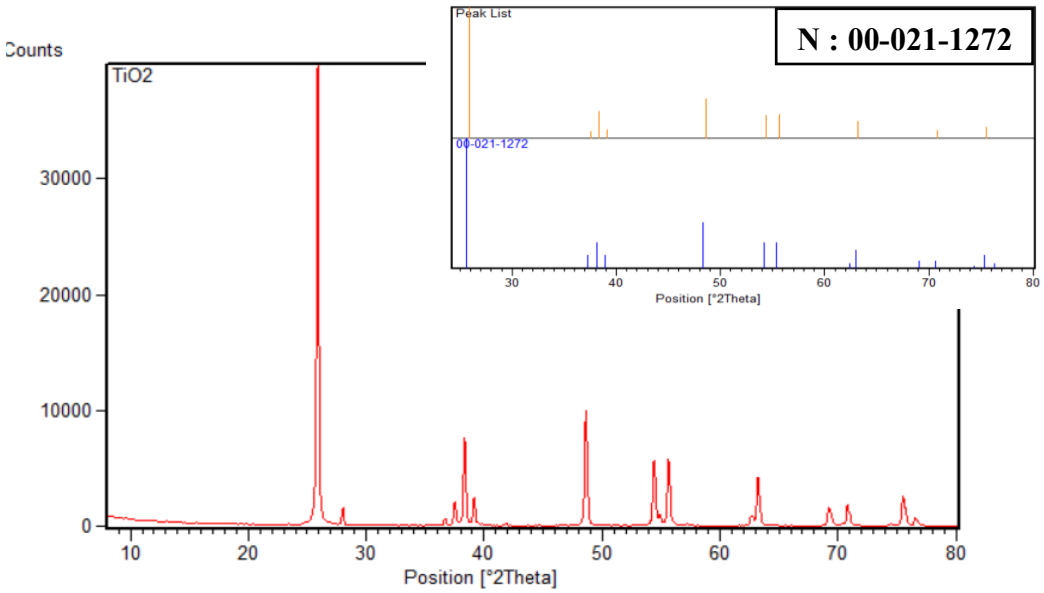


Figure (II. 3) : Spectre de DRX et fichier (JCPDS-ICDD) de l'oxyde de titanium

II. 2. 3. Mélange des précurseurs

Dans un bécher, nous avant introduit nos pesées ensuite, nous avons intimement mélangé le tous pendant quelques minutes.

II. 2. 4. Broyage

Dans cette étape, les réactifs ont été broyés pendant huit heures dans un broyeur à bille afin d'augmenter la réactivité et l'homogénéité les précurseurs à l'échelle moléculaire. Ce qui permet l'obtention d'une distribution granulaire optimale très étroite et pour augmenter la surface de contact entre les particules et ce pour favoriser la réaction (solide-solide) uniforme pendant la calcination. Signalons que cette technique de synthèse a un effet majeur sur les propriétés finales des céramiques synthétisées. Dans notre cas, la taille des grains est de l'ordre de quelques microns (µm)

II. 2. 5. Tamisage

Pour homogénéiser la granulométrie de la poudre obtenue, cette dernière, a été dés aggloméré et tamisé manuellement à travers un tamis de 250 µm de diamètre.

II. 2. 6. Pastillage

Cette étape a pour but la formation de pastilles de dimensions mesurables. Elle est conçue à prélever une petite quantité de poudre et la presser à l'aide d'une presse hydrostatique. Pour permettre la formation d'un corps solide compact et pour donner une forme et des dimensions spécifiques, nous avons appliqué une pression de $5T/cm^2$.

II. 2. 7. Calcination

Dans cette étape, la pastille est portée dans un creuset réfractaire. Ce dernier, est ensuite placé dans un four à haute température, d'environ 800°C, pendant 24 heures, ce qui permet de provoquer la réaction (solide-solide) entre les précurseurs pour la formation de la phase céramique ($Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$) et de se débarrasser des substances indésirables qui pourraient être présentes dans les poudres de départ ou formées pendant le mélange.

II. 2. 8. Calcul de la densité

Dans le but de déterminer la qualité de la céramique et l'indicateur de sa compacité, le calcul de la densité apparente de la pastille céramique s'effectue en utilisant la relation : $\rho = m/v$

Pour calculer le volume, il est nécessaire de mesurer le diamètre (d) et l'épaisseur (h) de la pastille avec précision, en utilisant un pied à coulisse. Cependant, la mesure de la masse de la pastille a été effectuée à l'aide d'une balance précise, donnant un résultat de : **$\rho = 7.52 g/cm^3$ [82]**

II. 2. 9. Deuxième broyage

Après calcination, la taille des particules de notre phase forme des agglomérats. Pour obtenir une poudre plus fine et homogène, le broyage a été ensuite répété encore une fois.

II. 2. 10. Deuxième Pastillage

Pour passer à l'étape de frittage, la poudre obtenue a été ensuite compressée sous forme de pastille compacte. Et ce, pour éviter le relâchement brutal des contraintes internes susceptibles de provoquer la dégradation de la future céramique. Cette opération se résume en une montée contrôlée en pression jusqu'à $5T/cm^2$, suivie d'une lente descente.

II. 2. 11. Frittage

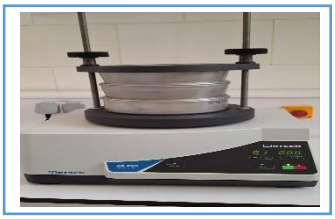
Dans cette dernière étape, la pastille est ensuite soumise à un frittage à haute température généralement 1000°C pendant 2 heures. Cette opération est faite pour densifier la pastille, réduire sa porosité et augmenter la cohésion entre les grains, ce qui améliore les propriétés mécaniques et la performance de notre phase céramique.

Les différentes étapes de préparation de la phase ($Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$) sont consignées sous forme d'un organigramme dans la figure (II. 4), ci-dessous.















Calculs et pesées des précurseurs $NaNO_3$, $BiN_3O_9{,}5H_2O$, TiO_2

Caractérisation (DRX)

Mélange les précurseurs pendant quelles que minutes

Caractérisation (DRX) + (UV-VISIBLE)

Broyage mécanique (24 heures)

Dopage

Tamisage

Pastillage

Calcination à 800°C (24 heures)

Caractérisation (DRX) + (UV-VISIBLE)

Formation de la phase ($Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$)

Deuxième broyage

Frittage

Figure (II. 4) : Organigramme de préparation de la phase (Bi0.5 Na0.5 TiO3)

II. 3. Analyses et discussions

II. 3. 1. Analyse de diffraction des rayons x de la phase pure

Afin de déterminer la phase cristalline $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ (NBT) et de déterminer ses paramètres de maille, une analyse de diffraction des rayons X (DRX-poudre) a été réalisée en deux étapes distinctes, après calcination et après frittage. Les deux diffractogrammes obtenus sont représentés sur la figure (II. 5).

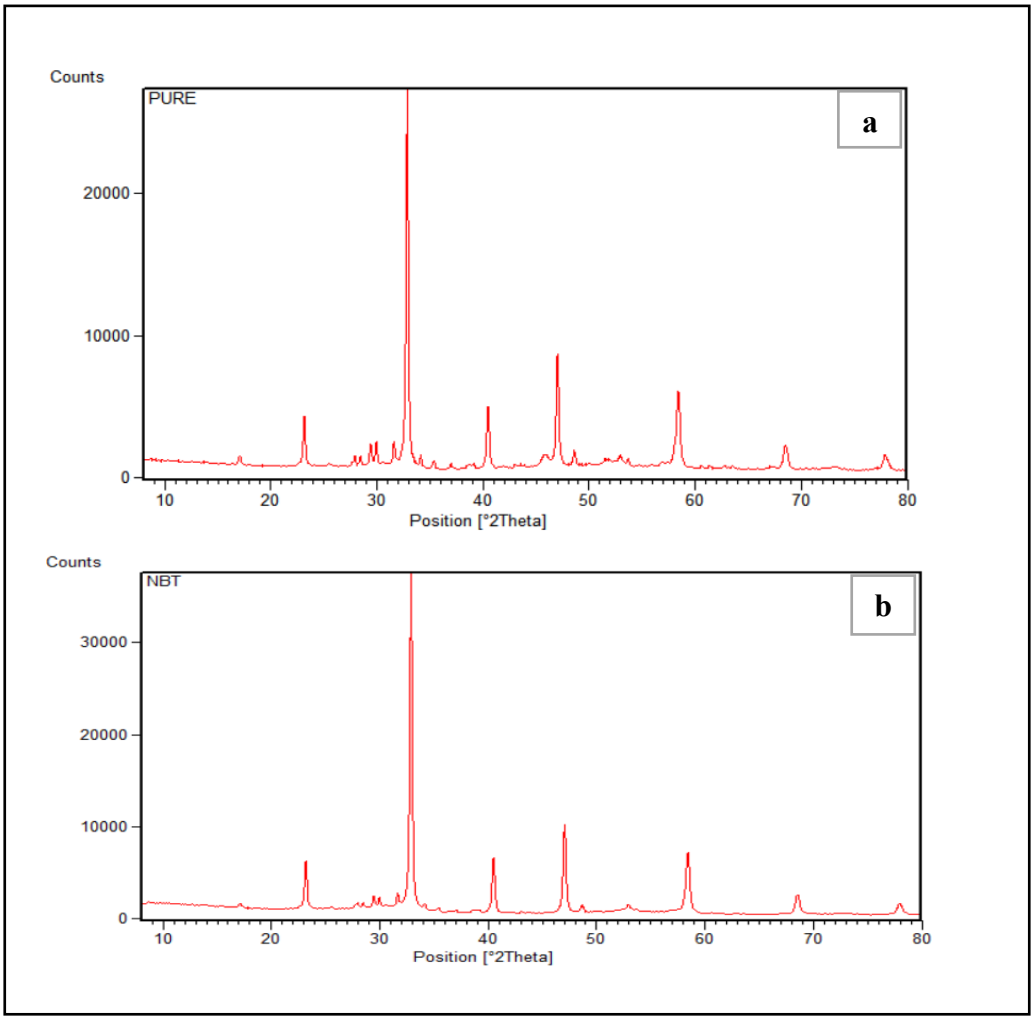


Figure (II. 5) : Diffractogrammes des deux compositions calcinées (a) et frittées (b)

Le profil de diffraction révèle une série de pics étroits, intenses et bien définis, ce qui témoigne la nature hautement cristalline du matériau synthétisé. Le pic principal, correspond à l'intensité maximale est localisé à un angle $2\theta \approx 32{,}53°$. L'ensemble de réflexions majeures visibles sur le spectre a été indexé avec succès.

Cette signature diffractométrique est caractéristique de la phase pérovskite de type ABO_3 de symétrie cubique (groupe d'espace Pm3m) du NBT. Aucune phase secondaire n'est observée, montrant ainsi l'intérêt du traitement thermique pour convertir l'ensemble des réactifs en une phase à la composition souhaitée.

Néanmoins, l'observation minutieuse de la ligne de base 2θ autour de 32° montre la présence de très faibles pics de diffraction non indexés (notamment à 32,45° et 32,62°). Ces pics résiduels traduisent l'existence de traces mineures de phases secondaires, un phénomène fréquemment rapporté dans la littérature en raison de la forte volatilité des ions sodium (Na^+) et bismuth (Bi^{3+}) lors des traitements thermiques à haute température, figure (II. 5. a) ci-dessus.

Toutefois, il convient de souligner que les poudres issues de la première calcination à 600°C n'étaient pas totalement transformées, le diagramme de DRX révèle la présence des précurseurs de départ. Ainsi, cette première calcination n'a pas permis une conversion complète des réactifs en produit. Marquant que, les positions et les intensités des pics correspondent à une structure cristalline proche du système rhomboédrique, caractéristique de la phase NBT, figure (II. 5. b) ci-dessus.

De même, il est à noter que le diffractogramme du mélange des précurseurs, figure (II. 6) montre principalement des pics larges et de faibles intensités caractéristiques d'un état peu cristallisé. Ces pics sont attribués à la présence de phases intermédiaires non réagies, issues des réactifs de départ. Particulièrement, le $BiN_3O_9{,}5H_2O$, le $NaNO_3$ et le TiO_2. Ce qui nous a affirmé que, la réaction solide n'été pas encore achevée dans cette étape.

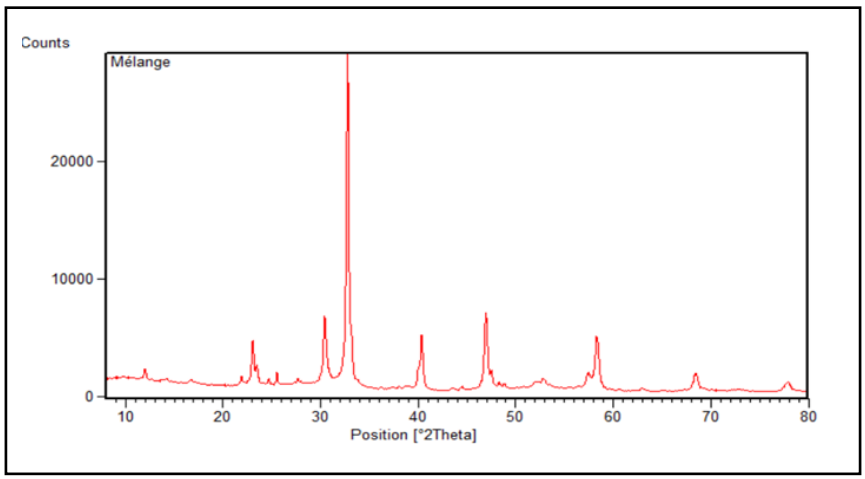


Figure (II. 6) : Diffractogrammes du mélange des précurseurs

D'après les valeurs consignées dans le tableau ci-dessus, nous remarquons qu'après la première calcination, l'égalité des paramètres linéaires a et b associée à une valeur de 5.4760 Å, plus petite que la valeur du paramètre de valeur égale à 6.7780 Å, confirme que le réseau cristallin possède une symétrie hexagonale apparente, souvent adoptée pour décrire la maille rhomboédrique dans les composés de type pérovskite distordue. Notant que, cette maille est caractérisée par un volume de 176.02 $Å^3$.

Cependant, après la deuxième calcination et après le frittage, nous remarquons une égalité entre les paramètres linéaires a, b et c associée à une valeur de 3.8900Å, ce qui confirme que le réseau cristallin possède une symétrie cubique (Figure (II. 7)), souvent adoptée pour décrire la maille cubique dans les composés de type pérovskites. Cette dernière, montre une forte diminution du volume de la maille de valeur égale à 58.86 $Å^3$ par rapport au volume de 176.02 $Å^3$ de la maille rhomboédrique.

Cette diminution observée et associée à une réduction des distorsions structurales, peut être interprétée comme un effet bénéfique, indiquant une structure cristalline plus compacte. Le réseau devient ainsi plus dense et plus stable, ce qui permet d'améliorer la stabilité de la phase principale tout en réduisant les défauts cristallins et par suite, améliorer les propriétés fonctionnelles, notamment les performances ferroélectriques, diélectriques et optiques du matériau.

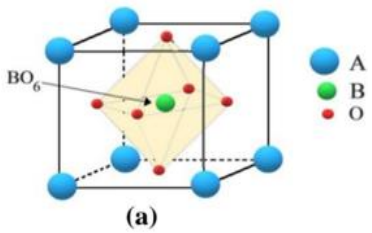


Figure (II. 7) : Structure cristalline de la NBT de type pérovskite cubique

En conséquence, les résultats de la diffraction des rayons X ont révélé une structure cristalline bien définie de type pérovskite cubique, sans phase secondaire détectée, ce qui témoigne une bonne pureté de la phase.

II. 3. 2. Analyse comparative des diffractogrammes de la phase NBT pur et des phases dopées à 1%, 3%, 5% et 7% par (La, Mo)

L'analyse comparative des cinq profiles montre que la position relative et la séquence des pics de diffraction majeurs restent globalement inchangées sur toute la gamme d'incorporation (de 1% à 7%).

Cela démontre de manière univoque que les ions dopants insérés n'ont pas modifié la symétrie cristalline globale de la matrice hôte et qu'aucune dégradation de la cristallinité n'est à reprocher.

Bien que la symétrie globale soit maintenue, plusieurs modifications fines apparaissent corrélées à l'augmentation du taux de dopage :

On observe une modification progressive de l'intensité relative de certains pics principaux, ce qui traduit une modification des facteurs de structure due à la substitution atomique.

Une légère variation de la largeur à mi-hauteur de certaines réflexions est perceptible, suggérant une modification de la taille des cristallites ou l'introduction de micro-déformations locales au sein de la maille.

L'analyse détaillée des positions des pics révèle de légers décalages angulaires. Ces glissements sont directement liés aux variations des paramètres de maille (expansion ou contraction du réseau), induites par la différence de rayon ionique entre les ions de la matrice NBT et ceux des dopant insérés.

L'analyse du spectre révèle la présence de pics de diffraction extrêmement faible associés aux phases secondaires pour les taux de 1% et 3%.

Cependant, à partir de 5% et de façon plus prononcée à 7%, on observe l'apparition de réflexions parasites distinctes. Ce comportement indique que la limite de solubilité solide des dopants au sein du réseau pérovskite du NBT est atteinte entre 3% et 5%.

Au-delà, l'excès d'ions ne peut plus occuper les sites de substitution et se détachent sous forme d'oxydes secondaires complexes. Par ailleurs, l'introduction de La^{3+} (r = 1,03Å) sur le site A en substitution de Bi^{3+}/Na^{+} et de Mo^{6+} (r = 0,62Å) sur le site B en substitution de Ti^{4+} (r = 0,68Å) engendre de légères distorsions locales de la maille cristalline, à l'origine de micro-contraintes internes au réseau. Les figures (II. 8), représente l'évolution des profils de diffraction en mode empilement pour la matrice pure et les phases dopées à 1%, 3%, 5% et 7% en Lanthane et Molybdène.

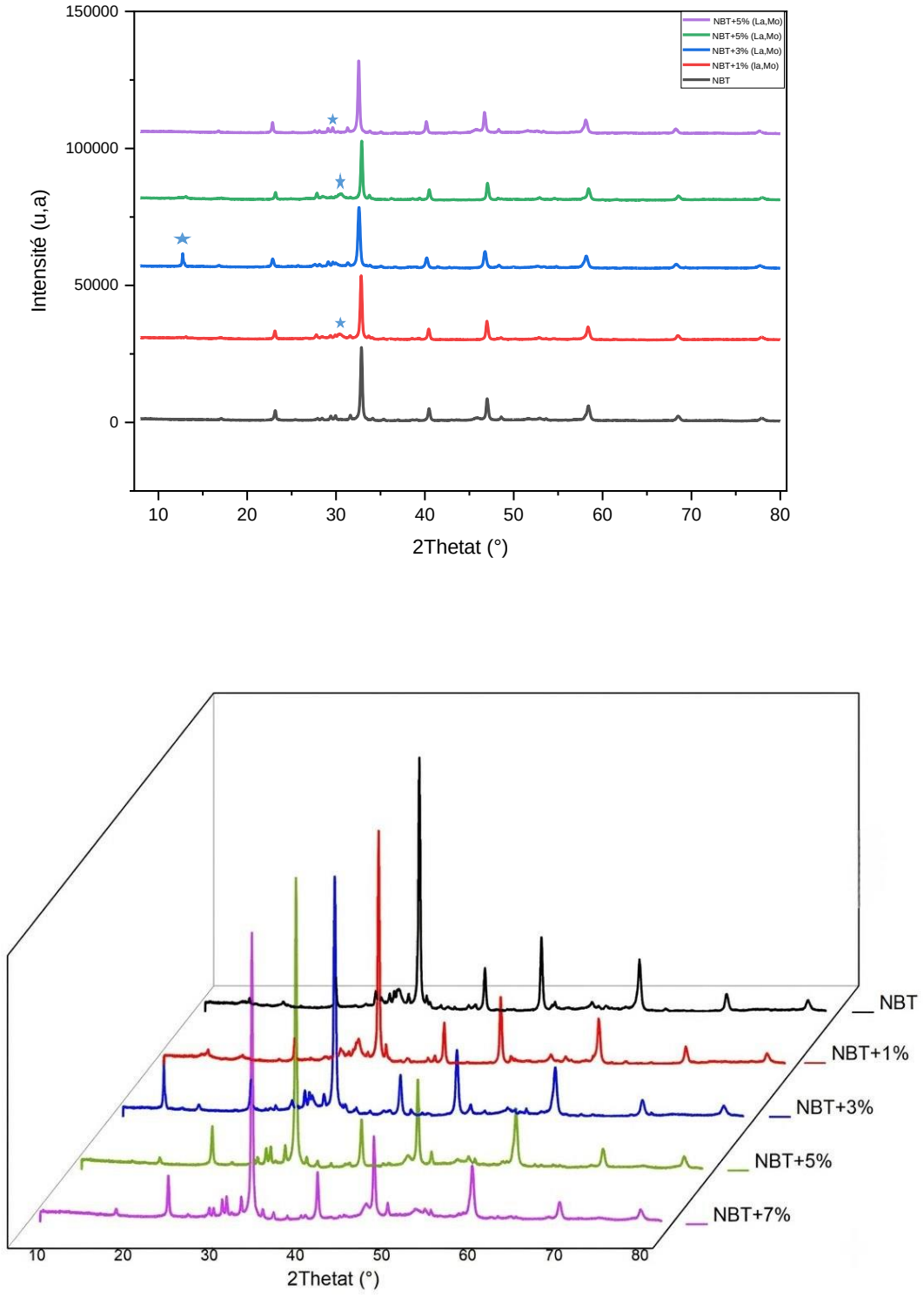


Figure (II. 8) : **Diffractogrammes de la phase NBT pur et des phases dopées à 1%, 3%, 5% et 7% par (La, Mo)**

II. 3. 3. Calcul des paramètres de maille du NBT pur et dopés

Les paramètres de maille calculés à partir des résultats de l'analyse (DRX) et du raffinement structural du composé (NBT) sont consignés dans le tableau (II. 4).

Nous remarquons une légère diminution dans les phases dopées.

% massique	Position des pics 2Thetat	Thetat	Indices de miller	Distances inter réticulaires d	Paramètres de maille a=b=c
pur	32.526	16.263	110	2.75061134	3.8899518
1%	32.452	16.226	110	2.75671438	3.8985828
3%	32.452	16.226	110	2.75671438	3.8985828
5%	32.631	16.3155	110	2.74199981	3.8777733
7%	32.632	13.316	110	2.74191806	3.8776577

Tableau (II. 4) : Paramètres de maille du NBT pur et dopé

II .3 .4. Propriétés optiques de la phase NBT pur et dopé (La, Mo)

II .3 .4. a. Analyse spectroscopie d'absorption UV-Visible

La spectroscopie d'absorption UV-Visible a été employée afin d'étudier l'impact du dopage au Lanthane et Molybdène (La, Mo) sur la réponse optique de la matrice pérovskite $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (NBT). La Figure (II. 9) présente les spectres d'absorption du NBT pur et des échantillons dopés, mesurant l'absorbance (A) en fonction de la longueur d'onde (λ) dans la gamme spectrale allant de moins de 200 à 800 nm, couvrant la fin du domaine UV et l'ensemble du domaine visible et l'absorbance A variant de 0 à un peu plus de 1.

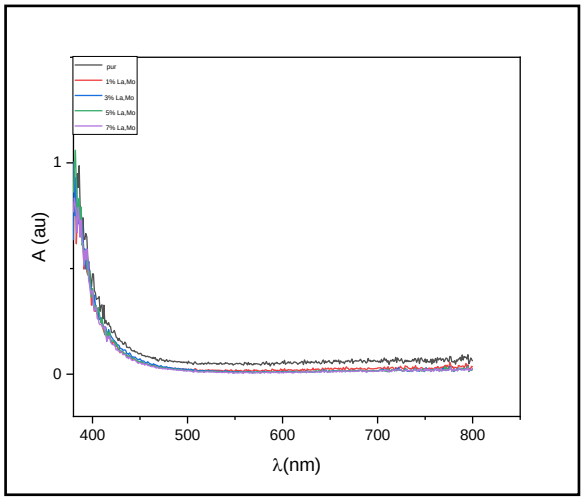
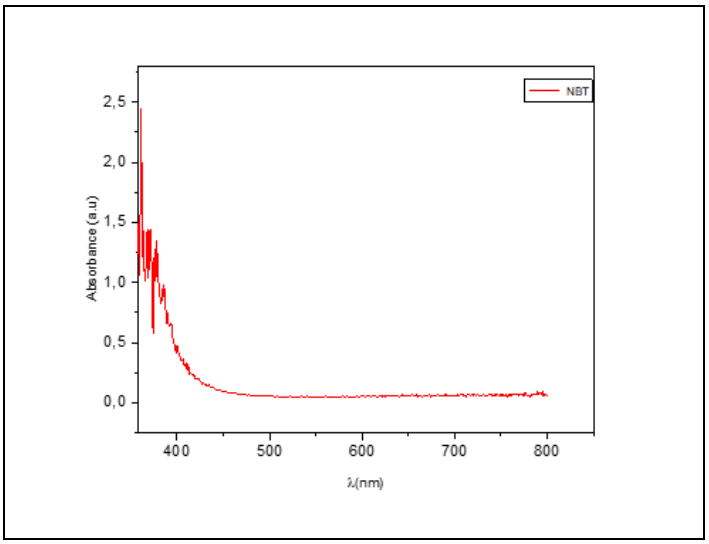


Figure (II. 9) : **Spectres d'absorption UV-Visible du NBT pur et doper**

L'analyse globale des profils montre que l'allure fondamentale des spectres est préservée pour l'ensemble des compositions. Ce comportement indique que l'introduction des ions dopants s'effectue de manière substitutionnelle au sein de la maille cristalline, sans destruction de la structure hôte ni apparition de phases secondaires parasites visibles par cette technique. Deux régions spectrales distinctes se dégagent de ces tracés :

- La région ultraviolette ($\lambda < 420$ nm) : Caractérisée par une augmentation dure et intense de l'absorbance, correspondant à l'absorption fondamentale du matériau (transition d'électrons entre la bande de valence et la bande de conduction).
- La région du visible étendu (450 - 800 nm) : Tous les échantillons présentent un plateau d'absorbance quasi nul ($A \approx 0$). Cela démontre que le matériau conserve une excellente transparence optique dans le domaine visible après dopage.

Cependant, un examen attentif de la zone de transition (400 - 450 nm) sur les spectres superposés révèle un étalement progressif et un glissement du front de coupure optique vers les longueurs d'onde plus élevées (redshift) à mesure que la fraction de dopage augmente. Le seuil d'absorption calculé (λedge = 1240 Eg) se déplace ainsi d'environ 420 nm (x=1%) vers 451 nm (x=7%), traduisant une extension de l'activité optique du matériau vers le domaine du bleu visible, figure (II. 10).



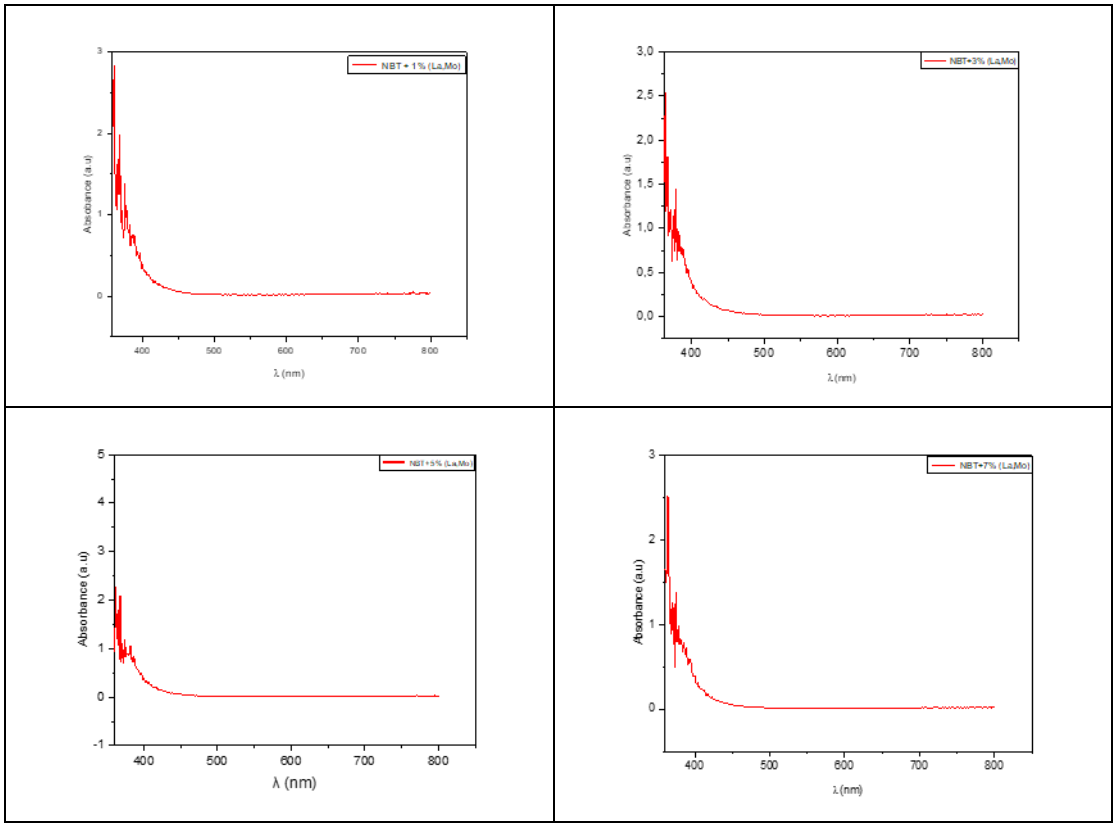


Figure (II. 10) **: Spectre d'absorption UV-Visible du NBT pur et dopé individuels**

II .3 .4. b. Détermination du Gap Optique par la Méthode de Tauc

Pour quantifier précisément l'effet de ce décalage sur la structure électronique, les coefficients d'absorption ont été exploités via la relation de Tauc :

$$(\alpha h\nu) = B(h\nu - Eg)^n$$

Où α est le coefficient d'absorption, hν l'énergie des photons incidents, B une constante s'opposant à la dispersion et Eg l'énergie de la bande interdite (band gap).

L'utilisation de l'exposant n = 1/2 (soit un tracé de la fonction : $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de l'énergie E permet d'obtenir une excellente linéarisation du front d'absorption, ce qui confirme de manière rigoureuse la nature indirecte de la transition électronique pour la matrice NBT, qu'elle soit pure ou dopée, figure (II. 11).

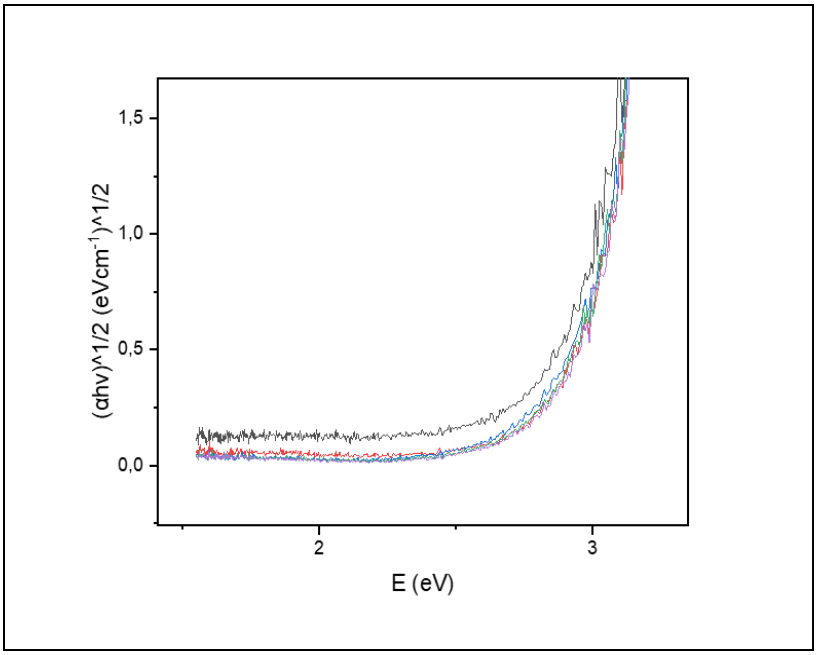
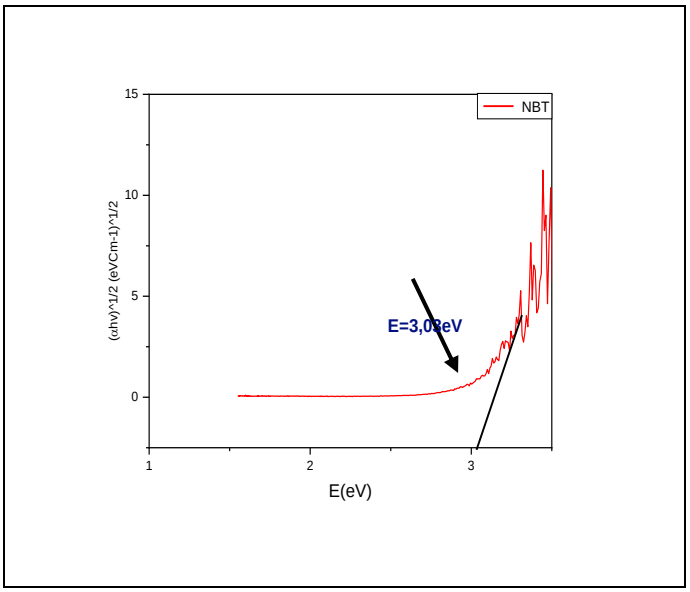


Figure (II. 11) : Courbes de Tauc pour les échantillons NBT pur et dopés

L'extrapolation de la partie linéaire de ces courbes jusqu'à l'intersection avec l'axe des énergies (ordonnée nulle) fournit directement la valeur expérimentale de la band de gap Eg, figure (II. 12) ci-dessous.



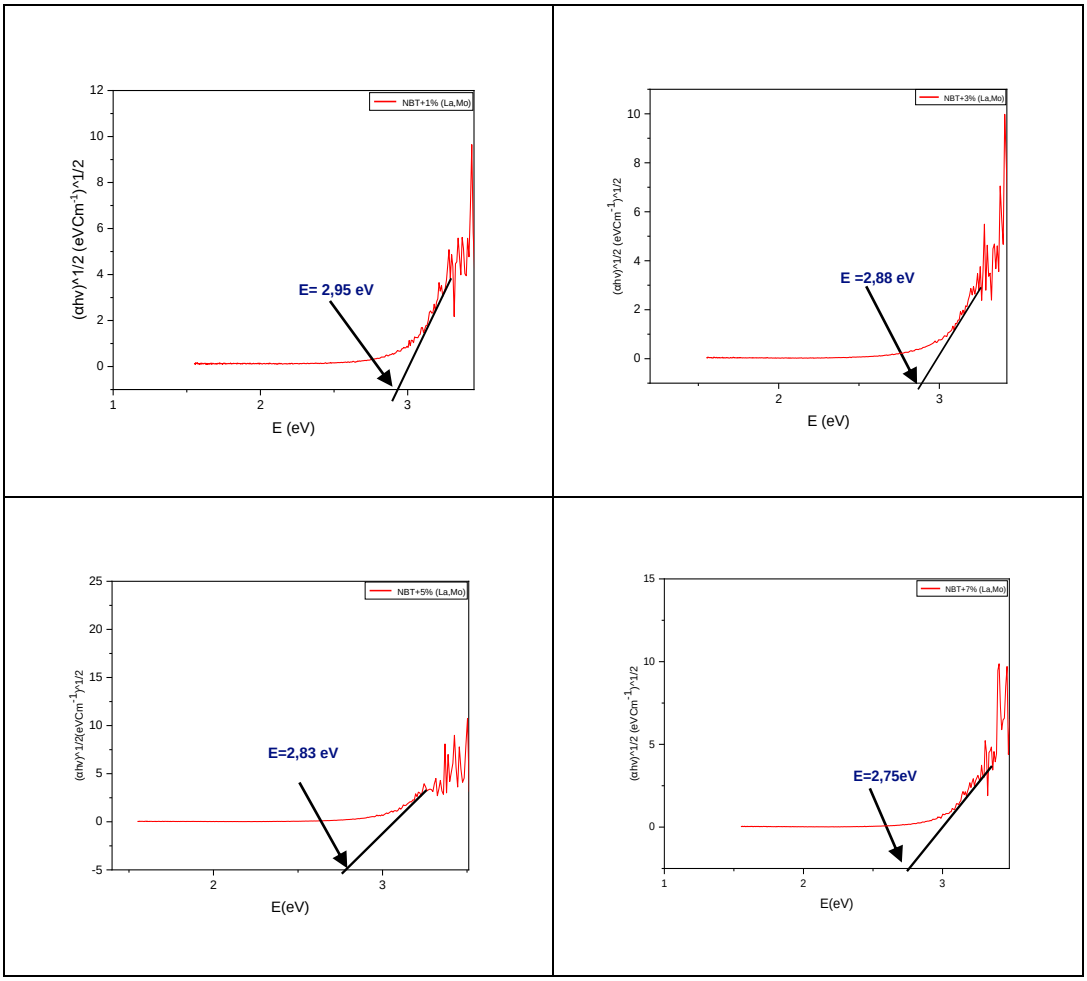


Figure (II. 12) : Courbes de Tauc pour les échantillons NBT pur et dopés

Les valeurs extraites des différents graphiques sont consignées dans le tableau (II. 5).

Tableau (II. 5) : Évolution de la bande de gap indirect Eg du NBT en fonction du taux de dopage (La, Mo).

Echantillon	Taux de dopage x %	Energie du Band Gap
NBT Pur	**0%**	**3.03**
NBT + 1% (La, Mo)	**1%**	**2.95**
NBT + 3% (La, Mo)	**3%**	**2.88**
NBT + 5% (La, Mo)	**5%**	**2.83**
NBT + 7% (La, Mo)	**7%**	**2.75**

Les résultats mettent en évidence une diminution contrôlée du gap optique, qui passe de 2,95 eV pour l'échantillon faiblement dopé (x=1%) à 2,75 eV pour la composition la plus concentrée (x=7%).

II .3 .4. c. Discussion

La réduction de la bande interdite (band gap narrowing) observé graphiquement s'explique par les modifications structurelles et électroniques induites par l'introduction conjointe du Lanthane (La^{3+}) et du Molybdène (Mo^{6+}) :

- **Création de sous-niveaux d'énergie (États d'impuretés) :**

Dans la matrice NBT pure, la bande de valence (BV) est principalement constituée par les orbitales O 2p, tandis que la bande de conduction (BC) est dominée par les orbitales Ti 3d. L'incorporation des ions dopants génère de nouveaux états électroniques localisés (niveaux donneurs) juste en dessous du bas de la bande de conduction. Les transitions électroniques peuvent alors s'effectuer de la (BV) vers ces niveaux intermédiaires, un processus nécessitant une énergie plus faible que la transition intrinsèque du NBT.

- **Effet de la concentration :**

À faible taux (1%), ces états d'impuretés sont discrets et isolés. À fort taux (7%), la distance interatomique réduite entre les dopants provoque un chevauchement important de leurs fonctions d'onde. Ces niveaux discrets s'élargissent alors pour former une mini-bande d'impuretés continue, connectée au bas de la bande de conduction, ce qui explique le caractère linéaire et progressif de la baisse de Eg.

- **Distorsion structurale du réseau :**

Bien que les rayons ioniques des dopants permettent une substitution stable (notamment La^{3+}) sur les sites A occupés par Bi^{3+}/Na^{+}, la différence de charge et de taille ionique induit une distorsion locale des octaèdres TiO6. La modification subséquente des angles de liaison Ti-O-Ti perturbe le recouvrement orbitélaire, élargissant les bandes d'énergie et contribuant mécaniquement à la fermeture du gap.

II .4. Conclusion

En conclusion, l'ingénierie de bande (band-gap engineering) réalisée par le dopage (La, Mo) au sein de la matrice $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ s'avère particulièrement efficace. Elle permet de réduire l'énergie nécessaire à l'excitation des porteurs de charge de 200 meV (2,95 - 2,75 eV). D'un point de vue applicatif, cette diminution du gap déplace le seuil d'activation du matériau de l'ultraviolet vers la lumière visible.

Cette propriété est hautement avantageuse pour des dispositifs de conversion d'énergie photo-induite, tels que la photocatalyse ou le photovoltaïque, car elle permet au NBT d'absorber et d'exploiter efficacement une part significative du spectre du rayonnement solaire.



Conclusion générale



CONCLUSION GENERALE

Étant donné que la conception rationnelle de nouveaux matériaux ferroélectriques connaît actuellement un essor considérable, l'objectif de ce mémoire était avant tout d'apporter une contribution à ce domaine. Spécialement, ceux décrivant l'évolution des propriétés d'intéraction optiques considérables. Dans ce contexte et dans le cadre d'une thématique inspirant la mise au point de nouveaux matériaux, ce travail de recherche est consacré à l'étude des corrélations entre les modifications structurales et les propriétés optiques du matériau ferroélectrique Na0.5Bi0.5TiO3 (NBT) induites par un dopage judicieux en Lanthane et en Molybdène. Pour conclure, nous pouvons rappeler les principaux résultats relatifs au terme de ce mémoire, consacré à un travail de bibliographie, d'élaboration et de caractérisation. Dans lequel, les résultats obtenus ont confirmé la réussite de notre contribution. En effet :

Les analyses de diffraction des rayons X ont confirmé le maintien de la phase pérovskite hôte nettement cristalline sur toute la gamme d'échantillons étudiée (1%, 3%, 5% et 7%).

L'étude a permis de situer précisément la limite de solubilité solide des dopants entre 3% et 5%, au-delà de laquelle des traces de phases secondaires d'oxydes commencent à précipiter dans la matrice.

Sur le plan optique, la spectroscopie UV-Visible combinée aux tracés de Tauc a mis en évidence la nature indirecte de la transition électronique de ces composés et a démontré une ingénierie efficace de la bande interdite. L'introduction du dopage a provoqué un effet de *redshift* remarquable, abaissant l'énergie de gap de 3,16 eV (NBT pur) jusqu'à un minimum de 2,80 eV pour l'échantillon dopé à 7%. Phénomène directement gouverné par la création de niveaux d'énergie intermédiaires induits par les orbitales du Molybdène et par la présence d'états localisés de queues de bande d'Urbach aux fortes concentrations.

Bien que restant préliminaire et incomplète, cette étude a conduit à un certain nombre de résultats non négligeables. L'ensemble de ces résultats originaux valide l'intérêt du dopage (La, Mo) comme clé performant pour moduler d'une manière les propriétés optoélectroniques du NBT. La diminution contrôlée de sa bande interdite ouvre des perspectives d'application particulièrement prometteuses dans le domaine des dispositifs photovoltaïques, des capteurs optiques ou encore de la photocatalyse activée sous rayonnement visible.

Ces conclusions, ouvrent des perspectives de développement du sujet pour la période à venir et conservent l'approche que l'on pourra avoir du mécanisme de la réaction dans ce type de composés.

Ainsi, au cours de ce travail, nous avons cherché à franchir le chemin qui sépare la recherche fondamentale de l'application, en espérant de percer sur la mise au point de ce type de composés notamment, dans le domaine industriel.



Référence bibliographique



[1] Benaicha A. Synthèse et propriétés des oxydes LaFe1-xCuxO3.Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra (2018)

[2] Roy ROUKOS, Transitions de Phases dans des Oxydes Complexes de Structure Pérovskite Cas du Système (1-x) Na0,5Bi0,5TiO3 – xCaTiO3. Thèse de doctorat, université de BOURGOGNE/Franche–Comté

[3] C. Millon, Contribution à l'étude de procédés de réalisation de structures métal/PZT/métal sur silicium pour microsystèmes piézoélectriques, thèse doctorat en dispositifs de l'électronique intégrés, INSA Lyon (France), 2003.

[4] SAIDI Malika épouse KHECHENI, L'effet de dopage d'éléments sur les propriétés diélectriques et piézoélectriques de la composition (Na0.5Bi0.5)0.94Ba0.06TiO3 synthétisée par technique Sol-Gel. Mémoire de Magister, université. Mouloud Mammeri de Tizi_

[5] R.Djenhi, F.Chouikh. Synthèse et Caractérisation des oxydes mixtes de type ruddlesden poppere « La3-xCaxMn2O7 » en vue de les utiliser comme electrocatalyseur. Mémoire Master, Université de Jijel (2007).

[6] https://www.shutterstock.com/image-illustration/spinel-crystal-lattice-tetrahedral-octahedral-sites-348379409

[7] R. Kamel, (2008). Synthèse, caractérisation et propriétés catalytiques des oxydes La1-xMxCrO3 (M=Sr et Ce), Thèse doctorat, Université Mentouri Constantine.

[8]https://www.frontiersin.org/journals/chemistry/articles/10.3389/fchem.2021.73331

[9] https://matheo.uliege.be/bitstream/2268.2/13817/4/Memoire.pdf

[10] Marlec, F. Nouveaux matériaux pérovskites ferroélectriques: céramiques et couches minces issues de la solution solide $(Sr_2Ta_2O_7)_{100-x}(La_2Ti_2O_7)_x$ .Thèse de doctorat, université de Renne1 (2018).

[11] A Meriem , H Nadia, Les structures pérovskites en feuillets, mémoire de master Université Mohamed Khider de Biskra(2020)

[12] R.S .Amin,R.M.A. Hameed, K.M. El Khatib, Applied Catal. B, Environ. 148 (2015) 557-567.

[13] Z.Shao, W. Yang, Y. Cong, H. Dong, J.Tong, G. Xiong, Journal of Membrane science,172 (2000) 177-188

[14] Kasap, S., P. Capper, and R. Whatmore, Ferroelectric Materials, in Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials2007, Springer US. p. 597-623.

[15] A. Aydi, « Elaboration et caractérisation diélectriques de céramique ferroélectrique et/ou relaxeur de formule SnO3- NaNbO3 (M=Ba, Ca), de doctorat, université Bordeaux 1, (2005).

[16].M. Allian. Croissance et etudes de films minces et d'hétérostructures d'oxydes perovskites réalisées par depot laser pulse. Thèse de doctorat en Sciences en physique (2014), Université de Versailles Saint-Quentin

[17] Pauling, The nature of chemical bonds. Cornell University Press, New-York, p. 267,(1967)

[18]. L. O. S. Martin. Introduction to perovskites: A Historical Perspective. Chapitre dans Revolution of Perovskite, Materials Horizons: Form Nature to Nanomaterials, Springer Nature Singapore (2020) 1-42.

[19] J.H. Haeni, C.D. Theis, D.G. Schlom, W. Tian, X.Q. Pan, H. Chang, I. Takeuchi, X.D. Xiang, Epitaxial growth of the first five members of the Ruddlesden–Popper homologous series, Journal of Applied Physics Letters, 78 (3292-3294), 2001.

[20] K. Kakegawa, J. Mohria. Solid State. Communication 24, p. 769-772, 1977.

[21] E. Boucher. Thèse doctorat, Université de Lyon, n° 02 ISAL 0088, 2002.

[22]: R.C. Pohanka, P.L. Smith. Electronic ceramics Lionel M, LEVINSON, Marcel

DEKKER, Recent Advances In Piezoelectric Ceramics, p. 45-145,1988.

[23]: G.H. Haertling. Ferroelectric Ceramics; History and Technologg. Journal of the

American Ceramic Society, vol. 82, n°4, p. 797-818, 1999.

[24]: M. Gilles Trolliard et M. Pascal Marchet Etude de la relation entre structure et propriétés des pérovskites pseudo-cubiques du système Na0,5Bi0,5TiO3 – BiFeO3 THESE doctora , university de limogs

[25]: Jaffe, B. Piezoelctric ceramics. London: Academic Press, p. 317, 1971.

[26] Viehland, D., S.J. Jang, and L.E. Cross, Freezing of the polarization fluctuations in lead magnesium niobate relaxors. Journal of Applied Physics, 1990. 68(6): p. 2916-2921

[27]: M. Cernea, E. Andronescu, R. Radu, F. Fochi, C. Galassi, “Sol–gel synthesis and characterization of BaTiO3-doped (Bi0.5Na0.5)TiO3 piezoelectric ceramics”, Journal of Alloys and Compounds, 490, p. 690–694, 2010.

[28] G. H. Haertling, Ferroelectric Ceramics; History and Technologg. Journal of the American Ceramic Society, Vol 82, n°4, p. 797-818, 1999.

[29] Vakhrushev, S.B., et al., Phase transition in sodium-bismuth titanate. JETP Letters, 35: p. 134, 1982.

[30] M. Cernea, E. Andronescu, R. Radu, F. Fochi, C. Galassi, Sol-gel synthesis and characterization of BaTiO3- doped (Bi0.5Na0.5) TiO3 piezoelectric ceramics Journal of Alloys and Compounds, 490, p. 690-694, 2010.

[31] S. Murakami, “BaTiO3-BiFeO3 based lead-free ceramics for actuator applications,” Jul. 2018.

[32] C. F. Tseng, “Microwave dielectric properties of low loss microwave dielectric ceramics: A0.5Ti0.5NbO4 (A=Zn, Co),” J Eur Ceram Soc, vol. 34, no. 15, pp. 3641–3648, 2014, doi: 10.1016/J.JEURCERAMSOC.2014.06.010.

[34]. A. Benaicha, « Synthèse et propriétés des oxydes LaFe1-XCuXO3 ». Thèse doctorat, Université de Mohamed Kheider Biskra, (2018)

[35] G.Kaouthar, S Amina, Elaboration et Caractérisation Des Oxydes de Type Pérovskite XFeO3 Dopés. Mémoire de master. Université Mohamed Khider de Biskra (2021) page 10

[36] L. Ni, M. Tanabe, and H. Irie, Chem. Commun. 49 (2013) 10094.

[37] X. Liu, J. Lv, S. Wang, X. Li, J. Lang, Y. Su, Z. Chai, and X. Wang, J. Alloys Compd. 622 (2015) 894

[38] K. M. Parida, K. H. Reddy, S. Martha, D. P. Das, and N. Biswal, Int. J. Hydrog. Energy 35(2010) 12161.

[39] Y.-N. Feng, H.-C. Wang, Y.-D. Luo, Y. Shen, and Y.-H. Lin . Journal of Applied

Physics 113(2013) 146101.

[40] D. Q. Fei, T. Hudaya, and A. A. Adesina, Catal. Commun. 6 (2005) 253.

[41] Lioz Etgar, Hole Conductor Free Perovskite-based Solar Cells. SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology (2016).

[42] C. Jin, X. Cao, L. Zhang, C. Zhang, and R. Yang, J. Power Sources 241(2013) 225.

[43] W. S. Kim, G. Anoop, H. J. Lee, S. S. Lee, J. H. Kwak, H. J. Lee, and J. Y. Jo, J. Catal. 344 (2016) 578.

[44] R. K. Nath, M. F. M. Zain, and A. A. H. Kadhum, Adv. Nat. Appl. Sci. 6 (2012) 1030

[45].Cristian PERCA, « Structure cristalline et magnétique de pérovskites RBaMn2O6-ä (où a = 0 et 0,5) », thèse doctorat, Université Paris XI, (2005)

[47] Les céramiques industrielles applications industrielles et développements potentiels dans les Alpes-Maritimes. Rapport. Octobre 1999.

[48] Les céramiques techniques. Rapport .Avril 2002.

[49] https://www.techniques-ingenieur.fr

[50] https://www.appluslaboratories.com/fr/

[51] J. Choy, Y. Han, J. Kim, Hydrolyse Co-precipetation route to piezoelectric oxide Pb(Zr,Ti)O3 (PZT),J.Mater Chem, 5 , p. 65-69, 1995.

[52] K. R. M. Rao, A.V. Prasada Rao, S. Komareneni, Reactive PZT precursor powder by coprecipetation, Mater.Lette , 28, p. 463-467, 1996.

[53] R. A. Laudise, Hydrothermal Synthesis of Crysstals, J. Chem. Eng. News. V.9, p. 30-43, 1987.

[54]V.Dorcet, Etude de la relation entre structure et propriétés des pérovskites pseudocubiques du système Na0.5Bi0.5TiO3 – Bi Fe O3, Thèse de doctorat, l'université de limoges, (2008).

[55]K.M.Ralls, T.H.Courtney & J.Wulff, Introduction to materials science and engineering, New York, (1976)

[56] H.Souad, H.Chaima, synthèse et caractérisation d'un nouveau matériau sans plomb, Thèse de Master, université de Biskra (20 septembre 2020)

[57] OUAHAB Zakaria, Élaboration et caractérisation physico -chimique d'un matériau céramique de type BNT modifié, these doctorat , Université Mohamed Khider-Biskra

[58] T. V. Kruzina, P. P. Kapostins, and J. V. Zvirgzde, "X-ray study of phase transitions in ferroelectric nao. sbio. Sti 0 3," Ferroelectrics, vol. 40, no. 1, pp. 75–77, 1982, doi: 10.1080/00150198208210600.

[59] S. Vakhrushev, N. Okuneva, É. Plachenova, P. S.-J. Lett, and undefined 1982, "Phase transitions in sodium-bismuth titanate," jetpletters.ac.ru.

[60] P. A. Thomas, G. O. Jones, and P. A. Thomas, "The tetragonal phase of Na0.5Bi0.5TiO3-A new variant of the perovskite structure Structural Science The tetragonal phase of Na 0.5 Bi 0.5 TiO 3 ± a new variant of the perovskite structure," Acta Cryst, 2000, doi: 10.1107/S0108768100001166

[62]. Li, Y., et al., Piezoelectric properties of Na 0.5Bi0.5TiO3 - K0.5Bi0.5TiO3 - BaTiO3 piezoelectric ceramics. Materials Letters, 2005. 59: p. 1361-1364.

[63]. Xu, Q., et al., Synthesis and piezoelectric properties of (Na0.5Bi0.5)1-xBaxTiO3 ceramics. Materials Chemistry and Physics, 2005. 90: p. 111-115.

[64]. Emel'yanov, S.M., et al., Piezoelectric and pyroelectric properties of sodium - bismuth titanate crystals. Soviet Physical Solid State, 1984. 26(6): p. 1151-1152.

[65]. Suchanicz, J. and W.S. Ptak, On the phase transition in Na 0.5Bi0.5TiO3. Ferroelectrics Letters, 1990. 12: p. 71-78.

[66]. Suchanicz, J. and J. Kwapulinski, X-ray diffraction study of the phase transitions inNa0.5Bi0.5TiO3. Ferroelectrics, 1995. 165: p. 249-253.

[67] Jones, G.O. and P.A. Thomas, Investigation of the structure and phase transition s on the novel A-site substituted distorted perovskite compound Na0.5BiO.5TiO3. Acta Crystallographic, 2002. B58: p. 168-178.

[68] Roleder, K., et al., The piezoelectric effect in Na0,5Bi0,5TiO3 ceramics. Journal of Physics: Condensed Matter, 2002. 14: p. 5399-5406.

[69] Y. Li, W. Chen, Q. Xu, J. Zhou, X. G.-M. Letters, and undefined 2005, "Piezoelectric and ferroelectric properties of Na0. 5Bi0. 5TiO3–K0. 5Bi0. 5TiO3–BaTiO3 piezoelectric ceramics," Elsevier.

[70] C. Xu, D. Lin, K. K.-S. state sciences, and undefined 2008, "Structure, electrical properties and depolarization temperature of (Bi0. 5Na0. 5) TiO3–BaTiO3 lead-free piezoelectric ceramics," Elsevier

[71]: https://www.google.com/search?client=firefox-b-d&q=manuel+DRX+POUDRE

[72]Bouhbel Amel, Étude et caractérisation de la phase Bi0,8Ba0,2FeO3 en utilisant la spectroscopie Laser Raman. Mémoire master, université 20 aout 1955 Skikda (2024).

[73] https://fr.wikipedia.org/wiki/Analyse_thermogravim%C3%A9trique

[74]]https://staff.univ,batna2.dz/sites/default/files/bouzeghaia,nora/files/chapitre_1_analyse_thermique

[75]https://fr.wikipedia.org/wiki/Analyse_thermogravim%C3%A9trique#Constitution_d'un_appareil

[76] https://staff.univ-batna2.dz/sites/default/files/bouzeghaia

[77]https://www.mt.com/be/fr/home/applications/L1AutoChem

[78] Charles Eyraud, Armand Accary,"Technique de l'ingénieur", P.1295."Analyse thermique et calorimétrique différentielle" (2001)

[79] YAHIOUCHE O, HAMMOUDA Z, 2018, Synthèse des matériaux semi-conducteurs à base de soufre : Application en photocatalyse solaire, Mémoire master academique, universite kasdi merbah ouargla.

[80] S.Mahmoudi, « Etude des nanoparticules de dioxyde de titane élaborées par voies chimiques »,Thése de doctorat, Université constantine 1, (2014)

[81] S.Kebaili, « Effet de dopage à l'erbium sur les propriétés physique et photocatalytique de couches minces de TiO2 », Mémoire de master, Université m'hamed bougara-boumerdes, (2017).

[82] S. kennour synthese par technique sol-gel et caracterisation de compositions dielectriques de formulation (1-x)na0.5bi0.5tio3 –xbatio3 mémoire de mastere universite mouloud mammeri de tizi-ouzou (2011).

.



Résumée



RESUME

Ce travail porte sur l'étude des corrélations entre les propriétés structurales et optiques de céramiques de titanate de sodium et de bismuth Na0,5Bi0,5TiO3 (NBT) dopées de 1%, 3% , 5% et 7% au lanthane et au molybdène. Les échantillons ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX - poudre) et par spectroscopie d'absorbance UV-Visible.

L'analyse structurale des diffractogrammes confirment que tous les échantillons conservent la structure principale pérovskite de type ABO3 propre au NBT, démontrant une excellente cristallinité. Cependant, l'apparition de faibles pics de diffraction parasites entre $2\theta=28\circ$ et $32\circ$ sur les échantillons à 5% et 7% met en évidence une limite de solubilité solide des dopants située entre 3% et 5%, au-delà de laquelle des micro-phases secondaires d'oxydes précipitent.

Les spectres d'absorbance révèlent un seuil d'absorption net dans le domaine ultraviolet ($\lambda<400$ nm) et une parfaite transparence dans le domaine visible (450−800 nm). L'application de la méthode de Tauc (transition indirecte, n=1/2) montre un rétrécissement remarquable de la bande interdite (*redshift*) sous l'effet du dopage. L'énergie de gap (Eg) chute de 3,16 eV (NBT pur) à environ 2,91 – 2,95 eV (1% à 5%), pour atteindre un minimum de 2,80 eV à 7%.

Ce déplacement vers le rouge est attribué à la création de niveaux d'énergie intermédiaires (niveaux donneurs induits par les orbitales d du Mo^{6+}) et à l'apparition de queues de bande d'Urbach aux fortes concentrations. Cette ingénierie de bande interdite ouvre des perspectives prometteuses pour l'exploitation du NBT dans des applications de photocatalyse sous lumière visible et de dispositifs optoélectroniques.

Mots-clés : NBT, Dopage (La, Mo), Pérovskite, Diffraction des Rayons X, Bande interdite Optique, Tracé de Tauc, Redshift.



Abstract



ABSTRACT

This study investigates the correlations between the structural and optical properties of sodium bismuth titanate ($Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ or NBT) ceramics doped with 1%, 3%, 5% and 7% lanthanum and molybdenum. The samples were characterized using X-ray diffraction (XRD) and UV-Visible absorbance spectroscopy.

Structural analysis of the diffractograms confirms that all samples retain the characteristic ABO_3-type perovskite structure of NBT, demonstrating excellent crystallinity. However, the appearance of weak parasitic diffraction peaks between $2\theta = 28°$ and 32° in the 5% and 7% doped samples indicates a solid solubility limit for the dopants between 3% and 5%, beyond which secondary oxide micro-phases precipitate.

Absorbance spectra reveal a sharp absorption edge in the ultraviolet range ($\lambda < 400$ nm) and excellent transparency in the visible range (450–800 nm). Application of the Tauc method (indirect transition, n=1/2) shows a significant bandgap narrowing (redshift) resulting from the doping. The bandgap energy (Eg) drops from 3.16 eV (pure NBT) to approximately 2.91–2.95 eV (for 1%–5% doping), reaching a minimum of 2.80 eV at 7%.

This redshift is attributed to the creation of intermediate energy levels (donor levels induced by Mo^{6+} d-orbitals) and the emergence of Urbach band tails at high concentrations. This bandgap engineering offers promising prospects for utilizing NBT in visible-light photocatalysis and optoelectronic devices.

Keywords: NBT, Doping (La, Mo), Perovskite, X-ray diffraction, Optical bandgap, Tauc plot, Redshift.



ملخص



ملخص

تبحث هذه الدراسة في العلاقات المتبادلة بين الخصائص الهيكلية والبصرية لسيراميك تيتانات الصوديوم والبزموت ($Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ أو NBT) المُطعَّم باللانثانم والموليبدينوم بنسب تتراوح بين 1% 3% 5% و7%. وقد جرى توصيف العينات باستخدام تقنيتي حيود الأشعة السينية (XRD) ومطيافية الامتصاص في نطاق الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis).

يؤكد التحليل الهيكلي لأنماط الحيود أن جميع العينات تحافظ على بنية "البيروفسكيت" المميزة (من النوع ABO_3) الخاصة بمركب NBT، مما يدل على درجة عالية من التبلور. ومع ذلك، فإن ظهور قمم حيود طفيفة (ثانوية) في النطاق الزاوي (2θ) بين 28 درجة و32 درجة في العينات المُطعَّمة بنسبتي 5% و7% يشير إلى وجود حد للذوبانية الصلبة للمواد المُطعِّمة يقع بين 3% و5%؛ حيث تترسب أطوار أكسيدية مجهرية ثانوية عند تجاوز هذا الحد.

وتُظهر أطياف الامتصاص حافة امتصاص حادة في نطاق الأشعة فوق البنفسجية (طول موجي $\lambda < 400$ نانومتر) وشفافية ممتازة في النطاق المرئي (450–800 نانومتر). كما أظهر تطبيق طريقة "تاوك" (Tauc method) -بافتراض انتقال غير مباشر للإلكترونات، حيث $n = ½$ حدوث تضييق ملحوظ في فجوة النطاق (انزياح نحو الأحمر) نتيجة لعملية التطعيم؛ إذ تنخفض طاقة فجوة النطاق (Eg) من 3.16 إلكترون-فولت (في مركب NBT النقي) إلى ما يقرب من 2.91–2.95 إلكترون-فولت (عند نسب تطعيم 1%–5%)، لتصل إلى أدنى قيمة لها عند 2.80 إلكترون-فولت عند نسبة تطعيم 7%.

ويُعزى هذا الانزياح نحو الأحمر إلى تشكُّل مستويات طاقة وسيطة (مستويات مانحة ناتجة عن مدارات d لأيونات Mo^{6+}) وظهور "ذيول أورباخ" (Urbach tails) عند التركيزات العالية. وتوفر هندسة فجوة النطاق هذه آفاقاً واعدة لاستخدام مادة NBT في تطبيقات التحفيز الضوئي باستخدام الضوء المرئي وفي الأجهزة الإلكترونية الضوئية.

الكلمات المفتاحية: NBT، التطعيم (La, Mo)، بيروفسكيت، حيود الأشعة السينية، فجوة النطاق البصرية، منحنى تاوك، انزياح نحو الأحمر.

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
Popular and democratic of Algeria
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Minister of higher education and scientific research

University Of 20 August 1955 Skikda		جامعة 20 أوت 1955 - سكيكدة
Faculty of science	UNIVERSITE DU 20 AOUT 1955 SKIKDA	كلية العلوم
department of chemistry		قسم الكيمياء

Le : 08 / 07 / 2026

Autorisation de dépôt de Mémoire de Master

Je soussigne : Dr. BOUAOUD YASMINA

Certifier que l'étudiant (e) :

BOUDJENAA YASMINE

Spécialité : CHIMIE DES MATERIAUX

Intitulé :

Synthèse et caractérisation de la céramique $(Ba_{0,5}Na_{0,5}TiO_3)$ dopée

A apporté les corrections relatives à son travail de mémoire de Master.

Visa de L'encadrant

CamScanner