



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie
Département des Sciences de la Matière

MÉMOIRE DE MASTER

Sciences de la Matière
Chimie
Chimie des matériaux

Réf. : Entrez la référence du document

Présenté et soutenu par :
CHENINI ROUMAÏSSA

Le : 18/06/2023

Synthèse et caractérisation d'un nouveau matériau céramique sans plomb

Jury :

Mme. Farhati Samiha	M.A.A Université de Biskra	Président
Mr. Meklid Abdelhek	M.C.A Université de Biskra	Rapporteur
Mr. Omari Elies	M.C.B Université de Biskra	Examineur

Année universitaire : 2022/2023

Remerciements

Je tiens, tout d'abord, El Hamdouli'ALLAH qui m'a donné du courage à accomplir ce travail.

Je remercie mes parents pour leur soutien continu tout au long de ma vie.

Je remercie également mon encadreur monsieur «Meklid Abdelhek», je le remercie d'avoir géré mon travail et par ses conseils avisés tant sur le traitement de mon sujet de mémoire avec beaucoup de patience, ainsi pour sa disponibilité tout au long de la recherche et pour la confiance qu'il m'a accordée.

Je remercie également les membres du jury pour accepter de juger mon travail.

Je tiens également à remercier mon professeur «Lehrakji Faiza» pour tous conseils et les remarques et les encouragements qui m'ont été d'une importance capitale pour mener à bien ce travail. Sans oublier les professeurs et tous les enseignants du département de science de la matière durant mes années des études.

Je remercie «Ksouri Ahlem» pour son soutien et son encouragement.

Un grand Merci à ceux qui ont participé et contribué à la réalisation de ce travail de près ou de loin, surtout les étudiants de la promotion2022/ 2023.

DIDICACE :

A mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études,

A mes chères sœurs SAMIA, HADJER et leurs maris pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral.

A mes chers frères AKRAM, SAMIR, pour leur appui tout au long de mon parcours universitaire.

A ma grand-mère

A mes neveux FIRAS, TALA, TALAL, NEDAL.

A toute ma famille pour leur soutien tout au de mon parcours universitaire.

Et à mes proches amis SAMAH, SOUHILA, Wissal, SIRINE, HALA je vous dédie ce travail et je vous souhaite une vie pleine de santé et de bonheur.

Sommaire

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale.....	1
Référence bibliographique	2
Chapitre I : Généralités sur les matériaux céramiques	
I.1. Introduction.....	3
I.2. Les matériaux.....	3
I.3. Les céramiques.....	4
I.3. 1. La microstructure des céramiques.....	4
I.3. 2. La classification des céramiques.....	5
I.3. 2. 1. Les céramiques naturelles.....	5
I.3. 2. 2. Les céramiques traditionnelles.....	5
I.3. 2. 3. Céramiques techniques.....	6
I.3.3. Propriétés des céramiques techniques.....	6
I.3.3. 1. Les Propriétés physique.....	6
I.3.3. 1.a. Propriétés électronique	6
I.3.3. 1.b. Propriétés thermique	6
I.3.3. 2. Propriétés mécaniques.....	7
I.3.3. 3. Propriétés électriques.....	7
I.3.3. 3.a. Piézoélectriques.....	7
I.3.3. 3.b. La pyroélectricité	10
I.3.3. 3.c. La ferroélectricité	10
I.3.3. 3.d. La d'électricité	12
I.3.3. 3.e. La paraélectricité	12
I.4. La structure pérovskite	12
I.4. 1.définition	12
I.4. 2. Description de la structure pérovskite ABO_3	13
I.4. 3. Conditions de stabilité structurale de la pérovskite	15
I.4. 3. 1. Condition d'électronneutralité	15
I.4. 3. 2. Condition stœchiométrique	15
I.4. 3.3. Condition géométrique	15

I.4. 3. 4. Ionicité des liaisons anions-cations	17
I.4. 4. Types de la structure cristalline de la pérovskite	17
I.4. 4.1. Pérovskite Tétragonale.....	17
I.4. 4.2. Pérovskite Rhomboédrique.....	18
I.4. 4.3. Pérovskite Orthorhombique	18
I.4. 4.4. Pérovskite monoclinique et triclinique	18
I.4. 4.5. Polymorphisme	18
I.4.5. Propriétés physiques des pérovskites et leurs applications	19
I.5. Les céramiques à base de plomb de type PZT.....	19
I.6. Les céramiques sans plomb	22
I.6.1. Le titanate de baryum $BaTiO_3$	22
I.6. 2. Le titanate de bismuth et de sodium $NaBiTiO_3$ (BNT)	23
I.6. 3. Le Niobate de sodium et de potassium (KNN)	23
Référence bibliographique.....	26

Chapitre II : les méthodes de synthèse et de caractérisations

II.1. Introduction.....	30
II.2. La méthode céramique	30
II.3. Procédure expérimentale.....	31
II.3.1. Produits de départ	33
II.3.1.1. Produits de bases.....	34
II.3.1.2. Les dopants	35
II.3.2. Préparation de la céramique.....	35
II.3.2.1. Pesée et agitation.....	36
II.3.2.2. Etuvage	36
II.3.2.3. Broyage.....	37
II.3.2.4. Calcination (Chamottage)	37
II.3.2.5. Rebroyage.....	39
II.3.2.6. La mise en forme.....	39
II.3.2.7. Le frittage.....	40
II.4. Les méthodes de caractérisation structurale et morphologique des céramiques.....	41
II.4. 1. La densité des céramiques (d)	41
II.4. 2. La porosité (P)	41

II.4. 3. Analyse Spectroscopie infrarouge (IR)	42
II.4.4. La diffraction de rayons X (DRX)	44
II.4.4. 1. La méthode des poudres	44
II.4.4. 2. Identification des phases	45
II.4.5. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	45
Référence bibliographique	47

Chapitre III : Etude structural et morphologique

III.1. Introduction	49
III.2. Synthèse	49
III.3. Etude des critères de stabilité de la structure pérovskite	50
III.3.1. Condition d'électroneutralité	50
III.3.2. Condition Stœchiométrique.....	51
III.3.3. Condition géométrique	51
III.4. Etude morphologique des céramiques KNN-LZS.....	52
III.4.1 Densité	52
III.4.2. La porosité.....	54
III.4.3. Microstructure	56
III.4.3.1. Analyse par diffraction des rayons X.....	56
III.4.3.2. Analyse des phases par MEB	60
III.4.3.3. Analyse par spectrophotométrie infrarouge (FTIR)	61
Référence bibliographique	64
Conclusion générale.....	66

Liste des figures		Page
Chapitre I		
Figure I.1 :	Microstructure typique d'une surface céramique.	4
Figure I.2 :	Exemples sur les céramiques naturelles.	5
Figure I.3 :	Exemples sur les céramiques traditionnelles.	5
Figure I.4 :	Effet piézoélectrique directe.	8
Figure I.5 :	Effet piézoélectrique inverse.	8
Figure I.6 :	Représentation schématique de l'apparition de la piézoélectricité.	9
Figure I.7 :	Organigramme des classes cristallines.	10
Figure I.8 :	Evolution des orientations des domaines ferroélectrique sous l'effet d'un champ électrique.	11
Figure I.9 :	Représentation des domaines perpendiculaires (90°) et antiparallèles (180°).	11
Figure I.10 :	Représentation schématique d'une maille de la structure pérovskite idéale.	13
Figure I.11 :	Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres.	14
Figure I.12 :	les éléments chimiques qui peuvent occuper les sites A et B de la structure pérovskite ABO ₃ .	14
Figure I.13 :	Dans la pérovskite cubique ABO ₃ , les axes de la maille sont décrits par les deux expressions présentées dans la figure. Dans le cas idéal le rapport entre ces deux expressions doit être égal à 1.	16
Figure I.14 :	Diagramme de phase binaire des solutions solides PbZrO ₃ /PbTiO ₃ . Nature des phases : Pc : Paraélectrique cubique, Fr (HT) : Ferroélectrique rhomboédrique (Haute Température), Fr (BT) : Ferroélectrique rhomboédrique (Basse Température), Fq : Ferroélectrique quadratique, Ao : Anti ferroélectrique orthorhombique, Aq : Anti ferroélectrique quadratique.	21

Figure I.15 :	Déformations possibles de la maille PZT.	21
Figure I.16 :	Températures de transition de phase visualisées par la mesure de la permittivité ; les flèches bleues indiquent les directions de polarisation des différentes phases sous un champ électrique (E).	22
Figure I.17 :	Représentation de différentes transitions de phases de BNT avec les paramètres de maille correspondants.	23
Figure I.18 :	Transitions de phase du Niobate de Potassium.	24
Chapitre II		
Figure II.1:	Les principales d'étapes de préparation des céramiques de KNN-LZS.	32
Figure II.2:	les Produits de bases.	34
Figure II.3 :	Les dopants.	35
Figure II.4:	Pesée et agitation.	36
Figure II.5:	Etuve.	36
Figure II.6:	Mortier en porcelaine.	37
Figure II.7:	Outil de calcination.	38
Figure II.8:	Schéma de cycle thermique de calcination.	38
Figure II.9:	Rébroyage après la calcination.	39
Figure II.10:	(A) Pesée, (B) la presse utilisée pour la préparation des pastilles, (C) : les échantillons sous forme pastilles.	39
Figure II.11:	(A) Les échantillons avant frittage , (B) four programmable, (C) Les échantillons après frittage.	40
Figure II.12:	Schéma de cycle thermique de frittage.	40
Figure II.13:	Pied à coulisse électronique.	41
Figure II.14:	(A) pesée échantillon, (B) pesée KBr, (C) mortier en agate, (D) Presse hydraulique, (E) pastille translucide, (F) le porte échantillon du spectromètre IRTF.	43
Figure II.15:	Spectromètre infrarouge a transformée de Fourier FTIR.	43
Figure II.16:	Schéma représentant l'application de la loi de Bragg.	44
Figure II.17:	Représentation schématique des volumes de diffusion	46

des électrons par l'échantillon.

Chapitre III

Figure III.1:	Evolution de la densité en fonction de la température de frittage.	53
Figure III.2:	Evolution de la densité en fonction de la concentration de lanthane La (%).	54
Figure III.3:	Variation de la porosité en fonction de la température de frittage.	55
Figure III.4:	Evolution de la porosité en fonction de la concentration de La (%).	55
Figure III.5:	Spectres typiques de DRX des phases: (a) orthorhombique (O) (b) Tétragonale (T).	56
Figure III.6:	a : Diagrammes de diffraction X de la céramique KNN-LZS avec (La = 4%) frittés à 1120 °C. b : Diagrammes de diffraction X de la céramique KNN-LZS avec (La = 6%) frittés à 1120 °C.	58
Figure III.7:	Diagrammes de diffraction X des céramiques KNN-LZS frittées à 1120°C.	59
Figure III.8:	Micrographes du MEB pour la composition N°2 (La=6%).frittées à la température 1120°C.	61
Figure III.9 :	spectres Infrarouge de la céramique KNN-LZS avec (La = 4%).	62
Figure III.10 :	spectres Infrarouge de la céramique KNN-LZS avec (La = 6%).	62

Liste des tableaux		Page
Chapitre I		
Tableau I.1:	Température de fusion de quelques céramiques.	6
Tableau I.2:	les structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance.	17
Chapitre II		
Tableau II. 1 :	Caractéristiques des produits de départ.	33
Chapitre III		
Tableau III. 1 :	Différentes compositions préparées pour notre étude.	49
Tableau III. 2 :	Rayons ioniques et les nombres de valence et pourcentage des éléments composant les Matrices préparé.	50
Tableau III. 3 :	Résultats de la condition d'électro neutralité pour les différentes compositions.	50
Tableau III. 4 :	Résultats de la condition stœchiométrique pour les différentes compositions.	51
Tableau III. 5 :	Résultats de la condition géométrique pour les deux compositions.	51
Tableau III. 6 :	Les masses nécessaires des oxydes et des carbonates pour les deux compositions.	52
Tableau III. 7 :	le pourcentage de la phase pyrochlore dans les diffractogrammes des céramiques KNN-LZS.	60

Introduction

Générale

Introduction générale:

Les matériaux ferroélectriques à base d'oxyde de plomb représenté par PZT ($\text{Pb}(\text{Zr Ti})\text{O}_3$) sont largement utilisés dans les actionneurs piézoélectriques; capture et transducteurs grâce à leurs excellentes propriétés piézoélectriques; cependant la toxicité de l'oxyde de plomb et la pression de vapeur élevée pendant le traitement nécessitent des matériaux alternative respectueux de l'environnement, il est nécessaire de développer des céramiques sans plomb avec excellentes propriétés piézoélectriques [1].

Les piézocéramiques du type KNN ont été les premiers matériaux sans plomb à être étudiés du fait des nouvelles normes sanitaires et environnementales. Ce système de solution solide est encore considéré comme étant la meilleure alternative aux PZT pour des applications pratiques [2].

$(\text{K}_x\text{Na}_{1-x})\text{NbO}_3$ est considéré comme un matériau intéressant du fait de sa température de Curie élevée et de ses bonnes propriétés piézoélectriques et ferroélectriques [3]. la modification chimique c'est la méthode la plus efficace pour améliorer les propriétés piézoélectriques et ferroélectriques et pour améliorer la stabilité de la température, y compris la formation de solutions solides avec d'autres composés.

Dans ce contexte l'objectif de ce travail est de synthétiser des nouvelle céramique de type pérovskite de formule $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{La}_x[(\text{Nb}_{0.85}\text{Zn}_{0.1}\text{Sb}_{0.05})]\text{O}_3$ (x prend les valeurs 0.04; 0.06 successivement) noté KNN-LZS par la méthode céramique (solide), nous avons étudié l'effet du dopage par lanthane et l'effet des conditions de synthèse sur la microstructure et la morphologie de matériau céramique KNN-LZS.

Ce mémoire se compose, après une introduction générale, de trois chapitres :

Le chapitre I : est consacré à une présentation générale sur les céramiques et leur propriété (la ferroélectricité, la piézoélectricité, la diélectricité ainsi qu'à une revue bibliographique sur le comportement des céramiques type KNN.

Le chapitre II : est consacré à la présentation des techniques expérimentales pour l'élaboration des échantillons en céramique KNN par voie classique; la caractérisation structurale par diffraction des rayons X sur poudre et Analyse par spectrométrie infrarouge (IR) et Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB) et les différentes techniques expérimentales pour les caractérisations physiques.

Le chapitre III : présente les résultats obtenus lors de cette étude et une discussion selon les moyens disponibles. Enfin, la conclusion générale résume l'essentiel de notre travail.

Référence bibliographique

- [1] **Y. Guo, K. Kakimoto, H. Ohsato**, Dielectric and piezoelectric properties of lead-free $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - \text{SrTiO}_3$ ceramics, 2004, Solid State Communications, vol 129, pp 279–284.
- [2] **K. Orlik**, Nouvelles céramiques piézoélectriques sans plomb pour des applications sonar ou de contrôle non destructif, Thèse de doctorat, Université de polytechnique hauts-de-France, 2019.
- [3] **N.ZIDI**, recherche de nouvelles compositions céramiques piézoélectriques performantes exemptes de plomb, Thèse Doctorat, Université mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2016.

Chapitre I :

Chapitre I :

Généralité

Généralité

Sur

Sur

les matériaux

les matériaux

Céramiques

Céramiques

I.1. Introduction :

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

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

En général, une céramique est composée d'un plusieurs métaux et d'un élément non métallique dont le plus courant est l'oxygène. Les oxydes métalliques prédominent, en particulier ceux de l'aluminium, du silicium, du baryum, du magnésium, du thorium, du béryllium, du titane, de l'uranium et du zirconium. Les oxydes de lanthanides interviennent assez souvent en additifs

Après une période de recherche nous avons fait un résumé bibliographique des concepts de base qui font ce travail.

Le premier chapitre est divisé en plusieurs parties, la première partie contient quelque définition des céramiques et de leurs types et quelque information générales sur la piézoélectricité et La pyroélectricité et La Ferroélectricité et La paraélectricité et les matériaux et diélectrique.

La deuxième partie vise à décrire en détail la structure pérovskite et leur application.

Nous terminons par généralité sur les céramiques à base de plomb (PZT) et céramique sans plomb (BaTiO₃, BNT, KNN).

I.2. Les matériaux :

Les matériaux sont des solides d'origine naturelle ou artificielle utilisés pour la fabrication d'objets, de machines, pour la construction de bâtiment, de ponts, de barrages, de navires, d'avions...Les matériaux sont indispensables dans notre société dans laquelle ils jouent un rôle essentiel [1].

Il existe quatre grandes classes des matériaux [2]:

- Les métaux et leurs alliages (liaison métallique) : on général un métal est un matériau solide trouvé dans la nature, il présente plusieurs caractéristiques notamment : la dureté, il a un bon conducteur de chaleur et l'électricité. Il peut être combiné avec d'autres

éléments pour obtenir des alliages qui peuvent être utilisés dans plusieurs domaines, y compris l'industrie.

- Les polymères (liaison covalentes et liaisons secondaires) : est un macromolécule de nature organique ou inorganique consistant en une séquence répétée du même motif appelé monomère. Le monomère est associé à l'autre par des liaisons covalentes.
- Les composites : un matériau composite est un matériau résultant d'une union d'au moins deux matériaux de nature différente. Ce dernier contient toutes les propriétés de ses composants.
- Les céramiques. (liaisons ionique et liaisons covalentes).

I.3. Les céramiques :

Le terme céramique échelonné souvent des objets rustiques comme les argiles, les briques et les tuiles mais le terme céramique signifié plus généralement un solide qui n'est ni un métal ni un polymère. Une céramique est un matériau solide de synthèse qui nécessite souvent des traitements thermiques pour son élaboration. La plupart des céramiques modernes sont préparées à partir des poudres consolidées (mise en forme) et sont densifiées par un traitement thermique (le frittage) [3].

I.3. 1. La microstructure des céramiques :

La plupart des céramiques sont des matériaux polycristallins, c'est à dire comportant un grand nombre de microcristaux bien ordonnés (grains) reliés par des zones moins ordonnées (joins de grains) comme illustrée sur la **Figure I.1** [4].

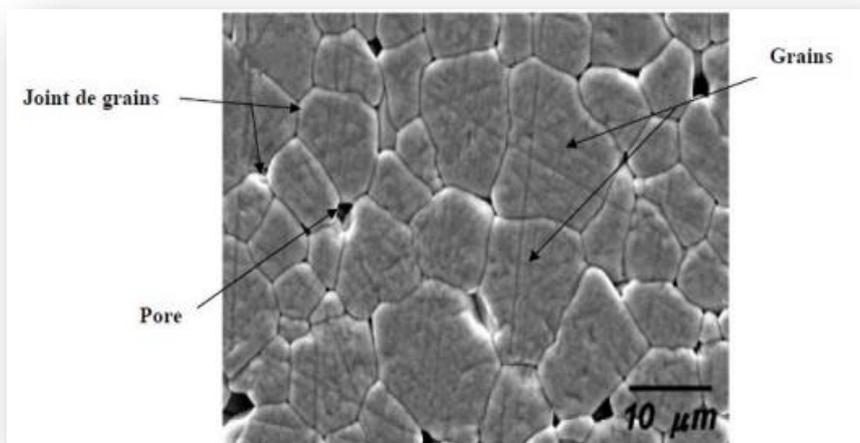


Figure I.1 : Microstructure typique d'une surface céramique [4].

I.3. 2. La classification des céramiques :

Il existe trois grandes classes des céramiques, la première est naturelle, les deuxièmes classes est les céramiques traditionnelles et les Troisième classes dite techniques :

I.3. 2. 1. Les céramiques naturelles :

Ce sont des céramiques trouvées dans la nature comme les argiles et la poterie.

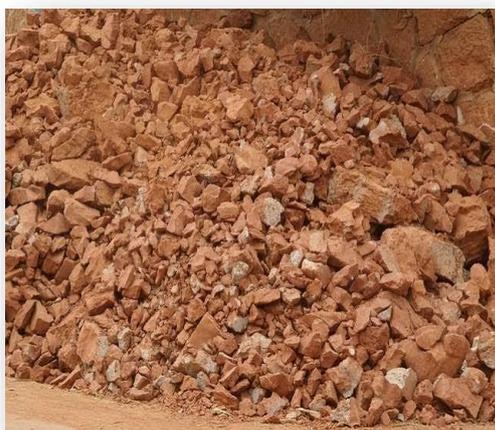


Figure I.2 : Exemples des céramiques naturelles.

I.3. 2. 2. Les céramiques traditionnelles:

Les matériaux céramiques traditionnels sont fabriqués avec des matières premières naturelles des dépôts tels que des matériaux argileux Ils se distinguent des autres céramiques par le fait qu'elles sont obtenues à partir d'une ou plusieurs matières premières naturelles dont l'un des constituants au moins est une argile riche en phyllosilicates (SiO_4) [5].

Exemples : Briques, Carreaux, ...etc.



Figure I.3 : Exemples sur les céramiques traditionnelles.

I.3. 2. 3. Céramiques techniques :

L'utilisation de nouvelles matières premières naturelles ou synthétiques a favorisé l'essor des céramiques techniques. Aujourd'hui, cette branche de céramique est dédiée aux divers secteurs d'activités allant de la sidérurgie jusqu'à l'aérospatiale [6].

Elles sont obtenues le plus souvent par frittage (traitement thermomécanique qui, dans un premier temps, provoque la cohésion de granulés de poudre avec un « aggloméré » préparé par compression à froid, cette ébauche étant ensuite chauffée dans des fours spéciaux) ou électrofusion (les oxydes sont coulés directement dans un moule)[7].

L'objectif de cette industrie est la création et l'optimisation de céramiques ayant des propriétés spécifiques à savoir: mécaniques (dureté et résistance à l'usure), électriques (conductivité électrique, piézoélectriques), chimiques (résistance à la corrosion). On peut classer les céramiques techniques selon leurs composants en trois différentes catégories: oxydes, non oxydes et composites [6].

I.3.3. Propriétés des céramiques techniques :

I.3.3. 1. Les Propriétés physique :

I.3.3. 1. a. Propriétés électroniques :

Les céramiques contiennent trois catégories des matériaux, isolants, semi-conducteurs et autres conducteurs mais en général la plupart des céramiques sont des isolants et leurs conductivités sont faibles par rapport aux métaux à cause de la nature des liaisons et l'absence des électrons libres [8].

I.3.3. 1. b. Propriétés thermiques :

- **Température de fusion :** les céramiques possèdent une température de fusion très élevée qui peut dépasser 2000°C à cause de ses liaisons chimiques qui sont fortes. Le **tableau I.1** montre quelques valeurs de température de fusion (T_f) de quelques céramiques.

Tableau I.1: Température de fusion de quelques céramiques [8].

Matériau	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	TiN	SiO ₂
T _f (°C)	2070	2640	2625	2950	1700

- **Conductibilité thermiques :** En général, les céramiques sont considérées comme des isolants thermiques à cause de l'absence totale des électrons libres et la nature des liaisons chimiques, la conductibilité dépend des compositions chimiques de l'état

d'aggrégation et de la température, elle dépend aussi considérablement de la forme, de la grosseur, de l'orientation et des répartitions des pores. Des considérations purement théorique, il résulte que tandis que dans les substances vitreuses la conductibilité thermique croit avec la température mais dans les corps cristallins au contraire elle est inversement proportionnelle à la température [8].

I.3.3. 2. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques sont extrêmement importantes pour la fabrication et les applications de ces matériaux, ils sont généralement fragiles car l'effort nécessaire Pour la fracture est inférieur à l'effort demandé pour la déformation. On a donc suppose avec une très bonne approximation, que leur comportement est élastique jusqu'à la rupture et à cause de ces fortes liaisons les céramiques possèdent des grandes valeurs de coefficients d'élasticité en comparaisons avec les métaux, les caractéristiques qui rendent fragiles les céramiques sont en même temps celles qui leur confèrent les propriétés désirées de dureté, réfractarité et résistance chimique [8].

I.3.3. 3. Propriétés électriques

I.3.3. 3. a. Piézoélectriques :

Les céramique piézoélectrique peut réaliser la conversion entre énergie électrique et l'énergie mécanique [9], Ce comportement, spontané dans plusieurs cristaux naturels ou synthétiques tels que le quartz ou le sel de Seignette, se manifeste à l'échelle de la maille cristalline: une action mécanique provoque l'apparition d'un dipôle électrique dans chaque maille du matériau par déplacement des centres des charges positives et négatives. C'est l'effet piézoélectrique direct **Figure I.4**. Réciproquement, l'application d'un champ électrique induit une déformation mécanique du matériau. C'est l'effet inverse **Figure I.5** [10].

La piézoélectricité peut se définir comme un phénomène de couplage entre énergie élastique et énergie électrique (relation entre deux variables : électrique et mécanique et vice-versa)

Ces effets piézoélectriques ne peuvent être observés que sur des isolants [11].

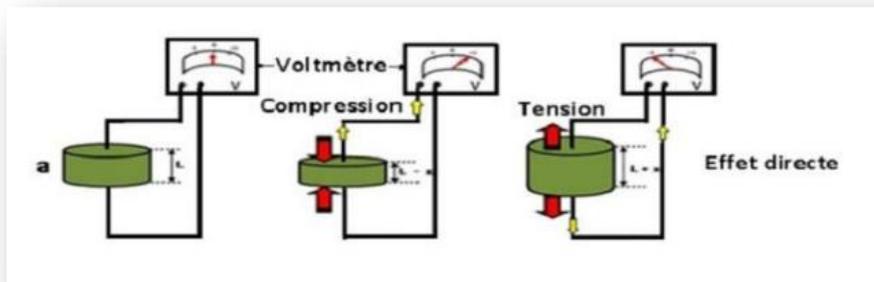
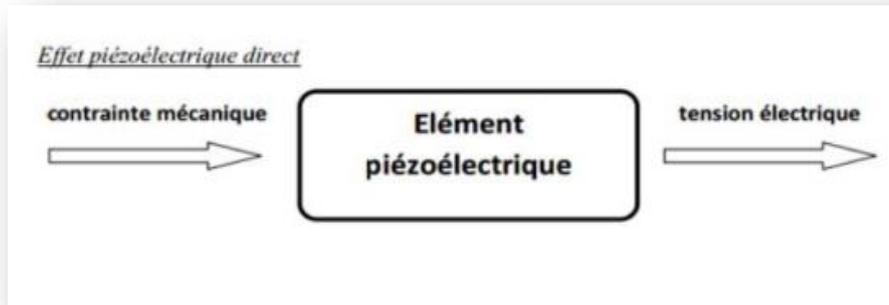


Figure I.4 : Effet piézoélectrique directe.

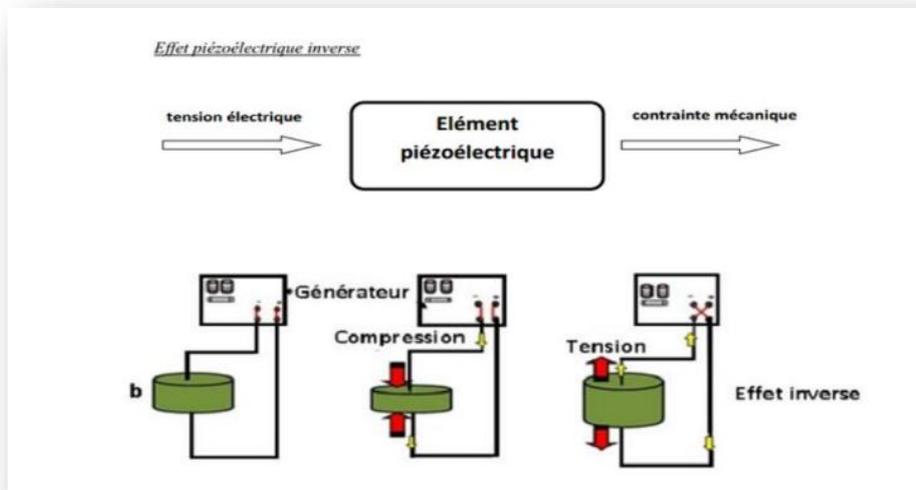


Figure I.5 : Effet piézoélectrique inverse.

- **La piézoélectricité et la symétrie :**

L'effet piézoélectrique dans un cristal résulte essentiellement de l'existence de dipôles électriques internes. Ces dipôles sont créés par la séparation, à l'échelle de la maille, du centre de gravité des charges positives de celui des charges négatives sous l'effet d'une contrainte externe [12].

Les propriétés de symétrie des cristaux ont une importance fondamentale pour l'existence ou non de la piézoélectricité. Tout corps présentant un centre de symétrie ne peut pas être piézoélectrique alors que les cristaux ne possédant pas de centre de symétrie peuvent l'être **Figure. I.6**.

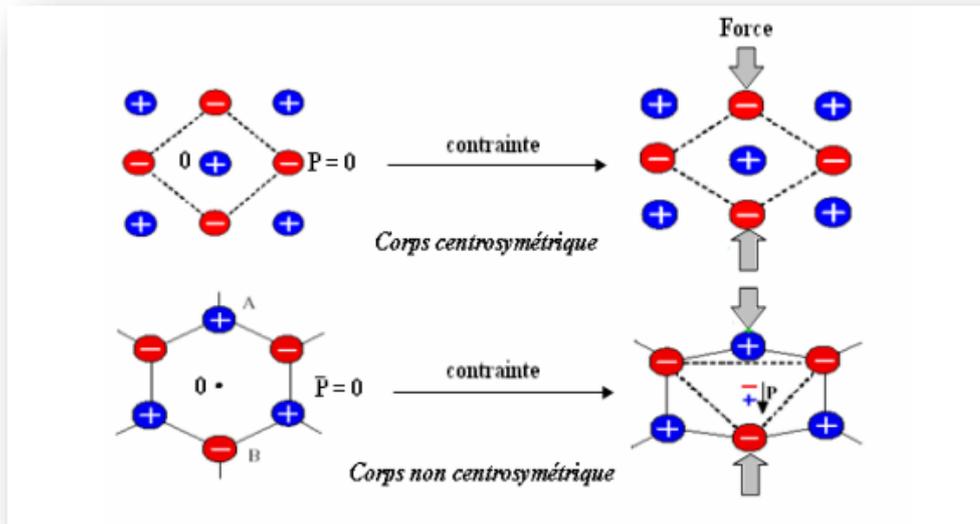


Figure I. 6 : Représentation schématique de l'apparition de la piézoélectricité.

Sur les 32 classes cristallines, 21 sont dépourvues de centre de symétrie. Parmi celles-ci, 20 sont piézoélectriques, dont 10 présentent une polarisation spontanée en l'absence d'un champ électrique ; elles sont dites pyroélectriques et polaires en raison de la variation de la polarisation spontanée avec la température. L'organisation décrite dans la **Figure I.7**. Montre qu'il existe un sous groupe des pyroélectriques pour lesquels l'axe polaire, support d'un dipôle permanent, est mobile dans le réseau cristallin sous l'influence d'un champ électrique extérieur, c'est les cristaux ferroélectriques [13].

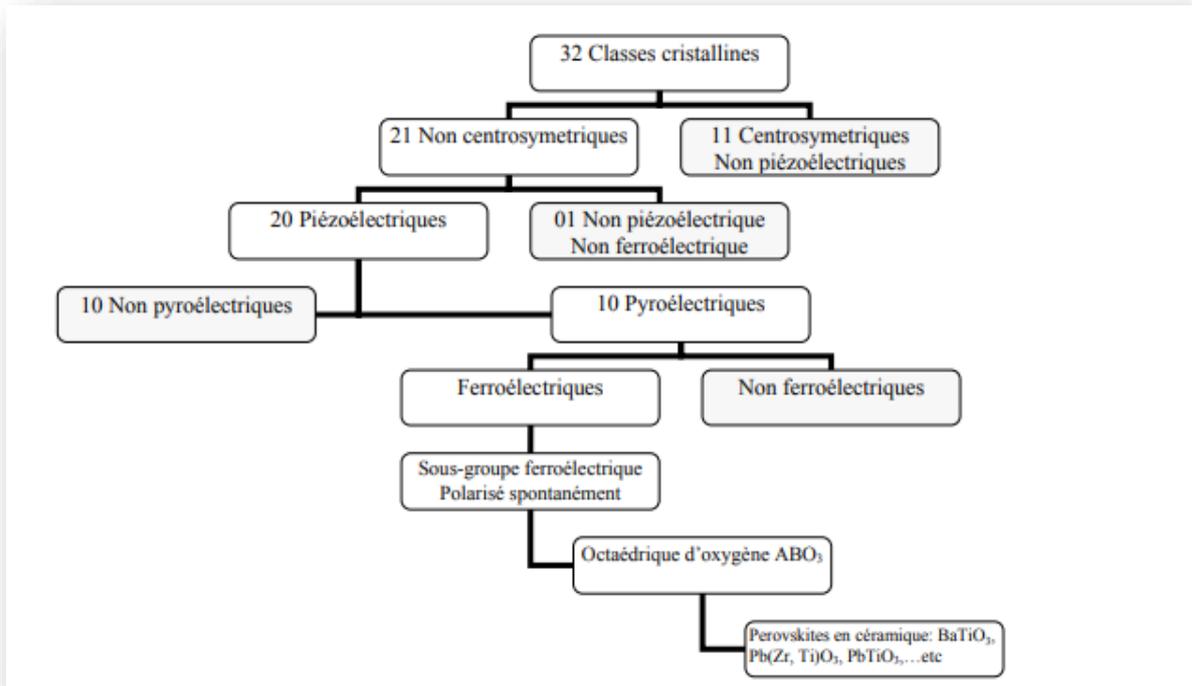


Figure I.7 : Organigramme des classes cristallines.

I.3.3. 3^a. b. La pyroélectricité :

Dix des 20 classes cristallines piézoélectriques possèdent une polarisation spontanée (ou moment dipolaire permanent) en l'absence d'un champ électrique ou d'une contrainte extérieure. Les cristaux appartenant à ces 10 classes sont dits pyroélectriques en raison de la variation de leur polarisation en fonction de la température. L'amplitude du moment dipolaire étant en fonction de la température, on peut observer la variation de la polarisation spontanée de ces cristaux en mesurant les charges écoulées dans un circuit fermé extérieur lorsqu'on fait varier la température. Ce sont des cristaux pyroélectriques [11].

I.3.3. 3. c. La Ferroélectricité :

La ferroélectricité forme un sous-groupe de la pyroélectricité comme est montré dans la **Figure I.8**, la direction de polarisation d'un cristal ferroélectrique varie en fonction du champ électrique, elle peut être simplement réorientée voir même s'inverser si le champ est suffisamment intense. La plupart des matériaux ferroélectriques sont fabriqués sous forme de céramique poly-cristalline ou sous forme des couches minces mais il est possible d'obtenir ces matériaux sous forme de monocristaux par des techniques plus coûteuses. Les céramiques poly-cristallines sont composées par des grains et joints des grains, un grain est composé par des domaines, chaque domaine peut avoir des dipôles orientés dans la même direction, chaque

domaine présente donc une polarisation spontanée, deux domaines adjacents possèdent des directions de polarisation différentes définies par la symétrie cristalline et sont séparés par une frontière appelée mur de domaine [14].

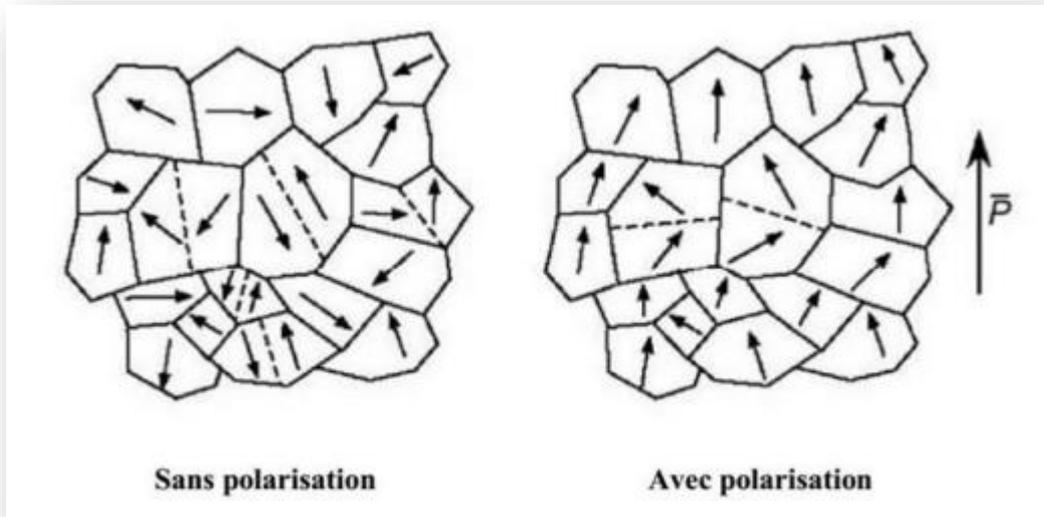


Figure I.8 : Evolution des orientations des domaines ferroélectrique sous l'effet d'un champ Electrique [15].

- **Les domaines ferroélectriques :**

La polarisation peut être expliquée par un petit déplacement des ions positifs dans une direction et des ions négatifs dans la direction opposée. La région dans laquelle les axes de polarisation sont identiques est appelée « domaine ferroélectrique ».

La **Figure I.9** illustre 2 types de domaines :

- Les domaines à 90° : domaines adjacents ayant leurs vecteurs de polarisation perpendiculaires.
- Les domaines à 180° : domaines adjacents ayant leurs vecteurs de polarisation orientés antiparallèlement (en sens opposé).



Figure I.9 : Représentation des domaines perpendiculaires (90°) et antiparallèles (180°).

Les domaines antiparallèles existent dans le cas où il y a un axe de polarisation dans le matériau. La présence de plusieurs axes conduit à une configuration plus complexe de domaines [16].

I.3.3. 3. d. La d'électricité :

Un diélectrique est un ensemble d'atomes ou de molécules constitués d'électrons (négatifs) et de noyaux (positifs), l'ensemble est électriquement neutre. C'est un milieu qui ne peut pas conduire le courant électrique. A ce titre, on l'appelle parfois isolant électrique. On compte parmi ces milieux le verre et de nombreux plastiques. Malgré l'impossibilité des milieux diélectriques à conduire le courant, ils présentent de nombreuses caractéristiques électriques. En effet, et sous l'effet d'un champ électrique extérieur, il se produit un très faible déplacement des charges négatives et positives. Les électrons présents dans un milieu diélectriques ne peuvent pas, par définition, se déplacer sur des grandes distances. Ils peuvent par contre présenter des mouvements d'amplitude très petite à l'échelle macroscopique, mais qui peuvent être à l'origine de nombreux phénomènes. Ces mouvements sont souvent des mouvements d'oscillation autour du noyau, le nuage électronique peut être déformé et ainsi créer un dipôle électrostatique. Il en va de même pour le déplacement global des atomes au sein du matériau (ils créent également des dipôles) [17].

I.3.3. 3. e. La paraélectricité :

Parmi les diélectriques, certains matériaux sont dits polarisables : sous l'action d'un champ électrique, leurs charges positives se déplacent selon la direction du champ et leurs charges négatives selon la direction opposée, créant des dipôles électriques +/- orientés parallèlement au champ. Une fois le champ électrique annulé, les charges reprennent leur position d'équilibre et la polarisation globale s'annule. Ce sont les matériaux para-électriques. [18].

I.4. La structure pérovskite :

I.4. 1.définition :

Le nom pérovskite a été décrit pour la première fois vers 1830 par le géologue Gustave Rose, son nom provient de celui de Lev Aleksevich Von Pérovski, un minéralogiste russe. Au début, le nom pérovskite désignait le titanate de calcium CaTiO_3 . Elle était un minéral précieux, avec une structure cubique simple. Néanmoins le terme pérovskite désigne aujourd'hui un ensemble de composés possédant un même arrangement atomique ABX_3 , où

A étant le cation le plus gros, B le plus petit et X l'anion. Cet anion peut être l'oxygène, fluorure et en quelques cas, chlorure, bromure, iodure, sulfure ou hydruure [19].

I.4. 2. Description de la structure pérovskite ABO_3 :

On désigne sous la dénomination générique de pérovskite un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique ABO_3 [4]. La maille prototype contient une seule molécule ABO_3 , selon la **Figure I.10** avec :

- **A**, un cation de grand rayon ionique (ex : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K, ...) avec douze anions d'oxygène comme proches voisins (coordination égal à 12).
- **B**, un cation de rayon ionique plus faible (ex : Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta, ...), de valence plus grande entourée par six anions d'oxygène comme proches voisins (coordination égale à 6).
- **O**, est l'ion d'oxygène, possédant dans cette structure six proches voisins (4 cations du type A et 2 du type B).
- Les atomes A occupent les sommets des cubes.
- Les atomes B occupent les centres des cubes.
- Les atomes d'oxygène O occupent les faces des cubes [20].

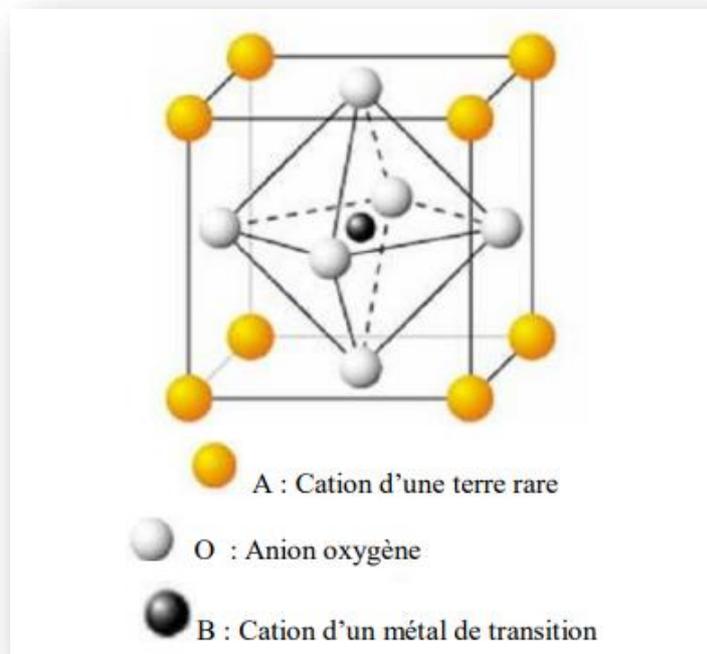


Figure I.10 : Représentation schématique d'une maille de la structure pérovskite idéale.

On peut également obtenir le même réseau par une répétition de structure cubique où les atomes A occupent le centre du cube, les atomes B les sommets et les atomes d'oxygènes le milieu des arêtes du cube **Figure I.11**.

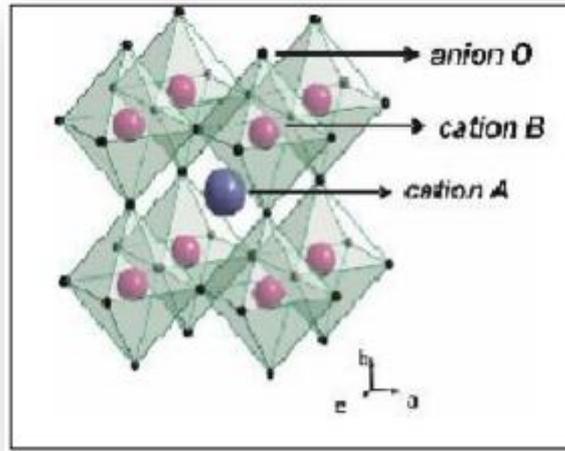


Figure I.11: Représentation du réseau tridimensionnel d'octaédres.

Dés lors que A est un cation de la famille des métaux alcalino-terreux ou des métaux de transition et B un cation de la famille des métaux de transition 3d, 4d, 5d ou des métaux nobles ce qui élargit considérablement le nombre de combinaisons possibles, comme indiqué sur la **Figure I.12 [21]**.

IA												0						
1	H											He						
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

 Atom de site A
 Atom de site B

Figure I.12 : les éléments chimiques qui peuvent occuper les sites A et B de la structure pérovskite ABO_3 [22].

On distingue généralement deux types de structures pérovskites suivant l'occupation des sites A et B:

- **Les pérovskites simples** : Ce sont les structures ABO_3 dont les sites A et B sont occupés respectivement par un seul type de cation ($BaTiO_3$, $KNbO_3$, $NaTaO_3$, $PbTiO_3$, $CaTiO_3$,) .
- **Les pérovskites complexes** : Ce sont les structures ABO_3 dont l'un des sites A ou B est occupé par différents types de cations ($PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$, $PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$, $Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3, \dots$) [22].

I.4. 3. Conditions de stabilité structurale de la pérovskite :

La stabilité de la structure pérovskite doit satisfaire les conditions suivantes: l'électronéutralité, la stœchiométrie et la géométrie. L'ionicité des liaisons anion-cation.

I.4. 3. 1. Condition d'électronéutralité [23] :

Soit le composé de structure pérovskite suivant $(A_1^1 A_2^2 A_3^3 \dots A_n^k)(B_1^1 B_2^2 B_3^3 \dots B_n^l)$ Où (k et l) indiquent les catégories des cations A et B correspondant. La charge des cations nécessite la somme +6 pour neutralisé la charge des trois oxygènes selon l'équation suivante :

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

Avec:

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

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

Z_{Ai} : Nombre de valence de cation A_i

Z_{Bj} : Nombre de valence de cation B_j

I.4. 3. 2. Condition stœchiométrique :

$$\sum_{i=1}^k X_{Ai} = 1, 0 \leq X_{Ai} \leq 1$$

$$\sum_{j=1}^l X_{Bj} = 1, 0 \leq X_{Bj} \leq 1$$

I.4. 3. 3. Condition Géométrique :

En considérant les ions comme des sphères rigides, il est possible, dans une structure pérovskite idéale, de relier la longueur d'une arête de la maille aux rayons ioniques des atomes B et O :

$$a = 2 R_O + 2 R_B$$

Ou bien selon la diagonale d'une face à partir des rayons ioniques des atomes A et O (origine en A) :

$$a\sqrt{2} = (2R_O + 2R_A)$$

Dans le cas idéal, il est donc possible d'écrire :

$$(R_O + R_A) = \sqrt{2} (R_O + R_B)$$

Ou encore :

$$\frac{(R_O + R_A)}{\sqrt{2} (R_O + R_B)} = 1$$

Où R_A , R_B et R_O sont respectivement les rayons ioniques des atomes A (en coordinence 12), B (en coordinence 6) et O, donnés par Shanon et Prewitt.

Généralement, les rayons des ions A, B et O ne correspondent pas aux dimensions idéales de la structure prototype et un facteur de tolérance t , nommé facteur de Goldschmidt, a été ajouté tel que :

$$\frac{(R_O + R_A)}{\sqrt{2} (R_O + R_B)} = t \quad [24]$$

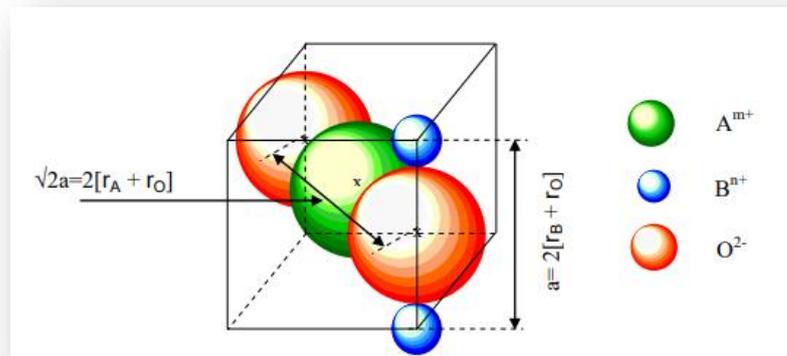


Figure I.13: Dans la pérovskite cubique ABO_3 , les axes de la maille sont décrits par les deux expressions présentées dans la figure. Dans le cas idéal le rapport entre ces deux expressions doit être égal à 1[25].

Ou :

$$\frac{d_{O-A}}{\sqrt{2}d_{O-B}} = t$$

d_{A-O} , d_{B-O} sont les distances cation- oxygène.

D'après ce critère, l'empilement de la structure pérovskite est parfait (cubique) si t égale 1, les distorsions de la phase pérovskite sont remarquables si le facteur de tolérance est situé entre les deux valeurs 0,75 et 1.

J. B. Phillip and al. ont résumés l'évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance comme suit [26]:

Le **tableau I.2** résumé les structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance.

Tableau I.2 : les structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance.

la valeur du facteur de tolérance t		
t < 0,75	0,75 < t < 1,06	t > 1,06
Ilménite	Pérovskite	Distorsion Hexagonal
0,75 < t < 0,95	0,96 < t < 0,99	0,99 < t < 1,06
Distorsion Orthorhombique	Distorsion Rhomboédrique	Distorsion Cubique

I.4. 3. 4. Ionicité des liaisons anions-cations :

La différence d'électronégativité entre les ions d'une structure pérovskite ABO₃ permet d'avoir un aperçu de la stabilité de la structure. Les structures pérovskites seront d'autant plus stables thermiquement que le caractère ionique des liaisons cation-anion sera prononcé. L'ionicité des liaisons peut se calculer par la formule suivante :

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

Où χ_{A-O} et χ_{B-O} sont les différences d'électronégativité entre les cations A et B et les oxygènes associés [24].

I.4. 4. Types de la structure cristalline de la pérovskite :

I.4. 4.1. Pérovskite Tétragonale :

L'exemple le plus connu d'une pérovskite Tétragonale est probablement la forme du BaTiO₃ ferroélectrique à la température ambiante, avec a = 3.994 Å, c = 4.038 Å et Z = 1. Dans ce cas les octaèdres TiO₆ sont légèrement distordus (une liaison Ti-O à 1.86 Å, quatre

oxygène à 2.00 Å et une plus longue à 2.17 Å). Le baryum est coordonné, par quatre oxygènes à 2.80 Å, quatre à 2.83 Å et quatre autres à 2.88 Å. Dans l'iso-type PbTiO_3 , les polyèdres TiO_6 sont plus tordus que dans BaTiO_3 , cela peut être lié à la plus grande puissance de polarisation et le rayon ionique du Pb (II), ceci a été souvent discuté dans les systèmes contenant ce cation [26].

I.4. 4.2. Pérovskite Rhomboédrique :

En plusieurs matériaux, la maille cubique peut avoir une petite déformation à la symétrie rhomboédrique. Si cette déformation n'élargit pas la maille unitaire, il est possible de l'indexer à la maille unitaire contenant une ou deux formules unitaire respectivement avec les angles rhomboédriques $\alpha \sim 90^\circ$ ou $\alpha \sim 60^\circ$. Cependant, les anions sont généralement déplacés Comme l'exige la maille de plus grande unité avec $\alpha \sim 60^\circ$. Les exemples des pérovskites Rhomboédriques sont LaAlO_3 , LaNiO_3 et BiFeO_3 .

I.4. 4.3. Pérovskite Orthorhombique :

La structure GdFeO_3 est probablement la plus illustrative de toutes les pérovskites Orthorhombiques distordues. Son groupe d'espace est P_{bnm} et les paramètres de mailles sont: $a = 5.346 \text{ \AA}$, $b = 5.616 \text{ \AA}$ et $c = 7.666 \text{ \AA}$ avec $Z = 4$. Ces paramètres sont liés au pseudo maille cubique a' par : $a \sim b \sim \sqrt{2}a'$ et $c \sim 2a'$ [27]. Dans cette structure les octaèdres de FeO_6 sont distordus et inclinés. En outre le polyèdre GdO_{12} est sévèrement distordu, montrant des coordinations. D'autres matériaux adoptant cette structure orthorhombique-distordue sont NaUO_3 , NaMgF_3 , LaYbO_3 et un grand nombre de composés de lanthanide de type LnCrO_3 , LnGaO_3 , LnFeO_3 , LnMnO_3 , LnRhO_3 , ...etc.

I.4. 4.4. Pérovskite monoclinique et triclinique :

Les mailles unitaires (BiMnO_3 , BiScO_3) monocliniques ou (AgCuF_3 , CsPbI_3 , PbSnO_3 , BiCrO_3 , etc.) Tricliniques ont été rapportées dans plusieurs cas. Cependant, dans beaucoup des cas, ces mailles se sont avérées être des pseudo-mailles d'une vraie maille multiple. Par exemple : les phases de-type GdFeO_3 ont été fréquemment classées sur les bases d'une pseudo-maille monoclinique avec $a \sim b \sim a'$ et $\beta \sim 90^\circ$ [28].

I.4. 4.5. Polymorphisme :

Comme indiqué précédemment, un grand nombre de matériaux type pérovskite présentent plusieurs modifications polymorphes. Certaines d'entre elles sont très importantes pour les propriétés physiques et à leurs applications. Par exemple, dans BaTiO_3 et KNbO_3 on observe les transformations suivantes avec l'augmentation des températures :



Ces changements de phase sont réversibles et toutes ces formes polymorphes possèdent une maille unitaire pseudo cubique avec $a \sim 4 \text{ \AA}$. Il convient de noter que les trois formes sont ferroélectriques à plus basse température [29].

I.4.5. Propriétés physiques des pérovskites et leurs applications [30] :

Les pérovskites, un véritable coffre au trésor pour la science des matériaux. Ces matériaux céramiques avec leur structure cristalline particulière présentent une variété étonnante de propriétés électroniques et magnétiques dont on cite quelques une :

- **Supraconductivité :**

Les pérovskites sont des supraconducteurs à des températures élevées. Elles sont utilisées dans les condensateurs, les appareils à micro-ondes et l'électronique ultrarapide.

- **Piézoélectricité :**

Ces pérovskites transforment la pression mécanique ou la chaleur en électricité, elles sont utilisées dans les microphones, circuit d'allumage et capteurs sous-marins.

- **Catalyseurs :**

Elles accélèrent les réactions chimiques utilisées comme cathode dans les piles à combustible.

- **Magnétorésistance :**

Les pérovskites changent soudainement leur résistance électrique lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique. Elles sont utilisées dans les bandes et les disques magnétiques.

I.5. Les céramiques à base de plomb de type PZT :

- Au cours des dernières décennies, les enquêtes approfondies se sont concentrées sur matériaux à base de zirconate de plomb (PZT) en raison des applications pratiques dans les dispositifs électroniques [31].
- Les céramiques de type zircono-titanate de plomb de formule générale $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT) sont des solutions solides formées à partir du mélange binaire soluble en toutes proportions de titanate de plomb PbTiO_3 et de zirconate de plomb PbZrO_3 [12].

- La structure cristallographique des PZT est dépendante de la fraction molaire de PbTiO_3 ainsi que de la température. Dans les proportions 52 % de PbZrO_3 / 48 % de PbTiO_3 , les propriétés sont optimales. Ce mélange correspond à la transition de phase entre deux structures cristallographiques à température ambiante [32].
- PbTiO_3 est cubique paraélectrique à haute température et transite à 490°C (transition du 1er ordre) vers une phase quadratique ferroélectrique alors que PbZrO_3 est antiferroélectrique à température ambiante (symétrie orthorhombique) et passe à 230°C vers une phase cubique paraélectrique [12].
- Sur la **Figure I.14** est représenté le diagramme de phase du mélange PbZrO_3 / PbTiO_3 en fonction du pourcentage molaire de PbTiO_3 . En fonction de la proportion PbZrO_3 / PbTiO_3 , il est possible d'obtenir des PZT avec des structures cristallines différentes.
- pour $x < 50$ % molaire de PbTiO_3 , la pérovskite piézoélectrique est appauvrie en titane et le composé cristallise dans une phase rhomboédrique dont le groupe d'espace est R_{3m} .
- Pour $x > 50$ % de PbTiO_3 , le PZT est enrichi en titane et le composé cristallise dans une phase quadratique dont le groupe d'espace est P_{4mm} .
- la zone morphotropique est une zone dans laquelle le matériau hésite entre plusieurs phases cristallines de même composition. L'énergie interne est alors maximale ce qui se traduit par une exacerbation des propriétés piézoélectriques. Pour un rapport Ti/Zr égal à 48/52, la structure hésite entre les phases quadratique et rhomboédrique. Pour ces composés, des propriétés diélectriques et piézoélectriques géantes sont observées [32].

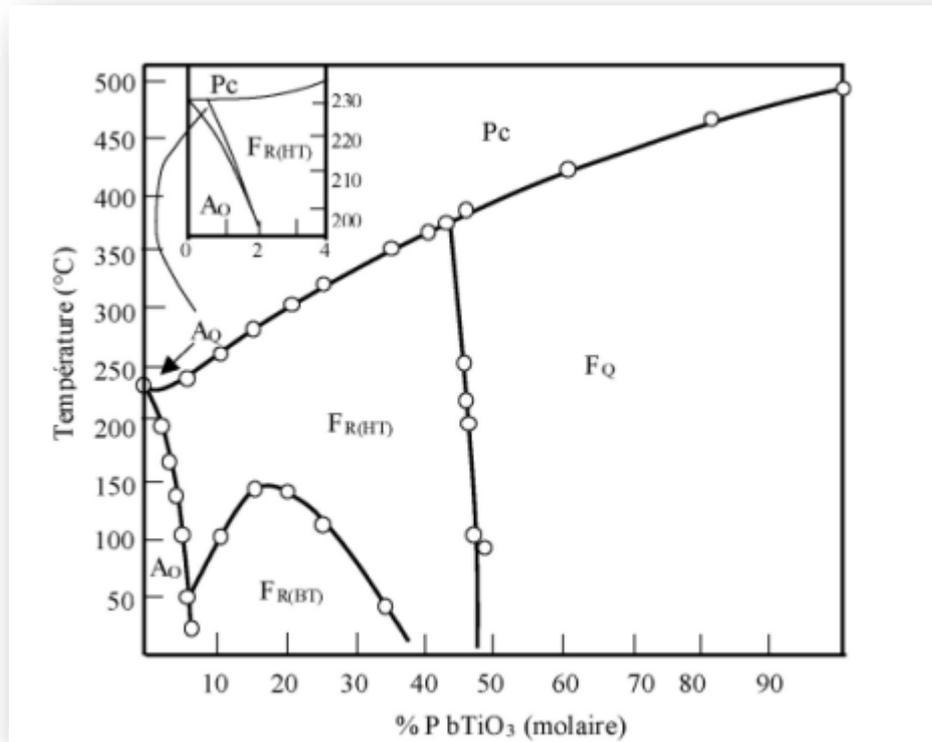


Figure I.14 : Diagramme de phase binaire des solutions solides $\text{PbZrO}_3/\text{PbTiO}_3$. Nature des phases : **Pc** : Paraélectrique cubique, **Fr (HT)** : Ferroélectrique rhomboédrique (Haute Température), **Fr (BT)** : Ferroélectrique rhomboédrique (Basse Température), **Fq** : Ferroélectrique quadratique, **Ao** : Anti ferroélectrique orthorhombique, **Aq** : Anti ferroélectrique quadratique [32].

La maille pérovskite subit des déformations ce qui entraîne des modifications au niveau des propriétés électriques. Ci-dessous sont représentées les déformations possibles de la maille PZT.

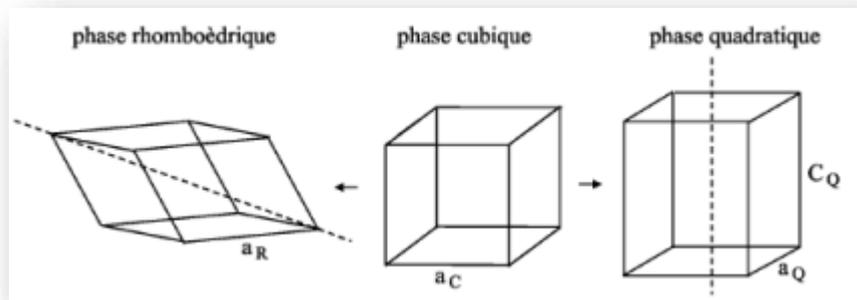


Figure I.15 : Déformations possibles de la maille PZT.

I.6. Les céramiques sans plomb :

I.6. 1. Le titanate de baryum $BaTiO_3$:

Au cours des dernières années, un intérêt considérable s'est manifesté pour les céramiques en raison de la restriction de l'utilisation du plomb, sur la protection de la santé humaine et de l'environnement. Les titanates de baryum ($BaTiO_3$, BT) possède des Propriétés diélectrique, ferroélectrique, piézoélectrique, pyroélectriques et électro-optique intéressantes. [33], Il s'agit du premier oxyde ferroélectrique et piézoélectrique ayant une structure pérovskite découverte. Ce matériau a été étudié de façon intensive depuis les années 1940.

Tout comme le PZT, le $BaTiO_3$ présente une structure ABO_3 et subit des changements cristallographiques en fonction de la température **Figure I.17**. En dessous de $-90\text{ }^\circ\text{C}$, le titanate de baryum se présente sous la phase rhomboédrique. La maille se déforme afin d'adopter la structure orthorhombique sur une gamme de température telle que $-90\text{ }^\circ\text{C} < T < 5\text{ }^\circ\text{C}$. Au-delà de $5\text{ }^\circ\text{C}$, la pérovskite est présente sous la structure quadratique avec l'apparition d'une polarisation spontanée ainsi qu'une piézoélectricité et une ferroélectricité. À partir de $125\text{ }^\circ\text{C}$ environ, le titanate de baryum présente une phase paraélectrique cubique [32].

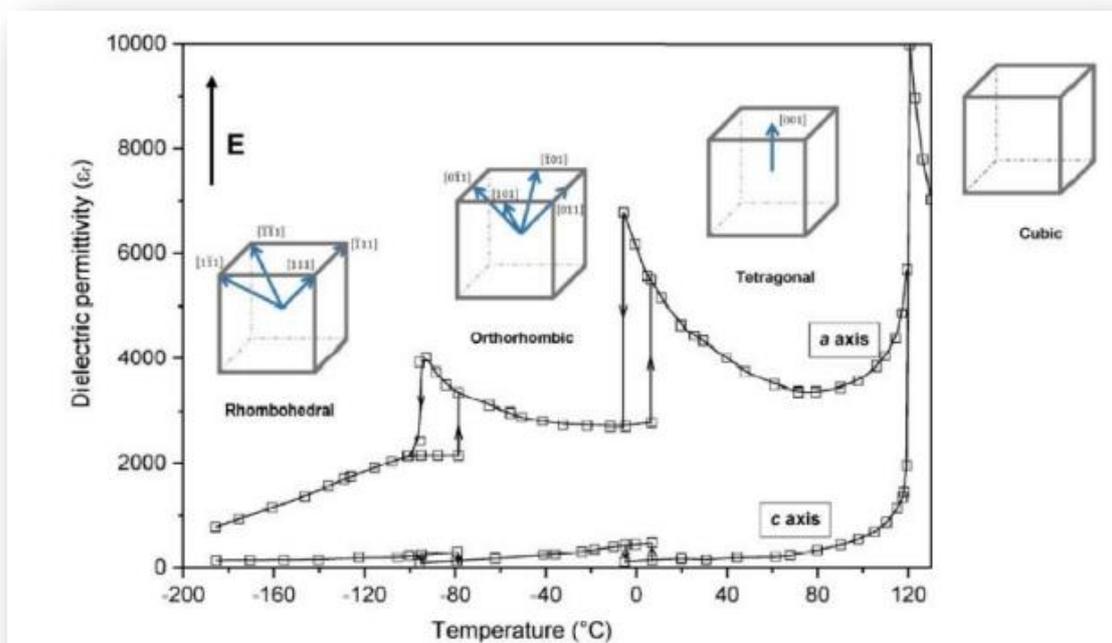


Figure I.16 : Températures de transition de phase visualisées par la mesure de la permittivité ; les flèches bleues indiquent les directions de polarisation des différentes phases sous un champ électrique (E). [34]

I.6. 2. Le titanate de bismuth et de sodium NaBiTiO_3 (BNT):

- Le titanate de bismuth et de sodium, $\text{Bi}_{0.5} \text{Na}_{0.5} \text{TiO}_3$ (abrégé) comme BNT), découvert par Smolensky et al en 1960, est un matériau ferroélectrique avec une structure perovskite [35]. Les BNT ferroélectrique est de structure rhomboédrique et à la température ambiante [32].
- Les BNT ont une structure pérovskite complexe, dans laquelle les ions Bi^{3+} et Na^+ occupent le site A, tandis que les ions Ti^{4+} occupent le site B de la cellule unitaire pérovskite, avec la formule générale ABO_3 (les sommets du cube) occupent aléatoirement le bismuth atomes (Bi) Ou un atome de sodium (Na), la position B (le centre du cube) est occupée par le titane (Ti), et un atome d'oxygène (O) est situé au centre de la face [14].
- Il existe au moins deux transitions de phase structurales entre la température ambiante et la température de frittage. Par conséquent, BNT à trois variantes polymorphes (plusieurs formes) : rhomboédrique, Tétraogonale et cubique. Cependant, à ce jour, aucun consensus n'a été atteint sur le nombre exact de transitions de phase.

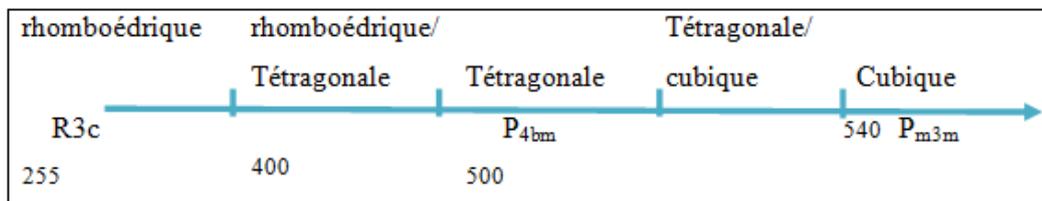


Figure I.17 : Représentation de différentes transitions de phases de BNT avec les paramètres de maille correspondants [34].

Une étude réalisée par Jones et al. À l'aide de la diffraction des neutrons sur poudre ont montré que la phase est purement rhomboédrique jusqu'à 255 C°. Une région de phase mixte rhomboédrique / Tétraogonale a été trouvée entre 300 C° et 320 C°. La gamme de température de la région de phase mixte est indéterminée en raison des données incomplètes de 400 C° à 500 C°, une phase Tétraogonale pure a été identifiée. Enfin, une seconde région mixte Tétraogonale / cubique a été observée entre 500 C° et 540 C°. Au-delà de cette température de 540 C° la structure devient cubique [36].

I.6. 3. Le Niobate de sodium et de potassium (KNN)

- Parmi les céramiques piézoélectriques sans plomb, le niobate de potassium et de sodium de formule chimique générale $(\text{K}_x\text{Na}_{1-x})\text{NbO}_3$ est considéré comme un

matériau intéressant (pour x allant jusque 0.5) du fait de sa température de Curie élevée et de ses bonnes propriétés piézoélectriques et ferroélectriques. Les piézocéramiques du type KNN ont été les premiers matériaux sans plomb à être étudiés du fait des nouvelles normes sanitaires et environnementales. Ce système de solution solide est encore considéré comme étant la meilleure alternative aux PZT pour des applications pratiques [32].

- Les céramique de type KNN est un mélange de deux solution solides l'une KNbO_3 (ferroélectrique) et l'autre NaNbO_3 (antiferroélectrique) [32].
- KNN est une solution solide entre deux matériaux pertinents présentant une structure pérovskite. Il s'agit de KNbO_3 (ferroélectrique) et NaNbO_3 (antiferroélectrique) [32].
- Le Niobate de Potassium fait parti des oxydes de type ABO_3 et de structure pérovskite. Dans cette structure, les ions Potassium et Niobium sont respectivement monovalent et pentavalent et occupent les sites A et B de la structure pérovskite. En 1950, Matthias a montré que le Niobate de Potassium était ferroélectrique à température ambiante.



Figure I.18 : Transitions de phase du Niobate de Potassium.

Différentes études ont montré qu'en fonction de la température, on observait trois transitions de phase pour le KN **Figure I.18**. Les transitions de phase $C \Leftrightarrow Q$ et $Q \Leftrightarrow O$ ont pu être déterminés par mesure des paramètres cristallins en fonction des températures par mesures de biréfringence [37].

- Pour résoudre ce problème, plusieurs possibilités sont envisageables à savoir l'utilisation d'agents de frittage qui aident à baisser la température de frittage de KNN pur. Ces agents de frittage (1 à 2% molaire) ne rentrent pas dans la structure mais ils forment souvent une phase liquide, accélératrice de diffusion entre les grains de KNN solides, et se situent aux joints de grains. Cette phase liquide permet de consolider les grains de KNN et aide à mieux densifier les céramiques. Ces agents de frittage sont entre autres : ZnO , SnO_2 , Y_2O_3 , CuO , $\text{K}_4\text{CuNb}_8\text{O}_{32}$ [38, 39]. L'autre possibilité

consiste à jouer sur le rapport a alcalins /niobium (A/B) pour améliorer la densification.

Référence bibliographique

- [1] **J-P Bailon, J-M, Dorlot;** « Des Matériaux ». 3^eEdition, Presses Internationales Polytechnique, 2005. ISBN 2-553-00770-1
- [2] **W. Kurtz, J. mercier et G. Zambelli.** « Introduction à la science des Matériaux », 3^eEdition, Presses Polytechnique universitaires Romandes 2002, p 3.
- [3] **A. Kharief,** Synthèse, caractérisations et étude structural des céramiques PZT de type pérovskite $Pb_{1-x} La_z Ca_x [(Zr_Y Ti_{1-Y})_{0.75} (Sb)_{0.25}] O_3$, Mémoire de Magistère, Université Mentouri de Constantine, 2012.
- [4] **K .Bounab,** Elaboration, caractérisation et étude des propriétés diélectriques d'une solution solide de type PZT, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, 2015.
- [5] **R. S. Deramne,** Elaboration de céramiques silicatées à base de matières premières argileuses et d'un déchet végétal de Centrafrique : Caractéristiques physicochimiques et frittage, Thèse de Doctorat en cotuelle, Université de Limoges & Université de Lomé- France, 2021.
- [6] **A. Mebrek,** Elaboration et caractérisation de céramiques ZnO–TiO₂, Thèse Doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, 2018.
- [7] **B. Hassina,** Effet de la température sur les performances des céramiques contenant la bentonite de Maghnia, Thèse de Doctorat, Université M'hamed Bougara-Boumerdes, 2015.
- [8] **L. Rebiai,** etude thermodynamique de materiaux frites a base du kaolin tamazert, Mémoire de Magister, Université Mentouri -Constantine, 2006.
- [9] **Sh. Caiyun, M. Jian , W . Juan, W . Xiaoyi, M. Feng, Y. Huang, Ch. Kui, W .Wenjuan, W .Bo ,** coexistence of excellent piezoelectric performance and high curie temperature in KNN-based lead-free piezoelectric ceramics,2020, journal of alloys and compounds, vol 846, 156245.
- [10] **F. Benabdallah,** Evolution des propriétés diélectriques, ferroélectriques et électromécaniques dans le système pseudo-binaire $(1-x)BaTi_{0.8}Zr_{0.2}O_3$ $xBa_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$ / Corrélations structures et propriétés, Thèse de Doctorat, Université Bordeaux 1, Tunisie, 2013.

- [11] **A. MEKLID**, Elaboration, caractérisation et étude des propriétés diélectriques et électromécaniques d'un nouveau matériau de céramique de type Zirconate-Titanate de plomb (PZT), Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, 2018.
- [12] **M. Abba**, Synthèse, caractérisation et étude Des propriétés Piézo-électriques des céramiques de type PZT: $Pb_{1-y} La_y [Zr_x Ti_z (Mo_{1/3} In_{2/3})_{1-(x+z)}]_{1-y/4} O_3$, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, 2013.
- [13] **L. Hamzioui**, Effet de P_2O_5 sur les propriétés diélectriques et piézoélectriques de la solution solide $Pb_{0.98} Ca_{0.02} [(Zr_{0.52} Ti_{0.48})_{0.98} (Cr^{3+}_{0.5}, Ta^{5+}_{0.5})_{0.02}] O_3$, Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider – Biskra ,2007.
- [14] **I. Meguellat, A. Bakhti** , Les composés de type BNT, méthodes de synthèse, propriétés et domaines d'application, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider-Biskra ,2022.
- [15] **E.Boucher**, Elaboration et caractérisation de céramique PZT BT-Substituée et modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique, Thèse de doctorat, université de Lyon, 2002.
- [16] **A.Sara**, Films piézoélectriques sans plomb par une approche sol-gel et applications potentielles dans les MEMS, Thèse de doctorat, université libanaise, 2016.
- [17] **A. Aouragh**, Propriétés structurales de phases : diélectrique, piézoélectrique et mécanique d'un nouveau matériau céramique à base d'oxydes, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, 2021.
- [18] **H .Kaddoussi**, Etude de l'effet électro-calorique en corrélation avec les propriétés structurale, pyroélectriques et ferroélectrique de la solution $Ba_{1-x} Ca_x (Zr_{0.1} Ti_{0.9})_{1-y} Sn_y O_3$. Thèse de Doctorat, l'Université de Picardie Jules Verne- France, 2016.
- [19] **N. D Quan, N. V.Quyet, L. H.,Bac, D. V. Thiet, V. N.Hung, , D. D. Dung**, Structural, ferroelectric, optical properties of A-site-modified $Bi_{0.5} (Na_{0.78} K_{0.22})_{0.5} Ti_{0.97} Zr_{0.03} O_3$ lead-free piezoceramics, 2015, Journal of Physics and Chemistry of Solids, vol 77, pp 62-67.
- [20] **B .Bourmal**, Synthèse et caractérisation structurale des oxydes mixtes de structure pérovskite $SrCo_{1-x} Cu_x O_3$ ($x=0-0,1-0,2-0,3$), Mémoire de Master, Université Mohamed Khider – Biskra, 2019.

- [21] **H. Menasra**, Influence de la température de frittage sur les propriétés structurales, diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire: $\text{Pb}_{0.95}(\text{La}_{1-z}, \text{Bi}_z)_{0.05}[(\text{Zr}_{0.6}, \text{Ti}_{0.4})_{0.95}(\text{Mn}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{0.05}]\text{O}_3$, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, 2015.
- [22] **A. Aydi**, Elaboration et caractérisations diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ ou relaxeur de formule $\text{MSnO}_3\text{-NaNbO}_3$ (M= Ba, Ca), Thèse de Doctorat, Univ. SFAX -Tunisie, 2005.
- [23] **Z .Necira**, Etude structurale et physique des céramiques à base d'oxyde de type PZT, Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider-Biskra, 2005.
- [24] **J. Lelièvre**, Nouveaux matériaux sans plomb à base de bismuth : vers des composés de type $(\text{A},\text{A}')(\text{B})\text{O}_3$ et $(\text{A},\text{A}')(\text{BB}')\text{O}_3$, Thèse de doctorat, Université de Limoges- France , 2017.
- [25] **M. S. MAHBOUB**, Synthèse, caractérisation par diffraction X et spectroscopie Raman des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5-\delta}$ ($\delta= 0, 0.5$), Thèse de doctorat, Université de Mentouri-Constantine,2012.
- [26] **M.T. Tlili, M. Bejar, E. Dhahri, M. Sajieddine, M.A. Valente, E.K. Hlil**, Structural and magnetic properties and evidence of spin-glass behavior induced by Fe-doping in perovskite manganites B-site, 2011,Materials Characterization ,vol 62 , pp243-247.
- [27] **J. Park, S. Lee and Park J-G**, Spin-glass state of $(\text{Nd}, \text{La})_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$, 2000 ,Physical Review B , vol 62 ,pp13848.
- [28] **H. M. Ibrahim, O .A. Yassin, P .F. de Chatel , S. N. Bhatia**, Evidence for the Griffiths phase in pure and Y-, Ca- and Cr-doped $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ manganites, 2005, Solid State Commun , vol 134 ,pp 695–698.
- [29] **J. Deisenhofer, D. Braak, H.-A. Krug von Nidda, J. Hemberger, R. M. Eremina, V. A. Ivanshin, A. M. Balbashov, G. Jug, A. Loidl, T. Kimura, Y.Tokura**, Observation of a Griffiths Phase in Paramagnetic $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, 2005, Physical Review Letters, vol 95, pp257202.
- [30] **A. Gaouaoua**, Synthèse et caractérisation d'un oxyde mixte de type $\text{SrCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($0 \leq X \leq 0,2$), Mémoirede Master, Université Mohamed Khider – Biskra, 2019.

- [31] **L. Xiang, W. Jiagang, Z. Jianguo, X. Dingquan, Z. Xixiang**, A New Method to Improve the Electrical Properties of KNN-based Ceramics: Tailoring Phase Fraction, 2018, Journal of the European Ceramic Society, vol 38 ,pp85-94.
- [32] **K. Orlik**, Nouvelles céramiques piézoélectriques sans plomb pour des applications sonar ou de contrôle non destructif, Thèse de doctorat, Université de polytechnique hauts-de-France, 2019.
- [33] **M. Rawat, K.L. Yadav**, Structural, dielectric and ferroelectric properties of $Ba_{1-x}(Bi_{0.5}Na_{0.5})_xTiO_3$ ceramics, 2013, ceramique international, vol 39, pp3627-3633.
- [34] **H. Lidjici**, étude, élaboration et caractérisation de céramique piézoélectrique, Thèse de doctorat, Université de Mentouri-Constantine, 2011.
- [35] **Z. Chang-Rong, L. Xin-Yu**, Dielectric properties and relaxation of $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ - $BaNb_2O_6$ lead-free ceramics, 2007, Bull. Mater. Sci, Vol. 30, No. 6, pp 575–578.
- [36] **H. Souad, H. Chaima**, synthèse et caractérisation d'un nouveau matériau sans plomb, Mémoire de Master, université de Biskra ,2020.
- [37] **S. Quignon**, Synthèse et caractérisations de couches minces de matériaux piézoélectriques sans plomb, Thèse de doctorat, Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambresis, 2013.
- [38] **Y. Lee, J. Cho, B. Kim, D. Choi**, Piezoelectric properties and densification based on control of volatile mass of potassium and sodium in $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ ceramics, 2008, Japanese Journal of Applied Physics ,vol 47, pp4620.
- [39] **H. Du, Z. Li, F. Tang, Sh. Qu, Z. Pei, W. Zhou**. Preparation and piezoelectric properties of $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ lead-free piezoelectric ceramics with pressure-less sintering, 2006, Materials Science and Engineering: B ,vol 131, p 83-87.

Chapitre II :

Les méthodes

De synthèses

Et

De caractérisations

II.1. Introduction :

De nombreuses voies de synthèse existent pour la formation de structures pérovskites. Le choix d'une de ces voies dépend de l'utilisation de ces oxydes car il affecte directement la morphologie du solide et donc ses propriétés [1].

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

Ce chapitre présente les différentes étapes de la synthèse des poudres KNN par la méthode classique (solide –solide) et les différentes techniques de caractérisation.

II.2. La méthode céramique :

La méthode céramique est la méthode la plus ancienne. Elle reste utilisée, pour les préparations industrielles du fait de sa simplicité et de son large domaine d'application [3]. A la base de cette méthode se trouve la réaction par traitement thermique entre deux ou plusieurs substances sous forme solide qui sont initialement mélangées. Les réactifs, des oxydes et/ou des carbonates sous forme des poudres, sont pesés en quantités stœchiométriques et mélangés soigneusement par broyage dans un mortier. L'obtention d'un mélange homogène composé des particules à faible taille facilitera ensuite la cinétique de la réaction. La poudre est ensuite soumise à des traitements thermiques successifs jusqu'à l'obtention d'une seule phase. la température retenue avoisine, en général 1000 °C [4]. Méthode céramique présente plusieurs inconvénients:

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

Afin d'éviter ces inconvénients et synthétiser un produit avec la composition désirée (dépourvu de fluctuation de composition), il est donc important que les matériaux de départ soient bien broyés pour réduire la taille des particules et qu'ils soient très bien mélangés pour

avoir une surface de contact maximale et réduire la distance de diffusion des réactifs, et souvent, le mélange réactionnel est prélevé après une calcination préliminaire et rébroyé à nouveau pour renouveler les surfaces en contact et ainsi accélérer la réaction [5].

II.3. Procédure expérimentale :

Notre solution solide KNN-LZS est préparée à partir du mélange des produits de départ (oxydes /carbonate de base et dopants).

Les différentes étapes de la méthode de synthèse des échantillons, par voie classique, peuvent être résumées dans l'organigramme suivant **Figure II.1.**

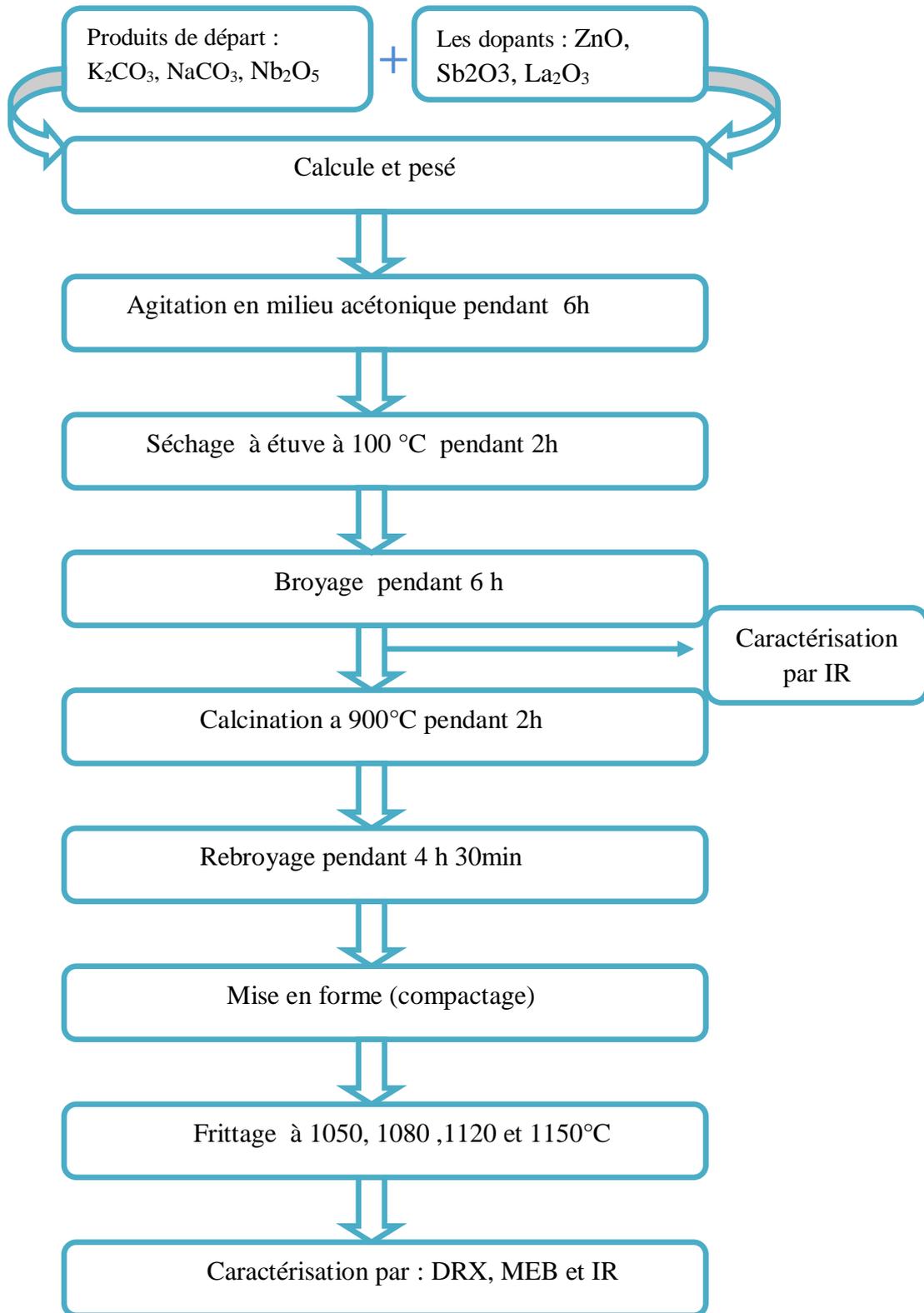


Figure II.1: Les principales d'étapes de la préparation des céramiques de KNN-LZS.

Nous allons maintenant essayer autant que possible d'expliquer ces étapes :

II.3.1. Produits de départ :

Les produits de base utilisés sont: K_2CO_3 , $NaCO_3$, Nb_2O_5 dont les taux de pureté sont donnés dans le **tableau II. 1**. Pour le dopage dans le site A on utilise l'oxyde de lanthane La_2O_3 , Pour le dopage dans le site B en utilise les oxyde suivant ZnO , Sb_2O_3 Les quantités de produits nécessaires à la synthèse d'un mélange d'environ 7g sont calculées, pesées et mélangée.

Tableau II. 1 : Caractéristiques des produits de départ.

Produits commercialisés	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Etat physique	Fournisseur référence	
Produits de base	K_2CO_3	138.20	99	Poudre	BIOCHEM
	$NaCO_3$	105.98	99.8	Poudre	BIOCHEM
	Nb_2O_5	336.48	99.9	Poudre	BIOCHEM
Les dopants	La_2O_3	325.82	99.9	Poudre	BIOCHEM
	ZnO	81.39	99	Poudre	BIOCHEM
	Sb_2O_3	291.42	99	Poudre	BIOCHEM

II.3.1.1. Produits de bases :



Carbonate de potassium

Carbonate de sodium

L'oxyde de niobium

Figure II.2: les Produits de bases.

- **Carbonate de potassium K_2CO_3 :**

Le carbonate de potassium K_2CO_3 , est un solide ionique, qui a l'aspect dans la nature d'un sel blanc ou légèrement coloré, basique et hygroscopique, fondant vers $900\text{ }^\circ\text{C}$ mais se décomposant avant ébullition. Ces amas constituent une roche évaporite qui représente ses gisements naturels, par exemple près de la mer Morte.

- **Carbonate de sodium Na_2CO_3 :**

C'est une poudre granuleuse de couleur blanche, inodore et la masse molaire de Na_2CO_3 est égal à $105,99\text{g/mol}$ et de Point de fusion à $851\text{ }^\circ\text{C}$. il est Soluble dans l'eau (28.5%). Insoluble dans l'alcool. Lorsqu'il est chauffé jusqu'à décomposition, le carbonate de sodium anhydre dégage des vapeurs toxiques de monoxyde et dioxyde de carbone [6].

- **L'oxyde de niobium Nb_2O_5 :**

L'oxyde de niobium, cristallisé ou non, a potentiellement un grand intérêt en catalyse hétérogène. Est de symétrie orthorhombique (P_{bam}) possédant les paramètres de maille $a= 6,1750$; $b= 29,1750$; $c= 3,9300$, $\alpha = \beta = \delta= 90\text{ }^\circ$.

En effet, il est connu que l'acide niobique (oxyde de niobium hydraté amorphe) est actif pour de nombreuses réactions catalysées par une acidité de Brønsted forte [7].

II.3.1.2. Les dopants :



ZnO



Sb₂O₃



La₂O₃

L'oxyde de zinc ZnO

Trioxyle d'Antimoine

L'oxyde de lanthane

Figure II.3 : Les dopants.

- **L'oxyde de zinc ZnO :**

Est un composé chimique de formule « ZnO ». Cet oxyde se présente généralement sous la forme d'une poudre blanche communément appelée « zinc blanc » ou « blanc de zinc » non soluble dans l'eau. Ce solide est utilisé dans de nombreuses applications, telle que la fabrication de verres, de céramiques [8,9].

- **Trioxyle d'Antimoine Sb₂O₃ :**

C'est une poudre blanche qui se transforme en Sb₂O₅ en présence d'atmosphère d'oxygène. Sa température de fusion est d'environ 656°C [10].

- **L'oxyde de lanthane La₂O₃ :**

L'oxyde de lanthane La₂O₃, fourni par Aldrich (pur à 99,9%, -325 mesh) est présenté comme étant très sensible à l'eau et au dioxyde de carbone. Sa masse molaire est de 325,82 g.mol⁻¹. Sa densité est de 6,51 [11].

II.3.2. Préparation de la céramique :

Les produits ont été élaborés par voie solide car c'est une méthode plus simple et facile à mettre en œuvre et peu coûteuse. Il consiste à faire réagir à haute température un mélange d'oxydes. Cette méthode se fait en quatre étapes principales :

II.3.2.1. Pesée et agitation :

Il s'agit d'une phase essentielle du cycle de fabrication d'une céramique. C'est également au cours de cette opération que l'on obtient une répartition uniforme des précurseurs. La pesée des oxydes, dont les proportions stœchiométriques, est effectuée à

l'aide d'une balance à précision de +/- 0,0001 gr [12]. Ces oxydes sont mélangés intimement, au milieu acétonique dans un bécher par l'intermédiaire d'un agitateur magnétique pendant 6h. Cette opération a pour but de favoriser l'homogénéité du mélange. Le choix de l'acétone est basé sur son point d'évaporation basse, ce qui facilite le séchage, et assure qu'il ne réagit pas avec aucun produit du mélange [13].



Figure II.4: Pesée et agitation.

II.3.2.2. Etuvage :

Ensuit, le mélange est sécher à une température de 100 °C pendant deux heures, Cette étape vise à éliminer l'acétone et l'humidité pour que les composés redeviennent solides.

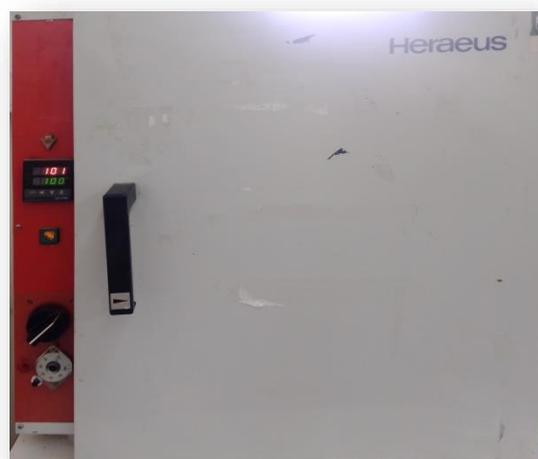


Figure II.5 : Etuve

II.3.2.3. Broyage :

La poudre est alors broyée dans un mortier en porcelaine pendant 6 heures, cette opération permet d'obtenir des particules fines et une répartition uniforme de précurseurs et aussi cette opération favorise la réaction suivant par la diffusion solide/solides.



Figure II.6 : mortier en porcelaine

II.3.2.4. Calcination (Chamottage):

Le chamottage consiste à faire réagir à haute température le mélange des poudres ainsi obtenu pour avoir un matériau de composition et de structure cristalline bien définies. Ce traitement thermique est réalisé sous une atmosphère d'oxygène et s'accompagne d'une perte de masse à cause de dégagement gazeux de CO_2 et H_2O pendant la réaction chimique donnant

Alors pour former la solution solide on calcine les poudres dans un creuset d'alumine à l'aire libre à une température de 900°C dans un four programmable, la vitesse de chauffage est $2^\circ\text{C}/\text{min}$, le temps de maintien 2 heures et le refroidissement Naturel se fait lentement. Le Cycle thermique de calcination de la solution solide est motionné dans la **Figure II.8.**

Pour éviter les problèmes ont été réalisés tous les échantillons dans le même four et le même cycle thermique.



Figure II.7: Outil de calcination.

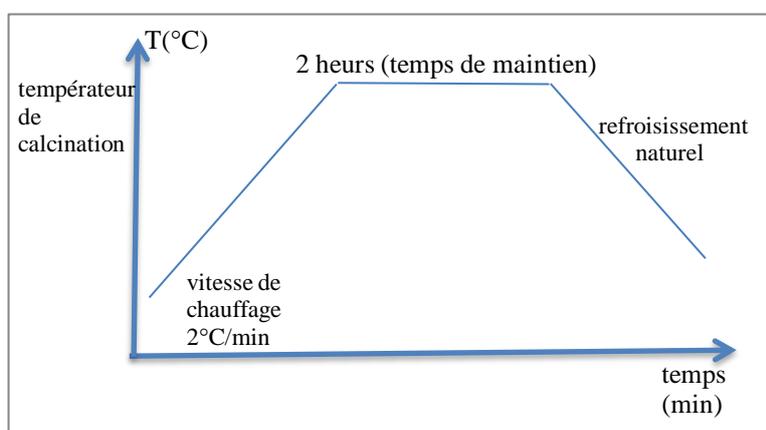


Figure II.8 : Schéma de cycle thermique de calcination.

II.3.2.5. Rebroyage :

Le but est de séparer les agglomérats, homogénéiser la poudre qui n'a généralement pas réagi uniformément lors du chamottage, et réduire la taille des particules afin d'augmenter la réactivité de la poudre. Ce broyage est réalisé dans des conditions identiques au premier broyage.



Figure II.9 : Rébroyage après la calcination.

II.3.2.6. La mise en forme :

La mise en forme des échantillons est faite sous pression uniaxiale de la poudre de 1,2g en utilisant une presse hydrostatique avec une pression de 3000 kg/cm², les échantillons prennent alors des formes cylindriques. Le diamètre de ces derniers est fixe (13 mm) et leur épaisseur est variable selon la force appliquée.

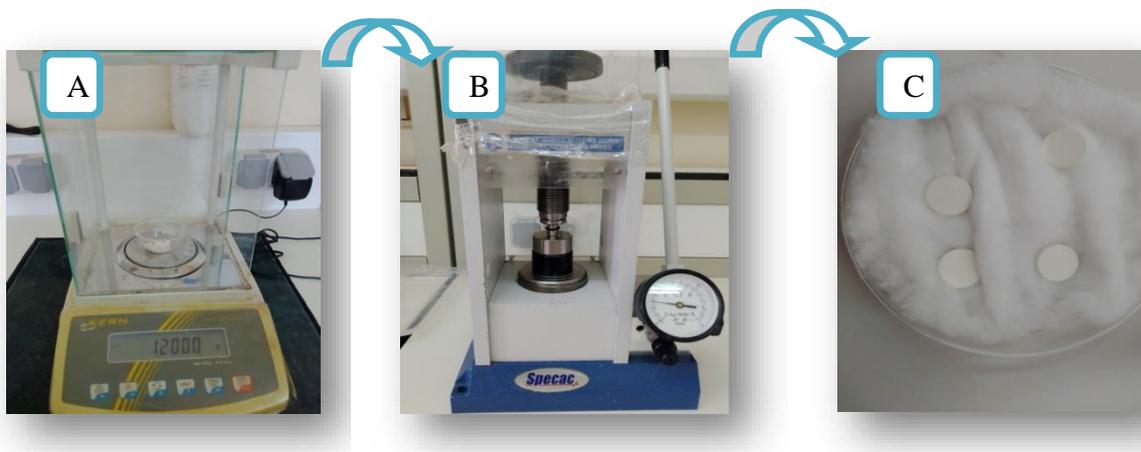


Figure II.10: (A) Pesée, (B) la presse utilisée pour la préparation des pastilles, (C) : les échantillons sous forme pastilles .

II.3.2.7. Le frittage :

Le frittage peut être défini comme la consolidation par action de la chaleur d'une agglomération granulaire plus ou moins compacte, avec ou sans fusion d'un ou plusieurs de ses constituants il minimise l'énergie libre de surface d'un solide [12]. Le frittage des échantillons est une opération délicate. Elle dépend essentiellement du profil thermique

(vitesse de montée et palier) et de l'atmosphère de frittage. Ces deux paramètres influent directement sur la densité, la taille des grains et l'homogénéité en composition du matériau [15] La température de frittage choisie est de 1050, 1080 et 1120, 1150°C avec une vitesse de chauffage 2°C/min, pendant 6 heures.

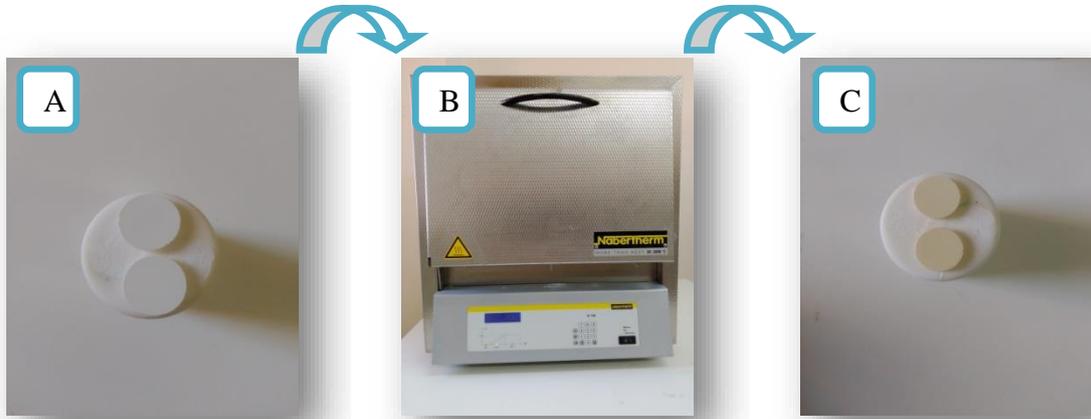


Figure II.11: (A) Les échantillons avant frittage, (B) four programmable, (C) Les échantillons après frittage.

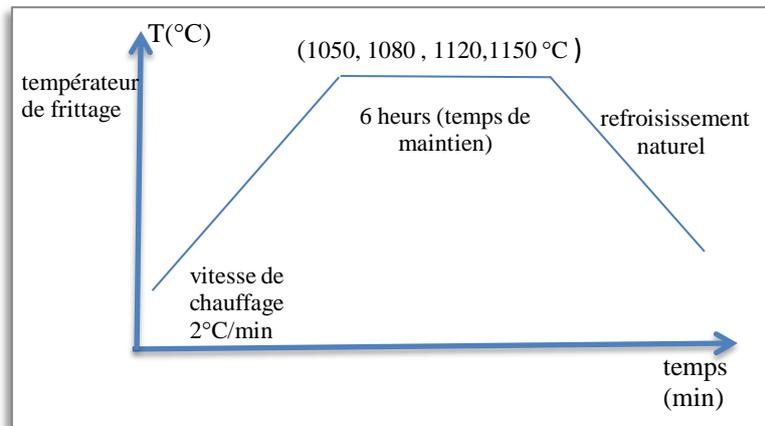


Figure II.12: Schéma de cycle thermique de frittage.

II.4. Les méthodes de caractérisation structurale et morphologique des céramiques :

II.4. 1. La densité des céramiques (d) :

La densité des céramiques est définie comme la masse par unité de volume. La qualité du matériau augmente avec l'augmentation de la densité et celle-ci augmente avec

l'augmentation de la température de frittage. Les propriétés structurales et physiques d'une céramique sont liées à sa densité [12].

La mesure de la densité est réalisée à partir des mesures directes de diamètre et d'épaisseur de chaque pastille pour les quatre échantillons frittés à différentes températures (1050, 1080 et 1120, 1150°C). Ces mesures sont faites par d'un Pied à coulisse électronique et de leur masse grâce à une balance électronique en appliquant la relation suivante :

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

Où:

m: Masse de l'échantillon (g).

Φ : Diamètre de l'échantillon (cm).

e:Épaisseur de l'échantillon (cm).



Figure II.13 : Pied à coulisse électronique.

II.4. 2.La porosité (P) :

L'intérêt de l'étude de la porosité en fonction de la température est multiple, le plus important c'est d'aboutir à des échantillons de céramiques encore moins poreux, parce que leurs propriétés mécaniques dépendent de leur porosité. Ce point constitue en effet un paramètre critique dans la technologie des céramiques de type KNN. La porosité est calculée comme suit :

$$P = 1 - \frac{d_{\text{exp}}}{d_{\text{thé}}}$$

Où :

d_{exp} : Densité expérimentale de la composition (g/cm^3).

$d_{thé}$: La densité théorique calculée à partir de la composition chimique et de la structure cristalline de l'échantillon, obtenue à partir des résultats de la diffraction des rayons X fournissant les paramètres de maille, donc le volume théorique de celle-ci [16]:

$$d_{thé} = \frac{Z M}{V N_A}$$

Où :

Z : le nombre de motifs par maille élémentaire.

M : la masse molaire du composé.

V : le volume de la maille élémentaire.

N_A : le nombre d'Avogadro.

II.4. 3. Analyse Spectroscopie infrarouge (IR) :

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR: Fourier Transformed Infra Red Spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon analysé. Dans les cramiques de structure pérovskite, l'étude des spectres d'absorption en infrarouge permet d'identifier les bondes B-O et O-B-O de la structure ABO_3 , confirmant ainsi la formation de la phase pérovskite recherchée. La grandeur physique placée en ordonnée de ces spectres infrarouges peut être Soit la transmission : $T = I / I_0$, Soit l'absorbance : $A = -\log(T)$, Où I_0 et I représentent respectivement les intensités incidente et transmise par l'échantillon [16].

Peser en utilisant une balance électronique et un verre de montre une masse 0.3g de sel KBr et une masse de 0.001 g de l'échantillon, Mélanger et broyé l'échantillon avec le sel KBr dans un mortier en agate afin d'obtenir une poudre homogénéisée A l'aide d'un moule à pastiller et d'une presse, la poudre est soumise a une pression d'environ 10 tonnes pendant quelque dizaines de secondes. Sous l'effet de la pression on obtient une pastille homogène et translucide, Après la préparation de la pastille on la place dans le porte échantillon du spectromètre IRTF. La gamme spectrale du spectromètre infrarouge à transformé de Fourier FTIR- Shimadzu 8400s s'étend entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} .

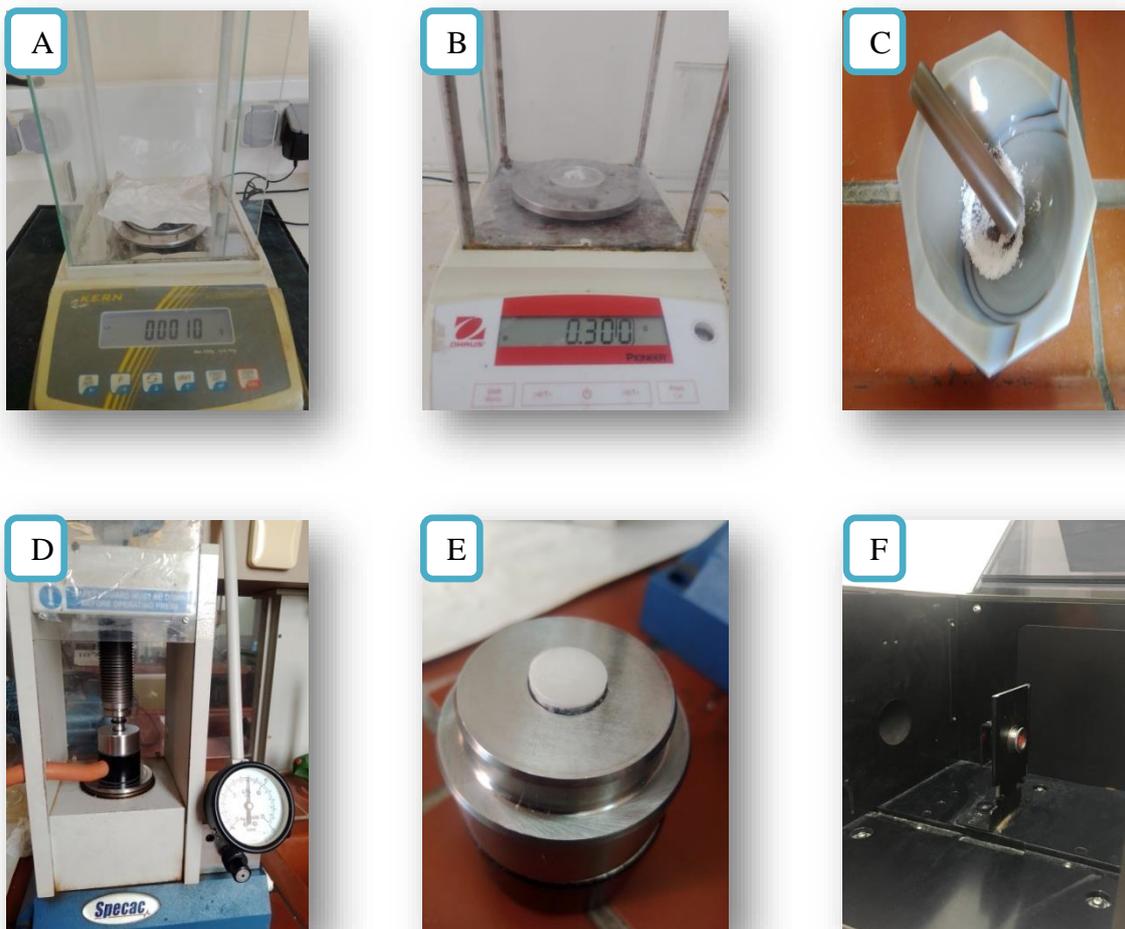


Figure II.14: (A) pesée échantillon, (B) pesée KBr, (C) mortier en agate, (D) Presse hydraulique, (E) pastille translucide, (F) le porte échantillon du spectromètre IRTF.



Figure II.15 : Spectromètre infrarouge a transformée de Fourier FTIR

II.4.4. La diffraction de rayons X (DRX) :

La diffraction de rayons X est une méthode utilisée pour identifier la nature et la structure des matériaux cristallisés, elle permet également de confirmer l'état amorphe des matériaux non cristallins. Pour les matériaux présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement ordonné et périodique des atomes qui les constituent, les atomes s'organisent en plans réticulaires qui sont désignés par les indices (h k l) appelés indices de Miller [17].

En éclairant un cristal avec un faisceau de rayons X, on obtient une figure de diffraction constituée de pics caractéristiques des plans réticulaires diffractant. La position de chaque pic, c'est à dire l'angle de diffraction θ , dépend de l'orientation et de la distance réticulaire de la famille de plans diffractant. Cet angle vérifie la relation de Bragg [17]:

$$2d_{h,k,l} \sin \theta = n\lambda$$

D : Distance inter-réticulaire entre deux plans successifs.

λ : Longueur d'onde des rayons X.

θ : L'angle de diffraction.

n : L'ordre de la diffraction.

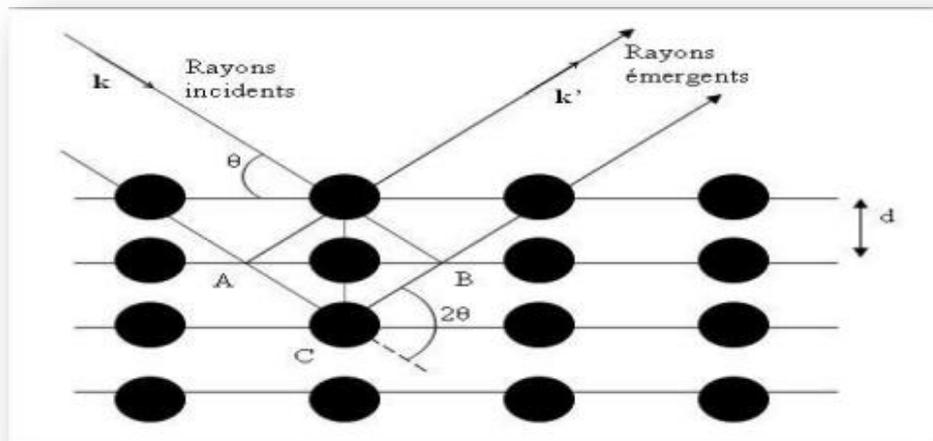


Figure II.16: Schéma représentant l'application de la loi de Bragg.

II.4.4. 1. La méthode des poudres :

La méthode des poudres consiste à bombarder l'échantillon avec un faisceau monochromatique de rayons X puis d'enregistrer l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau. La courbe obtenue est appelée le Diffractogramme (diagramme de diffraction). L'échantillon utilisé est une poudre cristallisée très finement broyée contient un

très grand nombre de monocristaux orientés aléatoirement les uns par rapport aux autres. La taille des monocristaux est de l'ordre de 0.01 mm à 0.001 mm [4].

II.4.4. 2. Identification des phases :

L'identification des phases s'effectue par analyse du spectre puis par comparaison avec la base de données "Fiches ASTM". Ces fiches sont des références réalisées sur des matériaux connus et bien définis. Elles donnent pour une phase cristalline connue les indices des plans (hkl) diffractant, les positions angulaires des raies de diffraction ou la distance interréticulaire et leur intensité [4].

II.4.5. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage constitue un outil très performant dans le domaine des sciences des matériaux car elle permet la description morphologique, l'analyse de la composition (lorsqu'elle est couplée à un système d'analyse X) et à l'étude de l'homogénéité du solide.

- Dans le microscope électronique à balayage, l'échantillon est balayé par un faisceau d'électrons émis par effet de champ et accéléré par une tension. Ce balayage donne lieu à différents phénomènes : diffusion et diffraction des électrons, émission des électrons secondaires, électrons Auger et électrons rétrodiffusés, émission de rayons X **Figure II.17.**
- Pour que ces électrons et ces rayonnements soient détectés, ils doivent pouvoir atteindre la surface de l'échantillon. La profondeur maximale de détection, donc la résolution spatiale, dépend de l'énergie des rayonnements.
- Les électrons secondaires ont une faible énergie, ils proviennent donc d'une couche superficielle de quelques dizaines d'angströms. La résolution est du même ordre de grandeur que la taille de la sonde qui est identique au diamètre d'émission.
- Les électrons rétrodiffusés ont une énergie comparable à celle des électrons incidents. Ils proviennent donc d'un volume assez important et la résolution est faible.
- Les électrons émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet [18].

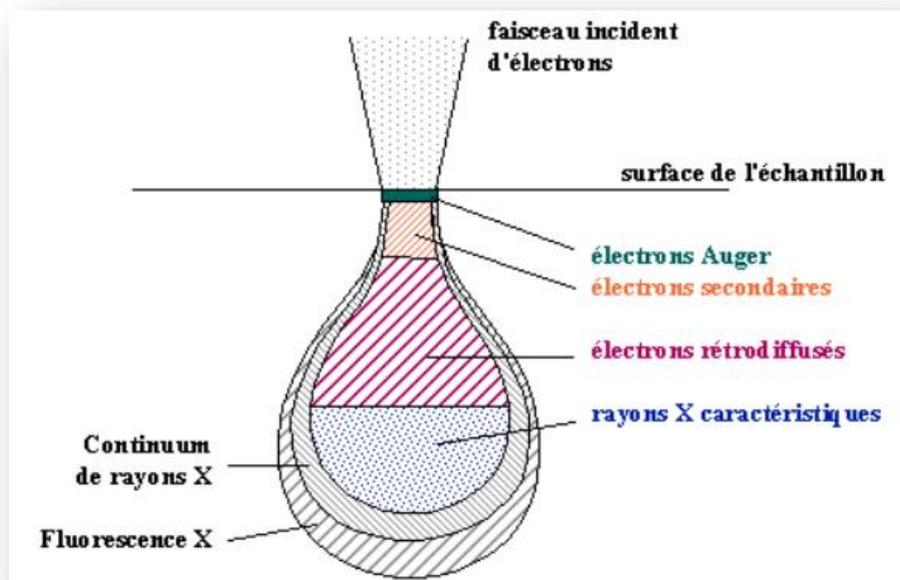


Figure II.17 : Représentation schématique des volumes de diffusion des électrons par l'échantillon.

Il faut noter que dans le cas des nanomatériaux, l'utilisation de la microscopie électronique à balayage n'est pas opportune. Ceci est dû au fait que la taille très faible des particules est très inférieure à la limite de résolution du MEB ; par conséquent, l'étude des images réalisées sur une telle classe de matériaux n'apporte qu'une indication d'ensemble sur une possible auto- organisation des nanoparticules [4].

Référence bibliographique

- [1] **B. Levasseur**, Effet des cations A et B dans la structure pérovskite, Thèse de Doctorat, Université Laval Québec, 2009.
- [2] **A. Aouragh**, Propriétés structurales de phases : diélectrique, piézoélectrique et mécanique d'un nouveau matériau céramique à base d'oxydes, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, 2021.
- [3] **E. Omari**, Synthèse, propriétés rédox et catalytiques des oxydes polymétalliques $\text{La Fe}_{1-x}\text{M}_x \text{O}_3$ (M : Cu, Zn, Co), Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, 2021.
- [4] **L. Djoudi**, Synthèse et propriétés d'oxydes mixtes à base de Lanthane, Aluminium et Nickel, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, 2016.
- [5] **F. Kahoul**, Elaboration et caractérisation de céramiques PZT dopé et détermination de la frontière morphotropique (FMP), Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, 2013.
- [6] **S. Hattna , Ch. Hachani**, Synthèse et caractérisation d'un nouveau matériau sans plomb, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider -Biskra, , 2020.
- [7] **K. Zouaoui** , Synthèse et caractérisation physique et Chimique de pyrochlore de formule générale $\text{Bi}_{1.5} \text{Sb}_{1.5} \text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_7$, Mémoire de Magistère, L'université d'USTO, 2013.
- [8] **K. Laurent**, Etude expérimentale de la microstructure et des propriétés électriques et optiques de couches minces et de nanofils d'oxydes métalliques (δ - Bi_2O_3 et ZnO) synthétisés par voie électrochimique, Thèse de Doctorat, Université paris-Est- France ,2008.
- [9] **C.W. Stearn, R.L. Carroll**, Paleontology – The Record of Life. New York. John Wiley et Sons, 1989.
- [10] **A. Meklid**, étude de la transition de phase de la solution solide de céramiques piézoélectrique dans le système ternaire: $(0.80-x)\text{Pb}(\text{Cr}_{1/5},\text{Ni}_{1/5},\text{Sb}_{3/5})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3-0.20\text{PbZrO}_3$, Mémoire de magister, Université De Kasdi Merbah-Ouargla,2011.
- [11] **A. kharief**, Synthèse caractérisations et étude structural des céramiques PZT de type pérovskite $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ca}_x [(\text{Zr}_Y \text{Ti}_{1-Y})_{0.75} (\text{Sb})_{0.25}]\text{O}_3$ $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ca}_x [(\text{Zr}_Y \text{Ti}_{1-Y})_{0.75} (\text{Sb})_{0.25}]\text{O}_3$, Mémoire de Magister, Université Mentouri- Constantine ,

2012.

- [12] **H. Menasra**, Influence de la température de frittage sur les propriétés structurales, diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire: $\text{Pb}_{0.95}(\text{La}_{1-z}, \text{Bi}_z)_{0.05}[(\text{Zr}_{0.6}, \text{Ti}_{0.4})_{0.95}(\text{Mn}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{0.05}]\text{O}_3$, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, 2015.
- [13] **A.MEKLID, A.BOUTARFAIA, Z. NECIRA, H. MENASRA, M. ABBA**, Effect of Composition on Characteristics of New Ceramic PZT Prepared by Mixed-Oxide Method, 2018, Courrier du Savoir, N°26, pp363-368.
- [14] **F. Benabdallah**, Evolution des propriétés diélectriques, ferroélectriques et électromécaniques dans le système pseudo-binaire $(1-x)\text{BaTi}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_3$ $x\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$ / Corrélations structures et propriétés, Thèse de Doctorat, Université Bordeaux 1- Tunisie, 2013.
- [15] **A. MEKLID**, Elaboration, caractérisation et étude des propriétés diélectriques et électromécaniques d'un nouveau matériau de céramique de type Zirconate-Titanate de plomb (PZT), Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, 2018.
- [16] **Z. Necira**, Étude de système quaternaire $x\text{PbZrO}_3$ - $y\text{PbTiO}_3$ - $z\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}, \text{Nb}_{2/3})_{1/2}\text{O}_3$ - $z\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{1/2}\text{O}_3$ près de la frontière morphotropique de phase(FPM), Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, 2018.
- [17] **Ch. Ben Brika, S. SACY** , Effet de la substitution du Plomb par le Strontium sur la structure pérovskite des solutions solides: $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.43}\text{Al}_{0.025}\text{Sb}_{0.025})\text{O}_3$, Mémoire de Master , Université Mohamed Khider-Biskra , 2021.
- [18] **T.J. DAOU**, synthèse et fonctionnalisation de nanoparticules d'oxydes de fer magnétiques, Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur, 2007.

Chapitre III

Etude

structural

Et

Morphologique

III.1. Introduction :

Actuellement la technologie de fabrication des céramiques de type KNN de structure pérovskite tend à préparer des compositions avec des meilleures propriétés électrique.

La nature ferroélectrique des matériaux céramiques des solutions solides notées KNN et leurs dérivés a été établie dans les années cinquante. Par la suite, les chercheurs ont mis en évidence l'intense activité piézoélectrique de ces matériaux surtout aux compositions proche de la frontière morphotropique de phase (FMP), séparant les différentes phases cristallographique.

Diverses méthodes sont employées pour localiser la structure et la morphologie des céramique de type KNN (addition des dopants), parmi les quelles :

- L'analyse par diffraction des rayons X.
- La microscopie électronique à balayage (MEB).
- Analyse des phases par spectrométrie infrarouge (IR).

III.2. Synthèse :

La synthèse de nos échantillons en céramique a été faite par la méthode céramique (vois solide) suivant le protocole expérimental et les conditions opératoires détailler dans le chapitre précédent. La formule chimique de nos échantillons que nous avons choisie pour cette étude est :



Avec x prend les valeurs 0.04, 0.06 successivement abrégée dans le texte comme suite KNN-LZS.

Les différentes compositions étudiées sont présentées dans le **tableau III.1**.

Tableau III.1 : Différentes compositions préparées pour notre étude.

N° d'échantillon	Matrice	KNN-LZS
1	$(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96} La_{0.04} [(Nb_{0.85}Zn_{0.1}Sb_{0.05})] O_3$	96/04
2	$(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.94} La_{0.06} [(Nb_{0.85}Zn_{0.1}Sb_{0.05})] O_3$	94/06

III.3. Etude des critères de stabilité de la structure pérovskite :

Avant de la synthèse de nos échantillons, il est nécessaire de vérifier les conditions de stabilité structurale de la pérovskite (expliqué dans chapitre I). Le **tableau III.2** représente les propriétés de chaque constituant de $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{La}_x(\text{Nb}_{0.85}\text{Zn}_{0.1}\text{Sb}_{0.05})\text{O}_3$ (KNN) qu'on va utiliser pour vérifier les conditions de la stabilité de la structure pérovskite.

Tableau III.2 : Rayons ioniques et les nombres de valence et pourcentage des éléments composant les Matrices préparé.

	Rayon ionique (Å)	N° De Valence	Composition	
			N°1	N°2
K⁺	1.64	1	48	47
Na⁺	1.39	1	48	47
La³⁺	0.605	3	4	6
Nb⁵⁺	0.64	5	85	85
Zn²⁺	0,74	2	10	10
Sb³⁺	0,77	3	5	5
O²⁻	1,40	2	100	100

III.3.1. Condition d'électroneutralité :

Le **tableau III.3** présente les résultats de la condition électroneutralité de chaque composition.

Tableau III.3 : Résultats de la condition d'électro neutralité pour les différentes compositions.

	X	$\sum_{i=1}^k X_{Ai} Z_{Ai}$	$\sum_{j=1}^l X_{Bj} Z_{Bj}$	$\sum_{i=1}^k X_{Ai} Z_{Ai} + \sum_{j=1}^l X_{Bj} Z_{Bj}$
Composition N°1	0.04	1.08	.47	.578
Composition N°2	0.06	1.12	.47	.582

On observe que la somme des nombres de valence pour la partie A et B de la structure pérovskite est près de 6 pour les deux compositions, Donc la stabilité de la structure pérovskite est confirmée pour tous les échantillons.

III.3.2. Condition Stœchiométrique :

Le **tableau III.4** présente les résultats de la condition stœchiométrique de chaque composition étudiée.

Tableau III.4 : Résultats de la condition stœchiométrique pour les différentes compositions.

	X	$\sum_{i=1}^k X_{Ai}$	$\sum_{j=1}^l X_{Bj}$
Composition N°1	0.04	1	1
Composition N°2	0.06	1	1

La somme des fractions $\sum_{i=1}^k X_{Ai}$ et $\sum_{j=1}^l X_{Bj}$ est égale à 1 pour les deux compositions, Donc la Condition Stœchiométrique est vérifiée pour cette étude.

III.3.3. Condition géométrique :

Le **tableau III.5** présente les résultats de la condition géométrique de chaque composition de cette étude.

Tableau III.5 : Résultats de la condition géométrique pour les deux compositions.

	X	T
Composition N°1	0.04	0.924
Composition N°2	0.06	0.914

D'après le **tableau III.5**, on observe que la valeur de facteur de tolérance pour les deux compositions est appartenir au domaine ($0,75 < t < 1.06$) où la structure pérovskite est plus stable.

Après la vérification de toutes les conditions de stabilités de la structure, on peut entamer la synthèse de nos échantillons.

Les échantillons de 7g sont préparés à partir du mélange des oxydes et des carbonates de départ selon les conditions stœchiométriques des compositions :

Tableau III.6 : Les masses nécessaires des oxydes et des carbonates pour les deux compositions.

Les oxydes et les carbonates de départs	La masse de produits	
	Composition N°=1	Composition N°=2
K₂CO₃	1,20591997	1,1684077
NaCO₃	0,93719991	0,91767491
Nb₂O₅	4,17088802	4,17088802
La₂O₃	0,24204726	0,36307088
ZnO	0,3004226	0,3004226
Sb₂O₃	0,26905674	0,26905674

III.4. Etude morphologique des céramiques KNN-LZS :

III.4.1 Densité :

Les mesures de la masse volumique sont effectuées sur des échantillons en pastilles. La masse volumique ou la densité des nouveaux composés synthétisés de KNN-LZS est étudiée en fonction de la température de frittage et la concentration de lanthane La (%) dans la gamme de température entre 1050 -1150 °C. Cette étude est nécessaire afin d'optimiser la température de frittage qui influe directement sur la densité, la taille des grains et l'homogénéité en composition du matériau. Noun nous attendons à trouver des céramiques denses constituées de petits grains de l'ordre de quelque μm dans une température de frittage optimale [1].

Les mesures de la densité de KNN-LZS sont étudiées en fonction du taux de lanthane (X = 4%, 6%). Et en fonction de la température de frittage. Cette étude est nécessaire afin d'optimiser la température de frittage maximale (optimale).

- **Evolution de la densité en fonction de la température de frittage :**

Les courbes de la variation de la densité de tous les échantillons de KNN-LZS sont présentées en fonction de température de frittage sur la **Figure III.1**

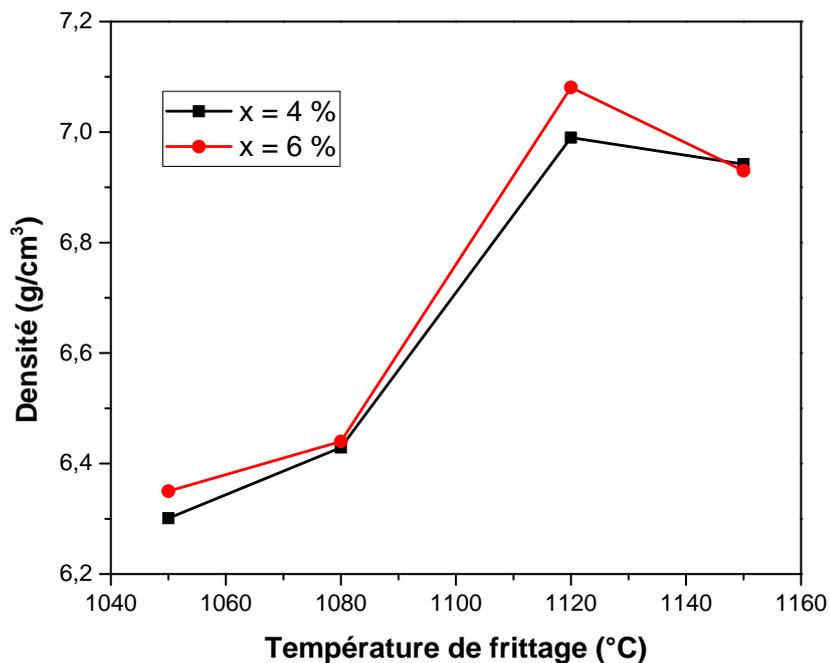


Figure III.1: Evolution de la densité en fonction de la température de frittage.

Les deux compositions présentent globalement la même évolution car la densité croître avec la température de frittage pour atteindre une valeur maximale à 1120°C, au de cette température la densité commence à diminuée une autre fois pour les échantillons frités jusqu'à la température 1150 °C. Donc, on peut dire que la température de frittage 1120°C est la température optimale pour les deux compositions.

- La température de frittage optimale dépend de plusieurs facteurs tels que : l'addition des impuretés, la vitesse de frittage et le temps de maintien.
- L'augmentation de la densité implique une diminution du nombre et de dimension des pores, ceci signifie que le volume de la maille diminue et donc la structure devient plus compacte [2].
- **Evolution de la densité en fonction de la composition :**

L'évolution de la densité, des différents échantillons de KNN-LZS frittée à 1050, 1080 et 1120, 1150°C en fonction du taux de lanthane (La) est illustrée dans la **Figure III.2**.

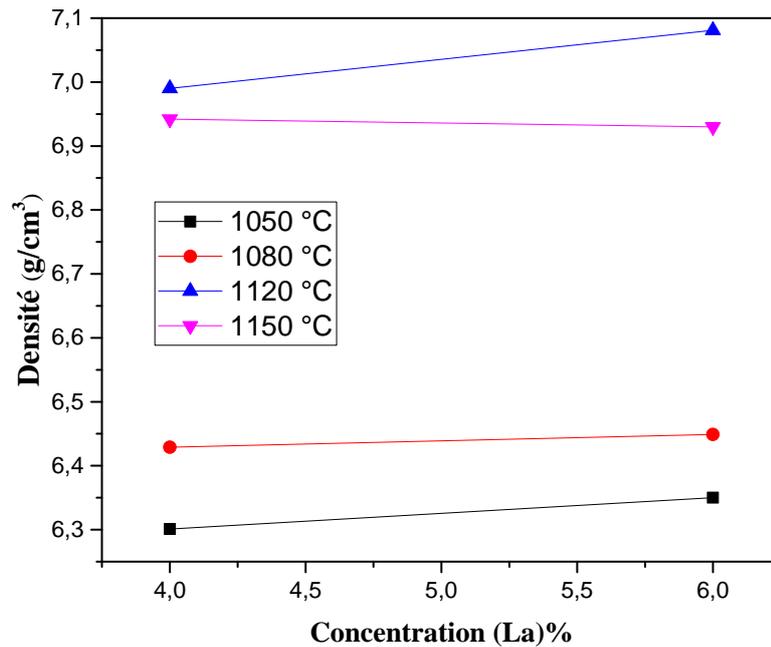


Figure III.2: Evolution de la densité en fonction de la concentration de lanthane La (%).

La **Figure III.2** montre que la densité augmente avec l'augmentation de la concentration en Lanthane (pour la plupart des échantillons) jusqu'à atteindre une valeur maximale à 1120°C de 7.081 g/cm³. Donc, l'échantillon N°2 présente la meilleure valeur de la densité, et donc on peut prétendre que cette composition a les meilleures propriétés électriques par rapport aux autres.

III.4.2. La porosité :

- **Evolution de la porosité en fonction de la température de frittage :**

Le suivi de la variation de la porosité en fonction de la température de frittage pour tous les échantillons est rapportée sur la courbe de la **Figure III.3**.

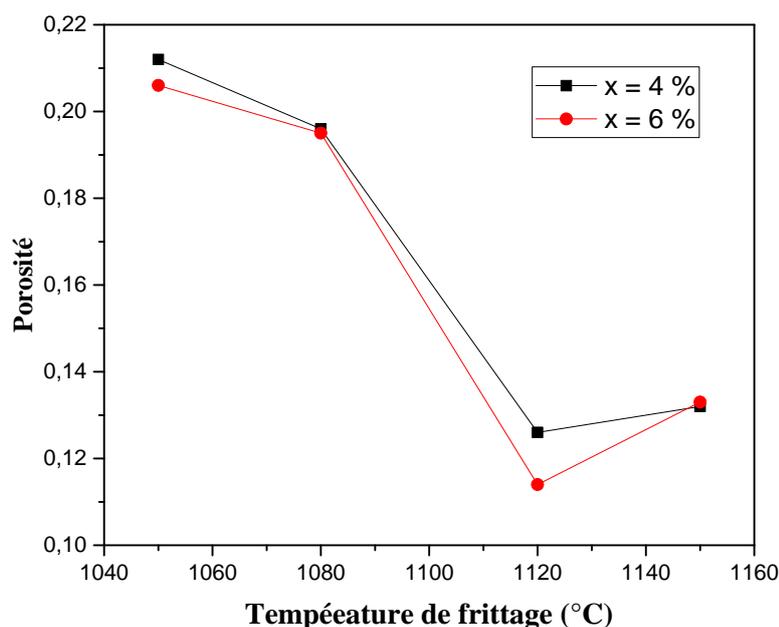


Figure III.3: variation de la porosité en fonction de la température de frittage.

D'après cette figure On observe que la porosité diminue lorsque la température de frittage augmente jusqu'à atteindre un minimum qui correspond à la densité maximale à 1120°C puis elle augmente jusqu'à 1150°C, ce qui confirme que la température optimale de frittage est 1120°C.

- **Evolution de la porosité en fonction de la composition :**

La **Figure III.4** représente l'évolution de la porosité, des différents échantillons de KNN-LZS frittés à 1050, 1080, 1120, 1150°C en fonction de la concentration de lanthane.

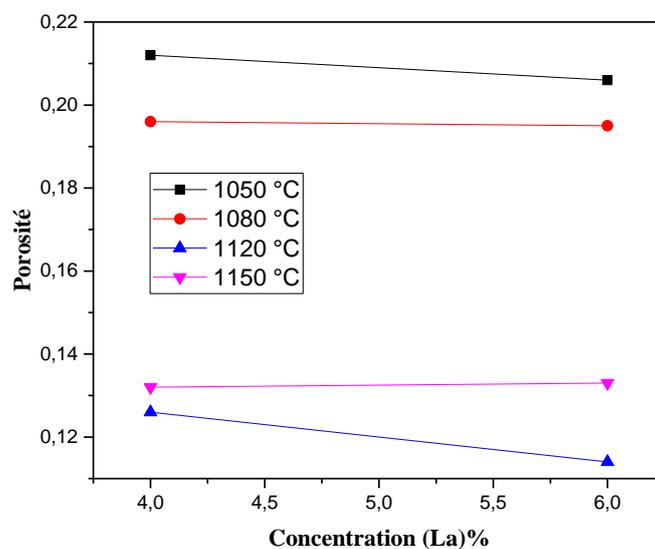


Figure III.4: Evolution de la porosité en fonction de la concentration de La (%).

D'après cette figure on observe : la porosité diminue avec l'augmentation de la concentration de(La) pour la majorité des échantillons, Par contre on observe une augmentation de la porosité avec l'augmentation de la concentration de lanthane (La) pour la température de frittage 1150°C.

Ces résultats sont cohérents avec les résultats de l'étude de la densité.

III.4.3. Microstructure :

III.4.3.1. Analyse par diffraction des rayons X :

Les diffractogrammes typiques d'une structure pérovskite sont illustrés par les **Figures III.5**. Nous pourrions les comparer par la suite aux spectres de diffractions obtenues pour nos échantillons. Nous tiendrons compte dans notre comparaison du fait que les réflexions notées par T sont attribuées à la phase quadratique (tétraгонаle), l'autre orthorhombique (O). Dans la structure orthorhombique (O), la raie (022) reste inchangée **Figure III.5.a**. Dans la structure tétraгонаle, On observe deux raies (020) et (002) [3 ,4] **Figure III.5.b**.

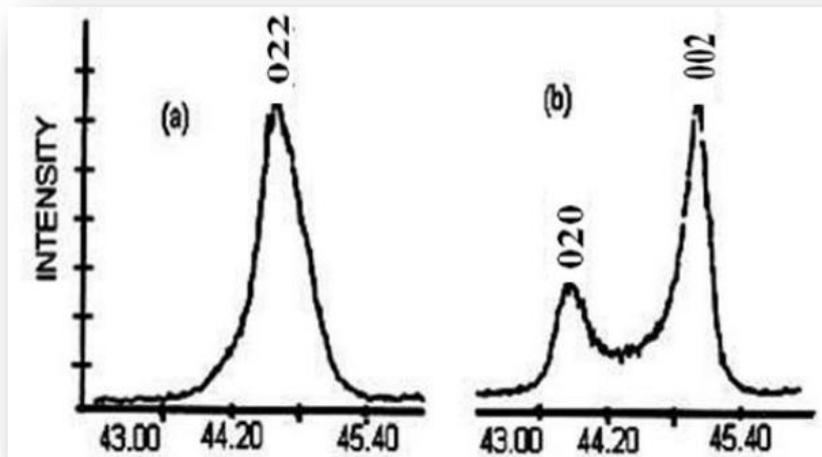


Figure III.5: Spectres typiques de DRX des phases: (a) orthorhombique (O)
(b) Tétraгонаle (T).

Les diffractogrammes de nos poudres frittées a 1120°C sont réalisées a température ambiante sur un diffractomètre sophistiqué. Les profils de raies ont été analysés a l'aide d'un système automatique de comptage point par point avec un pas de 0.02°. Tous les diffractogrammes de diffractions sont enregistrés dans le domaine angulaire $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$, qui est simplement suffisant pour l'identification des différentes phases.

Selon les chercheurs [3]. On peut détecter la phase pérovskite dans les intervalles angulaires suivants : (22-23), (32-33), (39-41), (46 ,47) et (57 ,59).

La Figure III.6 (a) (b) présente les diffractogrammes obtenus pour les deux échantillons de KNN-LZS frittés à 1120°C.

L'examen des diagrammes de diffraction des rayons X des différents échantillons de la solution solide KNN-LZS frittée à 1120 °C ont montré.

- la présence de la phase pérovskite à différentes région (22-23), (32-33), (39-41), (46 ,47) et (57 ,59). avec une intensité remarquable et suffisante.
- la phase pérovskite est caractérisé par le pic (220) dans le domaine 42-46°.donc le matériau obtenu est de structure orthorhombique pour les deux compositions
- A partir de ces résultats, nous avons remarqué la présence d'une phase pyrochlore (phase parasite) en parallèle avec phase pérovskite, on observe aussi que cette phase parasite est reste toujours minoritaire pour tous les échantillons synthétisées (KNN-LZS).

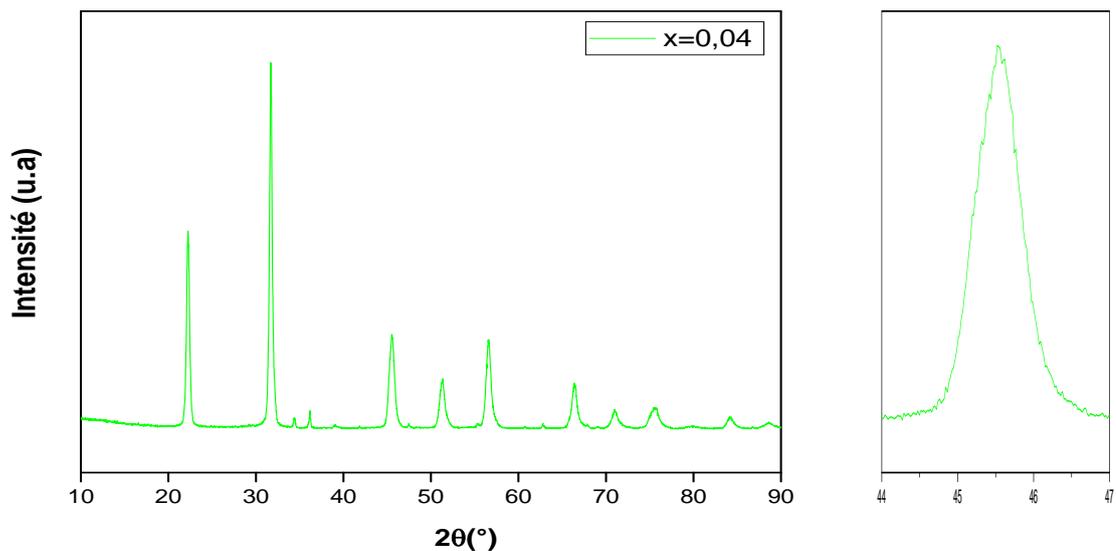


Figure III.6.a : Diagrammes de diffraction X de la céramique KNN-LZS avec (La = 4%) frittés à 1120 °C.

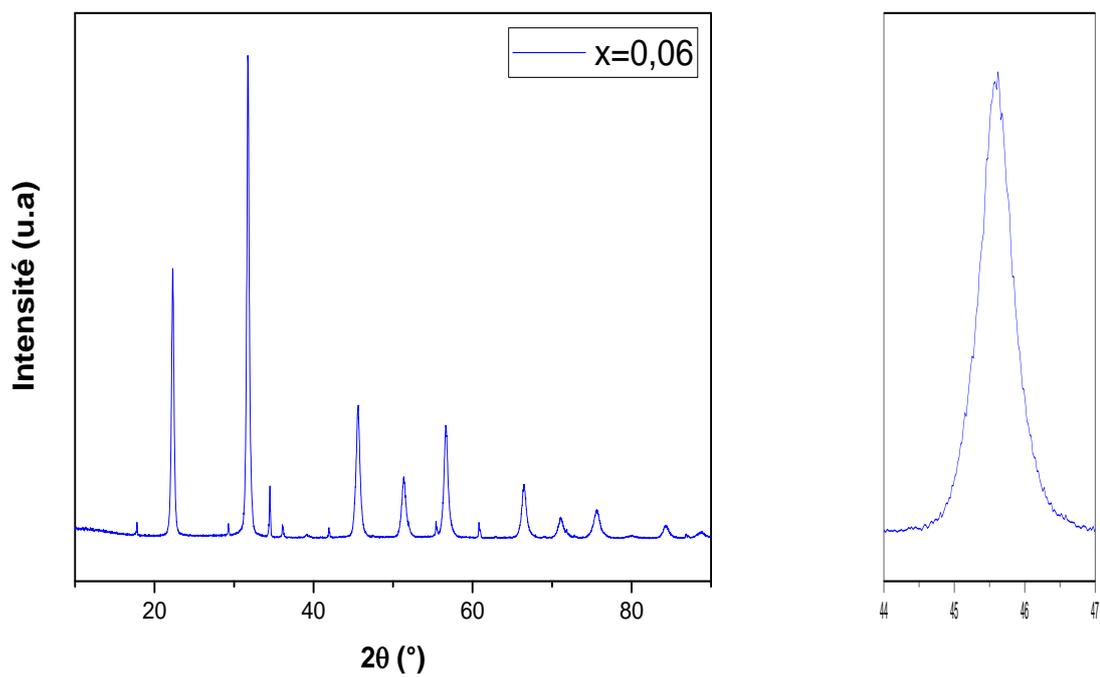


Figure III.6.b : Diagrammes de diffraction X de la céramique KNN-LZS avec (La = 6%) frittés à 1120 °C.

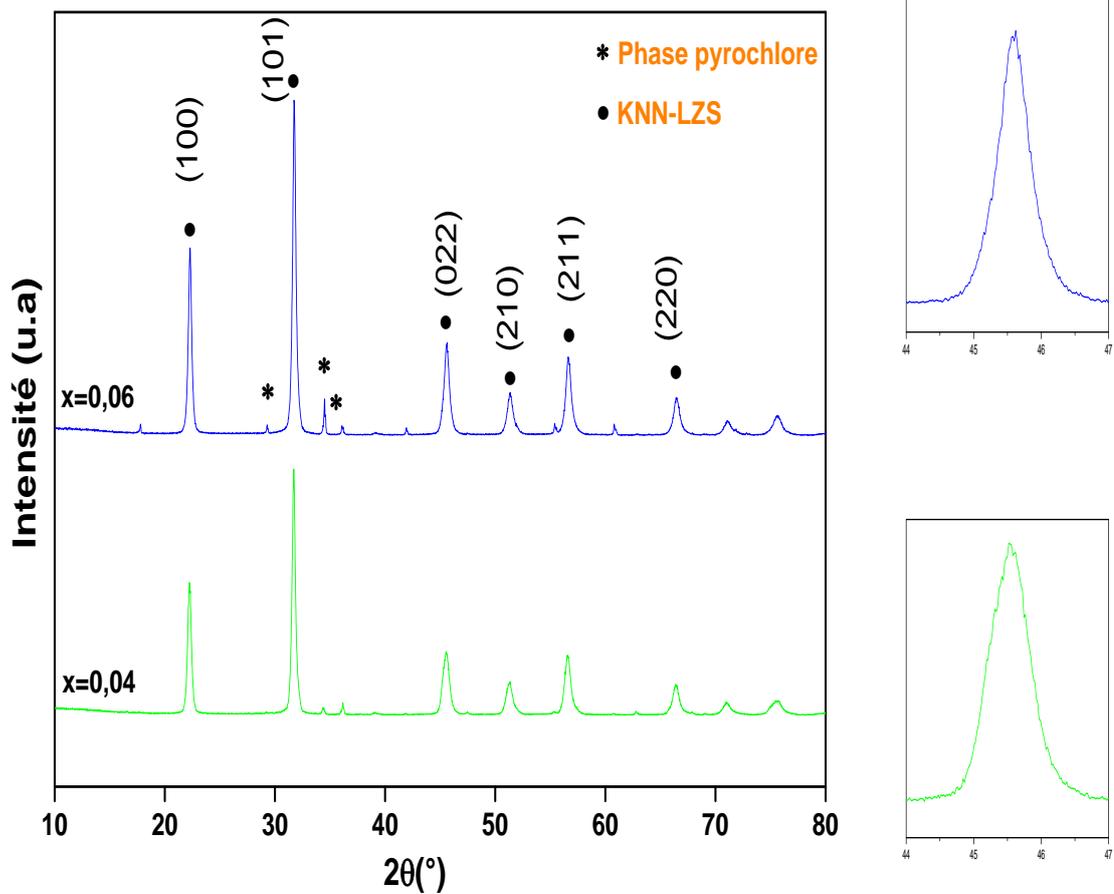


Figure III.7 : Diagrammes de diffraction X des céramiques KNN-LZS frittées à 1120°C.

La quantité relative de la phase pyrochlore est estimée en utilisant l'équation du rapport de l'intensité des pics suivante [5].

$$pyrochlore \% = \frac{I_{pyro}}{I_{pyro} + I_{(110)}} \times 100$$

La quantité de phase pyrochlore est de 5.145% pour la composition La =4% et de 10.10% pour la composition avec La = 6%. On peut voir que cette phase parasite augmente avec l'augmentation de lanthane (La).

La quantité de pyrochlore ne dépasse pas 6 % pour la composition N° 1 avec La= 4%, donc cette échantillon est considérées comme une structure monophasique de KNN-LZS dopée, par contre la quantité de pyrochlore dépasse 6 % pour la composition N° 2 avec La=

6%, donc cette échantillon est considérées comme une structure biphasique de KNN-LZS dopée [6].

Le **tableau III.7** résume tous les résultats de calcul de pourcentage de la phase pyrochlore dans nos échantillons.

Tableau III.7: le pourcentage de la phase pyrochlore dans les diffractogrammes des céramiques KNN-LZS

N° d'échantillon	Matrice	Pyrochlore %
1	$(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\text{La}_{0.04}(\text{Nb}_{0.85}\text{Zn}_{0.1}\text{Sb}_{0.05})$	5.145
2	$(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{La}_{0.06}(\text{Nb}_{0.85}\text{Zn}_{0.1}\text{Sb}_{0.05})$	10.10

III.4.3.2. Analyse des phases par MEB :

Le microscope électronique à balayage c'est une technique puissante pour observer la topographie et l'état de la surface des différents échantillons d'un matériau. Cette technique permet d'étudier la morphologie, la taille des particules et la distribution granulométrique après le frittage. Il permet également une évaluation qualitative de la présence ou l'absence de la porosité d'un part et d'autre part la présence des phases secondaires ou bien parasites [7].

La **Figure III. 8** présente un micrographe du MEB d'un échantillon KNN-LZS frittées à la température 1120°C avec La = 6%.

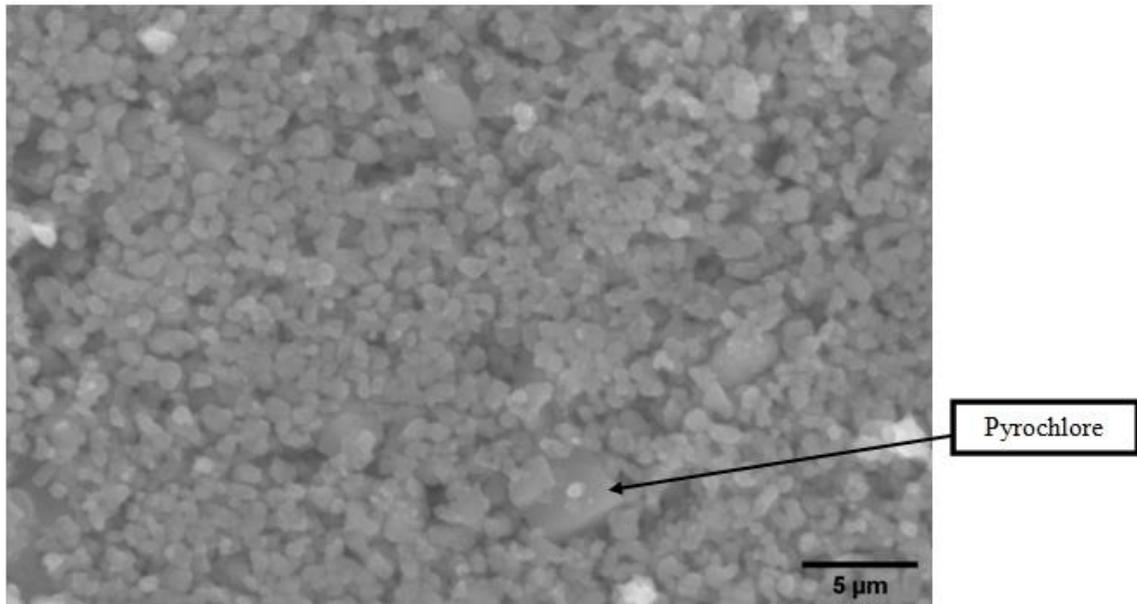


Figure III. 8: Micrographe du MEB pour la composition N°2 (La=6%) frittée à la température 1120°C.

- Le cliché MEB de l'échantillon de type céramique, montrent que le matériau est bien dense, elle justifie les valeurs de la densité. la distribution des particules est uniforme sur toute la surface, la présence des pores avec un taux moyen d'une part et d'autre part l'apparition d'une phase secondaire (pyrochlore). Ces observations confirment les résultats obtenus à partir des diagrammes de diffraction des rayons X.

III.4.3.3. Analyse par spectrophotométrie infrarouge (FTIR) :

L'étude des phénomènes d'absorption infrarouge dans les solutions solides de type céramiques (inorganiques), Permet de l'identification de certains groupements tels que les bonds de vibration B-O et O-B-O de la structure pérovskite (ABO_3) qui apparaissent dans le domaine ($450-600\text{ cm}^{-1}$) [8]. L'étude par spectroscopie infrarouge à transformé de fourier à été effectuée sur les solutions solides $(K_{0.5}Na_{0.5})_{1-x}La_x(Nb_{0.85}Zn_{0.1}Sb_{0.05})O_3$ pour ($x=0.04$, $x=0.06$) à la température ambiant et après le frittage à 1120°C.

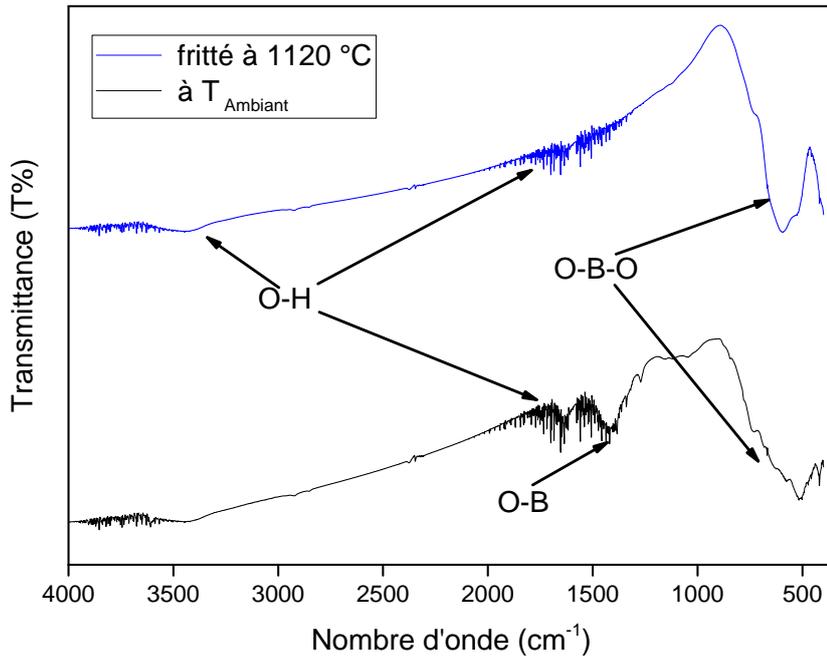


Figure III.9 : spectres Infrarouge de la céramique KNN-LZS avec (La = 4%).

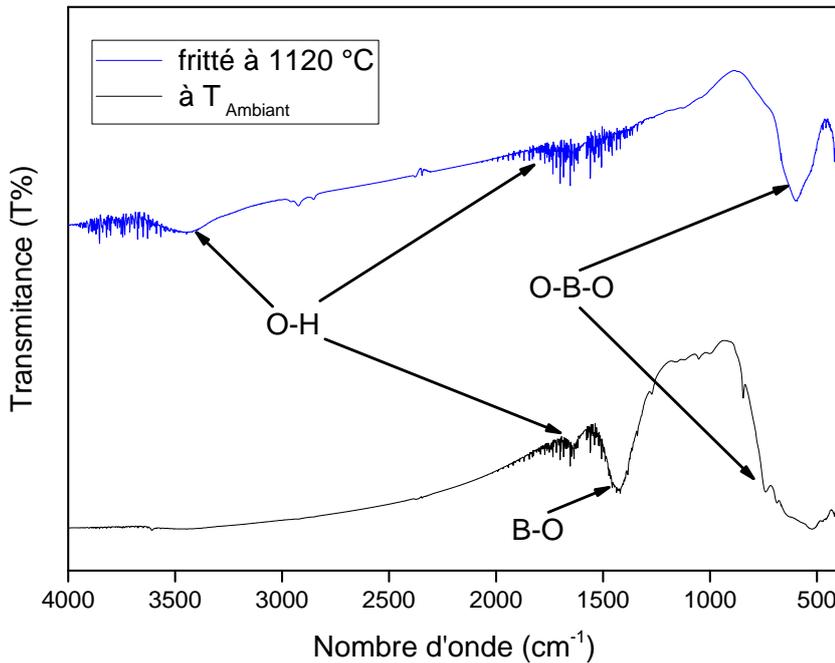


Figure III.10 : spectres Infrarouge de la céramique KNN-LZS avec (La = 6%).

D'après les résultats de IR on observe deux bandes à 495 cm^{-1} et 600 cm^{-1} qui est attribuée aux bande de vibration de la liaison O-B-O de l'octaèdre BO_6 (B : Nb, Zn et Sb) qui attestent la formation de la phase pérovskite (ABO_3). Les bandes à environ 3500 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} indiquent probablement la présence de l'eau dans le KBr, qui a été utilisé pour diluer les

échantillons dans les pastilles. Ces résultats sont en accord avec le résultat d'autres chercheurs [9].

On observe à la température ambiante la présence d'une bande de faible intensité vers 1400 cm^{-1} qui correspond à la vibration de la liaison B-O pour les deux échantillons.

Référence bibliographique

- [1] **Z. NECIRA**, Étude de système quaternaire $x\text{PbZrO}_3\text{-}y\text{PbTiO}_3\text{-}z\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}, \text{Nb}_{2/3})_{1/2}\text{O}_3\text{-}z\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{1/2}\text{O}_3$ près de la frontière morphotropique de phase(FPM), Thèse Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, 2018.
- [2] **K. Bounab**, Elaboration, caractérisation et étude des propriétés diélectriques d'une solution solide de type PZT, Thèse Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, 2015.
- [3] **M. Saidi**, Effets des conditions de synthèse sur les propriétés diélectrique, ferroélectriques et piezoélectriques de la composition $[(\text{Na}_{0.535} \text{K}_{0.480})_{0.966} \text{Li}_{0.058}](\text{Nb}_{0.90} \text{Ta}_{0.10}) \text{O}_3$, Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri, 2017.
- [4] **B. Rawal**, N. N. Wathore, B. Praveenkumar, H. S. Panda. "Idiosyncratic behaviour of $(\text{Na}_{0.495} \text{K}_{0.455} \text{Li}_{0.05})(\text{Nb}_{0.95} \text{Ta}_{0.05})\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ ceramics: Synergistically improved thermal stability, ageing, and fatigue properties, 2019, Journal of Advanced Ceramics, vol 8, pp79-89.
- [5] **A. Garg and D. C. Agarwal**, Effect of rare earth (Er, Gd, Eu, Nd and La) and bismuth additives on the mechanical and piezoelectric properties of lead zirconate titanate ceramics, 2001, Materials Science and Engineering: B, Vol 86, pp. 134- 143.
- [6] **H. Menasra, Z. Necira, K. Bounabe, M. Abba, A. Meklid, A. Boutarfaia**, Structural and electrical characterization of La_{3+} substituted PMS-PZT (Zr/Ti: 60/40), 2018ceramics. Mater. Sci. Poland,.
- [7] **H. Menasra**, Influence de la température de frittage sur les propriétés structurales, diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire: $\text{Pb}_{0.95} (\text{La}_{1-z}, \text{Bi}_z)_{0.05}[(\text{Zr}_{0.6}, \text{Ti}_{0.4})_{0.95}(\text{Mn}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{0.05}]\text{O}_3$, Thèse Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, 2015.
- [8] **G. Pecchi, C. Campos, O. Pena, L. E. Cadus**, Structural, magnetic and catalytic properties of perovskite-type mixed oxides $\text{LaMn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ ($y = 0.0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.0$), 2008, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, vol 282, pp 158–166.
- [9] **S. Mansour, A. Eid, L. Abd El-Latif, M. Rashad, Mo. Afifi, J. Turner**, Dielectric and piezoelectric performance of gadolinium-doped lead lanthanum

zirconate titanate, 2017, Int J Appl Ceram Technol, pp1-9.

Conclusion

Générale

Conclusion générale :

Le travail effectué dans cette étude s'inscrit dans le cadre d'élaboration des matériaux céramique sans plomb avec une structure pérovskite qui revêt une importance croissante pour des raisons de la santé publique et l'environnement.

L'objectif de ce travail est l'étude de l'effet de dopage par le lanthane et l'effet des conditions de synthèse sur la microstructure et la morphologie des matériaux céramiques de structure pérovskite de type $(K_{0.5}Na_{0.5})_{1-x}La_x[(Nb_{0.85}Zn_{0.1}Sb_{0.05})O_3]$ avec $x=0.04$, $x=0.06$ (abrégée KNN-LZS).

Les solutions solides ont été élaboré par vois solide(céramique), les poudres est soumis à un traitement thermique à déférent température : calcination à 900°C et frittage à 1050, 1080, 1120, 1150°C successivement dans le but d'optimiser la température de frittage maximal (optimal), cette température (1120°C) correspond à la valeur maximal de la densité (7.081 g/cm^3) c'est la valeur la plus proche de la densité théorique et la valeur minimal de la porosité correspond aussi au produit de meilleure propriétés.

On a utilisée plusieurs méthodes de caractérisations talque : la diffraction de rayons X (DRX), microscopie électronique a balaye (MEB) et la spectrométrie infrarouge (IR).

- L'analyse par diffraction de rayon X sur nos matériaux fritté à 1120 °C. montre que les résultats obtenus après l'identification de phases confirment la formation de phase pérovskite de structure orthorhombique en parallèle à une autre phase parasite (pyrochlore), cette phase parasite augment avec l'augmentation de taux de lanthane (La).
- L'étude par le microscope électronique a balayage montre que le matériau est bien dense, la distribution des particules est uniforme sur toute la surface, la présence des pores avec un taux moyen et l'apparition d'une phase secondaire (pyrochlore).
- La caractérisation par FTIR à montre la présence de deux bandes de forte intensité à 495 et 600cm^{-1} attribuée la vibration d'élongation de liaison O-B-O de la structure pérovskite ABO_3 .

الملخص :

يعتمد الهدف الرئيسي لهذا العمل على التوليف والتوصيف الهيكلي والمر فولوجي لمادة خزفية جديدة خالية من الرصاص من نوع KNN ذات هيكل بيروفسكيتي ABO_3 . يتعلق هذا العمل بدراسة المحلول الصلب من النوع $(K_{0.5}Na_{0.5})_{1-x}La_x(Nb_{0.85}Zn_{0.1}Sb_{0.05})O_3$ حيث x تأخذ القيم 0.04 و 0.06 على التوالي. تم تحضير المحلول الصلب بالطريقة الكلاسيكية (صلب-صلب) ثم معالجة حرارية في درجة حرارة التكرس 900°C و درجة حرارة التلييد 1050°C , 1080°C , 1120°C , 1150°C , من أجل تحديد درجة الحرارة المثلى. بعد المعالجة الحرارية نجد أن درجة حرارة التلييد المثلى هي 1120°C . عدة طرق استعملت من أجل الدراسة و التوصيف منها : حيود الأشعة السينية (DRX), الفحص المجهر الإلكتروني الماسح (SEM), التحليل الطيفي (IR). أكد التحليل بواسطة حيود الأشعة السينية (DRX) و التحليل الطيفي (IR) عن تشكل طور البيروفسكيت مع تواجد طور ثانوي يسمى البيروكلور بحيث تزداد نسبة هذا الأخير بزيادة نسبة $La\%$, كما تؤكد الملاحظة أيضا على المجهر الإلكتروني الماسح وجود هذا الطور (بيروكلور) على شكل ثنائي الوجه.

الكلمات المفتاحية : سيراميك بنية بيروفسكيت, KNN, حيود الأشعة السينية (DRX), الفحص المجهر الإلكتروني الماسح (SEM), التحليل الطيفي (IR).

Résumé :

L'objectif principale de ce travail repose sur la synthèse, caractérisation structural et morphologique d'un nouveau céramique sans plomb de type KNN de structure pérovskite ABO_3 .

Ce travail concerne l'étude de la solution solide $(K_{0.5}Na_{0.5})_{1-x}La_x(Nb_{0.85}Zn_{0.1}Sb_{0.05})O_3$ où x prend les valeurs 0.04, 0.06 successivement.

La solution solide ont été élaborées par une réaction chimique à l'état solide, un traitement thermique à été appliqué sur ces compositions à température de calcination 900°C et de frittage 1050, 1080 et 1120, 1150°C pour le but d'optimise la température de frittage.

Après le traitement thermique, la température de frittage optimal qui on a trouvé est 1120°C .

Plusieurs technique de caractérisation sont utilisées talque : DRX, IR, MEB.

Les analyses de DRX et IR confirme que le matériau obtenu est de structure pérovskite en parallèle avec l'apparition d'une autre phase parasite (pyrochlore), le taux de cette phase augment avec l'augmentation de taux de lanthane, on note aussi d'après le cliché MEB l'apparition de la phase pyrochlore avec une structure octaédrique.

Mots clés : céramique, structure pérovskite, KNN, DRX, MEB, IR.

Abstract :

The main objective of this work is based on the synthesis, structural and morphological characterisation of new lead-free ceramics of type KNN with a perovskite structure ABO_3 .

This work concerns the study of the solid solution $(K_{0.5}Na_{0.5})_{1-x}La_x(Nb_{0.85}Zn_{0.1}Sb_{0.05})O_3$ where takes the values 0.04, 0.06 successively.

The solide solution studied were developed chemical reaction in the solide state, heat treatment was applied to these compositions at calcination temperature 900°C and sintering at 1050, 1080 and 1120, 1150°C for the purpose of optimizing the sintering temperature.

After heat treatment, the optimum sintering temperture is 1120°C .

Several characterization technique are used surch as : XRD, IR, SEM.

The analyzes of XRD and IR confirm that the obtained material is of perovskite strucutre in parallel with the appearance of another parasite phase (pyrochlore), this phase values increase with increasing La levels, it is noted from the SEM photograph that the pyrochlore phase has an octahedral structure.

Key Words : ceramic, perovskite, KNN, XRD, SEM, IR.